

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ  
ПЕТРОЛОГИЯ  
И МИНЕРАЛОГИЯ

1 2  
352+549  
Э 41

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ПЕТРОЛОГИЯ И МИНЕРАЛОГИЯ

ТРУДЫ ГЕОФИЗИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ  
ИНСТИТУТА КАРНЕГИ В ВАШИНГТОНЕ

вып. 63—65 (1963—1966 гг.)

46



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НЕДРА»  
МОСКВА, 1971



**Экспериментальная петрология и минералогия.** Труды Геофизической лаборатории Института Карнеги, вып. 63—65 (1963—1966 гг.). Перевод с английского. Изд-во «Недра», 1971, стр. 328.

Годовые выпуски представляют собой сборники статей, сгруппированных по тематическим разделам. Статьи отражают наиболее актуальные проблемы развития петрологических, геохимических и других областей знания. Авторами статей являются многие известные ученые США и других стран.

Таблиц 17, рисунков 198, библиография — 342 названия.

Перевод *К. И. Шмуловича, Ю. В. Алехина, В. И. Фонарева,*  
под редакцией *И. П. Иванова*

## ОТ РЕДАКТОРА

Выход в свет сборника «Экспериментальная петрология и минералогия, выпуск 62» (1969) положил начало систематическим переводам на русский язык трудов Геофизической лаборатории Института Карнеги (Вашингтон), где на базе экспериментальных данных обсуждаются фундаментальные физико-химические проблемы минералогии, петрологии и геохимии. Авторами статей в них являются известные ученые США и других стран. Настоящий сборник, охватывающий выпуски 63, 64 и 65, является продолжением этих переводов. В него вошли статьи по фазовым равновесиям в системах с породообразующими силикатами для широкого диапазона температур и давлений (от области субсолидуса до области ликвидуса), в которых обсуждаются проблемы происхождения гидротермальных образований, базальтовых магм, спилитов, эклогитов, пород верхней мантии и др. Значительное место отведено статьям по изучению рудных систем в связи с выяснением генезиса рудных (сульфидных) месторождений. Нет необходимости доказывать, насколько важны подобные сборники для петрологов и геохимиков.

В связи с ограниченным объемом сборника из выпусков 63, 64 и 65 при переводе исключены такие разделы, как «Кристаллография», «Статистическая петрография», «Геохронология», «Структурная геология» и др.

В целях более удобного пользования материалом переводы выполнены не в хронологическом порядке, а по тематическому плану. Это позволило опустить промежуточные статьи по экспериментальному изучению ряда систем и ограничиться переводом итоговых статей, которые включают материал первых.

**СОКРАЩЕНИЯ, ПРИНЯТЫЕ В РАЗДЕЛЕ  
«ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ПЕТРОЛОГИЯ»**

<i>Ab</i> — альбит	<i>Fs</i> — ферросилит
<i>Ac</i> — акмит	<i>G</i> — графит
<i>Ak</i> — акерманит	<i>Ge</i> — геленит
<i>Alm</i> — алемандин	<i>Gr</i> — гранат
<i>Am</i> — амезит	<i>Gros</i> — гроссулярь
<i>Amp</i> — амфибол	<i>Gp</i> — глаукофан
<i>An</i> — анортит	<i>Hem, H</i> — гематит
<i>Anal</i> — анальцим	<i>Her</i> — герцинит
<i>And</i> — андрадит	<i>Hd</i> — геденбергит
<i>Ant</i> — антофиллит	<i>Hu</i> — гиперстен
<i>Ap</i> — апатит	<i>Ilm</i> — ильменит
<i>Bi</i> — биотит	<i>Jd</i> — жадеит
<i>Bn</i> — борнит	<i>Kaol</i> — каолинит
<i>Br</i> — брусит	<i>K-Fsp</i> — калиевый полевой шпат
<i>Ca-Tsch, Ca-T</i> — кальциевая молекула Чермака	<i>Kr</i> — $\text{CaFeSiO}_4$
<i>CChl</i> — клинохлор	<i>Ks</i> — кальсилит
<i>Cel</i> — селадонит	<i>Ky</i> — кианит
<i>CEn</i> — клиноэнстатит	<i>L</i> — расплав
<i>CFs</i> — клиноферрасилит	<i>La</i> — ларнит
<i>Cg</i> — карнегиит	<i>Lc</i> — лейцит
<i>Chl</i> — хлорит	<i>Mel</i> — мелилит
<i>Cld</i> — хлоритоид	<i>Mer</i> — мервинит
<i>Co</i> — коэсит	<i>Met</i> — метасиликат Na
<i>Cor</i> — корунд	<i>Mg-Tsch, Mg-T</i> — магниевая молекула Чермака
<i>Cord</i> — кордиерит	<i>Mo</i> — монтичеллит
<i>CPx</i> — клинопироксен	<i>Ms</i> — мусковит
<i>Cr</i> — кристобалит	<i>Mt</i> — магнетит
<i>Cs</i> — клиносилит	<i>Mul</i> — муллит
<i>D</i> — алмаз	<i>Na-Mel</i> — натриевый мелилит
<i>Di</i> — диопсид	<i>Ne</i> — нефелин
<i>Ds</i> — дисиликат Na	<i>Ns</i> — силикат Na
<i>Ea</i> — истонит	<i>OFs</i> — ортоферросилит
<i>En</i> — энстатит	<i>Ol</i> — оливин
<i>Fa</i> — фаялит	
<i>Fo</i> — форстерит	

*Omph* — омфацит  
*OPx* — ортопироксен  
*Or* — ортоклаз  
*Pe* — периклаз  
*PEn* — протоэнстатит  
*Ph* — флогопит  
*Pi* — пироксен  
*Pl* — плагиоклаз  
*PrFs* — протоферросилит  
*Prg* — парагонит  
*PWol* — псевдоволластонит  
*Pxd* — пироксеноид  
*Py* — пироп  
*Q* — кварц  
*Ra* — ранкинит  
*REn* — ромбический энста-  
тит

*Sap* — сапфирин  
*San* — санидин  
*Serp* — серпентин  
*Sil* — силлиманит  
*Sp* — шпинель  
*ss* — твердый раствор  
*Sta* — ставролит  
*Ta* — тальк  
*Tr* — тридимит  
*Usp* — ульвошпинель  
*V* — газовая фаза  
*Wol* — волластонит  
*Wus* — вюстит  
*Zo* — цоизит  
состав  $5 \cdot 1 \cdot 8 - 5\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \times$   
 $\times 8\text{SiO}_2$

Кристаллическое состояние и плавление простых щелочных базальтов

Несколько лет назад Йодер и Тилли (1958 г.) построили простой тетраэдр составов, не содержащий железа и основанный на главных нормативных минералах различных базальтов. Возникла обширная программа

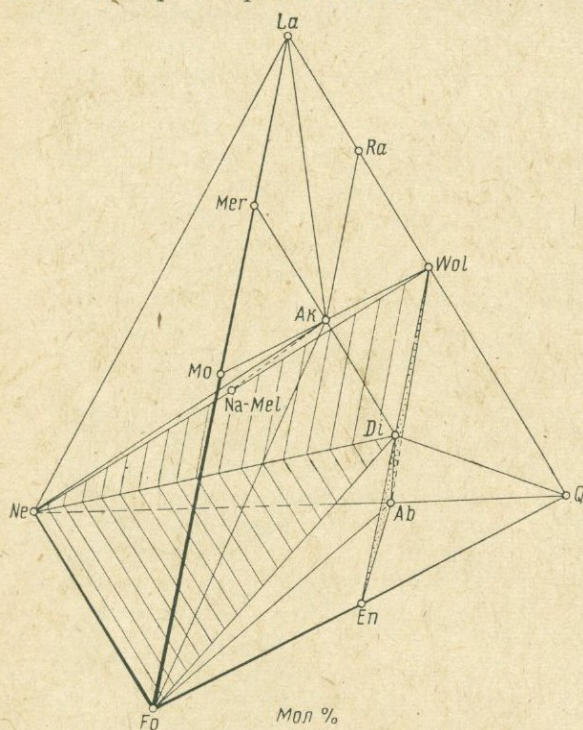


Рис. 1. Расширенный базальтовый тетраэдр  $Ne - Fo - SiO_2 - La$ .

Плоскости, связывающие минералы, насыщенные кремнекислотой,  $En - Ab - Di$  и  $Ab - Di - Wol$ , покрыты точками; плоскости  $Di - Wol - Ne$  и  $Di - Fo - Ne$  отделяют  $Ab$  от  $Ak$

экспериментальных исследований по соотношениям на гранях этого тетраэдра и двух главных внутренних плоскостях ( $Fo - Di - Ab$  и  $Ab - Di - En$ ). Этот тетраэдр (Yeag Book, 59, рис. 15) был обобщен путем включений твердого раствора (там же, рис. 16). В нем были приведены данные для двух граней и одной внутренней плоскости. Йодер и Тилли в своей основной работе (Yoder, Tilley, 1962) использовали этот тетраэдр для обсуждения происхождения базальтовых магм.

После получения экспериментальных данных по фазовым соотношениям на гранях и главных внутренних плоскостях тетраэдра стало очевидным, что для того, чтобы проследить порядок кристаллизации в щелочных базальтах, необходимо его расширить. Такой расширенный тетраэдр  $Ne - Fo - SiO_2 - La$  ( $Ca_2SiO_4$ ), хотя он и

не очень удобен для полного объяснения всех твердых растворов (например, анортитовой молекулы в плагиоклазе), приводится на рис. 1

(предыдущий базальтовый тетраэдр находится внутри нашего расширенного тетраэдра).

В течение последних лет были выполнены большие экспериментальные работы по значительной части расширенного тетраэдра. Некоторые экспериментальные результаты мы приводим в этой статье.

На рис. 2 даются фазово-равновесные данные для сечения  $Ne - Ak - Di$ . В этом сечении располагаются две котектические точки

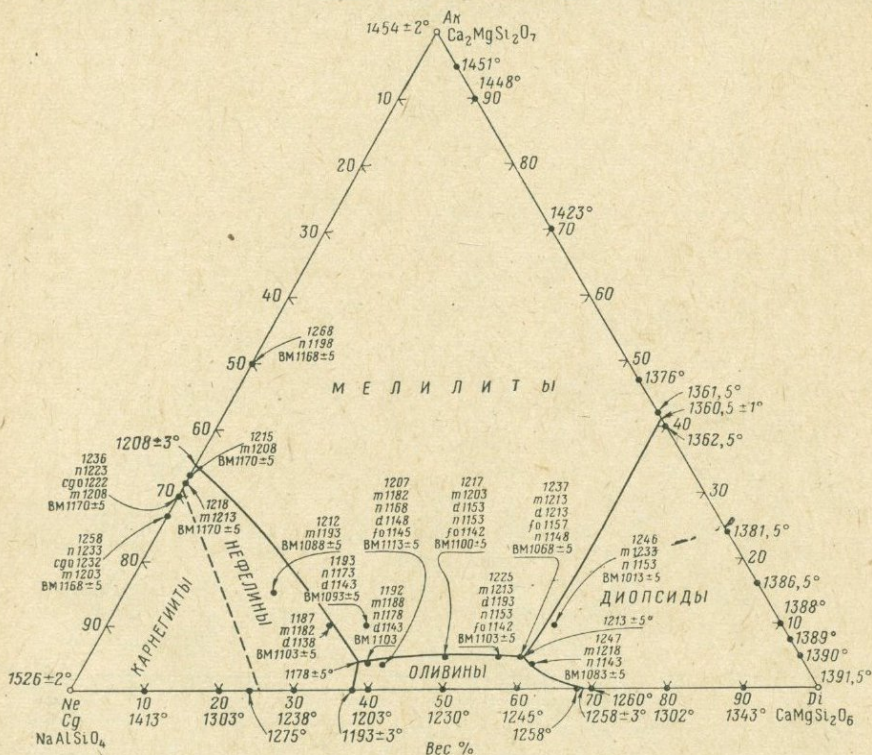


Рис. 2. Данные по фазовым равновесиям для сечения  $Ne - Ak - Di$ .

Мелким шрифтом показана температура появления фазы при понижении температуры заданного состава. Первое число — температура ликвидуса. Буквами показаны фазы, которые находятся в данном поле:

$m$  — мелилит,  $d$  — диопсид,  $f$  — оливин,  $n$  — нефелин,  $eg$  — карнегиит.  $VM$  — начало плавления. Буква  $o$  обозначает, что фаза исчезает и дальше не присутствует. Все фазы — твердые растворы

$Ol + Mel + Di_{ss} + L$  ( $1213^\circ \pm 5^\circ C$ ) и  $Ne_{ss} + Mel + Ol + L$  ( $1178^\circ \pm 5^\circ C$ ). На рис. 3 приведены данные для сечения  $Ne - Ak - CaSiO_3$ . В этом сечении имеется одна котектическая точка  $Ne_{ss} + Mel + PWol + L$  ( $1171^\circ \pm 3^\circ C$ ) и мелилитовый разрез:  $Ak$  ( $Ca_2MgSi_2O_7$ ) —  $Na-Mel$  ( $NaCaAlSi_2O_7$ ) (ср. рис. 20). На рис. 4 приводятся данные по фазовым равновесиям в сечении  $Ab - CaSiO_3 - Ak$ . В этом сечении имеются три котектические точки  $Mel + Di_{ss} + Wol + L$  ( $1268^\circ \pm 3^\circ C$ ),  $Mel + Wol + PWol + L$  ( $1320^\circ \pm 5^\circ C$ ) и  $Pl + Wol + Di_{ss} + L$  ( $1095^\circ \pm 10^\circ C$ ). На рис. 5 — данные для сечения  $Di - Ak - Ab$ . В этой плоскости котектических точек нет. На рис. 6 — данные для сечения  $Ne - Ak - Ab$ . Здесь располагаются две котектические точки:  $Ne_{ss} + Mel + Di_{ss} + L$  ( $1110^\circ \pm$

$\pm 5^\circ \text{C}$ ) и  $Pl + Ne_{ss} + Di + L$  ( $1083^\circ \pm 5^\circ \text{C}$ ). Следует обратить внимание на близость по составу этих двух точек, каждая из которых, располагаясь внутри многогранника составов  $Ne - Ab - Ak - CaSiO_3$ , должна лежать на небольшом расстоянии от еще одной котектической точки. Локальное размещение этих точек будет обсуждаться более детально несколько ниже. И, наконец, на рис. 7 представлена предварительная фазово-равновесная

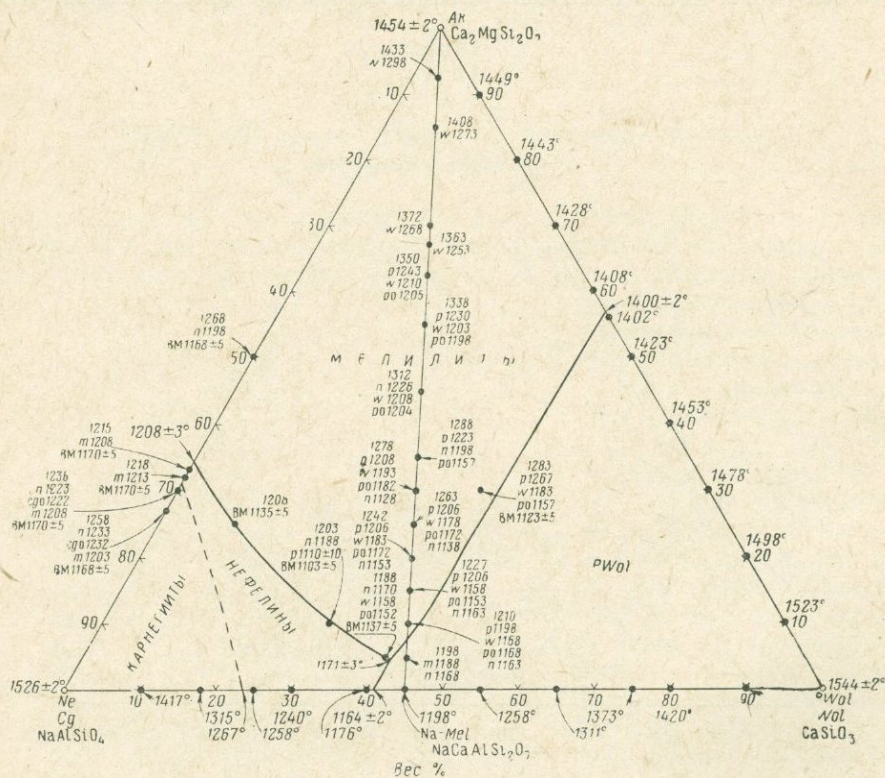


Рис. 3. Данные по фазовым равновесиям для сечения  $Ne - Ak - Wol$ . Состав  $Na-Mel$  в вес. %;  $Ne_{55,02} Wol_{44,98}$ . См. также рис. 22—24, где дан детальный разрез  $Ak - Na-Mel$

диаграмма для сечения  $Ne - Wol - Di$ . В этом сечении показано приблизительное расположение нескольких котектических точек. Для того, чтобы найти точные составы и температуры этих точек, будут проведены дополнительные исследования.

В своих выводах мы использовали ранее сообщенные данные по следующим сечениям: 1)  $Ne - Fo - SiO_2$  (Schairer, Yoder, Year Book, 60, рис. 35); 2)  $Fo - Di - SiO_2$  (см. вып. 62, стр. 52); 3)  $Ne - Fo - Di$  (Schairer, Yoder, Year Book, 59, рис. 18); 4)  $Ne - Di - SiO_2$  (Schairer, Yoder, 1960); 5)  $Fo - Ab - Di$  (Schairer, Morimoto, Year Book, 57, рис. 24); 6)  $Ab - En - Di$  (Schairer, Morimoto, Year Book, 58, рис. 16); 7)  $CaSiO_3 - Ak - Di$ ,  $CaSiO_3 - Di - SiO_2$ ,  $Ak - Fo - Di$  (Ferguson Merwin, 1919); 8)  $Ne - Ak - CaSiO_3$  (Foster, 1942).

Результаты предыдущих работ и новые данные, приведенные на рис. 2—7, позволяют построить схему кристаллизации базальтов (Schai-ger, 1942, 1954) в виде соотношений между четверными инвариантными точками, располагающимися в геологически важной части базальтового тетраэдра (рис. 8). Все твердые фазы, за исключением чистого  $\text{SiO}_2$  и, возможно, высокотемпературной формы  $(\text{CaSiO}_3)_s$ , — сложные твердые растворы. Требуется значительно больше экспериментальных данных,

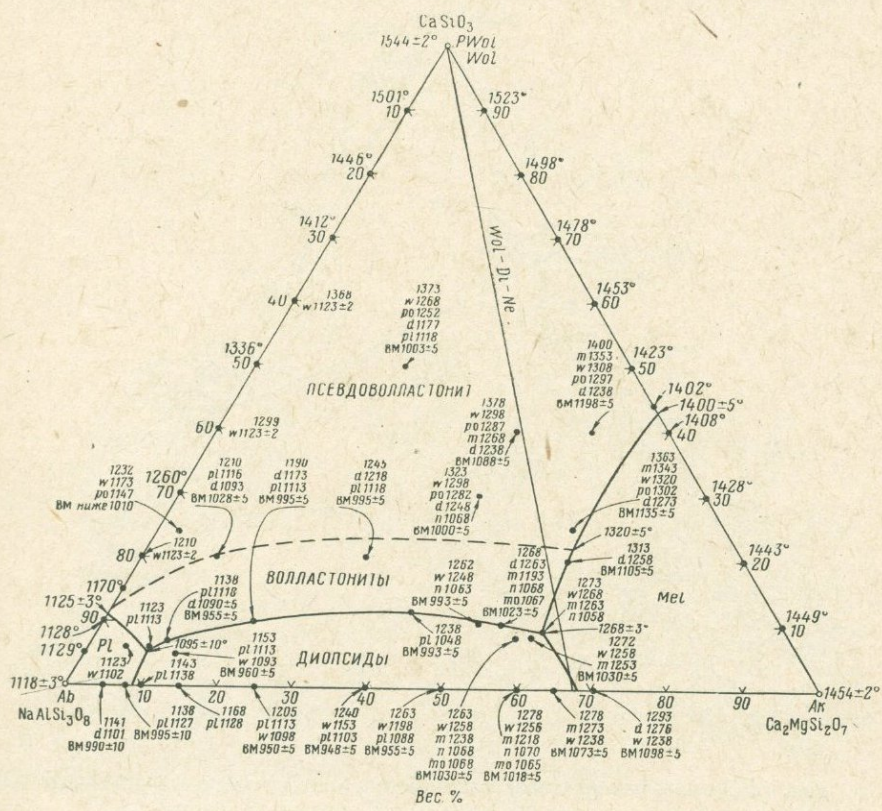


Рис. 4. Данные по фазовым равновесиям для сечения  $\text{Ab}-\text{Wol}-\text{Ak}$

позволяющих определить точные составы сосуществующих твердых растворов. Наличие твердых растворов приводит к тому, что многие ассоциации после кристаллизации содержат только три фазы, вместо четырех, характерных для инвариантной точки.

Температурные максимумы на прямых  $AF$  и  $GE$  (см. рис. 8) отделяют инвариантные точки  $A$ ,  $B$  и  $G$ , расположенные в кварцевой части базальтового тетраэдра (см. рис. 1) от инвариантных точек  $F$ ,  $C$ ,  $D$  и  $E$  нефелиновой части. Температурный максимум на прямой  $BG$  отделяет инвариантную точку  $G$  от точек  $A$  и  $B$ . Среди точек, располагающихся в кварцевой области базальтового тетраэдра, наибольший геологический интерес представляет инвариантная точка  $B$  ( $Pl + CPx + OPx + Tr$ ).

В области тетраэдра бедной кремнеземом (нефелиновая основа) наиболее интересна невариантная точка  $E$  ( $Pl + CPx + Ne + Wol_{ss}$ ). Каждая из невариантных точек представляет собой важный геологический тип пород и достигается при кристаллизации расплава, особенно при проявлении фракционной дифференциации. Температурный максимум на прямой  $FC$  может соединиться с невариантной точкой  $E$  двумя путями: от  $F$  к  $E$  и от  $C$  через  $D$  к  $E$ .

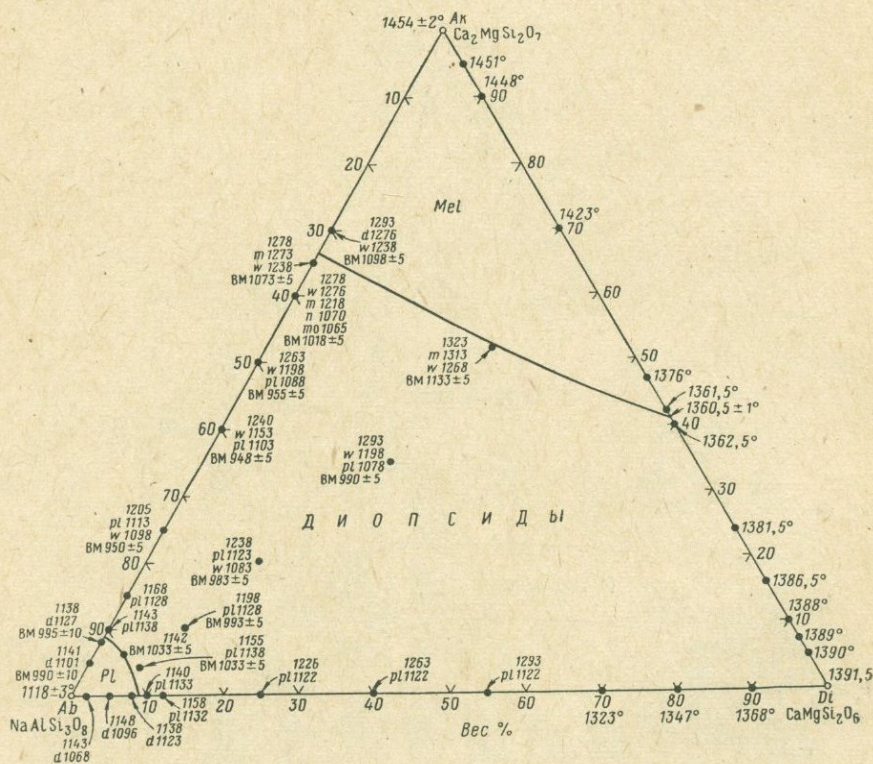


Рис. 5. Данные по фазовым равновесиям для сечения  $Ab-Ak-Di$

Принимая во внимание результаты описанных выше исследований, сделанных при давлении 1 атм, можно сделать некоторые обобщенные выводы о природных системах. Лабораторные наблюдения ограничивались неполной системой  $Na_2O-CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ . Однако известно, что избыток  $Al_2O_3$ , так же как присутствие  $K_2O$ ,  $FeO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $TiO_2$  и множества редких элементов, играет существенную роль в образовании щелочных пород. И все же, несмотря на ограничения в составе, основные проблемы генезиса щелочных пород могут быть объяснены более четко.

Как считают большинство исследователей, щелочная базальтовая магма представляет собой расплав, из которого последовательно кристаллизуются щелочные минералы (Yoder, Tilley, 1962). Обнаружено, что при кристаллизации главным образом клинопироксена, плагиоклаза и оливина могут присутствовать незначительные количества нефелина



точки *E*, в которой кристаллизуется волластонит-нефелиновый тефрит, имеющий редкую ассоциацию минералов. В горных породах волластонитовая составляющая, вероятно, чаще представлена перовскитом, либо сфеном. Как показано на рис. 8, эвтектическая точка *E* может достигаться независимо и другим путем, однако он менее важен в процессе фракционной дифференциации. Такой путь приводит к редкой группе горных пород. Исходный расплав в этом случае может быть представлен либо оливиновым

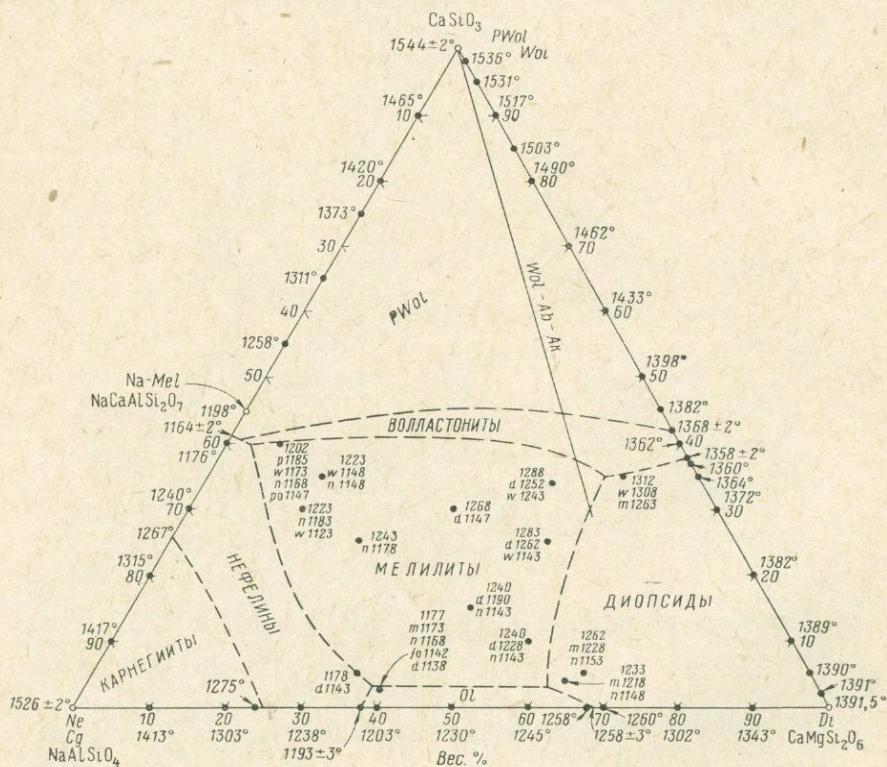


Рис. 7. Предварительные данные по фазовым равновесиям для сечения  $Ne-Wol-Di$

нефелинитом, который находится на плоскости  $Di - Fo - Ne$  или вблизи ее, либо оливиновым меллититом, так называемым меллититовым базальтом, который расположен вблизи сечения  $Di - Fo - Ak$ . Эти расплавы переходят к точке *C* (ассоциации  $Ol + Mel + Ne_{ss} + Di_{ss}$ ), которая представляет собой оливин-меллититовый нефелинит. Так как оливин исчезает при реакции с расплавом, то при кристаллизации может образоваться меллититовый нефелинит. Такие расплавы в ассоциации с волластонитом в точке *D* при кристаллизации образуют волластонит-меллититовые нефелиниты, что достигается исключительно редко.

Как уже сообщалось, волластонит может быть заменен перовскитом или сфеном. Более вероятно, что волластонит, соединяясь с нефелином, образует натрово-меллититовую молекулу  $CaNaAlSi_2O_7$  (см. натрово-

мелилитовое сечение в этой работе). В точке *D*, очевидно, важное значение для последовательной фракционной кристаллизации имеет реакция мелилита с расплавом\*. Исчезновение мелилита в расплаве, из которого образуются при кристаллизации волластонит, нефелин и клинопироксен, позволяет двигаться по направлению к точке *E* (см. рис. 8). Породы,

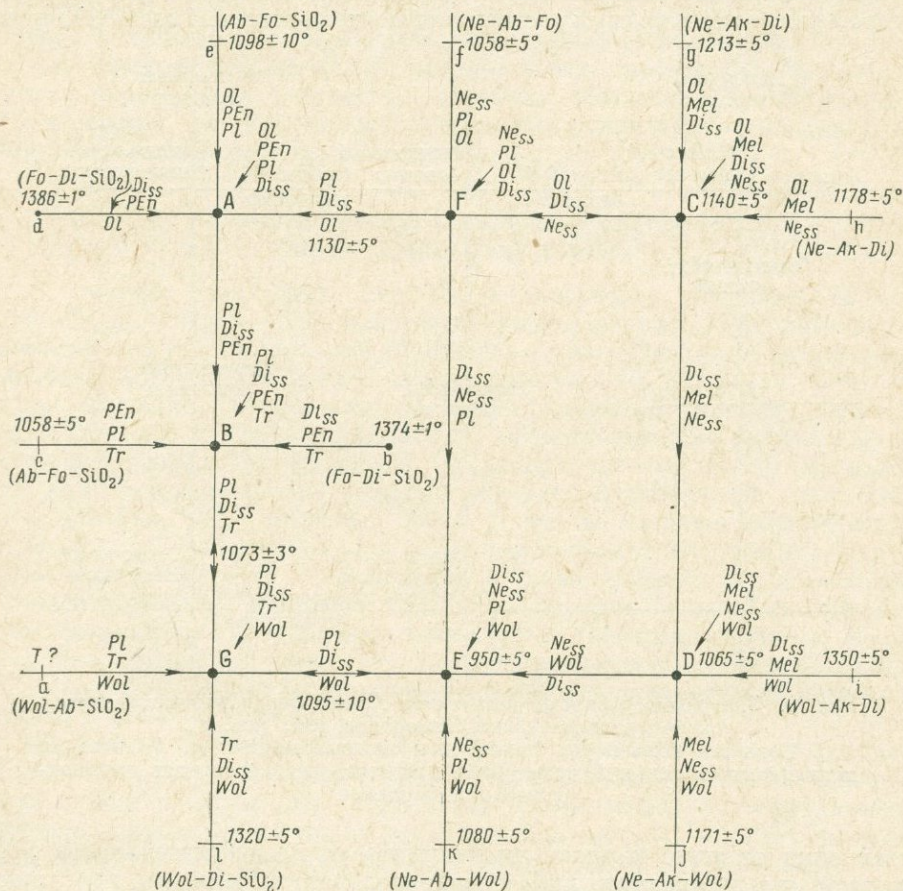


Рис. 8. Схема кристаллизации в основной части расширенного базальтового тетраэдра  $Ne-Fo-SiO_2-La$ , построенная по шести сечениям (рис. 2—7), а также по данным, приведенным в тексте. Крупным шрифтом обозначены невариантные точки, мелким — дискуссионные

содержащие ассоциацию невариантной точки *E*, очень редки. Важно отметить, что в точке *E* из расплава, в котором первоначально появился мелилит, в результате реакции и фракционной кристаллизации образуется плагиоклаз.

Отчетливое различие между двумя путями фракционной кристаллизации исходных щелочных магм, представленное в настоящей работе

\* Точных петрографических доказательств перехода мелилитовых горных пород в плагиоклазовые пока не имеется.

в виде законченной системы, заключается в том, что в первом случае первоначально образуется плагиоклаз, во втором, что случается чаще, — мелилит. Очевидно, в изверженных горных породах, так же как и при экспериментальных исследованиях, акерманитовый мелилит и плагиоклаз не могут находиться в устойчивой ассоциации\*. Несовместимость их возникает на плоскости  $Ne - Fo - Di$  или вблизи ее, все составляющие которой являются твердыми растворами, разделяющими  $Ak$  и  $Ab$ . Поэтому

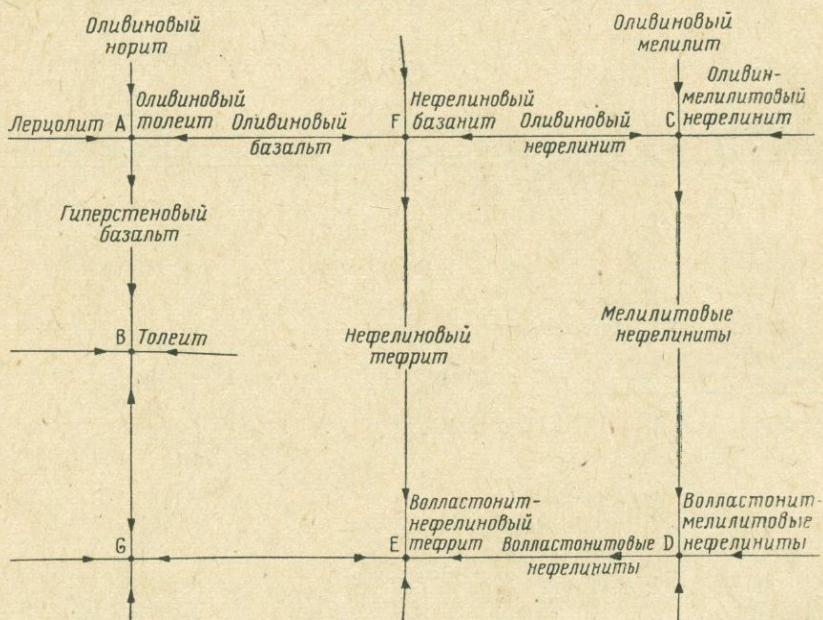


Рис. 9. Диаграмма распределения типов горных пород, соответствующая схеме кристаллизации минералов (см. рис. 8).

Большая часть пород относится к излившимся типам. Ассоциация неинвариантной точки  $G$  может быть представлена некоторыми метаморфическими породами

независимо от того, имелась ли мелилитовая последовательность фракционной кристаллизации, либо плагиоклазовая, оливиновые нефелиниты представляют собой значительный интерес для исследований, особенно при высоких давлениях. При этом большую роль приобретает шпинель. Плоскость  $Ne - Wol - Di$  (см. рис. 7) также разделяет  $Ak$  и  $Ab$ , однако вследствие взаимодействия  $Mel$  с расплавом производные расплавы могут пересекать эту плоскость. Данные по фазовым равновесиям при 1 атм показывают, что две последовательности фракционной кристаллизации должны возникать независимо друг от друга, по крайней мере в лавах.

\* Ранкин и Райт (Rankin, Wright, 1915) показали, что геленит и анортит устойчивы вместе и, действительно, они обнаружены в некоторых видах аэрозолей. Мелилиты изверженных горных пород лежат, главным образом, в сечении  $Ak - Na - Mel$ . Представляется интересным установить пределы смесимости  $Mel_{ss}$  с плагиоклазом как на основании химических анализов природных мелилитов, находящихся в равновесии с плагиоклазом, так и синтеза этой ассоциации при различных соотношениях компонентов в системах  $Ak - Ge - Na - Mel$  и  $Ab - An$ .

