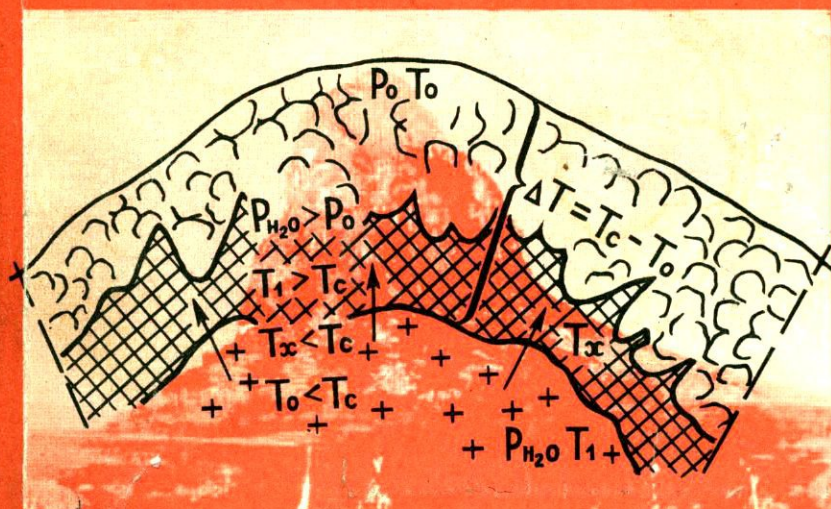




В. В. НАСЕДКИН

# ПЕТРОГЕНЕЗИС КИСЛЫХ ВУЛКАНИТОВ



Издательство · Наука ·



Академия наук СССР

Институт геологии рудных месторождений,  
петрографии, минералогии и геохимии

---

В. В. НАСЕДКИН

**ПЕТРОГЕНЕЗИС  
КИСЛЫХ  
ВУЛКАНИТОВ**

1177



Издательство

«Наука»

Москва

1975

Петрогенезис кислых вулканитов. Наседкин В.В. "Наука",  
1975 г.

Работа посвящена изучению петрогенезиса эффузивных, экструзивных и пирокластических образований, связанных с кислым вулканизмом. Рассматриваются различные этапы петрогенезиса: глубинный (магмообразование) и поверхностный. Приводятся результаты эксперимента с кислыми расплавами в широком диапазоне температур и давлений.

Илл. 77. Табл. 42. Библ. 248 назв.

Ответственный редактор  
доктор геол.-минер. наук, проф. В.В. Петров

Проблема формирования кислых вулканических пород включает многие аспекты петрографии, геологии, вулканологии, петрологии и тектоники. Естественно, что все они с равной степенью детальности не могут быть рассмотрены в одной работе.

В данной работе делается попытка, с одной стороны, суммировать материалы по систематике кислых вулкаников, их составу и структуре, с другой — обобщить современные представления об их генезисе. Нами учитываются экспериментальные исследования в этой области последних десяти лет. Приводятся так же результаты собственных экспериментов автора, которые охватывают диапазон давлений от 10–15 атм. до 50 тыс. атм. и температур от 100 до 1200°.

Под термином "петрогенезис" мы понимаем несколько процессов: магнообразование, глубинную кристаллизацию, остывание и кристаллизацию лавовых тел на поверхности.

Параллельно нами рассматривается и целый ряд неметаллических полезных ископаемых: липариты, перлиты, обсидианы, туфы, некоторые вопросы образования монтмориллонитовых глин и цеолитов.

Основная часть работы выполнена в отделе неметаллических полезных ископаемых ИГЕМ АН СССР, экспериментальные исследования проводились в Институте физики Земли АН СССР в соавторстве с В.К. Марковым, Ю.С. Геншафтом и Ю.Н. Рябининым и в Институте синтеза минералов (г. Александров) совместно с Н.А. Козыриным.

Аналитические исследования автор проводил в лабораториях ИГЕМ АН СССР, ВИМСа, МГУ.

Автор выражает признательность сотрудникам, участвовавшим в исследованиях, а также проф. В.П. Петрову за помощь и ценные советы при написании этой работы.

## ПЕТРОГРАФИЯ КИСЛЫХ ВУЛКАНИТОВ

В петрографии укоренилось представление о том, что липариты представляют поверхностные аналоги таких глубинных пород, как граниты. Накопившиеся к настоящему времени факты свидетельствуют и о различии глубинной истории этих пород. В частности, липариты в большей степени, нежели граниты могут быть связаны с процессами фракционирования магм различного состава.

Липариты также нельзя сопоставлять с теми гранитами, которым приписывается метаморфическое происхождение. И только некоторые граниты и липариты являются прямыми аналогами. Названные соображения, конечно, следует иметь в виду при попытках сравнивать между собой породы этих двух классов.

Кислые вулканические породы по условиям образования гетерогенны. Среди них выделяются разновидности, которые образовались при охлаждении и кристаллизации расплава, и разновидности, выпавшие из воздушной и водной сред, то есть лавовые и пирокластические породы.

### МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ВЕЩЕСТВЕННОГО СОСТАВА

При исследовании состава и строения эффузивных пород нами широко использовались следующие методы: иммерсионный, электронно-микроскопический, термический, инфракрасной спектроскопии, рентгеновский, спектральный и химический.

Иммерсионный метод. Этот метод применялся для изучения показателей преломления минералов и стекол, а также при определении удельного веса их микрообразцов.

Для определения показателей преломления мы пользовались стандартным набором жидкостей. Проверка показателей преломления жидкости на рефрактометре производилась до и после каждого определения. Разность между показателями преломления жидкостей "в вилке" в зависимости от требуемой точности колебалась от 0,001 до 0,003.

Для определения удельного веса использовались жидкости Клеричи, удельный вес которых определялся на основании зависимости  $N = f(d)$ , где  $N$  - показатель преломления,  $d$  - удельный вес жидкости (Белянкин, Петров, 1934; Бонштедт-Куллетская, 1933).

Электронно-микроскопический метод. Большая часть электронно-микроскопических исследований проводилась с помощью

электронного микроскопа В-242 фирмы "Тесла" с разрешающей способностью 50 Å. Исследовались образцы в естественном состоянии и после травления в HF. Под электронным микроскопом изучались угольная и угольно-целлюлезная реплики (лаборатория ИГЕМ АН СССР, аналитик К.Е. Фролова).

Отдельные образцы были изучены при помощи электронного микроскопа фирмы "Тесачи" с разрешающей способностью 10 Å (лаборатория ВНИИСИМС, аналитик Ю.С. Гусельников).

Термический метод. Термические исследования проводились на дериватографе системы Ф. Паулик, И. Паулик, Л. Эрдей (лаборатория ИГЕМ АН СССР, аналитик Н.Т. Иванова). Запись кривых ДТА, ДТГ и ТГ производилась синхронно.

Метод инфракрасной спектроскопии. Спектры снимались на спектрографах UR-10 и UR-20 (лаборатория ИГЕМ АН СССР ВИМС). Для исследования использовались препараты в виде тонкой пленки на пластине KBr или вазелиновая суспензия. Изучались спектры в области разрешающей способности призм NaCl, KBr и LiF.

Рентгеновский метод. Этот метод широко использовался как для идентификации фаз, так и для изучения состава и структуры некоторых минералов (гранат, оливин, полевые шпаты). Исследования проводились с помощью камеры РКД-57,3 и дифрактометра УРС-50И с Fe- и Cu-излучением. Определение количеств Or и Ab в полевых шпатах производилось по величине  $d_{201}$  и интенсивности пиков. В качестве эталона был взят KBrO<sub>3</sub>. Основное количество определений были выполнены А.С. Анисимовой и О.В. Кузьминой.

Рентгеноспектральный метод. Химический состав фаз определялся на микроанализаторе "Камека". При этом использовалось напряжение 20 кВ, сила тока 30-50 мА, диаметр электронного зонда составлял 1-2 мк, локальность 4-5 мк. Определения были как полуколичественными, так и количественными.

Для полуколичественной оценки состава использовались графики распределения компонентов, снятые при соответствующем характеристическом излучении. В качестве эталона использовались стекла с однородным распределением компонентов. Большая часть исследований была выполнена совместно с Т.И. Лосевой (ИГЕМ АН СССР).

Кроме перечисленных выше методов нами использовался метод ядерно-магнитного резонанса (ВИМС), пламени фотометрии и методы химического анализа (ИГЕМ, ВИМС). Изучение включений в минералах и стеклах методами гомогенизации и декрипитации были выполнены в лаборатории МГУ Б.И. Дороговичным.

## ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ

Содержание SiO<sub>2</sub> в изверженных горных породах может колебаться от 35 до 76%. К классу липарита относятся разновидности, наиболее богатые кремнеземом (68-75%). Кроме SiO<sub>2</sub> в состав липарита входят TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO, CaO, MnO, MgO, K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O,

Rb<sub>2</sub>O, Li<sub>2</sub>O, Cs<sub>2</sub>O, ZrO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, F, редкие земли и другие окислы.

Липариты, как и все горные породы, состоят из минералов, анионный каркас которых образован тетраэдрами SiO<sub>4</sub> и Al, SiO<sub>4</sub>.

Пространство между анионами занимают одновалентные катионы: Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, двухвалентные: Ca<sup>++</sup>, Mg<sup>++</sup>, Fe<sup>++</sup> и трехвалентные: Fe<sup>+++</sup>, Al<sup>+++</sup>. Алюминий характеризуется амфотерными свойствами и может присутствовать как в анионной, так и в катионной частях каркаса.

Классификация липаритов. Метод идентификации пород по химическому составу относится к традиционным, издавна применяемым в петрографии. В современной литературе существуют два основных подхода к оценке результатов химического анализа.

Первый — производится сравнение цифровых данных химического анализа со среднестатистическими данными, принятыми в качестве эталона. Этот подход приводит к цели только при полном соответствии составов изучаемого образца и эталона. Если состав занимает промежуточное положение между крайними членами (подавляющее большинство анализов), как правило возникает известная неопределенность.

Второй подход основан на пересчете химического состава на нормативный. Результаты пересчета обычно изображают в виде точек в определенной системе координат. Некоторые авторы используют систему Ор—Аб—Ан (Иванов, 1963). Основным недостатком этого способа пересчета заключается в том, что при преобразовании химического состава липарита в Ор+Аб+Ан не учитываются такие особенности химизма породы, как избыток или недостаток Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Провести границы между видами на основании химического состава, вероятно, можно только тогда, когда при переходе через барьер, отражающий определенное отношение компонентов, равновесие может быть восстановлено только в результате появления дополнительной фазы или возникновения новой ассоциации.

Липарит, как известно, на 65–70% состоит из смеси KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> — NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>. Как уже отмечалось, избыточное количество SiO<sub>2</sub> выделяется в виде кварца или кристобалита, содержание которых не превышает 20–30%. Новые фазы с участием щелочей и глинозема в дополнении к полевому шпату могут образовываться только в том случае, если в реакционной смеси появляется дополнительное количество щелочей и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. При избытке щелочей по отношению к глинозему появляются амфибол и пироксен щелочного состава. При избытке глинозема и при наличии в системе CaO в значительном количестве образуется плагиоклаз, а при наличии окислов Fe — биотит.

Таким образом, для классификации липаритов важное значение имеет линия KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> — NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, являющаяся границей, по одну сторону которой расположены составы с избытком щелочей, а по другую — с избытком глинозема.

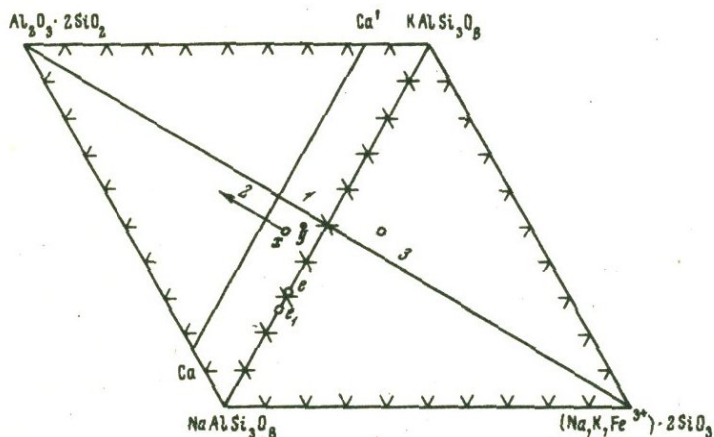
По химическому составу все липариты можно разделить на три основные группы:

- 1)  $Al_2O_3 > Na_2O + K_2O + 2CaO$ ,
- 2)  $Al_2O_3 > Na_2O + K_2O$ , но  $\leq Na_2O + K_2O + 2CaO$ ;
- 3)  $Al_2O_3 < Na_2O + K_2O$ .

Липариты первой группы относятся к пересыщенным  $Al_2O_3$ , второй — к известково-щелочным разновидностям и липариты третьей — к пересыщенным щелочами. В данное время подобной классификацией широко пользуются геологи американской школы.

Для отнесения породы к той или иной разновидности в соответствии с названной классификацией необходимо провести весьма несложные арифметические расчеты. Нами предлагается несколько видоизмененная по сравнению с общепринятой схема расчета.

В качестве системы координат выбран ромб с вершинами  $Al_2O_3 \times 2SiO_2 - KAlSi_3O_8 - (Na, K, Fe^{3+}) 2SiO_3 - NaAlSi_3O_8$ . Диагональ Аб-Ор он делится на два треугольника (фиг. 1). В треугольник Аб-Ор- $(Na, K, Fe^{3+}) 2SiO_3$  (поле 3) попадают породы, обогащенные щелочами, в треугольник  $Al_2O_3 2SiO_2 - Аб-Ор$  породы с высоким содержанием глинозема и разновидности известково-щелочного состава. По мере увеличения количества глинозема липарит переходит в дацит-липарит и далее — в дацит. Вершины Ор и Аб



Фиг. 1. Типы липаритов

1 — известково-щелочные липариты; 2 — глиноземистые липариты; 3 — щелочные липариты, e — эвтектика при 5 кбар, e<sub>1</sub> — эвтектика при 10 кбар, x, y — фигуративные точки. Остальные пояснения см. в тексте

соответствуют щелочным полевым шпатам, вершина  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$  - плагиоклазу, а  $(Na, K, Fe^{3+}) 2SiO_3$  - эгирину.

Нормальные по составу известково-щелочные липариты располагаются вблизи линии Ор-Аб в пределах четырехугольника Ca-CaO-Ор-Аб (поле 1). Глиноземистые - в треугольнике Аб-Ор- $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ . Для щелочных пород характерно низкое содержание анортита. В зависимости от соотношения Na и K липариты делятся на натровые (кератофиры, альбитофиры) и калиевые. Кали-натровые и натровые разновидности образуют точки, расположенные ниже диагонали  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$  -  $(Na, K, Fe^{3+}) 2SiO_3$ , калиевые - выше.

Расчет производится следующим образом: 1 - вес. % пересчитываются на ат. %; 2 - далее вычисляется сумма  $Na + K$ ; 3 - полученная сумма сравнивается с Al.

При этом возможны четыре различных случая.

1. Если оказывается, что Аб и Ан и в виде фигуративной точки x наносится на фиг. 1, избыток Al откладывается от точки в виде стрелки-вектора в сторону  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ .

2. При  $Al \leq Ca + Na + K$  и  $Al > Na + K$  вычисляются содержания Ан, Ор и Аб. Точки попадают в поле Ca-Ca' -  $NaAlSi_3O_8$  -  $KAlSi_3O_8$ , от точки типа x они отличаются отсутствием векторной стрелки. Обычно они также характеризуются несколько меньшей по сравнению с x величиной Ан.

3. Если  $Al < Na + K$ , то рассчитываются количества  $KAlSi_3O_8$ ,  $NaAlSi_3O_8$ ,  $(Na, K Fe^{3+}) 2SiO_3$ , причем сначала вычисляется количество Ор, а затем - Аб и в последнюю очередь - эгирина.

4. При соотношениях  $Al = Na + K$  точки попадают на линию Аб - Ор. При этом состав породы, в основном, соответствует тройной системе Аб - Ор - Кв.

Среди изученных нами пород наибольшим распространением пользуются разновидности, относимые к группе 1, (поле 2), реже встречаются породы групп 2 и 3 и относительно редко - 4.

Таким образом, использование систем Ор - Аб - Кв для петрологических выводов во многих случаях не обосновано.

На диагональ Ор-Аб нанесен состав тройной эвтектики в координатах Ор-Аб (фиг. 1, e, e<sub>1</sub>). Названные точки располагаются вблизи поля кварцевых кератофиров.

Кремнезем ( $SiO_2$ ) - главный компонент липарита. По содержанию  $SiO_2$  липарит отличают от дацита, трахита и некоторых других близких пород. Липариты принято относить к классу пород, пересыщенных  $SiO_2$ . Это означает, что  $SiO_2$  остается в избытке после того, как часть кремнезема и все другие возможные компоненты оказываются связанными в химическое соединение (полевой шпат, биотит, амфибол, и др.).

Избыток  $SiO_2$  выделяется при кристаллизации в свободном виде как кварц, кристобалит или тримит.

На основании нормативного пересчета можно показать, что при изменении содержания  $SiO_2$  от 76 до 68 вес. % количество кварца,

который может выделиться при кристаллизации, уменьшается от 32-35 до 20%.

Д.С. Штейнбергом (1964) было показано, что содержание  $\text{SiO}_2$  в кислой магматической породе мало зависит от соотношения альбит: ортоклаз. Оно варьирует главным образом за счет избыточного количества кремнекислоты.

Характерно, что состав вкрапленников в большинстве случаев не зависит от содержания в породе избыточной кремнекислоты, а в большей степени определяется соотношениями других минералообразующих окислов.

Глинозем ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) - второй по количественному соотношению компонент липарита. Обычно его содержание колеблется от 10 до 13%. Содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в породе является важным классификационным признаком. Обычно весь глинозем входит в состав полевых шпатов. Если щелочи преобладают над глиноземом, то порода относится к пересыщенной щелочами; при обратном соотношении порода обогащена  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Тогда липарит характеризуется повышенным содержанием  $\text{CaO}$ . В виде единичных зерен свободный глинозем был отмечен в липаритах Артени, Арм. ССР (Карапетян, 1972).

Наибольшее количество глинозема обычно связано в плагиоклазе (20-26%). На втором месте по содержанию  $\text{Al}_2\text{O}_3$  находятся ортоклаз и альбит (примерно 16-18%). За этими минералами следуют - биотит (12-13%), амфибол (9-10%), моноклинный и ромбический пироксены (1,5-2,5%). Иногда  $\text{Al}_2\text{O}_3$  входит в состав шпинели, образующей твердый раствор с ильменитом.

Как уже отмечалось, наиболее высоким содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$  отличаются породы, содержащие умеренное или низкое количество щелочей (5-7%) и повышенное количество  $\text{CaO}$ . Относительно низкие содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$  характерны для липаритов пантеллеритового типа, содержащих до 10-12 вес.%  $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$  и 5-7%  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$  (Грушкин, Алабаев, 1963; Gibson, 1972; Zies, 1960).

Щелочи ( $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ ). Содержание щелочей в липаритах колеблется от 5 до 11-12%. Отношение  $\text{K}_2\text{O}$  к  $\text{Na}_2\text{O}$  может быть различным. Среди мезо-кайнозойских вулканических комплексов наиболее часто встречаются разновидности, в которых  $\text{K}_2\text{O}$  преобладает над  $\text{Na}_2\text{O}$ , реже наблюдаются обратные соотношения (Gess a. oth., 1963).

Для палеозойских комплексов складчатых областей характерно преобладание  $\text{Na}_2\text{O}$  над  $\text{K}_2\text{O}$ . Из табл. 1 видно, что в пределах отдельных комплексов сумма  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$  сохраняет постоянное значение. Разность может меняться довольно в значительных пределах.

Большая часть щелочей связана в щелочных полевых шпатах, некоторое количество  $\text{K}_2\text{O}$  - в биотите. Если щелочи образуют избыток по отношению к глинозему, то они могут входить в темнокрасные, например, щелочные амфиболы и пироксены.

При равных количествах  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{O}$  (в вес. %) отношение альбит : ортоклаз = 3 : 2 (табл. 2).

Таблица 1

Содержание щелочей (в вес. %) в липаритах различных эффузивных комплексов

№ обр.	Месторождение	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O-	K <sub>2</sub> O-	K <sub>2</sub> O +
				K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
8	Мухор-Тала	2,80	3,53	-	0,73	6,33
9	"	2,36	3,95	-	1,59	6,31
30	"	1,56	6,43	-	4,87	7,99
47	"	3,01	4,43	-	1,42	7,44
48	"	2,80	4,45	-	1,65	7,25
49	"	2,60	4,21	-	1,61	6,81
MT-3	"	2,75	3,97	-	1,22	6,72
MT-65/1	"	2,26	4,33	-	2,07	6,59
MT-65/2	"	2,00	4,87	-	2,87	6,87
MT-10	Мухор-Бульк	1,03	3,40	-	2,37	4,43
MT-11	"	1,74	2,83	-	1,09	4,57
541	Закультинское	2,85	4,04	-	1,19	6,89
4/27	Элиген-Булак	2,00	3,68	-	1,68	5,68
114/11	Среднее течение р. Хилок	2,24	5,20	-	2,96	7,44
139/59	Верхнее течение р. Хилок	2,76	2,48	0,28	-	5,24
120/39	То же	2,60	3,18	-	0,58	5,78
119/107	"	2,90	3,18	0,28	-	6,08
8/70	Ича, Камчатка	2,86	4,19	-	1,33	7,05
9/70	То же	3,32	4,13	-	0,81	7,45
45	г. Открытая Камчатка	2,94	2,64	0,30	-	5,58
66	То же	3,28	2,30	0,98	-	5,58
11/60	Ардов, Закарпатье	2,48	3,85	-	1,37	6,33
381/60	Шиной, то же	2,16	3,94	-	1,81	6,10
204/60	То же	2,40	3,62	-	1,22	6,02
625/B	Хаеш, то же	1,58	3,68	-	2,10	5,26
15	Баксан	2,80	4,38	-	1,58	7,18
27/69	Базенк, Армения	2,86	4,10	-	1,24	6,96
34/69	То же	3,01	4,04	-	1,03	7,05
47/69	Гелинская, Азербайджан	3,06	4,05	-	0,99	7,11
14	Кечалдаг, то же	4,23	4,76	-	0,53	8,99
14a	То же	4,00	4,65	-	0,65	8,65
50/69	Давагез, Армения	3,01	4,00	-	0,99	7,01
54/69	То же	2,94	4,00	-	1,06	6,94
55a	"	3,08	4,00	-	0,92	7,08
П-65	Гядис, Армения	4,06	3,72	0,34	-	7,78
Г-65	То же	4,37	4,20	0,17	-	8,57
О-65	"	4,23	4,76	-	0,53	8,99
416	Артени, Армения	4,34	4,94	-	0,60	9,28
113/65	Гюазан, Азерб.	3,95	4,32	-	0,37	8,27
1(3)	Таупо, Новая Зеландия	4,75	2,85	1,90	-	7,60
3(25)	То же	4,30	3,10	1,20	-	7,40

Таблица 1 (окончание)

№ обр.	Месторождение	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O - K <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O - Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> O
17	Пантеллерия	6,03	4,83	1,20	-	10,86
X-3а	Холинское, Вос- точное Забайкалье	3,23	5,15	-	1,92	8,38
X-3б	То же	2,59	5,52	-	2,93	8,11
590/70	Восточная Сибирь	2,17	2,72	-	0,55	4,89

Из табл. 2 видно, что даже при небольшом преобладании Na<sub>2</sub>O над K<sub>2</sub>O происходит кристаллизация существенно натрового полевого шпата. И только при отношении K<sub>2</sub>O к Na<sub>2</sub>O более 3/2, калиевый полевой шпат начинает преобладать над натровым.

К кварцевым кератофирам относят породы, в которых отношение Na<sub>2</sub>O:K<sub>2</sub>O составляет 2:1 - 3:1. Чисто калиевые или натровые разновидности среди липаритов встречаются относительно редко.

В табл. 1 показаны соотношения между K и Na в различных петрографических провинциях. Почти всегда оно постоянно. Так как все рассмотренные выше данные относятся к стекловатым разновидностям липаритов, то изменение отношения K к Na в ряде случаев можно отнести за счет ионообменных процессов.

Окись кальция (CaO). Содержание CaO в липаритах колеблется от 0,1 до 2,2%. Наиболее низкие количества CaO характерны для щелочных пород типа пантеллерита. Основное количество CaO обычно связано в плагиоклазе; 8% CaO в плагиоклазе соответствует 40% анортита. Содержание CaO в моноклинном пироксене, присутствующем в липарите, может достигать 20%, в ромбическом пироксене - 1,9-2,5%. Амфиболы содержат до 10% CaO. Однако названные минералы кроме плагиоклаза присутствуют в породе в небольшом количестве.

Содержание в породе около 1 вес.% CaO в зависимости от соотношения других окислов составляет 5-6% анортита.

Присутствие в водо-содержащем расплаве липарита 3-5% анортитового компонента существенно влияет на характер и температуру кристаллизации (James, Hamilton, 1969). Поэтому CaO следует рассматривать как один из компонентов, имеющих важное генетическое и классификационное значение.

Таблица 2

Возможные соотношения Ab:Or в кали-натровом полевоом шпате в зависимости от содержания в породе Na<sub>2</sub>O и K<sub>2</sub>O

Компонент, вес. %		Состав полевого шпата	
Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Ортоклаз	Альбит
4	4	39	61
4	5	45	55
4	6	50	50

Оксиды железа ( $Fe_2O_3 + FeO$ ). Суммарное количество оксидов железа в липарите колеблется от десятых долей до 6–7%. Наиболее высокие содержания характерны для щелочных липаритов и, в частности, пантеллеритов.

В большинстве случаев в липарите  $Fe_2O_3$  преобладает над  $FeO$ , однако часто встречаются разновидности, в которых  $FeO$  и  $Fe_2O_3$  присутствуют в равных соотношениях; иногда количество  $FeO$  превышает количество  $Fe_2O_3$ .

Оксидное железо входит в состав магнетита, закисное — ильменита. Высокое содержание оксидов железа характерно также для темноцветных минералов липарита. Например, суммарное содержание  $Fe$  в ромбическом пироксене может достигать 40% (стр. 43). в биотите 17% (стр. 40) и амфиболе 17% (стр. 41). Аналогичная особенность состава темноцветных характерна и для гранитоидов малой и средней глубинности (Тарарин, 1971).

Ранее уже отмечалось, что породы с высоким содержанием щелочей и низким содержанием  $Al_2O_3$  характеризуются присутствием весьма значительных количеств оксидов железа. Поэтому принято считать, что при понижении температуры расплава щелочи способствуют концентрации в нем  $Fe$ , редких земель и  $Ti$  (Gibson, 1972).

Оксид титана ( $TiO_2$ ). В большинстве разновидностей липарита содержание  $TiO_2$  не превышает 0,1–0,2%, иногда  $Ti$  присутствует в виде ничтожно малой примеси. В щелочных разновидностях, например, в пантеллеритах, его количество составляет 0,4–0,5%. Наиболее значительное количество  $Ti$  входит в состав ильменита (до 10–14%); в меньшем количестве он присутствует в биотите (6%) и амфиболе (около 1–2%).

Известны случаи концентрации  $Ti$  в пустотах некоторых пузыристых разновидностей липарита.

Оксид магния ( $MgO$ ). Количество  $MgO$  обычно колеблется от 0,01 до 0,7 вес.%. Наиболее высокие содержания  $MgO$  наблюдаются в разновидностях с повышенным количеством  $CaO$ . Относительно низкие содержания  $MgO$  отмечены в пантеллеритах (Zies, 1960; Gibson, 1972). Некоторые авторы считают, что наиболее низкие содержания  $MgO$  характеризуют так называемые "примитивные липариты", которым приписывается генетическая связь с базальтами (Noble a.o., 1969). В процессе кристаллизации  $MgO$  накапливается в оливине, рудных минералах (до 3%), ромбическом пироксене (8–20%), амфиболе (до 14%), биотите (до 14%).

Редкие щелочи ( $Li_2O, Rb_2O, Cs_2O$ ). Кларковые содержания редких щелочей в липаритах составляют тысячные доли % ( $Li_2O - 0,003; Rb_2O - 0,01; Cs_2O - 0,001-0,003$ ). Особенности распределения редких щелочей в липаритах изучены слабо, поэтому мы считаем необходимым рассмотреть более широко имеющийся в нашем распоряжении фактический материал (табл. 3). Содержание редких щелочей в кислых эффузивах обычно несколько выше, по сравнению с основными эффузивами (Леонова, Удальцова, 1970; Соловьев, 1970).

Таблица 3

Содержание редких щелочей в кислых вулканических стеклах, в вес. %

№ обр.	Месторождение	Li <sub>2</sub> O	Rb <sub>2</sub> O	Cs <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O/ Rb <sub>2</sub> O	Rb <sub>2</sub> O/ Cs <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>
8	Мухор-Тала, Восточное За- байкалье	0,0015	0,023	0,0023	153,2	10	6,3
9	То же	0,0010	0,018	0,0015	219,0	12	6,27
30	"	0,0008	0,011	-	584	-	5,6
47	"	0,0004	0,016	0,0008	277,0	20	5,5
48	"	0,0005	0,023	0,0011	193,5	21	5,6
49	"	0,0004	0,027	0,0014	155,5	19,3	6,2
MT-3	"	0,0005	0,017	0,0016	233,0	11	6,0
MT-65/1	"	0,0035	0,027	0,0014	160	19	6,1
MT-65/2	"	0,0015	0,015	0,0013	323	11	5,8
MT-10	Мухор-Булык	0,0004	0,008	0,0007	424	11	6,1
MT-11	"	0,0003	0,014	0,0015	202	9	6,2
541	Закульгинское	0,0039	0,038	0,0022	106	17	5,8
4/27	Элиген-Булак, МНР	0,011	0,0142	0,0007	252	20	3,24
184/11	Среднее те- чение р. Хилок	0,0017	0,0142	0,001	366	14	5,7
139/59	Верхнее те- чение р. Хилок	0,0019	0,017	0,0014	146	12	5,6
120/39	То же	0,0044	0,0156	0,0016	204	10	5,0
119/107	"	0,0019	0,0170	0,0013	187	13	5,85
8/70	Ичинский ком- плекс, Кам- чатская обл.	0,0032	0,009	-	465	-	2,5
9/70	То же	0,0025	0,009	-	468	-	3,3
45	г. Открытая, Камчат. обл.	0,002	0,005	-	529	-	2,5
66	То же	0,002	0,004	-	575	-	"
11/60	Г. Ардов, Закарпатье	0,0009	0,012		320	-	4,18
381/60	г. Шиной, Закарпатье	0,0005	0,013	0,0009	303	14,5	4,66
204/60	То же	0,0011	0,008	-	451	-	"
625в-60	г. Хаеш, Закарпатье	0,0006	0,012	0,0007	306	17	3,72
15/62	Баксан	0,0086	0,022	0,0008	198	27	0,2
27/69	Базенк	0,0056	0,019	-	216	-	0,12
34/69	"	0,0066	0,020	-	202	-	0,12
47/69	Гелинская, Азер. ССР	0,0073	0,019	0,0008	213	24	-
50/69	Давагез, Арм. ССР	0,0037	0,016	0,0006	250	26	0,4
54/69	То же	0,0005	0,021	0,0007	190	30	-
55а/69	"	0,0065	0,023	0,0005	174	46	-
П-65	Гядис, Арм, ССР	0,004	0,011	0,0011	338	10	0,1
Г-65	То же	0,008	0,011	0,001	380	11	0,2

Таблица 3 (окончание)

№ обр.	Месторождение	Li <sub>2</sub> O	Rb <sub>2</sub> O	Cs <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O/ Rb <sub>2</sub> O	Rb <sub>2</sub> O/ Cs <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O
14/65	Кечалдаг, Азерб. ССР	0,0009	0,015	0,0004	317	39	3,65
14а/65	То же	0,0087	0,015	0,0004	310	39	0,2
113/65	Гювазан, Азерб. ССР	0,001	0,015	0,0006	288	25	4,42
X-3а	Холинское, Восточное Забайкалье	0,0019	0,025	0,0029	206	8,6	5,4
X-3б	То же	0,009	0,046	0,011	120	4,2	8,4
590/70	Восточная Сибирь	Не опр.	0,074	0,18	37	0,4	9,5

В отличие от гранитов, содержание Li<sub>2</sub>O не превышает тысячных долей % (0,002–0,005) и только в редких случаях достигает 0,01 (табл. 3, обр. 4/27). Объясняется это тем, что в отличие от пегматитов кристаллизация липаритовых расплавов осуществляется при низких содержаниях летучих и, в связи с этим, отсутствуют условия для накопления Li<sub>2</sub>O в сравнительно небольшом объеме.

Содержание Rb в вулканическом стекле обычно выше кларкового (табл. 3). Отношение K/Rb для массивов, породы которых не подвергались вторичным изменениям в пределах каждого из них, — величина сравнительно постоянная (Давагез, Базенк, Кечалдаг). В сильно гидратированных разновидностях стекла отношение K<sub>2</sub>O/Rb<sub>2</sub>O колеблется, вероятно, Rb может замещать K в процессе ионообменной реакции. Наиболее высокие содержания Rb характерны для перлитов с высоким содержанием воды. Обычно отношение K/Rb составляет 200–400, в разновидностях, обогащенных Rb, оно резко уменьшается, достигая 40–100.

Интересно, что при общем повышенном содержании Rb в породе вкрапленники, как правило, обеднены Rb по сравнению с основной массой (Noble, Hedge; 1970).

Липариты с повышенным содержанием Cs обнаружены сравнительно недавно (Шатков, Гушин, 1969; Коваленко и др., 1972). Так же как и Rb, цезий концентрируется в стекле основной массы обычно в интенсивно гидратированных разновидностях вулканического стекла. В основной массе породы Cs обычно распределен неравномерно — участки образца, сложенные раскристаллизованным материалом, обычно обеднены Cs.

Окись стронция (SrO). Количество SrO в липаритах обычно не превышает 0,001–0,02%. По данным Ноубла (Noble, 1969), низкое содержание Sr свидетельствует о глубинном происхождении

Таблица 4

Содержание  $B_2O_3$  в некоторых разновидностях вулканического стекла, в вес. %

Наименование	Месторождение	$B_2O_3$
Перлит	Мухор-Тала	0,002-0,003 (15)
Обсидиан	Базенк	0,003 (5)
"	Гядис	0,003 (6)

В скобках указано количество анализов.

липаритового расплава, возможно в результате фракционной кристаллизации базальтовой магмы.

Редкоземельные элементы ( $\Sigma TR_2O_3$ ).<sup>1</sup> Суммарное содержание редкоземельных элементов в кислых эффузивных породах обычно не превышает тысячных долей процента. В изученных нами образцах (липариты Семейтау, Казахстан; Пеликан, Закарпатье; Иринд, Арм, СССР) суммарное содержание  $TR_2O_3$  составляет 0,05-0,086%. Преобладают элементы Ce-группы (Ce 0,03-0,07%, La от следов до 0,02%), содержание элементов J-группы составляет 0,01-0,02% (J 0,012-0,016; Jb сл. - 0,001; Tm до 0,001% и Gd до 0,005%). В липаритах известково-щелочного ряда редкоземельные элементы в равном количестве концентрируются как во вкрапленниках, так и в основной массе.

Среди щелочных липаритов известны разновидности, в которых оно достигает десятых долей % (Финько, 1964). Редкоземельные элементы концентрируются в чевкините и стекле основной массы.

Фтор (F). Содержания фтора в кислых эффузивах обычно невысокие - сотые и тысячные доли %. Большой частью F концентрируется в биотите.

В.И. Коваленко и др. (1971) была обнаружена разновидность липарита, содержащая до 1,5-2,6% F. Фторсодержащим тонкокристаллическим агрегатом приписывается ликвационное происхождение. Фторсодержащий кератофир назван упомянутыми авторами онгонитом, по местности где эта порода обнаружена.

Бор ( $B_2O_3$ ). Неизмененные липариты с высоким содержанием бора встречаются относительно редко. Характерно, что стекло основной массы обычно обогащено  $B_2O_3$  по сравнению с вкрапленниками.

Зависимости между степенью гидратации и содержанием  $B_2O_3$  установлено нами не было (табл. 4).

<sup>1</sup> Распределение редкоземельных элементов в кислых породах проводилось совместно с Т.Н. Шуригой (ВИМС).

Группы  $H_nO$  ( $H_2O$ ,  $H_3O$ ,  $HO$ ). Содержание  $H_nO$  в эффузивах и пирокластических породах кислого состава колеблется от 0,1 до 10–12%. Более высокие количества воды в породе свидетельствуют о ее цеолитизации и монтмориллонитизации. В неизмененных лапиритах с кристаллической структурой основной массы содержание  $H_nO$  обычно невелико, порядка 0,1–2%. Группировки  $HO$  обычно в этом случае представлены гидроксидом, входящим в амфибол и биотит. При прокаливании  $OH$  выделяется при температуре выше  $105^{\circ}$  и при расчете данных химического анализа включается в  $H_2O^+$ .  $OH$  также присутствует в вулканическом стекле, где его содержание составляет десятые доли %.

Молекулярная вода ( $H_2O$ ) – наиболее распространенный тип  $OH$ -группировок. Ее содержание может достигать 10%. При нагревании  $H_2O$  выделяется в широком интервале температур; от 60 до  $800$ – $900^{\circ}$ .

Та часть воды, которая выделяется до  $105^{\circ}$  – обозначается как  $H_2O^-$ , при  $900^{\circ}$  –  $H_2O^+$ .

В последние годы в литературе появились сведения о присутствии в стекле групп  $H_3O$  (Truesdell, 1960). Этот автор считает, что  $H_3O$  занимает в стекле место щелочных металлов. При нагревании  $H_3O$ , вероятно, выделяется при температуре выше  $105^{\circ}$ .

#### СТРУКТУРНО-ТЕКСТУРНЫЕ РАЗНОВИДНОСТИ ВУЛКАНОГЕННЫХ ПОРОД

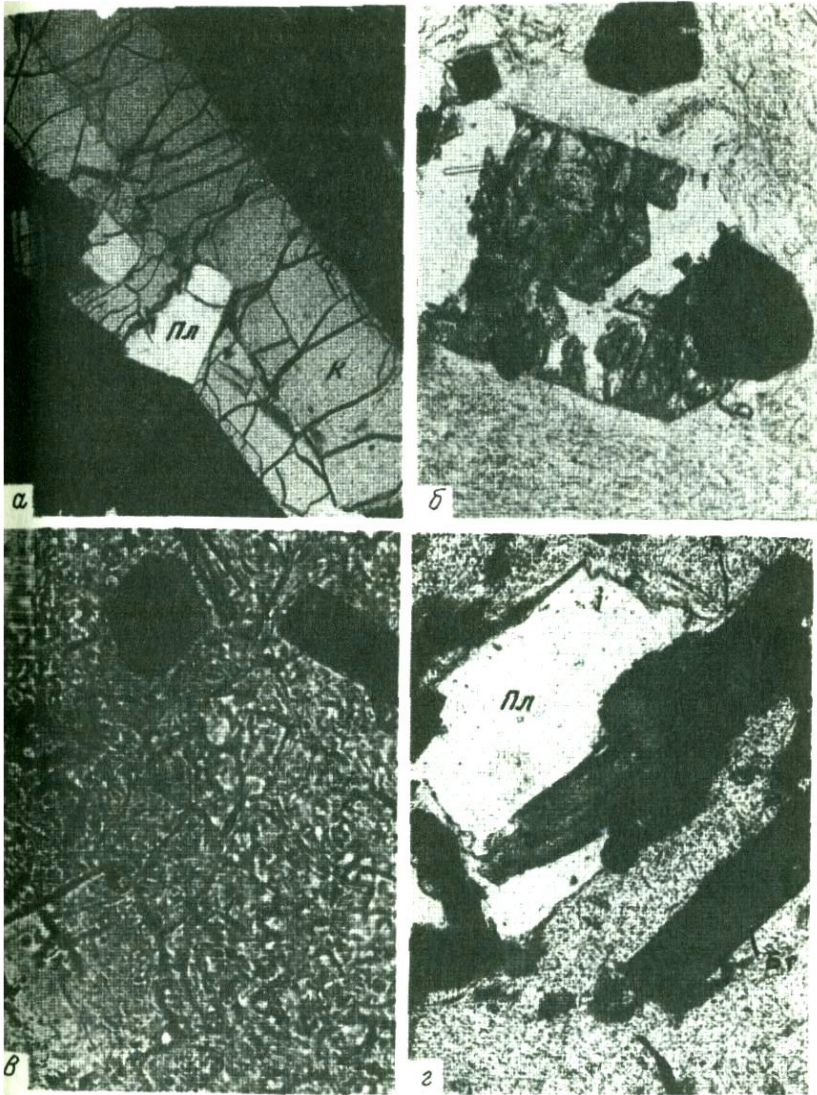
117

Ранее отмечалось, что нами будут рассмотрены собственно вулканические и пирокластические породы. К собственно вулканическим относятся образования, слагающие потоки, экструзивные купола и субвулканические дайки. Пирокластические породы образуют потоки и покровы, состоящие из обломков рыхлого материала: песка, пепла, лапиллей; обломков и частиц, сваренных между собой, и плотных туфовых накоплений.

#### Собственно вулканические породы

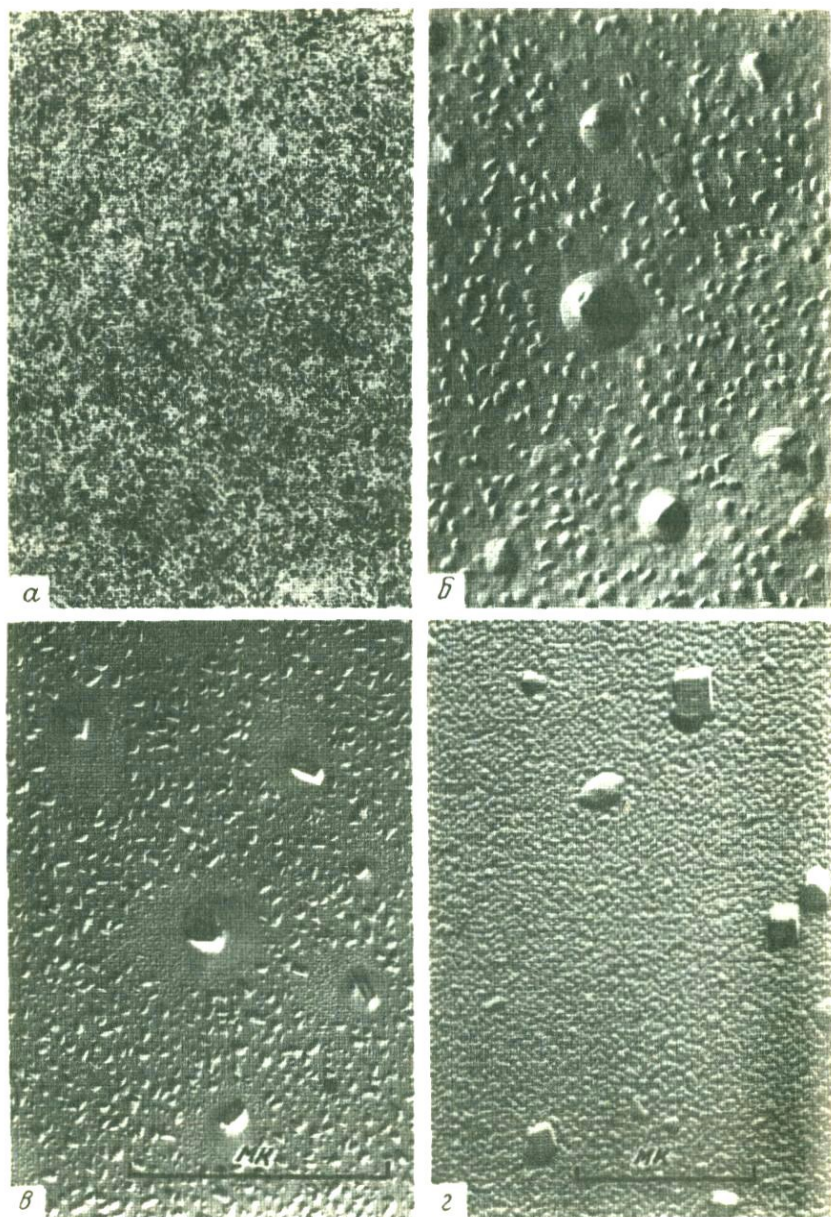
Макро- и микроскопически все кислые вулканические породы делятся на две большие группы: порфировые и афировые образования. К порфировым относятся разновидности, в которых отчетливо заметны фазы двух генераций: вкрапленники и основная масса. Афировые разновидности сложены тонкозернистым агрегатом или стеклом. Вкрапленники в них отсутствуют.

Порфировые разновидности. Порфировые породы образуют примерно две трети от общего объема кислых эффузивов. Количество вкрапленников в них обычно невелико (5–15%). Реже встречаются разновидности, в которых содержание вкрапленников достигает 20–40%. Вкрапленники могут быть представлены плагиоклазом, кварцем, кали-натровым полевым шпатом, биотитом, пироксеном, амфиболом, ильменитом, магнетитом и гранатом (фиг. 2). Как акцессорные могут присутствовать оливин, циркон, ортит, чевкинит и апатит.



Фиг. 2. Порфировые включения в кислых эффузивах

а - кали-натровый полевой шпат (К) и плагиоклаз (Пл), обр. 6-74, район Перлперек, Болгария, увел. 70, при одном николе; б - гиперстен и биотит, обр. 36-60, Закарпатье, увел. 70, при одном николе; в - плагиоклаз и биотит, обр. 30-60, Баян-Ул, МНР, при одном николе, увел. 70; г - ассоциация плагиоклаза (Пл), биотита (Бт) и амфибола (А), гора Алней, Камчатка, при одном николе, увел. 70



Фиг. 3. Разновидности фельзита

а - видны точечные выделения полевого шпата и кристобалита, обр. 59, Артени, Арм. ССР, увел. 350, при одном никеле; б - то же под электронным микроскопом, угольная реплика; в - фельзит,

Известны случаи, когда в породе в виде включений встречаются реликтовые кристаллы и нерасплавившиеся обломки горной породы. Подобных примеров известно очень много. Отличить истинные вкрапленники от ксенокристаллов во многих случаях очень трудно. Наиболее характерные признаки вкрапленников: правильная огранка или скелетный габитус, включения стекла, по составу близкого к основной массе, зональное строение кристаллов, отсутствие в них структурной упорядоченности.

Химический состав суммы вкрапленников обычно не соответствует составу основной массы. Для пород известково-щелочной серии характерно обогащение остаточного расплава  $\text{SiO}_2$  и щелочами.

В породах, пересыщенных щелочами, наблюдается обратная картина: кристаллизация щелочных полевых шпатов приводит к обеднению остаточного расплава  $\text{SiO}_2$ .

Из этого следует, что использование вкрапленников для идентификации породы не всегда возможно. В то же время для дробного подразделения кислых эффузивов обычно используются вкрапленники. Например, кварцевые и плагиопорфиры, альбитофиры, кварцевые кератофиры.

Афировые разновидности. Все афировые породы делятся на четыре группы: фельзитовые, фибролитовые, сферолитовые и гиалиновые.

Фельзитовые породы (фельзиты). По химическому составу фельзиты обычно соответствуют ряду нормальных щелочно-кальциевых пород. Реже встречаются фельзиты среди щелочных разновидностей кислых эффузивов.

Термин фельзит впервые был введен Г. Розенбушем (Розенбуш, 1934) и с успехом применяется до настоящего времени. А.Н. Заварицкий под фельзитовой структурой понимал агрегат слабо индивидуализированных кристаллов, обычно с примесью стекла.

Электронно-микроскопическое изучение фельзита показало, что он состоит из сравнительно хорошо образованных зародышей кристаллов, промежутки между которыми выполнены стеклом.

Характерный признак фельзита — наличие множества центров кристаллизации.

Фельзиты, как правило, имеют массивную текстуру, реже встречаются породы с ориентированной флюидалной текстурой (фиг. 3). Обычно фельзит состоит из кали-натрового полевого шпата и ми-

---

←

полученный при кристаллизации обсидиана, относительно крупные призматические кристаллы — кали-натровый полевой шпат, средние по размеру — предположительно щелочной полевой шпат более поздней генерации, точечные выделения — кристобалит, обр. О-4,  $P = 700$  атм,  $T = 800^\circ$ , время 3 сут; г — агрегат кристобалита (округлые кристаллы) и щелочного полевого шпата, обр. X-4,  $P = 700$  атм,  $T = 750^\circ$ , время 3 сут, угольная реплика

нералов  $\text{SiO}_2$ : кварца, тридимита и кристобалита. В природе встречаются фельзиты, для которых характерна биминеральная ассоциация: кали-натровый полевой шпат + кристобалит; кали-натровый полевой шпат + тридимит; кали-натровый полевой шпат + кварц. Иногда встречаются фельзиты, в которых присутствуют все три минерала кремнезема.

Экспериментально (стр. 160) нами были получены фельзиты, состоящие из кали-натрового полевого шпата и кварца, а также кали-натрового полевого шпата и кристобалита (фиг. 3).

Ранее уже упоминалось, что для точной диагностики фельзита необходимо применение рентгено-фазового анализа. Типичные рентгенограммы фельзитов приводятся ниже (стр. 92).

Фибролиты. Фибролитовая структура представлена агрегатом ориентированных или расположенных беспорядочно волокон. В большинстве случаев волокна ориентированы перпендикулярно некоторой оси (фиг. 4, а-в), направление которой совпадает с направлением флюидалности породы. Ранее этот тип структуры выделялся нами как аксиалитовый (Наседкин, 1963). Так как эти образования весьма широко распространены, рационально выделить породу в особую разновидность — фибролит.

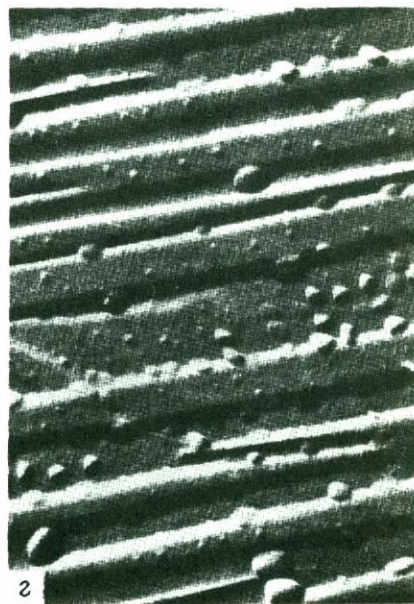
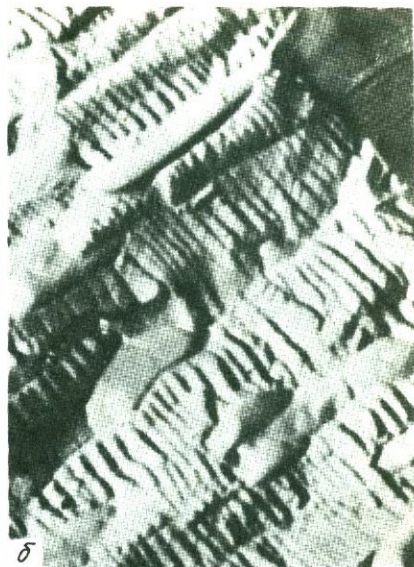
Под микроскопом агрегаты этого типа даже при большом увеличении выглядят как однородные монокристаллы. Применение электронно-микроскопического, рентгено-фазового и других методов исследования (стр. 81) позволило выявить биминеральный, а в некоторых случаях более сложный состав агрегатов. Чаше всего фибролитовое вещество состоит из санидина и кристобалита (стр. 82). В виде примеси может присутствовать стекло.

Каждое волокно состоит из пластинок санидина, ориентированных перпендикулярно его удлинению (фиг. 4, б-г). Пачки пластин отделены друг от друга удлиненными телами круглого или эллипсоидального сечения. Вероятно, это — стекло. Между пластинами рассеяны отдельные зародыши, относимые нами к кристобалиту. Толщина пластинок достигает 0,04 мк.

Сферолитовые породы. Эти породы занимают особое место среди липаритов. Они состоят из агрегата сферических тел.

В первой половине XIX в. Г. Розенбуш (1934) предложил все сферические тела эффузивных пород разделить на три основные разновидности. К первой относятся фельзосферит, шаровое тело фельзитовой структуры (фиг. 5, а), ко второй — граносферит, сферическое тело с внутренним зернистым строением (фиг. 5, б) и к третьей — собственно сферолит, сферическое тело состоит из агрегата волокон, исходящих из одного центра (фиг. 5, в).

Описанию сферолитов посвящена обширная литература (Петров, Замуруева, 1959; Кашкай, 1963; Фаворская, ред., 1963; Волянюк, 1972). В нашу задачу не входит разбор всех имеющихся классификаций. Для сферолитов можно принять деление, предложенное Н.Я. Волянюком (1972) на моно- и полиминеральные сферолиты (фиг. 6).



Фиг. 4. Агрегат фибролитовой волокнистой структуры

а - фибролит, обр. 135-69, Артени, Арм. ССР, николи скрещены, увел. 70; б-г - то же под электронным микроскопом, угольная реплика: б - видны кристаллиты полевого шпата, ориентированные перпендикулярно оси волокна, в - аналогичный пластинчатый агрегат, пространство между пластинками представлено стеклом



а



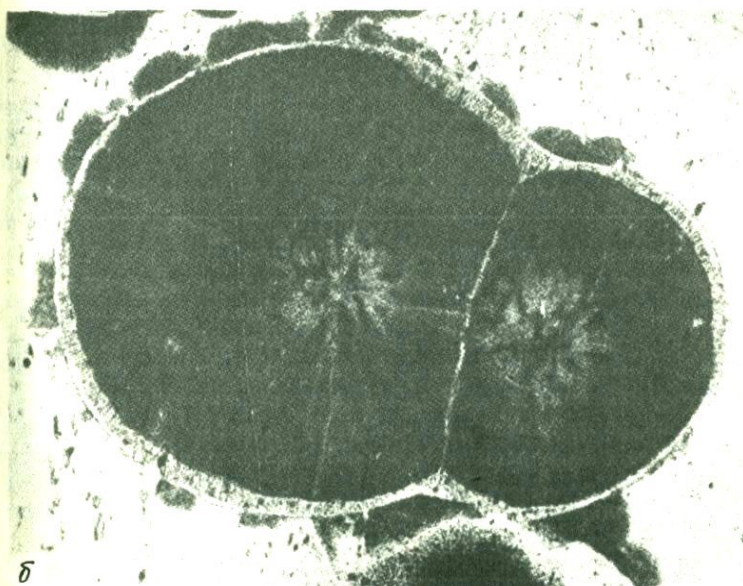
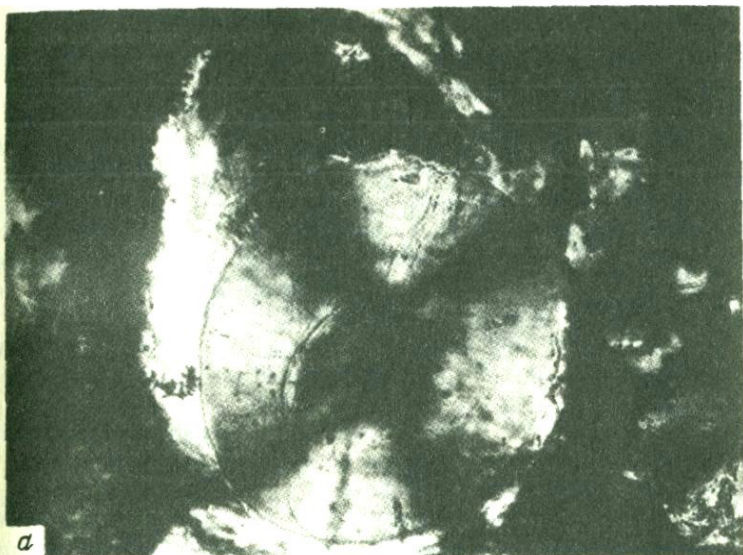
б



в

Фиг. 5. Сферические образования в липарите

а - фельзосферит, обр. 59а, Аргени, Арм. ССР, в натур. вел.; б - граносферит (темное) в даците, обр. 212, увел. 70, при одном никеле; в - сферолитовый агрегат, обр. 340, Закарпатье, натур. вел.



Фиг. 6. Сферолиты

а - мономинеральный сферолит, обр. 59а, Аргени, Арм. ССР, увел. 350, николи скрещены; б - полиминеральные сферолиты в стекле, обр. Л-1, коллекция В.П. Петрова, о-в Липари, при одном николе, увел. 70

Мономинеральные сферолиты в кислых вулканических породах встречаются сравнительно редко. Обычно они состоят из кристобалита или щелочного полевого шпата. Сферолит кристобалита под микроскопом выглядит как монокристалл сферического габитуса. Агрегатная структура в нем не заметна даже при большом увеличении (фиг. 6,а). Полевощатовые сферолиты обычно состоят из отдельных отчетливо различимых под микроскопом волокон, интерстиции между которыми заполнены стеклом.

Для полиминеральных сферолитов характерно большое разнообразие морфологических разновидностей, изучение которых имеет большое значение для выяснения условий охлаждения вулканических тел.

Наиболее широко распространены одноцентровые сферолиты (фиг. 6,б). Одноцентровый сферолит состоит из волокон, исходящих из одного центра. Одноцентровые сферолиты могут быть полными и неполными.

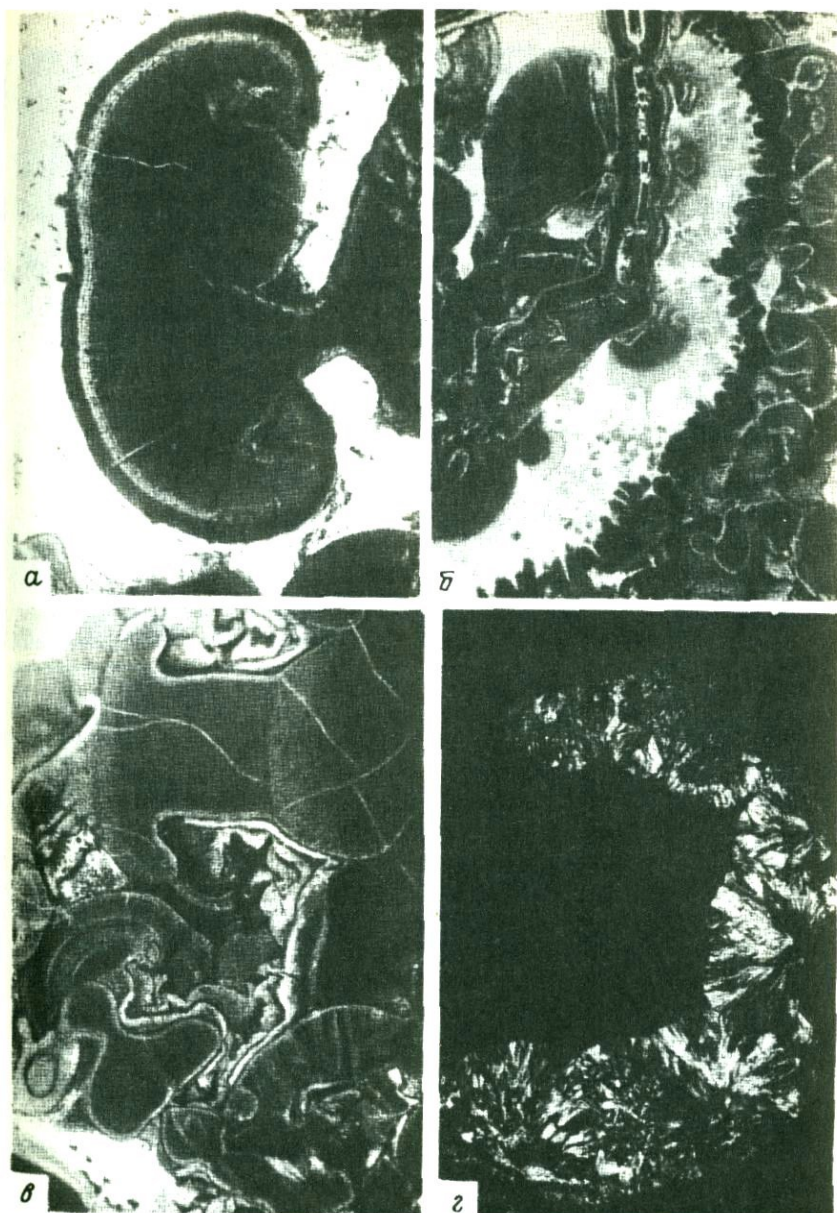
А.В. Шубников (1956, 1958) объяснял возникновение некоторых разновидностей неполных сферолитов ростом волокон по спирали. При этом могут возникнуть "глазковые" и веерообразные сферолиты (фиг. 7,а-в). Агрегат одноцентровых сферолитов был получен нами экспериментально при кристаллизации стеклоподобного расплава (фиг. 7,г).

Интересную группу образуют зональные сферолиты (фиг. 8). Наиболее часто встречаются концентрически зональные тела. Одна из этих разновидностей состоит из ритмично-чередующихся кольцевых зон светлой и темной окраски (фиг. 8,а). В крупных сферолитах количество зон достигает 100; мощность зон - 0,01-0,1 мм. Подобную зональность А.В. Шубников наблюдал в сферолитах трифенилметана (Шубников, 1958). Он объяснял ее возникновение чередованием кольцевых волн относительно быстрого и замедленного роста кристаллов.

В рассматриваемом нами случае наблюдается чередование зон бесцветного и окрашенного гематитом вещества. Вероятно в процессе кристаллизации происходило выталкивание кристаллитов железа, и на периферии вновь образованного слоя возникла зона расплава, обогащенного Fe. При определенной концентрации железа расплав кристаллизовался и далее этот процесс повторялся многократно.

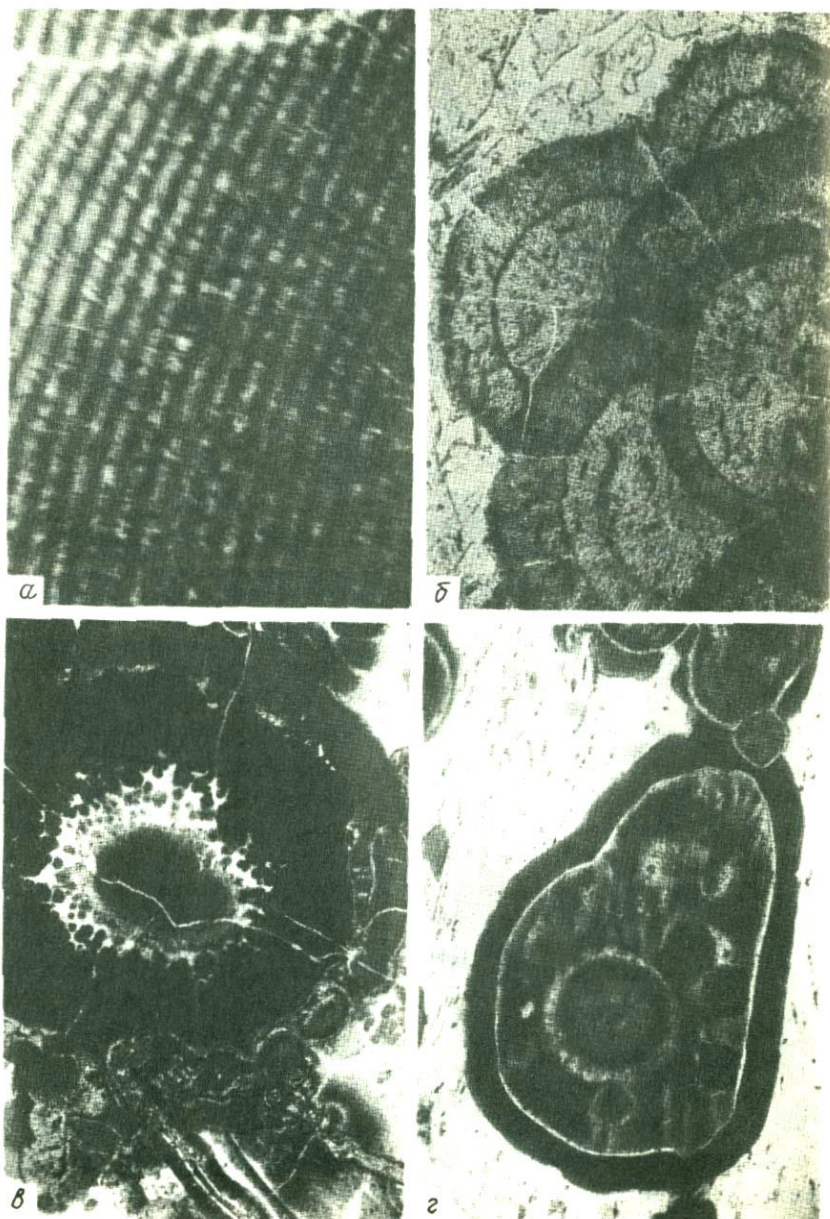
Зональное строение в сферолите может возникать в результате изменения условий роста или в результате процессов перекристаллизации.

Зональность первого типа показана на фиг. 8,б и г. В первом случае образование зональности связано с уменьшением вязкости расплава, вероятно, перед быстрым охлаждением. Внешняя зона сферолита при этом состоит из более крупных волокон, чем внутренняя. Между внутренней и внешней зонами имеется промежуточная зона, сложенная гематитовым веществом. Зональность второго типа (фиг. 8,г) свидетельствует о возрастании вязкости расплава по мере протекания процесса кристаллизации. Внутренняя зона пред-



Фиг. 7. Морфологические разновидности сферолитов

а - двулистник, обр. 16а, Закарпатье, увел. 150, при одном николе; б - агрегат веерообразных сферолитов, обр. 16, гора Кечалдаг, Азерб. ССР, увел. 70, при одном николе; в - искусственные сферолиты, синтезированные в обсидиане при  $P=5$  кбар и  $T=800^{\circ}$ , николи скрещены, увел. 70



Фиг. 8. Зональные сферолиты

а - ритмично-зональный сферолит, обр. 16а, Кечалдаг, Азерб. ССР, при одном николе, увел. 350; б - видны три зоны, внутренняя имеет тонковолокнистую структуру, внешняя - крупноволокнистую, проме-

Таблица 5

Рентгеновская характеристика ( $2R=57,3$ ; Fe-излучение) внутренней и внешней зон сферолита (фиг. 8, в, г)

1	2	1	2
J	d, Å	J	d, Å
Ср.	4,534	сл.	4,5706
о.с.	4,1083	о.с.	4,1232
-	-	ср.	3,8427
сл.-ср.	3,7943	-	-
сл.-ср.	3,4626	сл.-ср.	3,5923
-	-	сл.	3,5480
с.	3,2486	с.	3,2486
сл.	3,0685	ср.	3,0766
сл.	2,9597	ср.	2,9083
сл.	3,7779	сл.	2,7845
сл.	2,6013	сл.-ср.	2,6196
ср.	2,5190	ср.	2,5201
-	-	сл.-ср.	2,4285
сл.	2,1880	сл.-ср.	2,1880
сл.-ср.	2,1315	сл.-ср.	2,1279
сл.-ср.	1,9438	ср.	1,7143
сл.-ср.	1,8922	-	-
сл.	1,8004	-	-
сл.	1,7099	сл.	1,7099
сл.	1,6222	-	-
-	-	сл.	1,5621

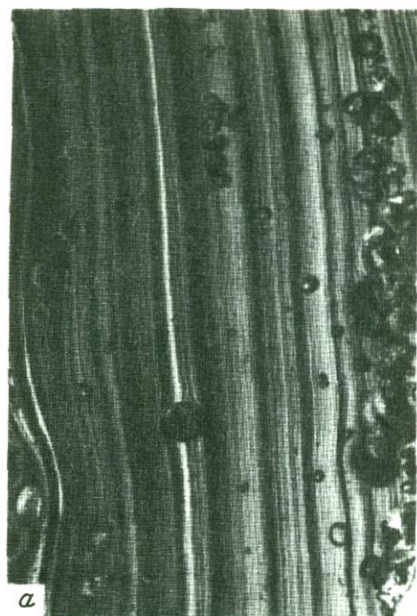
1 - внешняя зона сферолита; 2 - внутренняя зона сферолита

ставляет одноцентровый сферолит, состоящий из хорошо индивидуализированных волокон. Промежуточная зона представляет собой многоцентровый сферолитовый агрегат; внешняя зона состоит из слабо индивидуализированных волокон минерального вещества.