Последовательность фракционной кристаллизации расплавов, приводящая к образованию оливиновых и кварцевых толеитов, выражается невариантными точками *A* и *B* (см. рис. 8), которые отражают ряд широко распространенных пород. Основное положение, выдвигаемое в этой работе, говорит о том, что главные типы горных пород лежат на или вблизи основных моновариантных кривых или невариантных точек природных многокомпонентных систем. Для подтверждения этой концепции потребуются большое количество экспериментальных данных и химических анализов горных пород. И все же можно предположить, что физико-химические условия образования оливиновых толеитов, описанные Тилли, Йодером и Шерером (см. стр. 20), являются примером существенно невариантной природы большинства отщепленных магм.

### Ультращелочная остаточная система $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

В течение последних лет было завершено изучение системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  при атмосферном давлении. Диаграмма последовательности кристаллизации минералов, суммирующая невариантные и моновариантные равновесия, показана на рис. 10. Несмотря на то, что полное описание данной системы уже приводилось (Bailey, Schairer, 1964в), все же главные особенности, представляющие интерес, будут кратко изложены в данной работе. Указанную систему можно рассматривать как ультращелочное ответвление петрогенетических остаточных систем (Bowen, 1937; Schairer, 1950). Изучение этой системы уточнило сведения о плавлении минералов ультращелочных нефелиновых сиенитов и гранитов (точки *A* и *B* на рис. 10), а также привело к современному пониманию природы и связи минералов в породах, играющих основную роль в главных континентальных комплексах, а именно, в иолитах. Кроме того, обнаружено, что переход от пересыщенных кремнеземом расплавов к недосыщенным может быть совершен посредством замещения алюминия железом в полевых шпатах.

**Ийолиты и нефелиниты как остаточные расплавы.** Одна из наиболее интересных проблем щелочных пород — происхождение нефелин-пироксеновых пород, которые тоже характерны для главных континентальных щелочных комплексов. В прошлом отчете (см. вып. 62, стр. 90) мы сообщали, что расплав, дающий невариантную точку  $Ac + Hem + Ne + Ab + L$  (*E* на рис. 10), лежит вблизи сечения  $Ne - Ac$  и, следовательно, соответствует ийолитам. Доказано, что ийолиты во многих щелочных комплексах являются интрузивными породами. С другой стороны, в нефелиновых лавах акмит и нефелин описаны как главные фазы при кристаллизации близких стадий. Таким образом, по экспериментальным результатам и из анализа горных пород видно, что ийолиты, несомненно, образовались из ийолитового расплава. На основании петрографических исследований нефелинита можно предположить, что ийолитовый расплав остаточный. Это предположение находится в соответствии с полученными данными по невариантному расплаву ийолитового типа в синтетической системе. Вследствие остаточной природы ийолитовых расплавов можно ожидать, что они образуют свой диапазон составов, так же как гранитные и нефелинит-сиенитовые остаточные расплавы. В частности, представляется интересным то, что все три типа остаточных расплавов

обнаружены в системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , что позволяет ее считать ультращелочной остаточной системой. В этом можно видеть внутренние связи ийолита (нефелинита), ультращелочного нефелинового сиенита (фонолита) и ультращелочного гранита (пантеллирита, комендита).

В прошлом отчете (см. вып. 62, стр. 90) было обращено внимание на непосредственную близость температуры и состава ийолитовой точки

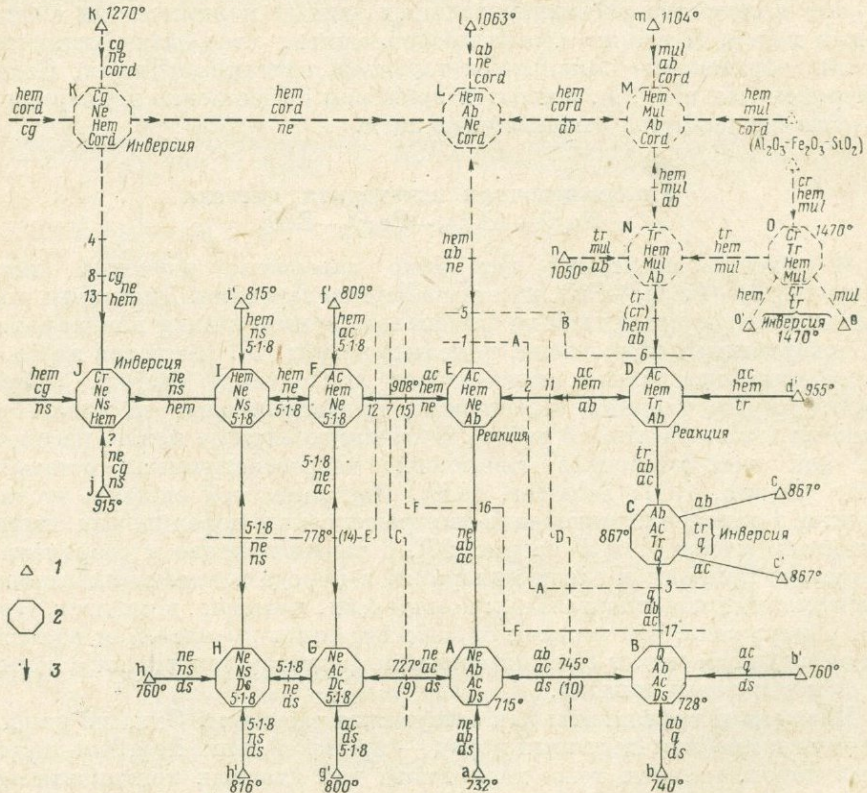


Рис. 10. Схема кристаллизации части системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . С диаграммы можно считать только фазовые соотношения; геометрия диаграммы произвольна. Относительное положение котектических точек (под номерами) и сечений (тонкий пунктир) показано для наглядности.

1 — тройные точки; 2 — четверные точки; 3 — направление падения температуры

и тройной эвтектики  $\text{Ne} + \text{Ac} + \text{Hem} + \text{L}$ , обозначенных точками «E» и (15) на рис. 10. Это означает, что расплав возле точки E при незначительных флуктуациях физико-химических условий может двигаться по схеме кристаллизации в направлении обогащения железом с увеличением основности к эвтектике F, т. е. в направлении мельтейгита. Такая возможность и другие подобные взаимоотношения между моновариантными равновесиями суммированы на схематической диаграмме (рис. 11)\*.

\* Главное назначение рис. 11 — показать пути расплава, ведущие из «ийолитовой» точки. Понятно, что такая схема недостаточна для описания всех случаев, с помощью которых может быть получен ийолит.

Результаты изучения системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , изложенные в этой статье, вполне достаточны для объяснения генезиса ийолитов.

Ийолиты — породы, обычно постоянного состава, ассоциирующие с карбонатитами (Smith, 1956), однако некоторые комплексы, по-видимому, образовались при плавлении ультращелочных пород (von Esker-mann, 1948). Это приводит к концепции, что все ийолиты — реоморфические фениты и, вероятно, образуются так же, как и граниты, при частичном плавлении определенного по составу вещества. Расплав, богатый летучими компонентами, несомненно, стремится переходить в породы ийолитового состава таким же образом, как это происходит при контактовой гранитизации. Образование ийолита путем частичного плавления

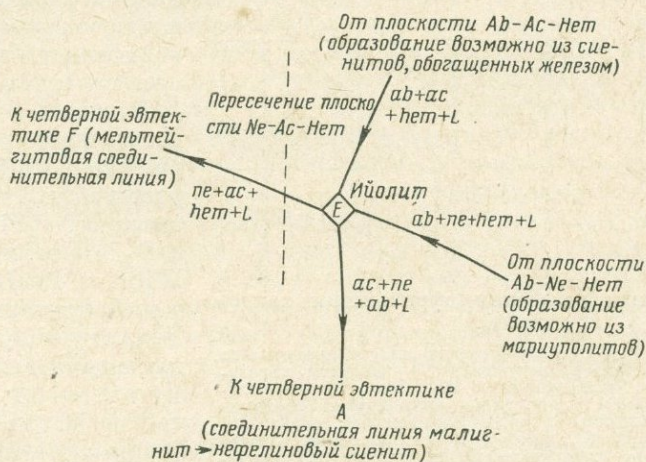


Рис. 11. Возможное петрологическое значение четверной точки «Е» и моновариантных линий

нефелин- и акмитсодержащих фенитов можно предсказать и по существованию ийолитовой инвариантной точки в системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . Кроме того, ийолиты, по-видимому, могут образоваться из остаточного расплава ультращелочной остаточной магмы, из которой, вероятно, образуются и нефелиниты, обычно находящиеся в ассоциации с сильно недосыщенными кремнеземом мелилитовыми базальтами. Такое происхождение ийолитов объясняет их появление в ассоциации с карбонатитами, а также связь ийолитов, через альеиниты, с кимберлитами, которые, по-видимому, являются эквивалентами мелилитовых базальтов, имеющих глубинное происхождение. Кимберлиты также являются переходными породами к карбонатитам (Daly, 1925; Dawson, 1962). На основании вышеперечисленных взаимоотношений можно построить схему последовательных извержений, в результате которых образуются недосыщенные кремнеземом щелочные породы (рис. 12). Она основана на концепции образования ийолитов и нефелиновых сиенитов, ассоциирующих с карбонатитами (фракция, обогащенная летучими), из остаточных силикатных расплавов мантии.

Для примера на рис. 12 показана схема африканских лакколлитов, в которых обнаруживается прямая связь магматической активности такого



типа с глубинными разломами в земной коре, располагающимися вдоль осей антиклиналей (Bailey, 1964a). Предполагается, что образование магм остаточного типа и накопление в них летучих компонентов из мантии происходило в результате возникновения рельефа под антиклинальным сводом. Это предположение объясняет структурную основу взаимосвязи пород, показанных на рис. 12, где особо подчеркивается остаточная природа ийолитов, сиенитов и карбонатитов и указывается возможная причина того, почему этот тип магматической активности должен характеризовать устойчивые континентальные области земной коры. Взаимоотношения, показанные на рис. 12, в других районах могут быть иными.

### Переходы от пересыщенных к недосыщенным кремнеземом составам.

Ранее (см. вып. 62, стр. 90) мы сообщали, что при фракционной дифференциации расплава, недосыщенного кремнеземом, первоначальная кристаллизация гематита может способствовать образованию остаточного расплава, пересыщенного  $\text{SiO}_2$ . Это расширяет возможности системы  $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Fe}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$  (Bowen, Schairer, Willems, 1930) и находится в соответствии с выводом Тилли (Tilley, 1958), что инконгруэнтное плавление акмита может быть причиной перехода от недосыщенных к пересыщенным кремнеземом составам.

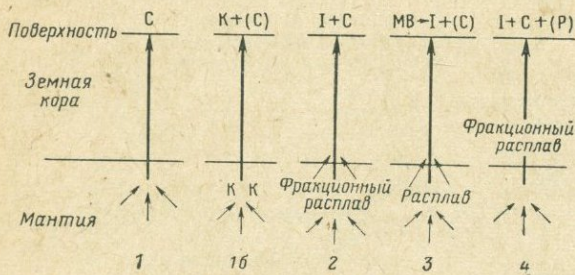


Рис. 12. Схема образования африканских лакколитов.

С — карбонатиты, образовавшиеся из низкотемпературного расплава, обогащенного летучими; I — ийолиты, образовавшиеся из низкотемпературной фракции сильнонедосыщенных кремнеземом пород, типа мелилитовых базальтов (МВ); Р — нефелиновые сиениты (фронолиты), образовавшиеся из низкотемпературной фракции щелочных базальтов; стрелками показано накопление летучих из подстилающей и окружающей мантии; случай 16 показывает переход кремнезема (К) из мантии в кристаллическом состоянии. 1 — Северная Родезия; 16 — Базутленд; 2 — Западная Уганда; 3 — Восточный Рифт; 4 — Западный Рифт

Обратный переход всегда проблематичен как по результатам экспериментальных исследований, так и по природным наблюдениям. Особенно трудно его зафиксировать в случае сильно пересыщенных первоначальных расплавов. Как сообщалось (см. вып. 62),  $Ab_{ss}$ , кристаллизующийся в системе  $\text{Na}_2\text{O—Al}_2\text{O}_3\text{—Fe}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$  (Bailey, Schairer, 1964b), содержит молекулу «железистого альбита» ( $\text{NaFe}^{3+}\text{Si}_3\text{O}_8$ ). Результаты наших исследований этой системы показали, что раннее выделение «железистого альбита» из легко пересыщаемых жидкостей может привести к остаточным расплавам, которые должны кристаллизоваться только при недосыщенной эвтектике  $Ab + Ac + Ne + Ds + L$  (см. точку А, рис. 10). Это связано с тем, что при кристаллизации «железистого альбита» требуется больше  $\text{SiO}_2$ , чем при кристаллизации нормативного.

В природных расплавах кварц-сиенитового состава такой процесс может быть еще более интенсивным, так как в калиевом полевым шпате алюминий замещается железом значительно легче. Это видно при изучении природных калиевых полевых шпатов (Deer, Howie, Zussman, 1963), и по результатам синтеза чисто железистых аналогов ортоклаза (Faust, 1936), микролина и санидина (Wones, Appleman, 1963), хотя устойчивой является ассоциация:  $Ac + Q$ , где акмит — чисто железистый аналог

альбита. Возможность образования нефелиновых сиенитов из расплава кварц-сиенитового состава заслуживает внимания. Такой расплав содержит главные минеральные компоненты, поэтому достаточно малых количеств железа, замещающего алюминий в минералах главной фазы кристаллизации, чтобы в результате вышеописанного процесса образовались нефелиновые сиениты.

**Натровые силикаты.** Определение температуры эвтектик *A* и *B* (см. рис. 10) оптическим методом связано с большими трудностями, так как натриевый силикат может кристаллизоваться метастабильно в процессе закалки. Для решения вопроса о стабильности натриевого силиката требуется применение высокотемпературного рентгеновского анализа. Между прочим, нужно заметить, что натриевый метасиликат не встречается в ассоциации с акмитом, альбитом или кварцем.

Наибольший петрологический интерес представляет натриевый дисиликат (*Ds*). Он образует большое количество полиморфных форм, некоторые из которых были описаны Крацеком, Мори и Инглендом (Kracek, Morey, England, Year Book, 52). Взаимное прорастание полиморфных форм сильно изменяет преобладающую ориентацию некоторых из них, что усложняет интерпретацию рентгеновских данных. В наших исследованиях преобладали две формы *Ds*. В результате быстрой и часто метастабильной кристаллизации некоторых форм *Ds* возникали дополнительные осложнения. Например, при повторном изучении соединений вблизи тройной эвтектики  $Ac + Ab + Ds + L$  и сечения  $Ab - Ds$  был обнаружен метастабильный твердый раствор альбита в *Ds*. Возможно, способность *Ds* к быстрой метастабильной кристаллизации состоит в том, что появляется другой натриевый силикат, промежуточный по составу между *Ds* и *Q*.

Мы нашли, что при медленной кристаллизации в течение большого промежутка времени в эвтектической точке *B* ( $Q + Ab + Ac + Ds + L$ ) обычные формы дисиликата не образуются. Как и предполагалось, появилась новая форма дисиликата. Эта фаза не была описана раньше. Сравнение рентгенограмм показало, что она впервые была получена при изучении системы  $Na_2O - MgO - SiO_2$  (Schairer, Yoder, Keene, Year Book, 53). При описании этой системы предполагалось, что данная фаза представляет собой одну из форм натриевого дисиликата (Yoder, личное сообщение). Для того чтобы отличить ее от других новых соединений в системе  $Na_2O - MgO - SiO_2$ , она была обозначена символом *W*. При анализе наших соединений в присутствии фазы *W* возникало несоответствие по содержанию  $SiO_2$ . Повторное определение состава соединений в системе  $Na_2O - SiO_2$  также привело к подобному результату. Это позволило предположить, что фаза *W* не может располагаться по составу между *Ds* и *Q* в системе  $Na_2O - SiO_2$  (Morey, Bowen, 1924; Kracek, 1930, 1939), а является, по-видимому, новым соединением и имеет состав  $3Na_2O \cdot 8SiO_2$  или близкий к нему. Существование этого соединения мало влияет на петрологические выводы, вытекающие при изучении системы  $Na_2O - Al_2O_3 - Fe_2O_3 - SiO_2$ , кроме того, его нужно обнаружить в горных породах. Важность эвтектик, обогащенных натриевыми силикатами, для данных систем заключается в том, что они показывают тенденции кристаллизации ультращелочных нефелиновых сиенитов и гранитов. Открытие нового соединения влечет за собой появление очень малых полей расплавов в каждой тройной диаграмме:  $Na_2O - Al_2O_3 - SiO_2$  и  $Na_2O - Fe_2O_3 - SiO_2$ ,

которые в свою очередь входят в четверную систему, содержащую не-  
вариантную точку  $Ab + Ac + Ds + W + L$  между точками  $A$  и  $B$   
(см. рис. 10).

### Соотношения при плавлении серий вулканических толеитов и щелочных пород

Соотношения при плавлении вулканических пород (данные о темпе-  
ратурах их ликвидусов и о природе и последовательности кристаллизации  
фаз при понижении температуры расплавов) могут раскрыть генетиче-  
скую связь между отдельными ассоциациями серий пород. Кроме того,  
исследование соотношений поможет более строго установить пути диф-  
ференциации в изверженных породах.

В настоящей работе приведены результаты экспериментального  
изучения соотношений при плавлении в сухих условиях некоторых толе-  
итовых лав, главным образом лав щелочных серий (о-ва Гавайские, Геб-  
ридские и Тристан-да-Кунья).

Аналитические данные по некоторым из этих ассоциаций приведены  
в табл. 1 и 2; анализы других экспериментально изученных лав этих серий  
помещены в литературе, на которую сделаны ссылки в подписях к рис. 13—  
19. Последовательность кристаллизации толеитовой и щелочной серий  
сведена в табл. 3.

В дополнение к данным по лавам Килауэа 1920 и 1921 гг. были опре-  
делены последовательность кристаллизации пикритового базальта Ки-  
лауэа Ики (K1 pb), изверженного в 1959 г. (Murata and Richter, 1965),  
и стекло, выделенное из этой породы. Последнее содержит небольшой  
процент  $Ol$  и закаленный  $Pi$ .

В табл. 3 приводится также последовательность кристаллизации  
океанического высокоглиноземистого базальта (тахилита) из Срединно-  
Атлантического хребта. Анализы этих пород, сообщенные Николлсом,  
Навалком и Хэйсом (Nicholls, Nawalk and Hays, 1964), очень близки  
к анализам высокоглиноземистых базальтов Уорнер типа Медисин Лэйк  
Хайлэндс. Однако первой фазой ликвидуса тахилита является  $Ol$  ( $1245^{\circ}C$ ),  
а  $Pi$  появляется на  $30^{\circ}$  ниже. Для сравнения можно отметить, что после-  
довательность кристаллизации базальта Уорнер такова:  $Pi$  —  $1240^{\circ}$ ;  
 $Ol$  —  $1230^{\circ}$ ;  $CPx$  —  $1170^{\circ}C$  (Yoder and Tilley, 1962). Более основной  
характер океанической ассоциации виден из более низкого содержания  
железа, определяемого отношением  $(FeO + Fe_2O_3) : (MgO + FeO +$   
 $+ Fe_2O_3)$ , и более высокого показателя преломления его стекла ( $n =$   
 $= 1,605$ , а у базальта Уорнер  $n = 1,592$ ). Тахилит Кейп-Воуджел, Папуа  
(LB 105) с фенокристами клиноэнстатита, представляющими собой изме-  
ненный протоэнстатит, дает  $PEn$  с ликвидусом при  $1340^{\circ}C$ . Этот резуль-  
тат сопоставим с ликвидусом ( $1385^{\circ}C$ ) более магнезиального толеита  
(LB), взятого в этом же районе. Хотя нормативный пересчет тахилита  
на безводный состав (LB105a, см. табл. 1) дает 16%  $SiO_2$ , его точка на  
рис. 13 попадает на толеитовый ликвидус в области пикритовых базаль-  
тов, показывая тем самым значительное влияние содержания железа  
на положение ликвидуса толеитовой серии.

**Гавайская щелочная серия.** Изученные термически, породы этого  
ряда включают диапазон составов от пикритового базальта (МК), через  
анкарамитовые пикритовые базальты (НК, На), типичные щелочные

## Химические анализы и нормативы некоторых исследованных пород

Окислы	Klрb	Klg	1921f	1920ph	N	LB105	LB105a
Анализы							
SiO <sub>2</sub>	46,68	49,08	49,11	50,26	48,13	54,09	58,26
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,52	12,48	12,74	13,48	17,07	8,39	9,04
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,57	1,59	3,23	1,55	1,17	3,65	3,93
FeO	10,30	10,05	8,40	9,57	8,65	6,54	7,04
MnO	0,17	0,18	0,17	0,17	0,13	0,15	0,16
MgO	19,52	10,20	10,31	7,04	10,29	13,03	14,04
CaO	8,26	11,05	10,73	11,45	11,26	5,46	5,88
Na <sub>2</sub> O	1,52	2,04	1,97	2,22	2,39	0,75	0,81
K <sub>2</sub> O	0,35	0,48	0,49	0,09	0,41	0,41	0,44
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	0,00	0,09	0,07	0,27	0,27	4,66*	—
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	0,01	0,00	0,00	0,03	0,02	2,70	—
TiO <sub>2</sub>	1,80	2,48	2,51	2,69	0,72	0,30	0,33
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,18	0,24	0,27	0,26	0,10	0,07	0,07
Остаток . . .	0,05**	0,06*3	—	0,52*4	—	—	—
Сумма . . .	99,93	100,02	100,00	99,96	100,29	100,20	100,00
Нормативы							
Q	—	—	—	2,64	—	—	15,96
Or	2,22	2,78	2,78	2,78	0,56	—	2,78
Ab	13,10	17,29	16,77	18,86	20,44	—	6,81
An	17,79	23,63	24,46	25,30	35,58	—	19,74
Di	17,98	23,86	22,27	22,47	15,76	—	7,19
Hy	11,54	18,10	22,84	18,62	4,25	—	41,11
Ol	31,16	6,65	0,90	—	20,18	—	—
Ilm	3,50	4,71	4,71	5,17	1,37	—	0,61
Mt	2,32	2,32	4,64	2,32	1,62	—	5,68
Ap	0,34	0,67	0,67	0,67	0,34	—	0,17
Остаток . . .	0,06	0,15	0,07	1,32*5	0,29	—	—
Сумма . . .	100,01	100,16	100,11	100,15	100,39	—	100,05

\* Потеря при прокаливании.

\*\* Включает CO<sub>2</sub> — 0,02; Cl — 0,01; F — 0,02.\*3 Включает CO<sub>2</sub> — 0,01; Cl — 0,02; F — 0,03.\*4 Включает CO<sub>2</sub> — 0,40 (в виде кальцита); ZrO<sub>2</sub> — 0,02; Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 0,02; V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> — 0,04; SrO — 0,03; BaO — 0,01.\*5 Включает H<sub>2</sub>O — 0,90; H<sub>2</sub>O<sup>+</sup> — 0,42.

Klрb — пикритовый базальт, Килауэа Ики, Гавайи, пемза, собранная 18 ноября 1959 г.; анализ Д. Пауэрс (Murata and Richter, 1965);

Klg — стекло, отделенное от пикритового базальта (Klрb); анализ Д. Пауэрс (Murata and Richter, 1965);

1921 f — лава Килауэа, Гавайи, 1921 г.; анализ С. Ингамеллс (Fudali, 1965, стр. 1065, табл. 1, № 1);

1920ph — лава 1920 г., Килауэа, Пелес-Хэйр, 2,5 мили к ЮЗ от Хэйлмаумау, Гавайи (Washington, 1923); вновь анализировано С. Ингамеллсом;

N — тахититовая кайма базальта, Срединно-Атлантический хребет (Nicholls, Nawalk and Haas, 1964);

LB105 — «толеит», район Кейп-Воуджел, Папуа; анализ А. Мак-Клор (Joplin, 1963, стр. 199);

LB105a — анализ LB105, пересчитанный без учета воды.

## Химические анализы и нормативы исследованных пород (щелочные типы)

Окислы	Na	X	6	U	O
Анализы					
SiO <sub>2</sub>	42,53	47,87	57,97	38,01	35,83
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,43	14,73	18,56	11,53	10,86
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,68	3,84	1,82	3,57	6,43
FeO	11,23	8,38	4,81	8,25	10,17
MnO	0,16	0,19	0,24	0,19	0,23
MgO	12,17	6,02	1,95	12,40	11,09
CaO	11,80	10,42	3,32	15,49	12,21
Na <sub>2</sub> O	2,3	3,10	6,74	3,11	5,45
K <sub>2</sub> O	0,81	1,00	2,79	1,24	1,82
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	0,03	0,37	0,18	1,16	0,72
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	0,17	0,13	0,10	0,21	0,27
TiO <sub>2</sub>	2,92	3,88	1,06	3,10	2,64
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,55	0,33	0,54	1,08	1,38
Остаток . . .	—	—	—	0,43*	0,68**
Сумма . . .	99,83	100,26	100,08	99,77	99,78
Нормативы					
Or	5,00	6,12	16,68	Ks 4,11	Ks 6,00
Ab	5,24	26,20	56,59	—	—
Ne	7,95	23,07	0,28	14,20	24,99
An	20,85	23,07	11,95	13,90	—
Di	27,59	21,48	0,68	27,39	27,17
Hy	—	5,05	—	Cs 6,45	Cs 5,11
Ol	22,35	4,19	7,78	18,22	16,90
Ilm	5,47	7,45	2,13	5,93	5,01
Mt	3,94	5,57	2,55	5,10	9,28
Ap	1,34	0,67	1,34	2,48	3,23
Остаток . . .	0,20	0,50	0,28	1,95	2,01
Сумма . . .	99,23	100,30	100,26	99,73	99,70

\* Включает ZrO<sub>2</sub> — 0,03; Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 0,03; V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> — 0,04; NiO — 0,04; SrO — 0,10; BaO — 0,07; CO<sub>2</sub> — 0,12.

\*\* Включает ZrO<sub>2</sub> — 0,04; Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 0,025; V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> — 0,045; NiO — 0,04; SrO — 0,17; BaO — 0,10; CO<sub>2</sub> — 0,26.

Na — базанитоид, лавовый поток Халеакала 1750 г. (1790?), Мауи (MacDonald and Katsura, 1964);

X — полевошпат-порфировый базальт, 0,5 мили к С от Пуу-о-Кавайвай Кохала, Гавайи; аналитик Дж. Скун;

6 — бенморент, перекресток шоссе в Мак-Грегор Пойнт, Западный Мауи (MacDonald and Katsura, 1964);

U — мелилит-оливиновый нефелинит, Ювэлд, округ Ювэлд, Техас; аналитик С. Ингамеллс.

O — см. табл. 3 и текст.

оливиновые базальты (Hu, 1801), группу гавайитов (1—4), муджиерит (5) до промежуточной породы — бенморента (6) (Tilley and Muir, 1964), которая была проанализирована Макдональдом и Кадзурой (MacDonald and Katsura, 1964, табл. 6) и отнесена ими к «трахитам, тяготеющим к муджиеритам».

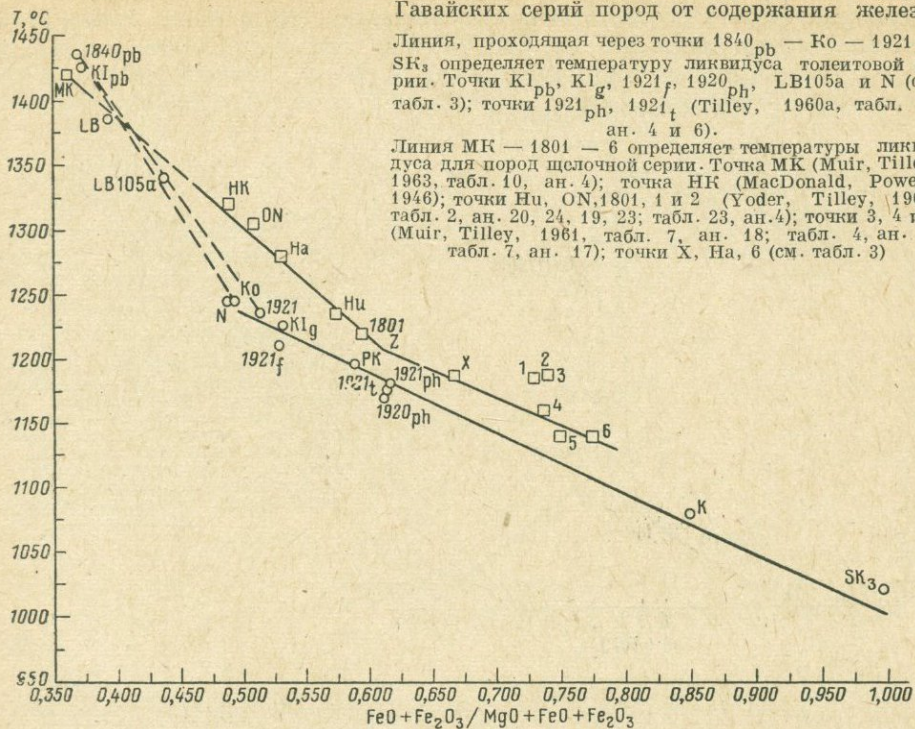


Рис. 13. Зависимость температур ликвидуса Гавайских серий пород от содержания железа.

Линия, проходящая через точки 1840<sub>pb</sub> — Ko — 1921 — SK<sub>3</sub> определяет температуру ликвидуса толейитовой серии. Точки K1<sub>pb</sub>, K1<sub>g</sub>, 1921<sub>f</sub>, 1920<sub>ph</sub>, LB105a и N (см. табл. 3); точки 1921<sub>ph</sub>, 1921<sub>t</sub> (Tilley, 1960a, табл. 1, ан. 4 и 6).

Линия МК — 1801 — 6 определяет температуры ликвидуса для пород щелочной серии. Точка МК (Muir, Tilley, 1963, табл. 10, ан. 4); точка НК (MacDonald, Powers, 1966); точки Нн, ON, 1801, 1 и 2 (Yoder, Tilley, 1962, табл. 2, ан. 20, 24, 19, 23; табл. 23, ан. 4); точки 3, 4 и 5 (Muir, Tilley, 1961, табл. 7, ан. 18; табл. 4, ан. 3; табл. 7, ан. 17); точки X, Ha, 6 (см. табл. 3)

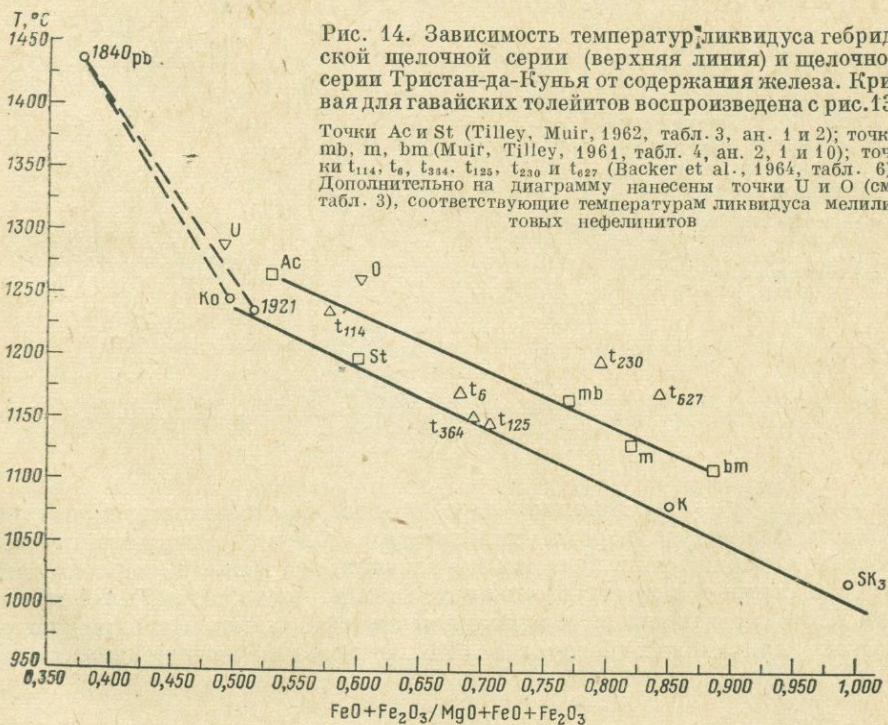


Рис. 14. Зависимость температур ликвидуса гибридной щелочной серии (верхняя линия) и щелочной серии Тристан-да-Кунья от содержания железа. Кривая для гавайских толейитов воспроизведена с рис. 13.

Точки Ac и St (Tilley, Muir, 1962, табл. 3, ан. 1 и 2); точки mb, m, bm (Muir, Tilley, 1961, табл. 4, ан. 2, 1 и 10); точки t<sub>114</sub>, t<sub>6</sub>, t<sub>334</sub>, t<sub>125</sub>, t<sub>230</sub> и t<sub>527</sub> (Baker et al., 1964, табл. 6). Дополнительно на диаграмму нанесены точки U и O (см. табл. 3), соответствующие температурам ликвидуса мелилитовых нефелинитов

В этой серии температуры колеблются от 1420 (МК) до 1140° С (6), содержание железа соответственно меняется от 0,36 до 0,77. Линия этой щелочной серии показана на рис. 13, где она делится на две части

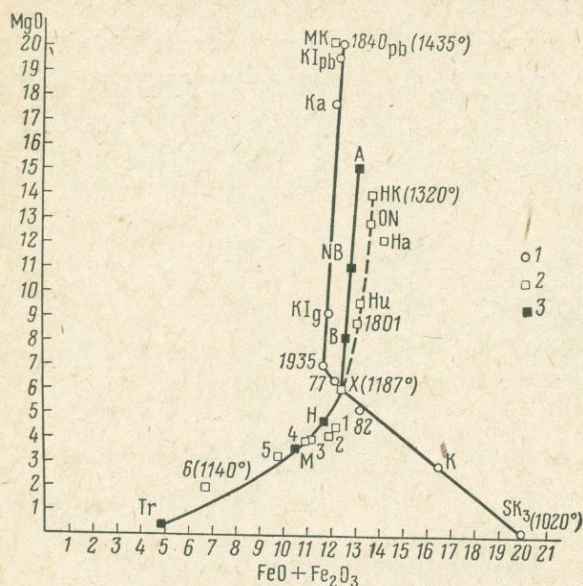
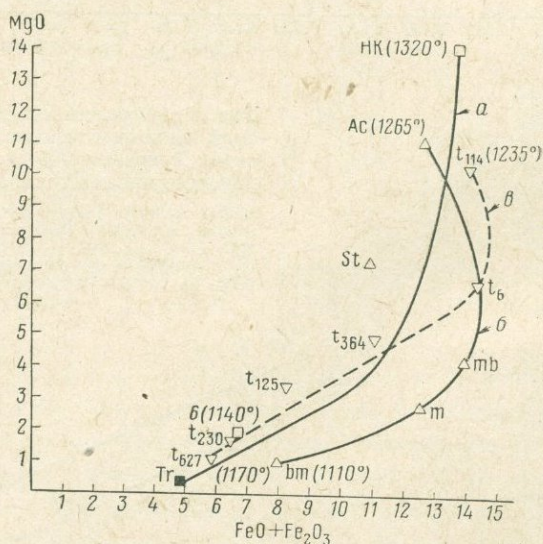


Рис. 15. Корреляция содержания общего железа и окиси магния для гавайских толейитовой и щелочной серий.

1 — точки толейитовой серии; 2 — точки щелочной серии; 3 — точки средних значений щелочной серии; А — анкармит, NB — нефелиновый базальт, В — щелочной базальт, Н — гавайит, М — мунжирит, Тг — трахит (MacDonald, Katsura, 1964, табл. 10); точка SK<sub>3</sub> — фаялитовое феррогаббро Скаергардской интрузии. Номера и надписи других точек см. текст и рис. 13

Рис. 16. Корреляция содержания общего железа и окиси магния для щелочных серий пород.

а — гавайская серия; б — гебридская серия; в — серия Тристан-да-Кунья. Обозначения точек см. текст и рис. 14 и 15



(МК — Z и Z — 6). Верхний отрезок отвечает составам, в которых в области ликвидуса первым выделяется *Ol*; породы нижнего отрезка, наоборот, содержат *Pl* в качестве первоначальной фазы. Для членов эрий щелочной серии температуры ликвидуса выше, чем для пород толейитовой серии Килауэа с близким содержанием железа, за исключением ультраосновных пикритовых базальтов (МК и 1840pb); содержание железа

у членов щелочной серии также выше, чем у членов толейитовой серии при одинаковой температуре ликвидуса.

Диаграммы (рис. 15 и 17) обнаруживают противоположные тенденции двух рассматриваемых серий. В толейитовой серии верхний отрезок означает первичное образование *Ol* и нижний отрезок — первичное образование

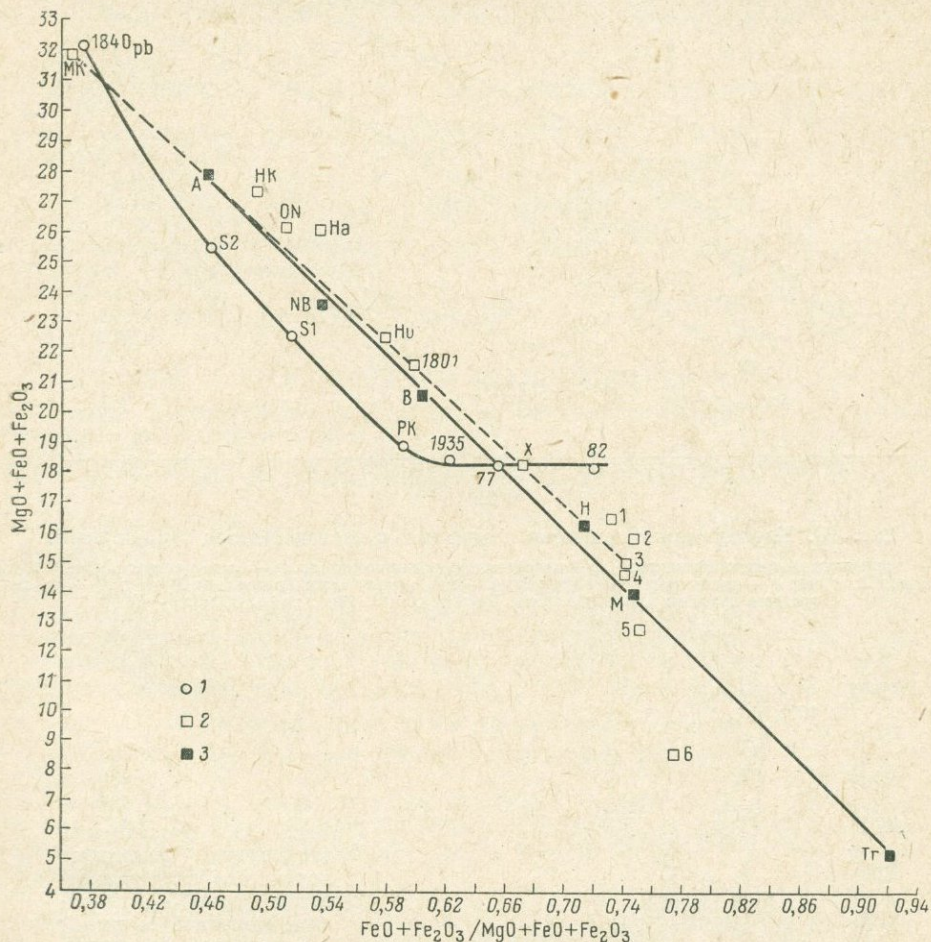


Рис. 17. Зависимость общей основности гавайской вулканической серии от железистости

1 — точки толейитовой серии; 2 — точки щелочной серии; 3 — средние по щелочной серии. Точки S1 и S2 (Tilley, 1960в, табл. 1, ан. 4 и 2); точка PK (Yoder, Tilley, 1962, табл. 2, ан. 7); остальные точки взяты с рис. 13 и 14.

*Pi* или *Pi + Pl*, которые являются преобладающими фазами ликвидуса. Направление нижнего отрезка толейитовой серии показывает непрерывное обогащение железом при приблизительно постоянном уровне общей основности; это означает, что кристаллизующиеся из жидкости фазы, преимущественно *Pi* и *Pl*, удаляются из системы в пропорциях, необходимых для сохранения этого соотношения. Направление нижнего отрезка щелочной серии показывает непрерывное обогащение железом

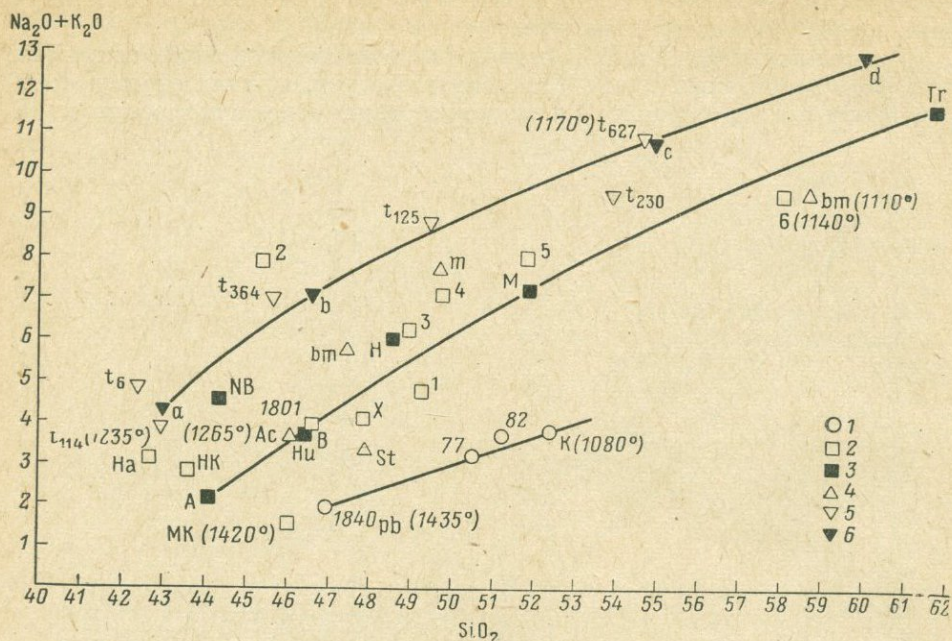


Рис. 18. Корреляция кремнезема и щелочей в исследованных сериях пород.

1 — толейитовая серия Килауа; 2 — гавайская щелочная серия; 3 — средние составы гавайской щелочной серии; 4 — щелочная серия Гебрид; 5 — щелочная серия Тристан-да-Кунья; 6 — (a—d) — средние составы для этой серии (Backer et al., 1964, табл. 8, ан. 1—4)

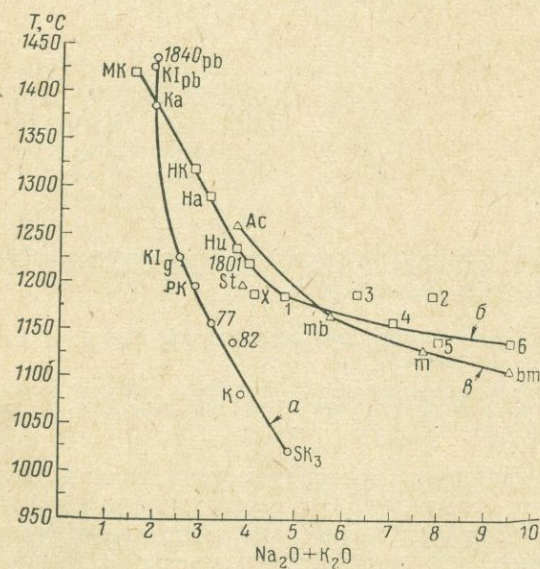


Рис. 19. Зависимость температур ликвидуса пород гавайской толейитовой серии (а), гавайской щелочной серии (б) и гебридской щелочной серии (а') от содержания щелочей.

Точки взяты из рис. 13, 14 и 15

## Результаты экспериментов по плавлению толентов и щелочных пород

Порода, место взятия, образец	Последовательность кристаллизации	Показатель преломления стекла n
<b>Гавайские лавы (толенты) и другие</b>		
Пикритовый базальт, Килауэа Ики (K1rb)	<i>Ol</i> (1425°), <i>CPx</i> (1165°), <i>Pl</i> (1150°)	1,637
Стекло пикритового базальта, Килауэа Ики (K1g)	<i>Ol</i> (1225°), <i>CPx</i> (1165°), <i>Pl</i> (1155°)	1,614
Лава, Килауэа 1921 г. (1921f)	<i>Ol</i> (1210°), <i>CPx</i> (1165°), <i>Pl</i> (1155°)	1,612
Лава, Килауэа 1921 г. (1921ph)	<i>Ol</i> (1180°), <i>CPx</i> (1160°), <i>Pl</i> (1155°)	1,603
Тахилит, Килауэа 1921 г. (1921t)	<i>Ol</i> (1175°), <i>CPx</i> (1165°), <i>Pl</i> (1155°)	1,605
Высокоглиноземистый базальт (тахилит), Срединно-Атлантический хребет (N)	<i>Ol</i> (1245°), <i>Pl</i> (1215°), <i>CPx</i> (1165°)	1,605
«Тахилит», Кейп-Воуджел, Папуа (LB105a)	<i>Pl</i> (1340°)	
<b>Гавайские лавы (щелочная серия)</b>		
Базанитоид, лавовый поток Халеакала, Мауи, около 1750 г. (1790?) (Ha)	<i>Ol</i> (1280°), <i>CPx</i> (1160°), <i>Pl</i> (1150°)	1,634
Лава 1801 г., Гуалалаи, Гавайи (1801)	<i>Ol</i> (1220°), <i>Pl</i> (1170°), <i>CPx</i> (1155°)	1,612
Плагипорфировый базальт, Кохала, Гавайи	<i>Pl</i> (1187°), <i>CPx</i> (1170°), <i>Ol</i> (1135°)	1,610
Гавайит, Мауна-Кеа, Гавайи (1)	<i>Pl</i> (1185°), <i>CPx</i> (1160°)	1,597
Гавайит, Халеакала, Мауит (2)	<i>Pl</i> (1187°), <i>CPx</i> (1175°), <i>Ol</i> (1130°)	1,597
Гавайит, Мауна-Кеа, Гавайи (3)	<i>Pl</i> (1187°), <i>CPx</i> (1160°), <i>Ol</i> (1110°)	1,580
Гавайит, Мауна-Кеа, Гавайи (4)	<i>Pl</i> (1160°), <i>CPx</i> (1115°), <i>Ol</i> (1115°)	1,580
Муджиерит, Кохала, Гавайи (5)	<i>Pl</i> (1140°), <i>CPx</i> (1115°), <i>Ol</i> (1115°)	1,562
Бенморейт, Западный Мауи (6)	<i>Pl</i> (1140°), <i>CPx</i> (1110°), <i>Ol</i> (1090°)	1,532
<b>Гибридные лавы (щелочная серия)</b>		
Оливиновый базальт, Ахталеан, Скай (Ac)	<i>Ol</i> (1265°), <i>Pl</i> (1180°), <i>CPx</i> (1175°)	1,612
Оливиновый базальт, Стаффа (St)	<i>CPx</i> , <i>Pl</i> (1197°), <i>Ol</i> (1170°)	1,607
Гавайит (7568), р. Ра, Скай (mb)	<i>Pl</i> (1165°), <i>CPx</i> (1155°), <i>Ol</i> (1130°)	1,590
Муджиерит, (9384), Дрюим-на-Крич, Скай (m)	<i>Pl</i> (1130°), <i>CPx</i> , <i>Ol</i> (1090°)	1,564
Бенморейт (60444), Тотардор, Скай (bm)	<i>Pl</i> (1110°), <i>CPx</i> (1100°), <i>Ol</i> (1090°)	1,524
<b>Лавы Тристан-да-Кунья (щелочная серия)</b>		
Анкарамит (t <sub>114</sub> )	<i>Ol</i> (1235°), <i>CPx</i> (1190°), <i>Pl</i> (1145°)	1,638
Оливиновый базальт (t <sub>6</sub> )	<i>CPx</i> , <i>Pl</i> (1170°), <i>Ol</i> (1145°)	1,625
Трахибазальт (t <sub>361</sub> )	<i>Pl</i> (1150°), <i>CPx</i> (1130°), <i>Ol</i> (1065°)	1,600
Трахибазальт (t <sub>125</sub> )	<i>Pl</i> (1145°), <i>CPx</i> (1100°)	1,568
Тристанит (t <sub>230</sub> )	<i>Pl</i> (1195°), <i>CPx</i> (1115°)	1,547
Тристанит, лава 1961 г. (t <sub>627</sub> )	<i>Pl</i> (1170°), <i>CPx</i> (1100°)	1,538
<b>Оливиновые нефелиниты</b>		
Оливиновый нефелинит, Пали, Оаху (ON)	<i>Ol</i> (1305°), <i>CPx</i> (1280°), <i>Ne</i> (1085°)	1,638
Мелилитовый оливиновый нефелинит, Ювэлд К°, Техас (U)	<i>Ol</i> (1287°), <i>CPx</i> (1190°), <i>Mel</i> (1130°), <i>Ne</i> (1080°)	1,642
Мелилитовый оливиновый нефелинит, Говолулу, Оаху (O)	<i>Ol</i> (1260°), <i>CPx</i> (1160°), <i>Mel</i> (1095°), <i>Ne</i> (1085°)	1,640

при понижении общей основности (окислы Fe и Mg), что означает предпочтительное удаление из системы железо-магнезиальных минералов.

**Гейбридская щелочная серия.** Зависимость температуры ликвидуса гейбридской щелочной серии от содержания железа показана на рис. 14 (ср. рис. 16). Так же, как и для гавайской щелочной серии эта линия лежит над линией гавайских толеитов. Изученные породы колеблются по составу от щелочных оливиновых базальтов Ахталеана, Скай (Ac), через гавайиты р. Ра, Скай (mb), муджиерит Дрюим-на-Крич, Скай (m), до бенморейт (bm) «муджиеритового трахита» Тотардор, Скай, описанного ранее (Muir and Tilley, 1961). В этой серии составляет исключение щелочной базальт из Фингалз-Кэйв, Стаффа (St), который обогащен пироксеном и содержит пироксен и плагиоклаз в области ликвидуса при 1197° С, вслед за которыми выделяется оливин при 1170° С.

**Щелочная серия Тристан-да-Кунья.** Изучавшиеся породы щелочной серии Тристан-да-Кунья колеблются от анкарамита ( $t_{114}$ ), через щелочной оливиновый базальт ( $t_6$ ), трахибазальты ( $t_{364}$ ,  $t_{125}$ ) до промежуточных членов серии, классифицированных как тристаниты (Tilley and Muir, 1964). В трахибазальте ( $t_{125}$ ) и в тристаните ( $t_{627}$ ), представляющим собой лаву извержения 1961 г., в качестве модального минерала указан лейцит, который, однако, не является нормативным минералом (все анализы в нормативе содержат нефелин)\*. Как видно из рис. 18, серии Тристан-да-Кунья существенно более щелочные, чем гавайские и гейбридские серии, и относительно обогащены калием (содержание  $K_2O$  колеблется от 1,47 ( $t_{114}$ ) до 5,03 ( $t_{627}$ ) (Baker et al., 1964). Температуры ликвидуса (см. рис. 14) колеблются от 1235 до 1145° С и обнаруживают значительно менее строгую зависимость от содержания железа, чем гавайские и гейбридские щелочные серии. Соотношение линий щелочных серий Гавайи, Гейбрид и Тристан-да-Кунья показано на рис. 16.

**Оливиновые нефелиниты.** Для двух мелилитовых оливиновых нефелинитов — одного из Ювэлд, Ювэлд Компани, Техас (U) и второго из Моилили Куорри, Гонолулу, Оаху (O) — была определена последовательность кристаллизации. Анализы и нормативы этих двух пород приведены в табл. 2. Ассоциации этого типа из Техаса и Гонолулу анализировались и прежде (Clarke, 1900; Cross, 1915), а тип Гонолулу был описан Кроссом (Cross, 1915) и позднее Винчеллом (Winchell, 1947).

Последовательность кристаллизации (*Ol*, *CPx*, *Mel* и *Ne*) одинакова в обеих ассоциациях, но породы Гонолулу гораздо богаче нефелином. Структурные соотношения фаз *Mel* и *Ne* в этих двух породах различны. В породе из Ювэлда нефелин кристаллизуется в конце и выполняет интерстиции. В ассоциации Гонолулу периоды кристаллизации этих двух фаз были близкоодновременными, и нефелин частично идиоморфен. Эти контрастные черты выявляются и в данных термического исследования (см. табл. 3); можно видеть, что температурный интервал между началом осаждения мелилита и нефелина для породы из Ювэлда значительно выше, чем это зафиксировано для породы из Гонолулу.

\* Бэйкер (Baker et al., 1964) отмечает, что лучшее приближение к модальности в породах, содержащих модальный лейцит, достигается в том случае, если при нормативных расчетах кремнезем заимствуется не из *Ab*, а из *Or*. В этом случае в нормативе появляется лейцит, но всегда с основным плагиоклазом.

По данным модальных анализов Ф. Чэйса породы Ювэлда содержат (в объемных %): клинопироксен — 43,1; оливин — 13,3; мелилит — 13,1; нефелин — 18,9; рудные — 9,9; апатит — 1,2; биотит — 0,4. Натролит наблюдается в прозрачных шлифах частично как продукт изменения нефелина, а частично в интерстициях. В этих модальных расчетах, по сравнению с данными химического анализа, наблюдается недостаток апатита; по Ф. Чэйсу, отметил, что в изученных четырех шлифах порода была не вполне однородна по распределению минералов. Эта неоднородность в сочетании с игольчатым габитусом апатита, по-видимому, является причиной такого несоответствия. Начало кристаллизации нефелина в ранее описанном ОН из Пали, Оаху, близко совпадает по температуре с началом кристаллизации рассматриваемых мелилитовых пород и отвечает  $1085^{\circ}\text{C}$ .

Более высокотемпературные условия образования гавайских и гебридских щелочных серий по сравнению с толеитами Килауэа также выявляются, если сопоставить однотипные ассоциации (см. рис. 13): 1) при одинаковом содержании железа и 2) при одинаковой температуре ликвидуса. Так, лава Гулалаи (1801) может быть сопоставлена с доисторической лавой Килауэа (РК) с тем же содержанием железа (0,59 и 0,58 соответственно). Соответствующие температуры ликвидуса —  $1220$  и  $1195^{\circ}\text{C}$ . Как показывают следующие данные, разницу в  $25^{\circ}\text{C}$  можно объяснить более основным характером лавы 1801 г.

1801:  $\text{SiO}_2$  — 46,59; нормативный оливин — 18,51.  
РК:  $\text{SiO}_2$  — 51,48; нормативный кварц — 0,30.

Таким же образом лава 1801 г. может быть сравнена с толеитовой лавой, имеющей одинаковую температуру ликвидуса, например со стеклом пикритового базальта Килауэа Ики 1959 г. (Кlg).

1801:  $\text{SiO}_2$  — 46,59;  $F : (F + M) = 0,59$ ; нормативный оливин — 18,51; ликвидус —  $1220^{\circ}\text{C}$ ;  
Кlg:  $\text{SiO}_2$  — 49,08;  $F : (F + M) = 0,53$ ; нормативный оливин — 6,65; ликвидус —  $1225^{\circ}\text{C}$ .

Источником лавы 1801 г. мог являться менее железистый субстрат щелочной серии или же толеитовый субстрат существенно менее железистый, чем стекло Килауэа Ики. Такое образование из богатого оливином толеита в условиях высокого давления обсуждалось в Year Book, 63, p. 114, 121\*.

Сравнение рис. 19 с рис. 13 и 14 показывает падение температур ликвидуса с увеличением содержания как щелочей, так и железа; это фактически характеризует прогрессивную фельзическую (кварц, полевошпат) и мафическую (Mg-Fe минералы) дифференциацию многих серий пород, однако в толеитовой серии содержание железа сильнее влияет на понижение температуры ликвидуса (см. температуры ликвидуса образцов 82 и К толеитовой серии и образцов 1801, Ни и Ас щелочной серии с одинаковым содержанием щелочей). Среди ассоциаций Тристан-да-Кунья существуют разноречивые соотношения, что комментируется ниже.

\* Статья при переводе опущена.

Для более основных членов щелочной серии фазой ликвидуса является *Ol* (за исключением базальта Стаффа). В ассоциации такого состава, как гавайиты и муджиериты, имеющих в изученных термических образцах увеличенное содержание железа, в области ликвидуса кристаллизуется *Pl*, а *Ol* появляется позднее. Смена *Ol* в качестве фазы ликвидуса на *Pi* и *Pl* в толеитовой серии может быть объяснена реакционными соотношениями оливина в толеитовом расплаве. *Ol* исчезает из системы и появляется вновь только в очень железистых расплавах.

Появление *Pl* в качестве фазы ликвидуса в термически изученных породах щелочной серии не согласуется с рядом простой кристаллизационной дифференциации из материнских расплавов состава щелочного оливинового базальта. Однако это можно было бы согласовать с более сложным процессом дифференциации, если бы происходила избирательная сегрегация. Непрерывное осаждение *Ol* хотя бы и на поздних стадиях во всех исследованных сериях означает, что реакционные соотношения, если и существуют, то не играют здесь существенной роли.

Теперь может быть изучено влияние окисления (если оно происходит) на последовательность кристаллизации. Щелочная серия неизменно сильнее окислена, чем толеитовая, что видно из сравнения отношений  $Fe_2O_3 : FeO$  в обеих сериях и обилия магнетита в основной массе щелочных пород. Эта особенность иллюстрируется средней величиной отношения  $Fe_2O_3 : FeO$  в исследованных сериях щелочных пород и толеитов (для толеитовой серии — 0,49; гавайской щелочной серии — 0,45; щелочной серии Гебрид — 0,34; серии Тристан-да-Кунья, подразделяемой на две группы, — четыре более основных ассоциации — 0,58, и два тристанита —  $t_{230}$ ,  $t_{627}$  с гораздо большей величиной — 1,11).

То, что окисление вызывает повышение температуры ликвидуса, но не приводит к смене фазы ликвидуса, видно на примере окисленного гавайита из Мауна-Кеа (1 на рис. 13). Как отмечалось ранее, эта порода ( $Fe_2O_3$  — 4,11;  $FeO$  — 7,94) при обычном термическом исследовании дала следующие результаты (Yoder and Tilley, 1962): *Pl* 1185° С, *CPx* 1160° С. Когда же эта порода была исследована в восстановительных условиях (запаянная в платиновой ампуле, с железными опилками в отдельной открытой платиновой оболочке в вакуированном кварцевом тигле), результаты были следующие: *Pl* 1175° С, *CPx* 1135° С, *Ol* 1110° С. *Pl* остается фазой ликвидуса, но появление *CPx* задерживается и в позднюю фазу появляется *Ol*, отсутствующий в обычном опыте. Содержание нормативного оливина в породе 1,8%, но если  $Fe_2O_3$  полностью восстановлено до  $FeO$ , то содержание нормативного оливина повышается до 13,7%. Даже если восстановление только частичное, примерно до уровня, поддерживающегося в толеитовой серии, например, если  $Fe_2O_3$  восстановлено до 1,50%, содержание нормативного оливина все же значительно — 10,5%.

Появление *Ol* в опытах при восстановительных условиях можно приписать этому более высокому содержанию потенциального оливина. Полевошпатовый базальт (X, табл. 2), занимающий промежуточное положение между лавой 1801 г. и гавайитом из гавайской щелочной серии, характеризуется появлением *Pl* на ликвидусе.

Данные табл. 3 показывают, что вслед за *Pl* в гавайских и гебридских щелочных сериях следуют *CPx* и *Ol* (при значительно более низких температурах). Структурные соотношения минералов, наблюдаемые в шли-

фах, не подвергавшихся термической обработке пород, показывают, что последовательность минералообразования в них не вполне совпадает с результатами, полученными экспериментально. Все породы содержат оливин по большей части в фенокристаллах и микрофенокристаллах, в некоторых случаях ассоциирующий с плагиоклазом и реже с пироксеном. Иногда оливин может быть единственным минералом фенокристов, а клинопироксен и плагиоклаз содержатся в основной массе. Эти структурные соотношения соответствуют взгляду, что оливин может действительно быть минералом ликвидуса в самой магме. Эта интерпретация обнаруженных теперь разноречивых соотношений ставит проблему, требующую дальнейшего обсуждения.

В ряду типов пород гавайской щелочной серии щелочные оливиновые базальты могут ассоциировать с типами, более обедненными оливином и содержащими заметные количества полевого шпата во вкрапленниках. Эти типы, кроме того, характеризуются и значительно более высоким содержанием железа. Генетически, таким образом, они оказываются в ряду, идущем, в конечном счете, через гавайиты, к муджиеритам и трахитам. Можно напомнить, что в гебридской серии муджиериты ассоциируют с полевошпат-оливиновыми долеритами как члены сложных лавовых потоков (Kennedy, 1931).

На Гавайях великолепный пример такого залегания полевошпатовых базальтов найден в серии Гави в горах Кохала, Гавайи. Базальт X/66-094 (см. обр. X, табл. 2) является примером такой породы, изученной экспериментально (табл. 3). Эта порода содержит плагиоклаз ( $Ab_{40}An_{60}$ ) в видимых фенокристаллах вместе с менее обильными фенокристаллами оливина. Нормативный состав включает 4,19% оливина и 55,39% полевого шпата. Одним возможным объяснением образования породы этого типа является отщепление ее от щелочного оливинового базальта типа Гуалалайского покрова (см. обр. Ну, 1801, рис. 13) при отделении оливина вследствие погружения и накопления всплывающего плагиоклаза.

О том, что полевые шпаты фенокристов легче расплавленной породы, в которой они находятся, свидетельствуют следующие данные. Показатель преломления стекла X равен 1,610, а стекло основной массы без фенокристов, по-видимому, превысит эту величину, так как показатель преломления стекла из полевого шпата фенокристов ( $Ab_{40}An_{60}$ ) равен лишь 1,54. Для базальтовых стекол этого состава удельный вес равен приблизительно 2,85, как видно из соотношений показателя преломления и удельного веса для природных стекол (Tilley, 1922). Удельный вес плагиоклаза состава  $Ab_{40}An_{60}$  равен приблизительно 2,70 (Day and Allen, 1905). Разница достаточно велика, чтобы заключить, что такие полевые шпаты должны всплывать в жидкости.

Полевошпат-порфириновый базальт в опыте дает на ликвидусе  $P_l$  при  $1187^{\circ}C$ , за которым следуют  $CP_x$  при  $1170^{\circ}C$  и  $Ol$  при  $1135^{\circ}C$ . Различие между этими результатами и тем, что можно ожидать из структурных соотношений в породе можно объяснить накоплением фенокристов плагиоклаза при всплывании. В самой магме оливин мог продолжать оставаться фазой ликвидуса, но в условиях эксперимента, где унаследованные полевошпатовые фенокристы (ксенокристы) переходят в расплав и существенно изменяют его состав, можно ожидать появления плагиоклаза в качестве фазы ликвидуса.

Обилие оливиновых фенокристов в ряде пород щелочных серий Гавайи и Гебрид и появление плагиоклаза на ликвидусе в опытах с этими породами могут быть объяснены так же, как это было предложено для полевошпат-порфиритового базальта (X), т. е. эти породы представляют не простые фракционированные расплавы, а расплавы с унаследованными кристаллами. Плагиоклаз-порфириновый характер поздних членов серии не так очевиден, к сожалению, хотя во многих из них и обнаруживаются «микрофенокристы» плагиоклаза. Однако нет доказательств того, что эти микрофенокристы действительно образовались путем накопления при всплывании. Значительную роль могут играть и другие еще не выявленные факторы, например влияние воды.

Проблемы, возникающие при плавлении щелочных пород Тристан-да-Кунья, еще более сложны. Из шести изученных пород фенокристы оливина обнаружены только в трех наиболее основных; в трахибазальте ( $t_{125}$ ) оливин заключен в основной массе, а в двух тристанитах ( $t_{230}$ ,  $t_{627}$ ) он отсутствует. Содержание нормативного оливина в этих трех последних породах соответственно 4,17, 0,45 и 0,00.

Все породы Тристан-да-Кунья кроме щелочного базальта ( $t_6$ ) имеют порфириновую структуру и в них присутствуют фенокристы плагиоклаза; все они показывают высокое отношение  $Fe_2O_3 : FeO$ . Более щелочные разновидности, кроме того, богаты калием, а тристаниты содержат фенокристы бурого амфибола. За исключением анкарарита ( $t_{114}$ ), фазой ликвидуса в экспериментах является *Pl*, а *Ol* осаждается только в двух из оставшихся пород, да и то как третья фаза после *Pl* и *CPx*. Эти соотношения приводят к предположению, что явления аккумуляции играли значительную роль в консолидации этих пород и могут объяснить аномальные соотношения температур ликвидуса, имеющие место в этой серии, несмотря на непрерывное увеличение железистости фаз от анкарарита, через трахибазальты, к тристаниту (см. рис. 14). За исключением нефелинитов, исследованные гавайские и гебридские щелочные базальты содержат нормативный, но не модальный нефелин, причем нормативный нефелин накапливается в пироксеновом или анальцимовом остатке. Эти базальты могут рассматриваться, следовательно, как лежащие на критической плоскости недоукомплектованных составов или вблизи от нее в упрощенном базальтовом тетраэдре (Yoder and Tilley, 1962, фиг. 1 и 2). На основе теплового потока, рассчитанного Шерером и Йодером, для упрощенной безжелезистой базальтовой системы щелочные базальты без модального нефелина лежат на температурном максимуме или вблизи него.

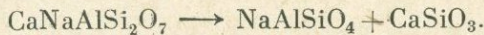
Знаменательно, что эти щелочные базальты наиболее обычно дают начало трахитам, которые оказываются лежащими тоже на температурном максимуме или около него в системе  $Q - Ne - Ks$ . Можно ожидать, что такой путь дифференциации будет обеспечиваться непрерывной кристаллизацией полевого шпата, оливина и пироксена; тем не менее проблема, поднятая экспериментальными работами, остается. Базальт-трахитовые ассоциации вулканических щелочных серий еще требуют объяснения, которое можно ожидать только от дальнейших исследований, включающих экспериментальные работы.

## Натриевый мелилит

Как показано исследованиями основного базальтового тетраэдра (Yoder, Tilley, 1962), щелочные базальты частично определяются по присутствию нефелина в нормативном составе. Теперь этот тетраэдр расширен для того, чтобы включить нормативный *La* (см. рис. 1), что в свою очередь позволяет проиллюстрировать соотношения с участием акерманитовых и натриевых мелилитов. Это необходимо, поскольку твердые растворы мелилитов, включающие молекулы *Ak* ( $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ) и *Na-Mel* ( $\text{CaNaAlSi}_2\text{O}_7$ ), находятся в тесных ассоциациях с нефелином в некоторых щелочных породах.

Составы мелилитов, найденных в изверженных породах, большей частью могут быть представлены в системе *Ak — Na-Mel — Ge* (рис. 20). Значительное число мелилитов при нанесении на эту диаграмму легли вблизи средней части краевой системы *Na-Mel — Ak*, хотя раньше основной упор делался на изучение краевой системы *Ge — Ak*. Природные мелилиты, близкие по составу к *Na-Mel*, пока не обнаружены, а попытки синтезировать их при 1 атм окончились неудачей (Foster, 1942; Schairer, Yoder, неопубликованные данные, 1964 \*).

Состав, эквивалентный *Na-Mel*, дает ассоциацию *Ne + Wol* в соответствии с реакцией:



Эта ассоциация известна в дайках волластонитового ийолита и метаморфизованных массивах. Поскольку молекула натриевого мелилита играет важную роль в составе природных мелилитов и в процессе фракционирования щелочных базальтов, была предпринята попытка установить границы поля устойчивости этой фазы.

Предварительные результаты (рис. 21) ограничивают поле устойчивости *Na-Mel* с некоторыми оговорками. Во-первых, давление указанной выше реакции возможно не является наиболее низким, так как она имеет очень малую скорость. Кривая, показанная пунктиром, представляет собой нижний предел давлений устойчивости *Na-Mel* по результатам сухих опытов продолжительностью до 2 недель. Скорость этой реакции можно увеличить применяя гидротермальную технику. Отрицательный наклон твердофазовой реакции является скорее результатом увеличения скорости реакции при повышении температуры, чем изменения объема или энтропии. Во-вторых, плавление *Na-Mel* происходит в температурном интервале продолжительностью около 50° С, из чего можно сделать вывод, что кристаллизующийся из расплава *Mel* не точно отвечает составу  $\text{CaNaAlSi}_2\text{O}_7$ , а является сложным твердым раствором. Температура полного плавления мелилита, богатого натриевой составляющей, дается наиболее высокотемпературной кривой.

Данные для 1 атм, полученные от Шерера и Йодера (1964, неопубликованные данные, ср. рис. 3), не согласуются с последовательностью реакций, которую можно вывести из результатов исследования системы *Ne — Wol* (Foster, 1942). По данным Фостера, между *Ne* и *PWol* существует эвтектика, тогда как Шерер и Йодер показали, что *Ne +*

\* Ссылка на то, что Ноэрс и Миджли (Nurse, Midgley, 1953) якобы синтезировали *Na-Mel*, оказалась несостоятельной (Yoder, Tilley, 1962; Christie, 1962).

+ *Wol* (или *Ne* + *PWol*) находятся в равновесии с расплавом в интервале температур около 40° С. По-видимому, система *Ne* — *Wol* псевдобинарна, однако природа твердых растворов неизвестна. Дополнительные

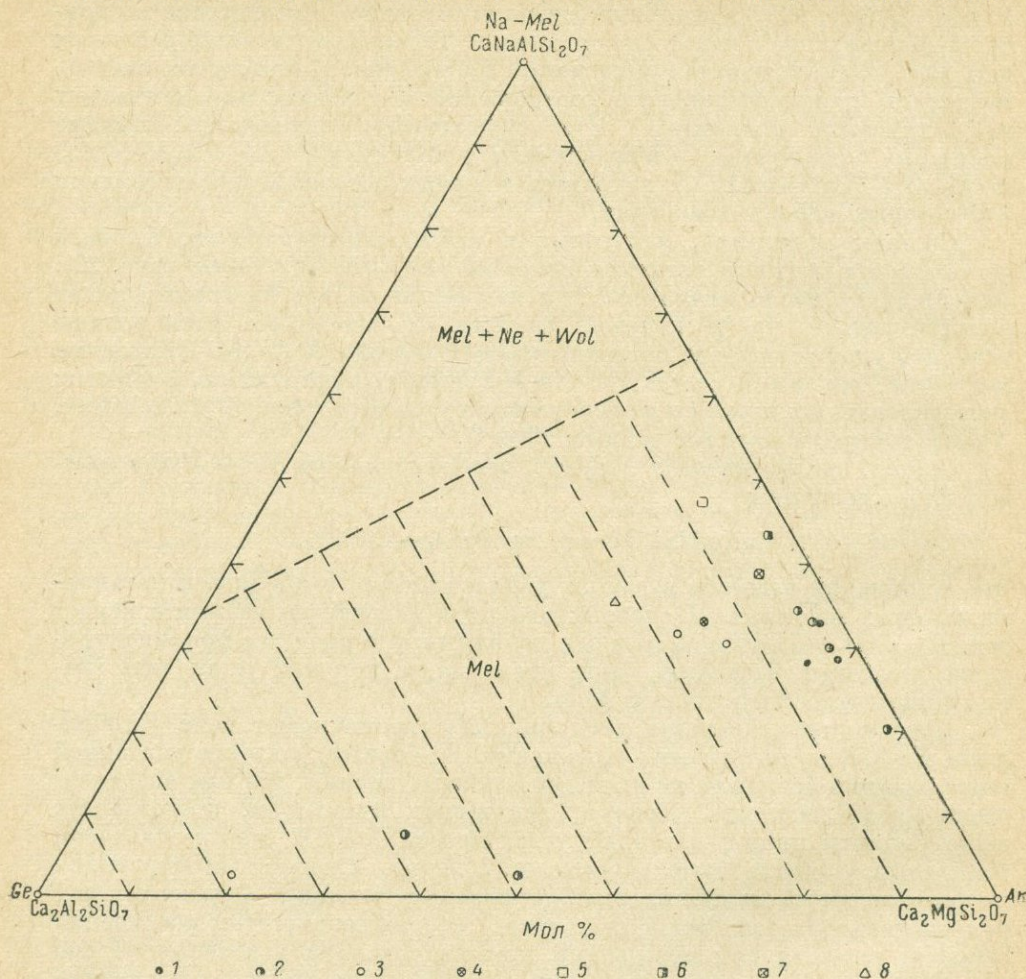


Рис. 20. Диаграмма составов природных *Mel* в треугольнике *Na-Mel-Ge-Ak*. Анализы пересчитаны на 14 атомов  $O_2$  таким образом, что  $Al + Fe^{3+}$  включены в *Ge*,  $Fe^{2+} + Mg + Mn$  в *Ak*,  $Na + K$  в *Na-Mel*.