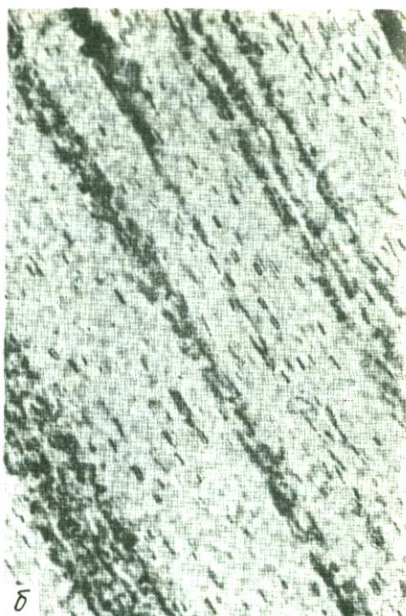
Зональность, возникшая в процессе перекристаллизации сферолитов под действием флюида, показана на фиг. 7, б и 8, в. Внутренняя зона сферолита (светлое) состоит из сферических обособлений кристобалита, которые пронизаны хорошо образованными иглами кали-натрового полевого шпата.

Нами исследовался минеральный состав внутренней (первичной) и внешней (перекристаллизованной) зон сферолита (табл. 5). Судя

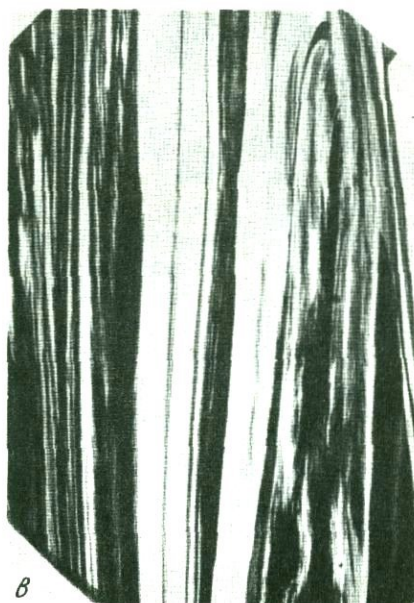
жуточная имеет вид тонкой просечки гематита, обр. 18, Закарпатье, при одном никеле, увел. 70; в - зональный сферолит, видна внутренняя зона крупнозернистого строения, обр. 16б, гора Кечалдаг, при одном никеле увел. 70; г - зональный сферолит, кристалличность вещества его зон уменьшается от центра к периферии, обр. Мд-600, Венгрия, при одном никеле, увел. 70



*a*



*б*



*в*



*г*

Фиг. 9. Разновидности полосчатых обсидианов

*a* – полосчатость обусловлена линейным распределением включений рудного вещества и пузырьков, полированная пластинка, увел. 4;  
*б* – видна линейная ориентировка микролитов, обр. 38, гора Гядис,

по рентгенограмме, их составы близки, однако наблюдаются и различия. Во внешней зоне, вероятно, больше кристобалита, нежели санидина, линии которого проявились на рентгенограмме весьма слабо.

Кристобалит имеет вид сферических агрегатов. В некоторых случаях внешняя зона представлена гранофировой разновидностью.

Для обычных сферолитов характерно радиально-лучистое строение (в скрещенных николях наблюдается крест). Однако встречаются сферолиты, которые в скрещенных николях обнаруживают участковое блоковое погасание. Сферолиты этого типа имеют кварцево-полевошпатовый состав. Наибольшим распространением они пользуются в относительно древних комплексах (Mz - Pz). Вероятно, образование блоковой структуры связано с параморфным переходом кристобалит-кварц.

Вулканическое стекло. Существующие в природе разновидности вулканических стекол различаются по содержанию воды и структурно-текстурным особенностям. Основным классификационным признаком является содержание  $H_2O$ . В 30-е годы этот признак рассматривался как главный А. Джохансеном (Johansen, 1932) и впоследствии А.Н. Заварицким (1954).

В зависимости от содержания воды и структурных особенностей вулканические стекла делятся на три основные разновидности: обсидиан, перлит и пехштейн. Между названными видами существуют и переходные разновидности.

Обсидиан - неизмененное вулканическое стекло, содержащее не более 1 вес.% воды (Петров, Наседкин; 1961). В отличие от перлита он характеризуется прозрачностью и высокой твердостью (5-7 по Моосу). Скорость распространения упругих волн в обсидиане 5600-5900 м/сек. Коэффициент Пуассона 7-8. Характерен показатель преломления 1,482-1,493. Обсидиан, как правило, изотропен и только в слабо гидратированных разновидностях появляется слабое двупреломление.

Среди обсидианов могут быть выделены массивные брекчиевидные и полосчатые разновидности (фиг. 9). Особенно большое разнообразие характерно для полосчатых обсидианов. Встречаются обсидианы с четкой прямолинейной полосчатостью. Под микроскопом видно, что эта полосчатость фиксируется линейным расположением газовых пузырьков (фиг. 9,а) или минеральных включений; мелкие кристаллики или дендриты рудного минерала, кристаллики пироксена (фиг. 9,б, в). Иногда полосчатость определяется системой параллельных плоскостей, вдоль которых происходила кристаллизация руд-

---

←  
Арм. ССР, при одном никеле, увел. 70; в - обсидиан пестрой окраски, темное - полосы красновато-бурого цвета, полированная пластинка, увел. 2; г - вдоль параллельных плоскостей течения наблюдается кристаллизация дендритов рудного минерала; полиров. пластинка, натур. вел.

ного вещества или железистых силикатов типа амфибола. Известны случаи линейного распределения шелевидных трещин, на стенках которых обычно располагаются мельчайшие кристаллики гематита.

Наибольшим распространением пользуются обсидианы темно-серой, красновато-бурой и серебристой окраски. Реже встречаются полупрозрачные разновидности; макроскопически они напоминают раухтопаз. Для некоторых разновидностей характерна молочно-белая или черная окраска.

Темно-серая и черная окраска может быть вызвана как наличием точечных включений рудного вещества, так и дефектов структуры стекла. Красновато-бурая окраска связана с присутствием включений окислов и гидроокислов Fe, серебристая — эффектом рассеивания света на сферической поверхности мельчайших газовых пузырьков (Наседкин, 1973).

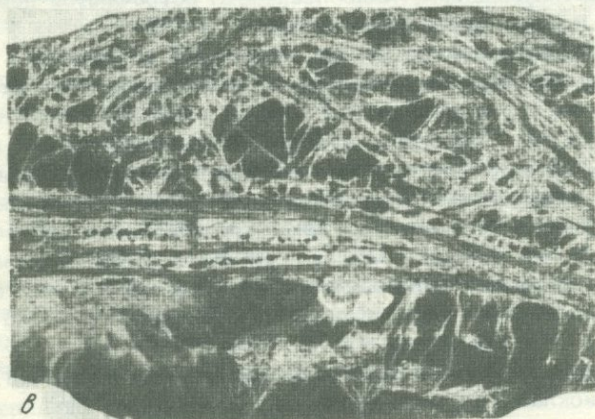
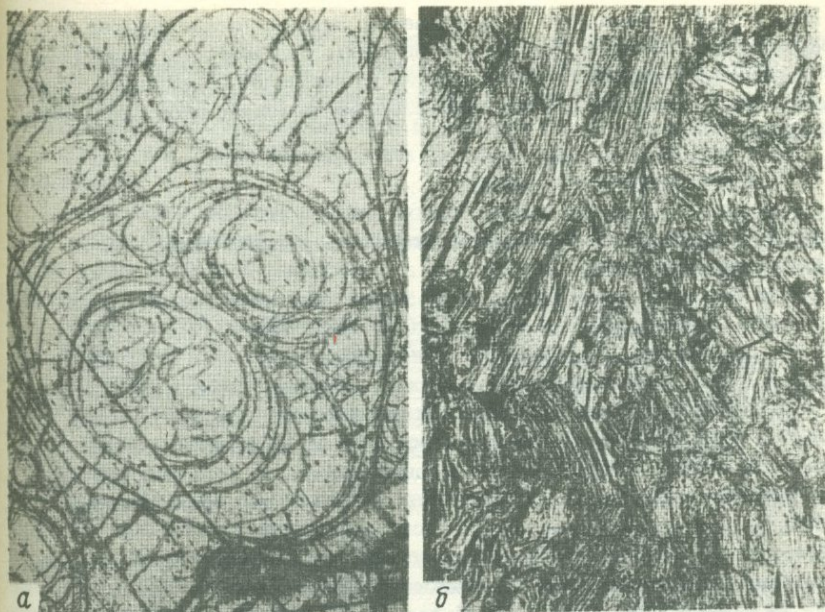
Обсидиан часто содержит одиночные сферолиты или агрегаты сферолитов и волокнистых (фибrolитовых) образований. Разновидности, переходные между обсидианом и фибrolитом или сферолитовой породой, могут быть названы сферолитовым или фибrolитовым обсидианом.

Перлит. Первоначально перлитом называли вулканическое стекло с характерной концентрической отдельностью. При ударе такая порода раскалывается на блестящие и иногда иризирующие шарики, похожие на жемчуг (перлы) (Розенбуш, 1934). Однако после того, как было установлено, что перлитовая структура присутствует в стеклах, содержащих более 1-2 % воды (Ross, Smith, 1955; Наседкин, Петров, 1962), перлитом стали называть стекло с относительно высоким содержанием воды (1-10%) независимо от того, присутствует в нем перлитовая отдельность или отсутствует. Наиболее широко распространены разновидности перлита, содержащие 2,5-6%  $H_2O$ . Неизменные перлиты с более высоким содержанием воды встречаются редко. Показатель преломления перлитового стекла 1,495-1,508 возрастает с увеличением содержания  $H_2O$ . Окраска перлитов черная, зеленая, красновато-бурая, белая.

По текстурным особенностям перлиты делятся на массивные, полосчатые, брекчиевидные и пемзовидные (фиг. 10, а, б). Последнюю разновидность иногда называют литоидной пемзой. В отличие от обсидиана перлит обычно обладает меньшей механической прочностью: он хрупок, трещиноват; коэффициент Пуассона 3,8-5,1. Скорости упругих волн более низкие.

Встречаются разновидности, в которых вода распределена неравномерно (Мухор-Тала, Холинское месторождение, Восточное Забайкалье; Палказа, ВНР).

Обсидиано-перлит. Макроскопически обсидиано-перлит напоминает брекчию. Он состоит из шариков или угловатых обособлений обсидиана, погруженных в перлитовое стекло. Последнее обычно трещиновато. В некоторых случаях перлит образуется по трещинкам (фиг. 10, в).



Фиг 10. Разновидности перлита

а - полосчатый перлит, обр. 20-59, Мухор-Тала, Вост. Забайкалье, при одном никеле, увел. 70; б - пемзовидный перлит, обр. 21, Артени, Арм. ССР, при одном никеле, увел. 70; в - обсидиано-перлитовая порода, обсидиан - темное, перлит локализуется вдоль трещин, обр. 41, Артени, Арм. ССР, полир. штуф, натур. вел.

Пехштейн. Пехштейном называется вулканическое стекло с характерным смоляным блеском и высоким содержанием воды (6–10%). Между перлитом и пехштейном существуют переходные разновидности. Пехштейн обычно имеет более высокую прочность, нежели перлит.

### Пирокластические породы

В группу пирокластических пород включены рыхлые породы и их плотные аналоги – туфы.

Среди рыхлых пирокластов по размеру обломков выделяются следующие разновидности: пепел (< 0,1 мм), песок (0,1–5 мм), лапилли (5–50 мм), бомбы (50–200 мм) и глыбы (> 200 мм). Фазовый состав обломков может быть различен: стекло, кристаллы, кристаллические породы. Витрокластические породы состоят из обломков стекла, кристаллокластические – из обломков кристаллов, литокластические – из обломков горных пород. В большинстве случаев рыхлые пирокласты состоят из смеси всех трех разновидностей.

Витрокластические породы, в свою очередь, делятся на пемзовые, обсидиановые и перлитовые. Пемзовый пепел и песок в промышленности называют пумицитом. Наиболее часто встречаются пемзовые, пумицитовые и перлитовые пирокласты.

Пемза. Пемза – рыхлая порода, состоящая из обломков пористого стекла с объемным весом меньше 1. В зависимости от размера и строения пор выделяются пемзы волокнистой, ячеистой и пузыристой текстур. Структура может быть мелко-, средне и крупнопористая. Стекло пемзы обычно содержит некоторое количество воды. Цвет в зависимости от содержания и валентности железа меняется от белого до желтого и даже бурого. Удельный вес 2,2–2,3. Объемный вес 0,3–0,9. Общая пористость 60–80%. Перегородки между порами представляют собой тонкие (0,1–0,001 мм) пластинки стекла с острыми режущими краями. Твердость 5–6,5 по Моосу.

В пемзе кроме стекла обычно присутствуют вкрапленники пироксена, плагиоклаза, рудного минерала. Содержание вкрапленников может составлять 2–3 – 15–20 объемн.%. Присутствие вкрапленников – нежелательная примесь в абразивных сортах пемзы. В промышленности в зависимости от крупности обломков выделяют кусковую пемзу (более 3 см), пемзовый “орешек” 1–3 см и пемзовый песок (1 см и менее).

Пумицит. Размер частиц колеблется от десятых и сотых долей миллиметра до 1–5 мм. Объемный вес 0,3–1,1 г/см<sup>3</sup>. Общая пористость 30–60%. Открытые поры составляют до 30–35% от объема всех пор. В виде примеси могут присутствовать зерна кварца, биотита и полевых шпатов.

Перлитовые пирокласты. Наиболее часто встречаются перлитовые пески. Частицы размером до 5 мм имеют неправильную

форму. В виде примеси может присутствовать теригенный материал (например, перлитовый песок района Уптар, Магаданская обл.).

Плотные пирокластические породы. К плотным пирокластам относятся породы, образовавшиеся в результате литофикации в холодном состоянии, гидротермального преобразования обломков и их сваривания.

Литофикации обычно подвергаются пески, пепел, крупные обломки, выпавшие в холодном состоянии. Процессы литофикации включают разложение стекла и минералов в результате выветривания и гидратации.

Уплотнение и литофикация обломков также могут происходить под действием низкотемпературных гидротермальных растворов.

Свариванию подвергаются вулканопластические частицы, которые после выпадения на местности сохраняют высокую температуру.

Этот процесс возможен только при особом извержении типа палящей тучи.

Таким образом все плотные пирокласты можно разделить на туфы литофикации, гидротермального изменения и сваривания.

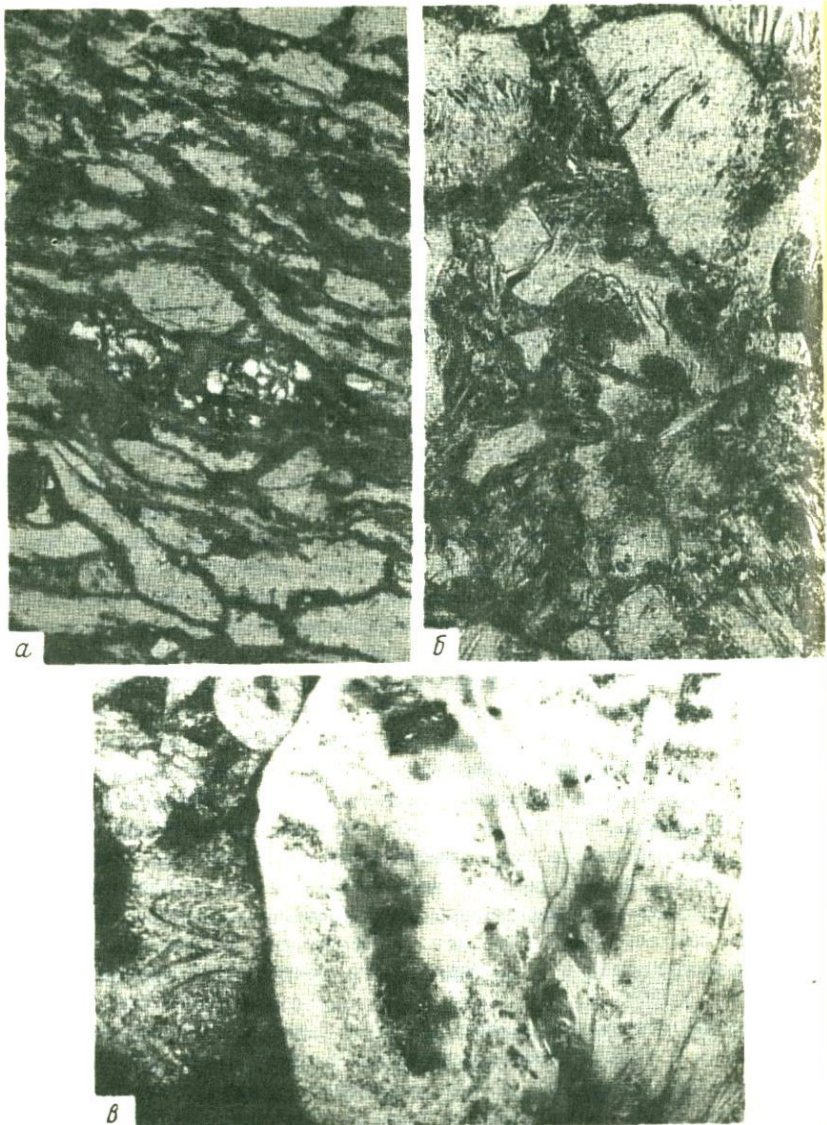
Туфы с цементом литофикации. Эта разновидность пирокластической породы состоит из обломков различной крупности и глинистокремнеземистого цемента. Кремнезем обычно представлен опалом или кристобалитом. Тонкообломочный туф имеет яшмовидное строение. Содержание  $\text{SiO}_2$  в нем иногда достигает 80%. По степени литофикации выделяются разновидности слабо-, средне-, и сильно литофицированные (фиг. 11, а, б).

Туфы с цементом гидротермального изменения. Как и в предыдущем случае, туфы состоят из относительно крупнообломочного материала и продуктов изменения тонкообломочной цементирующей массы. В зависимости от состава преобладающих гидротермальных минералов выделяются туфы с каолинитовым, монтмориллонитовым, цеолит-монтмориллонитовым и халцедоновым цементом. В некоторых туфах весьма широко распространены цеолиты, главным образом клиноптилолит. В Восточных Родопах были отмечены разновидности туфов, содержащие до 80-90% клиноптилолита (Alexiev, 1968).

Встречаются также разновидности с цементом морденит-кристобалитового и кристобалит-адуляритового состава (фиг. 11, в).

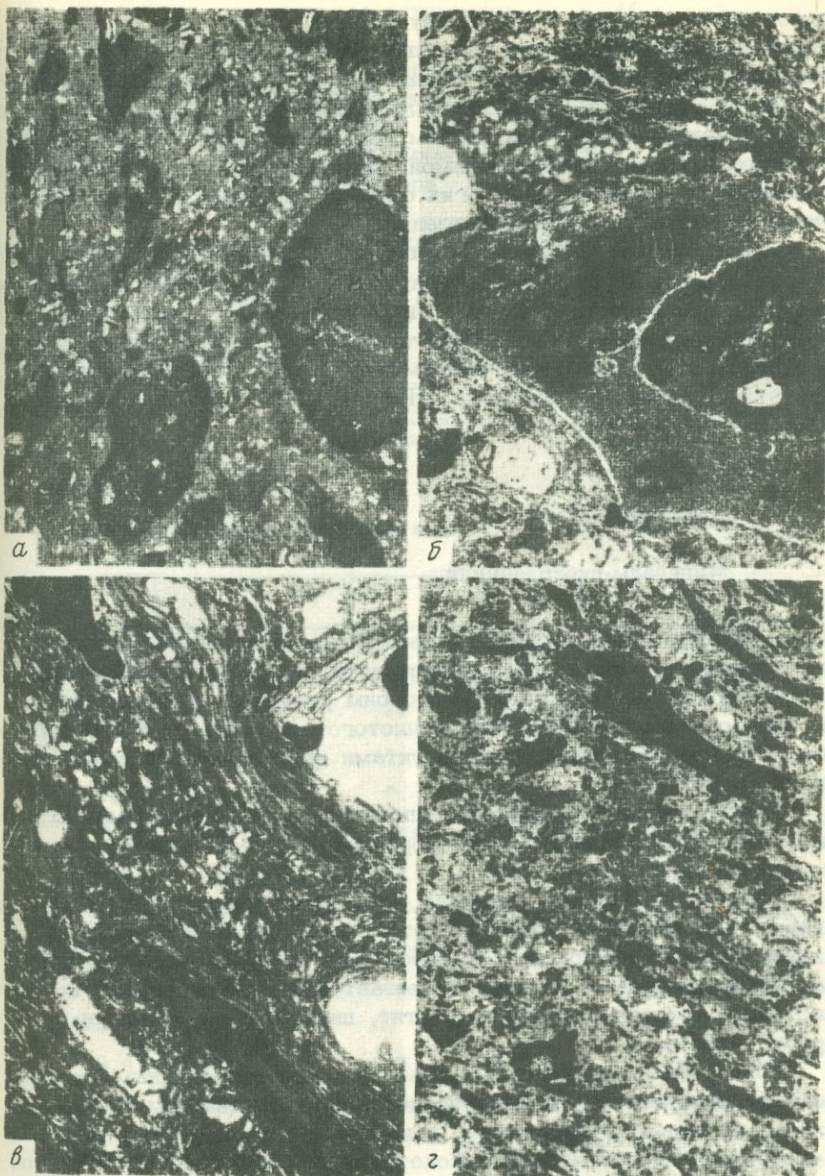
Туфы сваривания. Среди сваренных туфов можно выделить собственно туфы, лавоподобные туфы и туфолавы. Между сваренными туфами и туфолавами существует целый ряд переходных разновидностей. Различные стадии сваривания туфа и превращения его в лавоподобную породу показаны на фиг. 12.

Собственно сваренный туф состоит из остроугольных обломков весьма неправильной формы. В обломках пемзовидного стекла и пемзы поры обычно не сплюснены. Вторичные минералы отсутствуют. Признаки спекания наблюдаются только по краям обломков (фиг. 12, а). При более интенсивном сваривании обломки имеют следы



Фиг. 11. Разновидности туфа

а, б – туф с цементом литификации: а – обр. 60, гора Пеликан, Закарпатье, б – обр. 539, то же; в – туф с цементом гидротермального изменения, крупные обломки представлены морденитом, адуляром и кристобалитом, в основной массе – монтмориллонит и морденит, увел. 2



Фиг. 12. Сваренный туф

а - слабо сваренный туф, обр. 4, Арм. ССР, полир. пластинка натур. вел.; б - сваренный туф, мелкие обломки сварены в плотную массу, обр. 2, г. Арагец, Арм. ССР, увел. 70; в - сильно сваренный туф, обломки изогнуты, при одном никеле, увел. 70; г - то же, полир. пластинка, натур. вел.

пластичной деформации: они изогнуты, поры слегка сплюснены, по краям некоторых обломков наблюдается кристаллизация (фиг. 12, б). Следующая стадия сваривания характеризуется интенсивным сдавливанием обломков, поры, как правило, сплюснены, появляются признаки течения (фиг. 12, в). При полном сваривании первично обломочная текстура становится неразличимой. В породе отчетливо проявляется флюидальное течение. Во многих случаях появляются признаки вторичного вскипания и кристаллизации.

К характерным минералам относятся кали-натровый полевой шпат и кристобалит. В пустотах образуется слюда и амфибол. Две последние разновидности даже под микроскопом почти неотличимы от обычных эффузивных пород. Некоторые исследователи относят их к разновидностям, промежуточным между лавой и туфом, отсюда и название – туфолава (Залесский, Петров, 1931; Белянкин, Петров, 1949).

## ФАЗОВЫЙ СОСТАВ

### Минералы-вкрапленники

Как уже отмечалось, включения кристаллов могут быть отнесены к двум типам: вкрапленники и ксенокристаллы. Вкрапленниками мы называем крупные кристаллы, по своим размерам выделяющиеся на фоне основной массы тонкозернистого или микролитового строения. Вкрапленники являются продуктами кристаллизации вмещающей их застывшей лавы.

Ксенокристаллы – продукты неполного растворения в магме или лаве обломков кристаллических пород различного состава и происхождения.

Среди вкрапленников отмечены следующие минералы: плагиоклаз, кварц, кали-натровый полевой шпат, оливин, ромбический и моноклинный пироксены, биотит, амфибол, окислы Fe и Ti. Количество названных минералов обычно превышает 1%. В аксессуарных количествах встречаются чевкинит, ортит, циркон, сфен, пироклор и другие минералы.

Кварц. Кварц относится к довольно распространенным включениям. Вкрапленники обычно представлены  $\beta$ -кварцем. В одном случае он является первичным, в другом – это псевдоморфозы по  $\alpha$ -кварцу. О первоначально высокотемпературной природе  $\beta$ -кварца можно судить по габитусу кристалла. Иногда встречаются морионоподобные вкрапленники кварца.

Плагиоклаз. Среди вкрапленников плагиоклаз – один из наиболее распространенных минералов. Его содержание в породе может достигать 1–10%. Кристаллы обычно имеют правильную призматическую форму и зональное строение. Состав изученных нами плагиоклазов представлен в табл. 6. На фиг. 13 в координатах

Фиг. 13. Состав плагиоклазов-вкрапленников из липаритов

1 - обр. 416, гора Пеликан, Закарпатье;  
 2 - обр. 21-Пл, северо-восточный склон Алнея, Камчатка; 3 - обр. 1-Пл, гора Палхаза, Венгрия; 4 - обр. 1564-Пл, Семей-Тау, Каз.ССР; 5 - обр. 32 Бл-4, гора Берглю, Арм.ССР; 7 - обр. Пз-2Пл, село Пемзашен, Арм.ССР; 8 - то же; 9 - 14 - Исландия, Samichael, 1963; 15 - 17 - Новая Зеландия, Ewart, 1963. Светлые кружочки - данные автора, черные - других авторов

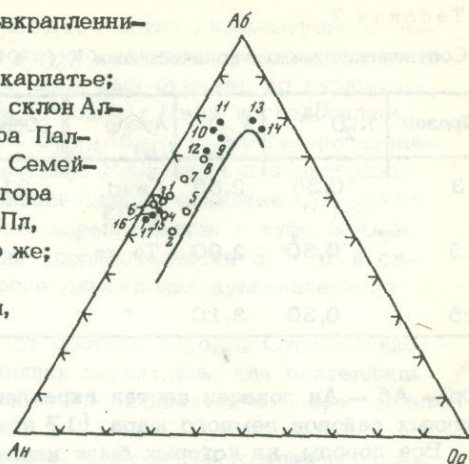


Таблица 6

Химический состав плагиоклазов, в вес. %

Компонент	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO <sub>2</sub>	58,42	Не опр.	Не опр.	Не опр.	58,73	61,10	Не опр.	Не опр.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25,37	То же	То же	То же	24,81	25,3	То же	То же
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,21	"	"	"	Не обн.	Не обн.	"	"
FeO	0,11	"	"	"	То же	То же	"	"
MgO	0,62	"	"	"	0,66	"	"	"
CaO	7,41	7,99	8,22	6,79	7,76	7,10	8,38	8,78
Na <sub>2</sub> O	6,42	6,49	6,12	5,74	5,82	7,53	6,20	6,31
K <sub>2</sub> O	0,40	0,88	0,62	1,54	0,83	0,86	0,79	0,83
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	Не обн.	Не опр.	Не обн.	Не опр.	Не обн.	Не обн.	Не опр.	Не опр.
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	0,56	То же	То же	То же	0,66	То же	То же	То же
Сумма	99,59	-	-	-	99,27	101,79	-	-
Or	2,4	9,8	3,6	9,5	5,2	5,1	4,9	4,8
Ab	59,8	55,0	58,6	49,6	54,4	62,3	54,4	53,7
An	37,8	35,2	37,8	40,9	40,4	32,6	40,7	41,5

1 - обр. 416-Пл, Пеликан, Закарпатская обл.; 2 - обр. 32Бл-4, дацит, район пос. Иринд, Арм. ССР; 3 - обр. 1-Пл, гялолипарит, пос. Палхаза, Венгерская Нар. Респ.; 4 - обр. 21-Пл, гялолипарит, район г. Алней, Камчатская обл.; 5 - обр. 1564-Пл, гялолипарит, г. Архарлы, Казахская ССР; 6 - обр. Пз-2Пл, пемза дацитового состава; 7 - обр. 2Бл-Пл, г. Берглю, Арм. ССР; 8 - обр. 1Бл-Пл, пемза дацитового состава, там же

Таблица 7

Соотношение между количествами  $K_2O$  в плагиоклазе (Пл) и породе (Пр)

Образец	$K_2O^{Пл}$	$K_2O^{Пр}$	Автор	Образец	$K_2O^{Пл}$	$K_2O^{Пр}$	Автор
3	0,35	2,85	Ewart, 1963	21	1,54	4,30	В.В.На- седкин
15	0,30	2,90	То же	4	0,25	Не опр.	Дир и др., 1966
25	0,30	3,10	"				

Ор - Аб - Ан показан состав вкрапленников плагиоклаза из различных районов земного шара (17 анализов).

Все породы, из которых были извлечены вкрапленники, содержат примерно одинаковое количество  $SiO_2$ . Наиболее основной плагиоклаз из этой серии содержит до 50% Ан молекулы. Для большинства плагиоклазов характерен состав  $An_{35-40}$ . Более кислые плагиоклазы встречаются значительно реже. Плагиоклаз эффузивных пород характеризуется весьма высоким содержанием  $K_2O$ . Интересно, что содержание  $K_2O$  во вкрапленниках значительно выше, нежели в плагиоклазах таких полнокристаллических пород, как гранит и гранодиорит и зависит от количества  $K_2O$  в породе (табл. 7).

Общее содержание  $K_2O$  в пересчете на ортоклаз обычно не превышает 10%. По-видимому можно считать, что повышение температуры способствует повышению растворимости  $K_2O$  в системе  $CaAl_2Si_2O_7-KAlSi_3O_8$ . Ядро в зональных плагиоклазах имеет более основной состав, нежели периферия.

В центральной Исландии были обнаружены вкрапленники высокотемпературного плагиоклаза, состоящие из трех зон: ядро имеет олигоклаз-андезиновый состав ( $Or_4 Ab_{66} An_{30}$ ), промежуточная зона  $Or_9 Ab_{74} An_{17}$  и краевая -  $Or_{18} Ab_{75} An_7$  (Wenk a. oth., 1972).

Принято считать, что плагиоклазы эффузивных пород имеют неупорядоченную структуру, что проявляется в расположении атомов Al и Si

О.Н.Волынец (1971) показал, что среди вкрапленников кислых эффузивов встречаются индивиды как с высокотемпературной оптикой (упорядоченность 0,00, по А.С.Марфунину), так и с промежуточной оптикой (степень упорядоченности 0,20-0,50). Характерно, что структура в ядре зерна всегда более упорядочена по сравнению со структурой с периферии.

Нами совместно с Б.Дороговиным (МГУ) изучались температуры гомогенизации включений стекла в плагиоклазе. Было установлено, что гомогенизация включений стекла в плагиоклазе происходит в температурном интервале от 956 до 1030°.

Кали-натровый полевой шпат. Состав кали-натрового полевого шпата колеблется от существенно калиевой разновидности до анортоклаза. Калиевый полевой шпат был отмечен во вкрапленниках калиевых липаритов Шимода (Япония). Нами исследовались вкрапленники состава  $Or_{52}An_{48} - Or_{34}Ab_{66}$ . Существенно калиевые вкрапленники относятся к санидину. Р. Скоттом с соавторами (Scott a. oth., 1971) описана разновидность санидина  $Or_{73}(Ab + An)_{27}$ . Санидины залегают в виде вкрапленников в туфе 300-м мощности. Характерно, что степень упорядоченности Si - Al в санидине может изменяться в процессе охлаждения вулканического тела.

Состав вкрапленников зависит от состава породы. Существенно натровые анортоклазовые вкрапленники характерны для пантеллерита. Содержание CaO в полевом шпате увеличивается с возрастанием  $Na_2O$ . В анортоклазе оно достигает 2-3,7%.

В литературе неоднократно описаны железистые калиевые полевые шпаты с о-ва Мадагаскар. Содержание  $Fe_2O_3$  может достигать 3% (Дир и др., 1966).

Распределение альбита в сосуществующем щелочном полевом шпате зависит от температуры и давления. Многими исследователями это соотношение используется для определения температуры образования полевых шпатов.

Биотит. Биотит - один из наиболее распространенных вкрапленников. В большинстве случаев он образует правильные кристаллы. Размер вкрапленников колеблется от 0,1 до 5-6 мм.

Ниже приводятся химические составы изученных нами биотитов (табл. 8). Для анализа были взяты биотиты, в которых отсутствуют включения рудной фазы и опалитовая каемка. В срезах, перпендикулярных Z, биотит не прозрачен, в плоскости || наблюдается резкий плеохроизм.

Для большинства биотитов из липаритов характерно высокое содержание  $Fe^{3+}$  относительно низкое -  $Al^{3+}$ . В некоторых разновидностях наблюдается повышенное содержание Ti.

Расчет формулы биотита производился на 24 атома O. Величина  $Z = 8$ ,  $Y = 4-6$  и  $X = 1,5-3$ .

Характерно, что биотиты гранитов, как правило, имеют высокое содержание FeO и относительно низкое - MgO (Тарарин, 1971). Биотит гиалолипаритов, вероятно, относится к более высокотемпературным разновидностям. Кристаллизация вкрапленников происходила в условиях более высокого парциального давления кислорода.

Содержание Ti в биотитах варьирует довольно широко. Ti в пределах кристалла обычно распределен неравномерно. Центральные части в большинстве случаев несколько обогащены Ti по сравнению с периферией (Carmichael, 1967).

Парагенезис биотита с окислами Ti и Fe может использоваться для оценки температуры минералообразования и парциального давления кислорода. Ассоциация биотит - окислы Fe, Ti устойчивы в интервале температур 800-1000° и летучести кислорода 12-10.

Таблица 8

Химический состав биотита, в вес. %

Компо- нент	1	2	3	4	5
SiO <sub>2</sub>	37,30	36,46	36,20	35,60	33,44
TiO <sub>2</sub>	6,14	3,18	3,79	2,46	3,40
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,72	14,53	16,00	17,89	19,57
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,80	8,90	10,67	0,75	2,14
FeO	12,12	8,62	5,73	23,59	22,68
MnO	0,46	-	0,30	0,57	-
MgO	12,49	15,47	14,00	5,70	6,24
CaO	не обн.	2,05	1,10	0,70	0,12
Na <sub>2</sub> O	0,78	-	0,74	0,18	0,60
K <sub>2</sub> O	7,31	8,39	7,94	8,88	6,85
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	4,73	1,45	2,89	3,48	4,04
F=O	0,46	0,58	0,68	-	-
Сумма	99,31	99,63	100,04	99,80	99,08
Si	5,4	5,48	5,1	4,96	5,16
Al	2,2	2,56	2,51	2,96	2,84
Ti	0,4	-	0,39	0,08	-
Ti	0,26	0,36	-	0,23	0,40
Fe <sup>3+</sup>	0,52	1,01	1,85	0,08	0,24
Fe <sup>2+</sup>	1,46	1,08	0,64	2,74	2,92
Mn	0,06	-	0,03	0,06	-
Mg	2,70	3,46	3,01	1,18	1,43
Ca	-	0,32	0,16	1,09	0,02
Na	0,23	-	0,18	0,05	0,20
K	1,38	1,60	1,36	1,58	1,35
OH	1,5	1,50	3,00	3,34	4,10
F	0,5	0,6	0,34	-	-

1 - обр. 1564, биотит из стекловатой породы района Архарлы, Казахская ССР; 2 - обр. 431 - биотит из стекловатого трахиандезита, Восточная Сибирь; 3 - обр. 21 - биотит из обсидиана района горы Алней, Камчатская обл.; 4 - биотит из гранита Успенского массива, по Тарарину, 1971; 5 - биотит из плагиоапхита р. Кагнисин, по Тарарину, 1971.

Амфибол. В эффузивных породах довольно часто встречаются крупные хорошо образованные кристаллы амфибола. Для эффузивов нормальной щелочности характерны существенно Са разновидности амфиболов (табл. 9).

В породах с повышенной щелочностью обычно присутствует щелочной амфибол типа энigmatита и арфедсонита. Для амфиболов эффузивных пород (обр. 1) характерно относительно высокое содержание  $Fe_2O_3$  по отношению к гранитам. Первые также отличаются относительно высоким содержанием  $MgO$ . Соответственно амфиболы из гранитов всегда более кальциевые. Высокое содержание  $Mg$ , вероятно, свидетельствует об относительно высокотемпературной кристаллизации.

В одних случаях амфиболы кристаллизуются ранее полевых шпатов, в других — поздней.

Ромбический пироксен — сравнительно распространенный вкрапленник кислых эффузивов. Однако, как правило, он присутствует

Таблица 9

Химические составы амфиболов кислых пород, в вес. %

Компонент	1	2	3
$SiO_2$	43,30	44,18	44,29
$TiO_2$	1,80	1,42	1,42
$Al_2O_3$	9,00	10,30	9,46
$Fe_2O_3$	9,08	4,14	3,90
$FeO$	8,00	13,59	13,87
$MnO$	0,63	0,36	0,38
$MgO$	13,63	10,25	10,70
$CaO$	9,80	11,63	11,42
$Na_2O$	1,14	1,18	1,01
$K_2O$	1,14	0,82	0,95
$H_2O^+$	1,95	1,74	1,67
$H_2O^-$	Не обн.	0,07	0,25
Cl	То же	0,09	0,09
F	Не опр.	0,08	0,10
$O - F, Cl^-$	-	0,05	0,06
Сумма	99,47	99,80	99,45

1 — амфибол из гялолипарита, г. Алней, Камчатская обл., аналитик Н.И. Степанова; 2-3 — амфибол из батолита Сан Андреас (Dodge, Ross, 1971).

в небольших количествах, не более 1–3%. Вкрапленники гиперстена отмечены в липаритах Рокосово, Закарпатье (Наседкин, 1963), в районе Таупо, Новая Зеландия (Ewart, 1963), в кислых эффузивах Шотландии (Emelius a. oth., 1971) и Исландии (Carmichael, 1960). Нами исследовались ромбические пироксены района Палхазы, Венгерская Нар. Респ. и из дацитов района Иринд (Арм. ССР).

В табл. 10 образцы расположены в следующей последовательности: обр. 1,2 соответствуют андезито–дациту, обр. 3 – дациту и 4 – липариту. В зависимости от состава породы меняются и составы пироксенов.

Наибольшей железистостью обладает пироксен из липарита, он относится к эвлиту ( $FeO + Fe_2O_3 = 39,52$ ), несколько меньшая железистость характерна для дацита ( $Fe + Fe_2O_3 = 24,04$ ). Этот пироксен соответствует железистому гиперстену. Пироксен андезито–дацитов представлен гиперстеном ( $FeO + Fe_2O_3 = 17,02–18,3\%$ ).

Прямо противоположная закономерность характерна для Mg. Пироксены кислых пород обладают несколько меньшим содержанием CaO по сравнению с основными. Для некоторых пород наблюдается ассоциация пироксена с рудным: магнетитом и титаномagnetитом.

Моноклинный пироксен. Моноклинные пироксены встречаются в кислых эффузивах несколько реже, нежели ромбические. Иногда с последним они образуют парагенетические ассоциации.

Как правило они относятся к кальцевым разновидностям (CaO 18–20%). Характерно, что содержание CaO мало зависит от состава породы (табл. 11). Как и в ромбическом пироксене содержание железа возрастает с увеличением кислотности породы.

С увеличением щелочности породы пироксены становятся более щелочными, переходя в эгирин–авгитовые разновидности.

К.Эмельсом с соавторами (Emelius a.o., 1971) в вулканических породах Шотландии были обнаружены липариты с железистым пижонитом. Содержание FeO в пижоните достигает 31–36%,  $Fe_2O_3$  отсутствует. По мнению этого автора, кристаллизация богатого железом пироксена свидетельствует о высокой активности  $SiO_2$  и низкой фугитивности  $O_2$ .

Для моноклильных пироксенов характерно высокое содержание оксидов железа и кальция.

Оливин. В кислых породах оливин встречается сравнительно редко. Он обычно представлен кристаллами округлой формы. Размер кристаллов до 0,1–0,6 мм. Для оливина кислых пород характерно высокое содержание железа. Обычно это феррогортонолит.

В литературе оливин был отмечен в стекловатых породах на о-вах Исландия и Арран (Turel, 1928), в ганофирах Скай Сев. Англия (Anwer, 1955), в дацитах о-ва Кунашир, Курильские острова (Мархинин, 1957), в гиалолипаритах Закарпатья (Соболев и др., 1947) и Чукотского п-ва (Наседкин, 1963). Оливины Закарпатья и Чукотского п-ва относятся к феррогортонолиту ( $N_g = 1,833$ ;  $N_p = 1,783$ ). Содержание оливина в породе обычно не превышает десятых долей %.

Таблица 10

Химический состав ромбических пироксенов, вес. %

Компонент	1	2	3	4
SiO <sub>2</sub>	Не опр.	51,71	51,49	Не опр.
TiO <sub>2</sub>	То же	0,35	1,28	То же
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	"	2,38	1,89	"
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	39,59(общ.)	1,66	3,84	18,3(общ.)
FeO		24,04	13,18	
MnO	Не опр.	0,52	0,96	Не опр.
MgO	8,64	18,50	23,46	23,05
CaO	1,97	0,50	2,53	2,48
Na <sub>2</sub> O	Не опр.	0,18	0,26	Не опр.
K <sub>2</sub> O	То же	0,14	0,17	То же
H <sub>2</sub> O	"	0,32	0,38	"
Сумма	Не опр.	100,30	99,44	Не опр.

Количество ионов в пересчете на 6 (O)

Al	-	1,97	1,89	1,86	2,0	-
Ti	-		0,10	0,08		-
Fe <sup>3+</sup>	-		0,01	0,03		-
Fe <sup>2+</sup>	-		0,05	0,10		-
Fe <sup>2+</sup>	-	1,92	0,72	0,4	2,0	-
Mn	-		0,02	0,03		-
Mg	-		1,00	1,26		-
Ca	-		0,02	0,09		-
Na	-		0,01	0,02		-
K	-	0,1	0,01	-		
H <sup>2+</sup>	-	0,1	0,09	-		
Mg	21	55	68	57		
Fe <sub>общ</sub>	55	43	27	25		
Ca	36	9	45	45		
100Mg(Mg + Fe <sup>3+</sup> + Fe <sup>2+</sup> + Mn)		55	67			

1 - обр. 1-Пр, гиаллопарит, Палказа, Венгер. Нар. Респ., аналитик С.А.Горбачева, ИГЕМ АН СССР; 2 - обр. П-2, желтовато-коричневый пироксен из дацита района Палказы, Венгер. Нар. Респ., аналитик С.А.Горбачева; 3 - обр. 2 БЛ, светло-коричневый пироксен из пемзы андезитодацита горы Берглю, Арм. ССР, Ng = 1,707, Nr = 1,701, аналитики Р.Л.Телешова, Л.С.Абрамова; 4 - то же, аналитик А.С.Абрамова, ИГЕМ АН СССР

Таблица 11

Химический состав моноклинных пироксенов, вес. %

Компонент	1	2	3	4	5
SiO <sub>2</sub>	51,47	48,86	48,76	Не опр.	47,49
TiO <sub>2</sub>	0,66	0,54	0,47	То же	0,58
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,60	1,19	0,99	"	3,49
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,74	1,93	13,36	13,40 (общ.)	3,04
FeO	5,89	20,44	19,42	Не опр.	10,00
MnO	0,70	0,90	0,73	То же	Не опр.
MgO	15,33	7,05	5,93	14,05	13,29
CaO	19,87	18,09	19,47	19,20	20,80
Na <sub>2</sub> O	0,61	0,48	0,66	Не опр.	0,59
K <sub>2</sub> O	0,17	0,06	0,11	То же	
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	0,34	"	"	"	"
Сумма	99,38	99,54	99,90	-	99,28

1 - обр. 2Бл, пироксен темно-зеленой окраски из пемзы дацита г.Берглио, Арм. ССР, Ng = 1,711, Nr = 1,686; 2 - ферроавгит из гиалолипарита Бродик Скул, Арран, Ng = 1,724, Nr = 1,690; (Tugel, 1928); 3 - ферроавгит из дацитового перлита Бродик Скул, Арран, Camichael, 1960; 4 - обр., аналогичный 1; 5 - пироксен из стекловатого трахизандезита, Вост. Забайкалье.

Рудная фаза. В состав рудной фазы входят магнетит, ильменит, ульвошпинель, твердые растворы шпинели и магнезиоферрит. Наиболее распространенными минералами являются магнетит и ильменит. Обычно они образуют кристаллики размером до 0,1-0,5 мм.

Химический состав рудных фаз из дацитов западного и юго-западного склонов г.Арагац приведен в табл. 12.

Рентгенофазовый анализ обр. 32 (табл. 13) показал, что рудная фаза состоит из магнетита (дублет 2,99 и 2,55) и ильменита (сильная линия 2,79). Относительно высокое содержание Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и MgO можно объяснить присутствием шпинели в виде твердого раствора MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Расчет показал, что в первом образце (табл. 12) присутствует до 28% ильменита и около 50% магнетита, остальное приходится на шпинель и, возможно, магнезиоферрит.

Во втором образце ильменит и магнетит присутствуют примерно в равных количествах (35 и 36%, соответственно).

Таблица 12

Химический состав минералов рудной фракции, в вес. %

Компонент	1	2	3
SiO <sub>2</sub>	2,25	3,95	0,51
TiO <sub>2</sub>	11,31	14,87	13,09
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,15	4,18	6,56
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	53,85	41,69	45,30
FeO	24,12	28,89	29,92
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Не опр.	Не опр.	0,25
MnO	0,74	0,87	0,44
MgO	2,78	3,13	3,77
CaO	0,65	0,77	0,15
Na <sub>2</sub> O	0,14	0,28	Нет
K <sub>2</sub> O	0,15	0,26	"
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	Нет	Нет	"
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	0,37	0,66	"
Сумма	99,51	99,55	99,99

1 - рудная фаза из дацита г.Берглю, Арм. ССР, обр. 32-Мг; 2 - то же из дацитовой пемзы, Пемзашен, Арм. ССР, обр. ПЗ-2Мг. Аналитик Л.С.Абрамова; 3 - шпинельсодержащий титаномagnetит, вкрапленники в трахиандезите на о-вах Ики, Япония (Kenichiro, 1966).

Таблица 13

Рентгенограмма рудной фазы из стекловатого дацита (обр. 32)

2R=57,3 мм; Fe-излучение

J	d, Å	J	d, Å	J	d, Å
4	4,8875	10	2,5513	8	2,1242
2	3,6845	1	2,4623	4	1,7276
2	3,3327	1	2,3475	2	1,6595
8	2,9976	1	2,4375	6	1,6595
4	2,7977	1	2,2563	8	1,4951

## Фазы основной массы

Основная масса эффузивных пород состоит из минералов и стекла.

В липаритовом стекле кроме компонентов, образующих алюмосиликатный каркас, присутствуют так же и ОН-группировки ( $H_2O$ ,  $H_2O$ ,  $HO$ ). Поэтому проблема строения стекла включает два аспекта: первый – касается расположения тетраэдров  $Al$ ,  $SiO_4$  и их отношения к катионам ( $K$ ,  $Na$ ,  $Ca$ ,  $Mg$  и др.), второй – положения в структуре стекла ОН-группировок и их связи с алюмо-силикатной и катионной частью каркаса.

## Стекло

Строение стекла. Под строением стекла мы понимаем явления различного порядка. К явлениям первого порядка относится атомно-молекулярное строение стекла, а к явлениям второго и третьего порядка – агрегация молекул в комплексы или агрегационное строение стекла.

Атомномолекулярное строение. В настоящее время существует несколько гипотез о строении стекла. (Лебедев, 1940; Tamman, 1933; Эйтель, 1936; Zachariasen, 1932 и др.).

Однако научное значение сохранили только немногие из них: кристаллитная, беспорядочной сетки, коллоидная и кристаллитно-аперидичной сетки.

Кристаллитная теория рассматривает стекло как агрегат мельчайших кристаллов – кристаллитов, беспорядочно расположенных относительно друг друга.

Согласно теории беспорядочной сетки, стекло состоит из тех же структурных элементов, что и кристалл, но внутри них отсутствует симметрия и периодичность.

С точки зрения коллоидной теории стекло состоит из мицелл (молекулярные агрегаты) и интермицелярной жидкости (неукрупненные молекулярные группировки).

Гипотеза кристаллитно-аперидичной сетки объединяет две гипотезы: кристаллитную и беспорядочной сетки. В соответствии с этой гипотезой структура стекла состоит из двух элементов: кристаллитов – участков с периодичной структурой и участков межкристаллитного вещества, не обладающих правильной структурой.

Гипотеза кристаллитно-аперидичной сетки (Захариазена-Уоррена) в настоящее время пользуется наиболее широким признанием. В ее пользу свидетельствуют следующие аргументы. Зависимость структуры стекла от температуры, предшествующей стеклованию. На рентгенограммах, снятых через определенные температурные интервалы, видно, что по мере приближения к линии солидуса в стекле появляются все более упорядоченные структурные области.

В стеклообразном  $SiO_2$  установлено большинство структурных мотивов кристаллического кремнезема. Характерно, что до  $575^\circ$  устойчивы мотивы  $\beta$ -модификации кварца, выше  $575^\circ$  –  $\alpha$ -кварца и выше  $870^\circ$  – кристобалита (Лебедев, 1940).

Так как материалы, касающиеся сложных по составу алюмосиликатных стекол, весьма немногочислены, рассмотрим простые стекла и затем перейдем к сложным.

В липаритовом стекле содержание  $\text{SiO}_2$  достигает 70–75%. Расчетом может быть установлено, что количество свободного  $\text{SiO}_2$  не превышает 25–30%. Поэтому для нас большой интерес представляют сведения о строении стеклообразного  $\text{SiO}_2$ .

А.А.Лебедев (1926) показал, что в температурном интервале 500–600° наблюдается скачкообразное изменение показателя преломления кварцового стекла. По-видимому, это связано с переходом  $\beta$ -кварца в  $\alpha$ -кварц. Впоследствии было найдено, что показатель преломления кварцевого стекла скачкообразно меняется при температурах 85–120, 140–165 и 180–210°. Эти температурные интервалы соответствуют превращениям тридимита и кристобалита (Тудоровская, 1936).

Впоследствии Б.Уоренном (Warren, 1936, 1937) была получена кривая распределения электронной плотности. По этим данным были вычислены расстояния Si – O и O – O. Для  $\text{SiO}_2$  первый максимум на кривой соответствует 1,62 Å, что очень близко среднему расстоянию Si – O в силикатах. Второй максимум 2,65 Å соответствует расстоянию O – O.

На расстояния свыше 6 Å максимумы становятся размытыми. Характерно, что это расстояние соответствует взаимному расположению отдельных тетраэдров. На основании рассмотренных данных о плотностях распределения электронов был сделан вывод о наличии в стеклах, по аналогии с жидкостями, ближнего и отсутствия дальнего порядков.

Г.Хэгг (Hagg, 1935) показал, что характер радикалов кремнезема зависит от соотношения Si и O. Если величина отношения равна 0,25, то в стекле преобладают изолированные тетраэдры  $\text{SiO}_4$ , при меньшем содержании кислорода и сохранении четверной координации образуются сложные радикалы:  $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{-6}$ ,  $n(\text{SiO}_3)^{-2}$ . Последние могут образовывать цепочки в пироксенах и амфиболах.

В 20-ых годах интересные эксперименты были проведены А.Гриффитсом (Griffith, 1920). Этот исследователь путем быстрого вытягивания кварцевого стекла при высоких температурах получил стеклянные нити высокой прочности. А.Гриффитс предположил, что стекло состоит из цепочечных комплексов молекул. К аналогичным выводам пришли Ч. Зальманг и К. Штессер (Salmang, Stesser, 1930), которые установили, что кварцевое стекло тел трубчатой формы имеет большую плотность, нежели шарообразной. Вероятно благодаря ориентации на растяжение молекулярные агрегаты приобретают более тесную упаковку.

В.В.Гарасов (1945, 1947), анализируя данные о теплоемкости кварцевого стекла при низких температурах (до 120°), пришел к выводу о существовании в стекле "макромолекул" нитевидной

формы, в основе которых лежат цепочечные группировки кремнекислородных тетраэдров.

Н.А. Шишаков (1954) дал оригинальную трактовку дифракционным линиям, наблюдаемым на рентгенограммах кварцевого стекла. Согласно его представлениям, диффузные максимумы свидетельствуют о существовании в стекле мельчайших кристаллитов, имеющих кристобалитовую природу. Пространство между кристаллитами выполнено слоями и цепочками вещества с кристобалит-тримитовой структурой. О наличии слоев с данной структурой свидетельствуют тонкие линии на дифрактограммах.

В последние годы было предложено несколько методов определения структуры стекол: рассеивания лучей под большими углами и малоуглового рассеивания (Порай-Кошиц, Уоррен, 1971). Кривая межатомных расстояний низкотемпературного кристобалита оказалась весьма близкой к соответствующей кривой стеклообразного кремнезема. Точное совпадение наблюдается для двух первых максимумов в пределах  $7 \text{ \AA}$ . При  $r > 7 \text{ \AA}$  на кривой межатомных расстояний кристобалита отмечается целый ряд дополнительных максимумов, не обнаруженных на кривой кварцевого стекла. Это подтверждает ранее высказанные соображения о наличии в стеклах, в отличие от кристаллических тел, только ближнего порядка. На основании рентгенографических данных структура стеклообразного кремнезема может быть представлена в следующем виде. Все атомы Si тетраэдрически связаны с четырьмя атомами кислорода со средним расстоянием Si-O  $1,62 \text{ \AA}$ . Угол Si-O-Si при колебании от  $120^\circ$  до  $180^\circ$  имеет максимум при  $144^\circ$ . Широкий спектр колебаний угла связи является одним из основных различий стеклообразной и кристаллической форм кремнезема.

В отличие от стеклообразного  $\text{SiO}_2$  липаритовое вулканическое стекло содержит Al и катионы: K, Na, Ca.

А. Дитцель (Dietzel, 1948) считает, что при участии щелочей  $\text{Al}^{3+}$  может переходить из шестерной координации в четверную. При этом образуется тетраэдр  $\text{AlO}_4$ , входящий в кремнекислородный каркас стекла. Так как Al трехвалентен, а координационное число его по кислороду равно 4, то, следовательно, тетраэдр  $\text{AlO}_4$  имеет один лишний отрицательный заряд.

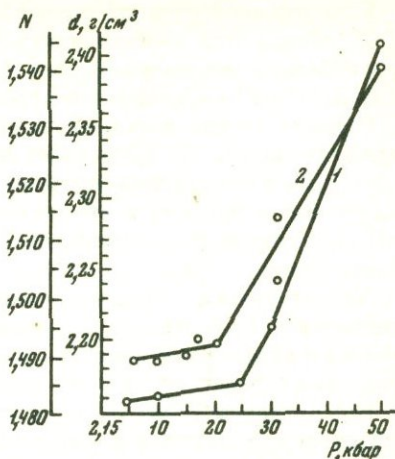
В соответствии с современными представлениями катионы размещаются в промежутках между алюмокремнекислородными тетраэдрами.

Каркас липаритового стекла также, по-видимому, состоит из алюмокремнекислородных тетраэдров и тетраэдров  $\text{SiO}_4$ . Нам удалось проследить изменение показателя преломления и удельного веса стекла при высоких давлениях.

Методика эксперимента детально описана на стр. 137. Для опытов было взято липаритовое стекло, содержащее до 3%  $\text{H}_2\text{O}$ . Эксперименты проводились в диапазоне давлений от 5 до 50 кбар. Температура в области ликвидуса составляла  $900\text{--}950^\circ$ . Результаты эксперимента показаны на фиг. 14.

Фиг. 14. Зависимость удельного веса (1) и показателя преломления (2) липаритового стекла от давления

$N$  – показатель преломления стекла,  $d$  – удельный вес;  $P$  – давление



На графике представлены две кривые: 1 – кривая зависимости удельного веса от давления и 2 – кривая зависимости показателя преломления от давления. Рассмотрим каждую из названных кривых.

Удельный вес (кривая 1) с возрастанием давления до 25 кбар изменяется плавно. При 25 кбар наблюдается резкое изменение удельного веса. Аналогичным образом ведет себя и кривая показателя преломления.

Перегиб на кривых удельного веса и показателя преломления совпадает с линией полиморфного перехода кварц – коэсит. Характерно, что при более низких давлениях (20–22 кбар) положение кривых не меняется, хотя в этом диапазоне давлений происходит распад альбита на кварц и жадеит.

Изменение  $d$  и  $N$  при  $P, T$ -условиях перехода кварца в коэсит свидетельствует об участии тетраэдров  $SiO_4$  в строении липаритового стекла.

Нами было проведено рентгеновское изучение нескольких образцов вулканического стекла. Для этой цели были взяты обсидиан (Фонтан–Джраберское месторождение) и пехштейн (Восточная Сибирь).

Обсидиан исследовался на дифрактометре до и после прокаливания при температурах: 700, 800, 900 и 1000°.

Дифрактограмма обсидиана до прокаливания имеет широкий диффузный максимум при 3,96 Å. После прокаливания при 700, 800 и 900° изменений на дифрактограмме не наблюдается. При 1000° появляются слабые линии кристобалита.

Рентгеновское исследование пехштейна дало несколько иную картину (Матигас и др., 1975). Съемка производилась в дебаевской камере диаметром 57,3 мм с Fe-антикатодом. Для исследования были взяты образцы естественного стекла, а также после прокаливания при 400, 500, 600, 700, 800 и 1000°.

Естественное стекло рентгеноаморфно, после прокаливания при  $400^{\circ}$  появляются слабые полосы кристобалита, после  $500^{\circ}$  полосы кристобалита усиливаются, при  $700^{\circ}$  кристобалит отчетлив, при  $800$  и  $1000^{\circ}$  он становится преобладающим.

Разница между двумя изученными образцами заключается в содержании воды. В обсидиане количество воды не превышает  $0,2$  вес.%, в пехштейне — достигает  $9\%$ . По-видимому, в данном случае гидратация и привела к образованию обособленных комплексов  $\text{SiO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , которые при нагревании кристаллизовались с образованием кристобалита.

Агрегатная (флуктуационная) структура стекла. Представления о существовании в стеклах крупных молекулярных группировок разделяются исследователями, развивающими идеи о коллоидном строении стекла.

Н.А.Шишаков (1954), исследуя продукты измельчения силикатных стекол, установил в них существование частиц или зерен размером от  $700$  до  $2600 \text{ \AA}$ . По его представлениям, эти частицы состоят из кремнекислородных слоев и представляют вторичную структуру стекла.

Изучая вулканическое стекло под микроскопом с разрешающей способностью  $50 \text{ \AA}$  (методику см. на стр. 5), мы также пришли к выводу о существовании в стекле крупных структурных элементов или флуктуаций (Наседкин, Фролова, 1975).

Для исследования были взяты два образца обсидиана: природный обсидиан (обр. 46), тот же образец после гидротермальной обработки (обр. 46а) и образец перлита.

Природный обсидиан (обр. 46) черной окраски имеет отчетливую макрополосчатость. Под микроскопом видно, что обсидиан состоит из полос двух типов: одни полосы светлые, представлены относительно однородным стеклом, другие — стеклом с включениями мельчайших кристалликов пироксена до  $5-10 \text{ мк}$ . Некоторые из кристаллов имеют вытянутую призматическую форму, другие — изометричную округлую. Толщина полос  $0,1-0,5 \text{ мм}$ .

Полосы, в стекле которых присутствуют кристаллы, в дальнейшем мы будем именовать полосами темной окраски, а полосы, не содержащие включений, — полосами светлой окраски. Показатель преломления светлых и темных полос в пределах точности определения ( $\pm 0,003$ ) постоянный, порядка  $1,493$ . Обсидиан содержит некоторое количество пор веретеновидной формы. Поры концентрируются главным образом в пределах полос, обогащенных кристаллической фазой.

Образец обсидиана (обр. 46, а), до опыта аналогичный образцу вышеописанной разновидности на  $24$  часа помещался в автоклав с  $0,01$  моль/л раствором  $\text{NaOH}$ . Температура во время опыта поддерживалась  $400^{\circ}$ , давление водяного пара  $500 \text{ атм}$ . Образец, извлеченный из автоклава, был подвергнут микроскопическому исследованию, которое показало, что темные полосы остались без изменений, в то время как в светлых появилось множество призматических кристалликов,

В процессе опыта стекло поглотило некоторое количество воды (около 1,5%).

При изучении перлита в качестве исходного образца был взят вспученный перлит фракции 0,01–0,1 мм. Препарат был подвергнут дроблению в ультразвуковой установке. Под микроскопом видно, что он состоит из остроугольных частиц гомогенного стекла с показателем преломления  $1,482 \pm 0,002$ . Кристаллические включения в стекле отсутствуют.

Реплика, снятая с образца естественного обсидиана, без травления имеет ровную поверхность. Информация, получаемая в данном случае, весьма невелика, поэтому образцы перед напылением подвергались протравлению в HF в течение 2 час.

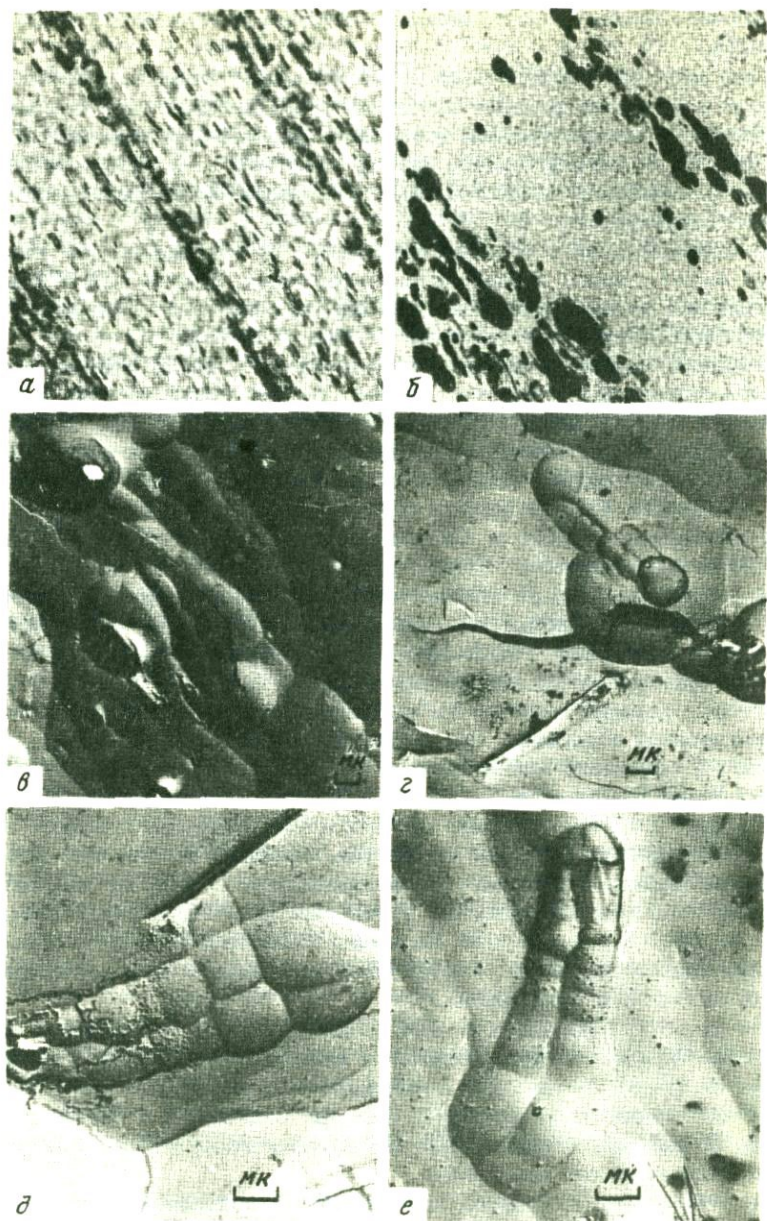
Реплики, снятые с протравленного образца, обнаруживают отчетливое неоднородное строение. На фиг. 15,а–г показана структура темной и светлой полос в проходящем свете при небольшом увеличении (а–б) и под электронным микроскопом при увеличении 2500. Прежде всего следует отметить разницу структур темной и светлой полос. Для темной полосы характерна отчетливая флукуационно-глобулярная структура. Светлая полоса состоит из глобуль, но они не столь отчетливы. Если структуру темной полосы можно сравнить с рельефом сильно холмистой местности, то структуру светлой полосы – с пологим рельефом равнины. Отдельные глобулы в поперечнике достигают 1000–3000 Å. Группируясь, они образуют ориентированные агрегаты до 4000–5000 Å.

Вторая важная особенность структуры обсидиана определяется ориентировкой агрегатов. Ориентированное расположение флукуаций, вероятно, следствие ориентированного расположения алюмо-кремнекислородных комплексов.

На фиг. 14, д–е показаны своеобразные агрегаты сложного строения. В основании этих тел находятся индивиды правильной призматической формы, вероятно, это зародыши кристаллов. От них отходят две цепочки, состоящие из отдельных звеньев, и заканчивается агрегат сферой относительно большого диаметра. В этом случае мы имеем, наверное, дело со структурной разновидностью, переходной между стеклом и кристаллом.

На фиг. 16 показаны реплики обсидиана после автоклавной обработки. Образец не протравливался плавиковой кислотой. Тем не менее он имеет отчетливую глобулярную структуру. Характерно, что глобулярная структура отчетливо проявляется и в светлых полосах. В центре наиболее резко очерченных глобулей располагаются вновь образованные кристаллы.

Исследование обсидиана, подвергнутого автоклавной обработке, показало, что кристаллизация сопровождается перестройкой структуры стекла. Кристаллические зародыши окружают себя оболочкой определенной структуры. Так как глобулярная структура связана с кристаллической, то естественно предположить, что стекло отчетливого глобулярного строения будет иметь и наиболее упорядоченную структуру.