1 — данные Сахама и Мейера (Sahama, Meyer, 1955); 2 — данные Нейвоппена (Neuvonnen, 1955); 3 — данные Баддингтона (Buddington, 1922); 4 — данные Тилли, Генри (Tilley, Henry, 1953); 5 — данные Вашингтона (Washington, 1927); 6 — данные Ларсена (Larsen, 1942); 7 — данные Рамзея (Ramsay, 1929); 8 — данные Тилли (Tilley, 1929).

Пунктирными линиями показана область устойчивости твердых растворов синтетических *Mel* при температурах солидуса и 1 атм (Goldsmith, 1948; Schairer, Yoder, неопубликованные данные)

осложнения могут быть обусловлены большой склонностью нефелиновых твердых растворов к метастабильности\*.

\* Шерер и Йодер (1962, неопубликованные данные) обнаружили, что нефелиновые твердые растворы, близкие по составу к *Jd*, в очень длительных опытах распались на  $Ne_{ss} + Ab$ .

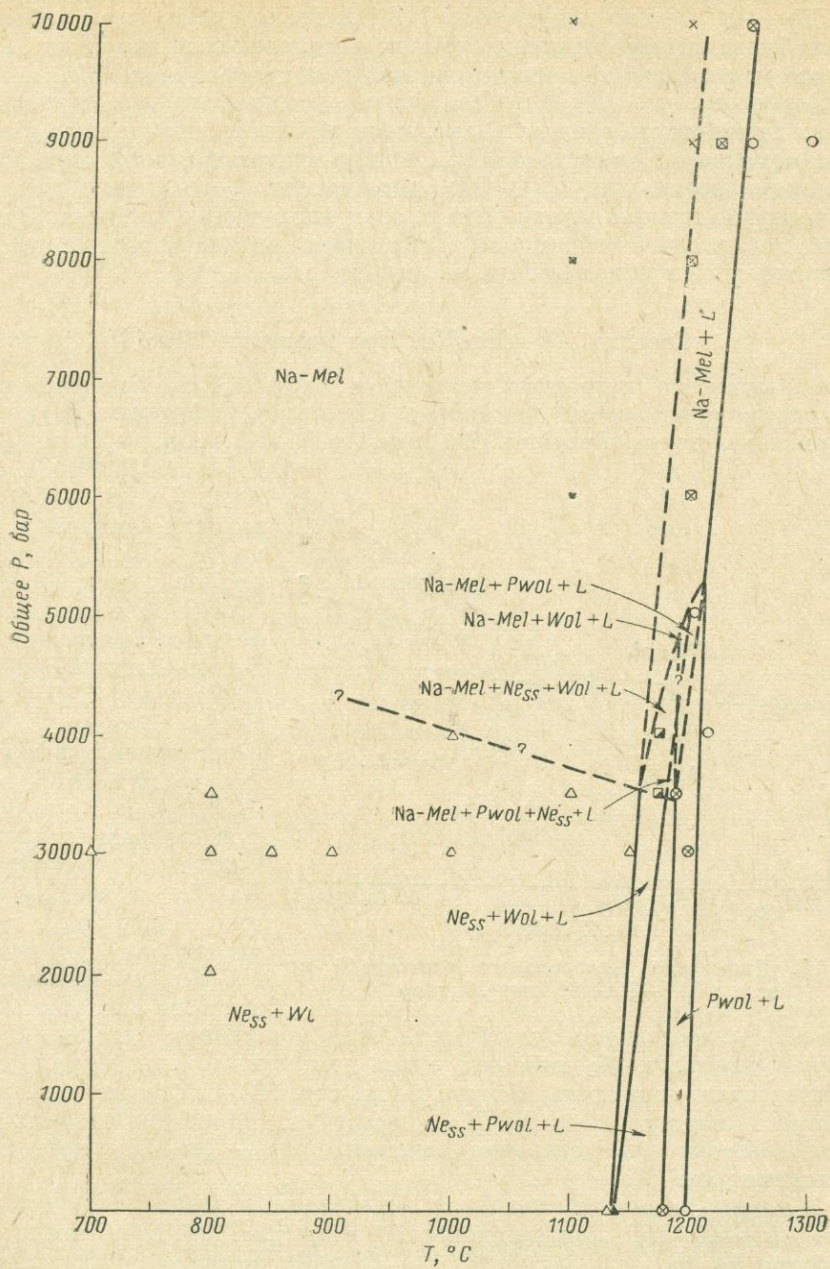


Рис. 21. Предварительная диаграмма поля устойчивости Na-Mel( $\text{NaCaAlSi}_2\text{O}_7$ )

Наклон кривой инверсии  $Wol_{ss} - PWol_{ss}$  равен  $13^\circ \text{C/кбар}$ , что значительно меньше, чем величина, полученная Куширо (см. стр. 55) —  $21^\circ \text{C/кбар}$  для чистого  $\text{CaSiO}_3$ . Расхождение можно объяснить метастабильным образованием  $PWol$  из расплава, хотя два опыта, фиксирующие максимальный наклон, основаны на превращении  $Wol_{ss}$ .

Возможно, что  $\text{Na-Mel}$  становится устойчивым при относительно низких давлениях и, следовательно, можно ожидать, что эта фаза является обычной молекулой в составе  $Mel_{ss}$ , образующихся в земной коре. Распространение ассоциации  $Ne + Wol$  должно быть ограничено условиями сравнительно низких давлений, т. е. соответствующих условиям формирования волластонит-нефелиновых лав, даек волластонитовых ийолитов и некоторых зон контактового метаморфизма.

### Система $Ak - \text{Na-Mel}$ при давлении 20 кбар

Большинство природных мелилитов ( $\text{CaNaAlSi}_2\text{O}_7$ ) содержат в твердом растворе натриевый компонент. Например, мелилиты из мелилит-содержащих пород Везувия (Buddington, 1922), Айрон-Хилл (Larsen, 1942; Smith, 1953), Скаут-Хилл (Tilley, 1929) и Гавайских островов (Neuvonen, 1952) содержат по крайней мере 30 мол. %  $\text{Na-Mel}$ , а мелилиты из нефелин-мелилитовых пород Вилла-Сенни (Washington, 1927) даже 43,9 мол. %.

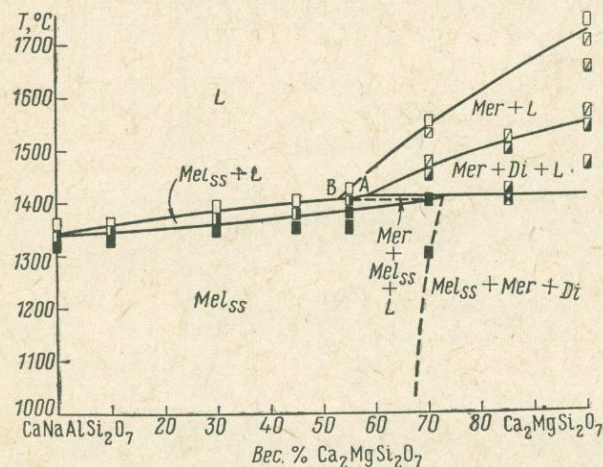


Рис. 22. Диаграмма минеральных равновесий в системе  $Ak - \text{Na-Mel}$  при 20 кбар

По составу  $\text{Na-Mel}$  изохимичен ассоциации  $Ne$  ( $\text{NaAlSiO}_4$ ) +  $Wol$  ( $\text{CaSiO}_3$ ), так что должны существовать два различных поля устойчивости  $\text{Na-Mel}$  в этой ассоциации. Йодер (см. стр. 33) исследовал устойчивость  $\text{Na-Mel}$  и показал, что эта фаза нестабильна при 1 атм и становится устойчивой при давлениях свыше 4 кбар. С другой стороны,  $Ak$  стабилен лишь при низких давлениях и разлагается при высоких на  $Mer$  и  $Di$  (см. стр. 53). Следовательно, полная смешимость между  $Ak$  и  $\text{Na-Mel}$  существует только при средних давлениях. Поэтому исследование системы  $Ak - \text{Na-Mel}$  представляет особый интерес.

В наших экспериментах были определены фазовые равновесия в системе  $Ak - \text{Na-Mel}$  при давлении 20 кбар (рис. 22). При этом давлении устойчив  $\text{Na-Mel}$  и неустойчив  $Ak$ . Твердые растворы между этими компонентами при температурах, близких к началу плавления, простираются от чистого  $\text{Na-Mel}$  до состава примерно отвечающего 30 вес. %  $\text{Na-Mel}$  и 70 вес. %  $Ak$ . В акерманитовой части системы существует поле устойчивости трехфазовой ассоциации ( $Mel_{ss} + Mer + Di$ ). Около поло-

вины составов системы входит в мервинитовый ликвидус. Следовательно, система при 20 кбар является тройной, за исключением области составов между точкой «В» и Na-Mel, где система бинарна.

Na-Mel при 20 кбар плавится конгруэнтно при  $1350 \pm 15^\circ \text{C}$ ; температура ликвидуса и солидуса повышается по мере повышения содержания акерманитовой составляющей. Разность температур между ликвидусом и солидусом для твердых растворов на линии Na-Mel — Ak не достигает и  $30^\circ \text{C}$ . Поскольку при температурах вблизи или выше ликвидуса в продуктах закалки не устанавливалось присутствие кристаллов (quench crystals)\*, ошибка в определении температур ликвидуса и солидуса находится в пределах  $\pm 15^\circ \text{C}$ . Точка «А», по-видимому, является проекцией на плоскость диаграммы тройной реакционной точки, в которой происходит реакция между Di и L с образованием Mer и Mel<sub>ss</sub>.

Граница твердого раствора между Ak и Na-Mel точно не определена. В продуктах опыта при  $1300^\circ \text{C}$  и 20 кбар с составом 30 вес. % Na-Mel и 70 вес. % Ak наблюдаются редкие кристаллы Mer и Di, что указывает на близость этого состава к предельной растворимости Ak в Na-Mel при  $1300^\circ \text{C}$  и 20 кбар.

Область гомогенности твердого раствора должна изменяться с давлением. На рис. 23 показано вероятное поле устойчивости Mel<sub>ss</sub> в интервале давлений от 1 атм до 20 кбар при  $1000^\circ \text{C}$ . Экстраполируя кривую распада Ak на рис. 23, получаем, что Ak устойчив до 10,5 кбар, а Na-Mel до давления чуть большего, чем 4 кбар (см. стр. 33). При 1 атм область Mel<sub>ss</sub> протягивается от Ak до состава с 43 вес. % Ak и 57 вес. % Na-Mel, хотя, строго говоря, составы этих мелилитов скорее всего не лежат в плоскости системы Ak — Na-Mel (см. стр. 38). Как показано на рис. 23, полная смесимость между Ak и Na-Mel предполагается в интервале давлений от 4 до 10,5 кбар. Если температура выше  $1000^\circ \text{C}$ , то интервал давлений, в котором существует полная смесимость, должен быть шире. Заметим, что твердые растворы мелилита с составами между 40 и 70 мол. % Ak устойчивы при давлении от 1 до 20 кбар. Отсюда следует, что акерманитовые мелилиты должны образовываться при относительно

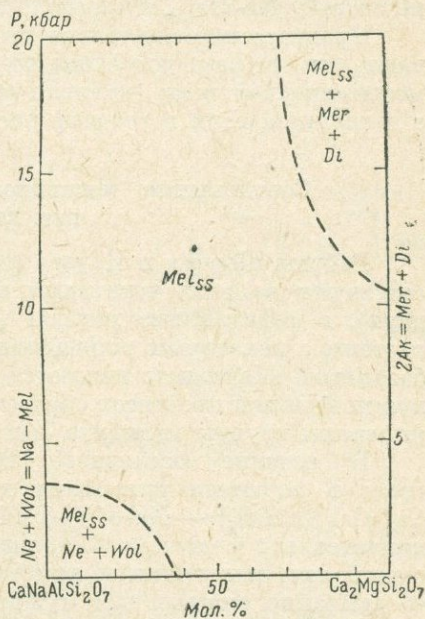


Рис. 23. Вероятное поле устойчивости Mel<sub>ss</sub> при  $1000^\circ \text{C}$  в системе Ak—Na-Mel

\* Термин «закалка» (quenching) используется здесь в особом смысле. «Закаленный» (quenched) обозначает стабильную или метастабильную фазу, образованную при температуре опыта и сохраненную быстрым охлаждением до комнатной температуры, при которой она метастабильна. «Продукт закалки» (quenching) — это фаза, которая образуется в течение процесса быстрого охлаждения и может быть метастабильной при всех температурах. Термин «продукт, полученный методом закаливания» (quench product), используется как обобщенный термин в том случае, когда время образования фазы не может быть или не было установлено.

низких давлениях, а мелилиты, богатые натриевым компонентом, могут формироваться при высоких, даже превышающих 20 кбар давлениях.

Результаты представленных экспериментов могут объяснить тот факт, что значительное большинство мелилитов лавовых пород содержит более 30% Na-Mel. Если большая часть мелилитсодержащих лав образуется на глубине около 60 км ( $> 20$  кбар) и мелилиты кристаллизуются на этой глубине, то, как показано на рис. 23, они должны содержать более 30 мол. % натриевого компонента. И до тех пор, пока они в приповерхностных условиях не изменят существенно свой состав, они будут находиться в более натриевой части системы от границы, проходящей по составу Na-Mel<sub>30</sub> Ak<sub>70</sub> (мол. %).

Предварительные опыты по исследованию устойчивости Ge показывают, что эта фаза устойчива по крайней мере до 30 кбар. Следовательно, можно предположить, что поле устойчивости мелилитов будет расширяться с давлением, если в твердом растворе присутствует Ge.

### Соотношения мелилитов в системе Ge—Na-Mel—Ak при давлении 1 атм

Работы Шерера и Йодера (см. стр. 6) показали, что мелилиты присутствуют во всех четверных инвариантных точках (за исключением двух), а нефелиновые твердые растворы во всех точках более сложной системы с некоторым упрощением моделирующей образование щелочных базальтов. Мелилиты являются наиболее важными, ключевыми фазами для понимания процессов образования основных щелочных пород; так как минералы группы мелилита составляют главную часть этих пород.

В течение последнего года был достигнут некоторый прогресс в изучении плавления и кристаллизации мелилитовой системы Ge (Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>) — Na-Mel (NaCaAlSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) — Ak (Ca<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>). Было приготовлено и изучено 73 тройных мелилитовых состава. Знание соотношений при плавлении и кристаллизации тройных мелилитов является чрезвычайно важным для суждения об изменениях, происходящих при кристаллизации этих упрощенных магм.

В прошлом прогресс в исследовании пятикомпонентных систем был возможен, если их можно было упростить и рассматривать как четырехкомпонентные. Последние можно выразить геометрически в виде правильных (равносторонних) тетраэдров и изучить сериями разрезов и сечений (обычно — линий или треугольников), которые закономерно связывают составы простых минералов, находящихся в равновесии. Соотношения между важными четверными инвариантными точками могут быть представлены посредством диаграмм типа «flow sheet» (схематическая диаграмма последовательности кристаллизации). Это было сделано для упрощенных нефелин-нормативных и кварц-нормативных базальтовых составов (см. стр. 15). Сравнительно детальному изучению система Ge — Na-Mel — Ak была подвергнута в последний год, причем работа еще продолжается. Разрез пересекает тетраэдр Ne — Ge — Ak — CaSiO<sub>3</sub>, соотношений в котором чрезвычайно сложны вследствие появления, наряду с нефелиновыми и волластонитовыми твердыми растворами и псевдоволластонитом, диопсидовых пироксенов и возможно других твердых фаз. Поскольку составы твердых растворов очень сложны, невозможно определить точные составы сосуществующих минеральных фаз

даже комбинируя методы физической химии, петрографический микроскоп и рентгеновский анализ. Конечно, исходное допущение о том, что мелилитовые фазы могут быть исследованы в пределах простого тетраэдра недостаточно обосновано, однако утрата простой геометрической наглядности тетраэдра вызывает серьезные теоретические и экспериментальные трудности.

**Краевая система  $Ak - Na-Mel$**  Диаграмма, представленная на рис. 24, сводит данные, полученные ранее \*, и последние результаты.

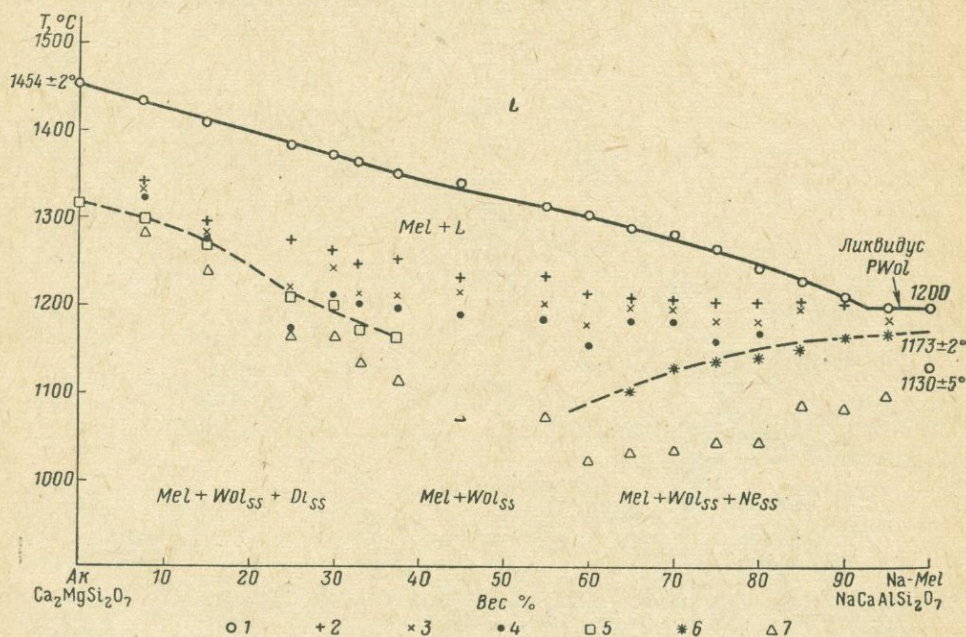


Рис. 24. Диаграмма фактических данных для смесей  $Ak$  и  $Na-Mel$ .

1 — точки ликвидуса; 2 — температура появления  $PWol$  при охлаждении; 3 — температура появления  $Wol$ ; 4 — температура исчезновения  $PWol$ ; 5 — температура появления диопсидового  $Pi$ ; 6 — температура появления  $Ne_{ss}$ ; 7 — температура начала плавления

Система лежит внутри разреза  $Ne - CaSiO_3 - Ak$ , который в свою очередь является одной из граничных плоскостей тетраэдра  $Ne - Ge - Ak - CaSiO_3$ .

В изучении системы  $Ak - Na-Mel$  основные трудности возникли при идентификации твердых фаз. Слишком мало фаз (главным образом псевдоволластонит, волластонит и диопсидовые пироксены) доступно для идентификации методом рентгеновского анализа (метод порошка). Однако в течение последнего года удалось достичь более точной диагностики твердых фаз в результате широкого применения петрографического микроскопа и высокой тщательности работы на нем. Нет каких-либо данных, говорящих в пользу изменения исходного состава (возможно, что лишь  $Na_2O$  улетучивается) в течение синтеза фаз из этих смесей.

\* Статья тех же авторов о предварительном изучении этой системы в переводе опущена. — Прим. перев.

Во всех составах этого разреза псевдоволластонит появляется в качестве первой или второй фазы. Оптически не установлено появление каких-либо твердых растворов в этой фазе. Имеется температурный интервал, в котором  $PWol$  и  $Wol_{ss}$  сосуществуют до температуры инверсии. В составах между  $Ak$  и  $Ak_{0,2,5}Na-Mel_{37,5}$  при температурах, показанных пунктирной линией на рис. 24, появляется  $Di_{ss}$ . Таким же пунктиром,

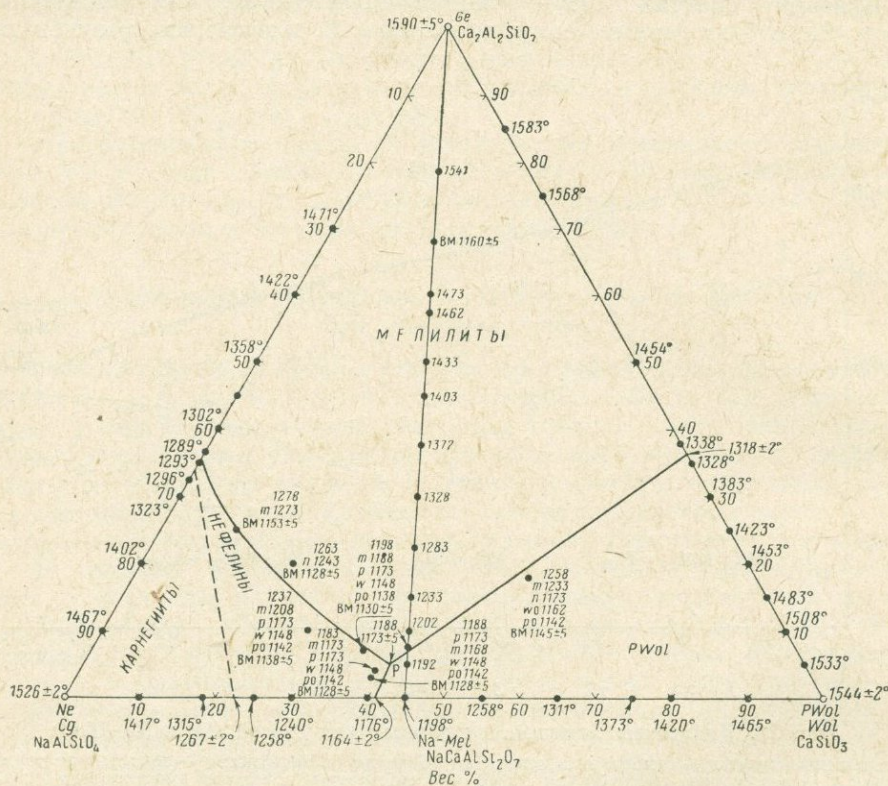


Рис. 25. Диаграмма фазовых равновесий в системе  $Ne-Ge-Wol$ .

Около точек указаны значения температуры появления фазы в зависимости от состава по мере понижения температуры в системе. Первая температура — ликвидус, затем идут температуры появления фаз для поля, в котором  $m$  — меллит,  $p$  — псевдоволластонит,  $w$  — волластонит,  $n$  — нефелин,  $sg$  — карнегит. «ВМ» — начало плавления. Добавление «О» указывает, что фаза убывает и далее не присутствует. Состав  $Na-Mel$ :  $Ne = 55,02$ ;  $Wo = 44,98$  вес. %. Детали соотношений  $Ge - Na-Mel$  — см. рис. 26. Точка «Р» при  $1173 \pm 5^\circ C$  является котектической точкой линии  $Mel - PWol - Ne_{ss} - L$ .

но в области составов от  $Na-Mel$  до приблизительно  $Ak_{4,2}Na-Mel_{58}$  показана температурная граница появления  $Ne_{ss}$ . Температуры при начале плавления, которые не могут быть измерены достаточно точно, показаны треугольниками. Соотношения смесей  $Ak$  и  $Na-Mel$  справедливо считаются сложными и даже приблизительно эта система не может рассматриваться как бинарная. Составы  $Mel_{ss}$  не могут лежать на этой линии, так как они должны включать другие молекулы.

**Краевая система  $Ge - Na-Mel$ .** Кроме данных, полученных Гольдшмитом (Goldsmith, 1948) по трем составам, было приготовлено и исполь-

зовано для работы еще 10 дополнительных смесей, составы которых лежат в системе  $Ge - Na-Mel$ . Эта двойная система лежит в концентрационном треугольнике  $Ne - Ge - CaSiO_3$ , являющемся гранью тетраэдра  $Ne - Ge - Ak - CaSiO_3$ . Результаты закалочных опытов в этом треугольнике приведены на рис. 25. В нем имеется лишь одна котектическая точка  $P$  с температурой  $1173 \pm 5^\circ C$ . Система очень проста и подобна системе  $Ne - Ak - CaSiO_3$  (см. стр. 47 и рис. 3), где эта точка с теми же твердыми фазами имеет температуру  $1171 \pm 3^\circ C$ . На рис. 26

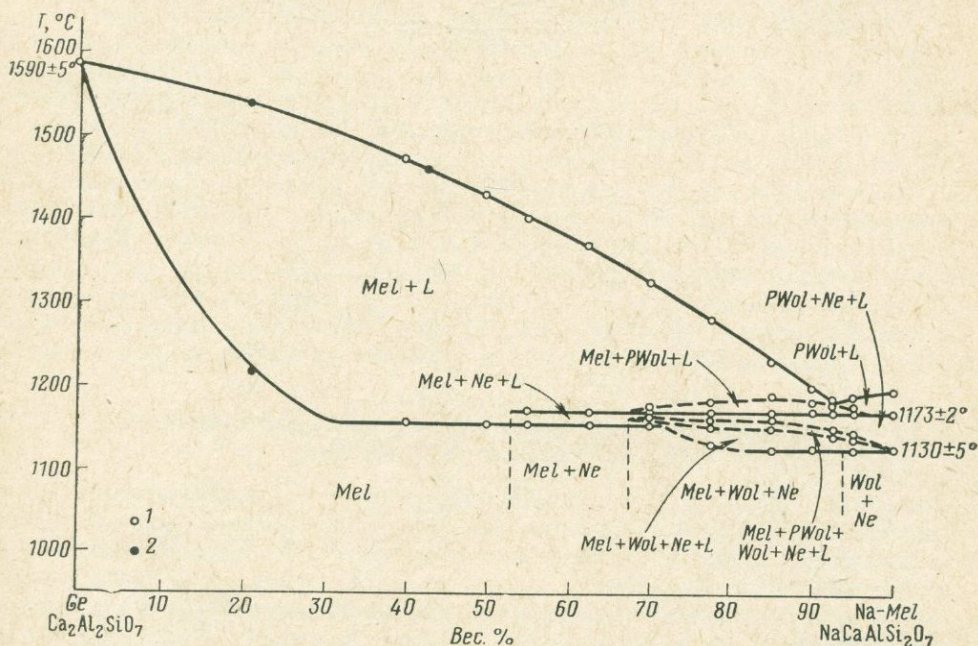


Рис. 26. Диаграмма  $T-x$  для системы  $Ge-Na-Mel$ .

1 — данные автора; 2 — данные Гольдшмита (Goldsmith, 1948). Не все из указанных линий могут представлять собой равновесные кривые

приведены данные о фазовых равновесиях в системе  $Ge - Na-Mel$ .  $PWol$  появляется как первая фаза в области составов приблизительно между  $Ge_{3,2,5}Na-Mel_{67,5}$  и  $Ge_6Na-Mel_{94}$ . Имеется лишь небольшой температурный интервал существования  $PWol$  до его инверсии в  $Wol$  при охлаждении. Во всех составах между приблизительно  $Ge_{47}Na-Mel_{53}$  и чистым  $Na-Mel$  при постоянной температуре ( $1173 \pm 5^\circ C$ ) появляется  $Ne_{ss}$ . Сплошная линия при  $1130 \pm 5^\circ C$  показывает границу начала плавления (в пределах ошибки эксперимента) для составов, лежащих приблизительно между  $Ge_{18}Na-Mel_{82}$  и чистым  $Na-Mel$ . Сплошная линия при  $1155 \pm 5^\circ C$  показывает начало плавления для всех составов приблизительно от  $Ge_{69}Na-Mel_{31}$  до  $Ge_{28}Na-Mel_{72}$ . Изучение системы  $Ne - Ge - CaSiO_3$  показывает, что температуры  $1173 \pm 5^\circ C$ ,  $1130 \pm 5^\circ C$  и  $1155 \pm 5^\circ C$  близки к температуре котектической точки  $P$  и соответствуют началу плавления некоторых составов, показанных на рис. 25. Значение этих совпадений еще не ясно.

**Красвая система *Ge — Ak*.** Эта система, изученная Фергюсоном и Баддингтоном (Ferguson, Buddington, 1920) и позднее Осборном и Шерером (Osborn, Schairer, 1941), бинарна при температурах вблизи и выше солидуса. Наша работа показывает, что многие составы, особенно богатые акерманитом, не смешиваются при низких температурах и дают диопсидовые пироксены, волластонитовые твердые растворы и возможно другие

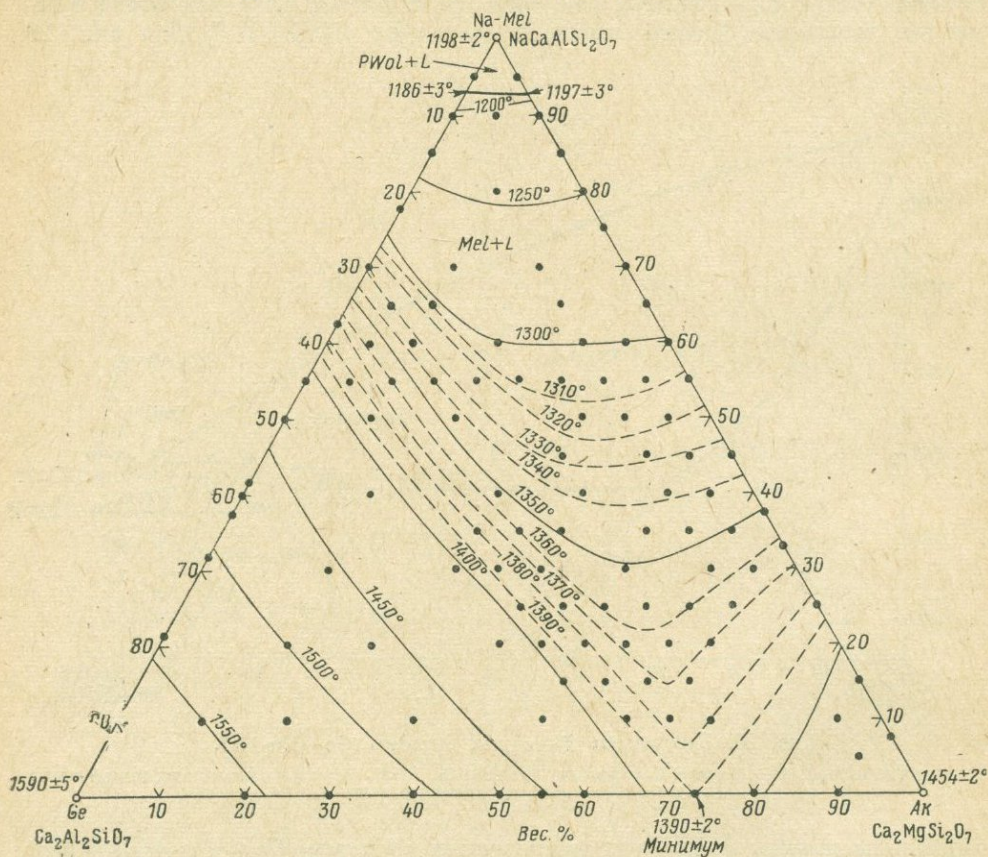


Рис. 27. Диаграмма поверхности ликвидуса в системе *Ge—Na-Mel—Ak*

твердые фазы. Эти осложнения будут распространяться на прилегающие меллититовые составы.

**Разрез системы *Ge — Na-Mel — Ak*.** Данные о поверхности ликвидуса в этой системе представлены на рис. 27. Изотермы показывают, что температурный желоб протягивается от бинарного минимума на стороне *Ge — Ak* треугольника составов к вершине *Na-Mel*. Можно отметить значительное падение температуры ликвидуса с увеличением содержания *Na-Mel* компонента. Первичной фазой на поверхности ликвидуса, за исключением небольшой области вблизи вершины *Na-Mel* (см. рис. 26), является *Mel<sub>ss</sub>*. Имеется много данных по фазовым равновесиям при температурах между ликвидусом и солидусом для приготовленных 73 тройных меллититовых составов. Эти еще не полные данные показывают,

что состав мелилитовой фазы быстро меняется как только появляется какой-либо расплав. Изотермические разрезы и их интерпретация будут представлены позднее.

Синтез мелилита при высоких давлениях (от 4 до 10 кбар) был описан Йодером (см. стр. 33). Исследование продуктов, полученных при 1100° С и 10 кбар, показало, что кристаллы имеют характерную для мелилитов форму — тетрагональную призму с плоским основанием. Оптические константы гомогенных кристаллов, свободных от какого-либо растворенного материала, равны:  $n_o = 1,610$  и  $n_e = 1,593$ .

Стекло состава  $\text{CaNaAlSi}_2\text{O}_7$  имеет показатель преломления 1,565. При исследовании системы  $\text{Ge} - \text{Na-Mel} - \text{Ak}$  определение оптического характера мелилитовых твердых растворов показало, что существенно изотропные составы простираются от состава  $\text{Ge}_{45}\text{Ak}_{55}$  ( $n = 1,651$ ) (Buddington, 1922, стр. 42), линейно до приблизительно  $\text{Ak}_{68}\text{Na-Mel}_{32}$  ( $n = 1,625$ ). Следовательно, оптически положительные мелилиты ограничены областью между этой линией и чистым  $\text{Ak}$ . Обнаружена необычная дисперсия кристаллов: аномальный коричневый цвет на оптически положительной стороне и ультраголубой — на оптически отрицательной стороне. На стороне  $\text{Ak} - \text{Na-Mel}$  и в непосредственно примыкающей области системы мелилиты на поверхности солидуса содержат небольшое количество растворенного  $\text{Wol}$  или  $\text{Di}$ , так что составы изученных мелилитов не вполне строго соответствуют составам приготовленных стекол.

#### Синтетические мелилиты в системе $\text{Ge} - \text{Na-Mel} - \text{Ak}$ при высокой температуре

Мелилиты являются важными составляющими основных щелочных пород. Из лав таковыми являются «мелилитовые базальты», мелилитовые нефелиниты и мелилит-оливиновые нефелиниты, а среди ультрамафических пород — альнеит и близкие к нему ассоциации, которые отчасти являются интрузивными аналогами мелилитсодержащих лав. Изменение составов мелилитов является важной характеристикой для интерпретации процессов образования мелилитсодержащих ассоциаций в контактово-метаморфических ореолах в известняках. Одной из причин, обуславливающих наш интерес к изменениям составов мелилитов, является их присутствие в двух важных невариантных точках (см. рис. 8, точки  $C$  и  $D$ ) расширенного базальтового тетраэдра. Сосуществование в отдельной породе или в представителях целой серии пород двух или более минералов переменного состава, принадлежащих к полным или частичным твердым растворам, может дать численные значения температур и давления становления данных горных пород. Чтобы интерпретировать информацию, заключенную в самом факте сосуществования минералов, мы должны знать составы сосуществующих твердых растворов. В последнее время мы многое узнали о составах сложных пироксенов, но очень мало известно о составах мелилитов, содержащих среди прочих и натриевый компонент, т. е. о мелилитах, обычных для основных щелочных пород.

Мы исследовали при повышенных температурах устойчивость чистого акерманита, акерманита в условиях избытка составляющих окислов; соотношения между  $\text{Ak}$  и  $\text{Na-Mel}$ , между  $\text{Ge}$  и  $\text{Na-Mel}$ ; две системы  $\text{Ne} - \text{Ak} - \text{CaSiO}_3$  и  $\text{Ne} - \text{Ge} - \text{CaSiO}_3$ , а также «тройную мелилитовую систему»  $\text{Ge} - \text{Na-Mel} - \text{Ak}$ . Дополнительно были

исследованы при различных температурах два природных проанализированных мелилита из основных щелочных пород.

**Чистый синтетический *Ak*.** Мы исследовали при высоких температурах две тщательно приготовленные смеси состава  $2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ . Если гомогенные стекла этих смесей выдерживались в течение нескольких месяцев при  $1050^\circ \text{C}$ , они давали *Mel*, содержащий лишь небольшой процент равномерно распределенных включений, представленных  $\text{Wol}_{ss}$  (обычно в виде сдвойникованных кристаллов) и *Di*. Последний четко диагностируется по высокому показателю преломления, отличающемуся от показателей *Mel* и *Wol*, и по ничтожной растворимости в разбавленной соляной кислоте. Продолжительность опытов достигала 4 недель при температурах ниже  $1300^\circ \text{C}$  и 2 недель при более высоких температурах.

Закалочные опыты показали, что при температурах выше  $1385^\circ \text{C}$  кристаллизуется только чистый *Ak*. При  $1385^\circ \text{C}$  кристаллизуется *PWol*, а при  $1345 \pm 10^\circ \text{C}$  появляется *Wol*. При понижении температуры на приблизительно  $40^\circ \text{C}$  в *Mel* остается только  $\text{Wol}_{ss}$ . И, наконец, при  $1240 \pm 10^\circ \text{C}$  вместе с  $\text{Wol}_{ss}$  появляются кристаллы *Di*, причем обе фазы однородно распределены по объему *Mel*. Эти три фазы и остаются до температуры  $1050^\circ \text{C}$ . При всех исследованных температурах, при которых в *Mel* образуются другие твердые фазы, количество последних не превышает одного, двух или около этого процентов, даже если длительность опытов достигала нескольких месяцев.

Особое внимание было обращено на диагностику в продуктах опытов *Mo*, однако эта фаза не была обнаружена. Харкер и Таттл (Harker, Tuttle, 1956) установили, что чистый *Ak* разлагается на *Wol* и *Mo* при температурах между  $700$  и  $750^\circ \text{C}$  в интервале давлений от 2 до 4 *кбар*. Де Вэйс и Фостер (De Wys, Foster, 1956) при изложении своей работы по системе *Di — An — Ak* (где они дали сводку имеющихся в литературе данных об устойчивости акерманита) писали, что они столкнулись с отсутствием доказательств мнения, что *Ak* становится неустойчивым при температурах ниже  $1325^\circ \text{C}$  (Osborn, Schairer, 1941). Интересно сопоставить поведение акерманита и его железистого аналога  $2\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 2\text{SiO}_2$ . Боуэн и др. (Bowen, Schairer, Posnjak, 1933) показали, что этот состав входит в поле псевдоволластонитового ликвидуса с температурой  $1303^\circ \text{C}$ , а при  $1200^\circ$  появляется вторая фаза — кирштейнит (железистый аналог монтичеллита) и происходит полное затвердевание. Кристаллы псевдоволластонита переходят при сравнительно низких температурах в  $\text{Wol}_{ss}$ . Соединение, отвечающее железистому *Ak* ( $2\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 2\text{SiO}_2$ ), становится устойчивым лишь при температурах ниже  $775 \pm 25^\circ \text{C}$ .

Мы пришли к выводу, что в некотором температурном интервале исследованные кристаллы мелилита не могут соответствовать стехиометрическому составу  $2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 (\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7)$ , поскольку из него выделяются еще одна или две твердые фазы, составы которых в сумме не отвечают исходному.

***Ak* с избытком составляющих окислов.** На рис. 28 показано положение состава чистого *Ak*, отвечающего формуле  $2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$  в тройной системе  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$ . Мы подготовили синтетические смеси *Ak* с 5 и в некоторых случаях с 2 и 7,5 вес. % ближайших соединений и с помощью оптического и рентгеновского методов наблюдали сосуществование одной или более кристаллических фаз при различных температурах.

*Ak* с 5% *Di* или 5% *Mer*. *Di* и *Mer* входят в ассоциацию, которая образуется из *Ak* при высоком давлении (см. стр. 53), так что *Ak* можно рассматривать как бинарное соединение в системе из этих двух фаз. Смесь  $Ak_{95}Di_5$  была выдержана при 1300° С в течение 48 часов, а затем при 1350° С тоже 48 часов (температура, чуть более низкая чем температура бинарной эвтектики *Ak* — *Di*). Продукты опыта представили собой *Ak* с большим количеством однородно распределенных включений кристаллов *Di*. Смесь  $Ak_{95}Mer_5$ , раскристаллизованная в течение 17 суток при 1225° С и затем 4 суток при 1340° С, дала *Ak* и значительное количество кристаллов *Mer*. Очевидно, что при атмосферном давлении и исследованных температурах *Ak* включает в виде твердого раствора значительно менее 5% (вероятно, совсем незначительное количество) *Di* или *Mer*.

*Ak* с 5%  $CaSiO_3$  или 5% *Mo*. При низких температурах *Ak* (Harker, Tuttle, 1956) распадается на ассоциацию  $CaSiO_3$  (эта фаза может существовать в двух идиоморфных модификациях — *Wol* ниже  $1125 \pm 10^\circ$  С и *PWol* при более высоких температурах (Schaerer, Bowen, 1942) и *Mo*. Смесь состава  $Ak_{95}Wol_5$ , раскристаллизованная при температурах ниже 1215° С, по данным оптики и рентгена дает *Ak* со значительным количеством *Wol*. При 1370° С (приблизительно на 30° ниже бинарной эвтектики между  $CaSiO_3$  и *Ak*) продукты опыта представлены кристаллами *Ak* с заметной примесью кристаллов *PWol*. Смесь  $Ak_{95}Mo_5$ , выдержанная в течение 14 суток при 1225° С и затем 7 суток при 1330° С, была целиком раскристаллизована и по данным оптики и рентгена содержала *Ak* + *Mo*. Аналогичный результат получен при нагревании этого материала до 1385° С в течение 24 часов. Эти эксперименты позволяют считать, что при атмосферном давлении *Ak* содержит в твердом растворе менее 5% (вероятно, совсем незначительные количества) *Mo*, *Wol* или *PWol*.

*Ak* с 5 и 2% *Fo*. Смесь состава  $Ak_{95}Fo_5$ , выдержанная в течение 5 суток при 1300° С, по данным оптики и рентгена содержала акерманитовую фазу с небольшим количеством однородно распределенного *Fo*. Выдержка в течение 24 часов при 1350° дала аналогичные результаты. Затем была приготовлена смесь  $Ak_{98}Fo_2$ , которая раскристаллизовывалась в течение 4 суток при 1340° С. В продуктах определен *Ak* и оптически установлено присутствие небольшого количества *Fo*. Его было слишком мало, чтобы эту фазу можно было идентифицировать с помощью рентгеновского анализа. Отсюда был сделан вывод, что *Ak* при данных температурах содержит в твердом растворе менее 2% *Fo* (по оценке на основе оптического анализа, возможно, до 1%).

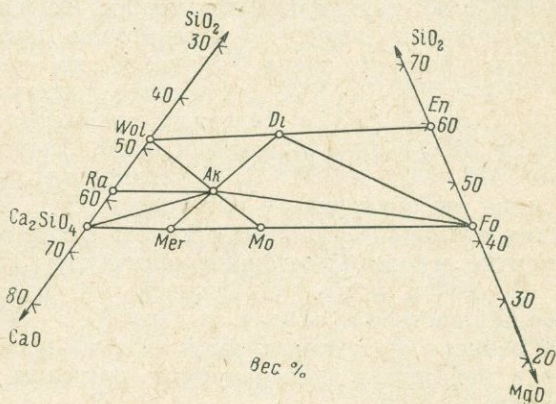


Рис. 28. Положение фигуративной точки чистого  $Ak(2CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2)$  и его соотношение с близлежащими фазами в тройной системе  $CaO-MgO-SiO_2$

*Ak* с 5 и 7,5% *Ra*. Смесь  $Ak_{95}Ra_5$  дает более сложные соотношения при высоких температурах. Когда стекло этого состава было выдержано в течение 24 часов при температурах между 1410 и 1385° С и затем закалено в ртути, продукты опытов представляли собой кристаллы *Ak* и  $Ca_2SiO_4$  (несдвойникованные) в стекле. Стекло того же состава, выдержанное в течение 24 часов при 1380° С, дает только кристаллы  $Ak_{ss}$ . В продуктах опытов, проведенных при более низких температурах, вместе с акерманитовой фазой появляются кристаллы *Ra* и следы *PWol*, а стекло полностью отсутствует. Была также приготовлена и исследована смесь состава  $Ak_{92,5}Ra_{7,5}$ . При 1385° С (24 часа, закалка в ртути) в продуктах идентифицированы *Ak* и  $Ca_2SiO_4$  (несдвойникованная фаза). При 1380° С и ниже вместе с *Ak* появляются кристаллы *Ra* и небольшое количество *PWol*. Отсюда сделан вывод, что максимально (при 1380° С) *Ak* содержит в виде твердого раствора менее 7,5 вес. %, но более 5 вес. %  $3CaO \cdot 2SiO_2$ .

*Ak* с 5%  $Ca_2SiO_4$ . Раскристаллизованная в течение трех суток при 1340° С смесь  $Ak_{95}La_5$  содержит множество несдвойникованных кристаллов  $Ca_2SiO_4$  в виде включений в *Ak*. Аналогичные результаты получены при 1370, 1380 и 1390° С. В закаленных продуктах опытов при 1405° С и выше мы обнаружили кристаллы *Ak* и *Mer* в стекле. Отсюда сделали вывод, что *Ak* содержит (если, конечно, содержит) значительно менее 5%, а вероятно, и совсем ничтожное количество  $CaSiO_4$  в виде твердого раствора.

В общем можно утверждать, что имеется ограниченный интервал твердых растворов вблизи состава  $2CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$ , причем этот интервал зависит от температуры и вида избыточного компонента. Возможно, что в некоторых температурных пределах *Ak* не соответствует стехиометрии 2 : 1 : 2.

**Смеси *Ak* и *Na-Mel*.** Соединение, названное *Na-Mel* ( $NaCaAlSi_2O_7$ ), нестабильно при атмосферном давлении. При полной раскристаллизации этот состав дает смесь  $Ne_{ss} + Wol_{ss}$ . Однако Йодер (см. стр. 33) показал, что чистая фаза  $NaCaAlSi_2O_7$  устойчива при низких и средних давлениях. Недавно мы провели серию закалочных экспериментов, результаты которых показывают, что, во-первых, кристаллы этой фазы, полученные при 10 кбар и 1100° С, разрушаются при атмосферном давлении на смесь *Wol* и *Ne* при всех температурах ниже 700° С, а во-вторых, плавление состава  $NaCaAlSi_2O_7$  начинается при  $1130 \pm 5^\circ C$ .

Мы уже сообщали (см. стр. 38) результаты некоторых исследований смесей *Ak* — *Na-Mel* при высоких температурах. В составах от чистого *Ak* до  $Ak_{62,5}Na-Mel_{37,5}$  первой фазой кристаллизуется *Mel*, к которому при понижении температуры присоединяются *PWol*, затем  $Wol_{ss}$  и, наконец, *Di*. В течение последнего года нам удалось вырастить кристаллы *Di* и *Wol* с *Mel* из стекла состава  $Ak_{55}Na-Mel_{45}$  и  $Ak_{45}Na-Mel_{55}$ , выдержанного в течение 2 месяцев при 1050° С. Сейчас проводятся длительные закалочные эксперименты с целью точного определения температуры, выше которой разрушается *Di*. Из стекла, по составу отвечающему  $Ak_{40}Na-Mel_{60}$ , нам удалось вырастить наряду с *Mel* кристаллы  $Ne_{ss}$  и *Wol* при выдержке 5 месяцев при 1000° С, но *Di* не обнаружен.

Ход кристаллизации в разрезе *Ak* — *Na-Mel* достаточно хорошо виден на диаграмме (см. рис. 8). Смеси состава от чистого *Ak* до приблизительно  $Ak_{42,5}Na-Mel_{57,5}$ , охлаждаясь, проходят кристаллизацию *Mel*, *Wol* и *Di*. Они достигают инвариантной точки «D» и ( $Di_{ss} + Mel + Ne_{ss} + Wol$ ), двигаясь вдоль моновариантной линии *iD*, тогда как

смеси между  $Na-Mel$  и приблизительно  $Ak_{42.5}Na-Mel_{57.5}$  при охлаждении достигают той же инвариантной точки «D», двигаясь по моновариантной линии  $jD$ , выделяя  $Mel$ ,  $Wol$  и  $Ne$ . Некоторые, а возможно все смеси в разрезе  $Ak - Na-Mel$  полностью затвердевают после достижения точки «D» ( $1065 \pm 5^\circ C$ ). Точную температуру начала плавления в этих смесях определить очень трудно. Если взять какую-либо полностью раскристаллизованную смесь, то нижнюю оценку величин температуры начала плавления можно получить, наблюдая спекание образца. В том случае, если смесь является нацело раскристаллизованной, то при нагревании первые порции расплава довольно вязкие и образуются в малом количестве. Таким образом, для того чтобы наблюдать спекание, необходим перегрев. Отсюда и получается завышение значений для температуры начала плавления. Положение точки  $D$  было определено в нашей предыдущей работе по исследованию расширенного базальтового тетраэдра. Там для точного определения температуры  $D$  ( $1065 \pm 5^\circ C$ ) использовались наиболее подходящие составы, кристаллизация которых проходит через точку  $D$ , причем присутствует соответствующий расплав, который способствует достижению равновесия.

Мелилиты, кристаллизующиеся в разрезе  $Ak - Na-Mel$ , не могут иметь составы, лежащие в этой простой системе.

**Составы мелилитов в системе  $Ne - Ak - CaSiO_3$ .** Поскольку основные трудности как раз наблюдались при изучении системы  $Ak - Na-Mel$ , необходимо было более подробно изучить систему  $Ne - Ak - CaSiO_3$ . Данные для последней системы уже были приведены (см. рис. 3).

Обзор результатов закалочных экспериментов с составами на линии  $Ak - Na-Mel$ , а также со смесями, составы которых лежат в треугольнике  $Ne - Ak - Na-Mel$ , подтверждает заключение о том, что составы мелилитов, образующихся в этой системе, не могут лежать в указанной плоскости. Недавно с помощью оптических методов было показано, что состав, соответствующий точке  $Ne_{30}Ak_{30}(CaSiO_3)_{40}$  в области  $Na-Mel - Ak - CaSiO_3$ , при полной раскристаллизации дает  $Mel$ ,  $Wol_{ss}$  и небольшое количество  $Ne_{ss}$ . В других более акерманитовых составах этой области в нацело раскристаллизованных продуктах присутствие  $Ne_{ss}$  не установлено, а имеются только  $Mel$  и  $Wol$ . Однако в некоторых составах этого поля, особенно если они лежат вблизи от стороны  $Na-Mel - Ak$ , появляется  $Di$ . Онума и Яги (Onuma, Yagi, 1968) показали, что большая часть смесей  $Ne$  и  $Ak$  в полностью раскристаллизованном материале содержит  $Ol$  \*. Недавно нам удалось подтвердить это наблюдение для составов вплоть до 85%  $Ak$ . Оптические данные показывают, что мелилиты в этих смесях не являются чистым  $Ak$  (показатели преломления присутствующих кристаллов варьируют в широком интервале), в них, по-видимому, присутствует  $Ne_{ss}$ . Очень точными оптическими измерениями для состава  $Ne_{65}Ak_{25}(CaSiO_3)_{10}$ , показанного на граничной поверхности  $Ne - Mel$  (см. рис. 3), было доказано, что в продуктах полной раскристаллизации имеются только  $Ne$  и  $Mel$ , а  $Ol$ ,  $Wol$  или  $Di$  отсутствуют. Два других состава, соответствующих точкам  $Ne_{55}Ak_5(CaSiO_3)_{40}$

\*  $Ol$  также появляется в разрезе  $Di - Ne$ . Это появление Дир, Хови и Зусман (Deeg, Howie, Zussman, 1963, v. 4) приписывают одновременному образованию  $Ak$  и  $Ab$ . По данным петрографических и лабораторных исследований эта ассоциация является несомненной.  $Ak$  и  $Ab$  выделялись в разрезе  $Di_{ss} - Ne_{ss} - Wol_{ss}$  в расширенном базальтовом тетраэдре (см. рис. 3).

и  $Ne_{60}Ak_{10}(CaSiO_3)_{30}$ , в поле  $Ne - Ak - Na-Mel$  содержат  $Ne$ ,  $Mel$  и  $Wol$ , но не установлено присутствие  $Di$  или  $Fo$ . Значит, что где-то в поле  $Ne - Ak - Na-Mel$  проходит граница, отделяющая смеси, содержащие  $Wol + Ne + Mel$ , от смесей, содержащих  $Ol + Ne + Mel$ . Мы уже наблюдали, что смеси в разрезе  $Na-Mel - Ak$  с содержанием 42,5%  $Ak$  или более того разлагаются при соответствующих температурах на  $Wol + Di$ . На основании всех изложенных данных мы пришли к выводу, что максимальное содержание  $Na-Mel$  в мелилитах этого разреза достигает приблизительно 50% и что мелилиты этой системы не отвечают простым твердым растворам  $NaCaAlSi_2O_7 - Ca_2MgSi_2O_7$ , а, вероятно, содержат небольшое количество  $Ge$ .

**Смеси  $Ge$  и  $Na-Mel$ .** Результаты исследования краевой системы  $Ge - Na-Mel$  сведены в отдельной статье (см. рис. 24). В этой системе максимальное содержание натриевого компонента в мелилитовой фазе не может превышать 52%. Следует обратить особое внимание на тот факт, что диаграмма системы  $Ge - Na-Mel$  основана на фактических данных. Возможно, что потребуется некоторая модификация диаграммы, обусловленная отсутствием равновесия в тех случаях, когда присутствовало лишь очень небольшое количество вязкой жидкой фазы. Для того чтобы разобраться во всех тонкостях соотношений в этой системе, необходимо исследовать систему  $Ne - Ge - CaSiO_3$ .

**Система  $Ne - Ge - CaSiO_3$ .** Сначала Смалли (Smalley, 1947) получил некоторые данные по системе  $Ne - Ge$ , а затем Жуан (Juan, 1950) исследовал систему  $Ne - Ge - CaSiO_3$ . Наши данные для системы  $Ne - Ge - CaSiO_3$  приведены на рис. 25. Результаты разных авторов отличаются незначительно. Нам удалось получить более точные значения для состава котектической точки  $Ne_{55} + PWol + Mel + L$  в результате более длительных выдержек в закалочных опытах. Мы уже отмечали, что максимальное содержание натриевого компонента в мелилитовой фазе разреза  $Ge - Na-Mel$  не может превышать 52 вес. %. Оптические и рентгеновские исследования полностью раскристаллизованных смесей, соответствующих составам  $Ne_{65}Ge_{25}(CaSiO_3)_{10}$  и  $Ne_{60}Ge_{20}(CaSiO_3)_{20}$ , показали, что в них присутствуют только  $Ne_{55}$  и  $Mel$ , а  $Wol$  отсутствует. По оптическим данным, во всех смесях с содержанием  $Na-Mel$  более чем  $\approx 48\%$  и  $CaSiO_3$  более чем 23% образуются  $Mel$ ,  $Ne$  и  $Wol$ . Отсюда ясно, что «нефелин», кристаллизующийся вместе с  $Mel$ , не может соответствовать формуле  $NaAlSiO_4$ , а должен представлять собой сложный твердый раствор. Температура инверсии и интервал плавления  $Wol$  в смеси состава  $Ne_{30}Ge_{18}Wol_{52}$  показывают, что «волластонит» также является сложным твердым раствором. Данные по разрезам  $Ge - Na-Mel$  и  $Ne - Ge - CaSiO_3$  не могут быть нанесены на диаграмму последовательности кристаллизации («flow sheet») для расширения базальтового тетраэдра, поскольку  $Ge = La + Cord$  не лежит в этом тетраэдре.

**Система  $Ge - Na-Mel - Ak$ .** Данные по ликвидусу в системе  $Ge - Na-Mel - Ak$  уже были представлены (см. рис. 27). Здесь (рис. 29—32) мы рассмотрим с помощью изотермических сечений при 1250, 1200, 1150 и 1120° С соотношения субликвидуса. На каждом из них мы показываем фазы, определенные оптически и в некоторых случаях с помощью рентгеновского анализа. Ввиду сложности твердых растворов и вследствие того, что составы некоторых твердых фаз, очевидно, не могут лежать в этих плоскостях, составы большинства твердых фаз не могут

быть представлены в треугольнике *Ge* — *Na-Mel* — *Ak*. Лишь *PWol* ( $\text{CaSiO}_3$ ) и мелилиты в том интервале, где они являются единственной фазой, имеют фиксированный состав. Нефелины представляют собой сложные твердые растворы неизвестного состава, *Wol* содержит в твердом растворе диопсидовый и возможно даже акерманитовый компоненты; диопсид, несомненно, содержит по крайней мере немного глинозема.

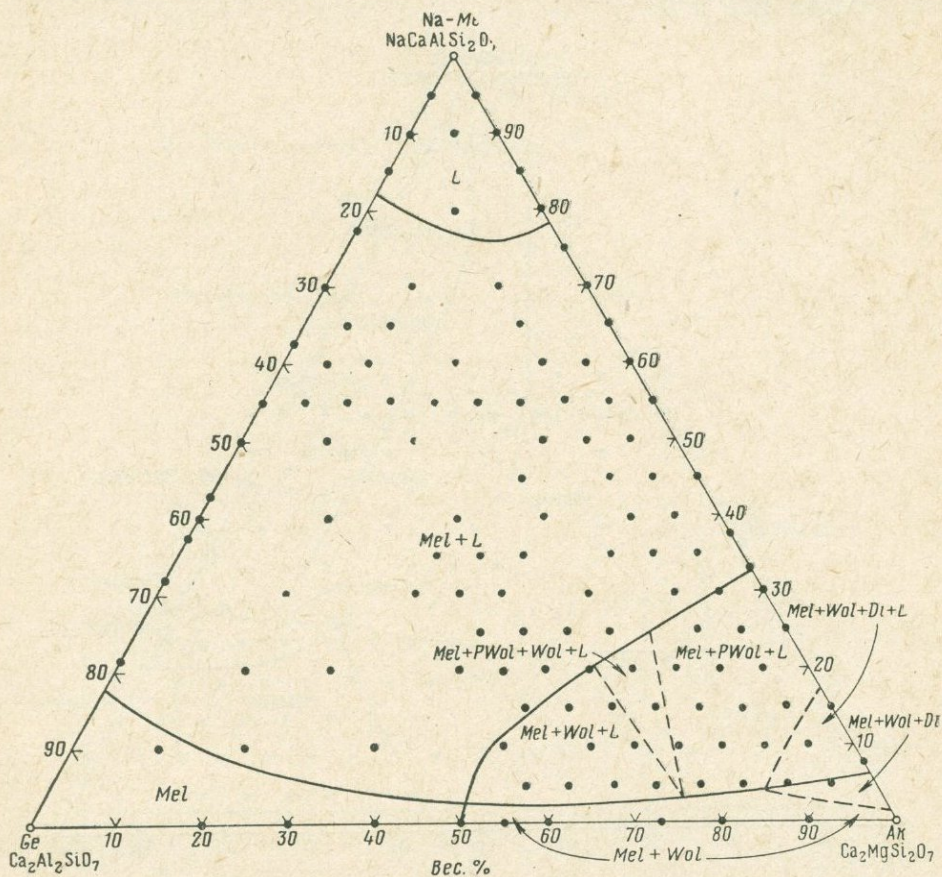


Рис. 29. Изотерма 1250° С в системе *Ge*—*Na-Mel*—*Ak*.

*Di* и *Wol* — твердые растворы

В плоскости разреза могут лежать только те расплавы, в составе которых отсутствуют кристаллические фазы.

В изотермических разрезах форма полей определяется кривыми, которые заключают их. Кривые нанесены по результатам закалочных опытов с 88 отдельными смесями между *Ge*, *Na-Mel* и *Ak*. Форму кривых, ограничивающих различные поля, нельзя получить из каких-либо теоретических предпосылок. Следует сделать некоторые замечания о кристаллизации стекол в этой системе. При температуре солидуса и несколько ниже нее данные смеси очень трудно, хотя и возможно, раскристаллизовать при соответствующей температуре на *Di*, *Ne* и *Wol*. Однако вблизи

основания треугольника, в краевой системе *Ge — Ak* или вблизи нее, очень трудно достичь несмесимости отдельных фаз при температурах ниже солидуса. Мы считаем, что система *Ge — Ak* является бинарной лишь при повышенных температурах (например, собственно *Ak* устойчив лишь выше 1385° С) и некоторые из этих смесей, особенно близкие к акерманитовому составу при подходящей температуре, должны давать в продуктах кристаллизации *Wol* и *Di*.

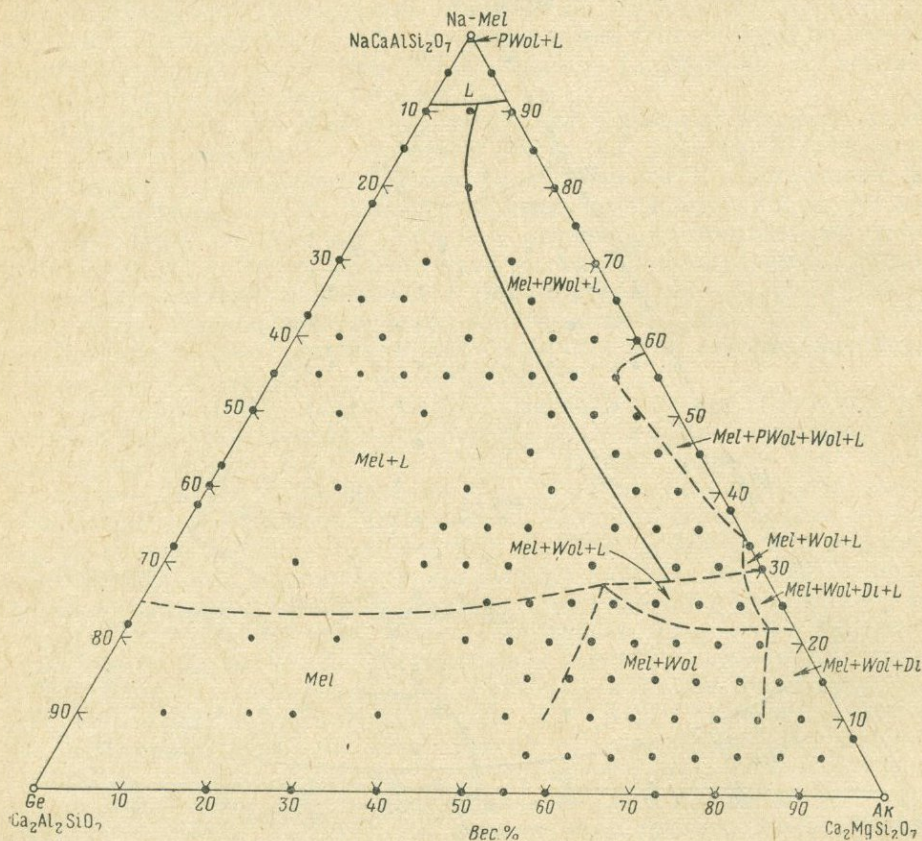


Рис. 30. Изотерма 1200° С в системе *Ge—Na-Mel—Ak*

Следует обратить внимание на максимум содержания *Na-Mel* в тройных мелилитах. На изотерме 1120° С (см. рис. 32) максимальное содержание *Na-Mel* в любых тройных мелилитах достигает приблизительно 50 вес. %. На основе многих новых данных, приведенных здесь, необходимо несколько пересмотреть диаграмму Йодера (см. рис. 20), показывающую границы твердых растворов в тройных мелилитах.

**Исследование двух анализированных природных мелилитов.** Были исследованы небольшие образцы двух анализированных природных мелилитов. Некоторое количество порошков, использованных для анализов, были получены от Нейвонена, который сообщил результаты этих анализов (Neuvonen, 1955).

Мелилит  $N_1$  из мелилитового оливинового нефелина потока Сугарлоаф, Гонолулу, Гавайи содержит 63,2 вес. %  $Ак$  ( $Mg, Fe^{II}$ ) 32,7 вес. %  $Na-Mel$  ( $NaCaAlSi_2O_7$ ) и 4,1 вес. %  $Ge$  ( $Fe^{III}$ ). Для этой породы (Cross, 1915) характерны микрофенокристаллы оливина, мелилита и титаноавгита, в основной массе — авгит, нефелин и магнетит. Мелилиты состав-

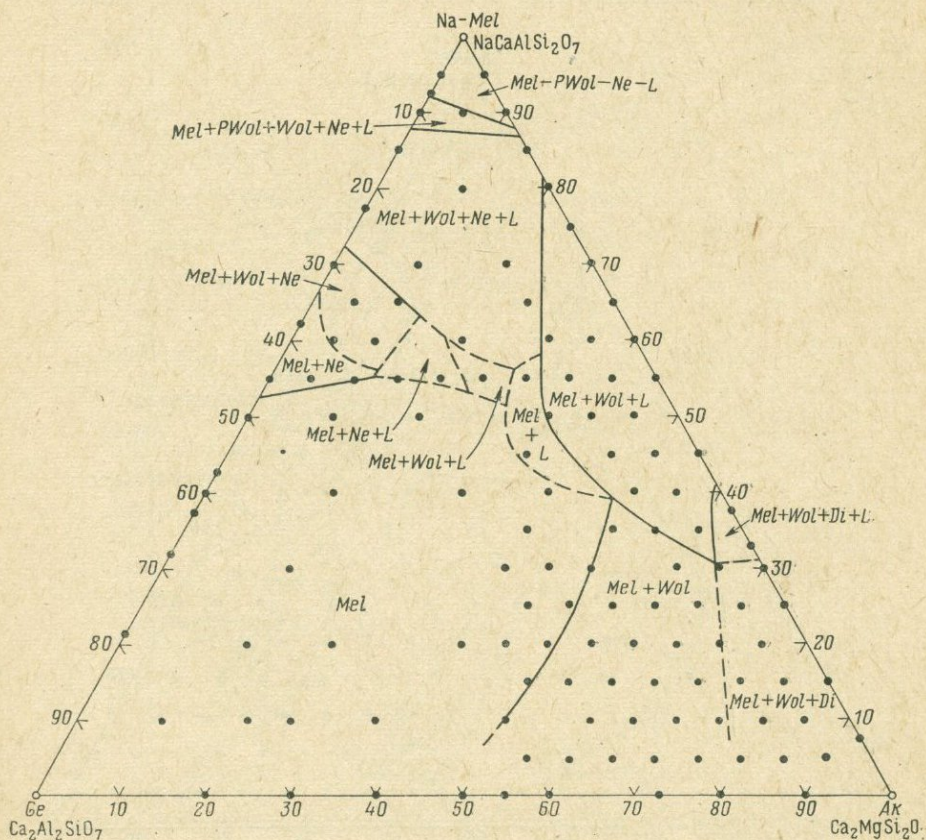


Рис. 31. Изотерма 1150° С в системе  $Ge-Na-Mel-Ak$ .

$Ne$  — твердый раствор

ляют приблизительно 20% и нефелин 25% модального состава этой породы.

Мелилит  $N_3$  из грубозернистой мелилит-пироксеновой породы (ункомпагрит) комплекса Айрон-Хилл, Колорадо, содержит 65,4 вес. %  $Ак$ , 31,7 вес. %  $Na-Mel$  и 2,9 вес. %  $Ge$ . Ункомпагрит в неизменном виде состоял из приблизительно 70% крупнозернистого мелилита в ассоциации с 15% диоксид-геденбергита и небольшого количества флогопита, магнетита и перовскита. На основе закалочных опытов, проведенных на очень малых образцах, продолжительностью 2 часа при температурах

вблизи ликвидуса и до 14 суток при более низких температурах, мы получили следующие данные:

	$N_1$	$N_3$
мелилитовый ликвидус . . . . .	1322° C	1330° C
появление псевдоволластонита . . . . .	1237° C	1250° C
» волластонита . . . . .	1160° C	1160° C
» акмитового пироксена . . . . .	1160° C	—
» зеленого клинопироксена . . . . .	—	1160° C

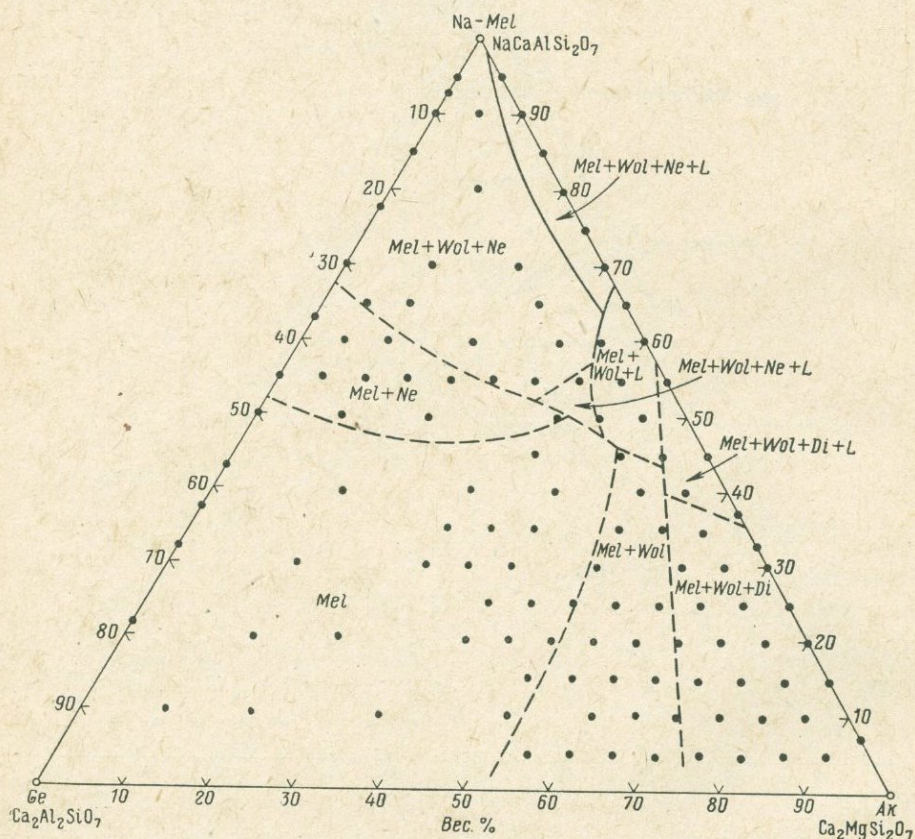


Рис. 32. Изотерма 1120° C в системе  $Ge-Na-Mel-Ak$

Результаты закалочных опытов с этими мелилитами совпадают с аналогичными данными, которые мы получили для двух синтетических смесей в системе  $Ge-Na-Mel-Ak$ , имеющих составы, близкие к природным. Мелилит  $N_1$  имеет состав, близкий составу синтетической смеси  $Ge_5Na-Mel_{35}Ak_{60}$ , которая дает мелилитовый ликвидус при 1352° C, при 1246° C появляется  $PWol$ , при 1188° C —  $Wol$ , при 1185° C исчезает  $PWol$  и при 1170° C появляется  $Di$ . Состав мелилита  $N_3$  лежит вблизи синтетической смеси  $Ge_5Na-Mel_{30}Ak_{65}$ , которая дает мелилитовый ликвидус при 1367° C, при 1253° C появляется  $PWol$ , при 1213° C —  $Wol$ , при 1193° C исчезает  $PWol$  и при 1176° C появляется  $Di$ .