Фиг. 15. Полосчатый обсидиан под электронным микроскопом

а - обсидиан в проходящем свете, увел. 70; б - то же после обжига при  $1000^{\circ}$ , видно линейное распределение пор, увел. 70; в - темная полоса; г - светлая полоса; а, б - без травления; в, г - после травления HF, увел. 2500; д, е - агрегаты переходные между стеклом и кристаллом, после травления в HF. Целлюлозно-угольная реплика, увел. 5000



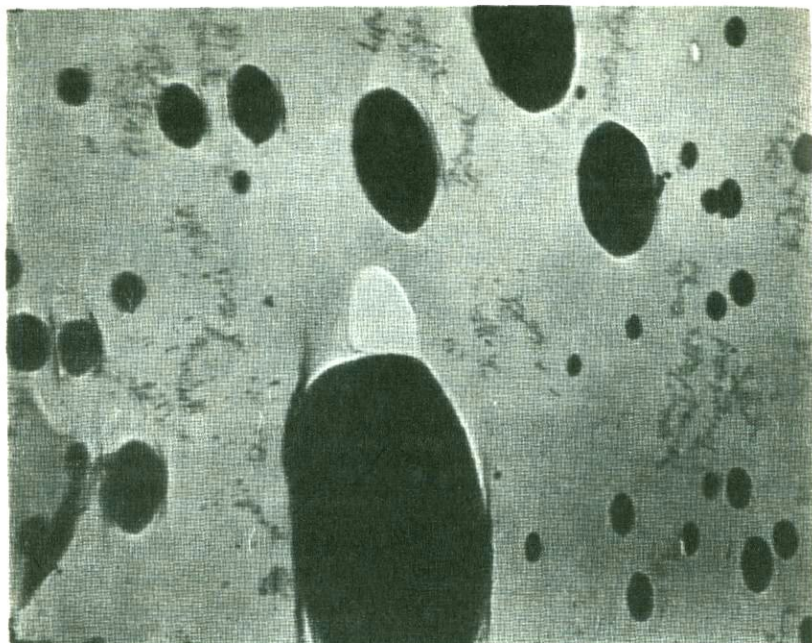
а



б

Фиг. 16. Структура темной полосы под электронным микроскопом, образец подвергался гидротермальной обработке при  $400^{\circ}$  и давлении 500 атм, угольная одноступенчатая реплика

а - приуроченность кристаллов к центру глобулей; б - то же при большем увеличении



Фиг. 17. Глобулы, выделенные из порошка вспученного перлита в процессе отмучивания, суспензия, увел. 8000

Порошок дробленного перлита перед исследованием подвергался отмучиванию. Из верхних слоев жидкости пипеткой отбирались пробы, которые затем в виде суспензии исследовались под электронным микроскопом. В суспензии наряду с обломками остроугольной формы были обнаружены глобулы эллипсоидной формы размером от 300 до 4000 Å (фиг. 17).

Аналогичные по форме и размерам тела были обнаружены Ж.Трише (Trichet, 1970) при исследовании стекол базальтового и липаритового составов. Этот автор для исследования стекол применил следующую методику. Через сосуд специальной конструкции (экстрактор), в который был загружен порошок стекла, пропускалась вода. Жидкость после экстракции отстаивалась и из нее извлекались твердые частицы, которые затем изучались под электронным микроскопом. Ж.Трише удалось выделить тела шарообразной и эллипсоидной формы размером до 2000–8000 Å. Он изучил их состав и получил кривые ДТА и ИКС (табл. 14).

Данные, касающиеся щелочей, по мнению этого автора, не определены, так как в процессе взаимодействия с водой возможен вынос щелочей из сфероидов.

Таблица 14

Химический состав базальтового стекла и продуктов его разделения, по Trichet, 1970

Компонент	вес. %			относительные количества	
	базальт	шарик	цемент	шарик	цемент
SiO <sub>2</sub>	49,9	45,5	4,4	91	9
TiO <sub>2</sub>	2,1	Нет	2,1	0	100
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,3	9,9	4,4	70	30
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,8	Нет	2,8	0	100
FeO	8,3	"	8,3	0	100
CaO	10,1	5,1	5,0	50	50
MgO	7,0	6,8	0,2	99	1
Na <sub>2</sub> O	2,5	0,5	2,0	20	80
K <sub>2</sub> O	0,5	Нет	0,5	0	100

Приведенные материалы показали, что в стекле необходимо различать структурные элементы двух порядков, молекулярную сетку, отдельные группировки которой имеют размер до 10–20 Å и агрегаты или флуктуации молекул размером от 500 до 8000 Å.

ОН-группировки (H<sub>3</sub>O, H<sub>2</sub>O, HO) в стекле. В настоящее время положение воды в стекле и характер ее связей с силикатным каркасом стекла неясны. Необходимо различать способ при помощи которого вода проникла в стекло.

Возможны следующие способы вхождения воды в стекло: первый – ОН-группировки реагируют с расплавом при высоких давлениях и температурах; вода остается в стекле после быстрого охлаждения расплава. Второй способ – проникновение воды в твердое стекло; имеет место реакция воды и различных структурных элементов стекла.

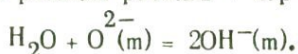
а. Гидратация расплава. Метод. Наблюдать процесс гидратации расплава практически можно только в лабораторных условиях. Насыщение расплава водой может осуществляться в замкнутой и полужамкнутой системах.

Замкнутая система представляет герметичную ампулу, в которой находится силикат того или иного состава с некоторым количеством воды. Наиболее часты случаи, когда вода добавляется с избытком, 20–30% от веса силикатного вещества. Эксперимент осуществляется в следующей последовательности: вначале задается давление, затем устанавливается температура. Равновесие силикатный расплав – пар устанавливается за несколько часов. Средой, передающей давление, обычно является вода или инертный газ. Детальное

описание аппаратуры, применяемой для этих исследований, приводится многими авторами (Островский, Орлова, 1968; Кадик и др., 1971).

Модель полузамкнутой системы представляет пирофиллитовый контейнер, внутрь которого в графитовой оболочке помещается образец. Последовательность операций в процессе опыта та же, что и в предыдущем. Графитовая оболочка служит нагревателем (Наседкин, Геншафт, 1971). В процессе опыта пары воды мигрируют в расплав и насыщают его.

Механизм взаимодействия паров воды с расплавом. При высоких  $P$  и  $T$  вода, вероятно, находится в диссоциированном состоянии в виде групп  $\text{OH}$ . Например, В.Бернхем и Н.Дэвис (Burnham, Davis, 1971) на основании экспериментального и аналитического изучения системы расплав  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-H}_2\text{O}$  пришли к выводу, что реакция расплав + пар происходит по следующей схеме:



Так как расплав представляет непрерывную сетку  $\text{SiO}_4$  или  $\text{Al}_2\text{SiO}_4$ , то внедрение  $\text{H}^+$  будет происходить с разрывом связей  $\text{Si-O-Si}$ , например,  $\text{Si-O-N} \text{---} \text{N-O-Si}$  или  $\text{Si-O-Al-O-N} \text{---} \text{OH-Al}$ .

Во втором случае связь  $\text{O-N}$  значительно прочней, так как в тетраэдрах  $\text{AlO}_4$  имеется избыточная отрицательная валентность.

Уменьшение вязкости расплава по мере возрастания в нем количества  $\text{H}_2\text{O}$ , вероятно, подтверждает точку зрения о преобладании упомянутого выше механизма (Shaw, 1963).

Однако рассмотренная схема является лишь грубым приближением к реальному процессу. В природных силикатных расплавах кроме  $\text{Si}$ ,  $\text{Al}$  и  $\text{O}$  присутствуют и щелочи. При увеличении в расплаве содержания щелочей происходит возрастание активности гидроксила с образованием соединения  $\text{R} \text{---} \text{O-N}$  (Boulos, Kreidl, 1972).

Таким образом, мы наметили три возможных типа соединений  $\text{OH}$ -групп с расплавом:  $\equiv \text{Si-OH}$ ;  $\equiv \text{Al-OH}$  и  $\text{R} \text{---} \text{OH}$ .

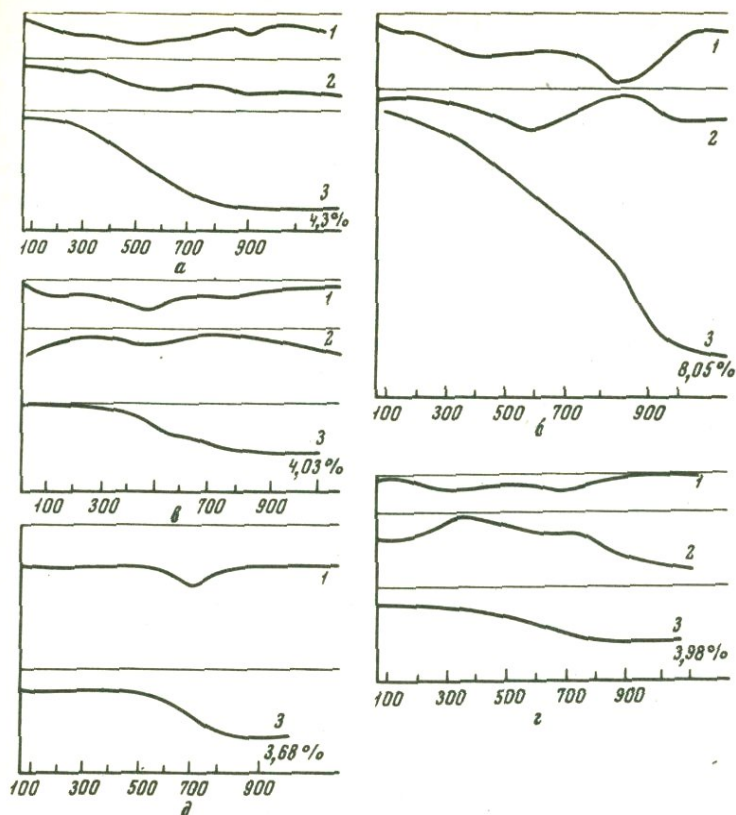
Наиболее вероятным механизмом проникновения  $\text{OH}$  в расплав представляется диффузия. Характерно, что при изучении закаленных стекол нам не удается обнаружить резкого преобладания гидроксила среди фаз  $\text{H}_n\text{O}$ .

Например, в стеклах, расплавы которых насыщались водой при высоких давлениях (5–25 кбар), в значительном количестве присутствует вода, а о гидроксилах можно судить только косвенно (Наседкин и др., 1969).

Многие исследователи считают, что на основании изучения стекол нельзя судить о формах присутствия групп  $\text{H}_n\text{O}$ , в расплавах при высоких давлениях и температурах (Эпельбаум, 1973).

Дегидратация. На фиг. 18 представлены кривые дегидратации водосодержащих стекол, полученных закалкой расплава. Условия эксперимента представлены в табл. 15.

Рассмотрим типичный случай дегидратации стекол (фиг. 18, г). Кривые 1 и 2 синхронны. На кривой ДТГ (1) виден широкий интервал



Фиг. 18. Кривые дегидратации стекол, синтезированных при высоких давлениях и температурах

а - обр. 337,  $P = 5$  кбар,  $T = 500^{\circ}$ ; б - обр. 366,  $P = 5$  кбар,  $T = 1200^{\circ}$ ; в - обр. 325,  $P = 25$  кбар,  $T = 400^{\circ}$ ; г - обр. 224,  $P = 25$  кбар,  $T = 1300^{\circ}$ ; д - обр. 220,  $P = 25$  кбар,  $T = 1400^{\circ}$ .  
1 - ДТГ, 2 - ДТА, 3 - ТГ

Таблица 15

Условия синтеза водосодержащих стекол

№ обр.	Условия синтеза			Навеска мг	Потеря веса	
	$P$ , кбар	$T$ , $^{\circ}C$	$t$ , час		мг	вес. %
325	25	400	15	79,5	3,2	4,03
224	25	1300	2	60,4	2,4	3,98
220	25	1400	1,5	84,9	3,1	3,65
337	5	500	16	130	5,6	4,3
366	5	1200	4	209	16,9	8,05

дегидратации 150–900° (750°). Выделяются два максимума 250 и 680°. Каждому максимуму на кривой ДТГ соответствует экзотермический эффект на кривой ДТА (2).

Характер дегидратации зависит от температуры синтеза (фиг. 18, в–д). Чем выше температура синтеза, тем выше температура максимума, на кривых ДТГ (1). При возрастании температуры от 400 до 1000° наблюдаются следующие температуры максимумов: 480, 680 и 720°. Положение экзотермических максимумов практически не зависит от температуры: 340 и 720–750°.

Исключение составляет кривая 18,б. Высокотемпературный экзотермический максимум имеет температуру 850°. Он точно синхронен эндотермическому максимуму кривой ДТГ.

Сопоставление кривых показывает: чем выше температура синтеза, тем прочней связь ОН–групп. Выделяются два типа группировок. Группировки одного типа не связаны с узким интервалом и выделяются в широком интервале температур – от 100 до 900°. Группировки второго типа приурочены к локальному температурному интервалу. Экзотермические эффекты являются следствием структурных превращений в стекле.

б. Гидратация твердого стекла. Методика. Для насыщения хрупкого стекла водой обычно используют сосуды типа автоклавов и экзоклавы. Детальное описание аппаратуры и методики приведено на стр. 159. Повторим вкратце основные положения. Стекло в виде порошка фракции 0,01–0,2 мм или кусочков до 10 мм в поперечнике загружалось в автоклав. Сосуд заливался водой до требуемого уровня (в экзоклаве давление задавалось при помощи насоса). Затем устанавливалась температура. Опыты продолжались от 3 до 30 суток.

Для опытов были взяты четыре разновидности вулканического стекла. Первая разновидность (обр. Э–1) – стекло, полученное путем переплавления липарита. Плавка производилась при температуре 1500°. После выдержки в течение 15 час следовала закалка.

Вторая разновидность (обр. 621, 651, 671, 802) – обсидиан, взятый на южном склоне г.Гядис, Арм. ССР.

Третья разновидность обсидиан Артени, Арм. ССР (обр. Ф–12; Ф–14, 0–4, Ф–15). Стекло гомогенное с редкими включениями плагиоклаза. Показатель преломления 1,486.

Четвертая разновидность – обсидиан с серебристым оттенком. Образец состоит из стекла, в котором линейно распределены веретеновидные поры и кристаллики пироксена. Показатель преломления 1,490. Окраина села Джрабер, Арм. ССР.

Процесс гидратации исследовался в диапазоне температур от 200 до 800°. В зависимости от температуры меняется агрегатное состояние воды. Ю.Е.Горбатый с соавторами (1971) показал, что до 300° в системе преобладают молекулы H<sub>2</sub>O, связанные между собой водородными связями. Повышение температуры приводит к уменьшению числа водородных связей и возрастанию количества

одномерных молекул. При 350-450° появляется большое количество одномерных молекул. Это состояние названо флюидным или переходным от жидкости к газу. При 450-500° вода переходит в газообразное состояние, в ее составе при этих температурах преобладают мономерные группы ОН. По-видимому, характер воды должен влиять на скорость реакции гидратации и особенности взаимодействия воды с силикатным каркасом стекла.

Гидратация производилась в широком диапазоне температур и давлений (табл. 16).

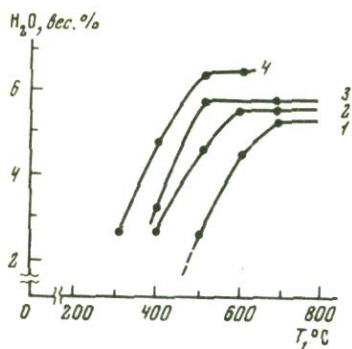
Из фиг. 19 и табл. 16 видно, что гидратация обсидианов разных петрографических типов протекает неодинаково. Поэтому сопоставлять можно практически только однотипные образцы. С возрастанием температуры скорость гидратации увеличивается. Этот вывод хорошо согласуется с правилом Ле-Шателье о влиянии Т на скорость реакции.

Для сопоставления возьмем группу образцов, обозначенных буквой Ф. Влияние давления сказывается в меньшей степени, нежели температура. Возрастание  $P_{H_2O}$  способствует гидратации стекла.

Таблица 16

Условия и результаты гидратации вулканического стекла

№ обр.	$P, \text{атм}$	$T, ^\circ\text{C}$	$t, \text{сутки}$	Содержание $H_2O, \text{вес. \%}$	Месторождение
Э-1	11	200	5	2,6	Искусственное стекло Гядис
621	60	300	3	2,58	
651	60	400	3	4,80	
671	60	500	3	6,40	
802	60	600	3	6,38	
Ф-15	300	500	3	2,57	Артени
Ф-15а	300	600	3	4,49	"
Ф-15б	300	700	3	5,24	"
О-4	700	800	3	5,52	"
Ф-14	800	400	3	2,70	"
Ф-14а	800	500	3	4,64	"
Ф-14б	800	600	3	5,51	"
Ф-14в	800	700	3	5,00	"
Ф-12	1500	400	3	3,08	"
Ф-12а	1500	500	3	5,93	"
Л-100	1500	700	3	5,34	"



Фиг. 19. Изобары гидратации вулканического стекла

1 - обр. Аргени,  $P = 300$  атм; 2 - обр. Аргени,  $P = 800$  атм; 3 - обр. Аргени,  $P = 1500$  атм; 4 - обр. Гядис,  $P = 60$  атм

При повышении температуры от  $500-600$  до  $700^{\circ}$  кривые насыщения постепенно выполаживаются и приближаются к значению концентрации  $5,5-6\%$ . Вероятно, для данной разновидности это содержание является предельным. С возрастанием температуры от  $900^{\circ}$  количество воды, поглощенной стеклом, резко уменьшается ( $900-1000^{\circ}$  интервал размягчения стекла). Вторая разновидность обсидиана при гидратации поглощает значительно большее количество воды, нежели первая (кривая 4 на фиг. 19). Так как химический состав обеих разновидностей близок, то, вероятно, количество воды, поглощенной обсидианом, в значительной степени определяется его структурными особенностями, а, следовательно, и условиями образования.

Характер изобар гидратации позволяет предположить, что в температурном интервале от  $600$  до  $700^{\circ}$  мы приближаемся к равновесному содержанию воды - как уже упоминалось в случае первой разновидности это -  $5,5-5,8\%$ , второй -  $6,5\%$ .

Интересно, что в большинстве природных стекол содержание воды также не превышает  $5,5-6,5\%$ . Отклонения от этих средних содержаний обычно объясняются аномальными случаями.

При рассмотрении равновесных соотношений в системе стекло-вода следует учитывать и частные равновесия для какой-либо определенной температуры. Особенно важно иметь ввиду это обстоятельство для низких температур и малых количеств воды, то есть для случая, когда, по всей вероятности, преобладающим процессом является молекулярная адсорбция. Это хорошо иллюстрируется табл. 17.

Таблица 17

Зависимость характера гидратации от времени

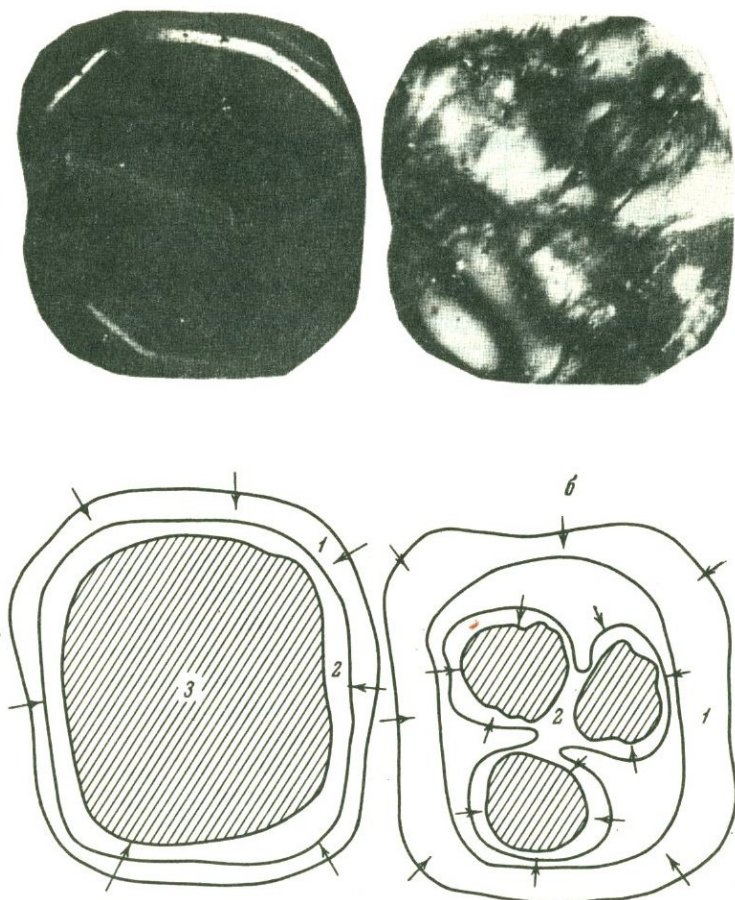
$P$ , атм	$T$ , $^{\circ}C$	$t$ , сутки	Содержание $H_2O$ , вес. %
10	200	10	2,6
10	200	20	2,6

Мы видим, что при увеличении времени опыта от 10 до 20 суток содержание воды остается постоянным, не превышая  $2,6\%$ .

Изучая под микроскопом различные стадии гидратации стекла, мы заметили, что вначале вдоль края обломка возникает каемка гидратированного стекла. Каемка

фиксируется по более высокому рельефу, показателю преломления и явлениям анизотропии. Постепенно фронт гидратации перемещается от краев к центру обломка. Иногда наблюдается явление распада обломка на несколько участков (фиг. 20). Это явление, вероятно, связано с микрогетерогенным строением стекла, наличием флуктуаций, о которых говорилось выше, на стр. 50.

Наблюдение за движением фронта гидратации позволяет отнести этот процесс к явлениям диффузионного типа. Зная толщину зоны (1) и время ( $t$ ), можно подсчитать скорость диффузии:  $V_{дф.} = 1/t$ . При  $200^{\circ}$  она варьирует от  $2 \cdot 10^{-3}$  до  $2,5 \cdot 10^{-3}$  мк-мин. Результаты



Фиг. 20. Гидратация обломка вулканического стекла

а, в - начальная стадия гидратации; 1, 2 - последовательные зоны гидратации; 3 - неизмененное стекло; б, г - распад обломка на блоки в стадию глубокой гидратации. Стрелками показано перемещение фронта гидратации

Таблица 18

Зависимость толщины гидратированного слоя (l) и скорости гидратации ( $V_{дф}$ ) от условий опыта

№ опыта	P, атм	T, °C	t, сутки	C <sub>H<sub>2</sub>O</sub> , вес. %	N <sub>ст</sub> ( $\pm 0,002$ )	l, мк	V <sub>дф</sub> , мк/мин
967	10	200	5	1,7	1,499	16	$2 \cdot 10^{-3}$
1003	10	200	10	2,7	1,500	38	$2,5 \cdot 10^{-3}$
1-2	50	300	6	2,58	1,501	30	$3,4 \cdot 10^{-3}$

Таблица 19

Результаты исследования продуктов взаимодействия обсидиана со щелочным натровым раствором

№ опыта	T, °C	P, атм	Время, сутки	Щелочность, моль/л	H <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Сумма, R <sub>2</sub> O	Показатель преломления ( $\pm 0,002$ )
					вес. %				
101	100	350	13	0,1	3,2	4,2	5,35	9,55	1,492
1015	100	350	13	0,5	4,29	3,94	5,96	9,90	1,489
1014	100	350	13	1,0	5,00	3,85	6,31	10,16	1,487

эксперимента по определению скорости диффузии представлены в табл. 18.

В соответствии с полученными нами данными гидратированный слой мощностью 1,3 м может быть получен в течение 1 млн. лет. Очевидно, что влияние подобного процесса вполне может сказываться на образовании перлита.

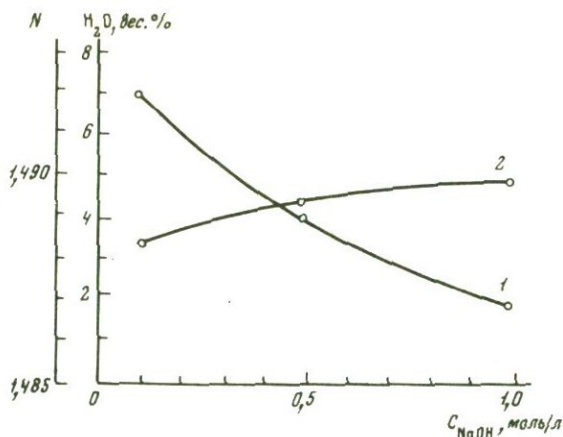
Некоторые авторы считают, что активность OH ( $a_{OH}$ ) возрастает при увеличении щелочности среды (Boulos, Kreidl; 1972).

Нами в соавторстве с Н.А.Козыриным была проведена гидратация стекла в условиях повышенной щелочности. Для опытов использовался обсидиан г.Гядис, описанный ранее. Эксперименты проводились в автоклаве емкостью 0,125 мл. Результаты экспериментов представлены в табл. 19 и на фиг. 21.

Детальное изучение продуктов эксперимента под микроскопом показало отсутствие среди них вновь образованных гидротермальных минералов. Таким образом, все изменения, наблюдаемые в стекле, следует относить за счет реакции гидратации.

Реакции, условия протекания которых показаны в табл. 19, протекают в твердом состоянии. В стекле последовательно увеличивается количество Na. По-видимому, имеет место обменная реакция типа  $Na \rightarrow K$ .

Термические кривые, снятые с образцов 101 и 1014, обнаруживают отчетливые различия (фиг. 22). Во-первых, возрастание



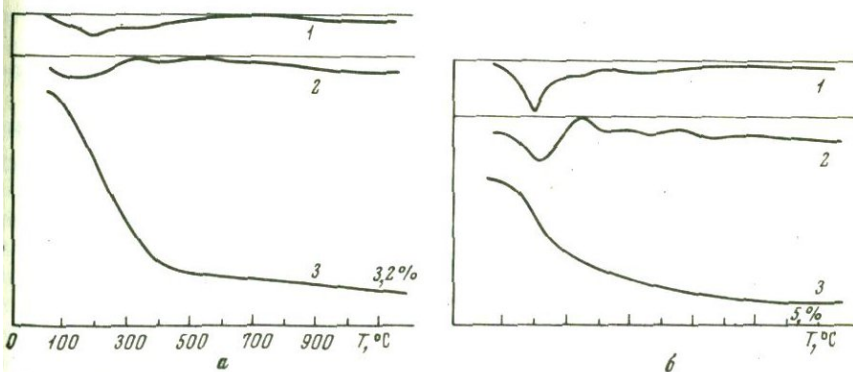
Фиг. 21. Зависимость показателя преломления ( $N$ ) и содержания воды от щелочности раствора ( $C$ )

1 - кривая изменения показателя преломления, 2 - кривая изменения содержания воды

содержания  $Na_2O$  в стекле сопровождается увеличением содержания воды. По-видимому, здесь мы имеем не реакцию гидролиза  $H \rightarrow Na$ , а скорей образование гидрата с участием  $Na_2O$  по схеме:



Во-вторых, термические эффекты по мере возрастания в стекле натрия также становятся более четкими и проявляются в узком тем-



Фиг. 22. Кривые дегидратации перлита, синтезированного при взаимодействии обсидиана с раствором  $NaOH$

а - обр. 101, раствор 0,1 моль/л  $NaOH$ ; б - обр. 1014, раствор 1,0 моль/л  $NaOH$ , выдержка в обоих случаях 13 сут, 1 - ДТГ, 2 - ДТА, 3 - ТГ

Таблица 20

Результаты опытов по гидратации обсидиана в растворе  $\text{CsNO}_3$ 

№ опыта	P, атм	T, °C	Время, сутки	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{Si}_2\text{O}$	$\text{Cs}_2\text{O}$	$\text{Rb}_2\text{O}$
0	-	-	-	0,10	4,10	4,43	0,008	0,001	0,012
1	300	400	10	8,5	3,89	4,16	0,0082	0,15	0,015
2	300	500	10	8,73	3,81	4,12	0,0084	0,23	0,012
3	300	600	10	-	4,07	4,41	0,0095	0,25	0,013
4	300	700	10	-	4,19	4,54	0,011	0,14	0,012

пературном интервале. Это и подтверждает возможность присутствия химического соединения типа:  $x \cdot \text{SiO}_2$   $y \cdot \text{Na}_2\text{O}$   $m \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Показатель преломления стекла при этом уменьшается.

Аналогичные опыты проводились нами с раствором  $\text{CsNO}_3$  и  $\text{CsCl}$  (табл. 20).

Под 0 номером в данной таблице приводится состав щелочей в исходном образце обсидиана. В опытах 1 и 2 обсидиан гидратировался, но сохранил стекловатую природу. Стекло при этом приобрело отчетливый зеленоватый оттенок. Показатель преломления неизменного обсидиана равен 1,485, гидратированного (опыт 1) - 1,484.

Сравнивая результаты опытов 1 и 2, можно констатировать некоторое уменьшение содержания  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{O}$ . Причем, уменьшение  $\text{K}_2\text{O}$  более значительно. По-видимому, K обладает большей избирательностью по отношению к Cs, нежели Na.

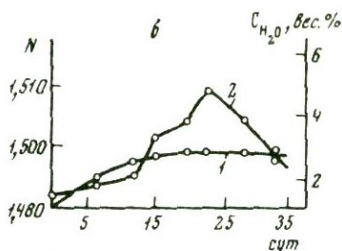
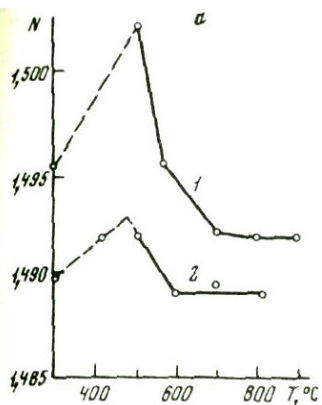
Аналогичным образом протекает реакция между обсидианом и раствором  $\text{CsCl}$ .

Следует подчеркнуть, что природные цезиевые стекла, содержащие до 0,5%  $\text{Cs}_2\text{O}$ , также отличаются высоким содержанием воды (9-10%).

Кривые нагревания искусственно гидратированного Cs содержащего стекла показывают, что выделение воды происходит в широком диапазоне температур, эндотермический максимум относительно высокотемпературный (300-400°).

В процессе гидратации показатель преломления стекла меняется (фиг. 23). Однотипный характер изменения показателя преломления наблюдается в двух случаях: при возрастании температуры и  $P = \text{const}$  (фиг. 23,а) и при длительной гидратации в условиях постоянных температур и давлений (фиг. 23,б).

Характерно, что максимальные значения показателя преломления соответствуют близким содержаниям воды (табл. 21).



Фиг. 23. Зависимость показателя преломления от  $T$  и  $P_{H_2O}$  (а) и времени гидратации (б) а — кривая 1 для  $P=300$  атм., кривая 2 для  $P=800$  атм; б — кривая 1 содержания  $H_2O$ , кривая 2 — показателя преломления

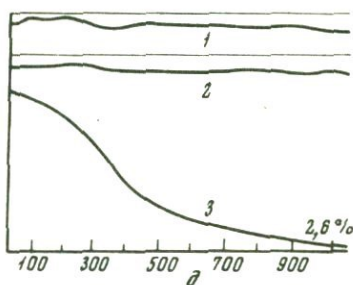
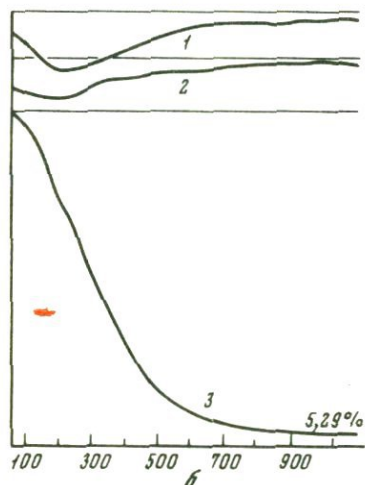
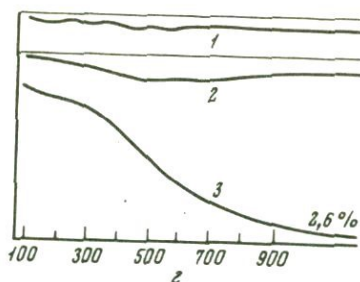
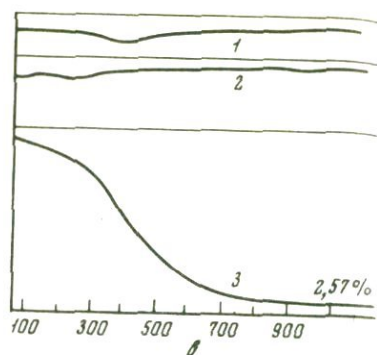
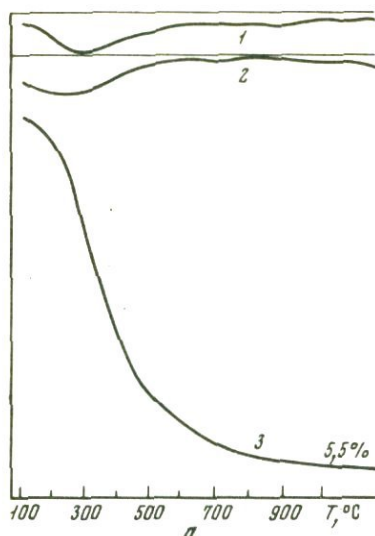
Из табл. 21 видно, что, с одной стороны, максимум на кривой зависимости показателя преломления от содержания воды соответствует различным количествам воды: от 2,6 до 3% для разных образцов стекла, однако не выше 3%. С другой стороны, наиболее высокое значение  $N$  соответствует наиболее низкому давлению 11 атм. Д.С.Белянкин, изучая эффект повышения показателя преломления стекла при возрастании содержания  $H_2O$ , предположил, что при вхождении воды в стекло заполняются межмолекулярные пустоты (Белянкин, Иванова, 1934). Однако в этом случае непонятным остается факт уменьшения показателя преломления при длительной гидратации, в то время как содержание воды остается постоянным (фиг. 23,б).

По-видимому, можно предположить, что в первую стадию реакции водой насыщаются межмолекулярные пустоты, вещество стенок которых имеет вид губчатой массы. В результате реакции с водой происходит набухание этого вещества и капилляры закрываются. Понижение показателя преломления связано с протеканием химической реакции между веществом стенок пустот и парами  $H_2O$ , то есть имеет место гидратация поверхности флуктуационных агрегатов, показанных на фиг. 16. Эта реакция, очевидно, протекает с относительно небольшими количествами воды — порядка 2–3%. Количество водной фазы определяется объемом межмолекулярного пространства.

Таблица 21

Сопоставление максимумов на кривой показателя преломления с соответствующими содержаниями воды

№ опыта	$T^{\circ}C$	$H_2O$ , вс. %	( $\pm 0,002$ )	$t$ , сутки
Э-1	200	2,7	1,508	22
Ф-15	500	3,0	1,502	3
Ф-14	400	2,6	1,492	3

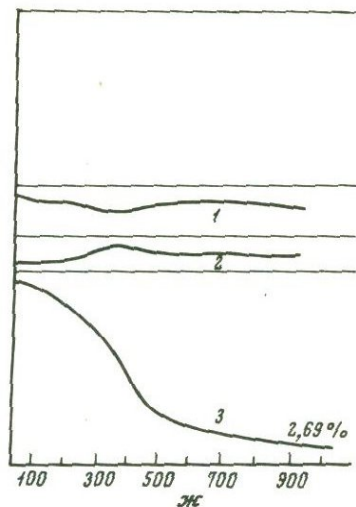
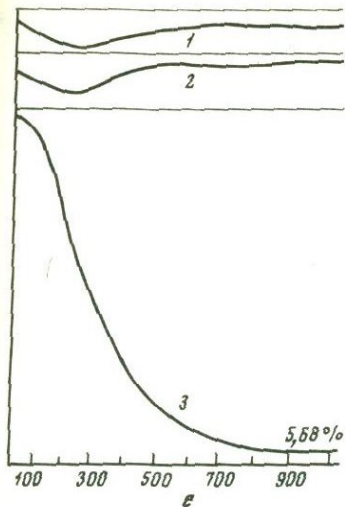


При дальнейшем взаимодействии происходит проникновение воды во внутреннюю часть глобуль (фиг. 16).

Характерно, что показатель преломления стекла понижается и при взаимодействии его со щелочными растворами.

В начальную стадию гидратации стекло становится анизотропным. Обычно анизотропия связана с той частью реакции, которая сопровождается возрастанием показателя преломления. В стадию глубокой гидратации стекло опять приобретает вид изотропного тела.

Характерно, что анизотропия охватывает гранулы неравномерно, проявляясь в виде пятен. По всей вероятности стекло становится анизотропным при гидратации вещества поверхности межмолекуляр-



Фиг. 24. Кривые нагревания стекол, гидратированных в условиях эксперимента

а - обр. Ф - 15 б,  $P = 300$  атм,  $T = 700^{\circ}$ , навеска 277,8 мг, потеря веса 15,8 мг; б - обр. Ф - 15 в,  $P = 300$  атм,  $T = 700^{\circ}$ , навеска 359 мг, потеря веса 18,8 мг; в - обр. Ф - 15 а,  $P = 300$  атм,  $T = 500^{\circ}$ , навеска 359,6 мг, потеря веса 9,25 мг; г - обр. 1004,  $P = 10$  атм,  $T = 200^{\circ}$ , время 10 сут, навеска 292,4 мг, потеря веса 2,6 мг; д - обр. 970, гидратирован в растворе CsCl,  $P = 10$  атм,  $T = 200^{\circ}$ , время 5 сут, навеска 385,5 мг, потеря веса 9,3 мг; е - обр. Ф - 14 в,  $P = 800$  атм,  $T = 700^{\circ}$ , навеска 359,2 мг, потеря веса 19,6 мг; ж - обр. Ф - 14,  $P = 800$  атм,  $T = 400^{\circ}$ , навеска 359,6 мг, потеря веса 9,7 мг

ных пустот, то есть при создании гидратированного слоя на поверхности глобуль. Нами ранее было высказано предположение о том, что в начальную стадию гидратации происходит деформация алюмосиликатного каркаса (Наседкин и др., 1962).

Обезвоживание искусственно гидратированных стекол. На фиг. 24 представлены кривые обезвоживания стекол, условия гидратации которых показаны<sup>1</sup> в табл. 16 и на фиг. 19. Характер кривых зависит как от температуры, так и от давления.

Рассмотрим вначале влияние температуры. Все образцы, гидратированные при низких и средних температурах в процессе обезвоживания,

<sup>1</sup> Два эксперимента при 10 атм и  $200^{\circ}$  проведены Н.С. Михайловой (ВИМС).

обнаруживают на кривых ДТГ (1) широкую диффузную область, охватывающую интервал от 50 до 600–700°. На кривых ДТА (2) эндотермический эффект отсутствует (фиг. 24, д, ж) или выражен очень слабо (фиг. 24, в, г). Для образцов, гидратированных при высоких температурах (700–800°), характерно выделение большей части воды в относительно узком температурном интервале. Эндотермические эффекты на кривых ДТА (фиг. 24, а, б, е) выражены четко. Повышение температуры гидратации вызывает повышение температуры максимума на кривой ДТА.

Влияние давления, при котором происходило насыщение стекла, сказывается значительно слабей. Повышение давления вызывает сужение интервала дегидратации.

Следует также отметить на кривых ДТА слабо гидратированных стекол экзотермический эффект при 340°.

Дегидратация природных стекол. Описанию кривых обезвоживания природных стекол посвящена весьма обширная литература, поэтому отметим только работы, наиболее важные в этой области.

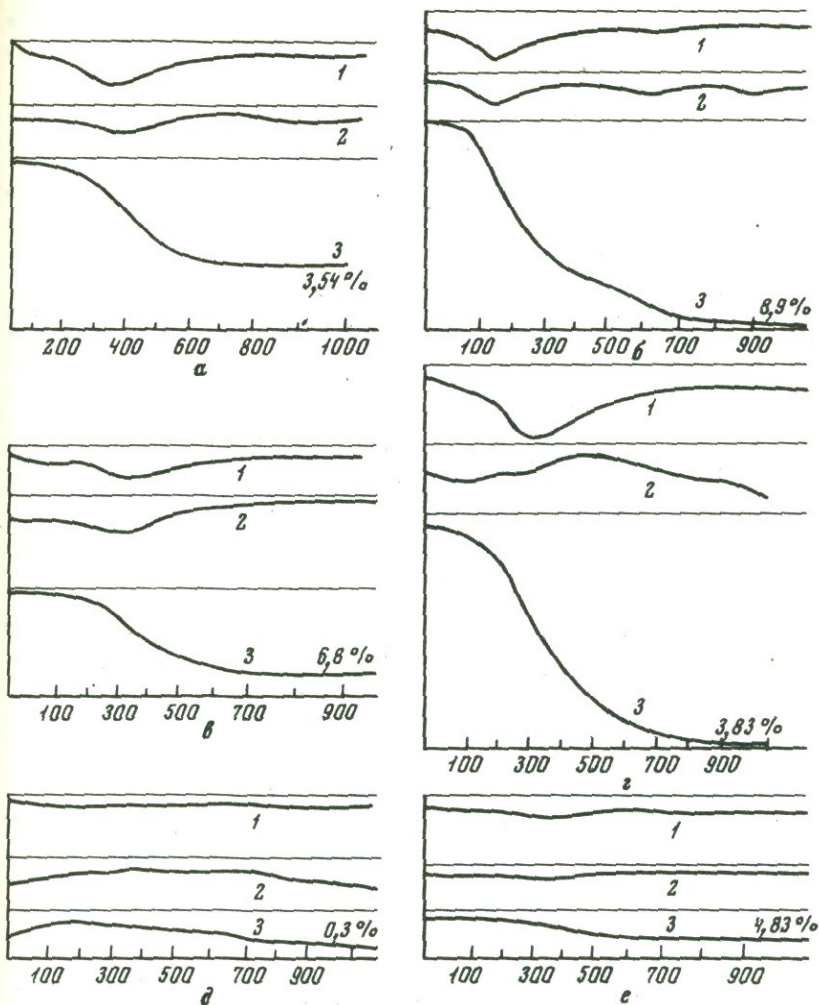
Разница кривых нагревания перлита и обсидиана впервые была отмечена М.А.Кашаком и А.И.Мамедовым (1961). Эти авторы показали, что для перлитов характерен эндотермический эффект в интервале 100–500°, а для обсидианов – 800–900°. Вода, выделяющаяся при низких и средних температурах, была названа перлитовой, а при высоких – обсидиановой.

Исследование особенностей дегидратации глубоко гидратированных разновидностей вулканического стекла показало, что кривые ДТА в большинстве случаев имеют более сложное строение, нежели это было показано М.А.Кашаком и А.И.Мамедовым (Наседкин, 1963; Белов и др., 1963).

Сложный характер кривых дегидратации хорошо заметен при исследовании различных образцов вулканического стекла (фиг. 25). Основные различия заключаются в положении главных эндотермических эффектов на шкале температур. Наиболее высокотемпературный максимум (400°) характерен для перлита Мухор–Талы, менее высокотемпературный (350°) – для перлита Элиген–Булак, еще более низкотемпературный (300°) – для перлитов Ардовского и Баян–Улского (250°) месторождений.

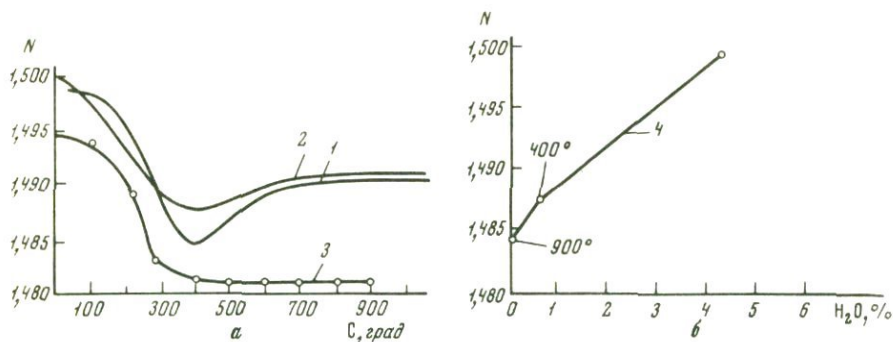
Для другого типа кривых нагревания характерны несколько эндотермических эффектов. Например, выделение воды из перлита Баян–Улского месторождения осуществляется в два этапа. Каждому этапу соответствует эндотермический максимум при 100 и 250°. При низких температурах (до 150°) выделяется не более 20% всего количества присутствующей в стекле воды.

На кривой ДТА перлита, содержащего до 0,18%  $Cs_2O$  (фиг. 25, б), наблюдается три эндотермические впадины: первая соответствует температурному интервалу 60–500° (максимум у 170°), вторая – 550–750 (нечеткий максимум около 660°), третья – 850–920° с максимумом у 900°. Сопоставление кривых ДТА, ДТГ и ТГ



Фиг. 25. Кривые нагревания природных стекол

а - перлит, обр. 4, Элиген-Булак, МНР, потеря веса 5,3 мг; б - перлит, обр. 570, Восточное Забайкалье; в - перлит, Мухор-Тала, Западное Забайкалье, навеска 330 мг, потеря веса 22,5 мг; г - перлит, обр. 125, Баян-Ул, МНР, навеска 300 мг, потеря веса 11,5 мг; д - обсидиан, обр. 59, Артени, Арм. ССР; е - перлит, обр. 8-60, гора Ардов, Закарпатье, навеска 120 мг



Фиг. 26. Зависимость показателя преломления перлитов от температуры (а) и содержания воды (б)

1 - перлит, гора Пеликан, Закарпатье, по Н.М. Тимофеевой (1969);  
 2 - перлит, Мухор-Тала, Западное Забайкалье, по Н.В. Волянюку, 1972; 3 - перлит, Артени, Арм. ССР; 4 - перлит, Семей-Тау, Каз.ССР. Результаты изотермического обжига при 400 и 900°

показывает, что выделение воды происходит в три этапа: первому соответствует потеря веса 7,3%, то есть на этот этап приходится 80% всей выделившейся из стекла воды, второму соответствует потеря в весе, равная 1,3%, что составляет 14% от общего количества воды; на третий этап приходится 0,6% потери веса, то есть 6% от количества выделившейся воды.

Низкотемпературный эффект не симметричен, около 250° на кривых ДТА и ДТГ отчетливо намечается плечо. Таким образом, на термограмме можно выделить четыре эндотермических эффекта, вероятно характеризующих различные связи ОН-группировок со структурой стекла.

Термограмма слабо гидратированного стекла характеризуется отчетливо выраженным экзотермическим эффектом при 340° (фиг.25, д).

При дегидратации наблюдается изменение показателя преломления стекла. На фиг. 26 представлены два графика, характеризующие это явление. На графике 26,а, заимствованным из работ Н.Я.Волянюка (1972) и Н.М.Тимофеевой (1969), показано, что показатель преломления стекла до температуры 400° последовательно уменьшается, при 400° достигает минимума и затем в интервале 400–600° несколько возрастает. От 600° и выше он сохраняет постоянное значение.

Нами получены несколько иные результаты. При изотермическом обжиге при 400° показатель преломления резко уменьшается, после прокаливании при 900° происходит не возрастание, а дальнейшее уменьшение показателя преломления. Пока неясно, от чего зависит различный характер изменения показателя преломления. Скорей всего

это определяется признаками, присущими алюмосиликатной части стекла: степень гидратации, структура и т.п.

В обр. (см. фиг. 26,а) при  $T$  выше  $400^{\circ}$  происходит разрушение гидратных комплексов. Возможно в образце стекла, характеризующем графиком 26,б, такие комплексы отсутствуют.

Инфракрасная спектроскопия стекла. Инфракрасные спектры, снятые с образцов водных стекол разного состава, показали наличие различных типов  $\text{OH}$ -группировок (Keller, Pickett, 1954; Scholze, 1959; Moulson, Roberts, 1960; Наседкин, Панеш, 1967).

В настоящее время к достоверно установленным фактам можно отнести следующие. В природном стекле установлено присутствие  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}$  и, возможно,  $\text{H}_3\text{O}$ .  $\text{OH}$  появляется в стекле не только, когда оно находится в виде расплава, но и при гидратации твердого стекла (Наседкин, Панеш, 1967).

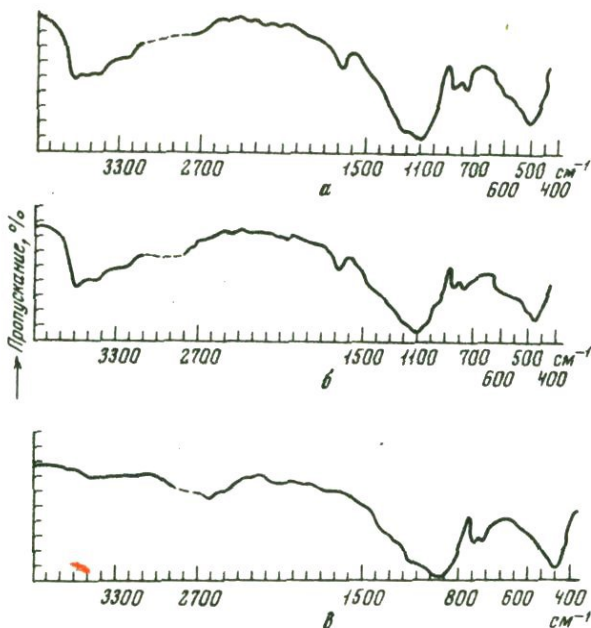
Наши эксперименты и эксперименты других авторов показали, что с возрастанием в стекле щелочей количество воды увеличивается. Водород может быть связан как с  $\text{K}$ , так и с  $\text{Na}$ . При этом обмен, возможно, происходит по схеме:  $2\text{K}^+ + \text{H}^+$  за  $3\text{Na}^+$  (Truesdell, 1966).  $\text{H}^+$  может также входить в стекло в виде  $\text{H}_3\text{O}$ , сравнимого по размеру с  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$ .

В последнее время нами совместно с В.В.Матигасом, Н.В.Петровой и Н.С.Михайловой (1974) было проведено исследование влияния температуры на характер  $\text{OH}$ -группировок в стекле.

Спектры были сняты на спектрографе UR-20 (аналитик Б.М.Солнцев) в диапазоне волновых чисел от 400 до  $4000\text{ см}^{-1}$ . Спектры снимались с препарата, приготовленного в виде вазелиновой суспензии, нанесенной на пластинку КВг. Изучались образцы естественного стекла, а также образцы после прокаливании при  $400$  и  $700^{\circ}$  (фиг. 27). Основное внимание было обращено на те части спектров, на которых проявлялись полосы поглощения, характеризующие группы  $\text{OH}_n$ . При изучении водосодержащих силикатов было установлено, что полоса  $1620\text{--}1660\text{ см}^{-1}$  соответствует деформационным колебаниям  $\text{OH}$  в молекуле  $\text{H}_2\text{O}$ . Широкая область  $3100\text{--}3650\text{ см}^{-1}$  характеризует валентные колебания  $\text{OH}$  как в гидроксиде, так и  $\text{H}_2\text{O}$  (Юхневич, 1963), причем  $3650\text{ см}^{-1}$  большинство авторов относит к гидроксиду.

На спектре образца до прокаливании (фиг. 27,а) четко выражена узкая полоса с максимумом у  $1640\text{ см}^{-1}$  и широкая полоса в области  $3100\text{--}3700\text{ см}^{-1}$ . Таким образом, на основании этих данных можно предположить, что до прокаливании в стекле присутствовали  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{OH}$ , вероятно,  $\text{H}_2\text{O}$  не однородна — об этом свидетельствует наличие максимумов  $3520$  и  $3430\text{ см}^{-1}$ .

На спектре образца, прокаленного при  $400^{\circ}$ , присутствуют те же полосы, что и в естественном образце, но их интенсивность и строение изменились. Интенсивность полосы у  $1640\text{ см}^{-1}$  резко уменьшилась (фиг. 27,б). В диапазоне частот  $3100\text{--}3650\text{ см}^{-1}$  остался один максимум около  $3620\text{ см}^{-1}$  и широкая площадка  $3400\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ .



Фиг. 27. Инфракрасные спектры перлита

а - естественный образец; б - после обжига при  $400^{\circ}$ ;  
в - после обжига при  $700^{\circ}$

После прокаливания при  $700^{\circ}$  полоса  $1620\text{--}1640\text{ см}^{-1}$  исчезла, резко уменьшилась и интенсивность полосы  $3100\text{--}3650\text{ см}^{-1}$ . Отчетливый максимум сохранился у  $3620\text{ см}^{-1}$  и два относительно слабо выраженных эффекта: один у  $3450\text{ см}^{-1}$  и второй  $3200\text{ см}^{-1}$ . Исчезновение полосы  $1640\text{ см}^{-1}$  свидетельствует о полном выделении молекулярной воды. Присутствующий в прокаленном стекле гидроксил, вероятно, не однороден по характеру связи с Si,  $\text{AlO}_4$ .

Протонно-резонансный метод. Метод ЯМР позволяет выявить в структуре силикатов положение атомов с относительно небольшим атомным весом, например, H, F, Li и B. Нами этот метод применен для выяснения положения H в OH-группировках, присутствующих в вулканическом стекле (Матиас и др., 1975).

Для исследования были взяты три препарата, приготовленных из образца пехштейна: естественной и после прокаливания в течении 1 часа при  $400$  и  $700^{\circ}$ . Спектры были сняты при комнатной температуре и температуре кипящего азота.

В препарате естественного образца присутствуют молекулярная вода ( $\Delta\text{H}=10\text{ гс}$ ) и гидроксил ( $\Delta\text{H}=3\text{ гс}$ ). Отношение  $\text{H}_2\text{O}:\text{OH}$  со-

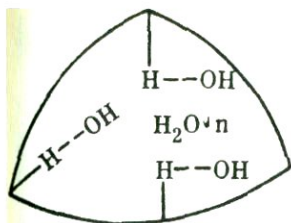
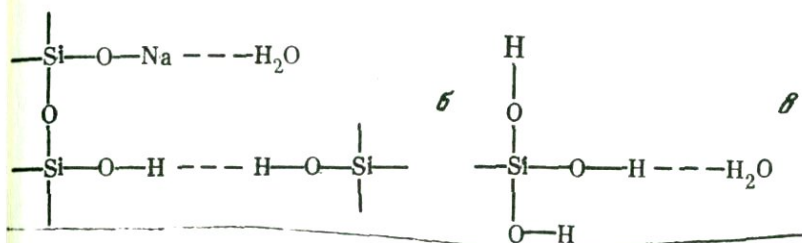


Рис. 28. Различные формы вхождения  $\text{OH}$ -группировок в стекло

а - капиллярно-сорбционный тип воды; б - группы  $\text{OH}$  в виде мостиков между тетраэдрами  $\text{SiO}_4$  и группы  $\text{Na-H}_2\text{O}$ ; в - замещение  $\text{P}^{1+}$  водородом



ответствует примерно 3:1. При общем содержании 9%  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{OH}$  около 7% приходится на воду и 2% на гидроксил.

В образце, прокаленном при  $400^\circ$ , присутствует молекулярная вода ( $\Delta H < 0,5$  гс,  $\Delta H = 12$  гс) и гидроксил ( $\Delta H = 3$  гс). Молекулярная вода преобладает ( $\text{H}_2\text{O}:\text{OH} = 2:1$ ). Так как после прокаливания при  $400^\circ$  в стекле оставалось около 2% летучей фазы, то на гидроксил будет приходиться около 0,7% потери веса.

На ЯМР спектре образца, прокаленного при  $700^\circ$ , присутствует линия шириной 1 гс. Это определение соответствует точности метода. Полоса молекулярной воды на спектре отсутствует, поэтому, учитывая данные термического анализа пехштейна (фиг. 25, б), мы рассматриваем ее как свидетельство присутствия гидроксила. После прокаливания при  $700^\circ$  в стекле установлено около 1% летучей фазы, описанной нами как  $\text{OH}$ .

На основании данных ЯМР можно сделать вывод о том, что в стекле присутствуют  $\text{H}_2\text{O}$  и два типа гидроксила. Один гидроксил, вероятно, можно рассматривать как  $\text{OH}$ , связанный с каркасом стекла через  $\text{H}$  слабой водородной связью, второй - как одиночный гидроксил, играющий роль мостика в системе тетраэдров  $\text{SiO}_4$ .

Обобщение рассмотренных выше материалов позволяет сформулировать следующие положения.

1. Гидратация в начальную стадию сопровождается повышением  $\text{N}$  стекла. Энергия активации этой части процесса весьма невелика. Аналогичным образом при дегидратации ведет себя цеолит. Поэтому можно предположить, что в начальную стадию вода выполняет межагрегатные пустоты, то есть полости между молекулярными флуктуациями или комплексами. Вода этого типа относится к капиллярно-сорбционной (фиг. 28, а).

Степень гидратации стекла зависит от температуры. Чем выше температура, тем глубже фронт гидратации. Молекулы  $H_2O$ , проникая внутрь молекулярных комплексов, образуют группировки типа  $Na---H_2O$  (фиг. 28,б). Как было показано выше, температура влияет и на состояние и активность воды (стр. 59).

3. Низкое содержание щелочей в разновидностях перлита, которые содержат более 5–6%  $H_2O$ , позволяет сделать вывод о протекании также реакции гидролиза (фиг. 28,в).

Если гидролиз зашел достаточно далеко, то могут образовываться изолированные и полуизолированные группы  $SiO_4$ . При этом в процессе нагревания они легко ассоциируются, образуя кварц или кристобалит. Это предположение хорошо подтверждается кристаллизацией кристобалита в пехштейне (стр. 49).

### Микролиты

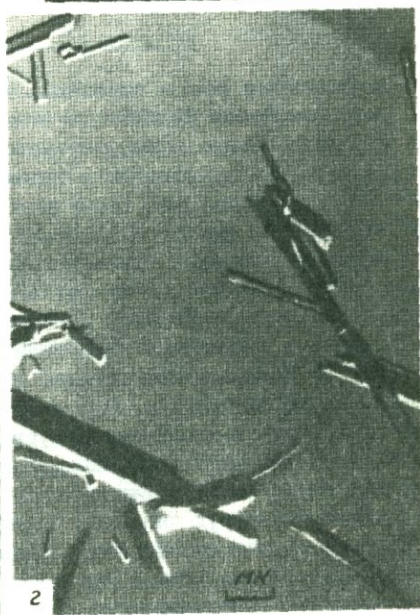
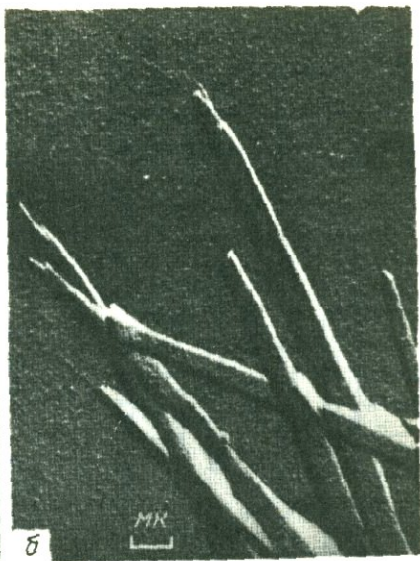
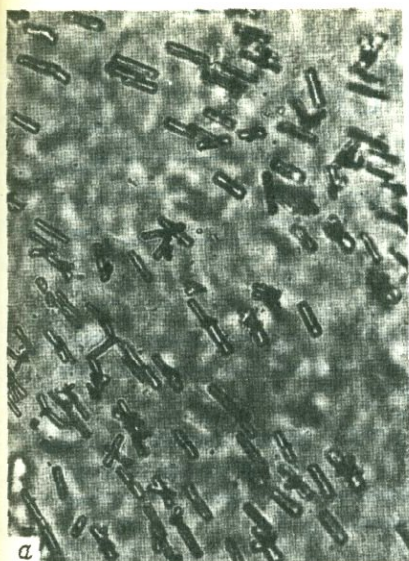
К микролитам относятся кристаллы размером до 0,01–0,001 мм. Микролиты могут быть представлены плагиоклазом, кали-натровым полевым шпатом, пироксеном и амфиболом. В большинстве случаев они определенным образом ориентированы в стекле, образуя ритмично повторяющиеся полосы. Микролиты различаются по габитусу: наиболее часто встречаются микролиты правильной призматической формы. Но иногда концевые грани расщепляются, сменяясь игольчатыми агрегатами (фиг. 29), или имеют изометричную форму, но без хорошо оформленных граней.

Плагиоклаз образует кристаллы призматического габитуса иногда с расщепленными концевыми гранями. Обычно он относится к олигоклазу, андезин-олигоклазу. В натровых разновидностях он представлен альбитом.

Нами исследовалось распределение Ca, Al, Si и K в некоторых разновидностях<sup>1</sup>. На фиг. 30 представлен график концентраций названных элементов. При их составлении за основу были взяты графики распределения элементов. Они пересчитывались на условную концентрацию  $C_{rel}$ . Для пересчета применялась следующая методика. Подсчитывались площади ( $\Sigma$ ), лежащие в контуре кривых (фиг. 30,а). Условной концентрацией  $C_{rel}$  названа площадь, отнесенная к мощности полосы  $l_x$  в мк, то есть  $C_{rel} = \Sigma/l_x$ .

На фиг. 30,б показаны графики изменения содержания элементов в условных концентрациях. Полосы, содержащие микролиты плагиоклаза, имеют резко повышенные содержания Ca по сравнению с полосами, в которых плагиоклаз отсутствует. Для K наблюдается обратная зависимость, хотя и выражена она менее четко. Концентрации Al и Si остаются практически постоянными.

<sup>1</sup> Исследования выполнены совместно с Т.И. Лосевой.



Фиг. 29. Разновидности микролитов

а - микролиты пироксена и магнетита в стекле, обр. 30, гора Пеликан, Закарпатье, при одном николе, увел. 150; б - игловидные микролиты амфибола, село Джрабер, Арм. ССР, угольная реплика; в - микролиты пироксена (призматические кристаллы) и магнетита (кубики) в стекле, обр. 38, гора Атис, Арм. ССР, угольная реплика; г - амфибол, обр. 38, гора Атис, Арм. ССР, угольная реплика



Фиг. 30. Распределение элементов в полосах, содержащих микролиты

а - график распределения элементов; б - принципиальная схема выделения площадей; в - схема миграции Ca

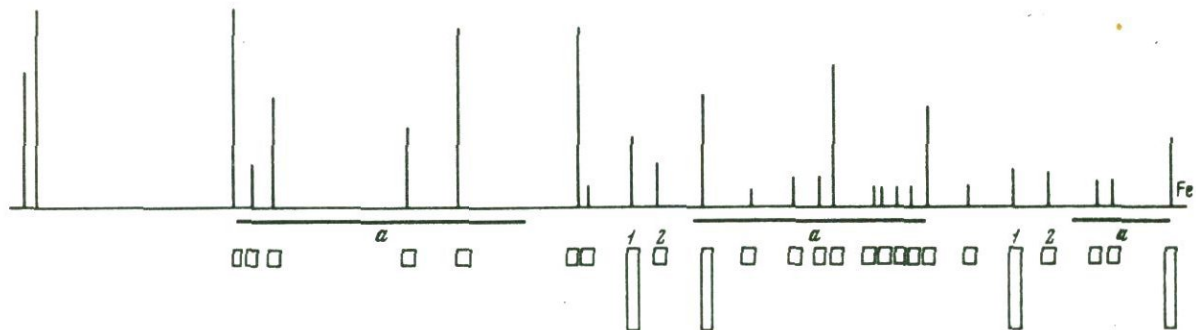
Приведенные факты показали, что в процессе кристаллизации имела место диффузия кальция по всему фронту полосы; при этом прилегающие линейные зоны, соответственно, обеднялись этим элементом. Диффузия происходила в вязком, но еще подвижном расплаве. Вязкость, по-видимому, была настолько велика, что диффузия таких анионных групп как Si и Al была затруднена.

Пироксен образует призматические и таблитчатые кристаллы (фиг. 20,а). Обычно он представлен железисто-кальциевой разновидностью, весьма близкой к авгиту. Для некоторых разновидностей липарита характерна массовая кристаллизация микролитов пироксена. В большинстве случаев это наблюдается в породах, не содержащих вкрапленников. При этом образуется множество центров кристаллизации высокотемпературной фазы.

Амфибол образует игловидные или призматические кристаллы, которые очень часто группируются в полосы. В шлифе амфибол имеет красновато-бурую окраску. Толщина игловок не превышает 2-5 мк. При помощи микроанализатора были получены кривые распределения элементов в микролитах. Оказалось, что амфибол, как правило, имеет железисто-магнезиальный состав. Он ассоциирует с рудной фазой (фиг. 31).

Рудная фаза, обычно магнетит или гематит, образует изометричные и таблитчатые кристаллы. Так же как и амфибол рудный минерал группируется в полосы, придающие породе красновато-бурую окраску.

Микролиты биотита встречаются в кислых липаритах довольно редко.



Фиг. 31. Распределение Fe и Mo в полосчатых обсидианах  
 а - полосы бурой окраски (1 - амфибол, 2 - рудный минерал)  
 Вертикальные линии характеризуют интенсивность в точках максимума

## Кристаллиты

Кристаллиты – волосовидные кристаллы. Они могут иметь вид спирали, завитка, палочки и т.п. (фиг. 32). Принято считать, что кристаллиты имеют пироксеновую природу. Изучение состава кристаллитов производилось нами по следующей методике. Были отобраны два образца, стекло основной массы которых насыщено кристаллитами. По визуальному определению содержание кристаллитов в шлифе достигало 30–40%. Дифрактограммы этих образцов представлены на фиг. 33. На них присутствуют два диффузных максимума в интервале 2,79–5,90 Å, осложненные слабо выраженными пиками, свидетельствующими о кварцевой, а не о пироксеновой природе кристаллитов (Å): 3,22 3,33; 3,68; 3,97.

Некоторые кристаллиты имеют весьма сложное строение: волосовидный кристалл образует стержень, на который оказываются насаженными более мелкие кристаллики. Кристаллиты не всегда равномерно распределены в основной массе породы. Они могут группироваться в полосы или образовывать скопления вблизи сферолитов. В некоторых случаях кристаллиты имеют вид точечных выделений, расположенных в стекле по определенной относительно правильной сетке. Размер таких выделений не превышает 0,01–0,1 мк (фиг. 30). Это показывает, что зародыши образовались в строго определенных участках структуры стекла.

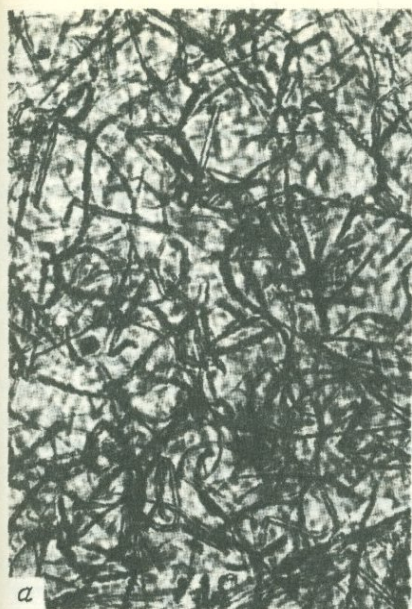
По всей вероятности, в стекле могут существовать не только кварцевые и пироксеновые кристаллиты, но и кристаллиты другой минеральной природы.

## Гранофировые образования

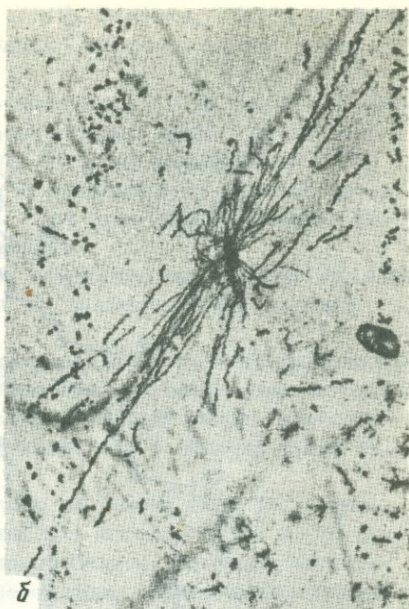
К гранофировым образованиям или гранофировому типу структуры относятся сростки кварца и кали-натрового полевого шпата (фиг. 32, г). В некоторых случаях эти сростания имеют вид мирмекитов. Гранофировые сростки обычно образуются на последней стадии микролитовой кристаллизации. Вероятно, кварц и кали-натровый полевой шпат этих сростков количественно представляют эвтектические соотношения.