## Разложение $Mo$ и $Ak$ при высоких давлениях

Была изучена область устойчивости  $Mo$  ( $CaMgSiO_4$ ) и  $Ak$  при высоких давлениях и температурах. Работа проводилась со смесью  $Di_{20}Mo_{80}$  (вес. %) (рис. 33). В исследовании использовалась установка цилиндрического поршня с твердой компримируемой средой (см. Boyd, England, Year

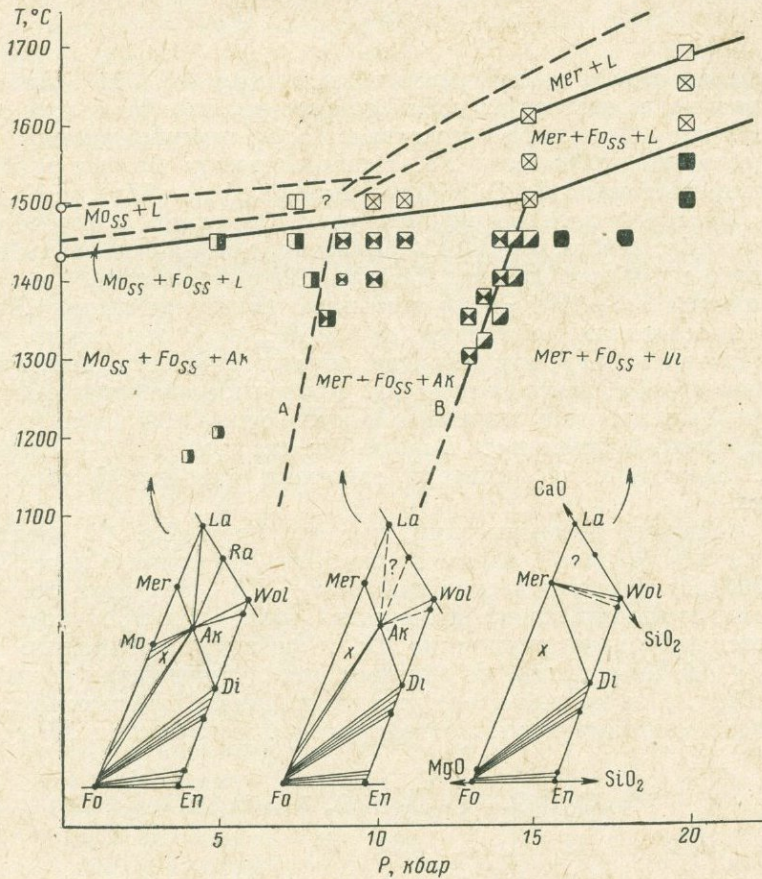
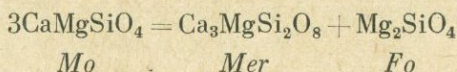


Рис. 33.  $P$ - $T$  диаграмма для состава  $Mo_{80}Di_{20}$  (вес. %). Маленькими квадратами показаны параметры опытов с газовой компримируемой средой. На нижних диаграммах крестиком показан исследованный состав

Book, 57 и 60), а для опытов при давлениях ниже 10 кбар применялась установка Йодера с газовой средой.

По экспериментальным данным Шерера, при 1 атм и температурах ниже  $1430^\circ C$  раскристаллизованное стекло состава  $Di_{20}Mo_{80}$  представляет собой смесь  $Fo_{SS}$ ,  $Mo_{SS}$  и чистого  $Ak$ ; в интервале  $1430-1450^\circ C$  сосуществуют  $Fo_{SS}$ ,  $Mo_{SS}$  и  $L$ ; начиная с приблизительно  $1450^\circ C$  и вплоть до температуры ликвидуса  $1498^\circ C$ , в этом составе имеется лишь одна твердая фаза —  $Mo_{SS}$ .

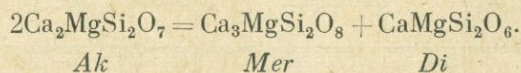
Ассоциация  $Mo + Fo + Ak$  устойчива вплоть до 8 кбар при 1350 и 1400° С. При давлении 9 кбар и температуре 1400° С исчезает  $Mo$  и появляется  $Mer$  ( $Ca_3MgSi_2O_8$ ). Следовательно, при 1400° С разложение происходит в интервале 8—9 кбар. Кривая «А» на рис. 33, по-видимому, близка к моновариантной кривой реакции разложения  $Mo$  по уравнению:



Изменение объема в этой реакции составляет  $-7,9 \text{ см}^3$ . Линия «А» должна, вообще, представлять собой полосу, так как  $Mo$  в этой системе не является чистой фазой, а представляет собой твердый раствор, содержащий небольшое количество  $Fo$ . Конноды между фазами в области, ограниченной системами  $La$  ( $Ca_2SiO_4$ ) —  $Fo$  ( $Mg_3SiO_4$ ) и  $Wo$  ( $CaSiO_3$ ) —  $En$  ( $MgSiO_3$ ), показаны в левом нижнем углу диаграммы и соответствуют давлениям ниже, чем на кривой «А». Некоторые из них основаны на данных Риккера и Осборна (Ricker, Osborn, 1954) для 1 атм.

Ассоциация  $Fo + Mer + Ak$  устойчива вплоть до линии «В». Значения межплоскостных расстояний ( $d$ ) для  $Fo_{ss}$  несколько выше, чем эти величины для чистого  $Fo$ , что, вероятно, обусловлено содержанием небольшого количества  $Ca$ , замещающего  $Mg$ . Конноды, соединяющие сосуществующие фазы в поле между линиями «А» и «В», приведены в центре нижней части диаграммы. Устойчивость  $Ra$  и положение коннод  $Ra - La$  не определялись. Возможно, что конноды занимают какое-то промежуточное положение.

При давлениях более высоких, чем на линии «В»,  $Ak$  разлагается на  $Di$  и  $Mer$  и устойчивой, вплоть до давления, по крайней мере, 38 кбар и  $T = 1500^\circ \text{C}$ , является ассоциация  $Mer + Fo + Di$ . При давлениях, не очень сильно превышающих давления на линии «В», в продуктах опытов еще остается небольшое количество  $Ak$ , и мы видим ассоциацию  $Mer + Fo + Di + Ak$ . Присутствие  $Di$  означает, что  $Ak$  уже начал разлагаться на  $Mer$  и  $Di$ , т. е. за кривой «В» он уже неустойчив. Следовательно, линия «В» является моновариантной кривой реакции разложения  $Ak$  по уравнению:



Это было проверено на образцах чистого  $Ak$  (см. стр. 44). Конноды сосуществующих фаз показаны внизу справа на рис. 33. Опыты с составом, лежащим на линии  $Wo - Ak$ , показывают, что  $Mer$  сосуществует с  $Wo$  при давлении 20 кбар. Поэтому весьма правдоподобно, что коннода  $Mer - Wo$  устойчива при давлениях выше, чем на кривой «В». Между нижними центральной и правой диаграммами на рис. 33 могут быть промежуточные стадии, в которых происходит смена триангуляций, и конноды  $La - Ak$ ;  $Ra - Ak$  и  $Wo - Ak$  замещаются коннодами  $Mer - Wo$  и  $Ra - Mer$ .

По данным ряда авторов (Tilley, 1947; Bowen, 1922), монтichelлит встречается в метаморфизованных доломитовых известняках, в изверженных и ультрамафических породах. Результаты изложенных экспериментов дают верхнюю границу образования таких пород. Экстраполируя кри-

вую «А» до пересечения с кривой вероятного геотермического градиента, можно прийти к выводу, что ниже чем приблизительно 16 км монтichelлит неустойчив. Однако предельное давление устойчивости монтichelлита возрастает с увеличением температуры и, например, при 1250° С, что соответствует температурам некоторых основных магм, монтichelлит может быть стабильным вплоть до давления порядка 8 кбар, что соответствует глубине 26 км. Можно считать, что породы, содержащие монтichelлит и генетически связанные с основными магмами, образовались на глубинах менее 26 км, а связанные с более кислыми магмами, т. е. сравнительно низкотемпературные, образовались на значительно меньших глубинах. Вопросы устойчивости акерманита обсуждаются в другой статье этой книги (см. стр. 56).

### Инверсия $Wol-PWol$

При 1 атм инверсия  $Wol$  ( $\beta-CaSiO_3$ ) —  $PWol$  ( $\alpha-CaSiO_3$ ) была изучена Осборном и Шерером (Osborn, Schairer, 1941). Температура инверсии чистого  $CaSiO_3$  равна  $1125 \pm 10^\circ C$ . В нашей работе приводятся результаты исследования перехода и кривой плавления  $PWol$  до давления 23 кбар (рис. 34). Точка А является температурой плавления  $PWol$  при 1 атм ( $1544^\circ C$ ), а точка В — температурой инверсии (Osborn, Schairer, 1941). Осборн и Шерер отметили, что инверсия при 1 атм имеет очень малую скорость и для полного превращения требуется около 4 недель. При высоких давлениях скорость инверсии достаточно высока, так как температура перехода существенно выше, чем при 1 атм. Например, при давлении 15 кбар и температуре  $1470^\circ C$  полный переход  $Wol$  в  $PWol$  завершается в течение 17 минут и в течение 8 минут при  $1580^\circ C$ . При 20 кбар и  $1600^\circ C$  полная инверсия происходит за 6 минут.

Кривая инверсии имеет наклон  $21^\circ C/кбар$  и ее положение может быть представлено в виде уравнения:

$$T (^\circ C) = 1125 + 21P (кбар).$$

Эту же кривую можно рассчитать на основе термохимических данных для  $Wol$  и  $PWol$ .

По стандартным теплотам образования  $Wol$  и  $PWol$  (Krasek, Year Book, 52, p. 74), теплота инверсии при  $25^\circ C$  составляет  $1,56 ккал/моль$ .

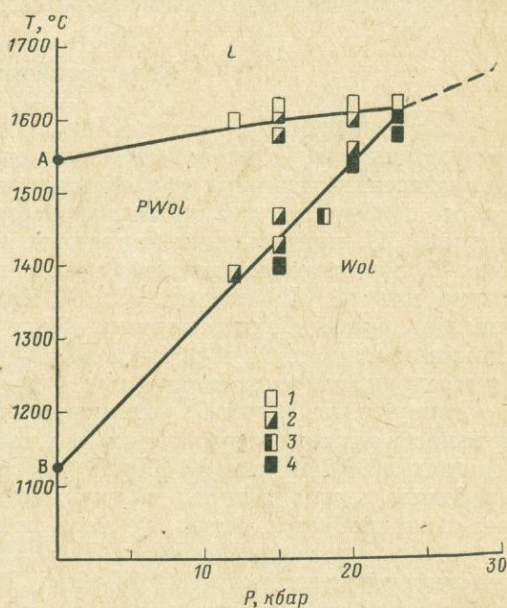


Рис. 34.  $P-T$  диаграмма для состава  $CaSiO_3$ . Точки «А» и «В» по Осборну и Шереру (Osborn, Schairer, 1941).

1 — расплав; 2 — инверсия  $Wol \rightarrow PWol$ ; 3 —  $PWol \rightarrow Wol$ ; 4 — неизменный  $Wol$

По данным Винчелла (Winchell, 1933), изменение объема при взаимном переходе этих минералов составляет  $0,15 \text{ см}^3/\text{моль}$ . Отсюда наклон кривой инверсии ( $dT/dP$ ) равен  $3,3^\circ \text{ С/кбар}$ , т. е. значительно меньше полученного экспериментально. Эту разницу можно объяснить либо ошибкой термохимических констант, либо различием между термохимическими данными при  $25^\circ \text{ С}$  и  $1 \text{ атм}$  и при высоких давлениях и температурах. Экспериментальные результаты более надежны, чем термохимические расчеты, поэтому термохимические данные для инверсии при высоких давлениях и температурах можно оценить на основании наклона кривой, полученного экспериментально. Если изменение объема действительно составляет  $0,15 \text{ см}^3/\text{моль}$ , то тепловой эффект инверсии равен приблизительно  $9,9 \text{ ккал/моль}$ . Если же теплота инверсии равна  $1,56 \text{ ккал/моль}$ , то изменение объема должно составлять  $0,95 \text{ см}^3/\text{моль}$ .

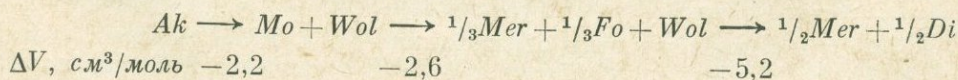
Кривая плавления *PWol* имеет наклон  $3^\circ \text{ С/кбар}$  и пересекает кривую инверсии в точке с приближенными координатами  $23 \text{ кбар}$  и  $1610^\circ \text{ С}$ . Поэтому при любых температурах и давлениях выше  $23 \text{ кбар}$  *PWol* неустойчив. Как видно на рис. 34, поле устойчивости *PWol* имеет границу при очень высокой температуре по сравнению с температурами формирования большинства пород, за исключением немногих основных изверженных пород.

### Поле устойчивости *Ak*

*Ak* ( $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ) является одним из основных компонентов природных мелилитов, и параметры поля его устойчивости позволяют судить о физических условиях образования мелилитсодержащих пород. В этой работе сообщаются результаты экспериментального изучения поля устойчивости *Ak* при высоких давлениях и температурах. Как показано на рис. 35, моновариантная кривая реакции распада *Ak* на *Mer* и *Di* аналогична кривой «В» на рис. 33. Ее положение определено в результате опытов с чистым синтетическим *Ak* и с частично раскристаллизованным стеклом состава  $\text{Di}_{20}\text{Mo}_{80}$  (вес. %). В опытах при давлениях лишь немного превосходящих равновесные еще сохранялось небольшое количество *Ak*, но присутствие *Mer* и *Di* указывает, что *Ak* уже неустойчив. Продолжительность опытов составляла около 1 часа при температурах вблизи  $1300^\circ \text{ С}$  и порядка 30 минут при  $1400^\circ \text{ С}$ . Впрочем, такая продолжительность и не требовалась для полного протекания реакции. При  $900^\circ \text{ С}$  для полной реакции требуется около 71 часа при  $9,1 \text{ кбар}$ .

*Ak* разрушается на *Mo* и *Wol* при давлении несколько ниже  $4 \text{ кбар}$  и температуре ниже  $700^\circ \text{ С}$  (Harker, Tuttle, 1956). Наклон моновариантной кривой этой реакции ( $dT/dP$ ) близок к нулю, так что эта реакция чрезвычайно чувствительна к температурным изменениям. При давлении порядка  $5 \text{ кбар}$  моновариантная кривая этой реакции пересекается с кривой реакции распада *Mo* на *Mer* и *Fo* (линия «А» на рис. 33). Отсюда следует, что поле устойчивости ассоциации  $\text{Mer} + \text{Fo}_{ss} + \text{Wol}$  расположено между полями ассоциаций  $\text{Mo} + \text{Wol}$  и  $\text{Mer} + \text{Di}$ .

Изменение объема в реакциях распада *Ak* на различные ассоциации может быть охарактеризовано следующими цифрами:



Отсюда видно, что ассоциация  $Mer + Di$  обладает наименьшим мольным объемом, а разница между мольными объемами  $Ak$  и ассоциации  $Mer + Di$  составляет  $10 \text{ см}^3/\text{моль}$ .

Можно рассчитать кривую реакцию  $Ak \rightarrow 1/2Mer + 1/2Di$  и на основе данных по плотностям фаз и стандартной теплоты реакции (Neuvonen, 1952) в предположении, что изменение энтропии и объема в реакции почти не зависят от температуры и давления в широком интервале последних. Стандартная теплота реакции по Нейвонену составляет  $-2300 \pm 300 \text{ кал/моль}$ . Если изменение энтропии в реакции равно  $-3,4 \text{ кал/град} \cdot \text{моль}$ , т. е. продолжение моновариантной кривой пересекает ось  $T$  при  $400^\circ \text{C}$ , то наклон ее ( $dT/dP$ ) составляет  $0,071^\circ \text{C/бар}$ . Кривая может быть выражена уравнением:

$$T (^\circ\text{C}) = 400 + 0,071P (\text{бар}).$$

Расчетная кривая проходит через точки с координатами  $1110^\circ \text{C}$  и  $10 \text{ кбар}$  и  $1465^\circ \text{C}$  и  $15 \text{ кбар}$  и близка к экспериментально определенной кривой. Это указывает на отсутствие противоречия между экспериментальными и термохимическими данными.

При высоких давлениях  $Ak$  плавится инконгруэнтно, давая  $Mer + L$ . Последний обогащен диоксидовой составляющей. Хотя это и не было точно определено, давление, при котором  $Ak$  начинает плавиться инконгруэнтно, составляет около  $5 \text{ кбар}$ .

Поле устойчивости  $Ak$  на рис. 35 ограничено снизу  $700^\circ \text{C}$ , сверху  $1500^\circ \text{C}$  и давлениями не выше  $15 \text{ кбар}$ . Кривая геотермического градиента вряд ли проходит через поле устойчивости  $Ak$ , поэтому в обычных условиях земной коры он неустойчив. Параметры поля его стабильности могут возникать при высоких температурах, обусловленных поднятием магм в верхние этажи земной коры. Это согласуется с полевыми наблюдениями, согласно которым акерманит и мелилиты, богатые акерманитовым компонентом, встречаются в изверженных породах и в породах, претерпевших термометаморфизм под воздействием внедрившихся интрузий.

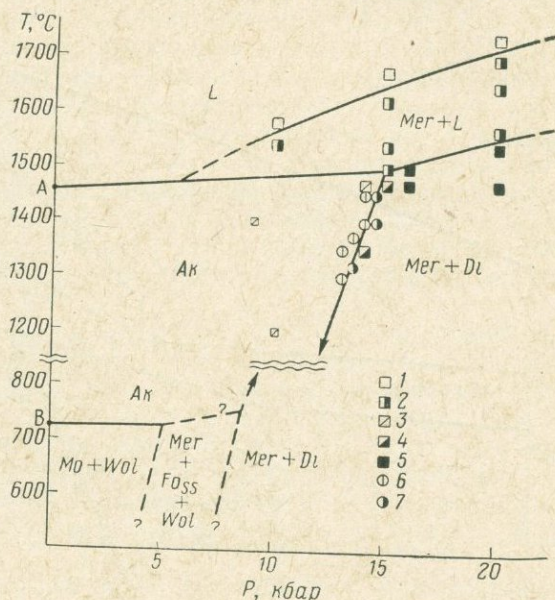


Рис. 35.  $P-T$  диаграмма для акерманитового ( $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ) состава. Точка «А» по Осборну и Шереру (Osborn, Schairer, 1941), точка «В» по Харкеру и Татлу (Harker, Tuttle, 1956).

Акерманитовый состав: 1 — стекло; 2 —  $Mer +$  стекло; 3 —  $Ak$ ; 4 —  $Mer + Di + Ak$ ; 5 —  $Mer + Di$ . Состав  $Di_{20} Mo_{80}$ : 6 —  $Ak + Mer + Fo_{ss}$ ; 7 —  $Mer + Di + Fo_{ss} + Ak$ .

## Реакции между *Fo* и *An* при высоких давлениях

Ранее \* (см. стр. 75) уже сообщались предварительные результаты изучения реакций между *Fo* и *An*, как часть более общего исследования базальт-эклогитового перехода. В последнее время было сделано много дополнительных опытов с составами  $1An + 1Fo$  (мол. количество) и

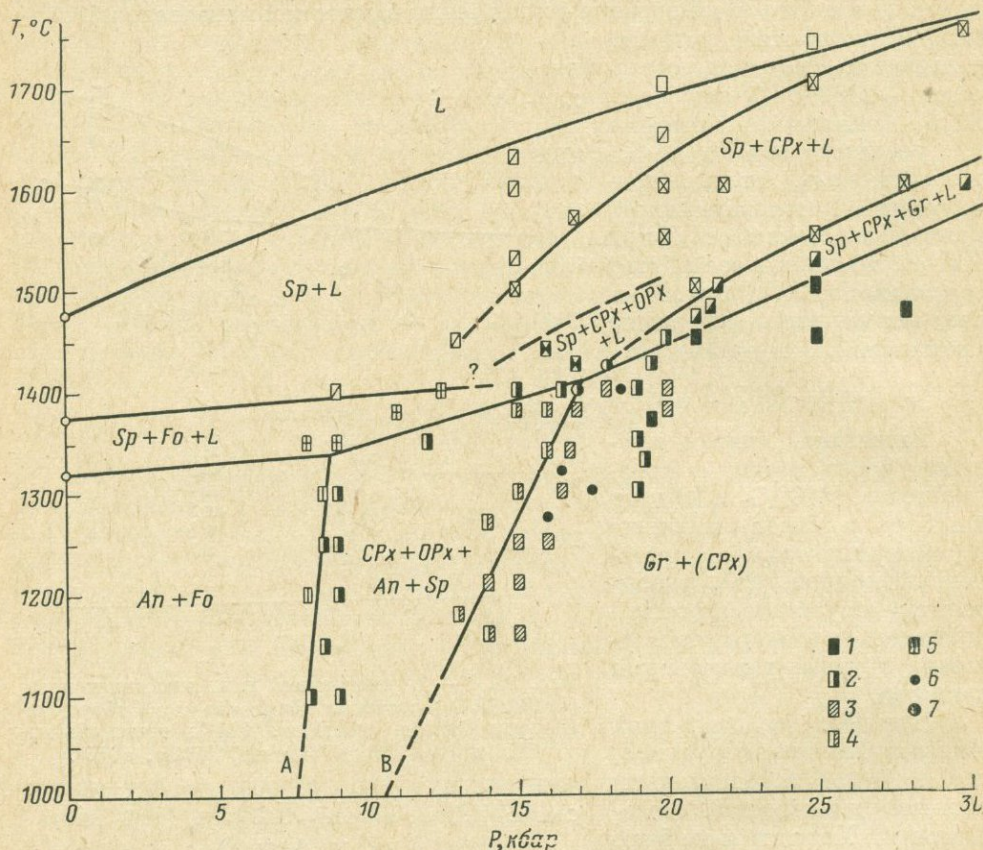


Рис. 36.  $P-T$  диаграмма для состава  $1An + 1Fo$ .

1 — образование  $Gr + CPx$  из  $An + Fo$ ; 2 — из  $An + Fo$  образуется ассоциация  $CPx + OPx + An + Sp$ ; 3 — из  $An + Fo$  с небольшой добавкой  $Gr + CPx$  образуется ассоциация  $Gr + CPx$ ; 4 — из  $An + Fo$  с небольшим количеством  $Gr + CPx$  образуется  $CPx + OPx + An + Sp$ ; 5 —  $An + Fo$  не изменяется в процессе опыта; 6 —  $Gr$  не изменяется; 7 —  $Gr$  распадается; остальные знаки ясны из диаграммы. Фазы  $CPx$  и  $OPx$  — твердые растворы

$1An + 2Fo$ , для того, чтобы более точно определить моновариантные кривые твердофазовых реакций, встречающихся в этих двух составах. Новая  $P-T$  диаграмма для состава  $1An + 1Fo$  показана на рис. 36. Моновариантная кривая, обозначенная «А» и соответствующая реакции  $An + Fo \rightleftharpoons CPx_{ss} + OPx_{ss} + Sp + An$ , практически идентична кривой, определенной предварительными экспериментами. Моновариантная кривая реакции образования  $Gr$  состава  $2Py + 1Gros$ , обозначенная «В»

\* В переводе последовательность статей изменена.

расположена при давлениях на 2—3 кбар ниже, чем ранее опубликованная. Сдвиг кривой в область более низких давлений основан на результатах опытов с различными исходными материалами.

В предварительных опытах использовались смеси очень тонкозернистых кристаллов  $Fo$  и  $An$ , полученные раскристаллизацией стеклов при атмосферном давлении. В настоящих экспериментах для кристаллизации бралось стекло в смеси примерно с 5% высокотемпературной ассоциации ( $Gr + CPx$ ). В присутствии кристаллов-зародышей быстро растет  $Gr$  при давлениях, превышающих давления на кривой «В» (см. рис. 36). При более низких давлениях  $Gr$  разлагается и образуется ассоциация  $CPx_{ss} + OPx_{ss} + Sp + An$ . В некоторых опытах использовался исходный материал полностью раскристаллизованный на ассоциацию  $Gr + CPx$  при давлениях выше кривой «В». В этом случае  $Gr$  растет при более высоких давлениях, чем кривая «В», и разрушается при более низких. Эти эксперименты показывают, что кривая «В» близка к моновариантной кривой для состава  $1An + 1Fo$ , эквивалентного составу граната.  $CPx$  также растет из исходного материала с зародышами-добавками при давлениях более высоких, чем кривая «В», и пока не определено, является ли этот  $CPx$  метастабильным.

Как видно на рис. 36, наклон кривой «А» больше, чем кривой «В», и весьма возможно, что эти кривые пересекаются при более низких температурах. Если это действительно так, то неинвариантная точка будет шестифазовой, в ней будут сосуществовать  $Fo$ ,  $An$ ,  $CPx_{ss}$ ,  $OPx_{ss}$ ,  $Sp$  и  $Gr$ . При температурах ниже этой неинвариантной точки  $Cr$  будет образовываться непосредственно из ассоциации  $An + Fo$ . Следовательно, ассоциация  $CPx_{ss} + OPx_{ss}$  (обогащенная пироксенами)  $+ Sp + An$  может быть стабильна в ограниченном треугольном поле между кривыми «А» и «В» и областью плавления.

Реакция между  $An$  и  $Fo$  была также исследована с использованием исходного материала состава  $1An + 2Fo$  (рис. 37). Кривая «А», соответствующая реакции  $An + Fo \rightleftharpoons CPx_{ss} + OPx_{ss} + Sp$ , аналогична кривой «А» на рис. 36. Положение этой кривой определено по трем опытам, результаты которых находятся в хорошем согласии с данными по составу  $1An + 1Fo$ .

При переходе через кривую «А» в область более высоких давлений  $An$  разрушается и вплоть до кривой «С» устойчива ассоциация  $CPx_{ss} + OPx_{ss} + Sp + Fo$ . В области с более высокими давлениями, чем давления кривой «С», появляется  $Gr$  и стабильной становится ассоциация  $Gr + Fo$  с переменным количеством  $CPx$ . Количество  $CPx$ , однако, невелико и, кроме того, оно уменьшается с увеличением продолжительности опыта. Это подтверждает предположение о метастабильности  $CPx$  в области справа от кривой «С», так что при давлениях выше, чем на этой кривой,  $Gr$  имеет состав  $2Py + 1Gros$  (мольные количества). Следовательно, кривая «С» по всей вероятности соответствует моновариантной кривой реакции  $CPx_{ss} + OPx_{ss} + Sp \rightleftharpoons Gr + Fo$ . При использовании в качестве исходных материалов стекол, раскристаллизованных при 1 атм на  $An + Fo$  с добавкой небольшого количества ассоциации высокого давления ( $Gr + Fo + CPx$ ), было установлено, что кривая «С» лежит в области более высоких давлений, чем кривая «В» на рис. 36. Между кривыми «В» и «С» состав стабильного  $Gr$  соответствует (или достаточно близок) составу  $2Py + 1Gros$ . Однако  $Gr$  не может сосуществовать с  $Fo$ , поскольку еще

остается устойчивой ассоциация  $CPx_{ss} + OPx_{ss} + Sp$  и, как будет показано ниже, она исключает ассоциацию  $Gr + Fo$  (рис. 38). Разница в давлениях между кривыми «В» и «С» составляет около 4 кбар при 1400° С и около 2,5 кбар при 1200° С. Значения  $dT/dP$  для кривой «С» меньше, чем для кривой «В» и, следовательно, они могут пересечься при низких температурах. Кривые «А» и «С» также могут пересекаться, так что образуется невариантная точка, в которой совершенно аналогично составу

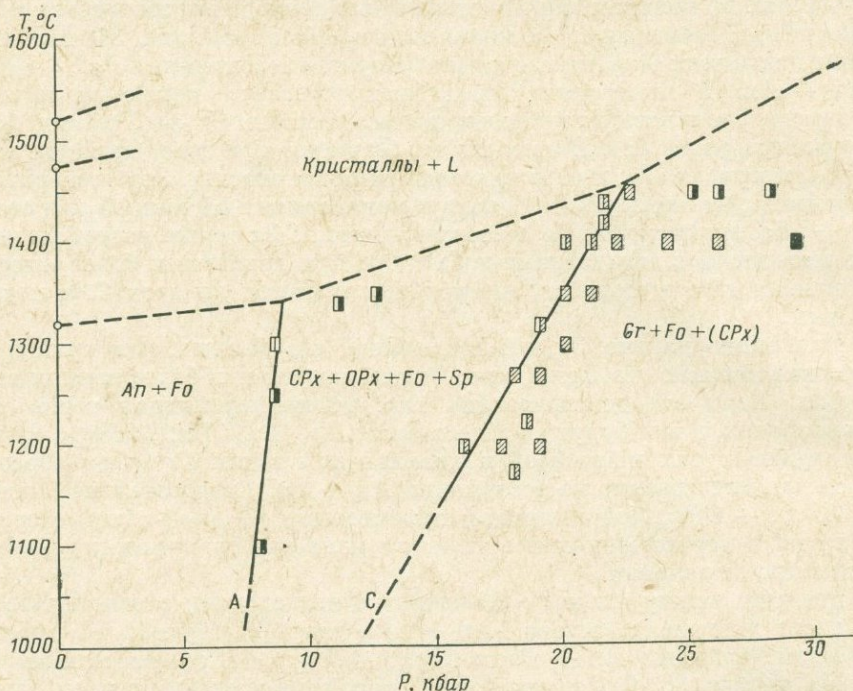


Рис. 37.  $P$ — $T$  диаграмма для состава  $1An + 2Fo$ .  
Усл. знаки см. на рис. 36. Фазы  $CPx$ ,  $OPx$  — твердые растворы

$1An + 1Fo$  сосуществуют шесть фаз:  $Fo$ ,  $An$ ,  $CPx_{ss}$ ,  $OPx_{ss}$ ,  $Sp$  и  $Gr$ . Следовательно, невариантная точка, полученная экстраполяцией кривых «А» и «В», является той же самой, что и полученная экстраполяцией кривых «А» и «С», а отсюда уже следует, что невозможны никакие другие пересечения кривых «В» и «С». Нонвариантная точка лежит в окрестностях 700° С и 6 кбар, но, конечно, ее положение сильно зависит даже от небольшого сдвига моновариантных кривых.

Фазовые соотношения в четырех различных частях  $P$  —  $T$  диаграммы системы  $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ , разделенных кривыми «А», «В» и «С», показаны на рис. 38. В  $P$  —  $T$  области I стабильна коннода  $An - Fo$  и соответственно устойчива ассоциация  $Di_{ss} + En_{ss} + Fo + An$ . Эта ассоциация характерна для оливиновых базальтов или габбро, если, конечно, не учитывать содержания железа, щелочей и малых элементов.

В  $P$  —  $T$  области II коннода  $An - Fo$  пересекается плоскостью  $Di_{ss} - En_{ss} - Sp$  и становятся устойчивыми две различные минеральные

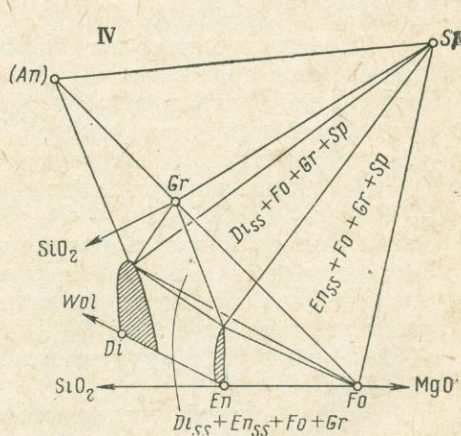
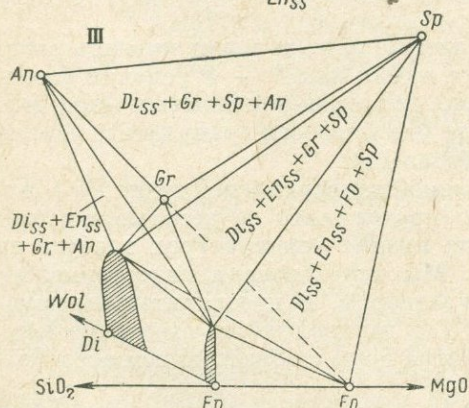
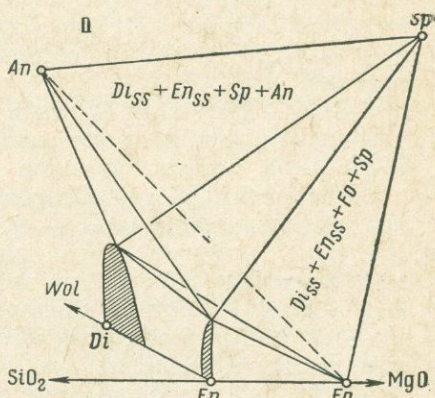
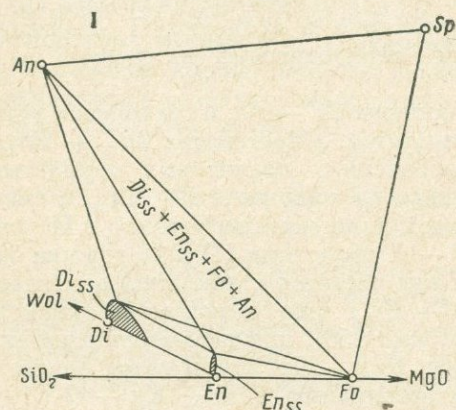
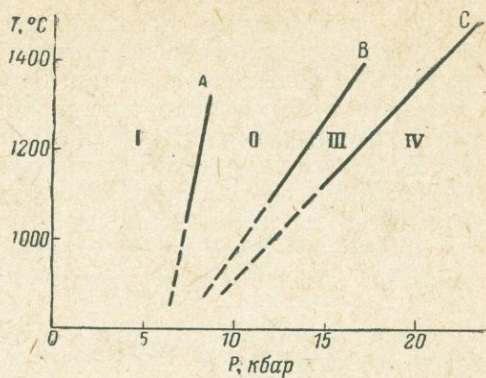
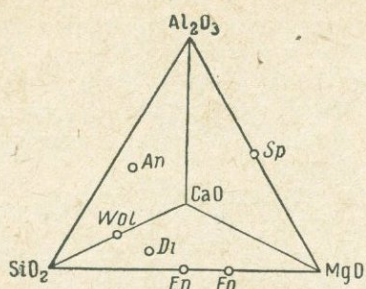


Рис. 38. Фазовые ассоциации в части система  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  для четырех различных  $P-T$  областей, ограниченных кривыми «А», «В» и «С» на правой верхней диаграмме.

Стадии I, II, III и IV могут быть соответственно названы базальтовой, широксеновой, гранулитовой и эглогитовой. Кривые «А», «В» и «С» на верхней правой диаграмме аналогичны кривым на рис. 36.

ассоциации:  $Di_{ss} + En_{ss} + Fo + Sp$  и  $Di_{ss} + En_{ss} + Sp + An$ . Первая из них, как отмечено многими авторами (например, Ross, Foster, Myers, 1954), характерна для перидотитовых включений в базальтах и в некоторых интрузивных перидотитах. Вторая ассоциация обнаружена в некоторых метаморфизованных оливиновых габбро и норитах в Канаде, Норвегии и других местах (Barth, 1927; Shand, 1945; Osborn, 1949; Oosterom, 1963). В этих породах исходный оливин реагирует с плагиоклазом и дает в результате прорастания пироксенов и шпинели породы, известные под названием пироксен-шпинелевые симплектиты.

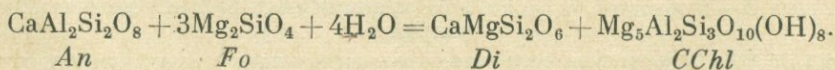
В  $P - T$  области III становятся устойчивыми  $Gr$  (состава  $2Py + 1Gros$ ) и гранатосодержащие парагенезисы:  $Di_{ss} + Gr + Sp + An$ ,  $Di_{ss} + En_{ss} + Gr + Sp$  и  $Di_{ss} + En_{ss} + Gr + An$ . Вторая из перечисленных ассоциаций обнаружена в виде нодулей в туфе кратера Салт-Айк, на о-ве Оаху (Yoder, Tilley, 1962) и в ариегите в Пиринеях (Lacroix, 1900). Последний из трех парагенезисов характерен для основных гранулитов и чарнокитов. Еще одна устойчивая в области III ассоциация  $Di_{ss} + En_{ss} + Fo + Sp$  обычна для перидотитовых включений в базальтах.

В  $P - T$  области IV стабильна коннода  $Gr - Fo$ , и становятся устойчивыми ассоциации гранатовых перидотитов. Парагенезис  $Di_{ss} + En_{ss} + Fo + Gr$  хорошо известен во включениях гранатовых перидотитов в кимберлитах. В этой области нестабильна коннода  $An - En_{ss}$ , а вместо нее устойчива коннода  $Gr - Q$ , как это было показано Куширо и Йодером (см. стр. 75). Очевидно, что между  $P - T$  областями III и IV должна быть промежуточная ступень, на которой еще остается стабильной ассоциация  $Di_{ss} + En_{ss} + Sp$ , но коннода  $An - En_{ss}$  уже замещается коннодой  $Gr - Q$ . Как показал Макгрегор (см. стр. 156), при дальнейшем повышении давления конноды  $En_{ss} - Sp$  и  $Di_{ss} - Sp$  замещаются коннодой  $Gr - Fo$ , а  $An$  разрушается, давая ассоциацию  $Gros + Ky + Q$  (Boyd, England, Year Book, 60).