## Фибролитовое и сферолитовое вещество

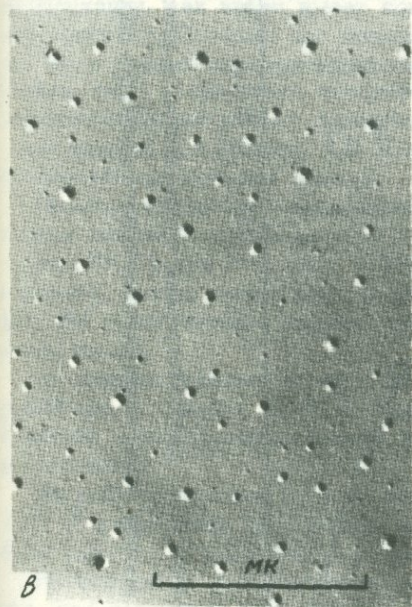
Исследование минерального состава фибролитового и сферолитового вещества представляет весьма трудную задачу. Изучение этих образований под микроскопом показало, что фибролитовые агрегаты выглядят как оптически однородное тело. В сферолите хорошо заметно агрегатное строение. Однако выделить под микроскопом фазы для исследования невозможно. Показатель преломления сферолитового (фибролитового) вещества (1,500–1,502) характеризует суммарный эффект. В последние годы многие исследователи для расшифровки состава сферолитов и фибролитов применили рентгеновский



а



б



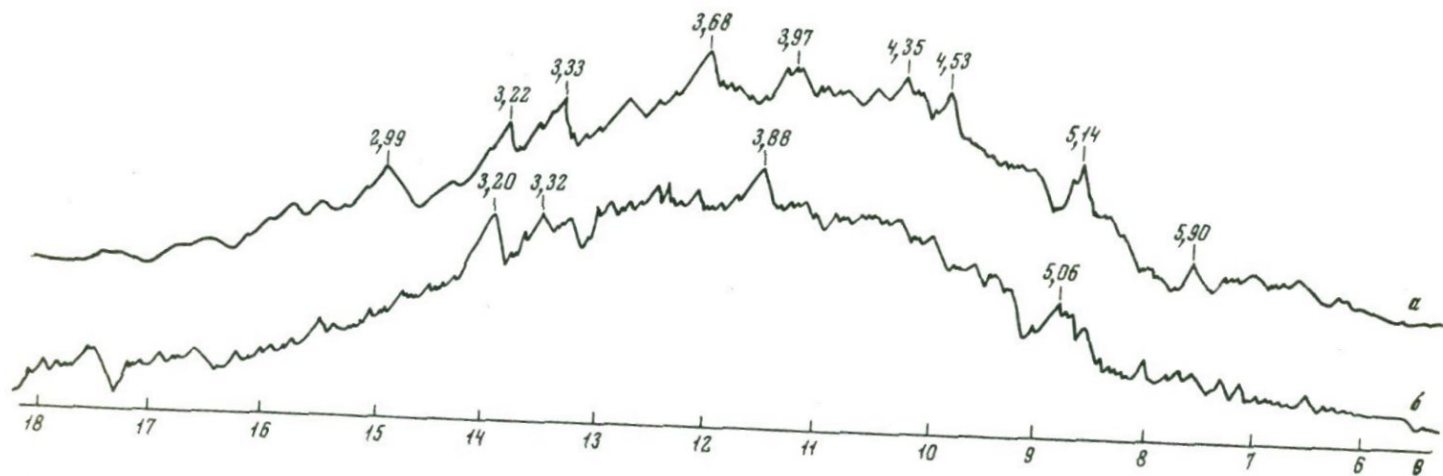
в



з

Фиг. 32. Кристаллические образования в стекле

а-в - кристаллиты: а - саблевидные, б - спиральные, в - точечные, угольная реплика, увел. 15 000; г - гранофировые сростки, угольная реплика, увел. 15 000



Фиг. 33. Дифрактограммы кристаллитов в стекле

а - обр. 416, волосовидные кристаллиты; б - обр. 1564, спиралевидные кристаллиты

метод (Tanida, 1961; Наседкин, 1963; Волянюк, 1972) и метод инфракрасной спектроскопии (Наседкин, Зиборова, 1968; Янев, 1970 и др.).

При помощи этих методов было показано, что фибролиты и сферолиты состоят из двух фаз, одна из которых имеет полевошпатовую природу, другая – представлена одной из модификаций  $\text{SiO}_2$ : кристобалита, тридимита, кварца. В некоторых сферолитах присутствуют все три названные фазы. При этом преобладающей фазой является кристобалит или тридимит.

Сложный состав фибролитов был обнаружен нами также при электронно-микроскопическом изучении их вещественного состава (стр. 25).

В данной работе для изучения минерального состава фибролитового и сферолитового вещества применена несколько иная методика. Исследование включает два этапа: в первый входит изучение исходного образца, во второй – изучение этого образца после экспериментальной его обработки.

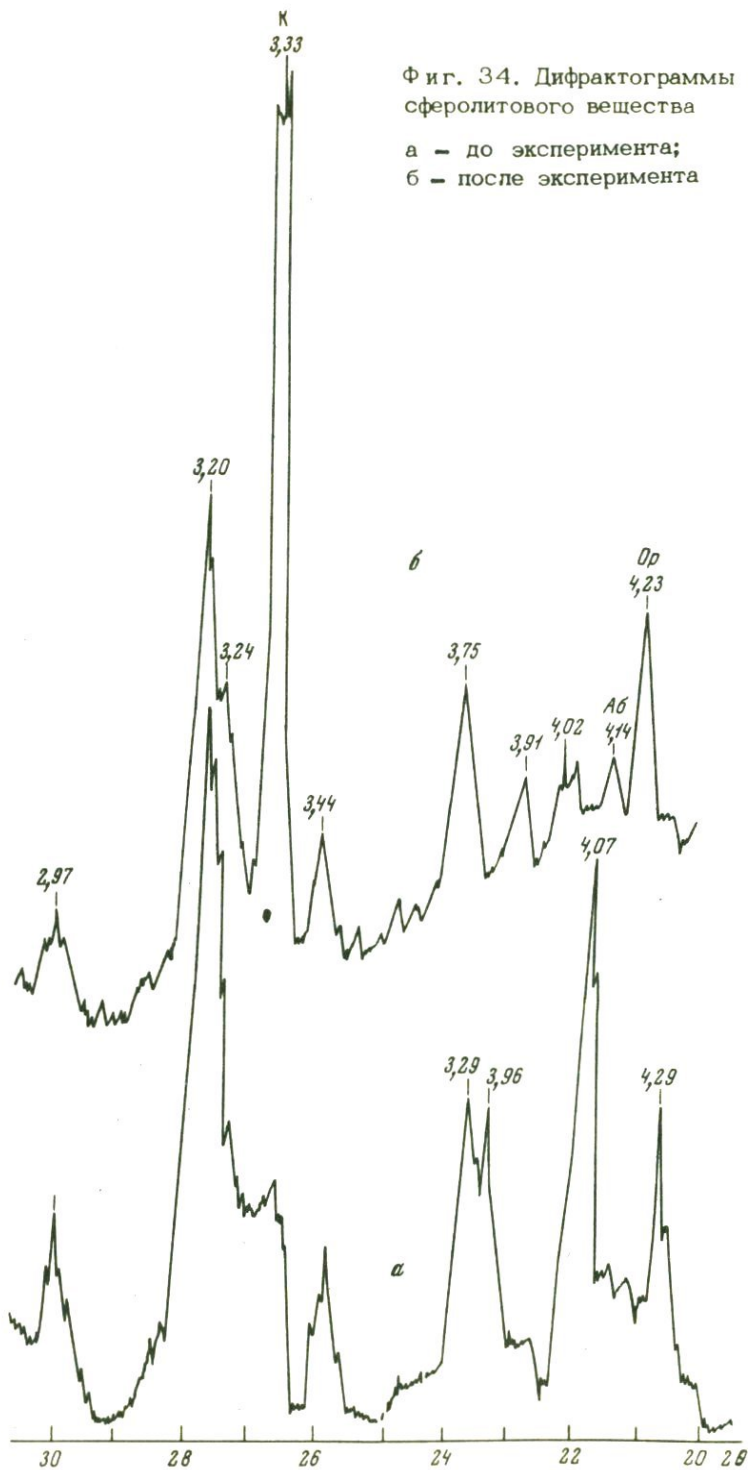
Рентгенограмма исходного образца не может быть расшифрована однозначно, так как весьма важная область около  $4,0 \text{ \AA}$  перекрывается полосами альбита и кристобалита, которые накладываются друг на друга. В то же время такая низкотемпературная модификация, как кварц имеет совершенно иную рентгеновскую характеристику. Поэтому для однозначной расшифровки рентгенограммы было решено перекристаллизовать кристобалит в кварц. В том случае, если в сферолите присутствует кристобалит, то после перекристаллизации должно произойти резкое усиление интенсивности линии кварца, а в области  $4,0 \text{ \AA}$  мы должны получить картину, характерную для полевых шпатов.

Перекристаллизация сферолитового вещества производилась в камере высокого давления типа поршень – цилиндр (методику см. на стр. 000) при  $P=5 \text{ кбар}$  и  $T=580^\circ$ . Образец, извлеченный из аппарата, также подвергался рентгеновскому исследованию. На фиг. 34 представлены дифрактограммы одной пары образцов до и после опыта.

На дифрактограмме образца до опыта (фиг. 34,а) виден отчетливый пик в области  $4,07 \text{ \AA}$ . Как уже отмечалось, он может быть приписан высокотемпературному кали-натровому полевому шпату и кристобалиту.

На дифрактограмме образца после эксперимента (фиг. 34,б) пик  $4,07 \text{ \AA}$  разделился практически на три максимума:  $3,33$  (кварц),  $4,02$  (альбит) и  $4,23$  (кали-натровый полевой шпат).

На основании сопоставления рентгенограмм можно сделать вывод, что первичное сферолитовое вещество в данном образце состоит главным образом из гомогенного высокотемпературного кали-натрового полевого шпата и кристобалита. В виде примеси присутствует кварц. Состав кали-натрового полевого шпата можно оценить по отношению интенсивностей пиков альбита и ортоклаза (Марфунин, 1962):  $30\% \text{ NaAlSi}_3\text{O}_8$  и  $60\% \text{ KAlSi}_3\text{O}_8$ .



## Минералы пустот

Для липаритов весьма характерны пузыристые разновидности, пустоты и поры которых заполнены минеральными образованиями. Однако в данном случае нас интересуют только те минералы, которые не связаны с наложенными гидротермальными процессами, а образовались в результате остывания самого потока.

Пузыристые и пористые разновидности обычно залегают в верхних частях вулканических тел, реже эти образования бывают приурочены к средней части потока. По направлению к основанию тел количество пустот обычно уменьшается.

Форма пустот может быть различной: круглая, эллипсоидная, сигарообразная. Иногда пустоты образуют цепочки, протягивающиеся в длину на несколько сантиметров. Пустоты вытянутой формы обычно ориентированы параллельно флюидальности породы. Длина таких пустот может достигать 40–50 мм при ширине 0,5–1 мм.

Пустоты обычно структурно связаны с окружающей породой. В этом случае вокруг пустот наблюдается ореол, состоящий из минералов крупнозернистой структуры. Иногда это крупноферролитовые образования.

В ферролитовых породах скопления пустот иногда имеют сотовую или ячеистую структуру. Объем пустот в разной степени оказывается заполненным минеральными образованиями. В некоторых случаях 90–100% объема заполнено минеральным агрегатом. Однако встречаются пустоты, объем которых заполнен на 1/3 или даже на 1/10 часть.

Химический состав минерального агрегата пустот. Для изучения химического состава минералов, выполняющих пустоты, нами был применен рентгено-спектральный метод. Распределение элементов исследовалось по профилям, пересекающим пустоты, и окружающий их минеральный агрегат. На диаграммах (фиг. 35) видно, что элементарный, а следовательно, и химический состав пустот существенно отличается от состава окружающей породы. В вещество, окаймляющее пустоты, входят все компоненты породобразующих минералов: Si, Al, K, Na, Ca. Такие элементы как Fe, Ti и Mn присутствуют обычно в небольшом количестве, отражающем среднее содержание в породе.

В пустотах наряду с Si, Al, Ca, K и Na, концентрируются такие компоненты как Fe, Ti, Mg. Концентрации всех названных элементов в пустотах значительно выше по сравнению с концентрациями этих же элементов в минеральном агрегате собственно липаритов. Сопоставление данных о распределении элементов по профилям позволяет выделить следующие ассоциации элементов: Si; Si + Al + K + Mg + Fe + Ti; Si + Al + K + Ca; Al + Fe + Ti + Mg; Mg + Ca; Fe + Ti. Схема взаимоотношений этих элементов в пределах отдельных пустот показана на фиг. 35. Сочетание элементов, по всей вероятности, характеризует определенные геохимические закономерности в развитии процесса во времени.

Si + Al + +K + Na + +Ca	Si			Si + Al + +K + Na + +Ca	1
Si + Al + +K + Na + +Ca	Si	Si + Al + +K	Si	Si + Al + +K + Na + +Ca	2
Si + Al + +K + Na + +Ca	Ca + +Mg	Fe + Ti		Si + Al + +K + Na + +Ca	3
Si + Al + +K + Na + +Ca	Si	Si + Al + +K + Mg + +Fe + Ti	Si	Si + Al + +K + Na + +Ca	4
Si + Al + +K + Na + +Ca	Al + Fe + Ti + Mg			Si + Al + +K + Na + +Ca	5

Фиг. 35. Ассоциации элементов в зависимости от минерального состава агрегата, выполняющего пустоты

1 - тридимит (кварц, кристобалит); 2 - кристобалит + ортоклаз;  
3 - гематит + кальцит; 4 - биотит + тридимит; 5 - гидрогель сложного состава

В зависимости от соотношения и сочетания элементов все пустоты разделены на 6 типов. Как это видно на примере типа 6 возможны и промежуточные ассоциации. Характерно, что Fe, Ti и Mg обособливаются в позднюю стадию процесса кристаллизации.

Минеральный состав агрегата пустот. Пустоты обычно заполнены отдельными минералами или их агрегатами. К наиболее характерным минералам пустот относятся следующие образования: кристобалит, тридимит, кварц, кали-натровый полевой шпат, слюда, амфибол, рудный минерал и гелевидное вещество сложного состава. Обычно оно обогащено Fe и Al.

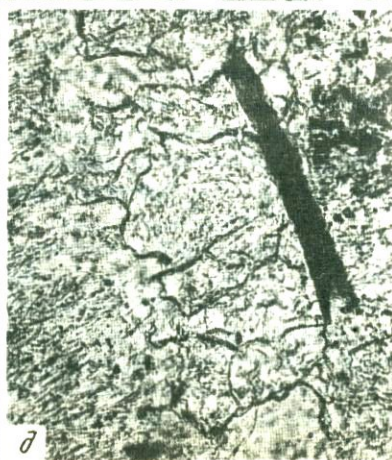
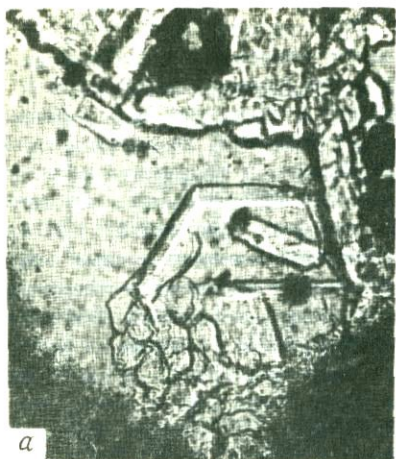
Минералы  $\text{SiO}_2$ . В липаритах наряду с кварцем обычно присутствуют кристобалит и тридимит. Многочисленные оптические исследования тридимита и кристобалита показали непостоянство их свойств. Результаты наших исследований хорошо согласуются с данными авторов, которые считают, что в структуру кристобалита могут входить структурные элементы тридимита. Возможны также и обратные соотношения. С другой стороны, в тридимите возможна структурная неупорядоченность, вызванная чередованием элементов высокотемпературного и низкотемпературного тридимита (1964, а, б).

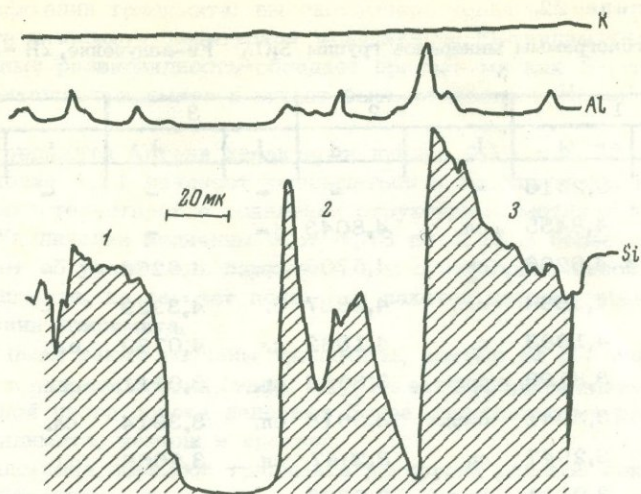
Кристобалит — весьма распространенный минерал кислых эффузивных пород. Для собственно кристобалита характерны следующие свойства: он изотропен или почти изотропен, показатель преломления порядка 1,483–1,487, на рентгенограмме отчетлив рефлекс 4,00. Подобная разновидность нами была обнаружена в пустотах липаритов некоторых молодых экструзий. Например, в липаритах горы Ардов (Закарпатье) нами наблюдались кристаллики кристобалита размером до 0,1 мм.  $n_g = 1,485 \pm 0,001$ ,  $n_p = 1,483 \pm 0,001$ . На кривой ДТА для него характерен эндотермический рефлекс при 240°. Кристобалит из других районов Закарпатья (Пеликан, Рокосово) имеет показатель преломления порядка 1,484–1,487. Более неупорядоченные разновидности кристобалита были обнаружены в сваренных туфах Артикского района, Зап. Армения. Колебание свойств кристобалита замечено и в синтетических образованиях. Оменто (Omento, 1966 г.) наблюдал изменение параметра решетки кубического кристобалита в температурном интервале от 900 до 1400°.

Тридимит, как и кристобалит, относится к довольно распространенным минералам. Среди большого числа изученных нами образцов тридимита можно выделить упорядоченный тридимит и целый ряд разновидностей, являющихся переходными образованиями от тридимита к кристобалиту.

Относительно упорядоченная разновидность тридимита обнаружена нами в пустотах пузыристого липарита на юго-западном склоне горы Артени. Это кристаллы пластинчатого габитуса, до 0,1–0,3 мм в наибольшем изменении (фиг. 36). Как правило кристаллы прозрачны. Под микроскопом тридимит обнаруживает слабое дву-преломление, порядка 0,002–0,003. В срезах, параллельных грани призмы, наблюдается прямое погасание.  $n_g = 1,478 \pm 0,001$ ,  $n_p = 1,475 \pm 0,001$ . Довольно часты клиновидные двойники. Удельный вес  $2,20 \pm 0,01$ .

Химический состав тридимита (в вес. %):  $\text{SiO}_2$  98,02;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  1,24;  $\text{CaO}$  0,39;  $\text{Na}_2\text{O}$  0,15;  $\text{K}_2\text{O}$  0,22. Для химического анализа материал отбирался под биноклем. Чистота отобранного тридимита проверялась путем просмотра под микроскопом зерен, погруженных в иммерсионную жидкость. Суммарное количество примесей в тридимите составляет 2,0%. Пересчет  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на полевой шпат показал, что в тридимите имеется избыток глинозема (0,7%)





Фиг. 37. Распределение К, Al и Si в кристаллах тридимита (1,2,3), выполняющих пустотку

даже в том случае, если допустить возможность механического загрязнения тридимита полевым шпатом.

Присутствие Al было отмечено и на кривых распределения, полученных при помощи спектрально-рентгеновского метода. На графиках распределения (фиг. 37) видно, что Al распределен неравномерно. Наибольшая его концентрация наблюдается в краевых частях кристаллов тридимита. В кристалле 2 на фиг. 37 шириной 20 мк каемка вещества, обогащенного Al, составляет 5 мк.

Предыдущими исследователями (Roy, Roy; 1964) экспериментально доказано, что примесь до 1% Al  $203$  способствует твердофазовой реакции тридимитообразования. Al, по-видимому, может входить в структуру минерала, изоморфно замещая Si. Этот вывод подтверждается и более ранними нашими исследованиями с применением ИКС (Наседкин, Зиборова, 1968). М. Сато были выделены

Фиг. 36. Тридимит и кристобалит в пустотах

а - пластинчатые кристаллы тридимита, обр. 59, при одном никеле увел. 150; б - клиновидные двойники тридимита, обр. 367-60, гора Пеликан, Закарпатье, с анализатором увел. 150; в - тридимит линейной полости, увел. 30, Артени, Арм. ССР; г - кристобалит в пустотке, стенки полости покрыты чешуйками гематита, без анализатора увел. 70; д - кристобалит в ассоциации с биотитом, увел. 150, без анализатора; г, д, - обр. 135А, гора Артени, Арм. ССР

Таблица 22

Рентгенограммы минералов группы  $\text{SiO}_2$  Fe-излучение,  $2R = 57,3$  мм

1		2		3		4	
J	d	J	d	J	d	J	d
о. сл.	5,2516	-	-	-	-	-	-
ср.	4,8455	сл.	4,8043	-	-	-	-
ср.	4,6266	ср.	4,5706	ср.	4,6266	-	-
о.с.	4,3834	о.с.	4,2837	с.	4,3329	-	-
о.с.	4,1083	с.	4,1382	с.	4,0789	о.с.	4,0789
с.	3,8196	ср.	3,8583	ср.	3,9111	ср.	3,8069
ср.	3,3041	о.сл.	3,3618	сл.	3,3914	сл.	3,3423
ср.	3,2947	ср.	3,2947	сл.	3,2669	о.с.	3,2166
сл.	3,0131	сл.ср.	2,9899	-	-	сл.	2,9301
сл.	2,9840	сл.	2,8658	-	-	-	-
сл.	2,7585	сл.	2,7845	-	-	-	-
сл.ср.	2,5244	ср.	2,4877	сл.	2,5033	ср.	2,5799
ср.	2,4130	сл.	2,4178	-	-	ср.	2,4929
-	-	сл.ср.	2,3251	-	-	сл.	2,3074
сл.	2,1098	сл.	2,1063	-	-	сл.	2,1426
сл.	2,0543	сл.	2,0679	-	-	-	-
сл.	1,9895	-	-	-	-	сл.	1,9558
-	-	-	-	-	-	сл.	1,9034
сл.	1,8542	сл.	1,8332	-	-	сл.	1,8489
ср.	1,7955	-	-	-	-	сл.	1,7980
сл.	1,7012	сл.	1,7225	-	-	-	-
ср.	1,6183	ср.	1,6535	-	-	сл.	1,6241
ср.	1,5656	ср.	1,5869	-	-	сл.	1,5587
ср.	1,5351	-	-	-	-	сл.	1,5029

1 - тридимит из верхней части потока, обр. 134-Т; 2 - тридимит из пустотки центральной части потока, каемка полевого шпата отсутствует, обр. 135а; 3 - тридимит из центральной части потока, обр. 135а, ассоциируется с полевым шпатом; 4 - тонкозернистый агрегат кристобалита с примесью кварца, экспериментальный обр. Ф-1

две модификации тридимита: высокотемпературная модификация S-тридимита и низкотемпературная модификация M-тридимита. Изученная нами разновидность обладает признаками как S-, так и M-модификации тридимита и может быть отнесена к MS-модификации.

Для тридимита Артени характерен дублет 4,11 и 4,33 Å. Если отражение 4,11 начинает уменьшаться и приближается к 4,00, то это свидетельствует о появлении структурных мотивов кристобалита. Увеличение величины  $d$  от 4,33 до 4,40 и более свидетельствует об увеличении параметра  $c$  и о неупорядоченной структуре тридимита, но за счет появления пакетов неупорядоченной модификации тридимита.

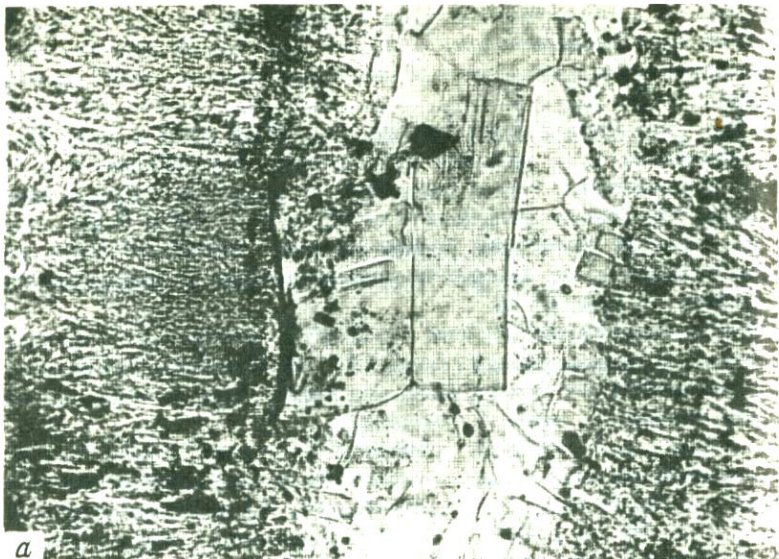
Нами были также изучены тридимиты, взятые из различных участков в разрезе потока (табл. 22). Из этой таблицы следует, что в центральной части потока залегают более упорядоченные разновидности тридимита, нежели в краевой.

Исследование образцов тридимита из других районов показало, что преобладающим является тридимит, в структуре которого имеются элементы структуры кристобалита.  $N_g$  колеблется от 1,480 до 1,478;  $N_p$  от 1,468 до 1,477. Характерно, что температура полиморфного превращения также непостоянна и при наличии элементов структуры кристобалита сдвигается в сторону более высоких температур.

Кристобалит и тридимит нами были получены экспериментально при давлении 1000 атм и температуре 780° за 9 суток. Кристаллики тридимита и кристобалита покрывают стенки пустот вместе с опаловидным веществом (фиг. 36). Размер кристаллов 0,01–0,08 мм. Кристобалит почти изотропен.  $N_g = 1,489 \pm 0,002$ . Тридимит имеет отчетливое двупреломление. Вместе с тридимитом и кристобалитом в образце присутствует кварц. Характерно, что все минералы группы  $SiO_2$  погружены в бесцветное гелевидное вещество с показателем преломления порядка 1,490. В условиях эксперимента имела место кристаллизация тридимита и кристобалита в области стабильности кварца.

Кварц в пустотах присутствует довольно часто. Обычно это мелкие кристаллики размером до 0,01 мм. Иногда они в виде корочки покрывают стенки пустот. Кварц может образовывать псевдоморфозы по тридимиту и кристобалиту (Наседкин, 1963). В некоторых образцах он ассоциирует с кристобалитом и тридимитом.

Полевые шпаты. Полевые шпаты представлены щелочными разновидностями (обычно кали-натровые, реже калиевые разновидности). Встречаются хорошо ограненные призматические кристаллы (0,01–0,1 мм), зерна неправильной формы (0,01–0,05 мм), кристаллы волокнистого и игловидного габитуса (фиг. 38).  $N_g = 1,529$ – $1,532$ ;  $N_p = 1,523$ – $1,525$ . Судя по рентгеновским и оптическим свойствам полевой шпат пустот имеет более калиевый состав, нежели полевой шпат основной массы (табл. 23). Присутствие в пустотах полевого шпата микропертитового строения свидетельствует



*a*



*б*

Фиг. 38. Кристаллы полевого шпата в пустотах

*a* – призматические кристаллы кали-натрового полевого шпата, обр. 135, увел. 150, без анализатора; *б* – полевой шпат образует внешнюю зону агрегата, выполняющую пустотку, обр. 135А, увел. 70, без анализатора

Таблица 23

Рентгеновская характеристика минералов пустот и основной массы  
Fe-изучение, D=57,3

1		2		3	
J	d	J	d	J	d, Å
-	-	ср.	7,3514	-	-
-	-	ср.сл.	6,6920	-	-
-	-	сл.	6,1415	-	-
ср.	5,5741	-	-	-	-
ср.	4,7042	ср.	4,8248	-	-
ср.	4,5706	ср.	4,6078	-	-
о.с.	4,2674	с.	4,3164	ср.	4,3496
ср.	4,1686	-	-	сл.ср.	4,1382
о.с.	4,0213	с.	3,9654	-	-
о.с.	3,8453	ср.	3,8798	-	-
сл.	3,6263	ср.	3,6610	ср.	3,6963
сл.	3,4835	сл.ср.	3,5480	-	-
-	-	ср.	3,4223	-	-
с.	3,2215	с.	3,2486	сл.ср.	3,2393
сл.	3,0131	ср.	3,0131	-	-
сл.	2,9824	сл.	2,9448	ср.	2,9824
сл.	2,8658	сл.	2,8043	сл.	2,8728
сл.ср.	2,7330	-	-	о.с.	2,6957
ср.	2,5567	сл.	2,5567	о.с.	2,5085
ср.	2,5033	сл.	2,5513	-	-
-	-	сл.	2,5190	-	-
ср.	2,4275	сл.	2,4081	ср.	2,4472
ср.	2,3344	сл.	2,3118	-	-
сл.	2,1500	сл.	2,1919	ср.с.	2,1997
-	-	сл.	2,1352	-	-
сл.	2,0713	сл.	2,0443	-	-
ср.	1,9801	сл.	1,9989	-	-
ср.	1,9034	ср.	1,9618	-	-
-	-	сл.	1,9034	-	-
сл.	1,8255	-	-	с.	1,8384

Таблица 23 (окончание)

1		2		3	
J	d	J	d	J	d, Å
ср.	1,7761	сл.	1,7164	о.с.	1,6885
-	-	ср.	1,6759	-	-
-	-	ср.	1,6033	сл.	1,5996
-	-	ср.	1,5092	сл.	1,5587
-	-	-	-	с.	1,4844
-	-	сл.	1,4409	с.	1,4507
-	-	сл.	1,3857	сл.	1,4326

1 - обр. 135а, кали-натровый полевой шпат и кристобалит; 2 - обр. 133, мономинеральный полевой шпат в пустотах; 3 - обр. 135а, гематит из пустотки

о том, что кристаллизация происходила при температуре более низкой, чем температура критической точки на кривой сольвуса, то есть ниже  $750^{\circ}$ . В некоторых случаях полевой шпат этого типа находится в прорастании с кристобалитом,

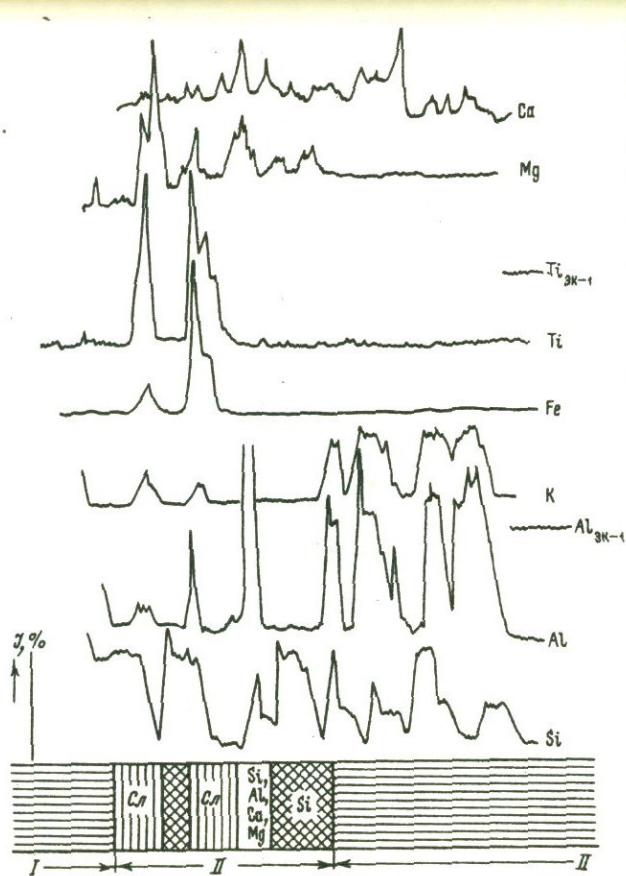
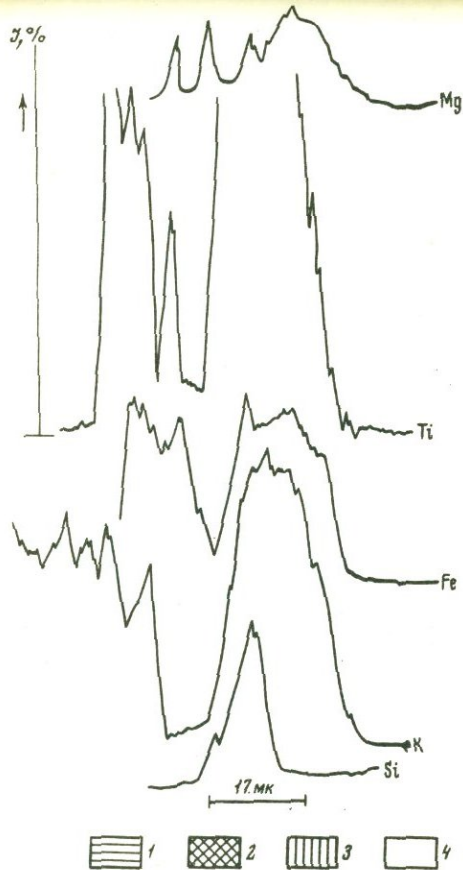
Образование кристобалита в этом случае происходило при относительно низкой температуре.

Кали-натровый полевой шпат нами был получен путем синтеза в температурном интервале  $760-800^{\circ}$ . Он ассоциирует с кристобалитом и кварцем.

Биотит обычно выполняет центральную часть пустот. Чешуйки достигают в поперечнике  $0,1-0,5$  мм. Толщина пакетов слюды не превышает сотых долей миллиметра. Встречаются разновидности как маложелезистого биотита, так и высоко железистых слюд.

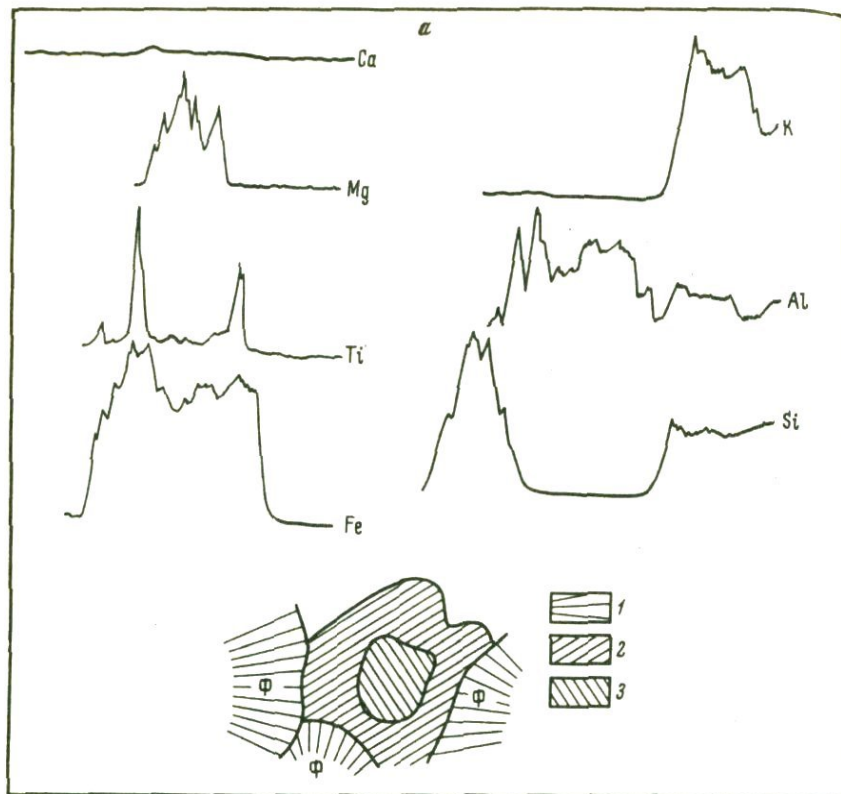
Биотит относится к магнезиально-железистым разновидностям (фиг 39). Содержание Ti несколько ниже, нежели в биотитах вкрапленников. Вероятно, это связано с общим низким содержанием титана в породе.

Рудные минералы. В центральной части пустот во многих случаях были встречены рудные минералы. В одних случаях они имеют вид отдельных кристаллов, в других - вид агрегата кристаллов. Рентгеновским методом нами был диагностирован гематит (табл. 23). Он встречается в виде чешуек и пластинок до  $0,5$  мм в одном измерении. Толщина пластинок  $0,01-0,05$  мм. На фиг. 40 показана пластинка гематита зонального строения. Внутренняя зона обогашена Al и Mg, краевые - железом и титаном. В данном случае, по всей вероятности, мы имеем псевдоморфозу гематита по биотиту. Характерно полное отсутствие K и Si, которые выносятся при гематитизации биотита.



Фиг. 39. Распределение минералообразующих компонентов в слюде

а - мономинеральный агрегат слюды; б - слюда в ассоциации с тридимитом; I - фибролитовый агрегат, окаймляющий полость, II - полость с кристаллами; 1 - кали-натровый и полевой шпат и тридимит; 2 - тридимит (Si); 3 - слюда (Sl); 4 - гелевидный агрегат состава Si, Al, Ca, Mg; Ca, Mg и др. компоненты,  $Ti_{ЭК=1}$  и  $Al_{ЭК=1}$  - содержание элементов в эталоне: 0,66 и 18,6, соответственно



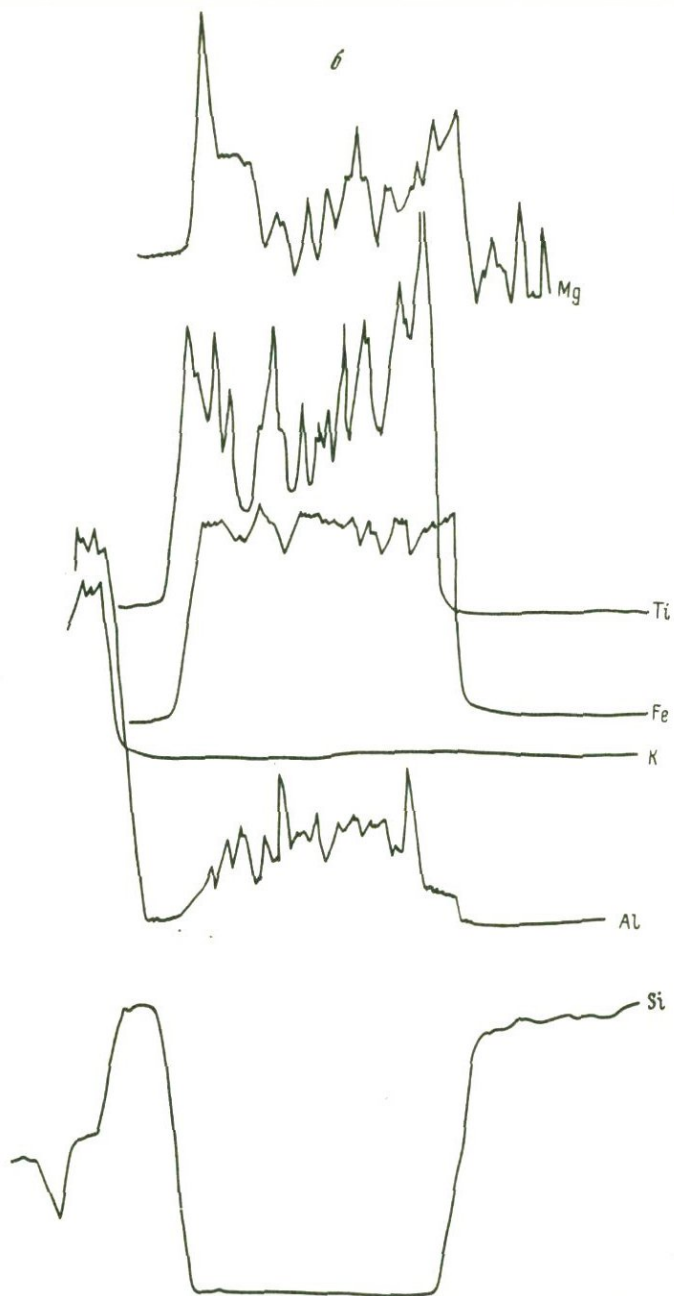
Фиг. 40. Распределение элементов в агрегате рудных минералов  
 а - гематит, образующий псевдоморфозу по биотиту: 1 - фибролитовый агрегат (φ), 2 - гематит, 3 - ядро с реликтами биотита;  
 б - метаколлоидное вещество

Гелевидное вещество. Некоторые пустоты были заполнены темно-окрашенным агрегатом сгусткового строения. Эти агрегаты рентгеноаморфны. Для них характерно аномально высокое содержание Al. В виде примеси присутствуют Ca, Mg, Si.

Амфибол. Амфибол образует игловидные кристаллы. Нами изучены три разновидности амфибола: одна имеет красновато-бурую, вторая соломенно-желтую и третья - оливково-зеленую окраску.

Красновато-бурый амфибол встречается в пустотах арктического туфа. Длина кристаллов 1-2 мм, в поперечнике - 0,01-0,1 мм;  $N_g = 1,655$ .

Соломенно-желтый амфибол залегает в породах арктического туфого поля, длина кристаллов 0,1-3 мм;  $N_g = 1,634$ ;  $N_p = 1,628$ ;  $c: N_g = 7^\circ$ . Длина кристаллов 0,1-3 мм.



Фиг. 40.

Таблица 24

Рентгенограммы амфиболов Fe-излучение,  $2R = 57,3$ 

1		2	
J	d	J	d
сл.	9,6275	-	-
ср.	8,8886	-	-
сл.	5,0629	-	-
сл.	4,6456	-	-
сл.	4,2306	сл.ср.	4,0499
о.сл.	3,7325	сл.	3,4835
сл.	3,3041	сл.	3,3580
ср.	3,1262	с.	3,1774
сл.	2,9672	сл.	2,9748
о.сл.	2,8245	сл.	2,8798
о.с.	2,7204	сл.	2,7141
сл.	2,5900	-	-
с.	2,5788	сл.ср.	2,5677
сл.	2,3571	сл.ср.	2,5244
-	-	сл.ср.	2,4877
сл.	2,2858	сл.	2,4130
сл.	2,2037	-	-
сл.	2,1426	ср.	2,1206
сл.	2,0577	сл.	2,0782
сл.	2,0246	сл.	2,0443
сл.	1,9321	сл.	2,9709
-	-	ср.	1,5604
-	-	ср.	1,5433

1 - амфибол красновато-бурого цвета, Арктикское месторождение, Арм. ССР;  
 2 - амфибол оливково-зеленой окраски, западный склон Артени, Арм. СССР

Оливково-зеленая разновидность амфибола образует кристаллы длиной до 1-1,5 мм;  $N_g=1,724$ ;  $N_p=1,704$ . Рентгеновская характеристика этой разновидности приведена в табл. 24.

Магнетит. Магнетит встречается в виде кристаллов октаэдрического габитуса размером до 0,1 мм. Он обычно тесно ассоциирует с амфиболом и биотитом.

УСЛОВИЯ ЗАЛЕГАНИЯ ЛИПАРИТОВ И ИХ ТУФОВ

МОРФОЛОГИЯ ТЕЛ

оявлением кислого вулканизма связаны различные по морфо-  
вулканические тела: конусы, потоки, покровы, купола. В пре-  
одного комплекса обычно встречаются все типы тел, но преоб-  
т только некоторые из них. В связи с этим нам представляется  
образным классифицировать комплексы по преобладанию тел  
или иного типа. Характерной чертой кислого вулканизма является  
сивная эксплозивная деятельность. Поэтому как эффузивные,  
эксплозивные образования сопровождаются крупными concentra-  
пирокластических пород.

ами выделяются два основных типа комплексов, а, следовательно, и  
иссов: эффузивно-пирокластический и экструзивно-пирокластический.  
пределах каждого из них выделяются дополнительные подразде-  
л. Среди эффузивно-пирокластических комплексов можно выде-  
образования, в которых преобладают эффузивные тела над пи-  
стическими или наблюдаются обратные соотношения. В качест-  
рвого примера можно привести комплекс Артени, Арм. ССР.  
лекс Артени состоит из серии потоков, которые, сливаясь, об-  
т небольшие покровы. Общая площадь, занятая породами комп-  
л, может достигать 100-200 км<sup>2</sup>. Для этих комплексов характер-  
нусовидные постройки, потоки различной протяженности и мощ-  
и отдельные экструзивы.

ак уже отмечалось, во втором случае преобладают пироклас-  
кие породы, а, следовательно, эксплозивные процессы явля-  
преобладающими и определяют характерные черты вулканичес-  
ландшафта. В качестве примера подобного комплекса может  
рассмотрен Арагацкий массив. Формирование этого крупного  
на сложного состава завершилось излиянием лав дацитового  
ва и образованием дацитового конуса. В результате последую-  
иощных эксплозий конус был разрушен, а в непосредственной  
исти от него образовалось поле туфов, среди которых выделя-  
покровы и потоки сваренных туфов и лавоподобных пород, на-  
емых туфолавами.

кструзивно-пирокластические комплексы можно тоже разделить  
сколько разновидностей, причем при более дробном подразде-  
л важное значение приобретает не только соотношение между  
ым и пирокластическим материалом, но и морфология отдель-  
куполов.

ассмотрим вулканические тела в следующем порядке: потоки (ла-  
э и пирокластические), экструзивные купола, конусы и покровы.

## Вулканические потоки

Кислые лавы отличаются весьма большой вязкостью, и поэтому механизм движения и морфология тел несколько отличаются от лав основного состава.

С. Коттон (Cotton, 1952) выделили ледниково-подобные и холодные потоки. Первые, по его мнению, перемещаются подобно надвигающемуся леднику, вторые в виде смеси хаотически нагруженного материала. К этим двум типам следует добавить так называемые пирокластические потоки. Ледниково-подобные потоки, с нашей точки зрения, правильней называть потоками вязкого течения.

Несколько более низкие температуры характерны для глыбовых и пирокластических потоков.

Потоки вязкого течения. К образованиям этого типа относятся потоки с характерной ровной верхней поверхностью. Одно из таких тел было изучено нами на западном склоне Артени. Поток начинается у самого кратера и имеет протяженность порядка 4–5 км. Он представлен тонкополосчатым липаритом мощностью до 10–15 м. Известны потоки и значительно большей мощности, иногда до 40–100 м. Потоки большой мощности как правило имеют зональное строение (стр. 108).

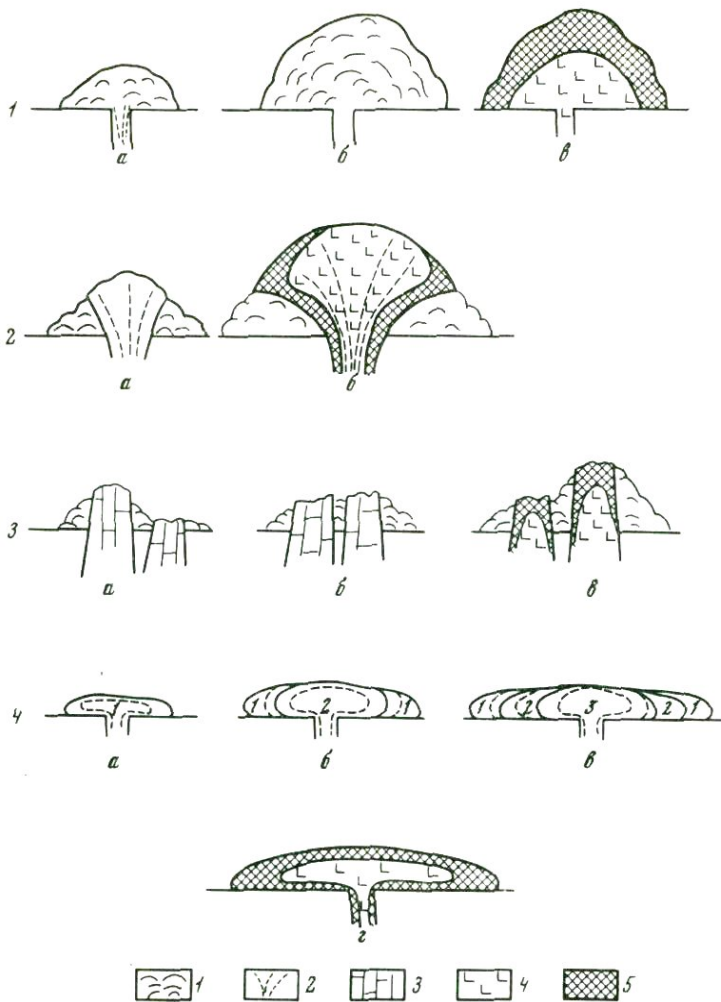
Как известно, характерный признак потока – наличие в его основании зоны брекчий. Однако в рассматриваемых телах зона брекчий не всегда выделяется достаточно четко, так как вследствие высокой пластичности обломки стеклоподобной лавы свариваются между собой, образуя массивное стекло.

К характерным признакам потоков этого рода относится тонкая полосчатость, а также наличие текстур флюидального течения. Длина потоков обычно не превышает 10 км, максимальная мощность составляет 100–150 м. Наибольшей мощности достигают относительно короткие потоки. Потоки течения характерны и для краевых зон экструзивных куполов. Потоки обычно заканчиваются обрывом или крутым склоном (фиг. 41).

Глыбовые (холодные потоки) состоят из глыб. Образование потока этого типа наблюдалось при извержении на о-ве Вулкано в 1771 г.

С.Г. Карапетян (1969, 1972) поток глыбовой лавы Артени относил к агломератовым образованиям. Следует подчеркнуть, что механизм перемещения материала в агломератовых и глыбовых потоках различны.

Агломератовые потоки скорее следует относить к пирокластическим образованиям. В отличие от потоков вязкого течения, глыбовая лава имеет вид не сплошной тестообразной массы, а состоит из отдельных глыб и блоков различного размера. В процессе движения перед фронтальной зоной такого потока перемещаются крупные скопления материала. Наличие такой зоны и послужило основанием для выделения "холодного потока".



Фиг. 41. Типы экструзивных куполов и этапы их формирования

1 - глыбовая лава, 2 - флюидальная лава, 3 - блоковая лава, 4 - липарит, 5 - стекло;

1 - кумулятивный купол: а, б, - фазы экструзии, в - образование зональности; 2 - веерообразный купол; а - начальная фаза экструзии, б - образование зональности; 3 - блоковый купол: а, б, - дифференциальное движение блоков, в - завершающая стадия и образование зональности; 4 - растекийся купол: а, б, в - фазы экструзии, г - образование зональности при охлаждении

Потоки глыбового строения в длину могут достигать 8–10 км (комплекс Артени), а по мощности они значительно превосходят потоки вязкого течения, достигая 100–300 м. Для глыбовых лав характерны потоки площадного распространения.

При остывании тела большой мощности в нем может возникать зональность. В нижних медленно остывающих высокотемпературных зонах стекло спекается, образуя массивную зону лавоподобного материала. В верхних частях стекло вспучивается.

**Пирокластические потоки.** К пирокластическим потокам следует отнести тела, имеющие форму потока и состоящие из пиробломочного материала. В момент извержения поток состоит из смеси обломков и газа. После размещения на местности и остывания образуются тела, имеющие различное строение (Заварицкий, 1947; Петров, 1957, 1961; Ross, Smith, 1961). Среди потоков можно выделить несколько разновидностей. В одном случае это скопление горячих обломков, которые при слеживании спекаются, превращаясь в массивное стекло; в другом, — если температура обломков относительно невысокая (менее  $500^{\circ}$ ), — в массе обломков обнаруживаются следы относительно слабого спекания или спекание отсутствует.

К потокам первого типа можно отнести туфолавы района Артик, Арм. ССР. Другие разновидности потоков также встречаются в пределах Арагацского туфового поля; кроме того, они описаны во многих других районах мира.

Протяженность пирокластических потоков достигает 5–6 км, мощность обычно не превышает 150 м. Наиболее часто встречаются потоки мощностью до 50 м.

По вертикали пирокластические потоки обычно имеют зональное строение. По простирацию поток не однороден. Вблизи жерла обычно расположены жерловые сваренные и лавоподобные разновидности, на некотором удалении — спекшиеся и, наконец, рыхлые образования.

### **Экструзивные купола**

Наиболее полная классификация экструзивных куполов была предложена С. Коттоном (Cotton, 1952), впоследствии особенности строения экструзивных куполов неоднократно отмечались целым рядом исследователей (Наседкин, 1963; Малеев, 1969 и др.).

Все экструзивные купола могут быть разделены на три большие группы: крутые, пологие и некки. Наибольшим распространением пользуются крутые купола.

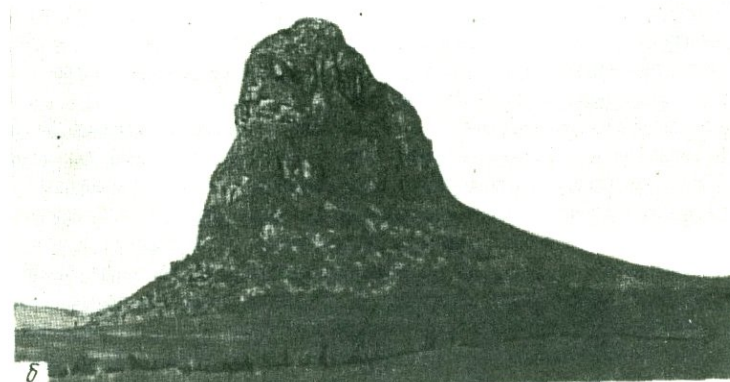
**Крутые купола.** К крутым куполам относят куполовидные структуры, возвышающиеся над окружающей местностью на 50–1000 м. Для них характерны крутые склоны, ориентированные к горизонту под углом более  $30^{\circ}$ . Крутые склоны экструзива являются не только чисто морфологическим признаком, но и определяют характер экструзии и, в частности, вязкость лавы. Крутые купола, в свою очередь, могут быть разделены на кумулятивные, веерообразные и блоковые.

**Кумулятивный купол.** Кумулятивный купол как особая морфологическая разновидность был выделен С. Коттоном. В этом слу-

чае лава в процессе экструзии не растекается, а накапливается на сравнительно небольшой площади (1–2 км<sup>2</sup>).

При этом они образуют своеобразную шапку пород с характерной глыбовой отдельностью. Отдельные этапы формирования такого купола показаны на фиг. 41, 1.

Известные нам кумулятивные купола достигают высоты 200–500 м. Обычно они имеют относительно простое строение: центральная зона (или ядро) сложено липаритом, краевые – вулканическим стеклом. Иногда вулканическое стекло представлено пемзовидной разновидностью. В качестве примера кумулятивного купола можно привести экструзив Малый Артени, входящий в состав комплекса Артени, Арм. ССР. В основании купола залегают пирро-



Фиг. 42. Типы экструзивных куполов

а – пологий экструзивный купол, гора Кечалдаг, Азерб. ССР;  
б – некк Гюазан, Азерб. ССР

кластические породы, образование которых связано с эксплозивной деятельностью. Рыхлые пирокластические породы прорваны экструзивом, центральная часть которого сложена липаритом. Формирование зональности произошло после экструзии в стадию остывания вулканического тела. К кумулятивным куполам также относится гора Большой Давагез (Азерб. ССР) и некоторые другие купола Закавказья и Камчатки.

Веерообразный купол. Веерообразные купола образуются в процессе экструзии относительно пластичной лавы. В.П. Петров (1961) считает, что веерообразные купола образуются в две стадии. В первую стадию происходит выжимание лавы в виде некка. По мере поднятия лавы вертикальные стенки купола разрушаются, происходит отламывание горячих кусков породы. Обломки накапливаются вокруг купола, образуя своеобразную агломератовую мантию. При дальнейшей экструзии (фиг. 41, 2) купол разворачивается на флангах, образуя веерообразную в разрезе экструзию. Зональное строение купол приобретает в процессе остывания вулканического тела.

Веерообразные купола весьма широко распространены в природе: Ардов, Рокосово (оба Закарпатье), некоторые купола района Студен Кладенец (Восточные Родопы, Болгария) и др. Отдельный веерообразный купол может достигать высоты 100–500 м и диаметра 1000–2500 м.

Блоковый купол. Блоковый купол состоит из серии некроподобных экструзивов или глыб, пространство между которыми заполнено обломочным материалом, образование которого происходило за счет осыпания стенок экструзива и взрывной деятельности. Если подобные экструзивы образуются в кратере или кальдере вулкана, то они относятся к толоидам (Cotton, 1952). Характерным признаком блокового купола, как уже отмечалось, является интенсивная взрывная деятельность. Рост блокового экструзива обычно происходит не одновременно: происходит воздымание отдельных блоков вдоль трещин или разломов (фиг. 41, 3).

Типичным примером блокового экструзива является вулкан Безымянный. Наблюдения в течении трех лет (1969–1971 гг.) показали, что в 1969 г. наиболее интенсивно воздымался северо-западный блок экструзива, затем – юго-восточный и центральный. Образование купола сопровождается эксплозиями. Некоторые эксплозии носили характер направленного взрыва и сопровождалась обильными выбросами обломочного материала. Периферия блоков сложена полустекловатыми породами, которые образуют своеобразную зону закалки. Купол вулкана Безымянный экструдирует со скоростью ~70 м в год. За 18 лет с момента образования он вырос примерно на 500–600 м. Вдоль разломов, разделяющих отдельные блоки, наблюдается интенсивная фумарольная деятельность. Температура газовых струй достигает 400–500°.

Глыбы и стенки отдельных блоков сложены андезитом–дацитом, в основной массе которого присутствует до 15–20% стекла кислого состава, содержащего воду в количестве десятых долей процента.

Морфология блоковых экструзивов может быть различной: купол Новый в пределах вулкана Безымянный (Камчатка) имеет изометричную форму, купол главной вершины Артели напоминает систему сближенных между собой обелисков.

Пологий (растекшийся) купол. Пологий или растекшийся купол образуется в результате выжимания пластичной (тестообразной) лавы. Вязкость ее сравнительно невелика и она обладает способностью перемещаться на небольшие расстояния. В рельефе пологие купола образуют небольшие возвышенности с пологими склонами ( $30^\circ$  и меньше). От пологих куполов ответвляются потоки, образующиеся за счет растекания краев купола, механизм которого, по С. Коттону, показан на фиг. 41, 4. Длина таких потоков обычно не превышает 0,5–1,0 км (купол Кечалдаг, Азерб. ССР), (фиг. 42).

К пологим экструзивам также относятся тела, вышедшие на поверхность только своей верхней кровлей (Гюмуш–Джраберский экструзив).

Пологие купола как и крутые, имеют зональное строение. В большинстве случаев это – крупные тела (1000–2500 м в диаметре).

Некк и дайка. Некк образуется при выжимании относительно холодной лавы (около  $600-700^\circ$ ). Обычно он имеет морфологию обелиска или столба. Высота обелиска 10–100 м, диаметр – 50–500 м. В основании обелиска обычно залегают глыбы, образующие конусовидную возвышенность. О наличии признаков вязкого течения в массе обелиска свидетельствует наличие вертикально ориентированных флюидальных полос. По всей вероятности, ориентировка возникла при остывании тела обелиска. Классическим примером некка является пик Мон–Пеле на о. Мартиника, а так же Гюазан на северных отрогах Малого Кавказа. (фиг. 42). Относительно небольшие экструзивные купола (obeliski) встречаются весьма часто. Иногда они образуют выступы как в жерле вулкана, так и на его склонах.

Дайки в большинстве случаев представляют корневые части вулканических аппаратов, связанные с куполом или вулканическим конусом. В пределах крупных вулканов имеется система даек, расположенных радиально по отношению к вулканическому центру. Некоторые авторы считают, что трещины, впоследствии заполненные дайками, могут давать своеобразные трещинные экструзии (Лебедев, 1931; Карапетян, 1972).

С. Коттоном (Cotton, 1952) вблизи Онгарьюи, Сев. Остров Новой Зеландии, описана дайка, заполненная обломочным материалом. Некоторые авторы считают подобные тела центральными извержениями типа "палящей тучи".

### **Вулканические конусы**

Для пород кислого состава вулканические конусы значительно менее характерны, нежели для основных и средних. В зависимости от строения можно выделить пемзовые и слоистые конусы.

Пемзовые конусы. Пемзовый вулкан образуется в процессе весьма специфического извержения. Многие вулканы связаны с горными и островными дугами (Пелато, Липари). Для пемзовых вулканов характерно относительно неглубокое (приповерхностное) залегание вулканического очага и весьма высокая вязкость лавы.

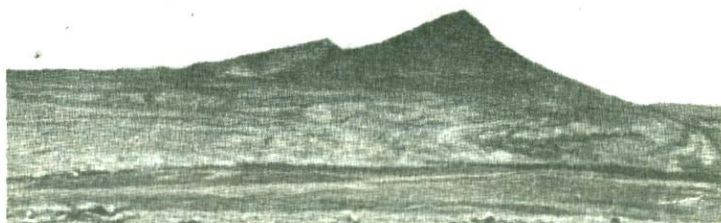
В качестве примера пемзового вулкана в СССР можно привести вулкан Иринд, в пределах Арагацкого нагорья (фиг. 44). В плане основание конуса имеет эллипсовидную форму. Длинная ось (600–650 м) вытянута в меридиональном направлении, высота конуса 150–200 м. Конус сложен обломками пемзы белого цвета. Размер обломков 2–8 см. Кратер конуса прорван неким до 120 м в диаметре. Температура эксплозии оценивается в 1000–1150°.

Пемзовый конус на о. Липари высотой до 1000 м описан В.П. Петровым (1969). Вулкан увенчан хорошо сохранившимся кратером.

Слоистые конусы. Слоистый конус (стратовулкан) не характерен для вулканических проявлений кислого состава. Нами изучались



Фиг. 43. Пемзовый вулкан Иринд, Арм. ССР



Фиг. 44. Слоистый конус Малый Богутлу, Арм. ССР

Фиг. 45. Внутренняя восточная стенка кратера вулкана Толбачик

слоистые конусы, сложенные продуктами дацитового и трахидацитового состава.

Дацитовый конус Карымского вулкана (Восточная Камчатка) в высоту достигает 600 м. Он имеет правильную коническую форму и состоит из слоев пемзы и лавы. Лавовые потоки как правило короткие. Потоки пемзы спускаются от вершины к основанию конуса. В основании образуются накопления мощностью в несколько десятков метров.

Вулканический конус трахидацитового состава изучался нами на западном склоне массива Арагац.

В литературе он известен под названием М. Богутлу. В основании конуса залегают лавы (фиг. 44). Конусовидная постройка состоит из обломков пемзы лавовых пород иногда шлаковидного облика. Крупные обломки на некотором удалении сменяются типичными слоистыми породами склоновой фации. В западном направлении конус прорван крупным лавовым потоком.

В пределах вулканического конуса имеется несколько фациальных разновидностей. Можно выделить зону кратера, зону склона и основания конуса.

Кратер имеет вид трубообразной полости, иногда постепенно суживающейся вниз. Диаметр 50–200 м, на глубину он может быть прослежен визуально на 100 м и более. В большинстве известных нам случаев в вулканических постройках кислого состава кратер закрыт пробкой или некомпом. Внутреннее строение кратера хорошо видно на таких действующих вулканах как Карымский, Авачинский, Толбачик, Безымянный. В стенке кратера (фиг. 45) видно, что породы залегают горизонтально. Наблюдается чередование лавовых потоков с горизонтами глыбового и крупнообломочного материала. По мере удаления от жерла слоистость пород становится более тонкой. Наряду с прослоями грубообломочного состава появляются тонкослоистые породы: лапилли, песок и пепел.





Фиг. 46. Туфовый покров, южный склон вулкана Арагац, Арм. ССР

В формировании этих отложений принимают участие ледниковые и снеговые воды. У основания склона наряду со слоистыми породами встречаются и тела, состоящие из разнородного обломочного материала — результат деятельности потоков, стекающих со склонов вулкана.

### **Покровы**

Покровы весьма широко распространены среди вулканических тел, связанных с проявлением кислого вулканизма. Тела этого типа имеют площадное распространение, покрывая территорию в десятки и сотни квадратных километров.

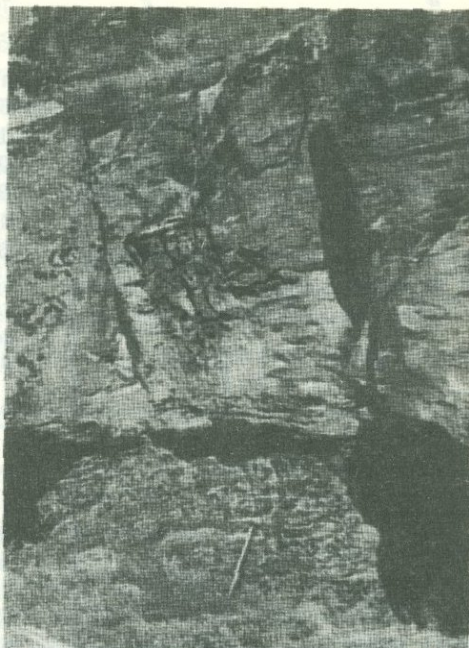
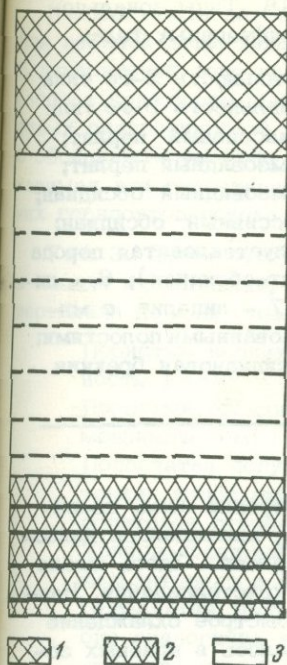
Нами детально исследован покров сваренных туфов Арагацского нагорья. Рыхлый обломочный материал нивелировал поверхность, образуя пологие формы рельефа (фиг. 46). Под слоем рыхлого пирокластического материала были погребены долины. Маломощный слой туфа встречается на пологих склонах возвышенностей. Плотность туфа уменьшается снизу вверх. В верхней части разреза обычно залегают пористые разновидности туфа, по мере углубления пористость туфа уменьшается.

## **ЗОНАЛЬНОСТЬ ВУЛКАНИЧЕСКИХ ТЕЛ**

### **Эффузивные тела**

Эффузивные тела могут иметь простое и сложное строение. Тела простого строения сложены какой-либо одной разновидностью породы: липаритом, обсидианом, перлитом.

Наиболее широко распространены тела сложного строения. В большинстве случаев это так называемые зональные потоки. В обобщен-



Фиг. 47. Зональный поток 1-го типа, юго-западный склон Артени  
 1 - плотный перлит; 2 - полустекловатая порода; 3 - перлит об-  
 сидиан с включениями

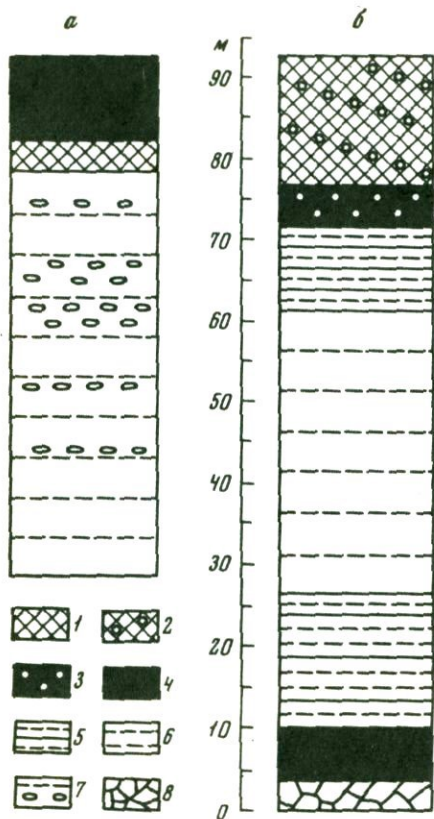
ном виде наиболее часто встречающуюся зональность можно пред-  
 ставить в следующем виде: в основании тела залегают брекчиевид-  
 ные стекловатые породы, в центральной зоне наблюдается липарит  
 и в верхней - вулканическое стекло. Верхнюю и нижнюю зоны  
 рассматриваем как своеобразные зоны закалки. В реальных вулка-  
 нических телах наблюдается значительно более сложная картина.  
 Рассмотрим некоторые типы зональности, наблюдаемые в потоках.

Тип 1. (фиг. 47). Поток расположен в западной части комплекса  
 Артени. Общая мощность потока 19-20 м. В разрезе наблюдаются  
 следующие зоны (сверху вниз):

Плотный плитчатый перлит, мощность 2 м

Массивный перлит с включениями кристаллических агрегатов,  
 мощность 4-6 м.

Обсидиано-перлитовая порода, характерно чередование полос  
 обсидиана и перлита, толщина полос 2-10 см; общая мощность  
 зоны 2 м



Фиг. 48. Типы зональности в эффузивных телах

- а - зональность 2-го типа;  
 б - зональность 3-го типа  
 1 - массивный перлит;  
 2 - пемзовидный перлит;  
 3 - пемзовидный обсидиан;  
 4 - массивный обсидиан;  
 5 - полустекловатая порода (липарит-обсидиан); 6 - липарит; 7 - липарит с минерализованными полостями; 8 - обсидиановая брекчия

Внутренняя зона, по-видимому, охлаждалась наиболее медленно. Здесь имела место кристаллизация. Наиболее быстрое охлаждение наблюдалось в краевых зонах потока.

Тип 2. Второй поток так же связан с вершиной Артени. Нами изучен разрез в его фронтальной части на расстоянии 6,5 км от центра

извержения. Видимая мощность потока от основания до кровли 80-85 м. Описание разреза приводится сверху вниз (фиг. 48,а):

Вверху залегает черный тонкополосчатый обсидиан, содержащий до 0,2%  $H_2O$ , мощность зоны 6-8 м

Зона полустекловатой породы, для которой характерно чередование кристаллического и стекловатого материала. Стекло представлено перлитом, содержащим до 2,5 вес.% воды. В верхней части этого интервала присутствует обсидиан; мощность зоны около 4 м.

Зона равномернополосчатого липарита, который содержит многочисленные пустоты, ориентированные параллельно флюидалиности породы. Наибольшее количество пустот концентрируется в центральной части этой зоны. Участок с относительно высокой концентрацией пустот достигает 20 м по вертикали. В нижней части потока пустот значительно меньше; общая мощность этой зоны 65-70 м.

Нижняя часть потока скрыта под слоем аллювиальных отложений. Для верхней зоны характерно относительно быстрое охлаждение. В липаритовой зоне наблюдалась концентрация летучей фазы. Здесь расплав кристаллизовался с образованием сферолитовых и фибролитовых разновидностей липарита. Образование перлита на контакте с обсидианом вызвано гидратацией первичного обсидиана. Вода, необходимая для гидратации, выделялась при кристаллизации стекла нижних горизонтов потока.

Тип 3. Поток ответвляется от куполовидной части вулкана Гядис в южном направлении; мощность потока 102 м. Сверху вниз по вертикали породы сменяются в следующей последовательности:

Пористый перлит серой окраски с серебристым блеском; мощность 16 м.

Пористый обсидиан, имеющий характерный серебристый блеск; мощность 5 м.

Полосчатая полустекловатая порода. Наблюдается чередование тонких полос липарита и стекла. Полосы липарита имеют сферолитовое строение; мощность 10 м.

Тонкополосчатый липарит. Наблюдается чередование полос фельзитового и сферолитового строения; мощность 35 м.

Полосчатая полустекловатая порода. По составу и структуре она аналогична верхнему типу полустекловатой породы. Количество стекла сверху вниз уменьшается. Стекло представлено перлитовой разновидностью в верхней части зоны и обсидианом — в нижней. Как и в потоке, отнесенном к типу 2, образование перлита, вероятно, связано гидратацией обсидиана. Источником воды является расплав, кристаллизация которого привела к образованию зоны тонкополосчатого липарита; мощность зоны 25 м.

Полосчатый обсидиан. Полосчатость обусловлена чередованием двух разновидностей стекла: темно-серого и бурого. Содержание стекла бурой окраски составляет 80% от объема породы; мощность полосчатого обсидиана 8 м.

Брекчиевый обсидиан. Крупные обломки представлены главным образом, обсидианом, реже перлитом. Цемент имеет тонкообломочное строение; мощность 3 м.

Формирование зональности, вероятно, происходило после того, как поток прекратил движение. Летучие мигрировали в зону низких давлений и температур. Накапливаясь в верхней части потока, они вызвали вспучивание стекла. По сравнению с общей мощностью потока зона липарита сравнительно маломощна.

Тип 4. Рассматриваемый поток находится в Кельбаджарском районе Азерб. ССР. Поток ответвляется от основного экструзива в северном направлении. Длина потока около 1 км. Мощность колеблется от 10 до 50-70 м. В средней части мощность потока 25-30 м. В разрезе поток имеет следующее строение (сверху вниз):

Черный сферолитовый обсидиан. Сферолиты имеют вид одиночных агрегатов; мощность 5 м

Полосчатый липарит с реликтами стекла. Содержание стекла уменьшается в направлении центра зоны; мощность 10–15 м

Стекловатая сферолитовая порода. Obsидиан составляет до 30–50% объема образца. Вспученные разновидности в этом потоке отсутствуют; мощность зоны 5 м.

При извержении этого типа лава перемешалась подобно тестообразной массе, содержание летучей фазы в которой не превышало десятых долей процента. Поэтому вспучивание стекла в верхней части потока не происходило. Кристаллизация протекала в центральной части тела с образованием весьма своеобразных сферолитовых агрегатов. Среди сферолитов встречаются путоты, выполненные волокнистыми кристаллами полевого шпата и кристобалитом.

Аналогичная зональность наблюдалась нами также на Мухур-Талинском месторождении перлита. Разрез состоит из двух зон, отделенных друг от друга резкой горизонтальной границей. Верхняя зона представлена стеклом, нижняя – фельзитом. На границе зоны стекла и фельзита развиты сферолитовые породы. Количество сферолитов возрастает с глубиной и вблизи фельзитовой зоны достигает 60–80%. Непосредственно на контакте с фельзитом содержание стекла не превышает 10–15%. Ниже контакта начинается плотный массивный фельзит. По мере уменьшения мощности тела характер зональности несколько меняется. Мощность зоны фельзита уменьшается и постепенно он полностью выклинивается. В этом случае зональность становится полностью аналогичной предыдущему типу (4).

### Экструзивные купола

Для экструзивных тел как и для потоков, характерно зональное строение. Основные закономерности в распределении пород те же, что и на эффузивных месторождениях, однако имеются и некоторые отличия. Характер зональности зависит и от положения эрозионного среза. Чем больше разрушен купол, тем маломощней зона стекла. Рассмотрим главные типы первичной зональности.

Тип 1. Наиболее простой тип зональности наблюдался нами на вершине горы Берглю, Арм. ССР и в районе Голобрадово, Вост. Родопы. Как уже отмечалось, гора Берглю (Иринд) представляет собой пемзовый конус, прорванный нечком. Диаметр нечка 100–120 м. В плане нечк имеет зонально-кольцевое строение. Внешняя кольцевая зона сложена стекловатой брекчией. Мощность брекчированных пород 1,2–1,5 м. Следующая зона мощностью 8,5 м представлена массивным стеклом. Центральная зона образована дацитом с микролитовой структурой основной массы, ее диаметр 40 м.

Тип 2. В качестве примера зонального веерообразного купола может быть рассмотрен экструзив Базенк, расположенный в Сиссианском районе Арм. ССР. Диаметр купола около 1 км, относительное

превышение вершины над окружающей поверхностью составляет 300–350 м. На фиг. 49 видно, что в разрезе купол имеет симметричное строение. В основании купола залегают пемзы взрывного происхождения. От основания к вершине породы сменяются в следующей последовательности (снизу вверх):

Первая нижняя зона представлена обсидианом мощностью до 60 м.

Зона полустекловатой породы. Кристаллическая фаза представлена сферолитами; мощность 20–30 м.

Зона тонкополосчатой полустекловатой породы; полосчатость в этой зоне обусловлена чередованием липарита и перлита; мощность около 150 м.

Зона сферолитового обсидиана; мощность около 30 м.

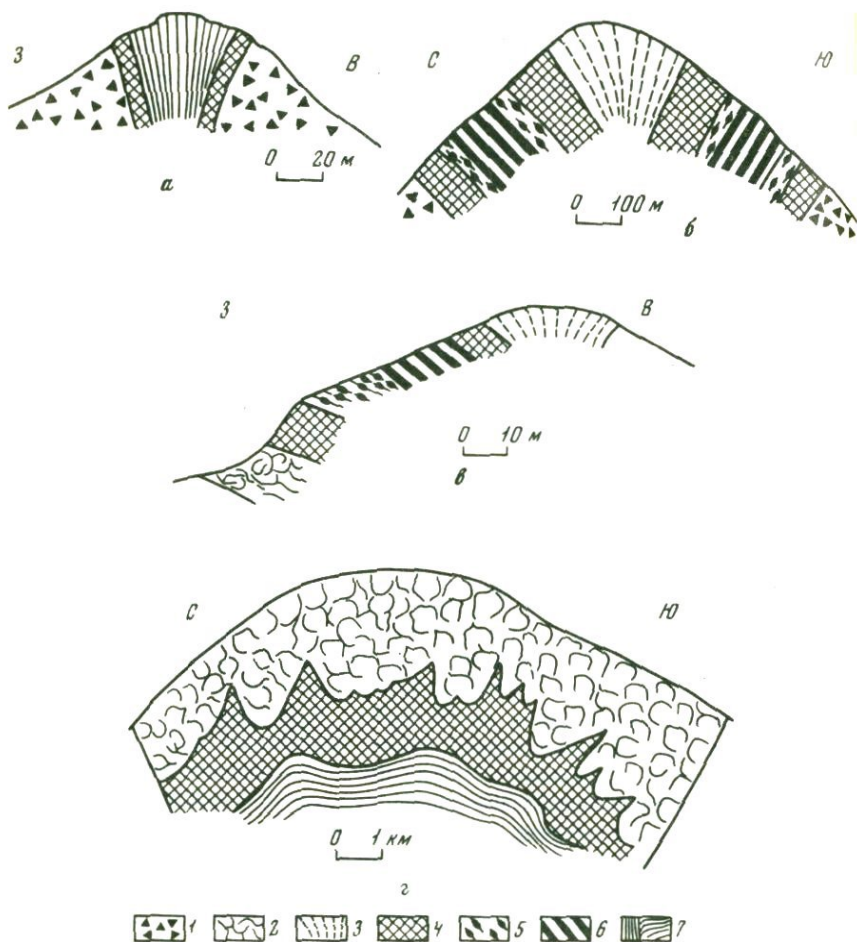
Верхняя часть купола представлена гомогенным вулканическим стеклом. Зона гомогенного стекла в свою очередь делится на две вертикальные подзоны. Нижняя подзона представлена обсидианом; верхняя – перлитом. Общая мощность верхней зоны стекла составляет около 120–160 м.

Все зоны расположены наклонно по отношению к вершине купола под углом 15–25°. Вблизи вершины купола величина угла наклона возрастает до 40°. Таким образом, этот купол в разрезе имеет отчетливое веерообразное строение.

Тип 3. Своеобразный тип зональности наблюдался нами на куполе Малый Давагез, в северо-восточной Армении. В плане купол имеет форму эллипса, большая ось которого ориентирована в северном направлении. Над окружающей поверхностью рельефа вершина купола возвышается всего на 50–60 м. В основании разреза залегает слабо пористый полосчатый перлит мощностью до 27 м. В перлите присутствуют четковидные и линзовидные выделения обсидиана, количество которых возрастает вверх по разрезу. Плоскости флюидалности наклонены в сторону вершины купола под углом 20–25°. Перлит сменяется обсидианом мощностью около 8 м. Однородные обсидианы постепенно переходят в обсидиано-сферолитовые и обсидиано-фельзитовые породы мощностью до 18 м. Последние ближе к вершине купола сменяются полосчатой полустекловатой породой, состоящей из перлита и липарита. Мощность полосчатых пород 27 м. В этой породе стекло имеет вид реликтовых образований. Далее вверх по разрезу количество стекла возрастает и породы, состоящие главным образом из липарита, представлены сферолит-обсидиановой породой. Границы этой зоны условны, ее мощность порядка 30 м.

Выше залегает обсидиан мощностью до 30 м. Вершина купола сложена перлитом (фиг. 49).

Тип 4. Весьма характерная зональность также наблюдается на куполе, названном нами Гюмуш-Джаберским. Купол расположен в 30 км к северу от Еревана. Купол вскрыт естественными и искусственными обнажениями на глубину 300–400 м.



Фиг. 49. Типы зональности в экструзивных телах

а - зональность в неках (село Иринд, Арм. ССР; село Голобравово, Болгария); б - зональность веерообразных куполов, Базенк, Арм. ССР; в - зональный пологий купол, Малый Давагез; г - Гюмуш-Джраберский купол  
 1 - пемза; 2 - пемзовидный перлит; 3 - флюидальный перлит;  
 4 - обсидиан; 5 - сферолитовый обсидиан; 6 - полустекловатая порода; 7 - липарит

Верхняя часть тела сложена серовато-белым пористым перлитом. Мощность зоны ~50–80 м. Перлит постепенно переходит в серый пористый обсидиан. Поры ориентированы под углом к центру купола. Они группируются в полосы. Количество пор в обсидиане уменьшается с глубиной. На глубине 150–200 м залегает массивный обсидиан черной окраски, который через 20–50 м, в свою очередь, сменяется полустекловатой породой, ниже которой залегает липарит: Липарит характеризуется тонкополосчатой текстурой (фиг. 49).

Тип 5. В природе весьма часто встречаются купола асимметричного строения. Такие купола изучались нами на Камчатке (Начикинский экструзив) и в Болгарии (купол Счупина Планина).

Начикинский экструзив расположен в 90 км к западу от г. Петропавловска Камчатского. Купол образует массив, ориентированный с юго-востока на северо-запад. Вулканическое стекло развито в северо-восточной части массива и отсутствует в юго-западной. Аналогичное строение имеет купол Счупина Планина. Он также имеет форму неправильного эллипса, длинная ось которого ориентирована с северо-запада на юго-восток. Стекло образует зону мощностью до 80 м в юго-восточной и северо-восточной части купола.

Рассмотрим строение Начикинского купола в вертикальном направлении. В нижней части разреза залегает перлит мощностью 25–30 м. Далее расположена зона обсидиана и, наконец, вершина купола сложена липаритом.

Строение куполов зависит от уровня эрозионного среза. Нами исследовался глубоко эродированный купол района села Рокосово. Диаметр экструзивного купола около 2 км. Краевая зона сложена обсидианом мощностью до 0,8–1,5 м. По направлению к центру обсидиан сменяется липаритом. Между липаритовым ядром и обсидианом залегает тонкополосчатая полустекловатая порода. Мощность этой зоны не превышает 1–1,5 м.

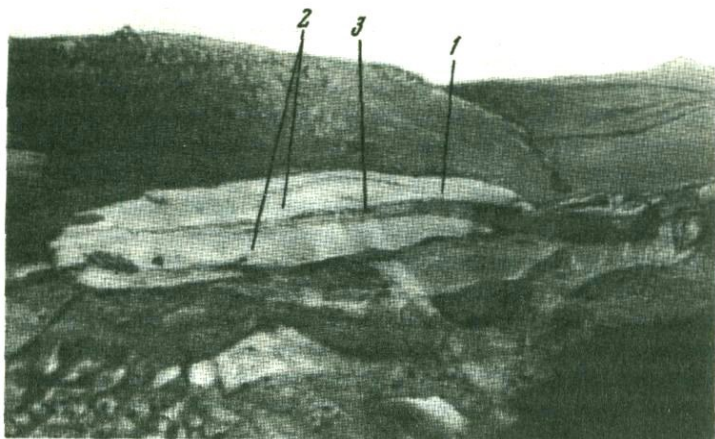
В центральной части липаритового ядра наблюдаются пористые разновидности. Поры выполнены тридимитом. Для краевых частей ядра характерны кристобалитовые липариты.

Исследование разрушенных куполовидных экструзивов показало, что с глубиной уменьшается мощность зоны стекла. В наиболее глубоком срезе могут быть вскрыты подводящие каналы, имеющие морфологию даек.

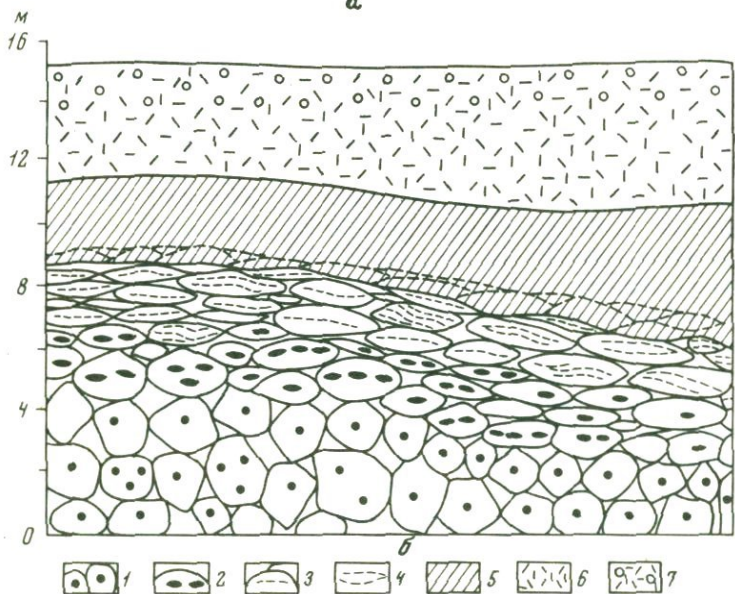
### Эксплозивные тела

Тела взрывного генезиса могут быть представлены покровами, потоками, конусами и отдельными слоями. Слои характерны главным образом для месторождений переотложенной пемзы.

Скопление первичного взрывного материала часто имеют зонное строение. Зональность наиболее характерна для тел, образовавшихся в процессе специфического извержения типа раскаленных лавин или палящих туч. При длительном охлаждении создавались



**a**



Фиг. 50. Зональность в пирокластических потоках

а - пемзовый поток с зоной спекания (темное), село Пемзашен, Арм. ССР; 1 - переотложенная пемза; 2 - непереотложенная пемза; 3 - стекло зоны спекания; б - разрез пемзового потока в каньоне Амберд, район села Бюрокан, Арм. ССР; 1 - пемза без следов спекания; 2 - слабо сплюснутые куски пемзы, поры сплюснуты; 3 - сильно сплюснутые куски пемзы; 4 - черное стекло с реликтами пемзовой текстуры; 5 - черное массивное стекло; 6 - кристаллическая порода; 7 - шлакоподобная порода

условия для спекания и кристаллизации стекла отдельных обломков. Зональное строение отдельных потоков отмечалось многими авторами (Залесский, Петров, 1931; Заварицкий, 1947; Smith, 1960; Ross, Smith, 1961).

Рассмотрим несколько примеров зональности, образовавшейся при остывании взрывчатых тел

Тип 1. Строение зонального пемзового потока наблюдалось нами на западной окраине села Пемзашен, Арм. ССР. Общая мощность потока около 10 м (фиг. 50, а). Верхняя часть разреза сложена рыхлой пемзой. Ниже залегает слой массивного стекла мощностью от 3,5 до 4 м. Нижняя часть потока также представлена пемзой. Переход между массивным стеклом центральной зоны и пемзой краевых зон постепенный. Вначале появляются признаки сплющивания обломков, поры приобретают шелевидную форму, затем становятся нитевидными и, наконец, исчезают совсем; стекло приобретает черную окраску и массивный облик.

Тип 2. Полный разрез зонального пемзового потока исследовался нами на западной окраине села Бюрокан, Арм. ССР. Общая мощность потока около 15 м. (фиг. 50, б). Нижние 6 м сложены глыбами, состоящими из сваренных между собой обломков пемзы. Размер глыб пемзового агломерата 0,5–2 м. Интенсивность спекания обломков возрастает снизу вверх. На границе пемзовой и вышележащей зоны плотного стекла развит слой плотно сваренной пемзы. Вышележащая зона состоит из плотного стекловатого туфа. Постепенно порода становится массивной, об этом свидетельствует появление лепешек массивного стекла. Их становится все больше и больше и, наконец, появляется массивное черное стекло, образующее выдержанную зону мощностью до 3 м. В стекле заметны полосы кристаллического строения. Верхняя часть разреза состоит из пород с массивной структурой.

Тип 3. Полный разрез потока сваренного туфа изучался в Кипчагском овраге, к югу от гор. Артик. Это тип разреза описывался и ранее (Залесский, Петров, 1931; Петров, 1961).

Мощность тела 22–23 м. Верхние 7 м сложены так называемой туфоловой (туф артикского типа). Ниже залегает плотный сваренный туф. Мощность этой зоны 2–3 м. Туф сменяется зоной массивного стекла мощностью до 10 м. Стекло напоминает породу лавовых потоков. В нем выделяют горизонтальные прослои кристаллического строения. Ниже зоны залегает рыхлый тонкообломочный туф.

Туф верхней зоны интенсивно изменен. Пустоты выполнены иглами амфибола и слюды, а также кристобалитом.

## ВОЗНИКНОВЕНИЕ КИСЛЫХ МАГМ И ТИПЫ МАГМАТИЧЕСКОГО ОЧАГА

### ОСНОВНЫЕ СПОСОБЫ МАГМООБРАЗОВАНИЯ

В данное время наиболее широким признанием пользуются две гипотезы магмообразования: частичное плавление и дифференциация при охлаждении и кристаллизации.

#### Частичное плавление

С частичным или парциальным плавлением пород коры и верхней мантии в настоящее время связывают образование магм от кислых до основных и ультраосновных.

Нас в данный момент интересуют процессы плавления, протекающие в верхней оболочке земли, с которыми может быть связано образование магмы кислого состава.

В процессе плавления может происходить выплавление эвтектики или более широкое плавление смеси минералов гранитоидного состава. Все типы плавления в данном случае определяются как анатексис.

По анатектическому плавлению имеется обширная литература, обзор которой не входит в нашу задачу. Здесь мы остановимся только на тех вопросах, которые связаны с образованием вулканического очага.

Из многочисленных феноменологических теорий плавления для наших целей наиболее приемлема теория разупорядочивания. Процесс разупорядочивания кристаллической структуры связан с притоком тепла. При этом происходит нарушение дальнего порядка в анионной и катионной решетках кристалла. В точке плавления энтропия жидкого состояния выше, чем энтропия кристалла.

Изменение энтропии при плавлении:

$$S_f = R \ln W_L / W_S \quad (1)$$

$W_L$  — число способов реализации жидкого состояния,  $W_S$  — то же для твердого состояния. Объем при плавлении в большинстве случаев возрастает.

Обзор приведенного выше материала позволяет наметить три типа реакций:



$$S + (n + 1) \text{H}_2\text{O} + Q = L \cdot n\text{H}_2\text{O} + 1 \text{H}_2\text{O}^n, \quad (4)$$

где  $S$  - твердая фаза,  $L$  - расплав,  $\text{H}_2\text{O}$  - вода, присутствующая в системе в свободной или связанной форме;  $\text{H}_2\text{O}^n$  пар,  $Q$  - количество тепла, необходимое для плавления вещества, в кал.

Максимальная величина  $Q$  характерна для первой реакции и минимальная - для третьей.

Зависимость температуры плавления от давления в самом общем виде описывается уравнением Клаузиуса-Клайперона:

$$dT/dP = T \Delta V / H, \quad (5)$$

где  $T$  - температура,  $P$  - давление,  $\Delta V$  - изменение объема системы в процессе плавления;  $H$  - скрытая теплота плавления.

В данное время наиболее полно изучены реакции первого и третьего типов, уравнения (2) и (4).

Реакция 1 типа или плавление в сухой системе. Для выражения зависимости температуры плавления сухого силиката от давления наиболее часто используют одну из форм полуэмпирического уравнения Симона

$$(P + a)/a = (T/T_0)^c, \quad (6)$$

где  $P$  - приложенное давление, атм;  $T_0$  - температура плавления при атмосферном давлении;  $T$  - температура плавления при давлении  $P$ ;  $a$  - константа, связанная с внутренним давлением,  $c$  - константа, определяемая из опыта.

В дифференциальной форме имеем:

$$dP/dT = ca/T_0. \quad (7)$$

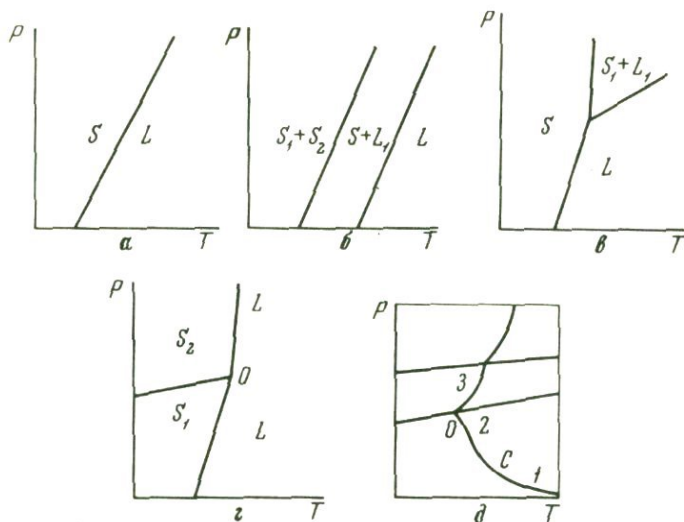
Используя это уравнение, П. Бриджмен и некоторые другие авторы рассчитали кривые плавления ряда простых веществ. Бойд с соавторами использовали для расчетов кривых плавления энстатита, диопсида и альбита одну из форм уравнения Симона

$$P = a + bT + cT^2 + \dots \text{ (Boyd a. oth., 1964).} \quad (8)$$

Кривая плавления наиболее простого типа показана на фиг. 51, а. Твердая фаза и расплав находятся в равновесии вдоль моновариантной линии. По этой схеме происходит плавление большинства порообразующих силикатов: альбита, анортита и диопсида.

Величина наклона определяется как отношение  $\Delta p$ , кбар/ $\Delta t$ , град. Значения  $dP/dT$  в зависимости от типа решетки и состава не постоянны.

Если вещество представляет полиминеральный агрегат, то плавление происходит в температурном интервале (фиг. 51, б). Моновариантные кривые  $S_1 + S_2 = L + S_2$  и  $S_2 + L = L_1$  ограничивают поле бивариантной кристаллизации. При наличии инконгруэнтного плавления температурный интервал кристаллизации как правило уменьшается.



Фиг. 51. Типы кривых плавления простых соединений (а) и сложных по составу соединений (б); в - с инконгруэнтным плавлением; г - с точкой полиморфного перехода; д - породы типа гранита в системе с избытком воды

Изменение угла наклона кривых плавления может быть связано с инконгруэнтным плавлением вещества или полиморфным переходом (фиг. 51, в, г). При возрастании давления фазы низких давлений переходят в фазы высоких давлений.

Для порообразующих минералов характерны следующие превращения: кварц → коэзит → стишшевит, альбит → жадеит + кварц; плагиоклаз + пироксен → гранат; ортоклаз  $\xrightarrow[900^\circ]{120\text{Кб}}$  голландит и др.

Наиболее устойчивой при повышении давления оказалась структура ортоклаза. В виде фазы малой плотности ортоклаз может существовать до весьма высоких давлений. По-видимому, этим можно объяснить резкое уменьшение содержания К на больших глубинах.

Плавление в системе силикат - вода. Плавление в системе силикат - вода можно представить в виде простых реакций (3) и (4). Так как вода растворима в расплаве и нерастворима в твердой фазе, то значение фактической температуры плавления  $T_{\text{пл}}^{\Phi}$  отклоняется от  $T_{\text{пл}}$  сухого силиката. При этом температура плавления последнего понижается. Систему силикат-вода в первом приближении можно рассматривать как разбавленный раствор. Тогда разница между  $T_{\text{пл}}$  сухого вещества и фактической  $T_{\text{пл}}^{\Phi}$  при данной концентрации растворителя ( $N_2O$ ) охарактеризуем выражением:

$$H_{\text{пл}} \cdot (1/T_{\text{пл}} - 1/T_{\text{пл}}^{\Phi}) = R \ln(1 - N_2), \quad (9)$$

где  $N_2$  - молярная доля  $H_2O$ ,  $H_{\text{пл}}$  - скрытая теплота плавления.

Количественные соотношения силиката и воды представлены следующим выражением  $N_2 = 1 - N_1$ . Уравнение (9) применимо при рассмотрении реакции третьего типа (4).

Если величина  $N_2$  невелика, то уравнение (9) принимает форму закона Рауля

$$N_{пл} (1/T_{пл} - 1/T_{пл}^{\phi}) = -RN_2 \quad (10)$$

Выражение (10) применимо для характеристики силикатных систем с низким содержанием воды (реакция 2).

Из различных систем силикат - летучий наиболее изучена система с избытком воды (уравнение 3).

На кривой плавления гранита (фиг. 51, г) можно выделить три участка: 1, 2 и 3. Для участка 1 характерен пологий наклон кривой плавления, с возрастанием давления  $T_{пл}$  уменьшается. В интервале давлений от 5 до 15 кбар кривая плавления ориентируется примерно параллельно оси  $P$ , то есть температура плавления практически не зависит от давления. В то же время содержание воды в расплаве с возрастанием давления увеличивается (Кадик и др., 1971; Boettcher, Wyllie, 1969).

При давлении выше 15 кбар кривая плавления приобретает положительный наклон.

Некоторые авторы считают, что подобный характер кривой плавления определяется в первую очередь изменением соотношений между мольными объемами воды и силиката по мере возрастания давления. (Кадик и др., 1971). По данным А.А. Кадика, резкое уменьшение  $T_{пл}$  с возрастанием  $P_{H_2O}$  до 5 кбар вызвано тем, что мольный объем воды при низких давлениях значительно превышает мольный объем силикатной фазы. Затем при более высоких давлениях мольные объемы пара и силикатного расплава уравниваются и далее возникают обратные соотношения, то есть мольный объем силикатного расплава становится больше мольного объема воды.

По мнению Бетчера и П. Уайли (Boettcher, Wyllie, 1969) изменение знака  $dP/dT$  вызвано сильным уменьшением объема в точке фазового перехода альбит-жадеит + кварц. Они считают, что выше точки превращения вода по-прежнему влияет на  $T_{пл}$  гранита.

Формулы (9,10) по всей вероятности применимы для относительно низких давлений, до 5-6 кбар.

На кривой плавления выделяется также ряд характерных точек: С - сингулярная точка распада калинатрового полевого шпата на альбит и ортоклаз; О - точка инконгруэнтного плавления и фазового перехода.

В наших экспериментах в диапазоне давлений 5 кбар и выше (стр. 148) будет показано, что положение линии солидуса практически не зависит от содержания воды. Это свидетельствует о том, что при переменном содержании воды в системе  $P_{общ} = P_{H_2O}$ .

Однако в экспериментах при 3 кбар мы столкнулись с явлением уменьшения температуры плавления по мере возрастания в системе воды. Опыты проводились в изобарических условиях при

3 кбар. По-видимому, эффект возрастания  $T_{пл}$  с уменьшением содержания воды вызван высокой пористостью образца. Благодаря наличию открытых пор давление передавалось на твердую фазу. Вода в этом случае вероятно концентрировалась в порах и давление ее изменялось независимо от давления нагрузки.

Полученные нами результаты хорошо согласуются с данными о изменении упругих свойств пород под давлением. Характерно, что до давления 3–4 кбар скорости упругих волн возрастают с увеличением давления. Дальнейшее увеличение давления не влияет на скорость упругих волн. Принято считать, что до давления 4 кбар в породе сохраняются поры. Под влиянием давления они закрываются.

Таким образом, при оценке температур плавления горных пород на глубине до 10 км, вероятно, необходимо учитывать влияние пористости.

Модель пористой среды, свободное пространство которой в разной степени заполнено летучей фазой, представлена на фиг. 52, б, в. В этом случае  $P_{нагр.}$  и  $P_{H_2O}$  следует рассматривать в качестве независимых параметров. Величина  $P_{H_2O}$  — здесь определяется коэффициентом заполнения порового пространства (по аналогии с заполнением автоклава) и температурой. Естественно, что  $T_{пл}$  в этом случае будет зависеть от содержания в системе воды и от пористости. При давлении более 3–4 кбар, по-видимому,  $P_{общ}$  всегда равно  $P_{H_2O}$  независимо от содержания воды (фиг. 52, а).

Плавление пород на глубине может протекать непрерывно или скачкообразно.

В том случае, когда жидкость, образовавшаяся при плавлении, непрерывно реагирует с кристаллической фазой, плавление называется непрерывным или равновесным.

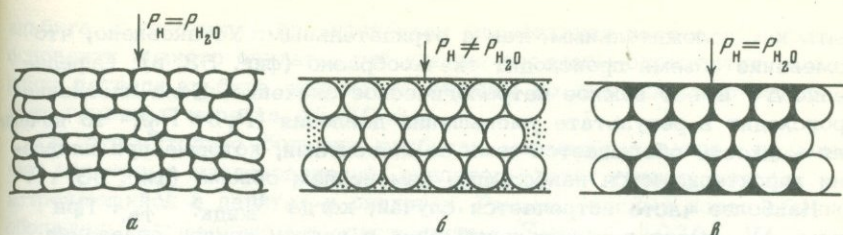
Если расплав, образовавшийся при плавлении, отделяется от кристаллической фазы, то процесс плавления называется фракционным.

На фиг. 53, а, б на примере системы кварц — альбит показаны различные стадии фракционного и равновесного плавления. В процессе равновесного плавления (температура  $T$ ,  $T_1$ ,  $T_2$ ) на первой стадии выплавляется эвтектика, затем по мере повышения температуры состав расплава меняется:  $x_1$ ;  $x_2$  и т.д. до  $x$ . Изменение состава происходит непрерывно за счет растворения Аб.

При фракционном плавлении  $T$  в точке  $e$  остается постоянной до тех пор, пока вся жидкость (расплав) не будет удалена. После отделения последней капли жидкости состав системы становится равным  $v$ . Дальнейшее повышение температуры не вызывает плавления до  $v_0$ . В точке  $v_0$  весь альбит переходит в расплав.

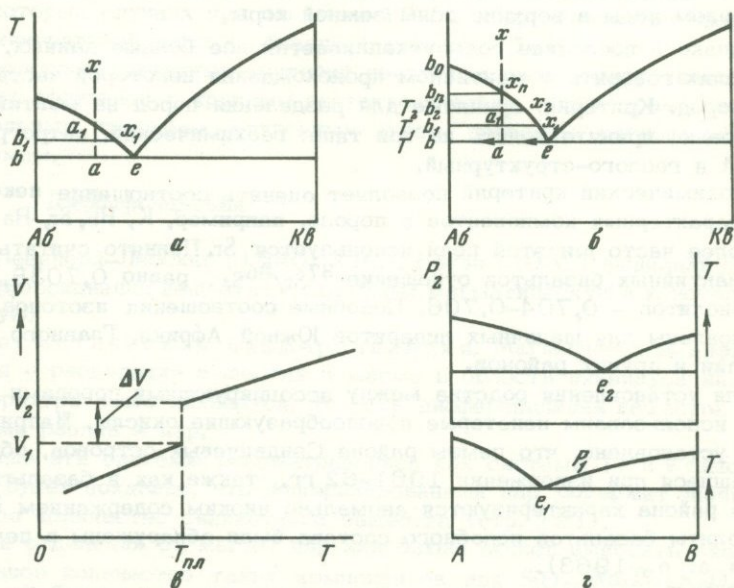
В природе, по всей вероятности, могут иметь место оба механизма плавления.

Явления, сопровождающие плавление. Плавление сопровождается изменением объема ( $\Delta V$ ). Изменение объема в экспериментальных условиях может быть определено методом смещения поршня (Бриджмен; 1948) или теоретически подсчитано из уравнения (5). Как мы видели из рассмотрения кривых плавления  $\Delta V$  может



Фиг. 52. Типы среды в различной степени насыщенной водой

а - система твердое тело (светлое) - жидкость (черное) при  $P_{H_2O} = P_{нагр.}$ , в природных условиях наиболее вероятна при давлениях выше 5 кбар; б - система твердое тело - жидкость при относительно небольшом давлении ( $< 5$  кбар) и низком содержании лутучих ( $P_{нагр.} = P_{H_2O}$ ); в - система твердое - жидкость при относительно низких давлениях и избытке воды,  $P_{нагр.} = P_{H_2O}$



Фиг. 53. Примеры плавления и кристаллизации в простых системах  
 а - фракционная кристаллизация, при отделении жидкости состава  $x_1$  происходит изменение состава системы в целом; б - равновесное и фракционное плавление, стрелкой показано изменение состава системы по мере удаления жидкости е; остальные пояснения см. в тексте;  
 в - изменение объема при плавлении ( $T_{пл.}$ ); г - изменение состава эвтектики с возрастанием давления. Эвтектика обогащается компонентом В,  $\Delta V$  которого меньше  $\Delta V_A$  (по Yoder, 1952)»

быть как положительным, так и отрицательным. Установлено, что изменение объема происходит скачкообразно (фиг. 53, в). Определение  $\Delta V$  имеет важное петрологическое значение. Если плавление происходит в результате уменьшения давления ( $P_1 \gg P_2$ ), то начальная жидкость обогащается теми компонентами, которые при плавлении характеризуются наибольшим изменением объема (фиг. 53, г).

Наиболее часто встречается случай, когда  $V_{\text{жидк}} > V_{\text{тв}}$ . При этом  $\Delta V$  имеет положительный знак и наклон кривой плавления положительный.

Плавление при низких давлениях в системе силикат - вода сопровождается уменьшением объема. При этом наклон кривой плавления определяется отрицательным знаком -  $dP/dT$ .

Критерии для установления глубины анатексиса. Теоретическая возможность зарождения расплавов кислого состава при P-T условиях верхней мантии неоднократно подчеркивалась многими исследователями (Wyllie, 1972; Эрлих, Мелекесцев, 1973; Gess a.o., 1963). Главные трудности при решении этого вопроса связаны с доказательством возможности подъема магмы с низким содержанием воды в верхние зоны земной коры.

Однако в последние годы накапливается все больше данных, позволяющих говорить о мантийном происхождении некоторой части кислых пород. Критерии, принятые для разделения пород на мантийные и коровые, принято делить на три типа: геохимический, петрографический и геолого-структурный.

Геохимический критерий позволяет оценить соотношение некоторых характерных компонентов в породе, например, K, Rb, Sr, Ba и TR. Наиболее часто для этой цели используется Sr. Принято считать, что для мантийных базальтов отношение  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  равно 0,7038, а для риолитов - 0,704-0,706. Подобные соотношения изотопов были установлены для щелочных липаритов Южной Африки, Главного Рифта Эфиопии и других районов.

Для установления родства между ассоциирующими породами могут быть использованы некоторые порообразующие окислы. Например, было установлено, что пемзы района Сэндвичевых островов, образовавшиеся при извержении 1961-62 гг., также как и базальты этого района характеризуются аномально низким содержанием  $\text{K}_2\text{O}$ . Ксенолиты базальтов подобного состава были обнаружены в пемзах (Gess a. o., 1963).

Из P-T диаграммы гранит - вода видно, что при плавлении смеси жадеит+кварц+ортоклаз ( $P > 15$  кбар) образуются существенно калиевые расплавы. В то же время при давлениях ниже линии распада альбита увеличение давления способствует образованию расплавов несколько обогащенных натрием. Таким образом, соотношение между  $\text{K}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{O}$  в некоторой степени можно рассматривать в качестве дополнительного критерия глубинности магмообразования.

Петрографический критерий учитывает особенности минералов вкрапленников. В кислых эффузивах обычно отсутствуют минералы высоких давлений. Например, жадеит, который образуется при распаде

альбита и коэсита, — специфическая модификация кварца. На этом основании принято считать, что кислые расплавы образуются выше линии распада альбита, положение которой по давлению соответствует глубинам порядка 45–50 км.

Об относительно больших глубинах магмообразования, по мнению некоторых исследователей, свидетельствует гранат, иногда встречающийся в дацитах и риолитах. Гранаты кислых пород обычно обогащены алмандином и спессартином (Fitton, 1972).

В связи с этим интересны также находки муассанита (SiC) в отдельных разновидностях кислых эффузивов срединного хребта Камчатки и некоторых районов Средней Азии (Эрлих, Мелекесцев, 1973). Ранее присутствие муассанита в акцессорных количествах отмечалось в метеоритах и кимберлитах.

Косвенным критерием глубинности зарождения и кристаллизации магмы может служить количество вкрапленников кварца в породе. Известно, что с возрастанием давления поле кристаллизации кварца расширяется, соответственно может увеличиться количество вкрапленников кварца в образце. В наших экспериментах (стр. 147) в некоторых случаях при давлении 15–20 кбар количество кварца как минеральной фазы в образце достигало 25–30%.

Геолого-структурный критерий предусматривает приуроченность кислых эффузивов к крупным геотектоническим структурам: геосинклинальным прогибам, островным дугам, грабенам, региональным разломам.

### Дифференциация

Ф.Ю. Левинсон-Лессинг (1940) и Н.Я. Боуэн (1936) выделили два типа дифференциации вещества в расплаве: магматическую и кристаллизационную.

Магматическая дифференциация. Магматическая дифференциация — разделение вещества в магме в области ликвидуса или при температуре выше ликвидуса, то есть дифференциация вещества в системе расплав — пар.

Выше эти системы рассматривались как системы IV и V типов. Нами будет показано, что минерализованный пар содержит значительное количество силикатного вещества (стр. 131).

При отделении от магмы пар или флюид может выносить значительное количество таких компонентов как  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$  и  $\text{CaO}$ . Растворимость этих компонентов во флюиде повышается при возрастании содержания хлоридов, фторидов и других летучих соединений.

Судя по анализу вулканических газов, магматическая дифференциация оказывает существенное влияние на состав магмы вулканического очага. В конденсате вулканических газов было определено до 10–50 мг/л таких компонентов, как  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  и др. (Башарина, 1963; Набоко, 1959).

Ликвационные явления в расплаве относятся к магматической дифференциации. В настоящее время известны попытки показать боль-

шое петрогенетическое значение ликвации в кислых эффузивах (Фаворская, 1963). Во многих случаях такие попытки следует признать неоправданными. К относительно достоверным признакам ликвации в кислых эффузивах следует отнести находки выделений микрофелизитового строения, обогащенных фтором, в основной массе фельзитов Монголии (Коваленко и др., 1971).

Вопрос о двух несмешивающихся жидкостях базальтового и липаритового составов рассматривался Йодером (Yoder, 1973), который пришел к выводу о том, что большого петрогенетического значения этот процесс, по всей вероятности, не имеет. Наше мнение в данном случае совпадает с мнением этого автора.

Ликвационные явления, установленные нами экспериментально, относятся к расплавам с низким содержанием  $\text{SiO}_2$  и повышенным содержанием щелочей (Марков, и др., 1973).

Кристаллизационная дифференциация. Значение кристаллизационной дифференциации в петрогенезисе было обосновано в работах Н. Боуэна (1934) и его многочисленных учеников.

Принцип кристаллизационной дифференциации основан на разделении твердых кристаллических фаз и остаточной жидкости. Характерно, что при этом новая система может возникнуть только в том случае, если имеет место механическое отделение одной из фаз. Например, гравитационное осаждение кристаллов. Отделение расплава от твердой фазы в процессе отжимания и др. способы. Эта особенность фракционной кристаллизации подчеркивалась В.П. Петровым (1972).

Простейший вариант фракционной кристаллизации показан на фиг. 53, а. Если в точке  $a_1$  произойдет отделение расплава  $x_1$ , то общий состав системы сдвигается в  $v_1$  и дальнейшая кристаллизация практически прекращается.

Примером фракционной кристаллизации являются наши двух- и многостадийные опыты, в результате которых был получен расплав кислого состава (стр. 141). Резкое изменение давления и температур в данном случае аналогично механическому разделению фаз. Например, резко изменив давление, мы, тем самым, нарушили равновесие между кристаллом граната и остаточной жидкостью, дальнейшая эволюция этой жидкости происходила как самостоятельной системы.

Аналогичные процессы, вероятно, весьма распространены и в природных условиях. В частности в литературе широко известны примеры присутствия гранофирового остатка в базальтах и траппах Сибирской платформы. Описаны также дайки, состоящие из линзовидных и шаровидных тел базальтового состава, сцементированного гранитным материалом, остров Кейп-Бретон, Канада (Wibe, 1972).

Кислые дифференциаты обнаружены и в андезитах. Нами исследовались андезиты купола Новый, который образовался после взрыва 1955 г. в кальдере вулкана Безымянный (Камчатка) и продолжает свой рост и в настоящее время. Образец был взят из восточного блока андезитового купола. Порода состоит из вкрапленников и основной массы. Вкрапленники представлены плагиоклазом (андезинлабродор) и пироксеном. Основная масса состоит из микролитов

плаггиоклаза, пироксена, магнетита и стекла (10%). Стекло пористое, бесцветное с показателем преломления 1,508. Химический состав (в вес. %) был определен рентгено-спектральным методом:  $\text{SiO}_2$  71,50;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  15,50;  $\text{K}_2\text{O}$  1,45;  $\text{Na}_2\text{O}$  3,00;  $\text{FeO}$  3,73;  $\text{CaO}$  5,55;  $\text{MgO}$  0,16; Сумма 100,94 (определение выполнено Т.И. Лосевой, ИГЕМ АН СССР).

По данным Г.С. Горшкова, под вулканом имеется магматическая камера на глубине 4 км. Вероятно кристаллизация магмы происходила в этой камере. Дальнейшее возможное фракционирование нам представляется в виде гравитационного всплывания кислого расплава и накопление его в верхней части магматической камеры.

Анализ вулканических формаций позволяет выделить следующие три группы дифференциатов: толеитовый базальт - липарит; андезит - липарит; щелочной базальт - трахит-липарит.

Примером дифференциатов первой группы, вероятно, являются небольшие липаритовые тела среди базальтов Исландии, упомянутые нами гранофиры Сибирской платформы и Декканского плато.

Липариты, связанные с андезитами, описаны на Японских островах и в других районах внутренней зоны островных дуг.

Для третьей группы характерны пантеллеритовые разновидности. Например, пантеллериты рифтовых зон Северной Африки.

## ТИПЫ МАГМАТИЧЕСКИХ ОЧАГОВ

### Тепловой поток

Как было проверено многочисленными определениями с глубиной происходит повышение температуры. Таким образом, устанавливается наличие теплового потока  $Q$  (кал/см<sup>2</sup> · сек), направленного из недр Земли к ее поверхности. Если на некоторой глубине провести сферическую поверхность радиусом меньше радиуса Земли, и провести на ней изотермы, то легко будет увидеть, что величина теплового потока, проходящего через единицу площади этой поверхности, не постоянна. Среднее значение теплового потока Земли принято оценивать в  $1,2 \cdot 10^{-6}$  кал/см<sup>2</sup> · сек (Деменицкая, 1967) при максимальном значении в  $13,8 \cdot 10^{-6}$  кал/см<sup>2</sup> · сек и минимальном, приближающимся к нулю.

В соответствии с непостоянством величины теплового потока меняется и температурный градиент от 0,1 до 0,01 град/м, значения геометрической ступени соответственно составляют 10 и 100 м/град.

Районы Земли, в которых тепловой поток превышает  $2-5 \cdot 10^{-6}$  кал/см<sup>2</sup> · сек, называют геотермическими областями. К таким областям в первую очередь относятся участки суши и океана в пределах вулканических поясов (например, Тихоокеанское кольцо), среднеокеанические хребты и их возможные продолжения на континентах.

Районы с аномальными значениями теплового потока могут охватывать площади от единиц до сотен и тысяч квадратных километров.

По этому признаку можно выделить локальный и региональный тепловой потоки.

Для определения величины полного теплового потока К. Хоран и С. Уадс была предложена следующая формула:

$$Q_T = Q_{CO} + Q_{CR} + Q_{CL} + Q_M,$$

где  $Q_{CO}$  — средний тепловой поток,  $Q_{CR}$  — региональный избыточный тепловой поток,  $Q_{CL}$  — локальный избыточный тепловой поток;  $Q_M$  — тепловой поток, обусловленный переносом масс. Величина  $Q_{C(O, R, L)}$  — характеризует тепловой поток, обусловленный теплопроводностью (Хоран, Уадс, 1972).

Под переносом масс имеется в виду перемещение расплавов или горячих газов: водяной пар,  $CO_2$ ,  $H_2$  и других.

Таким образом, тепловой поток может быть региональным (крупные магматические бассейны) и локальным (одиночные вулканические очаги).

### Магматический очаг

В соответствии с классификацией теплового потока магматические очаги могут быть разделены на региональные и локальные.

К региональным, например, могут быть отнесены области пониженных скоростей (зона волновода на глубине 330 км) и магматические бассейны и зоны, питающие крупные вулканические системы, типа зоны Бениофа во впадине островных дуг Тихого океана, прослеженной на глубину 80–300 км (Hatherton, Dickinson; 1969). Региональные очаги могут охватывать площадь в десятки и сотни тысяч квадратных километров. Есть предположение, что региональный очаг не является телом сплошной жидкой магмы, а представляет тело сложного состава: жидкость+твердое+пар или жидкость+твердое.

Одна из моделей представляется в виде капель жидкости, равномерно рассеянных в твердой породе. Подобная структура была получена нами в опытах с меймечитом. В результате одновременного протекания двух процессов: перекристаллизации и выплавления в массе гранулированного форстерита образовались капли или глобулы железистой жидкости. В результате частичного расплавления меймечита нами была выплавлена жидкость по составу близкая базальту (Геншафт и др., 1967).

В том случае, если жидкость и кристаллическая масса сильно различаются по удельному весу, то на определенной стадии гравитационной дифференциации возможна миграция жидкости по межзерновым трещинам и накопление в нижней или верхней части зоны плавления. Жидкость в этом случае может образовывать зону сплошного расплава (Марков и др., 1973).

Существуют и другие модели образования крупных магматических масс. В частности У. Файфом была предложена модель выплавления капель. В первый этап в зоне плавления образуются мелкие капли. Затем в зоне сегрегации капли сливаются, образуя промежуточный

массив расплава. Из этой зоны происходит всплывание крупных масс в виде интрузий внедрения (Файф, 1972).

К локальным очагам относятся магматические тела, связанные с региональными, или обособленные, но питающие отдельные вулканы или группу близко расположенных вулканов. Последние обычно связаны между собой единой геологической структурой.

Локальные очаги могут образовываться в результате общего подъема геоизотерм, но не быть связаны подводным каналом в единую систему с региональным очагом, вызвавшим этот подъем.

Свойство расплавов экранировать сейсмические волны было использовано геофизиками для выявления формы и глубины залегания очага. На основании сейсмических данных был установлен целый ряд весьма важных для понимания вулканического процесса фактов.

Во-первых, существование нескольких очагов, расположенных по вертикали на некотором расстоянии друг относительно друга. Наблюдения в районе Катмай, Аляска показали существование 10 магматических очагов. Поверхностный находится на глубине 8-10 км, наиболее глубинный - 50 км. Размеры очагов возрастают сверху вниз: от 2×5 км до 20×50 км (Kubota, Berg, 1967, цитируется по Расту, 1972).

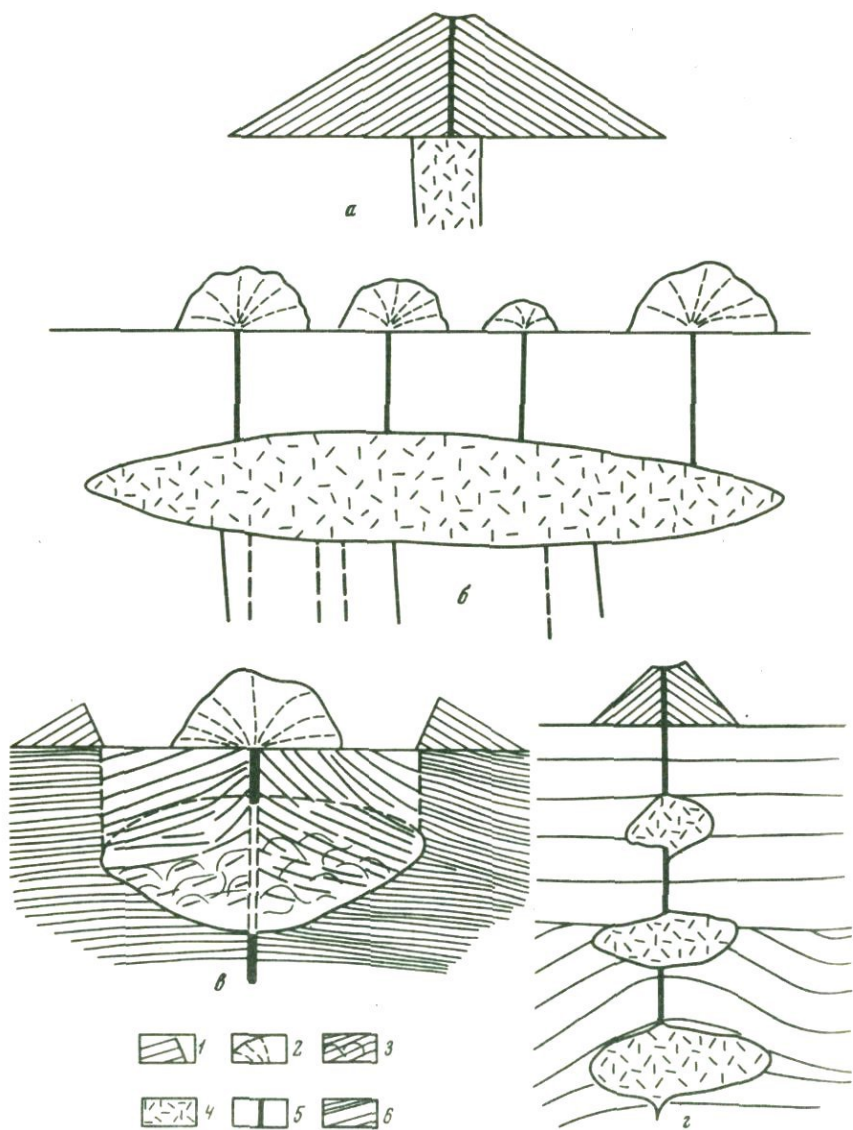
Во-вторых, было установлено, что под некоторыми вулканическими аппаратами имеются очаги, расположенные на глубине 2-4 км (Горшков, 1961). Характерно, что с подобными близповерхностными очагами как правило связаны гигантские взрывы.

Другой тип поверхностного очага имеет форму цилиндра, сужающегося книзу. Верхняя граница такого очага совпадает с основанием вулканической постройки. Подобный очаг установлен под вулканом Семячик на Камчатке (Горшков, 1973).

Мелкие вулканические камеры имеются и в пределах вулканической постройки. Между камерами вулкана и камерами, расположенными под вулканом, существуют связующие каналы.

Состав продуктов и характер вулканической постройки обычно отражают основные черты строения вулканического очага. Ранее (см., стр. 97-115) нами были рассмотрены различные виды вулканических аппаратов, сложенные продуктами кислого состава: стратовулканы, пемзовые конусы, экструзивные тела, кальдеры взрыва.

Крупные стратовулканы, вероятно, расположены под долгоживущими очагами, периодически сообщающимися по системе трещин с земной поверхностью. Преобладание лавовых пород среди продуктов извержения свидетельствует о достаточно высоких температурах внутри очага. По аналогии с действующими вулканами можно предположить, что вулканические очаги, питающие подобные аппараты, имеют цилиндрическую форму. Корни цилиндрического очага могут погружаться в пределы камеры более глубокого заложения (фиг. 54). Подобное строение очага предполагается для крупного вулканического комплекса Артени (Армянское нагорье) и для некоторых очень крупных экструзивных куполов типа Джраберского купола (стр. 112).



Фиг. 54. Типы магматических очагов

а - очаг цилиндрической формы; б - система куполов, расположенных над пластообразным магматическим очагом; в - близповерхностный очаг и схема образования кальдеры; г - система вертикально расположенных магматических очагов: 1 - вулканическая постройка; 2 - пластичная лава, 3 - обрушившиеся породы кровли, 4 - магма, 5 - подводющие каналы, 6 - вмещающие породы

Относительно небольшие экструзивные купола часто располагаются группами. Иногда они образуют цепочку куполов, связанных между собой одним разломом. Например, к этому типу можно отнести систему куполов Береговского холмогорья, которые приурочены к разлому субмеридионального простирания (с севера на юг): Ардов, Чепка, Шарок, Длинная, Керек. Расстояние между двумя крайними куполами составляет 6 км. По-видимому, для них существовал общий магматический очаг (фиг. 54, б). Об этом свидетельствует единство химического и минерального состава пород, слагающих купол.

Образование кальдер также связано с формированием очага определенного типа. Вероятно, это близповерхностный очаг, расположенный на глубине 3-4 км от поверхности. Магмы, заполняющие такой очаг, вероятно, относительно низкотемпературные. Поэтому в жерле постоянно образуются пробки, которые создают замкнутую систему внутри очага. Отсюда интенсивная взрывная деятельность. Близповерхностные очаги, вероятно, связаны с более глубокими магматическими камерами или зонами системной трещины или разломов, по которым газы устремляются в периферический очаг, создавая дополнительное давление и тем самым повышая эруптивную силу магмы.

Резкое различие в давлении внутри очага и давлении, определяемом прочностью и весом вышележащих пород, приводит к взрывным взрывам большой мощности.

Так как очаг находится вблизи поверхности, то выброс материала может происходить через жерловину, диаметр которой увеличивается при взрыве. При этом характерно, что в результате одноактного взрыва опорожняется значительная часть объема магматической камеры. В результате последующего опускания кровли магматического очага происходит образование вулканической структуры типа кальдеры (фиг. 54, в). Подобный механизм можно предположить для таких кальдер, как оз. Курильское, кальдеры Узон (оба Камчатка), кальдеры Головина (Курильские острова) и др. С кальдерами генетически связаны пемзовые потоки.

Взрывной механизм, вероятно, имел место и при образовании кальдеры вулкана Безымянный на Камчатке.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РАБОТЫ

Как ясно из предыдущего описания наиболее распространенными минералами липарита являются кали-натровый полевой шпат, плагиоклаз, кварц, железомagneзиальные минералы (биотит, амфибол, пироксен) и рудные минералы.

Некоторые авторы рассматривают данную систему в виде треугольника с вершинами: альбит, ортоклаз, кварц. Однако расчеты показывают, что количество анортита здесь может варьировать от 5 до 15%. Присутствие анортита влияет на характер и температуру кристаллизации, поэтому, если среди компонентов присутствует CaO, то главные окислы правильней группировать в четверную систему: альбит - ортоклаз - кварц - анортит.

При относительно высоких температурах кристаллизуются минералы, содержащие  $Fe_2O_3$ , FeO,  $TiO_2$  и MgO. Таким образом, четверная система, которой обычно пользуются для исследования процессов кристаллизации в гранитном расплаве, является частью более сложной системы.

В состав сложной системы входят четыре однокомпонентные системы (альбит, ортоклаз, анортит, кварц), шесть двухкомпонентных систем (ортоклаз + кварц, альбит + кварц, ортоклаз + альбит, альбит + анортит, ортоклаз + анортит и кварц + анортит), а так же четыре трехкомпонентные системы: анортит + альбит + ортоклаз, альбит + анортит + кварц, анортит + кварц + ортоклаз, альбит + кварц + ортоклаз.

По своему петрологическому значению не все системы равнозначны, поэтому детально остановимся на наиболее важных.

#### ТИПЫ СИСТЕМ СИЛИКАТ, СИЛИКАТ-ЛЕТУЧИЙ

В природных условиях силикатные расплавы, называемые магмами, содержат и такие летучие компоненты, как  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $SO_3$ ,  $H_2$ ,  $Cl_2$ , F и др.

В разрезе земной коры и верхней мантии эти соединения распределены неравномерно. На основании данных о составе газожидких включений в минералах принято считать, что в пределах верхней мантии (глубины 50-200 км) в составе газов преобладают  $H_2S$ ,  $H_2$ ,  $CO_2$ . По мере продвижения вверх в пределы земной коры все большую роль начинает играть вода.

По данным Л.А. Башариной (1968), которая изучила характер эффузивов вулкана Ключевского и его побочных кратеров более, чем за 20 лет в периоды парксизмов и фумарольной деятельности, в составе вулканических газов преобладает водяной пар (65-90 объемн. %). На втором месте находятся газы группы углерода, на третьем -  $H_2$ . Кроме названных преобладающих газов присутствуют  $H_2S$ ,  $SO_2$ ,  $SO_3$ ,  $HCl$ ,  $HF$ ,  $SiF_4$  и др.

Л.А. Башарина и Е.К. Мархинин (1971) показали, что состав газов меняется не только при переходе от океанической зоны к континентальной, но и в зависимости от изменения состава вулканических пород. Например, для относительно кислых вулканов (дацитовые продукты извержения) характерно резкое преобладание  $CO_2$  по отношению к  $H_2$ ,  $HCl$  +  $HF$ ,  $SO_2$ .

Наши определения состава газов в вулканических стеклах некоторых комплексов Армянской ССР показали, что преобладающей фазой является вода, на втором месте находится  $CO_2$ , далее идет  $H_2$  и затем азот.

Таким образом, к наиболее важным системам в ряду силикат - летучий следует отнести системы: силикат - вода, силикат - вода -  $CO_2$ , силикат -  $H_2$  и силикат -  $HF$ . Особое место занимают сухие системы.

Система силикат - вода представляет непрерывный ряд смесей от чистого силиката до  $H_2O$ . Таким образом, силикатный компонент и вода являются крайними членами в названном ряду. Уайли (Wyllie, 1972) выделил в рассматриваемом ряду четыре типа. Эта классификация с небольшими дополнениями, сделанными нами, приводится в табл. 25.

Таблица 25

Типы систем силикат, силикат - вода

Тип	Ассоциация	
	до плавления	после плавления
I	Безводные минералы без пара	Сухой расплав
II	Безводные + водосодержащие силикаты	Вода, выделившаяся при разложении силикатов, входят в расплав
III	Безводные + водосодержащие минералы + пар	Вода после полного плавления входит в расплав
IV	Безводные + водосодержащие минералы + пар	а. Вода входит в расплав, над расплавом имеется свободный пар б. Расплав <sub>1</sub> + расплав <sub>2</sub> , пар может отсутствовать
V	Силикат + пар (>> 80% от общего объема)	Минерализованный пар

Система I типа называется безводной или сухой, система II типа относится к системам с недостатком воды без пара, система III – к системам с недостатком воды при наличии пара. IV система рассматривается как система с избытком воды. В IV системе можно выделить два случая: а) расплав насыщен водой и в равновесии с ним присутствует водяной пар, б) расплав исходного состава расслаивается на две жидкие фазы, одна из которых насыщена водой, вторая – содержит воду в меньшем количестве. Этот случай наиболее вероятен при высоких и сверхвысоких давлениях. V тип характеризует систему, состоящую из сильно минерализованного пара.

Системы II и III типов при полном плавлении образуют расплавы, ненасыщенные водой. Если в системе II типа распад минералов с выделением воды происходит до начала плавления, то первые порции расплава могут быть насыщены водой и далее при более высоких температурах они становятся ненасыщенными, так как происходит увеличение объема расплавленного вещества. Если расплав образуется раньше распада минералов, содержащих воду, то он будет сразу ненасыщен водой.

В системе III типа первые капли расплава, как правило, должны быть насыщены водой, но при определенных соотношениях между расплавом и паром они становятся ненасыщенными. Системы II и III типов называют системами с недостатком воды. Систему IV типа относят к системам с избытком воды или насыщенным водой. И, наконец, систему V типа можно отнести к системам, пересыщенным водой.

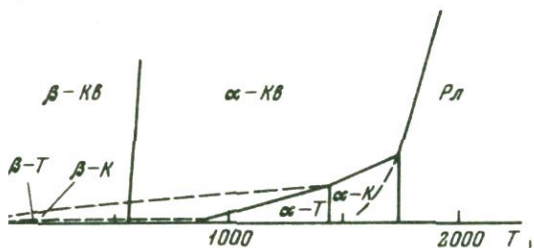
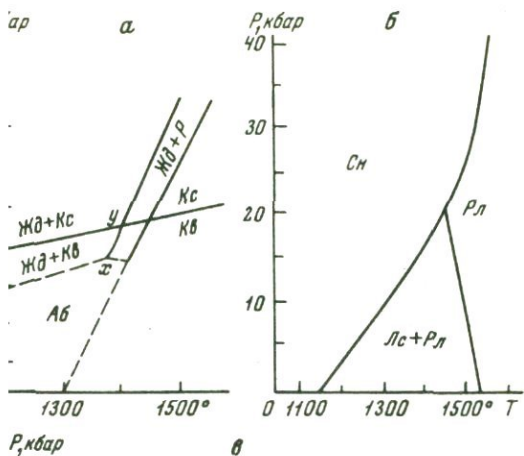
Таким образом, из сказанного видно, что тип системы зависит не только от абсолютного количества жидкости, но и от соотношения между расплавом и паром на различных этапах плавления вещества.

### Системы типа I

Альбит. До 20 кбар альбит плавится конгруентно. Т плавления возрастает с увеличением давления, величина  $dP/dT$  близка к 1,9. Реакция плавления от 20 до 50 кбар была изучена Беллом и Розебутом (Bell, Roseboom, 1969). Из диаграммы (фиг. 55а) следует, что плавление при давлении выше кривой распада альбита (Аб) на кварц (Кв) и жадеит (Жд) происходит инконгруентно. Образовавшаяся жидкость оказывается обогащенной  $SiO_2$  по сравнению с исходными составами. Если Жд отделит от расплава, то оставшаяся жидкость при P ниже кривой распада будет кристаллизоваться с образованием Аб и Кв.

На кривой показаны две инвариантные точки:  $x - Аб + Кв + Жд + Рпл$  и  $y - Аб + Кс + Жд + Рпл$ .

Следует попутно отметить, что при давлении выше 100 кбар жадеит не устойчив и превращается в минерал с орторомбической структурой Са – феррита (Ringwood a. oth., 1967).



вые плавления некоторых породообразующих минералов –  $\gamma$  – инвариантные точки (Bell, Roseboom, 1969); Jindley, 1946); в – кварц, по данным И.А. Остров-болева и др. авторов; Жд – жадеит, Кс – коэзит,  $\beta$  – альбит, Лс – лейцит, Сн – санидин, К – кристодимит, Рл – расплав

. Характер плавления ортоклаза исследован до 40 (1966). До давления 20 кбар плавление происходитно, так как образуется поле лейцит – расплав лейцит ( $\text{KAlSi}_2\text{O}_6$ ) содержит до 54–56%  $\text{SiO}_2$ , орто- $\text{O}_8$  – 63–65%  $\text{SiO}_2$ . Поэтому расплав при этих начальную стадию плавления обогащается  $\text{SiO}_2$ . Выше лаз (санидин) плавится конгруентно. и выше 120 кбар ортоклаз не устойчив и переходит кую модификацию со структурой голландита (герма- ортоклаза). Средняя длина связи ( $1/4\text{Al}$ ,  $3/4\text{Si}$ ) – до 1,8 Å (Ringwood a.o., 1967). Температура плавления анортита при атмосферном да-вления около 1550° (Schairer, Bowen, 1947). При возраста-

нии давления температура плавления пропорционально увеличивается. При давлениях выше 66 кбар анортит распадается на гранат и дистен.

В кислых эффузивных породах анортит не встречается. Он входит как составная часть в плагиоклаз, который имеет значительно более низкую температуру плавления по сравнению с анортитом.

Система  $\text{SiO}_2$ . На фиг. 55, в показана схема превращений в  $\text{SiO}_2$  в зависимости от температуры и давления. За основу схемы взята диаграмма, цитируемая В.С. Соболевым и А.Н. Заварицким (1961).