Изложенные здесь экспериментальные данные могут пролить свет на целый ряд петрологических проблем, таких как  $P - T$  условия базальт-эклогитового перехода, образование пироксен-шпинелевых симплектитов, образование пироксенитов, поле устойчивости гранулитов, чарнокитов и перидотитовых включений в базальтах.

Вследствие важности предполагаемой неинвариантной точки  $Fo + An + CPx_{ss} + OPx_{ss} + Sp + Gr$ , было предпринято ее детальное исследование. Малая скорость реакции при низких температурах требует применение гидротермальной техники. Мы использовали гидротермальную закалочную аппаратуру с холодным затвором. В предварительных экспериментах при 4 и 5 кбар  $P_{H_2O}$ ,  $500^\circ C$  и двухнедельной выдержке  $1An + 1Fo$  реагирует в присутствии избытка воды с образованием ассоциации  $Di + Cchl$ .

В этих опытах поглощается  $Fo$ , тогда как значительное количество  $An$  остается после реакции. Реакцию, без учета твердых растворов, можно схематически записать следующим образом:



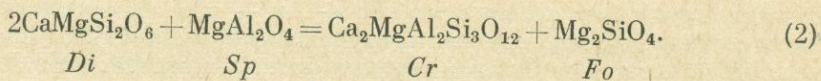
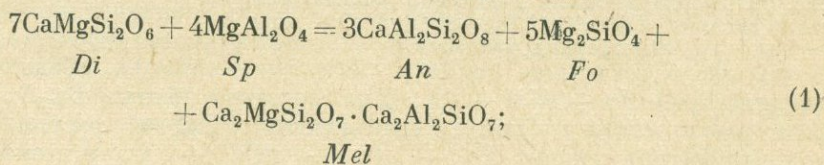
Однако при 10 кбар  $P_{H_2O}$  и  $T$  выше  $800^\circ C$   $An$  реагирует с  $Fo$ , давая ассоциацию  $Di_{ss} + Amp + Sp$  (Yoder, Chinner, Year Book, 59). Следо-

вательно, можно предположить, что граничная кривая расположена между хлоритсодержащими и амфиболсодержащими ассоциациями.

Поля устойчивости этих двух ассоциаций могут быть ограничены полями безводных ассоциаций  $CPx_{ss} + OPx_{ss} + Sp + An$  и  $Gr + (CPx)$ . Сейчас продолжаются экспериментальные работы для того, чтобы определить поле устойчивости каждой ассоциации и особенно более точно оценить положение невариантной точки, которая, как теперь можно предположить, расположена в области составов, недосыщенных водой. Предварительные результаты подтверждают, что минеральный парагенезис оливин + плагиоклаз, характерный для оливиновых базальтов или оливиновых габбро, нестабилен в присутствии избытка воды в континентальной коре и, вероятно, даже вблизи основания океанической коры. В отсутствии воды, как уже отмечалось, гранат образуется прямо из ассоциации анортит + форстерит при давлениях и температурах более низких, чем предполагаемых  $P$  и  $T$  невариантной точки. Хотя невариантная кривая для реакции не определена, можно принять, что она расположена вблизи  $P - T$  условий соответствующих границе Мохо под океанической корой. Это подтверждает также, что фазовые переходы в оливиновых базальтах могут иметь место вблизи океанической границы  $M$  и в безводных условиях.

### Система $Di - Sp$ при атмосферном давлении и значение диопсид-шпинелевой ассоциации

Диопсид ( $CaMgSi_2O_6$ ) часто сосуществует со шпинелью ( $MgAl_2O_4$ ) в метаморфических породах и перидотитах, хотя обычно эти два минерала содержат в твердом растворе заметные количества железа, хрома и других элементов. Ассоциация  $Di + Sp$  изохимична ассоциациям  $An + Fo + Mel$  и  $Gr + Fo$ , что можно записать в виде реакции:



Отсюда следует, что ассоциация  $Di + Sp$  должна иметь поле устойчивости, отличное от полей двух других ассоциаций. В предлагаемой работе разрез  $Di - Sp$  был изучен экспериментально по закалочной методике при 1 атм и температурах как ликвидуса, так и солидуса. Кроме того, был проведен ряд опытов при высоких давлениях с использованием установок как с твердой, так и с газовой средой для передачи давления. Поставленная работа еще не закончена, но те данные, которые уже получены, могут быть использованы при обсуждении петрологических проблем.

Было приготовлено 6 исходных смесей в интервале составов от  $Di_{95}Sp_5$  (вес. %) до  $Di_{70}Sp_{30}$ . Предварительная диаграмма диопсидовой части системы  $Di - Sp$  приведена на рис. 39.  $Sp$  появляется на поверхности ликвидуса в составах, более обогащенных шпинелевой молекулой, чем

$Di_{76}Sp_{24}$ ;  $Fo$  появляется в области составов от  $Di_{76}Sp_{24}$  до  $Di_{92}Sp_8$  и  $Di$  появляется в составах от  $Di_{92}Sp_8$  до чистого  $Di$ . Рентгеновское исследование (метод порошка) показывает, что рефлексы шпинелевой фазы незначительно сдвинуты относительно чистого минерала. Расплавы в области составов, обогащенных  $Di$ , достигают дивариантной плоскости  $Di_{ss} + Fo + L$ , а в области составов, близких к  $Di_{80}Sp_{20}$ , — плоскости  $Fo + An + L$ . За исключением расплавов, близких к  $Di$ , расплавы с составом, более богатым диоксидовой составляющей, чем  $Di_{80}Sp_{20}$ , встречаются моновариантную линию  $Fo + Di_{ss} + An + L$  и окончательно кристаллизуются в ассоциацию  $Di_{ss} + Fo + An$  на моновариантной линии или в ассоциацию  $Di_{ss} + Fo + An \rightleftharpoons Mel$  в неинвариантной точке.

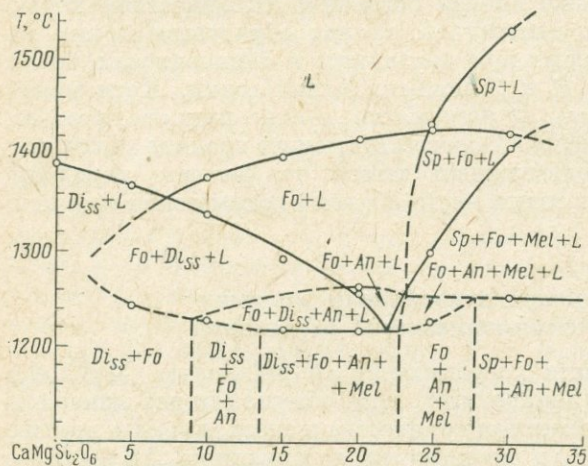


Рис. 39. Предварительная диаграмма диоксидовой части системы  $Di(CaMgSi_2O_6) - Sp(MgAl_2O_4)$  при атмосферном давлении

ассоциация  $Sp + Fo + Mel + An$ . Для составов вблизи  $Di_{75}Sp_{25}$  жидкая фаза еще остается после исчезновения  $Sp$ , а расплав следует моновариантной линии  $Fo + An + Mel + L$  и окончательно кристаллизуется в ассоциацию  $Fo + An + Mel$ . Из кристаллической смеси состава  $Di_{70}Sp_{30}$  при температурах между 1215 и 1235° С кристаллизуется  $Di_{ss}$  и образуется пять твердых фаз:  $Sp, Fo, Mel, An$  и  $Di_{ss}$ . Аналогичные результаты были получены Чиннером и Шерером (см. вып. 62, рис. 36) по разрезу  $Gros - Py$  при 1 атм. Однако из стекла того же состава в том же температурном интервале  $Di_{ss}$  не кристаллизуется, не кристаллизуется он и при любых температурах также из стекла состава  $Di_{75,27}Sp_{24,73}$ . Следовательно, наиболее вероятно, что  $Di_{ss}$  является метастабильной фазой и не может сосуществовать с  $Sp$  в области температур солидуса при 1 атм.

В области субсолидуса в ходе настоящей работы установлены пять различных ассоциаций, стабильных во всем исследованном интервале:  $Di_{ss} + Fo, Di_{ss} + Fo + An, Di_{ss} + Fo + An + Mel, Fo + An + Mel$  и  $Fo + An + Mel + Sp$ . Область, где могут сосуществовать  $Di_{ss}$  и  $Sp$ , не обнаружена при температурах субсолидуса по крайней мере выше 1000° С. Однако при более низких температурах, возможно, эти минералы

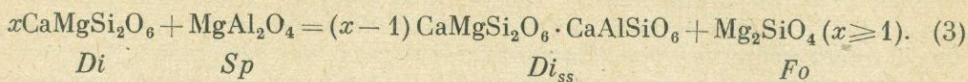
Температура неинвариантной точки  $1220 \pm 5^\circ C$ , что соответствует данным, полученным Неуффиллом и Шерером (Year Book, 61, p. 56—59) и О'Хара и Шерером (см. вып. 62, стр. 67—78). Расплавы составов, обогащенных  $Sp$ , следуют дивариантной плоскости  $Sp + Fo + L$  и моновариантной линии  $Sp + Fo + Mel + L$  и достигают четверной реакционной точки, в которой  $Sp$  начинает реагировать с расплавом, а кристаллизоваться начинает  $An$ . Расплав полностью расходится в неинвариантной точке и образуется ассо-

циация  $Sp + Fo + Mel + An$ .

Для составов вблизи  $Di_{75}Sp_{25}$  жидкая фаза еще остается после исчезновения  $Sp$ , а расплав следует моновариантной линии  $Fo + An + Mel + L$  и окончательно кристаллизуется в ассоциацию  $Fo + An + Mel$ . Из кристаллической смеси состава  $Di_{70}Sp_{30}$  при температурах между 1215 и 1235° С кристаллизуется  $Di_{ss}$  и образуется пять твердых фаз:  $Sp, Fo, Mel, An$  и  $Di_{ss}$ . Аналогичные результаты были получены Чиннером и Шерером (см. вып. 62, рис. 36) по разрезу  $Gros - Py$  при 1 атм. Однако из стекла того же состава в том же температурном интервале  $Di_{ss}$  не кристаллизуется, не кристаллизуется он и при любых температурах также из стекла состава  $Di_{75,27}Sp_{24,73}$ . Следовательно, наиболее вероятно, что  $Di_{ss}$  является метастабильной фазой и не может сосуществовать с  $Sp$  в области температур солидуса при 1 атм.

В области субсолидуса в ходе настоящей работы установлены пять различных ассоциаций, стабильных во всем исследованном интервале:  $Di_{ss} + Fo, Di_{ss} + Fo + An, Di_{ss} + Fo + An + Mel, Fo + An + Mel$  и  $Fo + An + Mel + Sp$ . Область, где могут сосуществовать  $Di_{ss}$  и  $Sp$ , не обнаружена при температурах субсолидуса по крайней мере выше 1000° С. Однако при более низких температурах, возможно, эти минералы

могут находиться в равновесии, как это предполагали Осборн и Тайт (Osborn, Tait, 1952). Область ассоциации  $Di_{ss} + Fo$  простирается от  $Di$  до почти  $Di_{90}Sp_{10}$  вблизи температуры субсолидуса. Ассоциация  $Di_{ss} + Fo$  может быть получена в разрезе  $Di - Sp$  по реакции:



Следовательно,  $Di_{ss}$ , сосуществующий с  $Fo$ , должен содержать глинозем. В области  $Di_{ss} + Fo$  (см. рис. 39) может существовать однофазное поле  $Di_{ss}$ . Стекло состава  $Di_{90}Sp_{10}$  было раскристаллизовано на  $Di_{ss}$  без каких-либо других фаз при  $800^\circ\text{C}$  за 137 суток и при  $1000^\circ\text{C}$  за 28 суток. При  $1050$  и  $1120^\circ\text{C}$  кроме  $Di_{ss}$  кристаллизуется  $Fo$ . Стекло состава  $Di_{95}Sp_5$  было раскристаллизовано на  $Di_{ss}$  без каких-либо других фаз при  $1000^\circ\text{C}$  за 28 суток и  $1050^\circ\text{C}$  за 21 сутки. Возможно, это подтверждает, что  $Di$  может давать сложный твердый раствор по крайней мере между  $800$  и  $1050^\circ\text{C}$ . Интервал составов, в котором может существовать  $Di_{ss}$  (если, конечно, может), включает меньше, чем 5%  $Sp$  в этом температурном интервале. Этот  $Di_{ss}$ , хотя и содержащий глинозем, вероятно, аналогичен твердому раствору, полученному в разрезе  $Di - Fo$  (см. вып. 62, стр. 52—61).  $Fo$  в равновесии с  $Di$  содержит при высоких температурах некоторое количество  $\text{CaO}$  в виде монтичеллитовой молекулы ( $\text{CaMgSiO}_4$ ) и, следовательно, можно ожидать, что  $Fo$  в исследуемой системе также содержит небольшое количество монтичеллитовой составляющей при температурах ликвидуса, а также и вблизи солидуса. Отсюда следует, что реакция 3 в действительности упрощает реальные соотношения.

Ассоциация  $Fo + An + Mel$  получается вследствие схематической реакции 1. Состав  $Mel$ , сосуществующего с  $Fo$  и  $An$ , изменяется с изменением состава исходной смеси. Де Неуфвилл и Шерер (de Neufville, Schairer, Year Book, 61, p. 56—59) показали, что состав  $Mel$ , сосуществующего с  $Fo$  и  $An$ , изменяется от приблизительно  $Ak_{70}Ge_{30}$  до  $Ak_{90}Ge_{10}$  в системе  $Di - \text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ . Такой же интервал составов ожидается в мелилитах трехфазного поля  $Fo + An + Mel$  системы  $Di - Sp$ , так как оно ограничено двумя четырехфазовыми полями  $Di_{ss} + Fo + An + Mel$  и  $Sp + Fo + An + Mel$ .

Предварительные эксперименты при высоком давлении показали, что  $Di_{ss}$  и  $Sp$  сосуществуют при температурах как ликвидуса, так и субсолидуса. В работе по изучению реакции между  $An$  и  $Fo$  (см. стр. 58) Куширо и Йодер обнаружили, что глиноземистый  $Di$  сосуществует со  $Sp$  в интервале давлений 9—15 кбар при  $1300^\circ\text{C}$  и 8—12 кбар при  $1100^\circ\text{C}$ . Они также сосуществуют в расплаве при давлениях выше, чем 15 кбар. Йодер и Чиннер (Yoder, Chinner, Year Book, 59) показали, что  $Di_{ss}$  сосуществует со  $Sp$  при температурах ликвидуса и солидуса при  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 10$  кбар. Эти результаты экспериментальных работ показали, что  $Di$  и  $Sp$  находятся в равновесии при высоком давлении как в присутствии, так и в отсутствии воды. Это можно ожидать и из анализа мольных объемов. Ассоциация  $Di + Sp$  имеет меньший мольный объем, чем ассоциация  $Fo + An + Mel$ . Однако Бойд (Boyd, Year Book, 55) установил сосуществование глиноземистого  $Di$  и  $Sp$  только в температурном интервале  $850-920^\circ\text{C}$  при 250 бар  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  и  $925-1000^\circ\text{C}$  при 350 бар  $P_{\text{H}_2\text{O}}$ . Это означает, что при давлении между 1 атм и 350 бар вблизи  $1000^\circ\text{C}$  вместо

ассоциации  $Fo + An + Mel$  становится устойчивой ассоциация  $Di + Sp$ . Следовательно, моновариантная кривая реакции 1 должна лежать на диаграмме  $P - T$  в области очень малых давлений. Моновариантная кривая реакции 2 определена Макгрегором (см. стр. 187). Она расположена при 35 кбар и  $1000^\circ C$ , имеет положительный наклон, так что реакция 2 имеет место при более высоких давлениях, чем реакция 1. Следовательно, поле устойчивости ассоциации  $Di + Sp$  имеет широкий интервал по температуре и давлению.

В ходе этой работы было проведено несколько опытов с составом  $Di_2Sp_1$  (мол. отношения) при давлениях 8—15 кбар и температурах 1100—1300° C, т. е. в условиях поля устойчивости диоксид-шпинелевой ассоциации. При давлении 8 кбар и  $1100^\circ C$ ; 8,5 кбар и  $1150^\circ C$  и  $1250^\circ C$  и при 12 кбар и  $1300^\circ C$  стекло и раскристаллизованное стекло указанного состава дали в продуктах ассоциацию  $Di_{ss} + Fo$  без  $Sp$ . Это, очевидно, указывает, что  $Di_{ss}$  является высокоглиноземистым, так как коэффициент  $x$  в реакции 3 равен 2 для состава  $Di_2Sp_1$  и, следовательно, отношение  $Di$  к  $CaAl_2SiO_6$  равно 1 : 1.

Эти эксперименты подтверждают, что со  $Sp$  при высоких давлениях и температурах в равновесии находится существенно глиноземистый  $Di$ . Глиноземистый авгит (фассаит), сосуществующий со шпинелью, был обнаружен в метаморфизованных известняках Цейлона и Тироля (Tilley, 1938) и Монтана (Knopf, Lee, 1957). Фассаит из Хелена, Монтана, описанный Кнопфом и Ли, содержащий 15,75 вес. %  $Al_2O_3$  (наиболее высокое содержание  $Al_2O_3$ , когда либо отмеченное в клинопироксенах), 6,10 вес. %  $Fe_2O_3$  и менее чем 0,1 вес. % щелочей, находится в равновесии со шпинелью (60 мол. %  $MgAl_2O_4$ ), гранатом и небольшим количеством слюды. Содержание  $Ca-Tsch$  ( $CaAl_2SiO_6$  и  $CaFe^{3+}AlSiO_6$ ) составляет 42,7 вес. %. Наши эксперименты указывают, что этот пироксен кристаллизовался под значительным давлением. Однако мольный объем ассоциации  $Di + Sp$  меньше, чем объем ассоциации глиноземистый  $Di + Fo$  и, поскольку изменение объема в реакции 3 слева направо положительно, содержание глинозема может уменьшаться с увеличением давления при постоянной температуре или может увеличиваться с увеличением температуры при постоянном давлении.

Предварительные эксперименты по системе  $Di - Sp$  подтвердили, что ассоциация  $Di + Sp$  нестабильна при атмосферном давлении и высоких температурах, но становится стабильной и имеет широкое поле устойчивости с увеличением давления, и что  $Di$ , сосуществующий со  $Sp$ , содержит значительное количество глинозема.

#### Соотношения на поверхности ликвидуса в системах $Fo - CaAl_2SiO_6 - SiO_2$ и $Fo - Ne - SiO_2$ при высоких давлениях

Предполагается, что базальтовая магма образуется в верхней мантии Земли. На основании сейсмических данных материал верхней мантии, как обычно считают, представляет собой перидотит или эклогит, причем, исходя из петрологического состава включений в кимберлитах, базальтовых породах и перидотитах Срединно-Атлантического хребта, более приемлемым представителем вещества мантии является перидотит или гранатовый перидотит. Таким образом, если допустить, что материал

верхней мантии представляет собой перидотит или гранатовый перидотит, то его основными минеральными фазами являются оливин, орто- и клинопироксены и гранат или шпинель (все они образуют твердые растворы). Образование базальтовой магмы из этого вещества мантии, по-видимому, происходит в результате частичного плавления. В этом случае составы магм, полученных в результате частичного плавления материала мантии, должны быть близки к составу невариантной точки в системе, включающей основные минералы вещества верхней мантии, поскольку плавление обычно начинается при физических параметрах (или близко от них) невариантной точки. Из сказанного следует, что для исследования вопроса о составах магм, образующихся при частичном плавлении вещества верхней мантии, важно знать положение невариантной точки при высоком давлении для системы, включающей основные компоненты верхней мантии.

Недавно при давлении 20 кбар была изучена одна из важнейших систем —  $Di - Fo - En$  и определено положение невариантной точки и границ оливин-пироксенового ликвидуса (см. стр. 205). В предлагаемой работе были экспериментально исследованы в интервале давлений 10—35 кбар две тройные системы:  $Fo (Mg_2SiO_4) - CaAl_2SiO_6 - SiO_2$  и  $Fo - Ne (NaAlSiO_4) - SiO_2$  в отношении положения невариантной точки и границ оливин-пироксенового ликвидуса.

**Система  $Fo - CaAl_2SiO_6 - SiO_2$ .** Эта система (рис. 40), включающая  $En (MgSiO_3)$ ,  $An (CaAl_2Si_2O_8)$ ,  $Gr (CaMg_2Al_2Si_3O_{12})$ , является одной из ключевых систем в изучении проблемы генезиса базальтов. Андерсен (Andersen, 1915) исследовал ликвидусные соотношения в системе  $Fo - An - SiO_2$  при 1 атм. Невариантная точка  $Fo + CEn (PEN) + An + L$  и границы форстерит-клиноэнстатитового (протоэнстатитового) ликвидуса, определенные Андерсеном, показаны на рис. 40 сплошными линиями. Куширо и Йодер (см. стр. 75) продолжили эксперименты с составом  $2Py + 1Gros (CaMg_2Al_2Si_3O_{12})$  до 30 кбар и обнаружили, что шпинелевый ликвидус включает этот состав в интервале давлений от 1 атм до 30 кбар. Они показали, что состав EAN-59 (см. рис. 40) тоже охватывается шпинелевым ликвидусом в интервале давлений 10—22 кбар.

В настоящих экспериментах был исследован состав ДР-65 в интервале давлений 15—26 кбар с использованием установки типа поршень — цилиндр (с твердой средой, передающей давление, аналогичной той, которая разработана Бойдом и Ингландом (Boyd, England, Year Book, 57 и 60).

Исходным материалом служило раскристаллизованное стекло состава  $Di_{35}Py_{65}$  (вес. %), подготовленное О'Хара и Шерером (см. вып. 62). По составу этот материал очень близок к  $4En + 1CaAl_2SiO_6$ .

Результаты опытов с этим составом показаны на  $P-T$  диаграмме (рис. 41).

На диаграмме можно видеть, что первой выделяющейся из расплава фазой в интервале давлений от 1 атм до 26 кбар является  $Fo$ . О'Хара обнаружил, что первой фазой для этого состава при 30 кбар является  $Orx$  (глиноземистый  $En$ ). Область  $Orx + L$ , определенная им, показана на рис. 41 кружочками.

Эти экспериментальные результаты показывают, что в интервале давлений от 1 атм и, по крайней мере, до 26 кбар часть граничной кривой  $Fo - En$  расположена в поле составов  $MgSiO_3 - CaAl_2SiO_6 - SiO_2$ , как показано пунктирной кривой  $L_1$  (см. рис. 40); следовательно, невариантная

точка находится вне плоскости  $Fo - CaAl_2SiO_6 - SiO_2$  и располагается в поле составов  $MgSiO_3 - CaAl_2SiO_6 - SiO_2$ . Однако при давлениях около 30 кбар граничная линия и точка, по-видимому, расположены

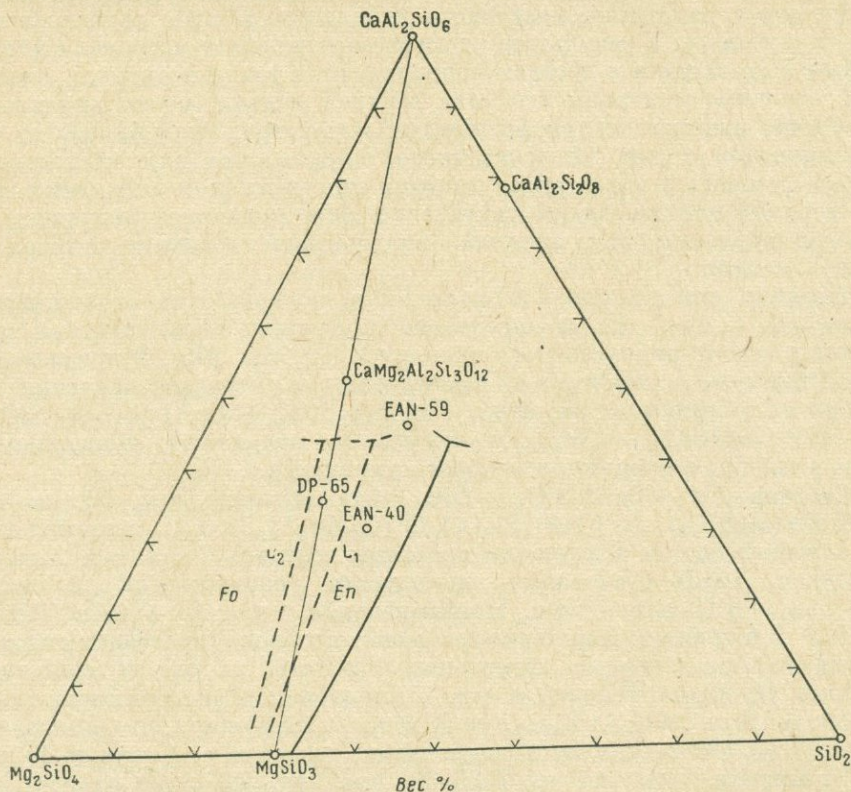


Рис. 40. Граничные кривые  $Fo - En$  при различных давлениях в системе  $Fo - CaAl_2SiO_6 - SiO_2$ .

Сплошная кривая — граница  $Fo - CEn$  ( $Pen$ ) при атмосферном давлении, по Андерсену (Andersen, 1915). Пунктирные кривые  $L_1$  и  $L_2$  означают границу  $Fo - En$  при 20 и 30 кбар

в поле составов  $Mg_2SiO_4 - MgSiO_3 - CaAl_2SiO_6$ , как показано пунктирной кривой  $L_2$  (см. рис. 40). Дэвис (см. стр. 161) показал, что при давлении 40 кбар этот состав входит в гранатовый ликвидус и весьма вероятно, что при 40 кбар нонвариантная (или котектическая) точка лежит в том же поле составов, что и при 30 кбар.  $En$  в этой системе при высоких давлениях содержит глинозем, и его состав не может лежать в плоскости  $Mg_2SiO_4 -$

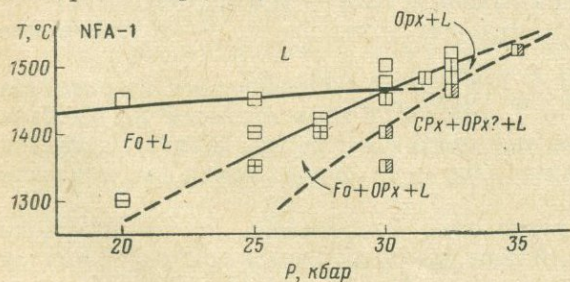


Рис. 41.  $P - T$  диаграмма для состава  $Di_{35}Py_{65}$  (вес. %)

в плоскости  $Mg_2SiO_4 - CaAl_2SiO_6 - SiO_2$ . Дэвис (см. стр. 161) показал, что при давлении 40 кбар этот состав входит в гранатовый ликвидус и весьма вероятно, что при 40 кбар нонвариантная (или котектическая) точка лежит в том же поле составов, что и при 30 кбар.  $En$  в этой системе при высоких давлениях содержит глинозем, и его состав не может лежать в плоскости  $Mg_2SiO_4 -$

— $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$  —  $\text{SiO}_2$ . Соответственно состав расплава, сосуществующего с  $En$ , также лежит вне этой плоскости. По этой причине  $Fo$  и  $En$  при низких температурах сосуществуют с  $CPx$  (см. рис. 41) и в невариантной точке с расплавом сосуществуют  $Fo$ ,  $En$ ,  $CPx$  и  $Sp$ .

Был изучен также состав EAN-40 (см. рис. 40). Исходный материал представлял собой раскристаллизованное стекло состава  $En_{60}An_{40}$  (вес. %),

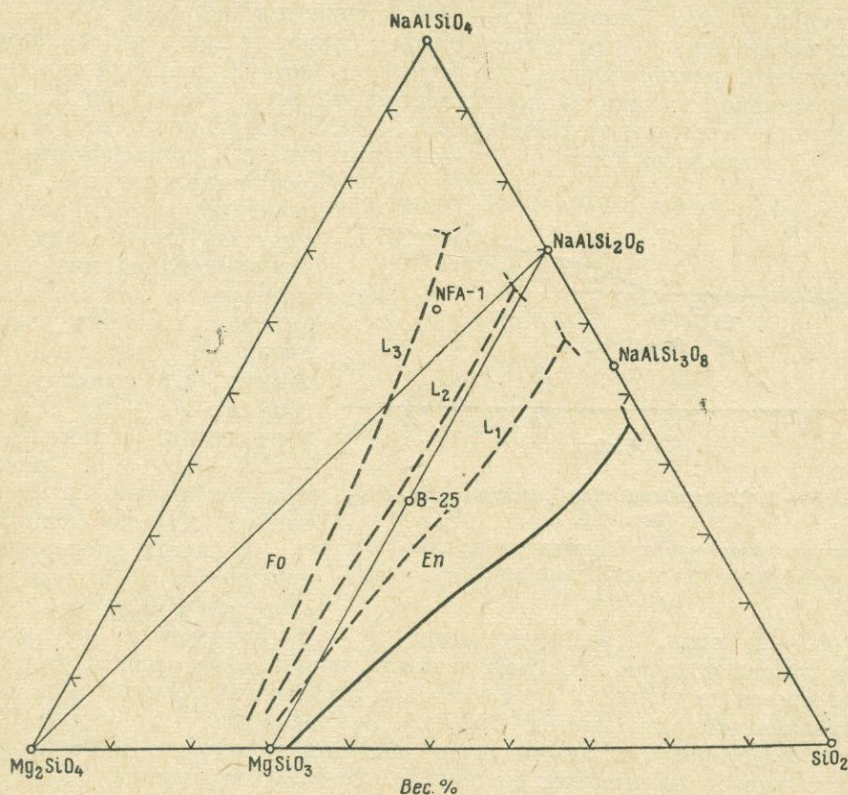


Рис. 42. Граничные кривые  $Fo-En$  при различных давлениях в системе  $Fo-Ne-SiO_2$ .

Сплошная кривая — граница  $Fo-En$  при атмосферном давлении (Schairer, Yoder, Year Book, 60, стр. 142). Пунктирные кривые  $L_1$ ,  $L_2$  и  $L_3$  — границы  $Fo-En$  при 10, 20 и 30 кбар

подготовленное Хьютоном и Шерером (Hytönen, Schairer, Year Book, 59 p. 71). Было обнаружено, что при давлениях вплоть до 10 кбар этот состав охватывается форстеритовым ликвидусом, а при более высоких — энстатитовым ликвидусом. Следовательно, пунктирная кривая  $L_1$  (см. рис. 40) представляет собой граничную кривую  $Fo-En$  в интервале давлений 10—26 кбар. Следует отметить, что ликвидусная граница  $Fo-En$  сдвигается в низкремнеземистую область с увеличением давления и соответственно туда же сдвигается положение невариантной точки.

**Система  $Fo-Ne-SiO_2$ .** Другой важнейшей для изучения проблемы образования базальтов системой является тройная система  $Fo-Ne$  ( $\text{NaAlSiO}_4$ ) —  $\text{SiO}_2$  (рис. 42), включающая ряд промежуточных фаз:

*En*, *Jd* ( $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ ) и *Ab* ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ). Шерер и Йодер (Schairer, Yoder, Year Book, 60, p. 141—144), изучая ликвидус в этой системе при 1 атм, показали, что инвариантная точка состава  $Fo + Pen + Ab + L$  и граничная кривая  $Fo - Pen$  расположены в треугольном поле  $\text{MgSiO}_3 - \text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{SiO}_2$  (сплошная кривая на рис. 42). Йодер и Тилли (Yoder, Tilley, 1962) провели эксперименты с составом 1*Fo* + 1*Ab* (мольное отношение), обозначенным В-25 на рис. 42, при 1250° С и 33 кбар и подтвердили, что коннода  $Fo - Ab$  замещается коннодой  $En - Jd$ , которая может быть новым температурным барьером при этом давлении. Следовательно, можно ожидать, что форстерит-энстатитовая (или пироксеновая) граничная кривая на поверхности ликвидуса лежит при 33 кбар на нефелиновой стороне от конноды  $En - Jd$ . Йодер (Yoder, Year Book, 63, p. 97) \* исследовал систему  $Fo - Ab$  при 9 кбар и пришел к выводу

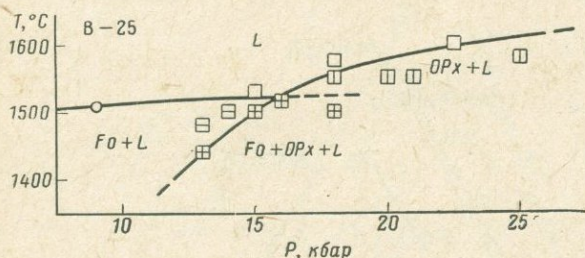


Рис. 43.  $P-T$  диаграмма для состава  $Fo_{35}Ab_{65}$  (вес. %).

Кружочек при 9 кбар — данные Йодера (Yoder, Year Book, 63, p. 97—101)

лений 13—25 кбар. Предварительная  $P - T$  диаграмма для этого состава показана на рис. 43. Как видно на рисунке, *Fo* кристаллизуется первым вплоть до давления около 16 кбар, а выше этого давления первой выделившейся фазой является *En(OPx)*. Это означает, что состав В-25 входит в форстеритовый ликвидус до давления 16 кбар и в энстатитовый ликвидус при более высоких давлениях. Составы на конноде  $Jd - En$ , более богатые жадеитовой молекулой, будут входить в форстеритовый ликвидус при давлении выше 16 кбар. Следовательно, можно предположить, что инвариантная точка, которая может лежать вне плоскости  $Fo - Ne - \text{SiO}_2$ , находится в поле составов  $\text{MgSiO}_3 - \text{NaAlSi}_2\text{O}_6 - \text{SiO}_2$ , по крайней мере, до давления 16 кбар, а возможно и до 20 кбар, как указано пунктирной граничной кривой  $L_1$  (см. рис. 42). Однако при давлениях выше 20 кбар граничная ликвидусная кривая  $Fo - En$  и инвариантная (или котектическая) точка находятся в поле составов  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 - \text{MgSiO}_3 - \text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ , как показано пунктирной граничной кривой  $L_2$  (см. рис. 42). *En*, кристаллизующийся в поле  $OPx + L$  (см. рис. 43), имеет четкий призматический или прямоугольный габитус (длину кристаллов около 0,05 мм) и, по-видимому, является стабильной фазой. Возможно, однако, что *En* в расплаве может быть метастабильным, как это отмечалось Йодером. Если *En* в поле  $OPx + L$  метастабильно, то состав В-25

о ее бинарности при этом давлении, основываясь на том, что кристаллизация *En* из расплава интерпретировалась как метастабильная. Наиболее вероятно, на основании его данных, что ликвидусная граница  $Fo - En$  и инвариантная точка  $Fo + En + Ab + L$  лежит при 9 кбар на кремнеземистой стороне конноды.

В наших экспериментах состав В-25 был исследован в интервале давлений

\* Статья в переводе опущена.

входит в форстеритовый ликвидус при давлениях больших, чем 16 кбар, и ликвидусная граница  $Fo - En$  и невариантная точка лежат на кремнеземистой стороне от  $L_2$ .

Состав  $Fo_{18}Ne_{62}(SiO_2)_{20}$  (вес. %), обозначенный на рис. 42 «NFA-1», использовался в наших опытах в интервале давлений 10—35 кбар. Результаты опытов с этим составом в области ликвидуса при давлениях свыше 20 кбар показан на  $P - T$  диаграмме (рис. 44). Как видно на этой диаграмме, форстеритовый ликвидус простирается вплоть до давлений около 30 кбар, а при более высоких давлениях первым выделяется  $En$ . Это, очевидно, показывает, что невариантная точка и часть энстатит-форстеритовой границы расположены при давлениях выше 30 кбар в поле составов  $Mg_2SiO_4 - NaAlSiO_4 - NaAlSi_2O_6$ , как показано пунктирной граничной кривой  $L_3$  (см. рис. 42). При давлениях выше 35 кбар первой фазой для этого состава может быть  $CPx$  (жадеитовый  $Pi$ ). Следует отметить, что форстерит-энстатитовая граница ликвидуса и невариантная точка с увеличением давления резко смещаются в область, обедненную кремнеземом (см. рис. 42). Этот факт представляет значительный интерес в связи с проблемой образования обедненных кремнеземом магм.