На диаграмме сплошными линиями показаны поля устойчивости стабильных форм  $\text{SiO}_2$ , пунктирными – метастабильных. Из диаграммы видно, что такие минералы как тридимит и кристобалит не устойчивы при давлении выше 1500 атм. В поле стабильности  $\beta$  – кварца могут образовываться низкотемпературные модификации кристобалита ( $\beta$  и  $\gamma$ ) и  $\beta$ -тридимита.

Из диаграммы также следует, что образование этих фаз может происходить при медленном охлаждении  $\alpha$ -кристобалита и  $\alpha$ -тридимита, соответственно.

Принято считать, что кристаллизация названных минералов – признак справедливости правила Оствальда о протекании ступенчатой реакции с образованием энергетически наиболее выгодных фаз.

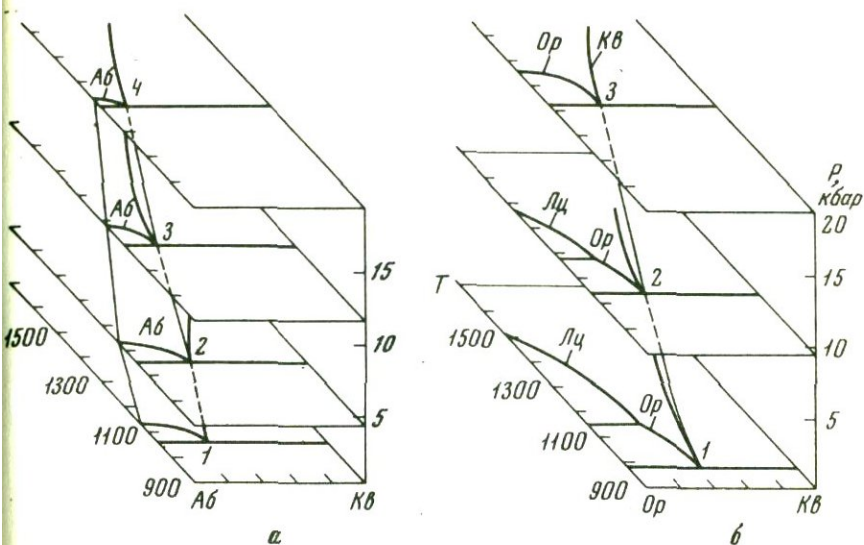
Альбит – кварц. При атмосферном давлении эта система была изучена Шейрером и Боуэном (Schairer, Bowen, 1956) и далее до давления 20 кбар Лутсом (Luth, 1969). Результаты этих работ представлены на фиг. 56.

Моновариантная кривая 1-4 соединяет точки эвтектики при различных давлениях (фиг. 56, а). Сечения, проведенные параллельно оси температур при давлениях 1, 8, 12,3 и 20 кбар показали, что при возрастании  $P$  эвтектика обогащается  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ , следовательно происходит расширение поля кристаллизации кварца.

Ортоклаз – кварц. Результаты экспериментов в этой системе показаны на фиг. 56, б по данным Лутса (1960). Области существования фаз имеет вид полей: 1-3 моновариантная линия, соединяющая эвтектические точки. Состав эвтектики меняется по мере возрастания давления. Причем, также как и для системы  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{SiO}_2$  происходит расширение полей кристаллизации кварца, а состав эвтектики обогащается ортоклазом. Так же как и в случае чистого ортоклаза при 20 кбар происходит выклинивание поля лейшита. Характерно, что с возрастанием давления интервал кристаллизации  $\Delta T$  ортоклаза и лейшита уменьшается от 640 до  $140^\circ$ , то есть область кристалл – расплав уменьшается.

Анортит – кварц. Для системы анортит – кварц состав эвтектики был установлен Шерером и Боуэном (Schairer, Bowen, 1947)  $\text{An}_{50}\text{Kv}_{50}$ . Температура плавления  $1360^\circ$ .

Ортоклаз – альбит. Этой системе посвящено более 20 экспериментальных работ. Впервые пределы смесимости в системе Ор – Аб были показаны Шерером и Боуэном (Schairer, Bowen, 1935). Впоследствии эти же авторы установили, что минимум (35 Ор 65 Аб)



Фиг. 56. Системы альбит - кварц (а), ортоклаз - кварц (б)

а - по Luth, 1969; 1-4 - моновариантная кривая эвтектики: 1 - 32 Кв + 68 Аб,  $1060^{\circ}$ , 1 атм,  $\Delta T = 58^{\circ}$ ; 2 - 34 Кв + 66 Аб,  $1110^{\circ}$ , 4 кбар,  $\Delta T = 58^{\circ}$ ; 3 - 25 Кв + 75 Аб,  $1210^{\circ}$ , 12,3 кбар,  $\Delta T = 32^{\circ}$ ; 4 - 12 Кв + 88 Аб,  $1310^{\circ}$ , 20 кбар,  $\Delta T = 15^{\circ}$ ; б - по Luth, 1969; 1-3 - моновариантная кривая эвтектики: 1 - 43 Кв + 570 р, 1 атм,  $\Delta T = 390 + 250^{\circ}$ , 2 - 32 Кв + 680 р, 10 кбар,  $T = 190 + 140^{\circ}$ , 3 - 28 Кв + 720 р, 20 кбар,  $\Delta T = 140^{\circ}$ .  
 $\Delta T$  - интервал кристаллизации альбита или ортоклаза и лейцита

на кривой плавления равен  $1063 \pm 3^{\circ}$  (Schairer, Bowen, 1950). Твердые растворы, содержащие более 50% Ор, плавятся incongruently с образованием лейцита. Эта система детально обсуждалась во многих работах и потому нами не рассматривается.

Анортит - альбит. Данная система так же как и система альбит - ортоклаз относится к фундаментальным системам. Как известно, для этой системы характерен непрерывный ряд твердых растворов от альбита до анортита. Температура плавления альбита  $1100^{\circ}$ , а анортита -  $1550^{\circ}$ .

Ортоклаз-анортит. Данная система была детально изучена Шерером и Боуэном. По их данным кристаллизационный процесс протекает весьма сложно. На первом этапе кристаллизации образуются лейцит и анортит. Далее происходит совместная кристаллизация ортоклаза, лейцита и анортита. Кристаллизация завершается образованием эвтектики состава  $Or_{2,5} An_{97,5}$ .

Альбит - ортоклаз - кварц. При атмосферном давлении эта система изучалась Шерером (Schairer, 1950), который показал характер полевошпатовой связи в этой системе. Позднее ее исследовали Таттл и Боуэн (Tuttle a. Bowen, 1958). Они выделили котектическую линию, соединяющую эвтектики Кв-Аб и Кв-Ор.

Альбит - ортоклаз - анортит - кварц. Полные экспериментальные исследования для данной системы отсутствуют. Теоретически как часть системы  $\text{SiO}_2 - \text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{KAlSiO}_4 - \text{CaAlSi}_2\text{O}_8$  она была рассмотрена В.С. Соболевым (Заварицкий, Соболев, 1961), который показал, что добавление даже небольшого количества Са весьма сильно влияет на характер кристаллизационных процессов.

Гранит. От четверной системы Аб - Ор - Ан - Кв гранит отличается присутствием железа и магния. Однако, как видно из первой главы, содержание этих компонентов весьма невелико. Плавление сухого гранита начинается при  $970^\circ$ . С повышением давления температура плавления возрастает. Гранит плавится инконгруентно, интервал плавления определяется положением линий солидуса и ликвидуса.

Наиболее полные сведения о плавлении пород гранодиоритового состава имеются в работе Грина и Рингвуда (Green, Ringwood, 1966), посвященной исследованию генезиса щелочно-кальциевых пород.

## Системы II и III типов

Экспериментально системы II и III типов начали изучаться сравнительно недавно. Трудность исследования определяется, с одной стороны, необходимостью удерживать в системе строго определенное количество воды, с другой - отсутствием уверенности в достижении равновесия, из-за большой вязкости силикатных расплавов при относительно низких содержаниях воды.

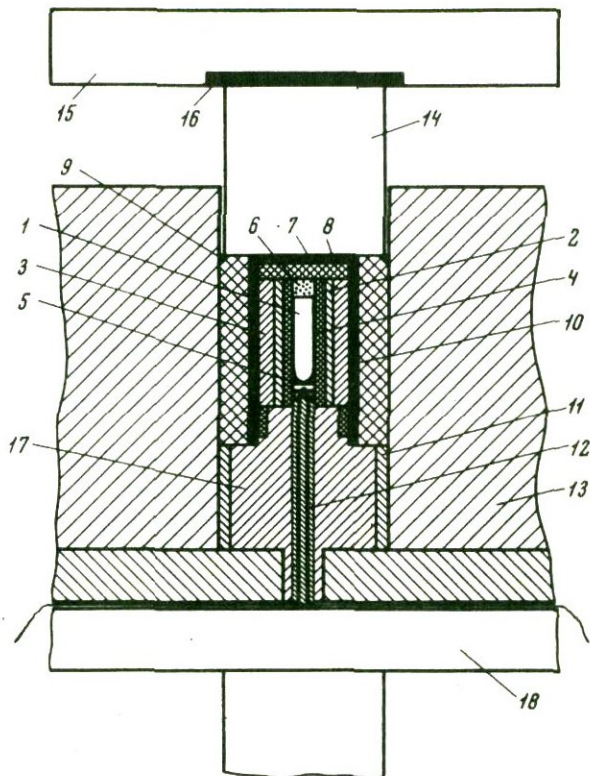
В данное время мы можем назвать только работу Брауна и Файфа (Brown, Fyfe, 1970). Эти авторы производили плавление гранита в присутствии водосодержащих минералов.

Нами совместно с В.П. Петровым, Ю.С. Геншафтом, В.К. Марковым и Ю.Н. Рябининым исследовались превращения в щелочном базальте и граните при высоких Р и Т в условиях относительно низких содержаний  $\text{H}_2\text{O}$ .

Методика эксперимента. Для создания высоких давлений в наших исследованиях применялся аппарат типа поршень-цилиндр.

Принципиальная схема камеры высокого давления показана на фиг. 57.

Пьезометр (13) из твердой (твердость 40-44) жаропрочной стали (45 ХНМФА, 3Х2В8, ЭИ-643) или твердого сплава марки ВК-4 запрессован с натягом в стальное массивное кольцо, которое обеспечивает поддержку пьезометра. Последнее в свою очередь запрессовано в охранный цилиндр из сырой стали.



Фиг. 57. Схема камеры высокого давления

1 - ампула; 2 - трубка для выравнивания температурного поля; 3 - пирофиллитовая прокладка; 4 - пирофиллитовый вкладыш; 5 - стальной колпачок; 6 - пирофиллитовый порошок; 7 - графитовый нагреватель; 8 - пирофиллитовая пробка; 9 - стальное кольцо; 10 - малое пирофиллитовое кольцо; 11 - большое пирофиллитовое кольцо; 12 - термопара; 13 - пьезометр; 14 - шток; 15 - верхняя опорная плита; 16 - медное кольцо; 17 - электроввод; 18 - нижняя опорная плита

Шток (14) изготовлялся из твердого сплава марки ВК-4 и шлифовался таким образом, чтобы он входил в пьезометр с зазором не более 0,02 мм по диаметру. Для предотвращения утечки вещества из пьезометра применялись уплотнительные кольца (9) треугольного сечения. Чтобы шток не ломался в процессе длительной выдержки под высоким давлением и при высокой температуре, усилие на него от верхнего пресса передавалось через массивный диск (15) с вкладышем (16) из меди или слабо закаленной стали.

В нижней части камеры находится электроввод (17), изолированный от стенок камеры пирофиллитовым кольцом (11) толщиной 2 мм.

Через центральное отверстие в электропроводе внутрь камеры высокого давления с помощью двухканальной или четырехканальной фарфоровой или алундовой соломки вводится термопара для измерения температуры в процессе опыта. Вывод термопары осуществляется через паз в нижней опорной плите (18).

Электроизоляция производится помещением провода в однотипную фарфоровую соломку.

Для уплотнения в местах перегиба набивается асбестовая крошка. Опорная плита (18) изолируется от корпуса пьезометра слюдяной прокладкой.

Образец помещен в герметичную платиновую ампулу (1). Трубка (2), внутренний и наружный диаметры которой равны 7 и 8 мм, соответственно, изготовленная из мягкой стали, служит для выравнивания температурного поля, то есть представляет собой своеобразный тепловой шунт.

Для того, чтобы трубка (2) не шунтировала нагреватель, она изолирована от него пиррофиллитовой прокладкой (3).

В большинстве опытов мы пользовались хромель-алюмелевой и платина-платинородиевой термопарами, которые приваривались к дну ампулы. Если термопары были вольфрам-рениевые, для того чтобы избежать деформации донной части ампулы, на спай надевался стальной пятак, на который в свою очередь устанавливалась ампула.

Нагрев образца осуществлялся при помощи внутреннего нагревателя из графита (10). Благодаря наличию теплового шунта температура определялась с точностью  $\pm 10^\circ$  в пределах всего образца.

Давление определялось непосредственно в рабочем объеме камеры по величине приложенной силы на основании независимых калибровок по фазовым переходам в системе  $KCl-RbCl$ . Точность определения давления составляла  $\pm 1$  кбар.

Для эксперимента применялся порошок горной породы с размером зерен 0,1 мм и менее. Он помещался в платиновую ампулу длиной 6–8 и диаметром 3 мм, в которую добавлялось необходимое количество воды. Герметизация ампулы производилась при помощи электросварки. Особое внимание уделялось проверке герметичности ампулы: после заваривания ампула с образцом и требуемым количеством воды взвешивалась на аналитических весах с точностью до 1 мг, затем выдерживалась в сушильном шкафу при температуре  $120^\circ$  в течении двух часов и снова взвешивалась. Для эксперимента использовались только те ампулы, вес которых после прокаливания оставался неизменным.

Опыты проводились методом подхода снизу и сверху. Время эксперимента составляло 8–30 часов. Закалка осуществлялась отключением тока, при этом температура понижалась до  $200^\circ$  за 1 мин.

Характеристика образцов. Для экспериментов использовались следующие образцы: трахибазальт, вулканическое стекло и гранит.

Трахибазальт. Образец щелочного базальта (табл. 26) взят из окрестностей села Мухор-Тала (Западное Забайкалье). Структура

Таблица 26

Химический состав пород для экспериментального исследования  
(вес %)

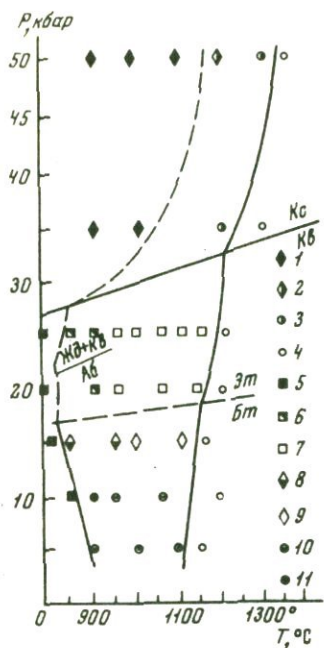
Компонент	1	2	3
SiO <sub>2</sub>	50,38	74,52	74,26
TiO <sub>2</sub>	0,80	0,20	сл.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,72	13,62	13,12
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,09	1,56	1,38
FeO	5,65	Не обн.	Следы
MnO	0,04	То же	
MgO	4,03	0,21	0,12
CaO	6,70	0,80	0,75
Na <sub>2</sub> O	3,75	4,07	3,99
K <sub>2</sub> O	3,18	4,35	3,70
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	1,44	0,20	Не обн.
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	1,83	0,30	3,51
Сумма	99,61	99,83	99,83

1 - трахибазальт, 2 - мелкозернистый гранит, 3 - перлит

порфиновая. На долю вкрапленников приходится 10-12% от общего объема породы. Они представлены оливином (1-2%), моноклинным пироксеном (около 2%) и плагиоклазом (до 6%). Плагиоклаз вкрапленников относится к лабрадору, пироксен - к авгиту, оливин представлен железистой разновидностью. Основная масса состоит из микролитов плагиоклаза, авгита и магнетита. В промежутках между кристаллами присутствует сильно измененное стеклоподобное вещество. Минералы, замещающие стекло, представлены хлоритом и цеолитами.

Гранит. Мелкозернистый гранит (табл. 26) взят из краевой части массива Акжеляу, Горный Алтай. Гранит относится к неизменным разновидностям. В его состав входят плагиоклаз (15-20%), кали-натровый полевой шпат (50-60%) и кварц (30-35%). Плагиоклаз представлен альбитом.

Вулканическое стекло. Образцы вулканического стекла (табл. 26) взяты из плиоценового комплекса Артени, расположенного в 90 км к западу от Еревана. Наиболее широко для опытов использовалось стекло перлитового типа. Это гомогенное, прозрачное под микроскопом стекло. Показатель преломления  $1,486 \pm 0,002$ . При микроскопическом изучении заметно небольшое число пор до 0,01-0,05 мм в длину. В меньшей степени для экспериментов ис-



Фиг. 58. P-T диаграмма щелочного базальта

1 - моноклинный пироксен + гранат + коэзит + рудный минерал; 2 - стекло + моноклинный пироксен + гранат; 3 - гранат + стекло; 4 - стекло; 5 - твердые фазы, стекло отсутствует; 6 - гранат + амфибол + стекло; 7 - моноклинный пироксен + гранат + стекло; 8 - амфибол + биотит + стекло; 9 - моноклинный пироксен + плагиоклаз + стекло; 10 - амфибол + плагиоклаз + биотит + стекло; 11 - моноклинный пироксен + биотит + плагиоклаз + стекло

пользовался обсидиан того же состава или частично дегидратированный перлит, содержащий, соответственно, 1,7%  $H_2O$ .

Химические составы гранита и перлита весьма близки между собой, поэтому мы можем рассматривать перлит как стекловатый аналог гранита.

Результаты эксперимента. Трахибазальт. Превращения в трахибазальте изучались в диапазоне давлений от 5 до 50 кбар и температур от 800 до 1300°. Содержание воды в системе составляло 3-4%. Результаты эксперимента представлены на фиг. 58. По вертикальной оси отложено давление, по горизонтальной - температура. На диаграмме показаны линии солидуса, ликвидуса и поля кристаллизации фаз. Изменение угла наклона линии солидуса наблюдается в трех точках: при пересечении линии солидуса с линией перехода базальт - эклогит, альбит - жадеит + кварц и кварц - коэзит.

Ниже линии базальт-эклогит образуются минеральные ассоциации, характерные для базальта. В области низких температур это ассоциация амфибола и плагиоклаза, высоких - пироксена и плагиоклаза.

Выше линии базальт - эклогит наблюдаются ассоциации, характерные для эклогита: пироксен + гранат. До давления 35 кбар первым из расплава кристаллизовался пироксен, затем гранат. Далее в довольно широком интервале температур происходит совместная кристаллизация пироксена и граната.

При давлении выше 35 кбар первым кристаллизуется гранат. С повышением давления от 35 до 50 кбар поле кристаллизации граната как единственной фазы расширяется.

Состав граната зависит от давления и температуры. Наиболее заметно сказывается влияние температуры (Геншафт и др., 1972). Вблизи линии ликвидуса гранаты сильно обогащены Mg, по мере приближения к линии солидуса в гранате возрастает содержание гроссулярового компонента. На основании наших экспериментов можно сделать вывод, что наиболее магнивые гранаты кристаллизуются из расплава, то есть являются магматическими, в результате твердофазовых реакций образуются кальциевые разновидности граната.

Характер кристаллизационной дифференциации зависит также и от давления. Наиболее сильно влияние давления видно на примере кристаллизационных рядов выше и ниже линии базальт - эклогит. В поле, расположенном ниже этой линии, первым кристаллизуется рудный минерал, затем - моноклинный пироксен, далее - плагиоклаз, биотит и амфибол. В поле, расположенном выше линии базальт - эклогит, первым кристаллизуется пироксен, затем - гранат, слюда и амфибол.

Наиболее отчетливо удается проследить характер дифференциации в том случае, если из дальнейшего кристаллизационного процесса удается исключить ранние фазы высоких температур и давлений.

В процессе эксперимента это удается осуществить при помощи резкого изменения условий опыта, то есть понижением P или T.

Результаты этих опытов наглядно продемонстрированы в табл. 27 (Геншафт, Наседкин и др., 1967).

Таблица 27

фазовые отношения при кристаллизации базальтового расплава

№ опыта	Условия опыта		Фазы			
			Кристалл	Стекло		
	P, кбар	T, °C		Объемн. %	N	SiO <sub>2</sub> , %
1	10	1000	85(МП+Пл+Бт)	15	1,552	58
2	25	1050	80(МП+Г)	20	1,540	60
3	10	1000				
4	25	800	75(A <sub>1</sub> +A <sub>2</sub> +Пл)	25	1,526	65
		900	82(Г+МП+Фл+Бт)	18	1,511	70
5	20	1150				
	20	1000				
	10	850	85(Г+А+Пл)	15	1,500	71,5

МП - моноклинный пироксен, Г - гранат, Пл - плагиоклаз, Бт - биотит, A<sub>1</sub> - амфибол первой генерации, A<sub>2</sub> - амфибол второй генерации, А - амфибол, Фл - флогопит

Первая пара опытов (1 и 2) производилась по обычной схеме. Длительная выдержка 8 час. позволяет предположить существование равновесных условий. В опыте 1 при 10 кбар кристаллизовались минералы базальта, в опыте 2 – гранат. Мы видим, что кристаллизация граната – минерала с низким содержанием кремнекислоты, способствует образованию относительно кислого остатка.

Вторая пара опытов проводилась в две стадии. В первую стадию образец длительное время выдерживался при заданных параметрах, затем следовало резкое понижение температуры. Этим приемом нам удалось исключить из реакции на время второй половины опыта более высокотемпературные фазы, растворение которых способствовало увеличению в расплаве содержания Fe, Mg, Ca, то есть увеличению его основности. Во вторую стадию опыта кристаллизовались флогопит и амфибол. Дополнительная кристаллизация этих минералов вызвала резкое увеличение в расплаве  $\text{SiO}_2$ . Э-от тип дифференциации называется фракционным.

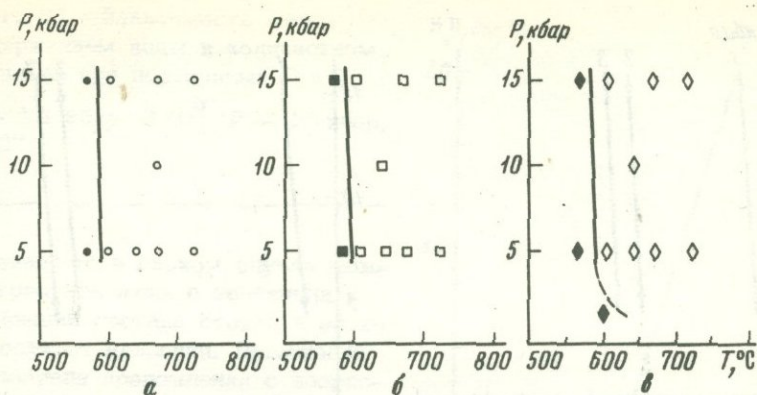
Еще более контрастных результатов удалось добиться при резком изменении P и T. Содержание  $\text{SiO}_2$  в остатке в этом случае достигло 1,5%.

Гранит – вода. Как уже было отмечено систему гранит – вода мы исследовали при недостатке  $\text{H}_2\text{O}$ . Это означает, что после полного плавления образца расплав был ненасыщен по отношению к воде. Для экспериментов использовались образцы со следующими содержаниями воды: 1,5; 2,5; 3,5; 5; и 6 и 7,5 вес. %. Результаты экспериментов представлены на фиг. 59–64 и в табл. 27–30. Данная работа проводилась в соавторстве с В.К. Марковым и Ю.Н. Рябиным. Значительная часть приводимых здесь результатов изложена в совместных публикациях (Наседкин, Марков, Рябинин, 1973).

По данным Грина и Рингвуда (Ringwood, 1967), линия солидуса сухого гранита имеет положительный наклон,  $dT/dP = 10$  град/кбар. В системе с избытком воды характер линии солидуса другой. До давления 4 кбар с возрастанием P температура солидуса резко уменьшается,  $dT/dP$  имеет отрицательный знак, в интервале давлений от 4 до 8 кбар кривая солидуса становится круче по отношению к оси T и при давлениях 8–15 кбар располагается примерно перпендикулярно оси T. После пересечения линии, фиксирующей явление распада альбита на кварц и жадеит, наклон кривой солидуса становится положительным (Boettcher, Wyllie, 1968).

Для изучения положения линии солидуса и других особенностей плавления были взяты следующие количества воды (в вес. %): 2,5; 5 и 7,5. Для сопоставления полученных результатов отдельные опыты проводились при избытке воды порядка 20%. Ранее мы отмечали, что для определения линии солидуса использовался мелкозернистый гранит. Диапазон давлений составлял 5–15 кбар, температур 500–750°.

На фиг. 59 (а–в) черными кружками показаны опыты, в которых стекло отсутствовало, а светлыми – опыты, в которых было уста-



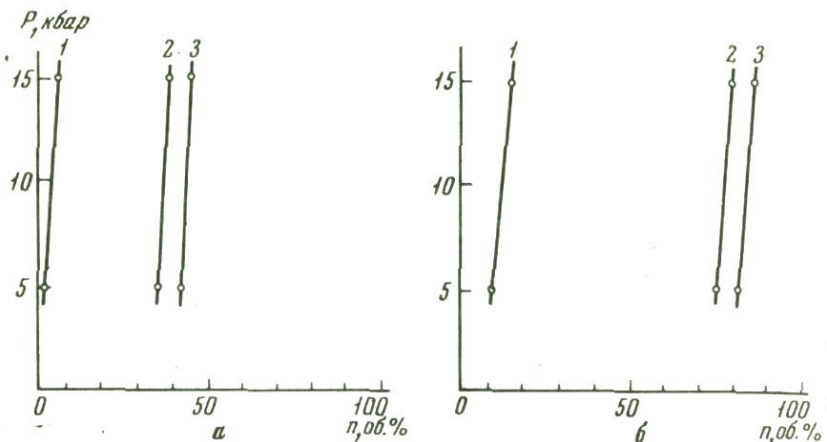
Фиг. 59. Положение линий солидуса в системе гранит - вода при различных содержаниях  $H_2O$   
 а - 2,5; б - 5%; в - 7,5%

новлено присутствие стекла. Первые признаки плавления при всех названных содержаниях воды отмечены при температуре  $600^\circ$ . В продуктах эксперимента, проведенных при температуре  $570^\circ$ , стекло отсутствует. Таким образом, во всех случаях плавление происходит в температурном интервале  $570-600^\circ$ . Однако в зависимости от содержания воды в характере плавления имеются и различия. При содержании в ампуле 7,5% воды образуется до 10-15% расплава, при 5% воды и температуре  $600^\circ$  стекло образует пленки на контакте зерен, а при - 2,5% воды расплав концентрируется вокруг газовых пузырей. Количество расплава в образце в этом случае не превышает 1% или десятых долей процента.

В пределах точности наших исследований линия солидуса в интервале давлений от 5 до 15 кбар ориентирована вертикально. Однако небольшой отрицательный наклон, вероятно, все же имеется.

По мере повышения температуры количество расплава в образце возрастает. Характерно, что чем больше в образце воды, тем больше стекла наблюдается в продуктах эксперимента (фиг. 61). Судя по экспериментальным данным, наиболее сильно влияние воды на характер плавления сказывается в том случае, когда количество воды в системе возрастает от 2,5 до 5%. Этому интервалу соответствует относительно пологий наклон кривой зависимости количества стекла от содержания воды. При возрастании количества воды от 5% и выше наклон кривых к оси  $p$  становится круче. Это свидетельствует об уменьшении влияния воды на процесс плавления гранита. Можно предположить, что зависимость между содержанием воды и количеством расплава в системе носит экспоненциальный характер.

Влияние небольших количеств воды на характер плавления нами не исследовался. Однако если проэкстраполировать наши экспери-



Фиг. 60. Влияние давления и содержания воды в системе на количество расплава ( $p$ )

а - при  $T = 670^{\circ}$ , б - при  $T = 720^{\circ}$ , 1 - 2,5%  $H_2O$ , 2 - 5%  $H_2O$ , 3 - 7,5%  $H_2O$

ментальные кривые в нулевую точку, можно сделать вывод, что влияние небольших количеств воды (0,1 - 2,5%) сказывается в значительно меньшей степени, нежели 2,5% и выше.

Нами исследовалось и влияние давления на плавление в системе силикат - вода при недостатке  $H_2O$ . Если температура остаётся постоянной, то давление само по себе относительно слабо влияет на плавление, способствуя некоторому увеличению количества расплава в образце (фиг. 60).

Стекла, синтезированные при 5-15 кбар при разных температурах, имеет различное строение. Стекла, которые характеризуют начальную стадию плавления ( $600^{\circ}$ ), представлены пузыристыми разновидностями. Стекла, которые были синтезированы при  $700^{\circ}$  и выше, имеют массивное строение. Вероятно, в начальную стадию плавления образуются расплавы, насыщенные  $H_2O$ , по мере увеличения расплава с возрастанием температуры в замкнутой системе расплав становится ненасыщенным водой.

Влияние давления на состав выплавляемого расплава более значительно (табл. 28).

В табл. 28 приведены показатели преломления стекол, синтезированных при разных  $P$ ,  $T$  и содержаниях воды. Показатель преломления, как известно, является функцией состава и плотности вещества.

Ранее нами было показано, что в интервале давлений от 5 до 25 кбар  $n$  и плотность стекол меняется крайне незначительно. Следовательно, в данном случае изменение показателя преломления следует связывать с изменением состава стекол. Так как разница в показателях преломления стекол лишь немного превышает ошибку опре-

Фиг. 61. Зависимость между содержанием воды и количеством расплава при постоянных Р и Т  
1 - 15 кбар, 670°, 2 - 15 кбар, 720°

деления, то в данном случае можно говорить лишь о тенденции в изменении состава стекла в зависимости от давления. Повышение показателя преломления с возрастанием давления свидетельствует об обеднении расплава  $\text{SiO}_2$ . Этот вывод хорошо согласуется с экспериментальными данными Лутса (Luth, 1964) и других авторов.

Положение линии ликвидуса изучалось при содержании в системе 1, 7; 3,5 и 6%  $\text{H}_2\text{O}$  (фиг. 62).

Для систем, в которых количество воды составляло 1,7 и 6%, характер линии ликвидуса изучался в интервале давлений от 5 до 15 кбар, а для системы с 3,5% воды - в интервале давлений от 5 до 30 кбар. До давления 15 кбар все три кривые ликвидуса имеют близкий угол наклона по отношению к координатным осям. Однако заметна тенденция его увеличения по мере возрастания количества воды. Для линии ликвидуса системы с 6%  $\text{H}_2\text{O}$   $dT/dP = 7$  град/кбар; с 3,5% около 8,3 град/кбар. Вероятно, близкий угол наклона характерен для кривой ликвидуса системы с 1,7%  $\text{H}_2\text{O}$ . В системе с избытком воды кривая близка к вертикальной (Böttcher, Wyllie, 1968). Таким образом, наклон кривой ликвидуса в какой-то мере зависит и от содержания воды, по-видимому, он пропорционален концентрации  $\text{H}_2\text{O}$ . На основании сопоставления кривых ликвидуса, полученных при разном содержании воды, видно, что с увеличением ее концентрации влияние давления уменьшается.

Характер кристаллизации расплава, ненасыщенного водой, детально исследовался на примере системы с 3,5%  $\text{H}_2\text{O}$ . Начальная стадия кристаллизации изучалась также для систем с 1,5 и 6% воды.

Сопоставление температур ликвидуса и солидуса при разных концентрациях воды и разных давлениях показало, что температурный интервал кристаллизации весьма сильно зависит от содержания воды в системе (табл. 29).

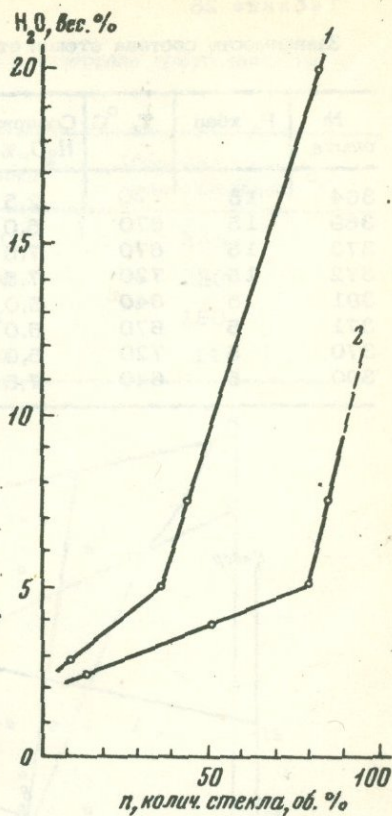
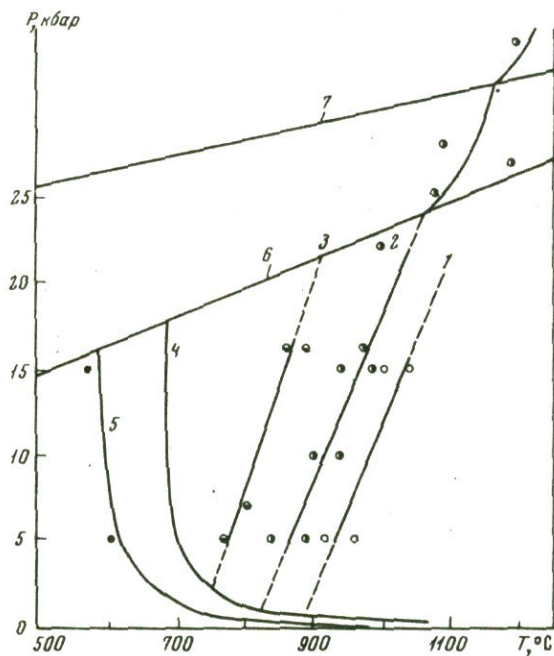


Таблица 28

Зависимость состава стекол от давления и температуры

№ опыта	P, кбар	T, °C	Содержание H <sub>2</sub> O, %	Показатель преломления	Содержание SiO <sub>2</sub> , %
364	15	720	2,5	1,490	< 75
369	15	670	5,0	1,490	< 75
373	15	670	7,5	1,493	< 74
372	15	720	7,5	1,490	< 75
391	5	640	5,0	1,487	> 76
371	5	670	5,0	1,487	> 76
370	5	720	5,0	1,487	> 76
390	5	640	7,5	1,484	> 77



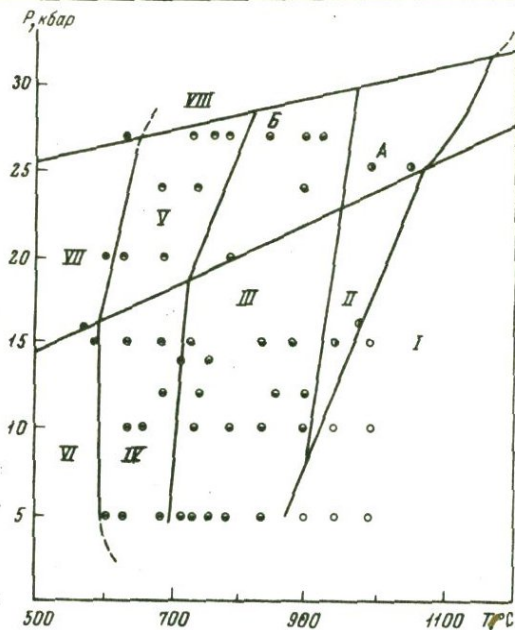
Фиг. 62. Кривые ликвидуса гранита

1 - 1,7% H<sub>2</sub>O; 2 - 3,5% H<sub>2</sub>O; 3 - 6% H<sub>2</sub>O; 4 - при избытке воды, Voettcher, Wyllie, 1968; 5 - линия солидуса при избытке воды, тот же автор; 6 - линия Аб = Жд + Кв; 7 - Кс = Кв

Таблица 29.

Зависимость температуры плавления и интервала кристаллизации от содержания воды

$P_{\text{общ.}}$	$H_2O, \text{вес. \%}$	$T_{\text{ликв.}}$	$T_{\text{солид.}}$	Интервал кристаллизации, $^{\circ}C$
5	1,5	930	590	340
5	3,5	870	590	280
5	6,0	770	590	180
5	20,0	700	590	11



Фиг. 63. P-T диаграмма кристаллизации диоритового расплава, содержащего 3,5%  $H_2O$

I - поле расплава; II - поле кристаллизации кварца; III - кварц + кали-натровый полевой шпат + плагиоклаз; IV - поле кварца, плагиоклаза и двух щелочных полевых шпатов; V - кварц + щелочной полевой шпат + жадеит + расплав; VI - кали-натровый полевой шпат + плагиоклаз + кварц, стекло отсутствует; VII - ассоциация калиевый полевой шпат + кварц + жадеит; VIII - поле фаз, содержащих коэсит; А, Б - точки, в которых производился расчет составов остаточных стекол

Таблица 30

Химический состав остаточных стекол (в вес. %) при  $P > 15$  кбар

Компонент	1	2	3
$\text{SiO}_2$	73,10	66,00	63,50
$\text{TiO}_2$	Следы	Не опр.	Не опр.
$\text{Al}_2\text{O}_3$	12,85	15,95	16,38
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	1,38	1,72	2,28
$\text{FeO}$	Не обн.	Не опр.	Не опр.
$\text{MnO}$	То же	То же	То же
$\text{MgO}$	0,12	0,15	0,20
$\text{CaO}$	0,65	0,80	1,10
$\text{Na}_2\text{O}$	4,20	5,25	6,20
$\text{K}_2\text{O}$	4,64	5,71	4,54
$\text{H}_2\text{O}^+$	3,51	4,36	5,80
$\text{H}_2\text{O}^-$	0,00	Не опр.	Не опр.
	100,0	100,00	100,00

1 – состав исходного образца; 2 – остаточное стекло после удаления 20% кварца; 3 – остаточное стекло после удаления 25%  $\text{SiO}_2$  + 15%  $\text{Op}_{88}\text{Ab}_{12}$

Из таблицы 29 видно, что с уменьшением количества воды в системе интервал кристаллизации расширяется.

При исследовании кривых ликвидуса нами также изучался состав и количество фаз, образующихся в субликвидусной области. При сопоставлении результатов этих экспериментов на данной стадии исследования мы можем примерно наметить некоторые только самые общие закономерности. А именно, возрастание в системе содержания воды вызывает уменьшение поля кристаллизации кварца и, соответственно, расширение поля кристаллизации щелочных полезных шпатов.

Наиболее детально была изучена система с 3,5% воды. На P-T диаграмме этой системы (фиг. 63), можно выделить 8 фазовых полей.

Поле I расположено правой линии ликвидуса. Для него характерно наличие гомогенного стекла. Так как в стекле присутствует 3,5%  $\text{H}_2\text{O}$ , то, естественно, что при данных P и T расплав не насыщен водой.

Поле II расположено слева от линии ликвидуса. В его пределах сосуществуют две фазы – кварц и расплав. Расплав так же как и в предыдущем случае ненасыщен  $\text{H}_2\text{O}$ . Вблизи границы полей II и III содержание кварца достигает 20%. В результате кристаллизации кварца остаточный расплав обедняется  $\text{SiO}_2$  (табл. 30).

Поле III характеризуется наличием трех фаз: кварца, кали-натрового полевого шпата и жидкости. При давлениях меньше 6–8 кбар поле III непосредственно граничит с полем I. Возможно в этом случае первой кристаллизующейся фазой является не кварц, а кали-натровый полевой шпат.

В поле IV кристаллизуется кварц и два полевых шпата. При наличии в системе до 70–85% кристаллических фаз остаточный расплав, вероятно, насыщается водой. Остаточные стекла при этом становятся пузыристыми во всем диапазоне давлений от 5 до 25 кбар. Это связано с образованием системы насыщенный расплав – пар.

Поле V расположено выше линии распада альбита на кварц и жадеит. В его пределах мы наблюдали следующие фазы: кварц, существенно калиевый полевой шпат ( $Or_{88}$ ), жадеит и стекло. Характерно, что пористые стекла здесь отмечены до значительно более высоких температур по сравнению с полем V. Возможно, это связано с тем, что при возрастании давления выше 15 кбар наблюдается некоторое уменьшение растворимости воды в расплаве.

В поле VI наблюдаются только твердые фазы: кали-натровый полевой шпат + плагиоклаз + кварц.

Поле VII расположено слева от линии солидуса выше линии превращения альбита в кварц и жадеит. Для него характерно присутствие калиевого полевого шпата, кварца и жадеита. Выше линии полиморфного превращения кварца в коэсит во всех рассмотренных случаях вместо кварца кристаллизуется коэсит.

Из фиг. 63 видно, что при увеличении давления меняется состав фаз и их количественные соотношения. Как уже было упомянуто ранее, большинство экспериментов производилось при подходе снизу. Поэтому о порядке кристаллизации мы можем судить на основании сопоставления результатов отдельных экспериментов.

При давлении 5 кбар и ниже первым кристаллизуется кали-натровый полевой шпат, при понижении температуры к нему присоединяется кварц. С возрастанием давления поле кристаллизации кварца расширяется. Это явление приводит к изменению состава остаточного расплава. А именно, с возрастанием давления остаточные расплавы обедняются  $SiO_2$ . Причем, с ростом  $P$  обеднение расплава  $SiO_2$  проявляется во все более широком интервале температур.

При давлении выше распада альбита на кварц и жадеит характер остаточного расплава меняется в зависимости от температуры. В субликвидусной области наблюдается обогащение остаточных расплавов  $Na$ , в субсолидусной –  $K$ .

Меняется также и состав твердых фаз. До давления 15 кбар состав полевого шпата сравнительно постоянен – содержание ортоклазового компонента не превышает 60–75%. По мере повышения давления от 15 до 27 кбар в полевом шпате увеличивается содержание  $KAlSi_3O_8$  (табл. 31).

При 27 кбар в области низких и высоких температур был получен полевой шпат состава  $Or_{88}$ . При 24 кбар ортоклазового компонента было несколько меньше –  $Or_{82}$ . Это свидетельствует о

Таблица 31

Зависимость состава полевого шпата от давления

№ опыта	P, кбар	T, °C		
		600-650	700	800-850
121	12	-	-	Op <sub>75</sub>
167	14	-	Op <sub>70</sub> Op <sub>30</sub>	-
76	15	-	-	Op <sub>60</sub>
77	15	-	Op <sub>70</sub> Op <sub>30</sub>	-
86	24	Op <sub>82</sub>	-	-
118	27	-	-	Op <sub>88</sub>
108	27	Op <sub>88</sub>	-	-

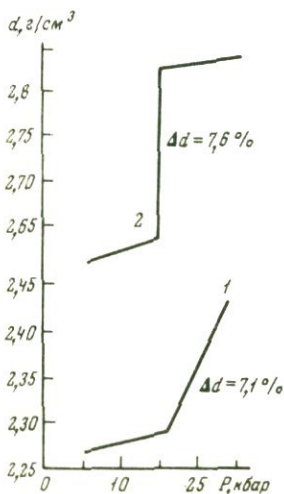
том, что превращение кали-натрового полевого шпата в агрегат ортоклаза, кварца и жадеита происходит постепенно. В то же время известно, что распад чистого альбита на кварц и жадеит происходит скачкообразно. Эта особенность превращений кали-натрового полевого шпата хорошо видна на фиг. 64. На диаграмме показана зависимость между плотностью минерального агрегата, образующегося при распаде кали-натрового шпата, и давлением.

При скачкообразном распаде альбита увеличение плотности составляет 7,6% от плотности исходного вещества. На графике это показано вертикальной прямой. Экспериментальная кривая, полученная нами при распаде кали-натрового

полевого шпата, имеет размытый характер, что, вероятно, обусловлено ступенчатым протеканием реакции.

При давлении 25 кбар превращение кали-натрового полевого шпата в ортоклаз, кварц и жадеит близко к полному ( $d = 7,1\%$ ).

При более высоких давлениях



Фиг. 64. Измерение удельного веса гранита при переходе линии альбит - кварц + жадеит

1 - данные эксперимента, 2 - результаты расчета

(> 30 кбар) ортоклаз в присутствии воды превращается в гидроса-  
видин (Seki, Kennedy, 1964; Рябинин и др. 1968).

До линии альбит - жадеит + кварц температура сильно влияет  
на состав полевого шпата. Выше этой линии по давлению состав  
полевого шпата практически не зависит от температуры.

#### Система IV типа

Как уже ранее было отмечено система IV типа относится к сис-  
темам с избытком воды. По определению Уайли, это означает, что  
после того, как произошло полное плавление вещества над его рас-  
плавом присутствует пар, который находится в равновесии с жид-  
костью. Пар может иметь характер пузырьков в расплаве. Избыток  
воды в расплаве может вызвать не только образование пузырьков,  
но и расслоение на две жидкости. Поэтому эту систему мы предла-  
гаем разделить на два подтипа: а - система, насыщенная водой после  
полного плавления; б - система из двух жидкостей.

Система насыщенный расплав + пар. Системы данного подтипа  
наиболее широко встречаются в экспериментальной практике. Обычно  
это достигается тем, что в ампулу помещают воду в количестве  
20-30% от веса образца. Этого количества всегда оказывается  
вполне достаточно для насыщения. Все породообразующие минералы  
экспериментально были изучены в этой системе.

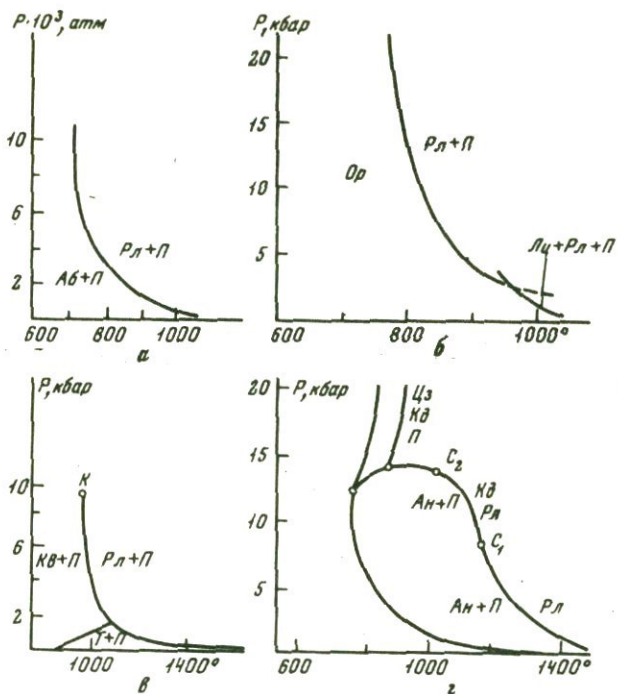
Альбит -  $H_2O$ . Реакция плавления в присутствии избытка во-  
ды изучена до 40 кбар (Boettcher, Wyllie, 1968; Bowen,  
Tuttle, 1950).

Из фиг. 65 видно, что характер плавления силиката при нали-  
чии в системе воды резко отличается от плавления безводного ве-  
щества. До давления 4 кбар наблюдается резкое изменение  $T_{пл}$  от  
1120 до 700°, затем величина  $dT/dP$  меняется и кривая прибли-  
жается к вертикали. Бетчер и Уайли (Boettcher a. Wyllie, 1968) ус-  
тановили, что уменьшение  $T_{пл}$  с возрастанием  $P_{H_2O}$  происходит  
до неинвариантной точки  $U_1$ , далее угол наклона резко меняется,  
 $dT/dP$  становится положительной. Второе изменение величины  
 $dT/dP$  наблюдается в  $U_2$ .  $U_1$  лежит на кривой распада альбита  
на кварц и жадеит,  $U_2$  - перехода кварца в коэсит. Так как при  
этом наблюдается резкое изменение  $\Delta V$  реакции, то многие ис-  
следователи объясняют смену знака этим обстоятельством.

В группе породообразующих силикатов альбит является наиболее  
легкоплавким. Бернэм и Дэвис (Burnham, Davis, 1971) использовали  
альбитовый расплав с целью исследования механизма взаимодейст-  
вия расплава с паром  $H_2O$  до 10 кбар и температуры 1000°. Они  
показали, что с увеличением давления молярный объем уменьшается.

Ортоклаз -  $H_2O$ . Присутствие в системе  $H_2O$  резко уменьша-  
ет поле кристаллизации лейшита (Lambert a. o., 1969).

Характер кривой ортоклаза в присутствии избытка воды близок  
альбиту (фиг. 65). По-видимому, в интервале 24-30 кбар на кри-



Фиг. 65. Кривые плавления

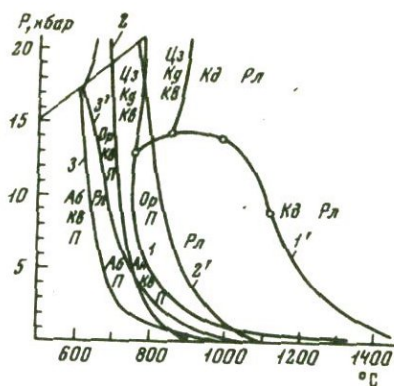
а - альбит; б - ортоклаз; в - кварц; г - анортит; Аб - альбит; Ор - ортоклаз, Лц - лейцит, Кв - кварц, Т - тридимит, Ан - анортит, Цз - циозит, Кд - корунд, Рл - расплав, П - пар, и - инвариантная точка,  $C_1, C_2$  - сингулярные точки

вой плавления ортоклаза может иметь место изменение наклона кривой в связи с образованием гидросанидина (Seki, Kennedy, 1964; Рябинин и др., 1966). Следует отметить, что авторы, изучавшие систему гранит - вода, не сумели получить гидросанидин в области его стабильности. Они предположили, что  $K_2O, SiO_2, Al_2O_3$  в стехиометрических соотношениях, отвечающих ортоклазу, растворились в парообразной фазе (Boettcher, Wyllie, 1968).

Анортит -  $H_2O$ . До давления 10 кбар кривая плавления анортита определена Стьюартом (Stewart, 1967), при более высоких давлениях Бетчером (Boettcher, 1970). Моновариантная кривая для реакции анортит +  $H_2O$  проходит через две сингулярные и две неинвариантные точки (фиг. 65). Продукты реакции между анортитом и водой изменяются в каждой точке. Сопоставление кривых  $Аб + H_2O = Рл$  и  $Ан + H_2O = Рл$  показывает, что при давлении выше 12-15 кбар плагиоклаз не устойчив, причем в первую очередь должен распадаться его анортитовый компонент.

Фиг. 66. Кривые плавления эвтектик полевого шпата + кварц

1 - Ан + Кв +  $H_2O$ ; 1' - Ан -  $H_2O$ ; 2 - Ор - Кв -  $H_2O$ ; 2' - Ор -  $H_2O$ ; 3 - Аб - Кв -  $H_2O$ ; 3' - Аб -  $H_2O$



Кварц -  $H_2O$ . Положение кривой  $Kв + H_2O = Pл$  изучалось Таттлом и Ингландом (Tuttle, England, 1955), И.А. Островским с соавторами (Островский и др., 1959) и Кеннеди с сотрудниками (Kennedy a.o., 1962). Последний автор выявил верхнюю критическую точку, которая имеет следующие координаты:  $T=1080^{\circ}$ ,  $P=9,7$  кбар. Данные Кеннеди о наличии критической точки (фиг. 65) на кривой плавления пока не подтверждены другими авторами.

Имеющиеся в настоящее время экспериментальные материалы других авторов в известной степени противоречат выводам Кеннеди. Например, Стьюарт показал, что на трехфазной кривой при 10 кбар содержание  $H_2O$  в расплаве составляет 22%, а равновесный с расплавом пар содержит 38%  $SiO_2$ . На основании этих данных можно предположить, что верхняя критическая точка, если она существует, расположена выше 10 кбар.

Альбит (ортоклаз, анортит) + кварц +  $H_2O$ . Салические порообразующие минералы (альбит, ортоклаз, анортит) с кварцем образуют эвтектику (фиг. 66).

Составы эвтектики представлены в табл. 32.

Из табл. 32 видно, что соотношение между кварцем и полевым шпатом в случае Ан и щелочного полевого шпата, в данном случае Ор, резко различны. Также как и для безводных систем с возрастанием давления эвтектика обедняется  $SiO_2$  и обогащается полевошпатовым компонентом.

Рассмотрим вначале кривую плавления эвтектики Ан+Кв. Распад анортита на цизозит и корунд происходит при давлении 12,8 кбар, то есть при более низком, чем распад чистого анортита. Следует подчеркнуть, что добавление кварца к анортиту оказывает на температуру плавления смеси значительно большее влияние, чем в том случае, когда место анортита занимает ортоклаз или альбит.

Характер кривых Аб+Кв и Ор+Кв близки. Кривые Аб+  $H_2O$  и Аб+Кв+  $H_2O$  сходятся в неинвариантной точке, так как эвтектика типа жадеит + кварц отсутствует.

Таблица 32

Зависимость состава эвтектики полевой шпат - кварц от давления

1			2		
P, кбар	T, °C	Состав	P, кбар	T, °C	Состав
0,001	1360	50Кв 50Ан	0,001	990	45 Кв 55 Ор
1	1040	68Кв 32Ан	1	800	43 Кв 57 Ор
2	920	63Кв 37Ан	-	-	-
5	810	58Кв 42Ан	4	720	41,5Кв 58,5Ор
10	760	53Кв 47Ан	-	-	-

1 - система анортит - кварц - H<sub>2</sub>O; 2 - ортоклаз - кварц - H<sub>2</sub>O

Система ортоклаз (санидин) - кварц - H<sub>2</sub>O до давления 4000 атм была изучена Шоу (Schaw, 1963). Этот автор показал, что с возрастанием давления водяного пара положение эвтектической точки несколько меняется, но эта тенденция выражена в меньшей степени, нежели в сухой системе. При возрастании P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> от 500 до 4000 атм состав эвтектики меняется в следующих пределах: количество SiO<sub>2</sub> уменьшается от 44 до 42%, а санидина, соответственно, увеличивается от 56 до 58%. В области низких давлений эвтектическая моновариантная кривая осложнена линией перехода Кв - Т. На пересечении этих кривых расположена конвариантная точка С. С возрастанием давления в расплаве эвтектического состава происходит увеличение количества воды: при 500 бар оно равно 2%, 2000 - 5,1% и 4000 - 6,9%.

До 18,5 кбар особенности плавления смеси кварца и ортоклаза при P<sub>общ</sub> = P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> изучались Ламбертом с соавторами (Lambert a.o., 1969). Дивариантное плавление наблюдается в том случае, если состав смеси не соответствует эвтектике. При эвтектическом составе смеси плавление носит моновариантный характер.

Ортоклаз - альбит - H<sub>2</sub>O. При давлении 1000 и 2000 бар эта система была изучена Боуэном и Таттлом (Bowen, Tuttle; 1958) и при 5 кбар Йодером с соавторами (Voder a. o., 1957). Эти авторы показали, что с возрастанием давления паров воды после кристаллизации лейшита уменьшается и при 5000 бар он отсутствует.

До 2000 бар состав критической точки на бинадальной кривой сольвуса практически не зависит от давления. При 5000 бар было установлено пересечение кривых плавления и сольвуса.

Более полные данные для 5 кбар P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> были получены С. Морзе (Morse, 1970). Орвилль, Лутс и Таттл в своих многочисленных экспериментах определили форму сольвусной бинадали и положение критической точки.

На основании этих экспериментов Томпсон и Вальдебаум показали положение критической линии;  $dT_k/dP_k$ , по их данным, соответствует  $13,47^\circ\text{C}/\text{кбар}$  (цитируется по Морзе; Morse, 1970).

Состав критической точки не зависит от давления, но зависит от соотношения  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Отклонение от стехиометрических соотношений может вызвать изменение формы кривой сольвуса (Luth, Tuttle, 1966), так как избыток  $\text{Al}_2\text{O}_3$  входит в твердый раствор.

На фиг. 67 показано положение критической линии Аб-Ор и кривых плавления Аб-Ор и Аб-Ор-Кв. Мы видим, что при давлении больше 4,2 кбар и  $T$  выше  $715^\circ$  критической точки не существует и состав  $X_k^1$  в значительной степени зависит от давления, причем с повышением давления он сдвигается в сторону возрастания количества наиболее легкоплавкового компонента, в данном случае альбитового.

Альбит - ортоклаз - кварц -  $\text{H}_2\text{O}$ . Эта система впервые была детально исследована Таттлом и Боуэном до 5 кбар (Tuttle, Bowen, 1958). До давления 5 кбар кривая ликвидуса не пересекается с полевошпатовым сольвусом. Весь объем тройной системы делится на две части (фиг. 8). Одна часть включает область бинарных твердых растворов Ор-Аб, другая - кварца; граница областей образует непрерывную трехфазную систему.

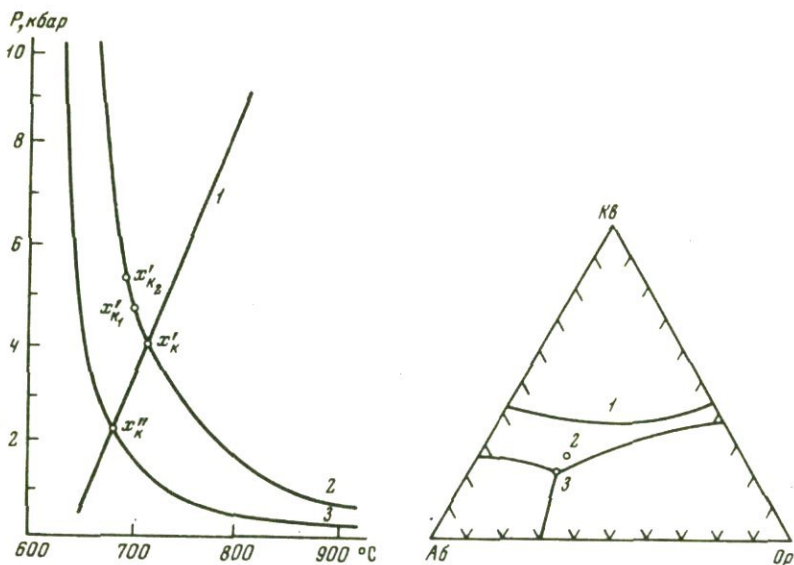
При давлении 5 кбар и выше трехмерное пространство системы распадается на три части. Одна часть включает поле Ор, вторая - Аб и третья - Кв. Границы полей пересекаются в точке эвтектики (Luth a.o., 1964). С возрастанием  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  температура эвтектики понижается и ее состав смещается в направлении  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ .

Состав эвтектики при 5 кбар - 50 Аб+25Ор+25Кв (11%  $\text{H}_2\text{O}$ ), а при 10 кбар - 56Аб+23 Ор+ 21 Кв (17%  $\text{H}_2\text{O}$ ).

Так же как и в частных эвтектиках Аб -  $\text{SiO}_2$  и Ор -  $\text{SiO}_2$  увеличение  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  приводит к расширению поля кристаллизации кварца и обеднению остаточной жидкости  $\text{SiO}_2$ . Однако, сопоставляя составы эвтектик в системе с  $\text{H}_2\text{O}$  и без  $\text{H}_2\text{O}$ , можно утверждать, что вода способствует некоторому сдвиганию состава эвтектики в сторону  $\text{SiO}_2$ .

Для изучения рассматриваемой системы до давления 20 кбар Мэррилл с соавторами использовали полевой шпат состава Аб<sub>60</sub>Ор<sub>40</sub> и кварц (Merrill a. o., 1970). Кривая плавления эвтектики этого состава весьма близка кривой плавления гранита, не содержащего  $\text{CaO}$ .

Ортоклаз - альбит - анортит -  $\text{H}_2\text{O}$ . Данная система характеризуется отсутствием области сейсмичности твердых фаз, которая простирается от линии Ан-Ор в сторону Аб (фиг. 68,а). При темпе-



Фиг. 67. Положение критической прямой Ор-Аб (1) и кривых плавления Ор - Аб (2) и Аб - Ор - Кв (3)

Фиг. 68. Система Аб - Ор - Кв при избытке воды

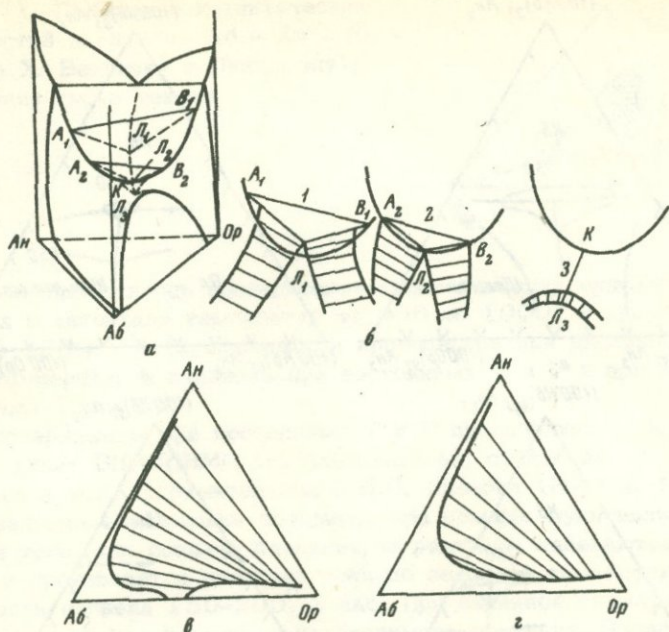
1 - при 500 атм, Tuttle a. Bowen, 1958; 2 - при 5 кбар, Luth a. oth, 1964; 3 - при 10 кбар, Luth a. oth., 1964

ратурах выше поверхности ликвидуса разрыв в смесиности исчезает. При относительно низких температурах поле разрыва смесиности ограничивается поверхностью солидуса.

Теоретически эволюция этой системы по мере понижения температуры была исследована Стьюартом и Розебутом (Stewart, Roseboom, 1962). Они показали, что по мере понижения температуры наблюдается общий сдвиг трехфазной области (Са - полевой шпат + щелочной полевой шпат + расплав) в направлении Аб - Ор. Причем составы твердых фаз постепенно сближаются и в точке  $K_e$  кристаллизуется один полевой шпат, который ассоциируется с расплавом весьма близким по составу критической точке на сольвусе в системе Ор - Аб. Отдельные этапы эволюции показаны на фиг. 69, б.

Экспериментально данная система до давления 1 кбар была исследована Зэком (Seck, 1972). Он показал, что при температуре выше  $650^\circ$  плоскость насыщения Аб - Ор - Ан -  $H_2O$  затрагивает сторону Аб - Ор, что хорошо согласуется с экспериментальными данными в системе Аб - Ор -  $H_2O$  (фиг. 64, в, г).

Ортоклаз - альбит - анортит - кварц -  $H_2O$ . В настоящее время исследованы только отдельные части этой системы. Данные



Фиг. 69. Система Ан - Ор - Аб

а - общий вид; б - изменение состава фаз в процессе кристаллизации; в - 1 кбар,  $670^{\circ}$ , г - 1 кбар,  $690^{\circ}$

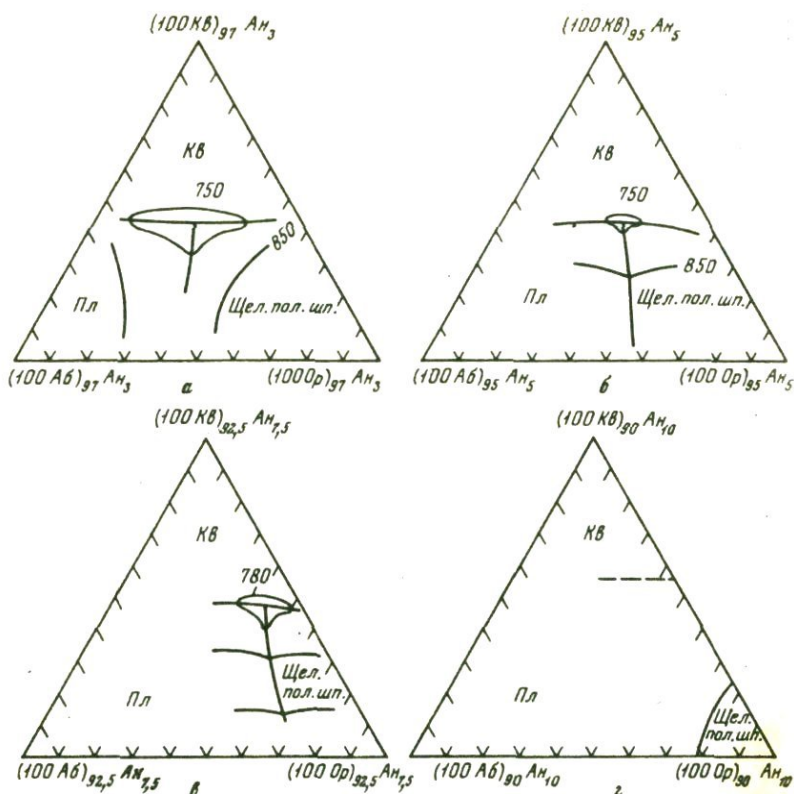
о превращении в относительно узкой области составов могут быть получены на основании анализа природных систем.

Из имеющихся в настоящее время весьма немногочисленных данных следует, что добавление даже относительно небольших количеств Са (2,5-5% Ан) изменяет характер кристаллизации (фиг. 70).

С увеличением количества СаО возрастает температура тройной точки, увеличивается поле кристаллизации плагиоклаза. Положение границы между полями кристаллизации кварца и плагиоклаза меняется мало. При содержании в системе 10% Ан поле кристаллизации щелочного полевого шпата уменьшается настолько, что становится маловероятным появление этой фазы в породах, по составу близких природному граниту. Наиболее типичная ассоциация в этом случае для составов, близких котектике, плагиоклаз - кварц.

Отдельные части рассматриваемой системы были исследованы Х. Винклером и В. Линдеманом (Winkler, Lindeman, 1972). В пределах тетраэдра Аб - Ор - Ан - Кв эти авторы выделили три котектические плоскости (фиг. 71).

Плоскость  $E_5 E_2 E_1 P$  отделяет поле кристаллизации кварца от поля кристаллизации плагиоклаза, плоскость  $E_5 E_4 P P_1$  отделяет



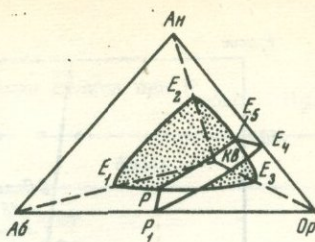
Фиг. 70. Система Ор - Аб - Ан - Кв при избытке воды,  $P_{H_2O} = 1 \text{ кбар}$  (James, Hamilton, 1969)

поле кристаллизации плагиоклаза от щелочного полевого шпата и  $E_5 E_3^P$  - разделяет поля кали-натрового полевого шпата и кварца. Вдоль  $PE_5$  кристаллизуются кварц, кали-натровый полевой шпат и плагиоклаз. При возрастании давления  $E_5$  сдвигается в сторону Ан.

Гранит (липарит) -  $H_2O$ . В исследовании природных систем наблюдаются две основные тенденции. С одной стороны, исследовалось плавление некоторых конкретных образцов с целью изучения особенности реакции, с другой - характер плавления гранитов и ассоциирующих с ними пород для установления последовательности формирования комплекса.

В первом случае реакция плавления исследовалась до весьма высоких давлений порядка 35 кбар (Boettcher, Wyllie, 1968), во втором - давления, как правило, не превышали 3-5 кбар (Piwinski, Wyllie, 1970; Хитаров и др., 1969). Сравнительно небольшое количество исследований было посвящено особенностям кристаллизации и плавления стекловатых разновидностей гранита (Yagi, 1966; Pesty, 1970).

Фиг. 71. Положение котектических плоскостей в системе  $Аб - Аи - Кв - Ор$  (по Х. Винклеру и Линдеману); пояснения см. в тексте



Нами проводилось исследование кристаллизации вулканического стекла в интервале температур от  $400$  до  $1000^{\circ}$  и давлений от  $30$  до  $1500$  атм (эксперименты проводились при различных режимах температур и давлений при постоянных  $T$  и  $P$  и при наличии перепада  $T$  или  $P$ ).

Эксперименты при постоянных  $T$  и  $P$  проводились в экзоклаве конструкции ВНИИСИМС (г. Александров), созданном на основе экзоклава Ф.Е. Сыромятникова и И.П. Иванова (Иванов, 1962).

Давление в экзоклаве создается при помощи мультипликатора. После того, как создано давление, на реакторы надеваются нагреватели и производится разогрев печи до заданной температуры  $T$ . Скорость нагрева  $150-200^{\circ}$  в час. При заданной температуре производится точная установка необходимого давления. После завершения эксперимента отключается ток и снятием нагревателя производится воздушная закалка.

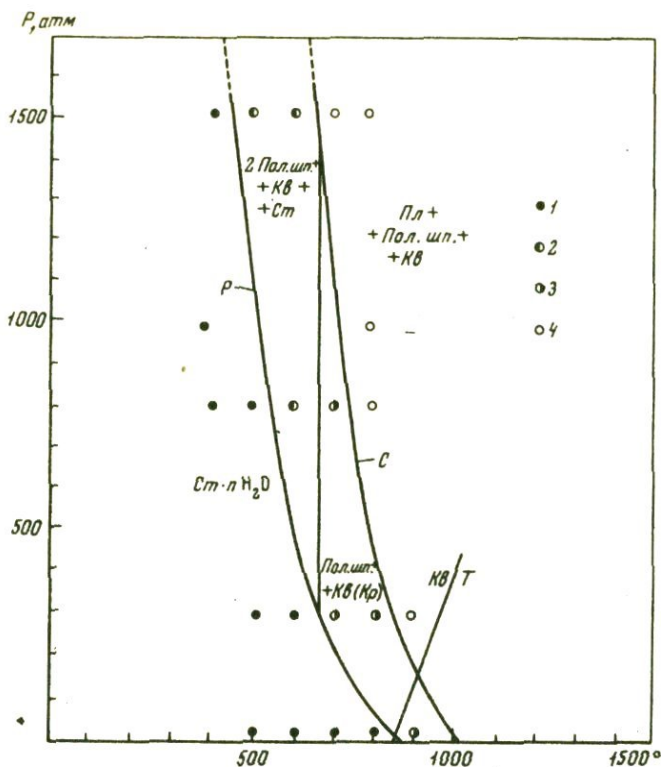
Регулировка и регистрация температуры производится автоматическим потенциометром типа ПСР. При определении температуры использовались хромель-алюмелиевые термопары, вставленные в имеющиеся на каждом реакторе канавки. Давление фиксировалось через каждый час по манометру. Исследуемое вещество помещалось в ампулу из нержавеющей стали. Длительность опытов  $3-10$  сут.

Для экспериментов использовался обсидиан, образец которого был взят на южных склонах г. Атис. Под микроскопом видно, что обсидиан представляет собой гомогенное стекло. Химический состав:  $SiO_2$  73,15;  $TiO_2$  не обн.,  $Al_2O_3$  15,79;  $Fe_2O_3$  1,21;  $FeO$  сл.,  $MnO$  0,02;  $MgO$  0,08;  $CaO$  0,45;  $Na_2O$  4,12;  $K_2O$  4,16;  $H_2O^-$  0,48;  $H_2O^+$  не обн. Сумма 99,91 (аналитик М.Г. Замуруева).

Результаты эксперимента представлены на фиг. 72 и в табл. 33.

На диаграмме (фиг. 72) на основании экспериментальных точек выделены четыре поля устойчивости фаз (справа налево): Пл + К.п.шп. + Кв; К.п.ш. + Кв; 2 Пол. шп. + Кв и гидратированного стекла.

Буквой С обозначена линия солидуса, нанесенная по данным Таттла и Боуэна (Tuttle, Bowen, 1958). Стекло в продуктах эксперимента слева от линии солидуса реликтовое. Оно свидетельствует о незавершенности реакции.



Фиг. 72. P-T диаграмма обсидиана при  $P_{H_2O} = P_{общ.}$

1 - гидратированное стекло, 2 - 2Пол. шп. + Кв + Ст; 3 - Пол. шп. + Кв; 4 - Пл + Пол. шп. + Кв, Пл - плагиоклаз; Пол. шп. - щелочной полевой шпат; Кв - кварц; Кр - кристобалит; Ст - стекло

Линия P со стороны низких температур ограничивает область, в которой стекло обнаруживает пластичные свойства. О пластичности стекла свидетельствуют поры, оплавление краев гранул. Положение линии P в P, T координатах зависит от давления. Чем выше давление, тем при более низких температурах начинается размягчение стекла.

Таким образом, между линиями R и S оказывается заключенной область пластичного стекла. В том случае, когда длительность опытов составляла 10-30 сут. стекло кристаллизовалось. Этот тип кристаллизации следует отличать от реакции твердая фаза + раствор.

По-видимому, его можно отождествлять с реакцией расстекловывания, которая широко известна в техническом стеклоделии.

Слева от линии P расположено поле гидратированного стекла. Данная область выделена условно, так как в присутствии воды при

Таблица 33

Результаты экспериментов по кристаллизации стекол при  $P_{\text{общ.}} = P_{\text{H}_2\text{O}}$ 

№ опыта	P, атм	T, °C	фазы
600	30	500	Г. - ст
601	30	600	Г. - ст
602	30	700	Г. - ст
603	30	800	К. п. шп. + Кст + Кв
604	30	900	К. п. шп. + Кст + Кв
Ф-15а	300	500	Г. - ст
Ф-15б	300	600	Г. - ст
Ф-15в	300	700	К. п. шп. + Кст + Кв
Ф-15г	300	800	К. п. шп. + Кст + Кв
Ф-15д	300	900	Пл. + Кст + Кв
О-4	700	800	К. п. шп. + Кв
Ф-14	800	400	Г. - ст
Ф-14а	800	500	Г. - ст
Ф-14б	800	600	2 Пол. шп. + Кв + Ст
Ф-14в	800	700	К. п. шп. + Кв + Ст
Ф-14г	800	800	Пл. + Кв
Ф-1-8	1000	800	К. п. шп. + Кв + Ст
Ф-12	1500	400	Г. - ст
Ф-12а(37)	1500	500	2 пол. шп. + Кв + Ст
Ф-12б	1500	600	2 Пол. шп. + Кв + Ст
Ф-12в	1500	700	К. п. шп. + Кв + Ст
Л-101	1500	800	Пл. + К. п. шп. + Кв + Ст

повышенных T и P стекло является неустойчивым и легко разлагается раствором с образованием твердых фаз: цеолитов и глинистых минералов (Наседкин, Козырин, 1971).

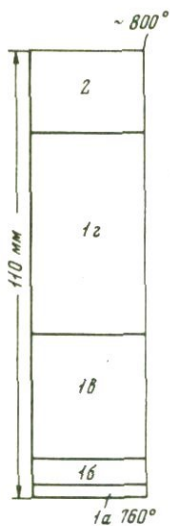
Эксперименты по гидратации стекла были описаны выше (см. табл. 16).

При добавлении в раствор щелочей реакции минералообразования сдвигаются в сторону более низких температур. Далее при относительно низких давлениях при 500° образуется кварц-полевощпатовый агрегат (Yagi, 1966).

Эксперименты с перепадом температур проводились в ампуле длиной 10 см. В верхней части ампулы температура составляла 800°, в нижней - 730°.

После эксперимента образец приобрел зональное строение (фиг.73). Описание зон приводится снизу вверх. Грубо весь образец можно разделить на две зоны: нижнюю зону стекла и верхнюю - расплава. Нижнюю зону в свою очередь можно разделить на четыре подзоны.

В подзоне 1,а обсидиан сохранил порошковатое строение. Размер частиц 0,1 мм. Стекло имеет светло-коричневую окраску. Показатель преломления 1,490. Содержание воды 5,49% ( $\text{H}_2\text{O}^+$  3,15;  $\text{H}_2\text{O}^-$  2,34). В исходном материале количество воды не превышает



Фиг. 73. Схема расположения зон в образце обсициана в экспериментах с перепадом Т

0,2%. В результате реакции гидратации стекло нижней зоны поглотило свыше 5% воды.

Подзона 1,6 состоит из сваренных между собой обломков стекла. Стекло насыщено мельчайшими порами, ориентированными вдоль плоскости флюидальности. Объем пор составляет до 50% от общего объема образца. Стекло слабо раскристаллизовано, показатель преломления 1,490. Вспучивание стекла происходило в процессе эксперимента при постоянных температурах и давлении.

Подзона 1,в по составу и строению значительно отличается от двух предыдущих. Она состоит из крупных обломков стекла, погруженных в тонкообломочную ячеистую массу. Стекло крупных облом-

ков вспучено. Стекло тонкообломочной массы содержит многочисленные пустотки растворения. Пустотки ориентированы и их расположение отражает особенности полосчатой текстуры исходной породы. Длина пустоток примерно 0,1–1 мм, ширина составляет десятую долю длины. Объем, занятый порами и пустотами, составляет 25–30%. Общее количество воды в образце 1,37% ( $H_2O^+ - 1,52$ ;  $H_2O^- 0,35$ ). Стенки пустот покрыты мельчайшими кристалликами кварца.

Верхняя подзона (1, г) состоит из обломков сваренного стекла местами сваривание было настолько полным, что обломочное строение оказалось утраченным. Общая пористость составляет 10–15 объемн.%. Растворению подвергалось не только стекло на стыке между зернами, но чаще из внутренней части обломка. В результате избирательного растворения образовалась система параллельных пустот линзовидной формы. Длина 0,1–1 мм, ширина 0,01–0,1 мм. Большинство пустот заполнены кристаллами кварца, тридимита и кристобалита. Встречаются пустоты, целиком выполненные тридимитом, в другом случае тридимит и кварц покрывают стенки пустот, центральная часть которых выполнена изотропным веществом с высоким показателем преломления (около 1,550). Иногда внутренняя часть пустот заполнена опаловидным веществом с низким показателем преломления (ниже 1,490). Это вещество также обволакивает кристаллы кварца и тридимита. На стенках некоторых пустот нарастают игловидные кристаллы соломенно-желтого цвета. Диагностировать этот минерал не удалось. Изотропное вещество из центральной части пустот мы рассматриваем как конденсированный флюид. Опаловидное вещество – жидкость, из которой происходила кристаллизация минералов группы  $SiO_2$ .

Стекло, которое не подвергалось растворению (70–90%), раскристаллизовано; кристаллический агрегат имеет вид ориентированных аксиалитовых цепочек. Аксиалитовый агрегат состоит из кали-натрового полевого шпата и тридимита.

Вторая высокотемпературная верхняя зона состоит из однородного стекла, в который погружены кристаллы кислого плагиоклаза, кали-натрового полевого шпата и кварца. Общее количество кристаллов составляет около 40%, размер 0,008–0,01 мм. Количество воды от веса образца (стекло + кристаллы) составляет 3,5%. Таким образом в расплаве в момент кристаллизации было растворено около 5,7 вес. % воды. Это близко к равновесным соотношениям при соответствующих Р и Т. Так как содержание летучей фазы в системе весьма чувствительный показатель условий минералообразования, то можно предложить, что в данной зоне кристаллизация была равновесной.

Для эксперимента с перепадом давлений был взят полосчатый обсидиан, детальное описание которого приведено на стр. 50. Образец имел вид пластинки размером 20 × 20 × 5 мм. В процессе опыта должны были соблюдаться следующие условия. Во-первых необходимо было сохранить стекловатую природу образца и во-вторых, растворить в нем достаточно большое количество летучей фазы. Для того, чтобы выполнить названные условия был поставлен опыт при температуре 520° и давлении 3500 атм. После выдержки в течении 3 сут. был открыт выпускной вентиль экзоклава и давление резко упало до атмосферного. Стекло приобрело пемзовидный облик. Поры группировались в полосы. Подобный эффект мог возникнуть только при одном условии: вода распределена в стекле неравномерно – существуют полосы обогащенные и обедненные водой. Если вода не выделилась из стекла, то, благодаря ее струйчатому распределению, в стекле возникли полосы с разной вязкостью. По-видимому, это основная причина существования тонкополосчатых липаритов. В этих породах обычно наблюдается чередование полос, материал которых раскристаллизован в различной степени. Например, фельзит сменяется тонкой волокнистой разновидностью. Эта структура повторяется на протяжении 10–50 м по вертикали. Толщина полос обычно составляет десятые доли миллиметра и менее.

Различные количественные соотношения содержаний воды в двух соседних полосах стекла вызывают соответствующие изменения в его тонкой структуре. При этом образуются структурные разновидности стекла, которые в твердом состоянии обладают различной реакцией по отношению к воде.

### Система V типа

К системам V типа относятся системы силикат + H<sub>2</sub>O при резком преобладании H<sub>2</sub>O над силикатной частью. В этом случае значительная часть силикатного вещества переходит в раствор, образуя так называемый минерализованный пар.

Таблица 34

Состав остаточного раствора в системе обсидиан -  $H_2O$ 

P, атм	T, °C	Время, час.	Компоненты, г/л			
			SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
350	100	72	0,26	0,0064	0,4	0,08
350	200	72	0,30	0,014	0,8	0,025

Таблица 35

Зависимость состава остаточного раствора от продолжительности эксперимента

P, атм	T, °C	Время, час.	Начальная концентрация, моль/л	Количество компонентов, г/л			
				SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
350	300	72	0,5	9,65	0,125	17,70	0,87
350	300	216	0,5	18,70	0,06	-	-
350	300	408	0,5	23,9	0,017	11,62	1,16
350	300	720	0,5	91,60	0,22	36,50	3,20
350	300	864	0,5	10,7	0,008	8,00	1,20
350	300	900	0,5	10,2	0,01	7,5	1,00

Взаимодействие пара с твердыми силикатами или расплавом протекает по-разному. Рассмотрим системы силикат + пар и пар + расплав.

Силикат + пар. Нами исследовался характер взаимодействия обсидиана с  $H_2O$ , а также растворами КОН и NaOH. Эксперименты производились совместно с Н.А. Козыриным. Химические определения были сделаны во ВНИИСИМС (г. Александров) аналитиком М.А. Араповой.

При взаимодействии  $H_2O$  со стеклом при относительно низких температурах в раствор переходят главным образом Na<sub>2</sub>O и SiO<sub>2</sub>. Раствор становится щелочным, и в дальнейшей реакции участвует минерализованный пар.

Если состав начального раствора щелочной, то растворение силикатов в парообразной фазе протекает значительно более интенсивно (табл. 35).

По мере увеличения времени опыта от 3 до 30 сут. состав раствора непрерывно меняется, причем содержание SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O и K<sub>2</sub>O последовательно возрастает.

Дальнейшее увеличение времени эксперимента приводит к резкому падению содержания минерального вещества в паре, и далее количество компонентов практически не меняется.

Фазы, образующиеся в течении 72, 216, 408 и 720 час., появляются и исчезают. Таким образом, минералообразование этого типа мы рассматриваем как метастабильное, причем преобладают процессы растворения исходного обсидиана.

Интенсивное минералообразование наблюдается в опытах длительностью 864 час. Об этом свидетельствует резкое уменьшение количества минеральных компонентов в растворе. Дальнейшее увеличение выдержки не влияет на характер минералообразования и состав минерального пара. Полученные соотношения мы рассматриваем как равновесные.

Аналогичные результаты были получены для растворов KOH, однако, равновесия здесь достигнуто не было (табл. 36).

В щелочных условиях остаток значительно обогащается  $Al_2O_3$  и обедняется  $SiO_2$  по сравнению с исходным обсидианом (табл. 37).

Расплав - пар. Если в реакции участвуют расплав и пар, то в паробразную фазу также переходит значительное количество минерального вещества. Изучение состава минерализованного пара стало проводится сравнительно недавно. Наблюдения подобного рода были обобщены Кларком (Clark, 1966). Результаты этого обобщения приведены в табл. 38. С возрастанием давления количество  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  и щелочей в паре возрастает. Наибольшую растворимость имеет  $SiO_2$ .

Таблица 36

Состав остаточных растворов KOH

P, атм	T, °C	Начальная концентрация, моль	Время, час.	Компоненты, г/л			
				SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
350	200	0,01	72	0,23	0,001	0,25	0,27
350	200	0,1	72	0,92	0,208	0,95	0,53
350	200	1,0	72	1,30	0,28	1,05	2,61
350	200	0,01	864	3,09	0,0004	1,12	2,11
350	200	0,1	864	4,598	0,0014	1,90	5,66
350	200	1,0	864	12,05	0,0056	1,83	28,9

Таблица 37

Химический состав твердого остатка после реакции обсидиан - щелочно-натровый раствор

P, атм	T, °C	Время, час.	Начальная концентрация, моль/л	Компоненты, вес. %			
				SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO
350	300	72	0,01	68,8	14,2	0,9	1,45
350	300	72	0,1	63,6	18,2	1,45	1,48
350	300	72	0,2	39,9	26,20	3,17	1,35
350	300	72	1,0	33,8	19,10	3,02	1,51
350	300	864	0,2	62,6	14,07	7,9	1,04

Таблица 38

Составы минерализованного пара, находящегося в равновесии с жидкостью

P, кбар	T, °C	H <sub>2</sub> O/ стекло	Коли- чество раство- ренного вещест- ва	Состав пара, вес. %				
				H <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
Альбит - H <sub>2</sub> O								
7	750	4,55	5,70	94,3	3,85	1,12	0,73	-
7,6	760	7,69	6,70	93,30	4,60	1,29	0,81	-
9,7	700	2,78	10,20	89,80	6,88	1,87	1,45	-
Ортоклаз - H <sub>2</sub> O								
3,0	965	1,77	1,48	98,52	1,13	0,18	-	0,17
4,0	935	3,00	2,80	97,20	2,02	0,40	-	0,38
5,0	900	2,33	4,52	95,48	2,99	0,78	-	0,75
5,1	900	2,33	4,81	95,19	3,14	0,85	-	0,82
6,2	880	2,95	6,94	93,06	4,48	1,21	-	1,25
Ортоклаз - O <sub>2</sub> - H <sub>2</sub> O								
3,0	905	3,00	2,02	97,98	1,85	0,09	-	0,08
4,25	845	3,00	2,96	97,04	2,51	0,21	-	0,24
5,5	855	3,00	4,94	95,06	3,79	0,54	-	0,61
5,9	840	3,00	6,43	93,57	4,95	0,69	-	0,79
6,7	850	3,00	9,72	90,28	7,22	1,10	-	1,32

Нами исследовался состав минерализованного пара, образующегося при установлении равновесия между парами воды и расплавом меланократового нефелинита. Наиболее интенсивное образование минерализованного пара мы наблюдали при давлении ниже 7,5 кбар. При содержании в системе 9% H<sub>2</sub>O, отношение веса образца к весу H<sub>2</sub>O = 3:1, мы наблюдали образование пор правильной сферической формы размером от 0,01 до 0,1 мм. Вокруг пор наблюдаются каемки гелевидного вещества, выстилающего их внутреннюю поверхность (Марков и др., 1973). Толщина каемок не превышает 1-2 мк. Распределение элементов в пленке и окружающем стекле было определено на микроанализаторе. Оказалось, что вещество пленки содержит больше Mg, Ca, K и Na по сравнению с окружающим стеклом: Mg примерно на 30%, Ca на 25%, K - на 60% и Na на 50%. Немного увеличилось также содержание SiO<sub>2</sub> при резком уменьшении количества железа.

Нам представляется возможным следующий механизм образования минерализованного пара. Пористые стекла образуются в результате закалки расплава, насыщенного водой. При высоких температурах

избыток водяного пара оставался в свободном состоянии в виде пузырьков. Каемки гелевидного вещества, которые в образцах после опыта наблюдаются по краям пор, образуются при конденсации паров воды в процессе закалки образца и представляют собой вещество, которое растворено в водяном паре. По отношению толщины пленки к объему поры можно оценить растворимость вещества в водяном паре, которая составляет примерно 1–2%. Растворимость силикатов в парах воды избирательная, наиболее высокая она у калия и натрия, наименее – у железа.

### Другие системы типа силикат–летучий

Из других систем типа силикат – летучий наиболее изучены системы силикат – HF; силикат –  $H_2O - CO_2$  и силикат – NaCl.

Силикат –  $H_2O - HF$ . В последние годы детальное исследование этой системы проводилось В.Н. Анфиловым и Д.С. Глюком (Анфилов и др., 1973; Глюк, 1973). Добавление к системе силикат – вода NaF, KF и HF по-разному влияет на характер плавления. Добавление NaF понижает температуру ликвидуса на 170–180°, KF – на 50°;  $CaF_2$  и HF на 5–10°. Аналогичное действие фториды оказывают на температуру солидуса. Растворимость фтора в силикатном расплаве не превышает 1–2 вес.%. При более высоких концентрациях фторидов происходит расслоение расплава на силикатную и фторидную жидкости.

Силикат –  $H_2O - NaCl$ . Данная система изучена до давления 1 кбар. При этом давлении добавление к расплаву альбита 5–15% NaCl увеличивает растворимость воды в жидкости примерно в 2 раза, 8–9,5%  $H_2O$  по сравнению с 4,2% воды в системе  $NaAlSi_3O_8 - H_2O$  (Koster van Groos, Wyllie, 1969).

При давлении менее 1,5 кбар в равновесии с расплавом существуют две несмешивающиеся флюидной фазы: водно-хлоридная жидкость (около 40% хлоридов) и надкритический водяной пар (2 мол.% хлоридов) (Рябчиков, 1973).

В то время как NaF накапливается в жидкости, NaCl переходит в паровую фазу.

Силикат –  $H_2O - CO_2$ . Данная система экспериментально исследовалась Уайли, Таттлом, Хиллом, Бетчером и другими авторами, а в течении последних двух лет А.А. Кадиком, О.А. Луканиным (1973) и И.Г. Новгородовым (1973). Перечисленные выше исследователи, показали, что  $CO_2$  в кислых расплавах растворяется в 5–6 раз в меньшем количестве, чем  $H_2O$ . При возрастании соотношения  $CO_2 : H_2O$  температура плавления силикатов увеличивается.

А.А. Кадиком и О.А. Луканиным было также показано, что с уменьшением давления доля воды во флюиде, а, следовательно, и в магме увеличивается.

МИНЕРАЛЬНЫЕ АССОЦИАЦИИ ВКРАПЛЕННИКОВ  
И УСЛОВИЯ ИХ ОБРАЗОВАНИЯ

## ВКРАПЛЕННИКИ И КСЕНОКРИСТАЛЛЫ

Ранее, в главе I кристаллические включения в эффузивных породах были разделены на вкрапленники и ксенокристаллы.

Вкрапленники. Минеральный состав вкрапленников характеризует состав породы в целом. Для пород известково-щелочной серии из саллических минералов наиболее характерны плагиоклаз, кали-натровый полевой шпат и кварц, из фемических – железистые разновидности пироксена, железистый биотит и железисто-кальциевый амфибол. В щелочных липаритах во вкрапленниках обычно присутствуют анортклаз, железистые разновидности биотита и пироксена, иногда эгирин-авгит и щелочные амфиболы: арфедсонит, энigmatит.

Вкрапленники могут быть представлены как одним, так и несколькими минеральными видами. В кварцевых альбитофирах, например, обычно присутствуют кварц и кислый плагиоклаз (альбит, альбит-олигоклаз), в щелочном липарите Ташкескен (Тадж. ССР) – натровый санидин, в липаритах Береговского холмогорья – гиперстен, плагиоклаз и кварц, в кислых эффузивах Новой Зеландии – Fe, Ti – окислы, гиперстен и плагиоклаз, Срединного Хребта Камчатки – Fe, Ti – окислы, биотит, амфибол и плагиоклаз, Восточных Родоп (Болгария) – плагиоклаз, кали-натровый полевой шпат, биотит, Fe, Ti – окислы.

Вкрапленники встречаются как в виде не связанных друг с другом минералов, так и в виде сростков. Например, сростки санидина и плагиоклаза, Fe, Ti – окислов и биотита, гиперстена и биотита и т.д.

С одной стороны, на основании взаимоотношения минералов можно сделать вывод о их одновременном образовании, в других – между минералами наблюдаются отчетливые реакционные взаимоотношения, например, иногда между биотитом и гиперстеном. С другой – вкрапленники характеризуют не только ту или иную разновидность породы, но и определенный тип извержения. Например, как уже было упомянуто, экструзивные купола Берегово состоят из липаритов, вкрапленники которых образуют ассоциацию: окислы Fe, Ti<sup>+</sup> гиперстен + плагиоклаз + кварц.

Кроме того, изучение разрезов, состоящих из серии разновременных потоков, связанных с одним центром, показало, что каждому из них соответствует определенное сочетание минералов. Так как каждый поток характеризует определенную фазу извержения, то измене-

ние состава вкрапленников, по-видимому, отражает изменение условий существования магмы в вулканическом очаге.

Естественно, что кристаллизация вкрапленников происходит в определенном температурном интервале – от высокотемпературных к низкотемпературным индивидам. Состав вкрапленников свидетельствует о котектическом или эвтектоидном характере кристаллизации.

В пределах ассоциации можно выделить более частные парагенезисы. Если к понятию парагенезиса подходить с общепринятой точки зрения – как к сочетанию минералов, образовавшихся в одинаковых физико-химических условиях, то для эффузивных пород можно выделить две ветви парагенезисов: фемическую и салическую. Развитие этих ветвей может происходить одновременно или независимо друг от друга.

Ксенокристаллы. Ксенокристаллы – крупные кристаллические индивиды, которые довольно распространены в эффузивных породах, но не являются продуктами кристаллизации магмы или лавы. Происхождение ксенокристаллов может быть двояким. Они могут быть обломками вмещающих пород, захваченных магмой при движении к поверхности, или реликтовыми выделениями субстрата, который был исходным материалом для образования самой магмы.

Если ксенокристаллы являются случайными включениями, захваченными магмой при движении, то содержание их в породе обычно невелико и распределены они в массе извергнутого материала крайне неравномерно.

Если ксенокристаллы являются реликтами, оставшимися в результате неполного плавления материнской породы, то они обычно равномерно распределены по всему объему вулканического тела, застывшего после извержения.

Подобного рода ксенокристаллы роговой обманки, плагиоклаза и моноклинного пироксена наблюдались нами в некоторых разновидностях липаритов Алнея, Камчатки и Семей-Тау (см. табл. 11). Эти ксенокристаллы характеризуются следующими признаками. Они встречаются в виде монокристаллов и агрегатов. Агрегаты имеют характерную гранобластовую структуру, присущую метаморфическим породам. Вокруг отдельных кристаллов наблюдаются реакционные каемки. Например, вокруг ксенокристаллов амфибола района Алнея имеются каемки мелкогранулированного амфибола того же состава. Следы перекристаллизации встречаются и в других индивидах. Иногда ксенокристаллы представлены зернами с отчетливо выраженным идиоморфизмом.

Другим признаком, отличающим ксенокристаллы от вкрапленников, является особенность их состава. Например, рассмотрим ассоциацию амфибола и биотита. Если ассоциация равновесна, то отношение  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  в обоих минералах характеризуются близкими значениями. Геохимическое родство может быть установлено по отношению  $Ti, Sr$  и некоторых других элементов.

В ксенокристаллах обычно отсутствуют включения стекла материнского расплава, которые обычны для порфировых выделений.

Таблица 39

Химические составы остаточного стекла, в вес.%

Компонент	1		2		3	
	а	б	а	б	а	б
SiO <sub>2</sub>	75,40	76,80	73,67	75,00	64,90	68,71
TiO <sub>2</sub>	0,22	0,14	0,12	0,04	0,90	0,52
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,38	12,20	12,93	12,25	18,80	15,14
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,66	0,34	0,63	0,97	3,10	1,45
FeO	0,62	0,67	0,99	0,42	0,54	0,90
MnO	0,16	-	0,03	0,04	-	0,13
MgO	0,62	0,34	0,12	0,25	0,90	0,68
CaO	1,10	1,15	1,41	1,12	1,80	1,03
Na <sub>2</sub> O	4,21	3,40	3,14	3,62	3,90	4,91
K <sub>2</sub> O	4,30	4,80	4,00	4,39	4,70	5,80
Li <sub>2</sub> O	0,0059	0,0060	-	-	-	-
Rb <sub>2</sub> O	0,011	0,015	-	-	-	-
Cs <sub>2</sub> O	0,0018	0,002	-	-	-	-
Вкрапленники						
Fe-Ti окислы	0,5	-	0,2	-	0,5	-
Гиперстен	-	-	-	-	4,0	-
Моноклиальный пироксен	-	-	-	-	5,2	-
Амфибол	1,1	-	-	-	-	-
Биотит	3,00	-	3,5	-	-	-
Плагиоклаз	5,0	-	4,5	-	4,00	-
Итого	9,6	-	8,3	-	13,7	-
Основная масса	90,6	-	91,8	-	86,3	-

1 - обсидиан Алнея, Камчатка; а - общий состав, б - стекло основной массы;  
 2 - гиаллопарит района Палказы, Венгрия; а - общий состав, б - основная  
 масса; 3 - пемза Берглю, Арм. ССР; а - общий состав, б - основная масса

## ВЗАИМООТНОШЕНИЯ МЕЖДУ ВКРАПЛЕННИКАМИ И ОСНОВНОЙ МАССОЙ

В подавляющем большинстве известных нам случаев количество вкрапленников в породе невелико: 5–10, реже 10–15%, весьма редко встречаются разновидности, в которых содержание вкрапленников превышает 20–25%.

Кристаллизация минералов–вкрапленников вызывает изменение состава расплава. Рассмотрим некоторые характерные особенности его эволюции (табл. 39).

В табл. 39 показана эволюция расплава в начальную стадию кристаллизации. Рассмотрим особенности кристаллизации дацита (обр. 3). После того как были отделены вкрапленники (Fe–Ti окислы + гиперстен + моноклинный пироксен + плагиоклаз), остаточный состав резко обогатился кремнеземом и щелочами, химические составы фаз приведены в табл. 12, 10, 11 и 6.

Обогащение остаточной жидкости кремнеземом также наблюдается при выделении высокотемпературных минералов из расплава липаритового состава (обр. 1 и 2).

Кристаллизация полевого шпата и кварца приводит к несколько иному результату (табл. 29). Выделение в виде твердой фазы кварца и кали–натрового полевого шпата приводит к резкому обеднению исходного расплава кремнеземом и некоторому относительному обогащению щелочами.

Значительное влияние на характер кристаллизации и состав остаточного расплава оказывает содержание CaO в исходном расплаве. Если содержание CaO в системе не более 3–5% Ан, то при понижении температуры одновременно кристаллизуются три фазы (фиг. 70). Остаточный расплав при этом обедняется SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, но обогащается щелочами. Если на этой стадии кристаллизации окажется возможным процесс фракционирования то в остатке будут образовываться жидкости по составу, близкие комендиту – пантеллериту.

Zr, Nb, редкие земли, как правило, входят в кристаллические фазы на ранних этапах кристаллизации; Cs, Li, Rb накапливаются в остаточном расплаве.

На основании изложенного материала можно выделить три основных типа поверхности ликвидуса (фиг. 74, а, б, в). Первый и второй типы поверхности ликвидуса характеризуют Ca–содержащие расплавы, третий – расплавы, высокой щелочности.

### УСЛОВИЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

В самом общем виде реакция кристаллизации может быть представлена в виде уравнения:

$$L_x = S_1 + S_2 + L_y,$$

где  $L_x$  – состав исходного расплава;  $L_y$  – состав остаточного расплава.

Таблица 40

Зависимость между давлением, содержанием воды в расплаве и температурой ликвидуса

Глубина, км	P, кбар	T <sub>л</sub>	T <sub>л</sub> - T <sub>с</sub>	Количество H <sub>2</sub> O, %
1,5	0,5	900	150	1,7
3,3	1,0	830	100	3,5
6,6	2,0	750	80	6,0

лава; S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub> состав твердых фаз. Реакция протекает в присутствии пара сложного состава и поэтому ее характер зависит от состава и соотношения мольных долей отдельных компонентов. В частности, летучести воды (fH<sub>2</sub>O), кислорода (fO<sub>2</sub>) и водорода (fH<sub>2</sub>).

Температура. Ранее нами отмечалось, что значительная часть кислых эффузивов имеет афировую структуру, то есть вкрапленники в породе отсутствуют. В большинстве разновидностей вкрапленники присутствуют в количестве 10–15 объемн.%. Это говорит о том, что к началу извержения магма имела температуру, близкую к температуре ликвидуса, а, возможно, и несколько выше ликвидуса.

Выше было показано, что температура ликвидуса зависит от количества воды в расплаве.

При давлениях 5 кбар и выше содержания воды 1,7; 3,5 и 6% характеризуют систему, ненасыщенную H<sub>2</sub>O (фиг. 62). Если полученные нами экспериментальные кривые поэкстраполировать до точки пересечения с кривой ликвидуса системы с избытком H<sub>2</sub>O, нанесенную на ту же диаграмму, то мы получим три точки, которые характеризуют насыщенные расплавы при давлениях 0,5; 1 и 2 кбар, соответственно (табл. 40).

Из этой таблицы видно, что расплав, находящийся в вулканическом очаге, расположен, на глубине 1,5 км, полностью гомогенизируется при 900°. Интервал кристаллизации составляет 150°. На основании теоретических предпосылок можно предположить, что давление в очаге не должно превышать 0,5 кбар. Но если учитывать прочность вышележащих пород и вес вулканической постройки, то естественно предположить, что очаги магмы, содержащей порядка 1, 5–2% воды, могут существовать и на меньших глубинах, то есть непосредственно вблизи поверхности.

При более низких содержаниях воды в магме (0,5–1%) температура ликвидуса будет около 950–1000°. Если допустить, что расплавы могут быть несколько перегреты, то можно принять что температура магмы в близкоповерхностном вулканическом очаге была не более 1000–1050°.

Этот вывод подтверждается и данными по гомогенизации включений во вкрапленниках плаггиоклаза, о чем было сказано выше.

Интервал 1000–1050° следует рассматривать как верхний температурный предел магмы близ поверхности. Магмы, с которыми связано образование экструзивных куполов и пирокластических потоков, вероятно, имели более низкую температуру, возможно 850–1000°. Об этом свидетельствует и состав вкрапленников. Например, для стекловатых пород Ташкескен, Тадж. ССР характерны вкрапленники санидина, около 5–6%. Остальной объем породы приходится на текло. Базальтовые лавы в момент извержения, по данным непосредственных определений (Jagger, 1947; Ault a.o., 1959), имеют более высокую температуру порядка 1060–1200°.

Давление. К оценке давления на определенной глубине можно отходить двояко: в одном случае оценивать давление по весу столба породы, залегающей выше рассматриваемого объекта, с другой – о возможном содержанию летучей фазы в замкнутом объеме, расположенном на определенной глубине.

В первом случае давление вычисляется по весьма простой формуле  $P = h \cdot d$ , где  $h$  – высота столба породы,  $d$  – удельный вес.

При этом необходимо учитывать и прочность вышележащих пород. Например, на глубине 1000 м, согласно формуле  $P = 0,25$  кбар ( $l$  принято = 2, 5). Однако толща пород мощностью 1000 м, вероятно, может выдержать и значительно большее давление, так как при расчете принято, что столб породы не связан с окружающей породой, то есть имеет вид зерна, свободно перемещающегося в вертикальной скважине, причем трение между стенками скважины и поверхностью зерна не учитывается. Поэтому при оценке давления, которое может выдержать свод пород, расположенный над вулканическим очагом, необходимо учитывать и прочность пород. Временное сопротивление на раздавливание для липарита составляет 2000–1500 кг/см<sup>2</sup>.

Выше было сказано, что вулканический очаг, в большинстве случаев, залегает на относительно небольшой глубине, 0,5–8 км. Если оценивать давление по весу столба породы, то оно будет составлять примерно 0,2–2,5 кбар. Но при оценке давления необходимо учитывать, с одной стороны, прочность пород, о чем только что говорилось выше, с другой – вес вулканической постройки, относительная высота которой часто достигает 2 – 2,5 тыс.м.

На основании этих рассуждений можно предположить, что в вулканическом очаге крупных вулканов магма в зависимости от глубины очага находится под давлением 1–5 кбар.

Возможность таких давлений подтверждается гигантскими по масштабу и интенсивности эксплозиями, которые наблюдались при извержении вулкана Безымянный, Мон Пеле и в других случаях.

По-видимому, расплав вулканического очага может поглощать несколько более высокое количество летучих, чем это можно было бы предположить, оценивая давление только на основании определения мощности вышележащей толщи пород. Необходимо также иметь в виду что давление в магматическом очаге непостоянно и может меняться в зависимости от изменения тектонического режима данной

вулканической системы. При возникновении разломов давление понижается, и содержание летучих в расплаве уменьшается. Выделение летучей фазы повышает температуру ликвидуса, и расплав начинает кристаллизоваться. С другой стороны, закрытие и залечивание разломов может вызвать накопление летучих в очаге. Приток и накопление летучих может понизить температуру ликвидуса и прервать начавшийся процесс кристаллизации. Иногда при этом вместо безводных минералов из расплава выделяются водосодержащие.

Например, непосредственно после взрыва 1955 г. из магматического очага, который расположен под куполом Новым (Вулкан Безымянный), экструдировали лавы, содержащие только кристаллы пироксена; в данное время здесь наблюдается экструзия роговообманковых лав андезито-дацитового состава.

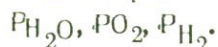
Летучесть флюида. Установлено, что флюид, который находится в равновесии с магмой или лавой, имеет сложный состав. Преобладающими компонентами флюида являются  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$ ,  $O_2$ , фтористые и галоидные соединения. Температура флюида, так или иначе связанного с магмой или лавой, весьма высокая — порядка 600–1200°. Естественно, что некоторые реальные газы при высоких температурах находятся не в том состоянии, которое характерно для низких температур. В частности, это относится к  $H_2O$ , которая при столь высоких температурах находится в диссоциированном состоянии, в виде  $OH^{-1}$  и  $H^{+1}$ .

Для того, чтобы связать свойства реальных газов с их термодинамическими параметрами Г. Льюисом была введена функция  $f$ , названная летучестью или фугитивностью.

Изобарный потенциал связывается с  $f$  следующим тождеством:

$$G = G(T) + RT \ln f. \quad (11)$$

Значения  $f$  для каждого газа зависят от  $P$  и  $T$ . Так как  $f$  по мере уменьшения давления газа приближается к величине давления, то в некоторых случаях летучесть или фугитивность можно приравнять парциальным давлениям газов, например, для флюида:



В том случае, когда кристаллизуются минералы, содержащие  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $OH$ ,  $H_2O$  на характер реакции оказывают сильное влияние летучести  $O_2$ ,  $H_2$  и  $H_2O$ .

Например, экспериментально было установлено, что равновесие  $Ti$  — магнетит —  $Fe$ -ильменит определяется, главным образом, летучестью кислорода (Buddington, Lindsley, 1964). То же относится и к реакции  $Ti$ -магнетит —  $Fe$ -ильменит —  $Fe$ -оливин или  $Ti$ -магнетит —  $Fe$ -ильменит —  $Fe$ -гиперстен.

Так как названные минералы являются наиболее высокотемпературными, то появление первой фазы во многом зависит от летучести кислорода.

Для оценки летучести кислорода Кеннеди (Kennedy, 1948) была предложена реакция:  $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 4\text{FeO} + \text{O}_2$ .

Впоследствии экспериментами было показано, что значительно более точные результаты могут быть получены при использовании формулы:  $4\text{FeO}_{1,5} = 4\text{FeO} + \text{O}_2$ , откуда

$$K = (\text{мольн. \% FeO})^4 \times f\text{O}_2 / (\text{мольн. \% FeO}_{1,5})^4$$

$K$  – константа диссоциации, которая зависит от температуры  $T$ . На основании этой формулы мы можем оценить летучесть кислорода, зная величину отношения  $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  и температуру  $T$  (Fudaly, 1950).

Другой способ оценки летучести кислорода и температуры реакции был предложен Линдслеем и Баддингтоном (Buddington, Lindsley, 1964). Эти авторы установили, что пары титаномagnetит ( $x\text{Fe}_2\text{TiO}_3$  у $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) и ферроильменит ( $n \cdot \text{FeTiO}_3 \cdot m\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) образуются при определенных значениях  $T$  и  $P$ .

Зависимость состав –  $T$  –  $f\text{O}_2$  была определена экспериментально. Таким образом, зная состав окислов  $\text{Fe}$  и  $\text{Ti}$ , на основании данной диаграммы можно определить температуру их кристаллизации и летучесть кислорода. Однако при этом необходимо иметь в виду, что экспериментальные данные не всегда однозначно могут быть перенесены на природные явления.

Кристаллизация водосодержащих фаз сильно зависит от парциального давления или летучести воды. Для оценки летучести  $\text{H}_2\text{O}$  обычно пользуются результатами экспериментов Уонса и Эйгстера (Wones, Eigster, 1965).

Эти авторы предложили формулу, которая связывает летучесть воды, составы сосуществующих биотита, магнетита и твердого раствора санидина.

$$\log f_{\text{H}_2\text{O}} = 3428 - 4212(1 - x^2) + \log x + 1/2 \log f\text{O}_2 + 8,23 - \\ - \log a_{\text{KAlSi}_3\text{O}_8} - \log a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} / T, \quad (12)$$

где  $x$  – мольная доля  $\text{Fe}^{2+}$  в октаэдрическом слое биотита (табл. 8),  $a_{\text{KAlSi}_3\text{O}_8}$  – активность калиевого-полевого шпата,  $a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$  – активность магнетита. При этом предполагается, что активности названных компонентов эквивалентны их молекулярным количествам. Для расчетов можно предположить, что мольная доля санидина = 0,7.

При рассмотрении условий кристаллизации водосодержащих фаз следует иметь в виду, что летучесть кислорода и воды взаимосвязаны. Вода находится в расплаве или магме в диссоциированном состоянии; преимущественное отделение одного из компонентов, например, водорода может привести к обогащению флюида кислородом. Аналогичное явление мы имеем в эксперименте при высоких давлениях и температурах, если приходится работать с платиновыми ампулами, которые проницаемы для водорода.

Так как давление флюида определяется суммой парциальных давлений, входящих в его состав газов, то:

$$P_{\text{фл}} = P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{H}_2} + P_{\text{O}_2},$$

$$\text{отсюда } P_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{фл}} - P_{\text{H}_2} - P_{\text{O}_2}$$

По Баддингтону и Линдслею,

$$K_T = (f_{\text{H}_2}) \times (f_{\text{O}_2})^{1/2} / P_{\text{H}_2\text{O}} V_{P,T},$$

где  $P_{\text{фл}}$  — общее давление,  $P_{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $P_{\text{H}_2}$ ,  $P_{\text{O}_2}$ ,  $f_{\text{H}_2}$ ,  $f_{\text{O}_2}$  парциальные давления и летучести воды, водорода и кислорода, соответственно,  $K_T$  — константа диссоциации воды в равновесных условиях,  $V_{P,T}$  — объем флюида при данных  $P$  и  $T$ .

Предполагается, что летучесть кислорода возрастает с увеличением кислотности расплава.

### МИНЕРАЛЬНЫЕ АССОЦИАЦИИ

Ранее мы отмечали, что вкрапленники кислых эффузивов можно разделить на две группы: фемическую и салическую. Такие минералы как апатит, циркон, сфен, минералы редких земель примыкают к фемической группе.

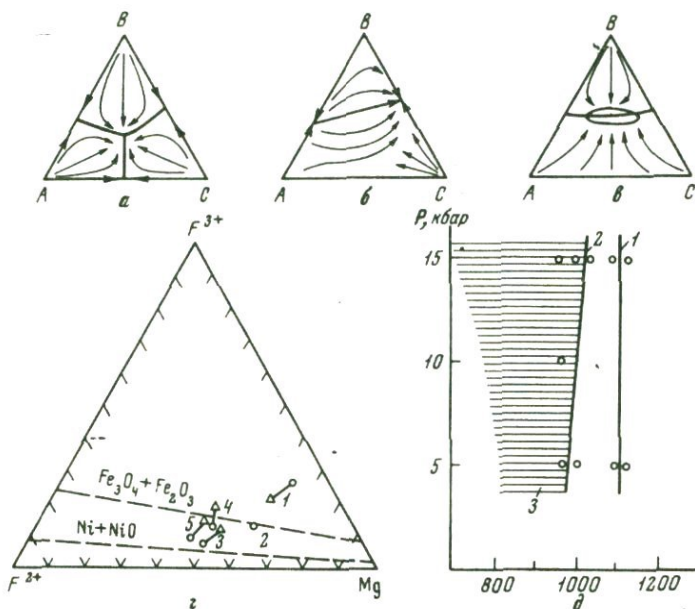
В одном случае фемические и салические минералы встречаются совместно, в другом — порознь. Образование этих минералов также может происходить двояко. В одном случае их сочетание можно рассматривать в качестве одного парагенезиса, в другом — минералы фемической и салической ветвей образуют самостоятельные парагенетические ассоциации.

Фемическая ветвь. В эту группу входят ферроильменит, титанистый магнетит, оливин, гиперстен и моноклинный пироксен, амфибол и биотит. Среди фемических минералов, в свою очередь, можно выделить высокотемпературные ассоциации: ферро-ильменит + Ti-магнетит + фаялит; Ti-магнетит + фаялит; Fe, Ti-окислы + гиперстен + моноклинный пироксен и более низкотемпературные с участием амфибола и биотита.

Камичелу (Camichael, 1967) удалось показать, что с безводными и водосодержащими силикатами ассоциируют Fe, Ti-окислы разного состава. На основании данных о составе окислов были определены летучести кислорода.

Оказалось, что при наименьшей летучести кислорода ( $-lg = 16-12$ ) образуется оливин, при несколько большей — ромбический пироксен ( $-lg = 12-10$ ).

Наблюдения показали, что наиболее высокотемпературными фазами являются Ti-магнетит и Fe-ильменит. Титанистый магнетит представляет твердый раствор ульвошинели и магнетита,  $x\text{Fe}_2\text{TiO}_3 \cdot y\text{FeO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ , ферро-ильменит — твердый раствор ильменита и гематита ( $n \cdot \text{FeTiO}_3 \cdot m \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ).



Фиг. 74. Диаграммы состояния фаз и систем

а-в - типы поверхности ликвидуса; г - соотношение между  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$  Mg во вкрапленниках амфибола и биотита; 1 - биотит (кружочки) и амфибол (треугольники) Аллея; 2 - биотит Архарлы; 3-5 по Dodge a. Ross, 1971; д - область устойчивости амфибола в меланократовом нефелините: 1 - ликвидус, 2 - солидус; 3 - поле амфибола

Эти фазы образуются в широком диапазоне  $fO_2$ , однако по мере возрастания летучести кислорода содержание  $Fe_2O_3$  в составе ферро-ильменита увеличивается. Возможно, максимальной интенсивности этот процесс достигает при опацификации биотита.

Изменением режима кислорода можно объяснить замещение ромбического пироксена биотитом и обратную реакцию - замещение биотита ромбическим пироксеном.

Силикатные фазы, в которые входят ионы  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  также меняют свой состав в зависимости от летучести кислорода. Например, с возрастом летучести кислорода в биотите уменьшается количество  $Fe^{2+}$  в октаэдрических пустотах.

В приведенных нами составах биотитов (см. табл. 8) видно, что соотношения  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  при этом меняются следующим образом:  $Fe^{2+}$  - 0,64; 1,08; 1,46; 2,74; 2,92;  $Fe^{3+}$  соответственно 1,85; 1,01; 0,52; 0,08; 0,07. Наиболее низкие значения  $Fe^{3+}$  наблюдаются в биотитах гипабиссальных интрузий, наиболее высокие - в обсидианах.

Из фиг. 74, г видно, что биотит и амфибол, которые кристаллизовались в условиях вулканического очага, имеют соотношение  $Fe^{2+}$

и  $Fe^{3+}$ , характерные для более высоких парциальных давлений кислорода по сравнению с парами биотит – амфибол гипабиссальных интрузий. Летучесть кислорода при формировании последних могла соответствовать буферам магнетит – гематит ( $Fe_3O_4 - Fe_2O_3$ ) и никель – бунзенит ( $Ni - NiO$ ) (Dodge, Ross, 1971).

Салическая ветвь. В группу салических минералов входят кварц, плагиоклаз и кали-натровый полевой шпат. В щелочных липаритах кварц часто отсутствует. В породах щелочно-известковой серии могут присутствовать один, два или все три названных минерала.

Наиболее часто встречается ассоциация плагиоклаз + кварц или кварц + щелочной полевой шпат. Несколько реже встречается ассоциация кварц + щелочной полевой шпат + плагиоклаз.

Диаграммы системы гранит – вода, построенные по данным эксперимента (фиг. 70, 71), показывают, что для большинства пород известково-щелочной серии наиболее вероятно ассоциация кварц + плагиоклаз, в меньшей степени – кварц + щелочной полевой шпат или плагиоклаз + щелочной полевой шпат.

Если расплав несколько пересыщен  $SiO_2$ , то первым кристаллизуется кварц, а затем в зависимости от соотношения  $CaO/NaO + K_2O$  кристаллизуются кварц и плагиоклаз или кварц и щелочной полевой шпат. В системах с высоким содержанием  $CaO$ , более 1,2 – 1,3% первым кристаллизуется плагиоклаз, а затем совместно кристаллизуются кварц и плагиоклаз или при резко пониженных количествах  $SiO_2$  (пантеллериты) – плагиоклаз и щелочной полевой шпат.

Этот тип кристаллизации характеризует соответствующие котектики. Ассоциация кварц + щелочной полевой шпат + плагиоклаз является эвтектической и поэтому, естественно, встречается значительно реже.

## ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Окислы  $Fe$ ,  $Ti$  (магнетит, ферроильменит, шпинель) относятся к наиболее ранним образованиям. Они начинают кристаллизоваться при  $1050-1100^\circ$  совместно с оливином и ромбическим пироксеном и далее продолжают кристаллизоваться при температуре  $800-900^\circ$  совместно с биотитом и амфиболом. Биотит и амфибол кристаллизуются из расплавов, содержащих до 2–3,5% воды. Эти содержания соответствуют условиям насыщения при 0,5–1 кбар. При более низких содержаниях амфибол не образуется. Если содержание воды в системе выше 3,5%, то область кристаллизации амфибола резко расширяется. При содержании в системе порядка 10%  $H_2O$ , в расплавах нефелинового и дацитового составов амфибол может стать преобладающей фазой (фиг. 74, д).

В расплавах, содержащих большое количество  $SiO_2$  (выше среднего для липарита), кварц кристаллизуется раньше других салических минералов. Наши эксперименты показали, что если в системе присутствует 1,7 вес.%  $H_2O$ , то при давлении 2,5 кбар он кристалли-

зается в интервале 900–680°. При 10 кбар и том же содержании воды кристаллизация начинается при 980°. Если в системе присутствует 3,5% воды, то температура начала кристаллизации понижается: при 2,5 кбар она соответствует 830°, а при 10 кбар – 900°.

В некоторых случаях ( $P < 5$  кбар, высокое содержание  $\text{CaO}$ ) плагиоклаз начинает кристаллизоваться раньше кварца. При 2,5 кбар начальная температура кристаллизации в зависимости от содержания в системе воды колеблется от 900 до 820°.

Кали-натровый полевой шпат также как и плагиоклаз при  $P < 5$  кбар может кристаллизоваться первым. При содержании в системе воды 1,7% кристаллизация начинается при 900–880°, 3,5% – 820–850° в зависимости от давления.

В очень широком диапазоне температур наблюдается совместная кристаллизация кали-натрового полевого шпата и кварца.

Приведенные выше цифры показывают, что начиная с температуры 900–920° развитие каличешской и фемической ветвей происходит параллельно. Минералы, входящие в состав этих ветвей, могут образовывать парагенетические ассоциации.

Например, биотит + кварц + кали-натровый шпат; гиперстен + плагиоклаз и др.

В литературе широко распространено мнение о том, что образование вкрапленников происходит на больших глубинах, в нижних частях земной коры или даже мантии. По нашему мнению наиболее вероятно предположение о кристаллизации вкрапленников в близповерхностных очагах, расположенных непосредственно под вулканическим аппаратом. В расплаве такого очага наиболее вероятно резкое изменение температуры и давления, а также количества летучей фазы, которая оказывает весьма сильное влияние на процесс кристаллизации.

## **ОХЛАЖДЕНИЕ ВУЛКАНИЧЕСКИХ ТЕЛ И ОСОБЕННОСТИ ДИФФЕРЕНЦИАЦИИ В ПОВЕРХНОСТНЫХ УСЛОВИЯХ**

Во II главе было показано, что кислые вулканические породы образуют тела различной формы и строения: конусы, потоки, покровы, экструзивные купола. Морфология тел в значительной степени определяется температурой лавы в момент извержения и ее вязкостью.

Зональность, которая характерна для потоков и экструзивных тел образуется после извержения, в стадию их остывания. Рассмотрим некоторые основные закономерности формирования вулканических тел.

### **РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУР**

Ранее нами детально рассматривалось внутреннее строение вулканических тел. Зоны обычно имеют определенную ориентировку. В потоках мощностью до 50–200 м они залегают горизонтально или слабо наклонно в соответствии с положением поверхности подстилающего рельефа. Для даек характерна вертикальная ориентировка зон, для куполов – параллельная их внешней поверхности.

Характер зональности однозначно показывает, что теплоотвод был направлен в атмосферу и через поверхность земли. Образование зон было вызвано перепадом температур, который существовал между температурами поверхности тела и его внутренней части.

На фиг. 75 показаны общие закономерности распределения изотерм в пределах вулканических тел: потока (а) и купола (б).

Ловеринг (Lovering, 1935) и Джегер (Jaeger, 1961) разработали методику подсчета времени остывания вулканических тел и показали характер перемещения изотерм в зависимости от времени.

Для расчетов была использована формула

$$\tau = k/\rho c t/d^2, \quad (13)$$

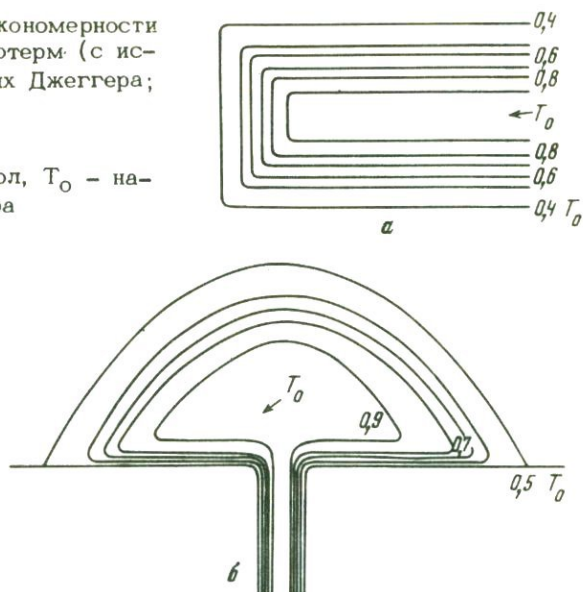
где  $\tau$  – величина пропорциональная времени,  $k$  – теплопроводность,  $\rho$  – плотность,  $c$  – удельная теплоемкость,  $t$  – время после размещения,  $d$  – мощность, м.

На основании расчета Джегер показал, что базальтовый поток мощностью 10 м в течении 15 сут может охладиться от 1000 до 100°. Остывание потока мощностью 50 м длится около 1 года.

Для остывания тел липаритового состава аналогичной мощности потребуется, вероятно, несколько большее время, так как теплоемкость липарита меньше теплоемкости базальта.

Фиг. 75. Общие закономерности в распределении изотерм (с использованием данных Джеггера; Jaeger, 1961)

а - поток, б - купол,  $T_0$  - начальная температура



Остывание экструзивного купола, максимальная мощность которого в центральной части может достигать 200–1000 м, вероятно будет продолжаться не один десяток лет. Поэтому центральная зона или ядро экструзивного купола, как правило, состоит из хорошо раскристаллизованных разновидностей липарита.

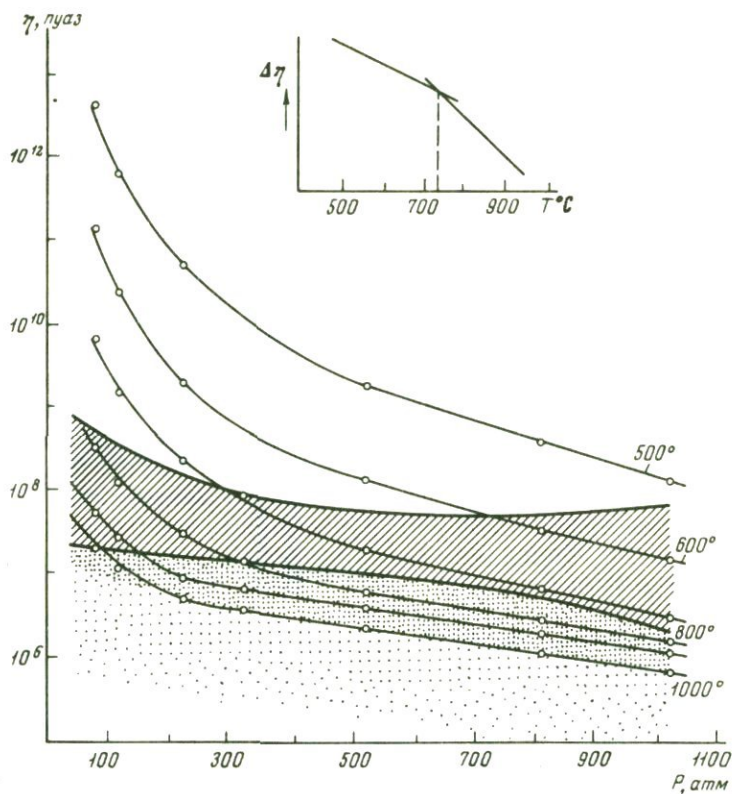
Температура лав, которые извергаются в результате эффузивного процесса, вероятно, несколько выше, по сравнению с температурой лав экструзивного генезиса.

Лавы потоков, вероятно, имеют температуру не ниже 1050–1100°. Температура экструзивных лав колеблется в более широких пределах. Лавы растекшихся пологих куполов имеют температуру около 900–1000°, веерообразных – 800–900°, блоковых и кумулятивных – 800° и ниже.

Температура пирокластических масс обычно не превышает 700–800°.

### ВЯЗКОСТЬ

В лабораторных условиях существует два основных способа определения вязкости пластичных тел. Первый способ включает методы определения вязкости при атмосферном давлении, второй – при давлении водяного пара. Первый способ включает метод пироскопов, закручивания (Наседкин; Явиц; 1962) и растяжения (Воларович, Лентьева; 1937). Существенным недостатком этих двух методов является использование формованного образца. Перед формованием порода подвергалась измельчению. Формование проводилось на



Фиг. 76. Изотермы вязкости. Наверху показан характер изменения вязкости расплава при переходе через линию расплав - стекло. Редкие точки - поле гипидиоморфнозернистых структур, частые - фельзит; косая штриховка - сферолитовая кристаллизация

декстриновой связке. Более строгие результаты могут быть получены методом растяжения бруска правильного сечения. Опыты, проведенные при атмосферном давлении, показали, что при нагревании от 800 до 1000° вязкость обсидина уменьшается от  $10^{11}$  до  $10^8$  пуаз.

Более пригодны для экстраполяции на природные объекты результаты определения вязкости, полученные при помощи методов, основанных на автоклавном принципе.

Г. Сосье, изучая изменение вязкости в закрытой системе до 165 атм показал, что при возрастании температуры от 900 до 1000° вязкость понижается от  $2,9 \cdot 10^6$  до  $2,2 \cdot 10^5$  пуаз

Более детальные исследования были проведены Шоу (Shaw, 1963), который исследовал изменение вязкости в температурном интервале 500 - 1200° при содержании в системе воды от 1 до 12%.

При  $500^{\circ}$  увеличение в системе количества воды в названных пределах уменьшает вязкость обсидиана от  $10^{12}$  до  $10^7$  пуаз, при  $800^{\circ}$  — от  $10^{7,5}$  до  $10^5$  и при  $1200^{\circ}$  — от  $10^5$  до  $10^2$  пуаз.

В последние годы интересная работа по определению вязкости стекла под давлением водяного пара была выполнена А. Варужаняном (1969). Этот автор исследовал вязкость обсидиана и перлита при температурах  $800, 900, 1000$  и  $1100^{\circ}$  в интервале давлений от 1 до 16 атм. А. Варужанян показал, что под давлением водяного пара в 16 атм вязкость понижается на три порядка. Им была также выведена формула для определения вязкости стекол:

$$\lg \eta = a + b \lg P + c \lg 2P, \quad (14)$$

где  $\eta$  — вязкость стекла, пуаз;  $a, b$  и  $c$  коэффициенты, определяемые экспериментально и зависящие от свойств стекла. А. Варужанян экспериментально определил величины этих коэффициентов для  $800, 900, 1000$  и  $1100^{\circ}$ . Нами была произведена экстраполяция экспериментальных данных до температуры  $500^{\circ}$  и получены следующие значения этих коэффициентов (табл. 41).

Вычисленные значения вязкости в пуазах нанесены на фиг. 76. На этот же график нанесены результаты экспериментов кристаллизации стекол.

Образование гипидиоморфнозернистых структур происходит при вязкости  $10^7$  пуаз и ниже. В интервале вязкости от  $10^8$  до  $10^7$  пуаз происходит образование фельзита. По-видимому, при несколько более высоких значениях вязкости образуются сферолиты. Сферолитовая кристаллизация может протекать в температурном интервале  $650-750^{\circ}$ . При возрастании давления до 1000 атм температура кристаллизации стекла может понижаться до  $500^{\circ}$ .

При значениях вязкости более  $10^{10}-10^{11}$  пуаз кристаллизация очевидно не происходит. Однако, пемзообразование возможно и при более низких температурах. Нами воспроизводился процесс пемзообразования вплоть до температуры  $500-600^{\circ}$ .

## ДАВЛЕНИЕ

Рассмотрим, как меняется давление в потоке или куполе после того, как произошло извержение и тело разместилось на поверхности земли.

В начальную стадию остывания давление в нижней части потока, вероятно, целиком определялось весом вышележащего расплава или стеклоподобной пластичной массы. Так как мощность потока редко превышает 100 м, то давление в его нижней части не может быть более 20–40 атм. По мере остывания тела давление может меняться. Это явление может быть связано с перераспределением летучей фазы. В разделе об экспериментальном изучении систем мы показали, что по мере кристаллизации летучие оттесняются в расплав. В критической точке происходит обособление пара или флюида в виде самостоятельной фазы. Флюид заполняет поры, которые, сливаясь

Таблица 41

Константы изотермических уравнений для определения вязкости арагацкого перлита в зависимости от давления

Давление, кг/см <sup>2</sup>	a	б	с	Вязкость, пуаз
		500 <sup>0</sup>		
50	19	-3,7	0,15	7,4·10 <sup>12</sup>
100	19	-3,7	0,15	5,6·10 <sup>11</sup>
200	19	-3,7	0,15	7,4·10 <sup>10</sup>
500	19	-3,7	0,15	3,0·10 <sup>9</sup>
1000	19	-3,7	0,15	2,45·10 <sup>8</sup>
		600 <sup>0</sup>		
50	16,3	-3,0	0,05	2·10 <sup>11</sup>
100	16,3	-3,0	0,05	2,6·10 <sup>10</sup>
200	16,3	-3,0	0,05	2,5·10 <sup>8</sup>
500	16,3	-3,0	0,05	3,2·10 <sup>7</sup>
1000	16,3	-3,0	0,05	5,6·10 <sup>6</sup>
		700 <sup>0</sup>		
50	13,8	-2,35	0,00	7,0·10 <sup>9</sup>
100	13,8	-2,35	0,00	1,25·10 <sup>9</sup>
200	13,8	-2,35	0,00	2,5·10 <sup>8</sup>
500	13,8	-2,35	0,00	3,2·10 <sup>7</sup>
1000	13,8	-2,35	0,00	5,6·10 <sup>6</sup>
		800 <sup>0</sup>		
50	11,6	-1,6	-0,138	7,2·10 <sup>9</sup>
100	11,6	-1,6	-0,138	1,3·10 <sup>8</sup>
200	11,6	-1,6	-0,138	4,0·10 <sup>7</sup>
500	11,6	-1,6	-0,138	8,2·10 <sup>6</sup>
1000	11,6	-1,6	-0,138	2,5·10 <sup>6</sup>
		900 <sup>0</sup>		
50	10,05	-0,97	-0,2	1·10 <sup>9</sup>
100	10,05	-0,97	-0,2	4,5·10 <sup>7</sup>
200	10,05	-0,97	-0,2	2,1·10 <sup>7</sup>
500	10,05	-0,97	-0,2	7,9·10 <sup>6</sup>
1000	10,05	-0,97	-0,2	3,0·10 <sup>6</sup>

между собой, могут образовывать замкнутые камеры до 1–2 см в диаметре. По мере того как объем пор или камер уменьшается за счет уплотнения еще пластичного материала, давление пара возрастает. Наконец, на конечной стадии остывания потока могут возникнуть условия, при которых поток распадается на серию мелких изолированных систем. Летучие при этом будут оставаться в замкнутых пустотах или полостях. Давление летучей фазы на стенки пустот зависит от их количества и температуры.

Мы предполагаем, что оно может достигать 500–600 атм.

## ПЕРЕОХЛАЖДЕНИЕ РАСПЛАВА И ОБРАЗОВАНИЕ СТЕКЛА

Г. Тамманом впервые было показано, что при переходе от расплава к стеклу наблюдается скачок в изменении свойств материала. Для опытов использовались так называемые модельные вещества, температуры плавления и отвердевания которых достаточно низки, например, глицерин.

Было установлено, что в области перехода расплава к стеклу наблюдается резкий скачок в изменении вязкости, которая в узком температурном интервале возрастает от  $10^{10}$  до  $10^{13}$  пуаз. Температура перехода расплава в стекло ( $T_g$ ) для глицерина соответствует 180–190°K. Так же резко происходит изменение молярной теплоемкости, показателя преломления и других свойств вещества.

Силикатные стекла значительно более высокотемпературны. Резкий скачок в изменении вязкости при низких давлениях происходит в температурном интервале 700–800° (фиг. 76). С возрастанием давления  $T_g$  несколько понижается. Высокая вязкость затормаживает протекание реакций кристаллизации. В стекле оказываются замороженными определенные структурные группировки. Таким образом, стекло можно рассматривать как расплав, взаимное расположение структурных группировок в котором не соответствует минимуму свободной энергии и в котором  $S_{\text{конф}}$  соответствует некоторому значению, замороженному при температуре, близкой  $T_g$ . После достижения  $T_g$  энтропия практически не меняется.

С точки зрения статистической термодинамики та часть свободной энергии, которая связана с конфигурациями и зависит от относительного положения структурных элементов при понижении температуры до  $T_g$  замораживается на некотором уровне, зависящем от предварительной обработки материала.

И. Гуцов и др. (1971) показали, что величина энтропии переохлажденной жидкости может быть представлена в виде

$$\Delta S(T) = \Delta S^{\text{config}} = \Delta S^V(T) + S^m(T) \cdot n + S^C(T), \quad (15)$$

где  $\Delta S^{\check{V}}(T)$  учитывает объем межмолекулярных пустот при данных  $T$  и  $P$ ,  $\Delta S^m(T)$  – энтропия смещения внутримолекулярных и междумолекулярных цепей,  $\Delta S^C(T)$  характеризует наиболее вероятные мо-

лекулярные постройки или конфигурации,  $n$  – степень упорядоченности молекулярных группировок относительно друг друга.

Величину  $\Delta S(T)$  следует учитывать при рассмотрении реакций взаимодействия стекла с водой или газом. Ранее нами было показано, что в первую стадию гидратации стекло ведет себя как цеолит. Вода в этом случае входит в межмолекулярные пустоты, объем которых зависит от условий образования стекла. К этому выводу мы пришли в результате опытов по насыщению различных по условиям образования стекол водой. На основании этих экспериментов можно предположить, что наиболее высокотемпературные стекла имеют наименьшую величину  $\Delta S(T)$ .

Величина  $\Delta S^m(T)$  достигает максимальных значений при весьма значительных переохлаждениях, так как при этом происходит полимеризация отдельных структурных группировок ближнего порядка и образование макромолекул. Большое влияние на  $\Delta S^m(T)$ , вероятно, оказывает содержание летучих в системе. Как было показано выше эти агрегаты могут располагаться с различной степенью упорядоченности, определяемой коэффициентом  $n$ .

$\Delta S^c(T)$  характеризует число упорядоченных структурных элементов молекулярного размера и весьма сильно зависит от  $T$ . В кислом вулканическом стекле, содержащем до 72–75%  $\text{SiO}_2$ , при высоких температурах наиболее вероятно кристобалитовая структура группировок ближнего порядка, при более низких – кварцевая и полевошпатовая.

#### КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ПЕРЕОХЛАЖДЕННОГО РАСПЛАВА

Так же как и в ионных растворах в переохлажденных жидкостях движущей силой кристаллизационного процесса является пересыщение  $\Delta\mu$  (Гуцов и др., 1971). Оно определяется по формуле

$$\Delta\mu = \int_T^m \Delta S(T) dT, \quad (16)$$

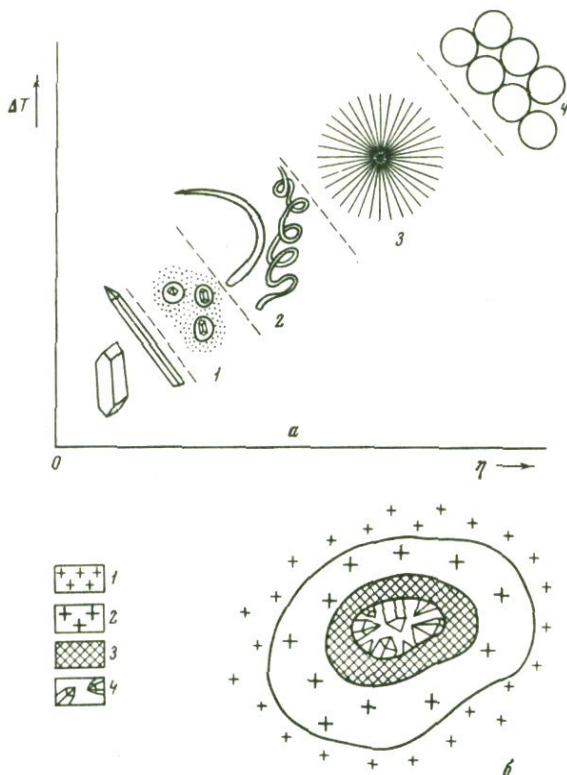
где  $\Delta S(T)$  – разница мольных энтропий переохлажденного расплава и кристаллического вещества при температуре  $T$ ,  $T^m$  – температура плавления.

При малых переохлаждениях принимается, что  $\Delta S(T) \approx \text{const} = \Delta S_m$ , где  $\Delta S_m$  – мольная энтропия плавления, то есть из предыдущего равенства можно получить широко используемую формулу:

$$\Delta\mu = \Delta S_m (T_m - T) = (\lambda_m / T_m) \Delta T, \quad (17)$$

где  $\lambda_m$  – мольная теплота плавления, а  $\Delta T = T_m - T$  – переохлаждение.

Вышеназванные авторы показали, что в переохлажденных расплавах  $\Delta\mu$  непрерывно возрастает с увеличением  $\Delta T$  даже при температуре ниже  $T_g$ . Однако, интенсивной кристаллизации препятствует кинетический барьер, определяемый высокой вязкостью стеклоподобного расплава.



Фиг. 77. Особенности распределения и габитуса фаз при кристаллизации силикатных расплавов кислого состава

а - зависимость габитуса от величины  $\Delta T$  и  $\eta$ ; б - схема зональности в пегматитовых телах миаролового типа; 1 - гранит; 2 - пегматоидный гранит; 3 - полевой шпат; 4 - кварц

При кристаллизации переохлажденных расплавов образуются фазы с сильно искаженным габитусом. Нами сделана попытка показать эмпирическую зависимость между габитусом кристаллов и величиной переохлаждения кристаллизующейся жидкости (фиг. 77).

Между зонами, показанными на фиг. 77, вероятно, нет резкой границы. В том числе возможно существование систем, переходных между третьей и четвертой. В этом случае можно предположить систему, состоящую из матрицы относительно хрупкого стекла, в котором расположены участки кристаллизующегося стеклоподобного расплава. Подобная система может иметь и полосчатую структуру, что мы в действительности весьма часто наблюдаем в природе.

В зональных вулканических телах поле 1 (см. фиг. 77) соответствует центральной зоне фельзитовой кристаллизации, для которой характерны мелкие кристаллы совершенного габитуса, поле 2 - зоне кристаллитов, 3 - сферолитовой кристаллизации и 4 стекла.

### КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ В ПУСТОТАХ

Выше было сказано, что при остывании поток распадается на систему изолированных тел. До момента полной консолидации породы эти тела представляют собой макропоры или полости, заполненные минерализованной жидкостью или при более высоких температурах паром.

При рассмотрении системы V отмечалось, что водяной пар или флюид в зависимости от  $T, P$  или щелочности может растворять различное, иногда весьма значительное количество минерального вещества. Наиболее высокой способностью растворяться в паре обладают стекла и стеклоподобные расплавы. Приведенный ранее фактический материал по взаимодействию стекол с водяным паром показал, что растворение носит избирательный характер. Наиболее высокую растворимость имеют  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ , в меньшей степени растворим Al и железо.

Естественно, что водяной пар, находящийся в пустотах под давлением 500–600 атм, способен также растворять значительное количество вещества стенок пустот, в том числе  $\text{SiO}_2$  и щелочи.

Согласно экспериментальным данным, цитируемым Мозебахом (1960), при понижении температуры от 600 до 350° при давлении 400–800 атм растворимость  $\text{SiO}_2$  в водяном паре возрастает, достигая максимума и затем резко падает. Однако кристаллизация флюида сложного состава может происходить при температуре значительно более высокой, нежели 350°.

При кристаллизации флюида минералы отлагаются на стенках пустот в следующей последовательности. Первым кристаллизуется кали-натровый полевой шпат, затем - минералы группы  $\text{SiO}_2$  (кристобалит, тридимит, кварц) и последними - слюда и гематит. Характерно, что здесь в малых масштабах мы наблюдаем ту же последовательность кристаллизации, которая наблюдается в пегматитовых телах (фиг. 77, б).

Температурный интервал кристаллизации минералов в пустотах, вероятно, варьирует в широких пределах. Среди полевых шпатов, покрывающих стенки пустот, встречаются гомогенные и пертитовые образования. На этом основании можно предположить, что полевые шпаты кристаллизовались выше и ниже критической температуры на кривой сольвуса. Так как тридимит часто нарастает на полевшпатовую зону, то в этих случаях его кристаллизация происходила в области стабильности высокотемпературного кварца. Отмечены также случаи кристаллизации тридимита после кварца.

Те минералы, которые образуются в области стабильности других фаз, принято называть метастабильными для данных термодинамических условий. Для данного случая правомочно рассмотреть две гипотезы

безы возможности метастабильного равновесия. Согласно первой, образование метастабильной фазы в соответствии с правилом Освальда объясняют как энергетически более выгодную реакцию (Jones, Segnit, 1972). Вторая гипотеза отдает предпочтение влиянию примесей (Flörke, Langer, 1972).

В тридимите было установлено около 2% примесей: Al, Na, K Ca (стр. 85). Однако более вероятно, что кристаллизация тридимита и кристобалита в области стабильности кварца обусловлена не наличием примесей.

Судя по соотношению – объем кристаллических фаз: объем пустот, последние заполнились весьма концентрированным раствором. Таким образом, при понижении температуры или дегидратации раствора легко достигалось его пересыщение. Из пересыщенных растворов при относительно быстром понижении  $T$  и, возможно,  $P$ , кристаллизовались минералы весьма несовершенной кристаллографической формы, например, игольчатые кристаллы кали-натрового полевого шпата. Образование тридимита вместо кварца в данном случае также можно объяснить как энергетически более выгодный процесс.

### МИНЕРАЛЬНЫЕ АССОЦИАЦИИ

Основная масса. В основной массе липаритов наиболее широким распространением пользуются кали-натровый полевой шпат, кварц, кристобалит, тридимит, гематит и биотит. Детальное исследование естественного состава фельзита и сферолитов показало, что преобладающим минералом является кристобалит и существенно – натровый полевой шпат. Реже встречается ассоциация: кварц + кристобалит + кали-натровый полевой шпат.

Для гранофировых образований характерна ассоциация кварц + кали-натровый полевой шпат. Характерно, что кали-натровый полевой шпат, как правило, представлен гомогенной разновидностью. Поэтому температура его кристаллизации, очевидно, превышала  $T_{кр}$  на кривой сольвуса, то есть была выше  $670-700^{\circ}$ , но не выше  $800^{\circ}$ . Следовательно, кристаллизация кристобалита, который является наиболее распространенным минералом основной массы, происходила в области стабильности высокотемпературного кварца. Тридимит как минерал основной массы липаритов встречается сравнительно редко.

Нами выделяются следующие наиболее широко распространенные арагенетические ассоциации: кристобалит + K-Наполевой шпат; кристобалит + K-Наполевой шпат + кварц + гематит; кварц + K-Наполевой шпат + гематит. При рассмотрении вопроса о структуре стекла мы пришли к выводу, что в переохлажденном липаритовом расплаве вследствие его высокой вязкости должны образовываться зародыши о структуре кристобалита. Характерно, что минимальное значение энергии связи Si-O присуще именно структуре кристобалита, а не кварца. Поэтому, естественно, что в условиях высокой вязкости

расплава и относительно низкой подвижности ионов образуются кристаллические зародыши с наименьшей энергией связи между отдельными атомами.

Этот вывод подтверждается и распределением фаз в полосчатых липаритах. Здесь наблюдается чередование полос, сложенных тонкозернистым агрегатом с кристобалитом, в одном случае, и с кварцем в другом. Характерно, что полосы, содержащие кварц, имеют гранофировую структуру. По-видимому, полосчатость в данном случае обусловлена струйчатым распределением летучих. Кварцсодержащие гранофировые образования кристаллизовались в участках, где предполагалась наиболее высокая концентрация летучих компонентов.

Ассоциации с участием кристобалита нами относятся к метастабильным.

Несмотря на высокую вязкость расплава, кристаллизующегося в поверхностных условиях, во многих случаях наблюдались отчетливые признаки относительной подвижности компонентов переохлажденного расплава. Кристаллизующиеся полевые шпаты резко обогащаются Na по сравнению с остаточным расплавом (табл. 42).

Из табл. 42 видно, что в обр. 16 дифференциация вещества в процессе кристаллизации проявилась очень слабо, в то время как в образце 416 она весьма отчетлива. Различия в характере дифференциации, вероятно, обусловлены вязкостью кристаллизующегося расплава.

Дифференциацию  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  в данном случае следует рассматривать в качестве диффузионного процесса. Ранее нами было показано, что при высоких температурах подвижен Ca (стр. 76).

Парагенезисы минералов, выполняющие пустоты. В пустотах наиболее часто встречаются следующие минеральные ассоциации: магнетит + тридимит (кристобалит), гематит + тридимит + кварц + щелочной полевой шпат, тридимит + гематит, гематит + биотит + тридимит + щелочной полевой шпат.

Магнетит + тридимит (кристобалит) образуют наиболее высокотемпературную ассоциацию. Тридимит или кристобалит обычно в виде сплошной корки покрывает стенки пустот. В некоторых случаях тридимитовый агрегат замещает сферолитовое вещество межпоровых перегородок. В разрезе корочка новообразованных минералов имеет следующее строение. Внутренняя зона представляет агрегат мелких кристаллов неправильной формы (0,01–0,05 мм). Внешняя – состоит из хорошо образованных кристаллов пластинчатого габитуса размером до 0,1–0,3 мм. Поверхность тридимитового агрегата покрыта кристалликами магнетита октаэдрического габитуса.

Гематит + тридимит + кварц + щелочной полевой шпат.

Внешняя зона обычно сложена относительно крупнозернистым сферолитовым веществом. Следующая зона представлена кали-натровым полевым шпатом и центральная – выполнена тридимитом и кварцем.

Гематит + тридимит приурочены к пустоткам вытянутой формы. Иногда последние имеют вид трещин. Чешуйки гематита расположены

Таблица 42  
Состав сферолитов и остаточных стекол. в вес.%

Компоненты	1	2	3	4	5	6
SiO <sub>2</sub>	72,75	73,63	74,27	72,93	79,30	75,15
TiO <sub>2</sub>	0,14	0,05	0,05	0,05	0,42	0,15
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,36	13,19	13,68	13,12	12,40	12,29
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,56	0,70	0,72	0,64	0,35	0,74
FeO	-	-	-	-	0,08	0,77
MnO	-	-	-	-	-	0,05
MgO	0,50	0,73	0,46	0,62	0,42	0,20
Na <sub>2</sub> O	4,89	4,13	5,69	5,24	5,34	2,55
K <sub>2</sub> O	4,49	5,07	2,94	3,89	0,68	5,05
CaO					1,27	1,06
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	1,60	1,62	1,33	2,07	-	-
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	0,39	0,00	0,00	0,00	-	2,40
Сумма	99,77	100,17	100,05	99,81	100,26	100,40

1 - обр. 16, обсидианоподобное стекло без признаков кристаллизации; 2 - обр. 16, стекло межсферолитового пространства; 3 - обр. 16, розовый сферолит; 4 - обр. 16, перекристаллизованный сферолит; 5 - обр. 416, сферолит, Закарпатье; 6 - обр. 416, стекло межсферолитового пространства, Закарпатье

на поверхности сферолитового агрегата. Центральная часть пустотки обычно выполнена клиновидными кристаллами тридимита.

Биотит + тридимит + K-Na полевой шпат + гематит.

Также как и в предыдущем случае пустотка окаймляется крупно-сферолитовым агрегатом. Зоны расположены в следующей последовательности (от стенок к центру пустотки): щелочной полевой шпат, тридимит, биотит с гематитом.

Кристаллит в ассоциации с кали-натровым полевым шпатом заполняет пустоты неправильной формы обычно в пространстве между сферолитами.

Гематит + биотит + щелочной полевой шпат,

Эти пустотки как правило имеют неправильную форму и небольшие размеры. Сферолитовое вещество, окружающее пустотку, интенсивно импрегнировано рудным материалом. Пластинки биотита прилегают к стенкам пустот, кали-натровый полевой шпат выполняет ее центральную часть.

Во многих мелких пустотках рудный минерал, главным образом гематит, ассоциирует с гелевидным веществом, содержащим большое количество железа, титана и алюминия.

## ГИДРАТАЦИЯ ВУЛКАНИЧЕСКОГО СТЕКЛА

Гидратация вулканических стекол широко распространенный процесс, имеющий важное значение для понимания генезиса целого ряда разновидностей кислых эффузивов. Гидратация может протекать в верхней зоне земной коры в широком диапазоне температур и давлений: в жерле вулканического аппарата, при остывании вулканических тел и в процессе поствулканического изменения вулканогенных пород.

## ГИДРАТАЦИЯ И ПЕМЗООБРАЗОВАНИЕ

При рассмотрении зональных вулканических тел нами были описаны своеобразные пемзовидные породы, которые залегают в верхних частях потоков и экструзивных куполов. Из рассмотрения условий залегания этих пород становится очевидным, что они образовались в процессе охлаждения вулканических тел. Ранее нами было показано, что в вулканических телах существует перепад температур и давлений.

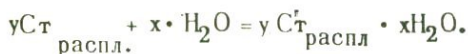
Зоны пониженных температур и давлений возникают в апикальных частях куполов и потоков. Летучие компоненты из центральных частей вулканического тела мигрируют в краевые зоны. Миграция носит диффузионный характер. Таким образом, в апикальной части вулканического тела возникает зона с повышенным содержанием летучих компонентов. Вязкость горячего стекла при этом понижается и оно переходит в пластичное состояние. Характерно, что стеклоподобный расплав способен поглощать и удерживать большее количество летучих, нежели ионный расплав в аналогичных условиях. При условии  $P_{H_2O} > P_{общ.}$  происходит вскипание расплава и образование пемзовидного стекла. С глубиной этот процесс затухает. На границе массивных и пемзовидных образований залегают обсидианы с характерным струйчатым распределением газовых пузырьков.

Пемзовидные стекла, залегающие выше обсидианов, содержат до 3–4% воды, которая концентрируется в стекле межпоровых перегородок. По-видимому, вспучивание стекла происходило за счет отделения от стеклоподобного расплава газов, в то время как водяной пар оставался в стекле и понижал температуру его размягчения.

Многочисленные данные, основанные на изучении технологии процесса вспучивания вулканических стекол, показывают, что нижний предел вспучивания не опускается ниже 800°. Вероятно лава в мо-

мент пемзообразования имела достаточно высокую температуру порядка 800–900°. Температура лавы внутренних частей тел была не менее 1000°.

В рассмотренном случае пемзообразование связано с гидратацией стеклоподобного расплава. Гидратация протекает при высоких температурах и относительно низких давлениях. Эту реакцию можно записать в следующем виде:



В действительности эта реакция более сложна, так как вода находится в диссоциированном состоянии.

Сходный механизм гидратации, вероятно, наблюдается и при образовании пемзы эксплозивного генезиса. Гидратации подвергается стеклоподобный расплав, заполняющий жерловину вулкана. При избытке летучих в системе происходит вспучивание стекла. Газы, накапливающиеся под пробкой под большим давлением, некоторое время уравниваются весом пробки или necka, когда  $P_{\text{фл.}}$  становится больше  $P_{\text{нагр}}$  происходит взрыв. Взрыв может быть ориентирован как вертикально, так и под углом к горизонту.

#### ВТОРИЧНОЕ ИЗМЕНЕНИЕ ВУЛКАНИЧЕСКИХ ПОРОД И ГИДРАТАЦИЯ СТЕКЛА

Вулканические породы, погружаясь на глубину, подвергаются постгенетическим изменениям и замещаются вторичными минералами. Для приповерхностной зоны характерны низкие температуры порядка 200–350° и давление до 1000 атм. В этих условиях кристобалит и тридимит превращаются в кварц, полевые шпаты замещаются серицитом, по-видимому, имеет место реакция  $K=Na$  полевой шпат +  $H_2O =$  мусковит + кварц.

Стекло в приповерхностной зоне гидратируется. Рассмотрим более подробно процесс вторичной гидратации стекла. Большой экспериментальный материал по этому вопросу рассматривался нами выше (стр. 58).

В результате взаимодействия стекла с водой последнее гидратируется. Анализ рассмотренных выше примеров показывает, что гидратация происходит в весьма широком диапазоне температур и давлений. Рассмотрим некоторые наиболее типичные случаи.

а. Твердое стекло может взаимодействовать с вулканическими газами непосредственно в процессе извержения. Температура пара 200–600°. Примером подобного взаимодействия пара и стекла является фумарольная деятельность. Нами на склонах купола Новый (вулкан Безымянный) наблюдался процесс взаимодействия стекла основной массы андезито-дацита с высокотемпературными парами фумаролл.

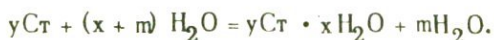
б. Твердое стекло может взаимодействовать с гидротермальными растворами поствулканического и метаморфогенного происхождения.

Между образованием стекла и его гидратацией может существовать весьма значительный перерыв во времени. В зависимости от характера гидротермальных растворов в конечную стадию реакции могут образовываться богатые водой силикаты: цеолиты, монтмориллонит, различные гидрогели, каолинит, алунит, барит и другие минералы. Температурный интервал в этом случае составляет  $100-400^{\circ}$ , давление - достигает 100 атм.

С этими процессами связано образование перлитов и их последующее изменение, приуроченное к локальным вулканическим очагам.

В. Твердое стекло может взаимодействовать с вадозными и метеорными водами. Температура гидратации, вероятно, не превышает  $100^{\circ}$ , давление атмосферное.

Реакцию, протекающую между твердым стеклом и гидротермальным раствором или поверхностными водами, можно записать в следующем виде.



Скорость реакции, как показали наши эксперименты, сильно зависит от температуры.

Длительное взаимодействие стекла с водой может вызвать протекание реакций:



Скорость реакции увеличивается с возрастанием температуры. Однако при температуре  $400^{\circ}$  и выше образуются не водосодержащие силикаты, а агрегат фельзитового типа.

**ПРОДУКТЫ ВУЛКАНИЗМА  
КАК ПОЛЕЗНОЕ ИСКОПАЕМОЕ**

В данное время в промышленности широко используются вулканические стекла, пемзы, туфы и липариты и продукты их гидротермального изменения.

Вулканические стекла. Образование вулканического стекла происходит на поверхности, однако этот процесс подготавливается на глубине в вулканическом очаге. Для образования стекла наиболее благоприятны лавы кислого состава, содержащие относительно небольшое количество летучих (0,1–2%) и имеющие начальную температуру, близкую к температуре ликвидуса. В поверхностных условиях подобные магмы легко переходят в переохлажденное состояние и застывают в виде стекла. В процессе остывания потока или экструзивного купола происходит перераспределение летучей фазы и образование обсидианов – стекол с низким содержанием воды и перлитов, в которых содержание воды превышает 1%.

Однако перлиты образуются не только в результате гидратации стеклоподобного расплава, но и при вторичной гидратации твердого вулканического стекла. Гидратация протекает в широком диапазоне температур при относительно низких давлениях.

Пемза. Пемза может образовываться в результате эксплозивного эффузивного и экструзивного процессов, которые, однако, скорей определяют условия залегания пород, но не сам механизм пемзообразования. Пемзообразование всегда связано с гидратацией относительно пластичного стеклоподобного расплава. В результате насыщения расплава парами воды при  $P_{H_2O} > P_{общ}$  происходит вспучивание стекла или пемзообразование.

Если этот процесс протекает в жерле вулканического аппарата, то последующий взрыв приводит к дроблению пемзовидного стекла, слагающего пробку или некк. При взрыве образуются частицы размером от 0,1 до 100 мм и более. Куски выбрасываются в атмосферу и отлагаются впоследствии в виде потоков и покровов. Как только, что было отмечено выше, пемзы эффузивного и экструзивного генезиса возникают при гидратации стеклоподобного расплава, связанного с телами соответствующего генезиса.

Туф. Образование туфа – полигенный процесс. Обломки вулканических пород образуются при взрыве в жерле вулкана и после паде-

ния на поверхность земли образуют залежи песка, лапиллей и глыб. Как было показано выше обломки могут быть представлены кристаллами, стеклом, вулканической породой.

Преобразование рыхлых обломков в плотный туф может протекать непосредственно после отложения под влиянием тепла, аккумулярованного внутри залежи, или вследствие гидратации и разложения стекла обломков. В первом случае образуются сваренные туфы, во втором – туфы с цементом литификации или гидротермального изменения.

Липарит. Липарит широко используется в виде щебня, бутового камня, а также как кислотоупорный материал для изготовления футеровки емкостей, используемых в химической промышленности.

Эта порода образуется при кристаллизации вязких стеклоподобных расплавов.

С вулканизмом также связаны продукты изменения перечисленных выше пород: цеолититы, монтмориллонитовые глины, каолины, алунит, вторичный кварцит. Эти образования широко используются в различных отраслях современной промышленности.

## ЛИТЕРАТУРА

- Анфилогов В.Н., Глюк Д.С., Труфанов Л.Г. Фазовые отношения при взаимодействии с фторидом натрия при давлении паров  $H_2O$  1000 кг/см<sup>2</sup>. - Геохимия, 1973, № 1.
- Башарина Л.А. Экзгляции побочных кратеров Ключевского вулкана на различных стадиях остывания лавы. В кн. "Вулканизм Камчатки и некоторых других районов СССР". "Наука", 1963.
- Башарина Л.А., Мархинин Е. К. Вулканические газы как производные летучих мантийной магмы. В кн. "Вулканизм и глубины Земли", "Наука", 1971.
- Белов Н.В., Кашеев Г.Н., Скорообогатова В.И., Троицкая Л.Н. Физико-химические свойства вулканических стекол Зап. Забайкалья. В сб. "Физико-химический анализ". Новосибирск, 1963. ✓
- Белянкин Д.С., Иванов В. П. Термооптический анализ вулканического стекла из Аджаристана. - Труды петрогр. ин-та АН СССР, 1934, вып. 6.
- Белянкин Д.С., Петров В.П. О кристобалите и об условиях кристаллизации его в некоторых породах Закавказья. - Труды минер. музея АН СССР, 1949, вып. 1.
- Бертенев Г.М. Структура стекла. - Докл. АН СССР, 1951, т. 76, № 227. ✓
- Бонштедт-Куплетская Э.М. Определение удельного веса минералов в тяжелых жидкостях. М.-Л., Изд-во АН СССР, 1939.
- Боуэн Н.Я. Эволюция изверженных пород, ОНТИ, 1936.
- Бриджмен П. Физика высоких давлений. ОНТИ НКТП СССР. М.-Л., 1935.
- Варужанян А.А. Исследование вязкости кислых водосодержащих вулканических стекол в интервале температур размягчения под давлением водяного пара. - В сб. "Закономерности формирования и размещения месторождений вулканического стекла". "Наука", 1969.
- Воларович М.П., Леонтьева А.А. Исследование вязкости обсидианов в связи с вопросом генезиса пемзы. - Докл. АН СССР, 1937, т. 17, № 8.
- Воларович М.П., Челурич В.П. Опыты по нагреванию обсидиана под давлением в связи с вопросом генезиса пемзы. - Зап. Всерос. минер. об-ва, серия 2, 1944, ч. 73, № 1.
- Воловикова И.М. Сферолитовые образования в верхнепалеозойских эффузивных породах Чаткальского хребта. - Труды Ин-та геол. наук, 1955, вып. 159.
- Вольнец О.Н. Плагноклазы с промежуточной оптикой в кислых четвертичных лавах Камчатки и их генезис. В сб. "Вулканизм и глубины Земли". М., 1971.
- Волянюк Н.Я. Вулканические стекла Мухор-Талы и связанные с ними шаровые образования. "Наука", 1972.
- Вукалович М.П. Термодинамические свойства воды и водяного пара. Машгиз, М., 1967.
- Геншафт Ю.С., Наседкин В.В., Рябинин Ю.Н., Петров В.П. Кристаллизация базальта при давлении 25 кбар и температурах от 800 до 1300°. - Сов. геол., 1965, вып. 8.
- Геншафт Ю.С., Наседкин В.В., Рябинин Ю.Н., Петров В.П. Поведение щелочного базальта при участии воды в условиях высоких давлений и температур. - Изв. АН СССР, серия геол., 1967, № 6. ✓

- Генштафт Ю.С., Наседкин В.В., Рябинин Ю.Н., Петров В.П. Возможные пути эволюции глубинного вещества Земли. – Физика Земли, 1967, № 9.
- Генштафт Ю.С., Наседкин В.В., Рябинин Ю.Н., Петров В.П. Превращения меймечита при высоких давлениях и температурах. Изв. АН СССР, серия геол., 1968, № 12.
- Генштафт Ю.С., Наседкин В.В., Рябинин Ю.Н. Эклогитизация щелочного базальта при высоких давлениях и температурах. В сб. "Экспериментальные исследования минералообразования в сухих окисных и силикатных системах". "Наука", 1972.
- Глюк Д.С. Экспериментальные исследования взаимодействия кислых силикатных расплавов с фторидами в присутствии воды. – В кн. "IX Всес. совещ. по эксперим. и технической минералогии и петрографии" (тезисы докладов), 1973.
- Горбатый Ю.Е., Эпельбаум М.Б., Бондаренко Г.В. Инфракрасные спектры воды в околокритической области. В сб. "Труды VIII совещ. по эксперим. и технической минералогии и петрографии". "Наука", 1971.
- Горшков Г.С. О связи вулканических и сейсмических явлений при извержении вулкана Безьянный (1955–1956 гг.) – Булл. Вулканологической станции АН СССР, 1951, № 31.
- Горшков А.П. Глубинное строение вулкана Малый Семьячик на Камчатке по гравиметрическим данным. – Геология и геофизика, 1973, № 4.
- Грушкин Г.Г., Алабаев П.Х. Месторождение обсидиана Ташкескен. – Изв. АН Тадж. ССР, отдел геол.-хим. и техн. наук, 1963, № 2.
- Гуцов И., Константинов И., Каишев Р. К термодинамике кристаллизации стеклообразующих расплавов. В сб. "Стеклообразное состояние". "Наука", 1969.
- Деменецкая Р.М. Кора и мантия Земли. "Недра", 1967.
- Жуков А.В., Байвель И.Я., Солоненко И.С. Вспученный перлит. Киев, 1960.
- Заварицкий А.Н. Некоторые черты новейшего вулканизма Армении. – Изв. АН СССР, серия геол., 1945, № 1.
- Заварицкий А.Н., Игнимбреты Армении. – Изв. АН СССР, серия геол., 1947, № 3.
- Заварицкий А.Н. Изверженные породы. Изд-во АН СССР, 1955.
- Заварицкий А.Н., Соболев В.С. Физико-химические основы петрографии изверженных горных пород. М., 1961.
- Залесский Б.В., Петров В.П. Арктическое месторождение туфовых лав. – Труды Петрогр. ин-та АН СССР. М., 1931, вып. 1.
- Иванов И.П. О природе "альбитизирующих" растворов. В сб. "Экспериментальные исследования в области глубинных процессов". Изд-во АН СССР, 1962.
- Иванов Р. К вопросу о химико-минералогической классификации главных изверженных горных пород. – Научные сообщ. Карпато-Балканской геол. ассоц., Бухарест, 1963, т. 5.
- Кадик А.А., Хитаров Н.И. Условия термодинамического равновесия силикатный расплав – вода. – Геохимия, 1963, № 10.
- Кадик А.А., Хитаров Н.И. Термодинамические условия плавления силикатов при высоких давлениях воды. – Геохимия, 1969, № 5.
- Кадик А.А., Лебедев Е.Б., Хитаров Н.И. Вода в магматических расплавах. "Наука", 1971.
- Кадик А.А., Луканин О.А. Поведение воды и углекислоты в магматических растворах, определяемое их растворимостью. – Геохимия, 1973, № 2.
- Кашкай М.А. О сферических образованиях в породах, минералах и рудах. В сб. "Проблемы магмы и генезиса изверженных пород". Изд-во АН СССР, 1963.

- Кашкай М.А., Мамедов А.И. Перлиты, обсидианы, пехштейны и их минерало-петрографические и физико-химические особенности. Баку, 1961.
- Карапетян С.Г. Особенности строения и состава новейших липаритовых вулканов Армянской ССР. Изд-во АН СССР, Ереван, 1972.
- Коваленко В.И., Кузьмин М.И., Антипин В.С., Петров Л.Л. Топазсо-держажий кварцевый кератофир (онгонит) – новая разновидность субвулканических жильных магматических пород. – Докл. АН СССР, 1971, т. 199, № 2.
- Коваленко В.И., Кузьмин М.И., Черная Л.И. О повышенных концентрациях о в кислых стеклах из Монгольской Народной Республики. В сб. "Ежегодник – 1970 г. Ин-т геол. СО АН СССР". Иркутск, 1971.
- Кусков О.Л., Пугин В.А., Хитаров Н.И. Исследование равновесных превращений в системе  $MgO - SiO_2 - H_2O$  при высоких давлениях и температурах по термодинамическим данным. – Геохимия, 1970, № 12.
- Лебедев П.И. Вулкан Алагез и его лавы. В кн. "Алагез потухший вулкан Армянского нагорья". Л., 1931.
- Лебедев А.А. Труды Гос. оптич. ин-та. 1936, вып. 2, № 10.
- Лебедев А.А. Строение стекол по данным рентгеноструктурного анализа и исследование оптических свойств. – Изв. АН СССР, серия физ., 1940, вып. 4, № 584.
- Левинсон-Лессинг Ф.Ю. Петрография. 3-е. Л.–М., 1935.
- Левинсон-Лессинг Ф.Ю. Петрография. Изд. 5-е. Л.–М., 1940.
- Лебединский В.И., Мо Кэ-Минь. О явлении ликвидации в лавах Калганского комплекса (КНР). – Изв. АН СССР, серия геол., 1958, № 12.
- Леонова Л.Л., Удальцова Н.Х. U, Th, Li, Rb и Cs в вулканических породах Курильских островов и Камчатки. – Геохимия, 1970, № 5.
- Малеев Е.Ф. Типы месторождений кислых вулканических стекол и приуроченность их к этапам вулканизма. – В кн. "Закономерности формирования и размещения месторождений вулканического стекла" "Наука", 1969.
- Мархинин Е.К. Кварцево-оливиновый дацит с острова Кунашир. – Бюлл. вулканол. ст. АН СССР, 1957, № 26.
- Мархинин Е.К., Борисов О.Г., Мархинина С.Н. Опыт определения приближенного химического состава вулканических пород Камчатки и Курильских о-вов по показателю преломления их искусственных стекол. – Бюлл. вулканол. ст., 1960, № 30.
- Мархинин Е.К., Токарев П.И. и др. Извержение вулкана Безымянного весной 1961 г. – Бюлл. вулканол. ст. Изд-во АН СССР, 1963, № 34.
- Маррель С. Глобальная тектоника, механические свойства горных пород и механизм вулканических интрузий. В кн. "Механизм интрузий магмы". "Мир", 1972.
- Марфуин А.С. Полевые шпаты – фазовые взаимоотношения, оптические свойства, геологическое распределение. Труды ИГЕМ, 1962, вып. 78.
- Матиас В.В., Наседкин В.В., Петрова Н.В., Михайлова Н.С. О характере воды и гидроксила в кислых водосодержащих стеклах Вост. Сибири. В сб. "Продукты вулканизма как полезное ископаемое", 1974.
- Меняйлов И.А. Фтор в вулканическом процессе. – В сб. "Вулканизм, гидротермы и глубины Земли". Петр.-Камч., 1969, а.
- Меняйлов И.А. Фумарольные газы пирокластических потоков вулканов Безымянного и Катмаи. В сб. "Вулканизм и извержения.", М., 1969, б.
- Наседкин В.В. Водосодержащие вулканические стекла кислого состава, их генезис и изменения. – Труды ИГЕМ АН СССР, 1963, вып. 98.
- Наседкин В.В. Обсидиан как поделочный камень. В сб. "Драгоценные и поделочные камни". "Наука", 1973.

- Наседкин В.В. Водосодержащие вулканические стекла – сырье для производства вспученного перлита. В сб. "Неметаллические полезные ископаемые". М., 1973, т. 3.
- Наседкин В.В., Геншафт Ю.С. Кристаллизация в системе кислое вулканическое стекло – вода при высоких давлениях и температурах. – Труды VIII совещ. по эксперим. и технической минералогии и петрографии". "Наука", 1971.
- Наседкин В.В., Геншафт Ю.С. Петрологическое значение экспериментов по плавлению горных пород ультраосновного и основного составов при высоких давлениях и температурах. В кн. "Петрология и металлогения базитов". "Наука", 1973.
- Наседкин В.В., Зиборова Т.А. Минералогия тридимитовых пород района Артени, Армения, и значения тридимита в эффузивных минеральных парагенезисах. – Изв. АН СССР, серия геол., 1968, № 1.
- Наседкин В.В., Козырих Н.А. Гидротермальное изменение обсидиана в экспериментальных условиях. – Труды VIII совещ. по эксперим. и технической минералогии и петрографии". "Наука", 1971.
- Наседкин В.В., Короткова О.Н., Санина Е.А., Геншафт Ю.С. Исследование строения и физико-химических свойств стеклообразных пород. В сб. "Закономерности формирования и размещения месторождений вулканического стекла". "Наука", 1969.
- Наседкин В.В., Марков В.К., Рябинин Ю.Н. Экспериментальное исследование минералообразования применительно к формированию неметаллических полезных ископаемых гипербазитовой формации. В сб. "Полезные ископаемые, связанные с гипербазитами". "Наука", 1973.
- Наседкин В.В., Наседкина В.Х. Исследование искусственного и природного морденита. В сб. "Водосодержащие вулканические стекла и цеолиты". "Наука", 1967.
- Наседкин В.В., Панеш В.И. Гидроксил и вода в некоторых разновидностях природных и искусственных силикатных стекол. В сб. "Водные вулканические стекла и поствулканические минералы". "Наука", 1967.
- Наседкин В.В., Панеш В.И., Рудницкая Е.С. Типы воды в природных и искусственных стеклах различного состава. – Труды VII совещ. по эксперим. и технической минералогии и петрографии. "Наука", 1966.
- Наседкин В.В., Петров В.П. Экспериментальное получение перлитовой структуры. – Докл. АН СССР, 1962, т. 146, № 2.
- Наседкин В.В., Фролова К.Е. О структуре обсидиана под электронным микроскопом, Изд-во, 1974.
- Наседкин В.В., Салтыковский А.Я., Геншафт Ю.С. Особенности эволюции силикатного вещества в зависимости от состава, давления и температуры (по данным эксперимента при высоких P и T). – В сб. "Вулканизм и глубины Земли". "Наука", 1971.
- Наседкин В.В., Явич И.Н. Фазовая неоднородность вулканического стекла кислого состава и ее влияние на качество вспученного перлита. В сб. "Труды шестого совещания по эксперим. и технической минералогии и петрографии". АН СССР, 1962.
- Набоко С.И. Вулканические эксгальции и продукты их реакции. "Наука", 1959.
- Новгородов П.Г. Плавление гранита в смеси  $H_2O + CO_2$  при давлениях 1–3 кбар. В кн. "IX Всес. совещ. по эксперим. и технической минералогии и петрографии". Иркутск, 1973.
- Орлова Г.П. О растворимости воды в альбитовом расплаве под давлением. В сб. "Труды шестого совещания по эксперим. и технической минералогии и петрографии". Изд-во АН СССР, 1962.

- Островский И.А., Мишина Г.П., Повилайтис В.М. Р-Т проекция системы кремнезем - вода. - Докл. АН СССР, 1959, т. 126, № 3.
- Островский И.А. Исследование по минералообразованию в некоторых силикатных расплавах под давлением водяного пара и водорода. - Труды Ин-та геол. рудн. мест., петрографии, минералогии и геохимии АН СССР, 1956, вып. 1.
- Островский И.А., Орлова Г.П. Об экспериментальных исследованиях при высоких давлениях. - Изв. АН СССР, серия геол., 1968, № 4.
- Островский И.А., Орлова Г.П., Рудницкая Е.С. О стехиометрии при растворении воды в щелочно-алюмосиликатных расплавах. - Докл. АН СССР, 1964, т. 157, № 6.
- Петров В.П. Игнимбриды и туфовые лавы, еще раз о природе арктик - туфа. - Труды лабор. вулканол. Изд-во АН СССР, 1957, вып. 14.
- Петров В.П. Петрографический облик игнимбридов и туфовых лав и их место среди горных пород промежуточных между туфом и лавой. - Труды лабор. вулканол. Изд-во АН СССР, 1961.
- Петров В.П. Вулканическое стекло и цеолитообразование. В сб. "Водосодержащие вулканические стекла и цеолиты", Наука, 1967. ✓
- Петров В.П. Магма и генезис магматических пород. "Недра", 1972.
- Петров В.П. Закономерности формирования и размещения вулканических стекол и близких к ним пород на территории СССР и за рубежом. В кн. "Закономерности формирования и размещения месторождений вулканического стекла". "Наука", 1969.
- Петров В.П., Наседкин В.В. Перлит и другие кислые природные вулканические стекла как горные породы и промышленное сырье. - Труды ИГЕМ АН СССР, 1961, вып. 48.
- Порай-Кошиц Е.А., Уоррен Б.Е. Новые возможности и задачи прямых структурных методов изучения стеклообразных веществ. В сб. "Стеклообразное состояние". "Наука", 1971.
- Рингвуд А.Э. Состав и эволюция верхней мантии. В сб. "Земная кора и верхняя мантия". "Мир", 1972.
- Розенбуш Г. Описательная петрография. ОНТИ. М.-Л., 1934.
- Рябинин Ю.Н., Марков В.К., Петров В.П., Делицин И.С. Превращения природного санидина при высоких давлениях и температурах. - Изв. АН СССР, серия геол., 1968, № 6.
- Рябчиков И.Д. Минеральные равновесия в системе гранит - хлориды - вода и их петрогенетическое значение. В кн. "IX Всес. совещ. по эксперим. и технической минералогии и петрографии. (Тезисы докладов)". Иркутск. 1973.
- Соболев В.С., Вагтанова Н.С., Горбачевская О.Н. Петрография неогеновых вулканических пород Ужгород-Хустского хребта. - Труды Львовск. геол. общ-ва, серия петр., 1947, вып. 1.
- Соболев В.С. Костюк В.П. К геологии неогеновых вулканических пород Закарпатья. - Труды лабор. вулканол. АН СССР, 1958, вып. 13.
- Соболев В.С., Добрецов Н.Л., Соболев Н.В. Классификация ксенолитов и типы верхней мантии. - Геол. и геофиз., 1972, № 12
- Соловьев С.П. Химизм магматических горных пород и некоторые вопросы петрохимии. "Наука", 1970.
- Соловьев Н.С. Рубиций в вулканических породах западной части Урулугуйской зоны (Вост. Забайкалья). - Геохимия, 1970, № 1.
- Тарарин И.А. Минеральные фации гранитоидов малой и средней глубинности Дальнего Востока. "Наука", 1971.
- Тарасов В.В. К теории низкотемпературной теплоемкости линейных макромолекул. - Докл. АН СССР, 1945, т. 46, № 122.

- Тимофеева Н.М. Влияние предварительной термической обработки на вспучиваемость некоторых разновидностей перлитовых пород. В сб. "Закономер. формирования и размещ. месторожд. вулканического стекла". "Наука", 1969.
- Уббеллоде А. Плавление и кристаллическая структура. "Мир", 1969.
- Фаворская М.А. (ред.). Сб.: "Петрогенетические критерии ликвации в кислых лавах". Труды ИГЕМ АН СССР, 1963, вып. 90.
- Файф У. Несколько мыслей о гранитных магмах. - Механизм интрузий магмы. "Мир", 1972.
- Филипович В.Н., Дмитриев Д.Д. Статистическая модель ликвации трехкомпонентных стекол. В сб. "Стеклообразное состояние". "Наука", 1971.
- Финько В.И. К выводу о распространении редких и редземельных элементов и минералов в эффузивных породах. - Изв. АН СССР, серия геол., 1964, № 11.
- Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. М.-Л., Изд-во АН СССР, 1959.
- Хитаров Н.И., Малинин С.Д. О равновесных фазовых отношениях в системе  $H_2O - CO_2$  - Геохимия, 1958, № 7.
- Хитаров Н.И., Нагапетян Л.Б., Лебедев Е.В. Особенности кристаллизации кислых расплавов (экспериментальное исследование). - Геохимия, 1969, № 3.
- Хоран К., Уэдс С. Тепловой поток в вулканических областях. В сб. "Земная кора и верхняя мантия". "Мир", 1972.
- Шатков Г.А., Гушин Е.Н. О высоких содержаниях цезия в кислых вулканических стеклах. - Геохимия, 1969, № 12.
- Шишаков Н. А. Вопросы структуры силикатных стекол. Изд-во АН СССР, 1954.
- Штейнберг Д.С. О химической классификации эффузивных горных пород. - Труды Ин-та геол., 1964, вып. 72.
- Шубников А.В. Об особенностях кристаллизации дифениламина. - Кристаллография, 1956, т. 1, вып. 3.
- Шубников А. В. Ритмический рост сферолитов трифенилметана. - Кристаллография, 1958, т. 3, вып. 4.
- Эйтель В. Физическая химия силикатов. ОНТИ. Л., 1936.
- Эрлих Э.Н., Мелекесцев И.В. Четвертичный вулканизм западной части Тихоокеанского кольца. В сб. "Кислый вулканизм". Новосибирск, 1973.
- Юхневич Г.В. Успехи в применении ИК-спектроскопии для характеристики ОН связей. - Успехи химии, 1963, т. 32, вып. 11.
- Янев Й. Риолитовы сферолоиды от олигоценския вулкан Студен Кладенец в Източните Родопи. Изв. на Геол. институт, серия геохимия, минералогия и петрография, кн. XIX, 1970.
- Alexiev V. Clinoptilolite des Rhodopes du Nord-Est. - Доклады Болгарской Академии наук. 1968. Т.21, N 10.
- Anwer Y.M. A clinopyroxene from the granophyre of Meall Deagr. Skye. - Geol. Mag., 1955, v. 92, N 5.
- Ault W.U., Eaton J.P., Richter D.H. Lava temperatures in the 1959 Kilauea eruption and cooling lake. - Bull. Geol. Soc. Am., 1961, v. 72, N 791-794.
- Aumeto F. Stability, lattice parameters and thermal expansion of  $\beta$ -cristobalite. - Amer. miner., 1966, v. 51, N 7-8.
- Bailey D.K., MacDonald R. Alkali-feldspar fractionation trends and derivation of peralkaline liquids. - Amer. Jour. Sci., 1969, v. 267, N 2.
- Bell P., Roseboom E. Melting relationships of jadeite and albite to 45 kbs with comments on melting diagrams of binary systems at high pressures. - Mineral. Soc. Amer. Spec. Pap., 1969, v. 2, N 151-161.

- Boettcher A.L. The system  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  at high pressures and temperatures. - *Journ. Petrology*, 1970.
- Boettcher A.L., Wyllie P.J. Melting of granite with excess water to 30 kbs pressure. - *J. Geol.*, 1968, v. 75, N 2.
- Boettcher A.L., Wyllie P.J. Phase relationships in the system  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$  to 35 kbs pressure. - *Amer. J. Sci.*, 1968.
- Boettcher A.L., Wyllie P.J. Phase relationships in the system  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$  to 35 kbs pressure. - *Amer. Journ. of Sci.*, 1969, v. 267, N 8.
- Boulois E.N., Kreidl N.I. Water in glass: a review. - *J. Can. Ceram. Soc.*, 1972, v. 41, N 83-90.
- Boyd F., England J. Quartz-coesite transition. - *Carnegie Inst., Washington*, 1959, N58.
- Boyd F.R., England J.R., Davis B.T. Effects of pressure on the melting and polymorphism of enstatite,  $\text{MgSiO}_3$ . - *Journal of Geophys. Res.*, 1964, v. 69, N 10.
- Bowen N.L., Tuttle O.F. The system  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{KAlSi}_3\text{O}_8 - \text{H}_2\text{O}$ . - *Journ. Geol.*, 1950, v. 58.
- Brown G.E., Fyfe W.S. Production of granitic melts during ultrametamorphism. - *Contr. Mineral. and Petrol.*, 1970, v. 28, N 4.
- Burnham W.C., Davis N.F. The role of  $\text{H}_2\text{O}$  in silicate melts. I. P-V-T relations in the system  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8-\text{H}_2\text{O}$  to 10 kbs and  $1000^\circ\text{C}$ . - *Amer. Journ. of Sci.*, 1971, v. 270, N 1.
- Carmichael I.S. The pyroxenes and olivines from some tertiary acid glasses. - *J. Petrol.*, 1960, v. 1, N 3.
- Carmichael J.S. The crystallization of feldspar in volcanic acid liquids. - *Quarterly Journ. of geol. Soc. of London*, 1963, v. 119, pt. 1, N 473.
- Carmichael J.S. The iron-titanium oxides of salic volcanic rocks and their associated ferromagnesian silicates. - *Contr. Mineral. and Petrol.*, 1967, v. 14, N 1.
- Cotton C.A. Volcanics as landscape forms. Christchurch, 1952.
- Cox K.G., Gass I.G., Mallick D.I. Peralkaline volcanic suite Aden and little Aden, South Arabia. - *Journ. of Petrol.*, 1970, v. 11, N 3.
- Dodge F.C., Ross D.C. Coexisting hornblendes and biotites from granitic rocks near the San Andreas fault, California. - *Journ. of Geology*, 1971, v. 79, N 2.
- Emeleus C.H., Dunham A.C., Thompson R.N. Iron-rich pigeonite from acid rocks in the tertiary igneous province of Scotland. - *Amer. Miner.*, 1971, v. 56, N 5-6.
- Ewart A. Petrology and Petrogenesis of the quaternary Pumice Ash in the Taupo Area, New Zealand. - *Journ. of Petrology*, 1963, v. 4, N 3.
- Flörke O.W. Langer Hydrothermal recrystallization and transformation of tridimite. - *Contr. Mineral. and Petrol.*, 1972, N 3.
- Friedman J., Smith R. The deuterium content of water in some volcanic glasses. - *Geochim. a. Cosmochim. Acta*, 1958, v. 15, N 3.
- Gass S.G., Harris P.G., Holdgate M.W. Pumice eruption in the area of the South Sandwich Islands. - *Geol. mag.* 1963, v. 100, N 4.
- Gibson I.L. The chemistry and petrogenesis of a suite of paterlites from the Ephiopien Rift. - *Journ. of Petr.*, 1972, v. 13, N 1.
- Goranson R.W. The solubility of water in granitic magmas. - *Amer. J. Sci.*, 1931, v. 22, N 5.
- Goranson R.W. Some notes of the melting of granite. - *Amer. J. Sci.*, 1932, v. 23.
- Green D.H., Lambert J.B. Experimental crystallization of anhydrous granite at high pressure and temperatures. - *J. Geophys. Res.*, 1965, v. 70, N 20.
- Green D., Ringwood A. The genesis of basaltic magmas. - *Contr. Mineral. Petrol.*, 1967, v. 15, N
- Green T.H., Ringwood A.E. Origin of the calcalkaline igneous suite, in petrology of the Upper Mantle, Dept. of Geophys. and Geochemistry, Australian National University, Publ., N 444.

- Griffith A.A. *Phil. Frans. Roy. Soc.*, 1920, v. A 221, N 163.
- Hagg G. *Chem. Phys.*, 1935, v. 3, p. 42.
- Hatherton T., Dickinson W.R. The relationship between andesitic volcanism and seismicity in Indonesia, the lesser Antilles and other Islands Arcs. - *Journ. of Geophys. Res.*, 1969, v. 74, N 22.
- Jagger T.A. Origin and development of craters. - *Geol. Soc. Am. Mem.*, 1947, v. 21.
- Jaeger J.C. The cooling of irregularly shaped igneous bodies. - *Amer. Journ. sci.*, 1961, v. 269, N 10.
- Jahns R.H., Burnham C.W. *Experimental studies of pegmatite genesis: I. A model for the derivation and crystallization of granite pegmatites.* - *Econ. Geol.*, 1969, v. 64, N 8.
- James R.S., Hamilton D.L. Phase relations in the system  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{KAlSi}_3\text{O}_8 - \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 - \text{SiO}_2$  at 1 kb water vapour pressure. - *Contr. Miner. and Petrol.*, 1969, v. 21, N 1.
- Johannsen A.A. *Descriptive Petrography of the Igneous Rocks*, 1932, v. II.
- Jones J.B., Segnit E.R. Genesis of crystalbite and tridimite at low temperatures. *J. Geol. Soc. Austral.*, 1972, v. 18, N 4.
- Keller W.D., Pichett E.E. Hydroxyl and water in perlite from Superior, Arizona. - *Amer. Sci.*, 1954, v. 252, N 2.
- Ken-ichiro A. Phenocrysts spineliferous titanomagnetites from trachyandesites, Iki Islands, Japan. - *Amer. min.*, 1966, v. 51, N 11-12.
- Kennedy G.C., Wasserburg G.J., Heard H.C., Newton R.C. The upper three-phase region in the system  $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ . - *Amer. Journ. Sci.*, 1962, v. 260.
- Kubota S., Berg E. Evidence for magma in the Katmai volcanic range. *Bull. volcan.*, 1967, v. 31.
- Lambert J.B., Robertson I.K., Wyllie P.J. Melting reactions in the system  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$  to 18.5 kbars. - *Amer. Journ. Sci.*, 1969, v. 267, N 5.
- Lindsley D.H. Melting relations of  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ : effect of pressures up to 40 kbs. - *Amer. mineral.*, 1966, v. 51, N 11-12.
- Liou J.C. Synthesis and stability relations of wairakite,  $\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . - *Contr. Mineral. and Petrol.*, 1970, v. 27, N 4.
- Lovering T.S. Theory of heat conduction applied to geological problems. - *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 1935, v. 46, N 1.
- Luth W.C. The system  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{SiO}_2$  and  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8 - \text{SiO}_2$  to 20 kb and relationship between  $\text{H}_2\text{O}$  content;  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  and  $P_{\text{total}}$  in granitic magmas. - *Am. Journ. Sci.*, 1969, v. 267, A.
- Luth W.C., Jahns R.H., Tuttle O. The granite system at pressure of 4 to 10 kb. - *J. Geophys. Res.*, 1964, v. 69.
- Luth W.C., Tuttle O.F. The alkali feldspar solvus in the system  $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ . - *Journ. of Sci.*, 1966, v. 51, N 9-10.
- Merrill R.B., Robertson L.K., Wyllie P.J. *Melting reactions in the system  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{KAlSi}_3\text{O}_8 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$  to 20 kbs compared with results for other feldspar - quartz -  $\text{H}_2\text{O}$  a rock- $\text{H}_2\text{O}$  system.* - *The Journal of Geology*, 1970, v. 78, N 5.
- Morse S.A. Alkali feldspars with water at 5 kb pressure. - *Journ. of Petrol.*, 1970, v. 11, N 2.
- Moulson A.T., Roberts T.P. Water in silica glass. - *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 1960, v. 59, N 9.
- Noble D.C., Haffty J., Hedge C.E. *Strontium and magnesium contents of some natural peralkaline Hedge silicic glasses and their petrogenetic significance.* - *Am. Journ. Sci.*, 1969, v. 267, N 5.
- Noble D.C., Hedge C.E. Distribution of rubidium between sodic sanidine and natural silicic liquid. - *Mineral. and Petrol.*, 1970, v. 29, N 3.

- Noble D.C., Koppunka M.K., Heffty J. Distribution of calcium between alkali feldspars and glass in some highly differentiated silicic volcanic rocks. - *Amer. miner.*, 1971, v. 56, N 11-12.
- Oppenlander G.C. Structure and properties of crystalline polymers. - *Science*, 1968, v. 159, N 3821.
- Pesty L. Investigation of obsidian samples on high-pressure and temperatures. "Acta geol. Acad. Sci. Hung.", 1970, v. 14, N 1-4.
- Piwiński A.J., Wyllie P.J. Experimental studies of igneous rocks series: felsic body suite from the Needle point pluton, Wallowa batholith, Oregon. - *The Journal of Geol.*, 1970, v. 71, N 1.
- Presnall D.C. The geometrical analysis of partial fusion. - *Amer. Journ. of Sci.*, 1969, v. 207, N 10.
- Ringwood A.E., Reid A.F., Wadsley A.D. High-pressure  $KAlSi_3O_8$  an aluminosilicate with sixfold coordination. - *Acta crystallographica*, 1967, v. 23, pt. 6.
- Ross C., Smith R. Water and other volatiles in volcanic glasses. - *Amer. Mineralog.*, 1955, v. 40, N 11-2.
- Ross C.S., Smith R.L. Ash-flow tuffs: their origine, geologii relations, and identifications. - *U. S. Geol. Surv. Prof. Pap.*, 1961, v. 366.
- Roy D.M., Roy R. Tridymite-cristobalite relation and stable solid solutions. - *Amer. Mineralogist*, 1964, v. 49, N 7/8.
- Salmeng H., Stoesser K. *Glastechn. Ber.*, 1930, h. 8, N 463.
- Sato M. X-ray study of tridymite (1). On tridymite M and tridymite  $S_n$ . - *Mineral. J.* 1964, v. 4, N 2-3.
- Sato M. X-ray study of tridymite (2). Structure of low tridymite, typ M. - *Mineral. J.*, 1964, v. 4, N 2-3.
- Seck H.A. Koexistierende Alkalifeldspaste und Plagioklase in System  $NaAlSi_3O_8 - KAlSi_3O_8 - CaAl_2Si_2O_8 - H_2O$  bei Temperaturen von 650°C bis 900°C. - *Neues Jahrb. Mineral. Abh.*, 1971.
- Seki V., Kennedy G. The Breakdown of potassium feldspar,  $KAlSi_3O_8$  at high pressures. - *Amer. miner.*, 1964, N 49.
- Shaw H.R. Obsidian- $H_2O$  viscosities at 1000 and 2000 bars in the temperature range 700 to 900°C. - *Journ. Geophys. Res.*, 1963, v. 68, N 22.
- Shaw H.R. The four-phase curve sanidine-quartz-liquid-das between 500 and 4000 bars. - *Amer. Min.*, 1963, v. 48, N 7-8.
- Schairer J.F. The alkali-feldspar join in the system  $NaAlSiO_4 - KAlSiO_4 - SiO_2$ . - *Journ. Geol.*, 1950, v. 58.
- Schairer J.F., Bowen N.L. The system  $Na_2O - Al_2O_3 - SiO_2$ . - *Amer. Journ. Sci.*, 1956, v. 254, N 3.
- Schairer J.F., Bowen N.L. Preliminary report on equilibrium-relations between feld-spathoids and silica. - *Am. Geophys. Univ. Trans.*, 16 th. Ann. Meeting, 1935, N 325.
- Schairer J.F., Bowen N.L. The system anorthite-leucite-silica. - *Bull. Soc. Geol. de Finlande*, 1947, v. 20.
- Shepherd E.S. The gases in rocks and some related problems. - *Amer. J. Sci.*, 1938, N 35-A.
- Scholz H. Der Einbau des Wassers in Glassem. Ur-Messungen nach Silikatglassem mit systematisch variierten Zusammensetzung und Deutung der OH-Banden in Silikatglassem. - *Glasstechnische Berichte*, 1959, N 32, Hf. 4.
- Scott R.B., Bachinski S.W., Nesbitt R.W., Scott M.R. Rate of Al-Si ordering in sanidines from on ignimbrite cooling anut. - *Amer. mineral.*, 1971, v. 56, N 7-8.
- Smitt R.L. Zones and zonal variations in welded ash flows. *W. 1960.*
- Stewart D.B. Four-phase curve in the system  $CaAl_2Si_2O_8 - SiO_2 - H_2O$  between 1 and 10 kilobars. - *Schweizerische mineralog. petrogr. Mitt.*, 1967, v. 47.

- Stewart D.B., Roseboom E.H. Lower temperature terminations of the three phase region plagioclase-alkali-feldspar-liquid. - *Journ. of Petrology*, 1962, v. 3, N 2.
- Tammann G. Der Glaszustand. Leipzig, 1933.
- Tanida K. A study on salic effusive rocks. - *Sci. Repts. Tohoku Univ. Ser. 3*, 1961, v. 7, N 1.
- Thompson R.N., Mackenzie W.S. Feldspar-liquid equilibria in peralkaline acid liquids: an experimental study. - *Amer. Journ. of Sci.*, 1967, v. 265, N 8.
- Trichet J. Contributions a l'étude de l'alteration experimentale des versus volcaniques, 4, Orleer, 1970.
- Truesdell A.H. Ion-exchange constants of natural glasses by the electrode method. *Amer. Min.*, 1966, v. 51, N 1-2.
- Tuttle O.T., Bowen N.L. Origin of granite in light of experimental studies in the system  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ . - *Geol. Soc. Amer. Mem.*, 1958, v. 74, N 153.
- Tuttle O., England J. Preliminary report on the system.  $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ . - *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 1955, v. 66.
- Tyrrrel G.W. Geology of Arran. - *Mem. Geol. Surv. Scotland*. L. 1928. Uffen R., Jessop A. The stress release hypothesis of magma formation. - *Bull. Volcanologique*, 1963, v. XXVI.
- Warren B.E. *J. Am. Cer. Soc.*, 1936, v. 19, N 202.
- Warren B.E. *A. Appl. Phys.*, 1937, v. 8, N 645.
- Wenk E., Schwander H., Wetzel R. On a zoned ternary feldspar from Domadalshraum, Iceland. - *Schweiz. miner. und petrogr. Mitt.*, 1972, v. 52, N 2.
- Wibe R. Relations between coexisting basaltic and granitic magmas in composite dike. - *Amer. J. Sci.*, 1972, v. 273, N 2.
- Winkler H., Lindemann W. The system  $\text{Qz - Or - An - H}_2\text{O}$  within the grentic system  $\text{Qz - Or - Ab - An - H}_2\text{O}$  appliation to granitic magma formation. - *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.*, 1972, v. 2, N 49-61.
- Wyllie P.J. Role of water in magma generation and initiation of diapiric uprise in the mantle. - *Journ. of. Geophys. Res.*, v. 76, N 5.
- Wyllie P.J. Experimental limits for melting in the earth's crust and upper mantle. - *Struct. and Phys. Propert. Earth's Crust*, 1972, N 3.
- Wyllie P.J. Experimental limits for melting in the Earth's crust and upper mantle - *Struct. and Phys. Propert. Earth's Crust*. Wash., 1971.
- Yagi K. Experimental study on pumice and obsidian. - *Bull. volcan.*, 1966, v. 29.
- Yoder H.S. Change of melting point of diopside with pressure. - *Journ. of geol.*, 1952, v. 60, N 4.
- Yoder H.S. The system diopside-anortite-water. - *Year Book*, 1954, v. 53.
- Yoder H.S. Contemporaneous basaltic and rhyolitic magmas. - *Amer. Mineralogists*, 1973, v. 58, N 3-4.
- Yoder H.S., Stewart D.B., Smith J.R. Ternary feldspars. - *Carnegie Inst. Washington, Yr. Book*, N 55 (56), 190 (206), 1956 (1957).
- Zachariassen W.H. *A J. Am. Chem. Soc.*, 1932, v. 54.
- Zies E.G. Chemical analysis of two pantellerites. - *Journ. of Petr.*, 1960, v. I, N 3.

# ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ . . . . .	3
Глава I. ПЕТРОГРАФИЯ КИСЛЫХ ВУЛКАНИТОВ . . . . .	4
Методы изучения вещественного состава . . . . .	4
Химический состав . . . . .	5
Структурно-текстурные разновидности вулканогенных пород	16
Фазовый состав . . . . .	36
Глава II. УСЛОВИЯ ЗАЛЕГАНИЯ ЛИПАРИТОВ И ИХ ТУФОВ . . . . .	97
Морфология тел . . . . .	97
Зональность вулканических тел . . . . .	106
Глава III. ВОЗНИКНОВЕНИЕ КИСЛЫХ МАГМ И ТИПЫ МАГМАТИЧЕСКОГО ОЧАГА . . . . .	116
Основные способы магмообразования . . . . .	116
Типы магматических очагов . . . . .	125
Глава IV. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РАБОТЫ . . . . .	130
Типы систем силикат, силикат - летучий . . . . .	130
Глава V. МИНЕРАЛЬНЫЕ АССОЦИАЦИИ ВКРАПЛЕННИКОВ И УСЛОВИЯ ИХ ОБРАЗОВАНИЯ . . . . .	168
Вкрапленники и ксенокристаллы . . . . .	168
Взаимоотношения между вкрапленниками и основной массой	171
Условия кристаллизации . . . . .	171
Минеральные ассоциации . . . . .	176
Последовательность кристаллизации . . . . .	178
Глава VI. ОХЛАЖДЕНИЕ ВУЛКАНИЧЕСКИХ ТЕЛ И ОСОБЕННОСТИ ДИФФЕРЕНЦИАЦИИ В ПОВЕРХНОСТНЫХ УСЛОВИЯХ	180
Распределение температур . . . . .	180
Вязкость . . . . .	181
Давление . . . . .	183
Переохлаждение расплава и образование стекла . . . . .	185
Кристаллизация переохлажденного расплава . . . . .	186
Кристаллизация в пустотах . . . . .	188
Минеральные ассоциации . . . . .	189
Глава VII. ГИДРАТАЦИЯ ВУЛКАНИЧЕСКОГО СТЕКЛА . . . . .	192
Гидратация и пемзообразование . . . . .	192
Вторичное изменение вулканических пород и гидратация стекла . . . . .	193
Глава VIII. ПРОДУКТЫ ВУЛКАНИЗМА КАК ПОЛЕЗНОЕ ИСКОПАЕМОЕ	195
ЛИТЕРАТУРА . . . . .	197

*Василий Викторович Наседкин*

**ПЕТРОГЕНЕЗИС КИСЛЫХ ВУЛКАНИТОВ**

Утверждено к печати  
Институтом геологии рудных месторождений,  
петрографии, минералогии и геохимии

Редактор издательства Т.Б. Гришина  
Художественный редактор С.А. Литвак  
Технические редакторы Е.К. Полукарова,  
Г.П. Каренина

Подписано к печати 8/1 - 75 г. Т - 02104.  
Усл.печ.л. 13. Уч.-изд.л. 14.  
Формат 60x90 1/16. Бумага офсетная № 1.  
Тираж 1000 экз. Тип. зак. 154.  
Цена 1 р. 40 к.

Книга издана офсетным способом

Издательство "Наука",  
103717 ГСП, Москва, К-62, Подсосенский пер., 21  
1-я типография издательства "Наука",  
199034, Ленинград, В-34, 9-я линия, 12

две модификации тридимита: высокотемпературная модификация S-тридимита и низкотемпературная модификация M-тридимита. Изученная нами разновидность обладает признаками как S-, так и M-модификации тридимита и может быть отнесена к MS-модификации.

Для тридимита Артени характерен дублет 4,11 и 4,33 Å. Если отражение 4,11 начинает уменьшаться и приближается к 4,00, то это свидетельствует о появлении структурных мотивов кристобалита. Увеличение величины  $d$  от 4,33 до 4,40 и более свидетельствует об увеличении параметра  $c$  и о неупорядоченной структуре тридимита, но за счет появления пакетов неупорядоченной модификации тридимита.

Нами были также изучены тридимиты, взятые из различных участков в разрезе потока (табл. 22). Из этой таблицы следует, что в центральной части потока залегают более упорядоченные разновидности тридимита, нежели в краевой.

Исследование образцов тридимита из других районов показало, что преобладающим является тридимит, в структуре которого имеются элементы структуры кристобалита.  $N_g$  колеблется от 1,480 до 1,478;  $N_p$  от 1,468 до 1,477. Характерно, что температура полиморфного превращения также непостоянна и при наличии элементов структуры кристобалита сдвигается в сторону более высоких температур.

Кристобалит и тридимит нами были получены экспериментально при давлении 1000 атм и температуре 780° за 9 суток. Кристаллики тридимита и кристобалита покрывают стенки пустот вместе с опаловидным веществом (фиг. 36). Размер кристаллов 0,01–0,08 мм. Кристобалит почти изотропен.  $N_g = 1,489 \pm 0,002$ . Тридимит имеет отчетливое двупреломление. Вместе с тридимитом и кристобалитом в образце присутствует кварц. Характерно, что все минералы группы  $SiO_2$  погружены в бесцветное гелевидное вещество с показателем преломления порядка 1,490. В условиях эксперимента имела место кристаллизация тридимита и кристобалита в области стабильности кварца.

Кварц в пустотах присутствует довольно часто. Обычно это мелкие кристаллики размером до 0,01 мм. Иногда они в виде корочки покрывают стенки пустот. Кварц может образовывать псевдоморфозы по тридимиту и кристобалиту (Наседкин, 1963). В некоторых образцах он ассоциирует с кристобалитом и тридимитом.

Полевые шпаты. Полевые шпаты представлены щелочными разновидностями (обычно кали-натровые, реже калиевые разновидности). Встречаются хорошо ограниченные призматические кристаллы (0,01–0,1 мм), зерна неправильной формы (0,01–0,05 мм), кристаллы волокнистого и игловидного габитуса (фиг. 38).  $N_g = 1,529$ – $1,532$ ;  $N_p = 1,523$ – $1,525$ . Судя по рентгеновским и оптическим свойствам полевой шпат пустот имеет более калиевый состав, нежели полевой шпат основной массы (табл. 23). Присутствие в пустотах полевого шпата микропертитового строения свидетельствует