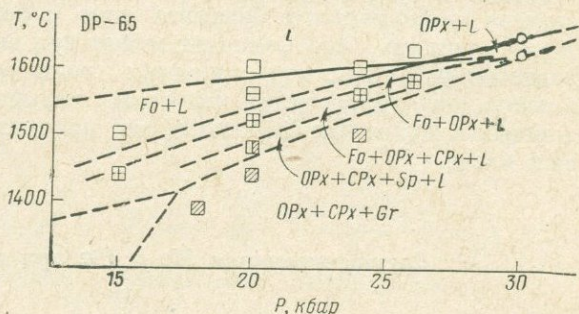


Рис. 44.  $P - T$  диаграмма для состава  $Fo_{18}Ne_{62}(SiO_2)_{20}$  (вес. %)

Результаты экспериментальных работ в системах  $Fo - CaAl_2SiO_6 - SiO_2$  и  $Fo - Ne - SiO_2$  дают информацию о составах магм, образующихся при частичном плавлении перидотитов мантии, так как составы этих перидотитов, вероятно, лежат вблизи конноды  $Fo - En$  в обеих представленных тройных системах (см. рис. 40 и 42). Первые порции расплава, образующиеся при частичном плавлении перидотитов мантии, имеют состав, соответствующий или близкий к составу невариантной точки, в которой сосуществуют  $Ol$  и  $En$ . Как уже отмечалось, форстерит-энстатитовая граничная кривая на поверхности ликвидуса с увеличением давления смещается в обедненную кремнеземом область и соответственно с увеличением давления в обеих тройных системах туда же будет смещаться и положение невариантной точки. Аналогично, в системе  $Di - Fo - En$  форстерит-энстатитовая граница и невариантная точка смещаются в обедненную кремнеземом часть с увеличением давления.

Эти факты показывают, что составы магм, образующихся при частичном плавлении перидотитов мантии, с увеличением давления обедняются  $SiO_2$ . Следовательно, можно полагать, что магмы состава щелочных базальтов могут быть образованы в результате частичного плавления в верхней мантии на большей глубине, чем магмы толеитового состава. Это хорошо согласуется с гипотезами Куно (Kuno et al., 1957) и Куширо и Куно (Kushiro, Kuno, 1963). Как показано на рис. 42, часть границы  $Fo - En$  и невариантная точка при давлениях, превышающих 30 кбар, лежат в поле составов  $Fo - Ne - Jd$ . Так как составы в этом

треугольнике, включающем составы нефелиновых базанитов и нефелиновых базальтов, сильно недосыщены кремнеземом, можно считать, что такие составы могут образовываться при частичном плавлении перидотитов мантии на глубинах, превышающих 100 км.

Результаты изложенной экспериментальной работы дают также информацию о ходе кристаллизации базальтовых магм при высоком давлении. Тот факт, что с увеличением давления граница  $Fo - En$  смещается по направлению к составам, обедненным  $SiO_2$ , показывает, что фракционная кристаллизация оливиновых толеитовых магм будет давать более бедные кремнеземом магмы с увеличением глубины их кристаллизации, поскольку ход кристаллизации оливиновых толеитовых магм следует оливин-энстатитовой границе. Эта возможность уже отмечалась Йодером и Тилли (Yoder, Tilley, 1962) и Грином и Рингвудом (Green, Ringwood, 1964). На глубинах, превышающих 100 км, кажется возможным, что оливиновые толеитовые магмы при фракционной кристаллизации дадут даже магмы состава нефелинового базанита или нефелинового базальта. Следует также отметить, что энстатит может при высоких давлениях кристаллизоваться из сильно недосыщенных кремнеземом магм, что подтверждает возможность образования некоторых перидотитовых включений, обнаруженных в щелочных базальтах, как продуктов кристаллизации базальтовых магм.

### Сосуществование $Ne$ и $En$ при высоких давлениях

Считается, что нефелин ( $NaAlSi_3O_8$ ) и энстатит ( $MgSiO_3$ ) или гиперстен [ $(Mg, Fe)SiO_3$ ] неравновесны в породах, выходящих на дневную поверхность (Shand, 1943), и в синтетических системах при 1 атм (Schairer, Yoder, Year Book, 60). Состав  $Ne + En$  изохимичен составу  $1Ab(NaAlSi_3O_8) + 2Fo(Mg_2SiO_4)$ . Последняя ассоциация обычна в основных изверженных породах, но так как альбит существует в виде компонента плагиоклазов, эта ассоциация является устойчивой при  $P - T$  условиях кристаллизации основных изверженных пород в противоположность ассоциации  $Ne + En$ . Однако энстатит встречен в виде главного минерала перидотитовых нодул в нефелинсодержащих щелочных базальтах (см., например, Ross, Foster, Myers, 1954) и как основной минерал больших фенокристаллов в некоторых щелочных базальтах (Kuno, 1965).

Находка энстатитсодержащих перидотитовых нодул в щелочных базальтах интерпретируется либо как неравновесный парагенезис, обусловленный случайным попаданием ксенолитов (Ross et al., 1954; Kuno, 1959a; Wilshire, Binns, 1961), либо как равновесная при высоких давлениях ассоциация (например, Frechen, 1948; Yoder, Tilley, 1962; O'Hara, Mergu, 1963). Основываясь на термодинамических расчетах, Миширо (Miyashiro, 1960) предположил, что, во-первых, можно ожидать, что ассоциация  $Ne + CEn$  устойчива и, во-вторых, выделение при высоком давлении клиноэнстатитового пироксена из оливиново-базальтовой магмы должно приводить к образованию магм, соответствующих по составу фельдшпатоидсодержащим породам. Йодер и Тилли (Yoder, Tilley, 1962) показали, что коннода  $Ab - Fo$  при давлении 33 кбар нестабильна и замещается коннодой  $En - Jd$  ( $NaAlSi_2O_6$ ), которая характеризует новую

температурную ступень, показывающую, что выделение энстатита \* сможет приводить к образованию щелочной базальтовой магмы, содержащей при высоком давлении нормативный оливин, и что энстатит может встречаться в щелочных базальтах. Грин и Рингвуд (Green, Ringwood, 1964) пришли к аналогичному предположению на основании своих экспериментов при высоких давлениях на природных оливиновых базальтах. Однако о существовании нефелина и энстатита или гиперстена не сообщалось.

В ходе работы по исследованию системы  $Fo - Ne - SiO_2$  при высоких давлениях было обнаружено, что  $Ne$  и  $En$  могут находиться в равновесии. Стекло и раскристаллизованное стекло состава (вес. %)  $Ne_{62}Fo_{18}(SiO_2)_{20}$  (NFA-1 на рис. 45) и стекло состава  $Ab_{65}Fo_{35}$  (B-25 на рис. 45), подготовленные Шерером и Йодером (Schairer, Yoder, Year Book, 60), были использованы в качестве исходных материалов для экспериментов в интервале давлений 10—35 кбар при температурах от 1050 до 1400° С. Установка представляла собой систему цилиндр — поршень с твердой компримируемой средой, аналогичную аппарату Бойда и Ингланда (Boyd, England, Year Book, 57 и 60). При субсолидусных температурах образующиеся фазы были очень тонкозернистыми, и для их идентификации применялся только рентгеновский анализ, однако фазы, кристаллизовавшиеся в присутствии расплава, можно было идентифицировать под микроскопом.

Стекло состава NFA-1 было раскристаллизовано на ассоциацию  $Fo + Ne + Ab$  при давлении 10 кбар и 1100° С. При той же температуре при давлениях 15—25 кбар в этом составе образовалась ассоциация  $En + Ne + Ab$ . При 12 кбар  $Fo$  и  $Ab$  сосуществуют с  $Ne$  и  $En$ , показывая, что реакция имеет место при близких к этим значениям параметров. Стекло состава B = 25 было также раскристаллизовано на  $En + Ne + Ab$  при 11,14 и 17,5 кбар и 1100° С. При 9 кбар этот состав, по данным Йодера, дает  $Fo + Ab$ . Эти фазовые соотношения показаны на рис. 45. При

\* Недавно Тилли и Йодер сообщили, что выделение субкальциевого авгита является более вероятным процессом, приводящим к образованию магм, соответствующих щелочным базальтам. — Прим. автора.

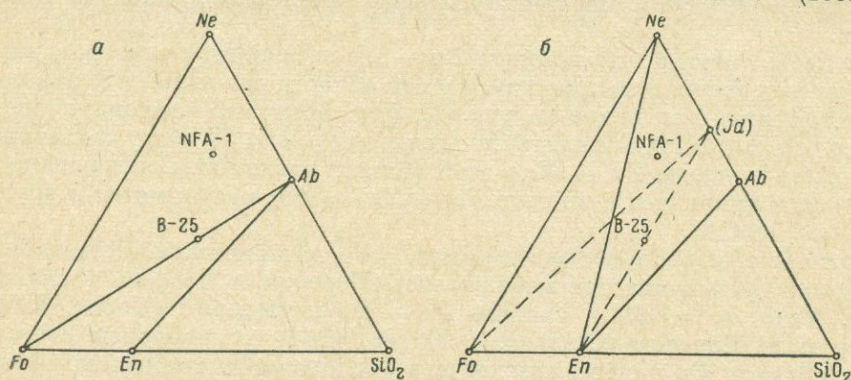


Рис. 45. Конноды, связывающие сосуществующие фазы в системе  $Fo - Ne - SiO_2$ .

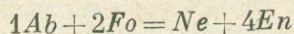
Слева (а) показаны конноды для 1100° С и давлений ниже 11 кбар; справа (б) показаны сплошными линиями конноды для 1100° С и давлений от 11 до 20 кбар, пунктиром для 1250° С и давления 33 кбар (Yoder, Tilley, 1962)

параметрах этих экспериментов  $En$  может содержать глинозем и его состав, вероятно, не лежит в выбранной плоскости. Кристаллическая ассоциация  $Fo + Ne + Ab$  была перекристаллизована в ассоциацию  $En + Ne + Ab$  при 22,5 кбар и 1200° С. Однако при 1125° С скорость реакции очень мала, и поэтому  $Fo$  и  $Ab$  не прореагировали за 2 часа опыта при 21 кбар. При 22 кбар и 1100° С из стекла состава NFA-1 начинала кристаллизоваться жадеитовый  $Pi$ , выше 25 кбар стекло того же состава дает ассоциацию жадеитовый  $Pi + Ne$ . Жадеитовый  $Pi$  может представлять собой твердый раствор между  $Jd$  и  $MgSiO_3$ . В опытах при 20 и 24 кбар и 1250° С  $Ne$  и  $En$  сосуществуют между собой в присутствии  $L$ . Энстатит в расплаве дает строго призматические или прямоугольные кристаллы длиной до 0,02—0,05 мм.

Следует отметить, что коннода  $En - Ne$  не является температурным барьером на поверхности ликвидуса в той области давлений, где эта коннода устойчива. Как видно на рис. 42, форстеритовый ликвидус перекрывает состав NFA-1 вплоть до давлений около 30 кбар, захватывая также часть конноды  $En - Ne$  в этой области давлений. Соотношение на поверхности ликвидуса в системе  $Fo - Ne - SiO_2$  обсуждается в другой статье (см. стр. 69).

Возможно, что  $En$ , сосуществующий с  $Ne$ , метастабилен. Метастабильное образование энстатитов наблюдалось Шерером и Йодером (Schairer, Yoder, Year Book, 60) в системе  $Fo - Ab$  и Йодером (Yoder, 1952), Чиннером и Шерером (Chinner, Schairer, 1962) в пироповом составе. В этих случаях  $En$  кристаллизовался в дополнение к стабильным фазам вместе с  $Ab$  и  $Fo$  из стекла с составом, лежащим на конноде  $Fo - Ab$ , а из стекла пиропового состава — вместе со  $Sp$ ,  $Cord$  и  $Fo$ . Однако в наших экспериментах  $Fo$  отсутствует и  $En$  является единственным магнезиальным минералом новой ассоциации, что удовлетворяет правилу фаз. Кроме того, во-первых, относительное количество  $En$  не уменьшается с увеличением продолжительности опытов при 20 кбар и 1100° С и, во-вторых, ассоциация  $Ne + En + Ab$  была получена из ассоциации  $Fo + Ab + Ne$  непосредственно при температурах ниже солидуса. Эти факты показывают, что  $En$ , сосуществующий с  $Ne$ , не является метастабильным и, следовательно, существует  $P-T$  область, в которой стабильна ассоциация  $En + Ne$ . Этот вывод подтверждается термодинамическими расчетами Миаширо (Miyashiro, 1960) и нижеследующими расчетами.

Моновариантная кривая для реакции



может быть рассчитана на основе термодинамических данных, приведенных Крацеком (Kracek et al., Year Book, 63) и Кубашевским и Эвансом (Kubaschewski, Evans, 1958). Изменения мольного объема ( $\Delta V$ ) стандартной энтальпии ( $\Delta H_{298}^\circ$ ) и стандартной энтропии ( $\Delta S_{298}^\circ$ ) в реакции равны соответственно 9,4 см<sup>3</sup>/моль; 0,4 ккал/моль и 0,8 кал/моль·град, причем вместо  $En$  используются термодинамические функции для  $SEn$ . Изменение свободной энергии в реакции при давлении  $P$  и температуре  $T$  дается уравнением:

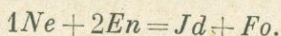
$$\Delta G_{T,P} = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_P dT - T \left( \Delta S_{298}^\circ + \int_{298}^T \frac{\Delta C_P}{T} dT \right) + (P-1) \Delta V.$$

Так как  $\Delta C_p$  (разность в мольных теплоемкостях между продуктами реакции и исходными фазами) близка к нулю в реакциях с участием только твердых фаз, можно, исходя из условия  $\Delta G_{T,P} = 0$ , получить уравнение моновариантной кривой реакции:

$$P \text{ (бар)} = 3,5T \text{ (}^\circ\text{C)} + 1760.$$

Эта кривая проходит очень близко к точке с координатами  $P \approx 6$  кбар,  $T \approx 1100^\circ\text{C}$ . Учитывая принятые допущения и невысокую точность термодимических данных, можно считать, что расчеты не противоречат экспериментальным данным. Следует подчеркнуть, что расчеты, основанные на термодинамических данных, указывают на существование поля устойчивости ассоциации  $Ne + En$  при высоких температурах.

Как показали эксперименты Йодера и Тилли (Yoder, Tilley, 1962), коннода  $Fo - Jd$  стабильна при 33 кбар и  $1250^\circ\text{C}$ . Следовательно, при некотором давлении между 22 и 33 кбар и температуре между 1150 и  $1250^\circ\text{C}$  должна иметь место реакция:



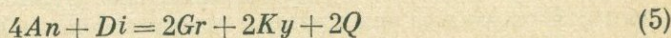
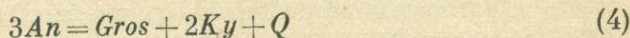
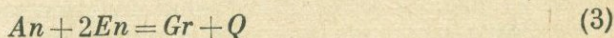
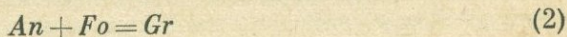
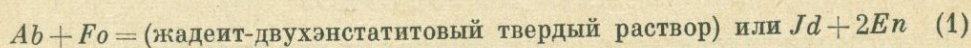
Конноды между сосуществующими фазами при давлениях более высоких, чем давления моновариантной кривой для этой реакции, показаны пунктиром на рис. 45 (они аналогичны полученным Йодером и Тилли).

Результаты представленных экспериментов имеют несомненную ценность для решения петрологических проблем. Форстерит и альбит, являющиеся важнейшими составляющими оливиновых базальтов и оливиновых габбро, могут реагировать между собой с образованием ассоциации  $Ne + En$ . Хотя положение моновариантной кривой для этой реакции и не определено, можно полагать, что реакция происходит в нижней части континентальной коры. Реакция между форстеритом и анортитом с образованием пироксенов и шпинели также имеет место в пределах континентальной коры (см. стр. 58). Кроме того, в случае присутствия диопсида с ним реагируют и альбит и анортит, давая при высоких давлениях диопсидовый твердый раствор (см. стр. 172). Следовательно, не исключено, что минеральные ассоциации оливинового базальта или оливинового габбро окажутся неустойчивыми в нижних этажах земной коры и будут образовываться породы, обогащенные пироксенами. Сосуществование нефелина и энстатита при температурах ликвидуса и субсолидуса подтверждает, что энстатит в перидотитовых включениях в щелочных базальтах может находиться в равновесии с многими породами или магмами при высоких давлениях. Это, конечно, не означает, что все перидотитовые включения являются продуктами кристаллизации базальтовых магм. Как предполагал Куно (Kuno, 1965), крупные фенокристаллы глиноземистого ортопироксена, обнаруженные в щелочных базальтах Такашима, могут образоваться как равновесные продукты при высоких давлениях. Кристаллизация энстатита в магмах, соответствующих щелочным базальтам, обсуждается в другой статье (см. стр. 69).

### Экспериментальное изучение базальт-эклогитовой инверсии

Переход базальтов или габбро в эклогиты — одна из важных проблем не только петрологии, но и геофизики. Многими авторами разрыв поверхности Мохоровичича на континентах объясняется базальт-эклогитовым

превращением. Поэтому очень важно определить физико-химические условия и природу базальт-эклогитового перехода. Йодер и Тилли (Yoder, Tilley, 1962) изучали этот переход на экспериментах с горными породами, однако природа превращения и физико-химические условия в деталях остались еще не выясненными. Одним из методов описания физико-химических условий базальт-эклогитового превращения может быть принят метод построения моновариантных кривых простых реакций, в которых компоненты базальта переходили бы в соответствующие компоненты эклогита. Для этого превращения уже построено несколько моновариантных кривых. Робертсон, Берч и Макдональд (Robertson, Birch, MacDonald, 1957) изучили моновариантную кривую образования  $Jd$  из  $Ne$  и  $Ab$ , Берч и Лекомте (Birch, LeComte, 1960) — моновариантную кривую разложения  $Ab$  на  $Jd$  и  $Q$ . Йодер (Yoder, 1965), Бойд и Ингланд (Boyd, England, Year Book, 58, p. 83—87), а также Йодер и Чиннер (Yoder, Chinner, Year Book, 59, p. 78—94) определили поля устойчивости  $Alm$  и  $Py$ . Кроме этого, имеется несколько моновариантных реакций, объясняющих физико-химическую природу базальт-эклогитового превращения:

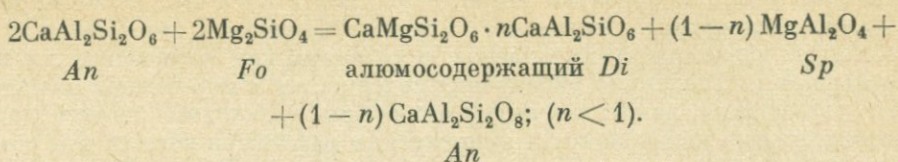


В литературе имеются предварительные данные по реакциям 1 и 4 (Yoder, Tilley, 1962) и по составу  $An + Fo$  при высоких давлениях (Yoder, Chinner, Year Book, 59, p. 78—84; О'Нага, см. вып. 62).

Нами изучались реакции 2 и 3. Реакция 2 отражает образование  $Gr$  ( $Py_{66,7}$ ,  $Gros_{33,3}$  — мол. %) и является важной реакцией для превращения базальтов, недосыщенных  $SiO_2$ , в эклогиты. Реакция 3 показывает образование граната в кварцнасыщенных условиях и является важной реакцией для превращения кварцевых базальтов в кварцевые эклогиты. В результате наших исследований обнаружено, что реакции образования  $Gr$  из  $An$  и  $Fo$  или  $An$  и  $En$  проходят не по уравнениям 2 и 3, а гораздо сложнее, с появлением промежуточных пироксенсодержащих ассоциаций. Несмотря на то, что экспериментальные работы еще не закончены, полученные результаты позволяют по-новому понимать базальт-эклогитовый переход.

**Состав  $An + Fo$  в координатной плоскости  $P - T$  (рис. 46).** В качестве исходных материалов использовалось стекло состава  $An_{50}Fo_{50}$  (мол. %), соответственно 66,4 и 33,6 вес. %. Этот состав соответствует  $Gr$ , содержащему 66,7 мол. %  $Pu$  и 33,3 мол. %  $Gros$ . В опытах при давлении ниже 10 кбар использовалась аппаратура высокого давления с газовой средой, передающей давление (Yoder, 1950), при давлении выше 10 кбар — с твердой средой (Boyd, England, Year Book, 57 и 60). Ассоциация  $An + Fo$  устойчива выше кривой А (см. рис. 46). При более высоких давлениях  $Fo$  исчезает и возникает ассоциация  $An + Sp + CPx_{ss} + OPx_{ss}$ . В пироксены может входить небольшое количество молекул Чермака

( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_6$  и  $\text{MgAl}_2\text{SiO}_6$ ). Эту реакцию можно представить в следующем виде:



Реакция проходит при 9 кбар и 1300° С и при ~8 кбар и 1000° С.

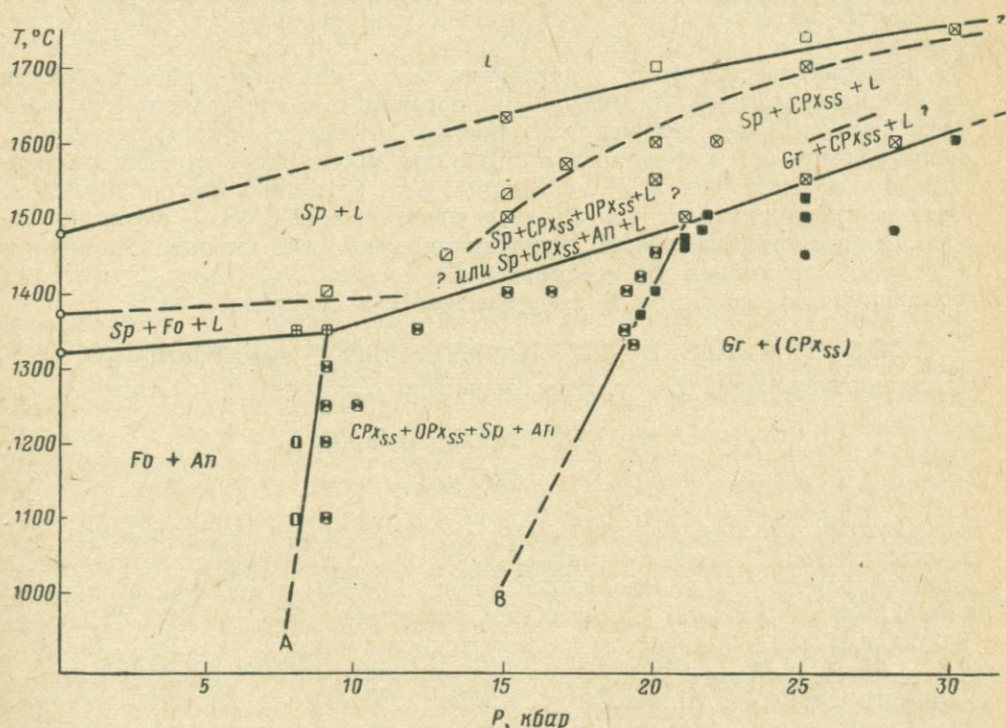
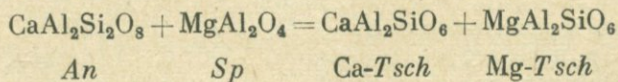


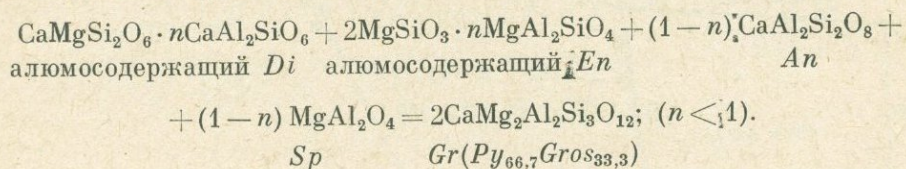
Рис. 46.  $P$ - $T$  диаграмма для состава  $1\text{Fo}(\text{Mg}_2\text{SiO}_4) + 1\text{An}(\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_6)$

Ассоциация  $\text{An} + \text{Sp} + \text{CPx}_{ss} + \text{OPx}_{ss}$  устойчива выше кривой В. Между кривыми А и В составы пироксенов с давлением изменяются к  $\text{An}$  и  $\text{Sp}$ . В реакции



объем ассоциации в правой части уравнения намного меньше ( $>10,5\%$ ), чем в левой. При подсчете изменения объема в реакции использовалась величина молярного объема  $\text{Ca-Tsch}$ , подсчитанная Куширо (Kushiro, 1962). Молярный объем  $\text{Mg-Tsch}$  должен быть значительно меньшим, чем  $\text{CEn}$ . Следовательно, при постоянной температуре при повышении

давления реакция смещается вправо. Са и Mg молекулы Чермака в результате этой реакции образуют твердый раствор с *Di* и *En*, которые также взаимно растворимы. Содержание молекул Чермака в пироксенах с возрастанием давления увеличивается, в то время как количество *An* и *Sp* уменьшается. Тенденция увеличения содержания в пироксенах алюминия при увеличении давления выявляется при сравнении рентгенограмм. Относительные интенсивности анортитовых рефлексов велики для опытов вблизи кривой А и уменьшаются возле кривой В. В ассоциации с *CPx*, хотя и в небольших количествах, появляется *Gr*. Количество *Gr* относительно *CPx* возрастает при увеличении времени опыта, как это следует из сравнения интенсивностей отражений на рентгенограммах. Так, в опыте при 1450° С и 25 кбар продолжительностью в 1 час интенсивности *Gr* на рентгенограммах были значительно выше, чем для такого же опыта продолжительностью 20 минут. Наблюдения под микроскопом показывают, что в опыте продолжительностью 20 минут кристаллы граната мелкие, тогда как в одночасовом опыте они значительно крупнее и содержат мелкие включения *CPx*. Очевидно, рост *Gr* происходит за счет *CPx*. Отсюда предполагается, что *CPx*, сосуществующий с *Gr*, — метастабильный, и единственной фазой, устойчивой при более высоких давлениях в сторону от кривой В, становится *Gr* состава  $Py_{66,7}Gros_{33,3}$ . Поэтому моновариантная реакция В представляется в следующем виде:

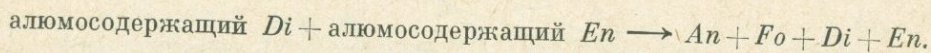


Составы *Gr*, сосуществующего с пироксенами, обогащаются *Pu* и отличаются от граната состава  $Py_{66,7}Gros_{33,3}$ . Параметры элементарной ячейки гранатов, образовавшихся при 21 кбар и 1450° С, 25 кбар и 1450° С, 28 кбар и 1480° С, оказались равными  $11,543 \pm 0,005$ ,  $11,554 \pm 0,005$  и  $11,556 \pm 0,005$  Å, что соответствует гранатам состава  $Py_{78 \pm 2}Gros_{22}$ ,  $Py_{76 \pm 2}Gros_{24}$  и  $Py_{74 \pm 2}Gros_{26}$ . Состав *Gr* определялся по кривой состав — параметр Чиннера (Chinner, Boyd, England, Year Book, 59, p. 77). Клинопироксены, сосуществующие с этими гранатами, должны иметь больше кальция, чем *Pi* состава  $Di_{50}Mg-Tsch_{50}$ . Йодер и Тилли (Yoder, Tilley, 1962) предполагали, что такие пироксены могут быть устойчивыми и при давлении ниже образования *Gr*, однако в наших опытах они не были обнаружены как среди устойчивых, так и метастабильных пироксенов.

При плавлении в широком интервале давлений устойчива *Sp*. Смесь, состоящая из  $An_{50}Fo_{50}$  (мол. %), плавится при  $1320 \pm 5^\circ$  С ( $P = 1$  атм) с образованием ассоциации  $Sp + Fo + L$ ; при 1375° С она переходит в  $Sp + L$ . *Sp* исчезает только около 1490° С (Andersen, 1915; Osborn, Tait, 1952; Chinner, Schairer, 1962). Такая последовательность, вероятно, сохраняется в интервале давлений до 12—16 кбар. Выше этих давлений *Fo* сменяется  $CPx_{ss}$ , поэтому при снижении температуры область  $Sp + L$  сменяется полем  $Sp + CPx_{ss} + L$ , которое сохраняется до 30 кбар. При температурах ниже устойчивости  $Sp + CPx_{ss} + L$  и давлениях меньше 21 кбар появляется четырехфазовая область  $Sp + CPx_{ss} + OPx_{ss} + L$  или  $Sp + CPx_{ss} + An + L$ . Эта область не была предметом

наших исследований. Выше давления 21 кбар может появиться поле  $Gr + L + CPx$ , которое также не изучалось.

Обнаружение широкого поля устойчивости пироксеновой ассоциации между полями  $An + Fo$  и  $Gr$  (или  $Gr + CPx$ ) явилось одним из главных результатов этой работы. В опытах с исходной смесью  $2Fo + 1An$  это поле устойчивости состояло из  $Sp$ , алюмосодержащего  $CPx$  и алюмосодержащего  $OPx$ , если же соотношение  $Fo$  и  $An$  в смеси менее двух — из  $Sp$ ,  $Fo$  и алюмосодержащего  $OPx$ . Последняя ассоциация типична для перидотитовых включений в базальтах, описанных Россом, Фостером и Майерсом (Ross, Foster, Myers, 1954). Недавно Грин (Green, 1964) описал высокотемпературную перидотитовую интрузию, в которой первичный перидотит, состоящий из оливина, алюмосодержащего диоксида, энстатита и шпинели, в контактовых зонах перекристаллизовался. В результате образовался перидотит, состоящий из оливина, плагиоклаза, диоксида, энстатита и хромита. Грин считал, что первичный перидотит образовался при высоких давлениях, а перекристаллизация имела место при более низких по реакции:

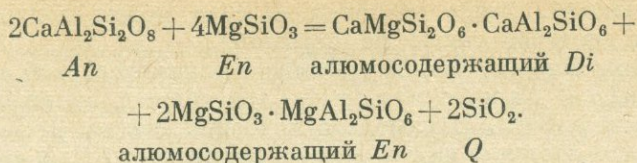


Эта реакция — по существу кривая А на рис. 46, и выводы Грина находятся в соответствии с нашими экспериментами.

Кривые А и В при продолжении пересекут возможную кривую геотермического градиента где-то соответственно между 5—6 и 9—11 кбар. Предполагается, что пироксеносодержащая ассоциация устойчива на глубине от 18 до 33 км, на меньших глубинах — ассоциация  $An + Fo$  и на глубине более 33 км —  $Gr$ . Хотя влияние альбита, фаялита и ферросилита на положение кривых А и В не известно, можно предположить, что оливиновое габбро переходит в плагиоклаз- и шпинельсодержащий пироксенит или оливин- и шпинельсодержащий пироксенит в более низких частях континентальной земной коры. Такое предположение ранее уже высказывалось Йодером и Тилли (Yoder, Tilley, 1962).

Результаты данной работы показывают, что изменение плотности при базальт(или габбро)-эклогитовом превращении должно быть постепенным (вследствие внутреннего проявления между ними пироксеновой ассоциации). Поэтому не должно быть резкого изменения в скоростях сейсмических волн при базальт(или габбро)-эклогитовом переходе. Маловероятно, что разрыв поверхности Мохоровичича может объясняться этим превращением.

Состав  $An \rightleftharpoons 2En$  в координатной плоскости  $P - T$ . На рис. 47 показана  $P - T$  диаграмма для состава, близкого к 33,3 мол. %  $An + 66,7$  мол. %  $En$  (соответственно 58,1 и 41,9 вес. %), или  $Gr$  (состава  $Pu_{66,7} Gros_{33,3} + Q$ ). В качестве исходного материала использовалась смесь, состоящая из раскристаллизованного стекла состава  $An_{59}En_{41}$  (вес. %), приготовленная по способу, описанному Хьютоном и Шерером (Hutöner, Schairer, Year Book, 60, p. 125—141). В сторону низких давлений от кривой С устойчива ассоциация  $An + En$ , в сторону более высоких давлений  $An$  исчезает и появляется ассоциация алюмосодержащий  $Di + En_{ss} + Q$ ; последний может отсутствовать. Эти соотношения выражаются реакцией:



При увеличении давления эта реакция смещается в правую сторону. Обычно между взаиморастворимыми *Di* и *En* образуется ограниченный твердый раствор. Реакция между *An* и *En* проходит при более высоких давлениях, чем реакция между *An* и *Fo* (кривая А, рис. 46). В температурном интервале 1200—1300° С разница в давлении между кривыми А и С составляет около 8 кбар.

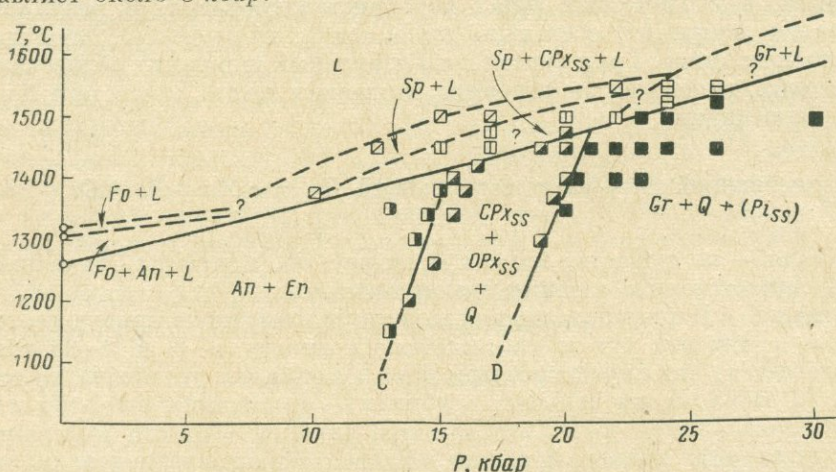


Рис. 47. *P*—*T* диаграмма для состава  $2En(\text{MgSiO}_3) + 1An(\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$

В сторону высоких давлений от кривой *D* появляется *Gr* в ассоциации с *Q* и *Pi* или без последнего. До 25 кбар *Pi* представлен как *CPx*, так и *OPx*, выше 25 кбар — сохраняется только *CPx*. Гранат образует большие изоморфные кристаллы, легко определяемые под микроскопом. Количество граната увеличивается с продолжительностью опыта. Оно было больше как по рентгенограммам, так и при изучении под микроскопом, в опыте при 24 кбар и 1450° С продолжительность в 80 минут, в отличие от опыта при тех же условиях продолжительностью в 30 минут. На основании этого можно предположить, что пироксены, сосуществующие с *Gr*, — метастабильны, в то время как в сторону высоких давлений от кривой *D* *Gr* + *Q* образуют устойчивую ассоциацию (возможность устойчивой ассоциации *Gr* + *Pi* полностью не отвергается).

Кривая *D* располагается близко от кривой *B* (см. рис. 46). Это говорит о том, что образование *Gr* происходит почти при одинаковых условиях как из насыщенной, так и из недосыщенной  $\text{SiO}_2$  среды. Поле устойчивости пироксеновой ассоциации в системе *An* +  $2En$  значительно меньше, чем в системе *An* + *Fo* (см. рис. 46).

При плавлении выше кривой ликвидуса при низких давлениях сохраняется *Fo*, при давлениях от 10 до 25 кбар — *Sp* и выше 25 кбар — *Gr*. В данной системе при любом давлении расплавы, сосуществующие с выше-

упомянутыми минералами, пересыщены  $\text{SiO}_2$ . При 1 атм частичное плавление любой ассоциации состава  $An + 2En$  также может привести к образованию расплавов, насыщенных  $\text{SiO}_2$ .

Результаты настоящих экспериментов определяют поля устойчивости кварцнасыщенных базальтов и пироксенитов, а также физико-химические условия образования кварцевых эклогитов. Экстраполируя С и D до пересечения с кривой возможного геотермического градиента, можно предполагать, что кварцнасыщенные базальты, толеиты и кварцевые габбро устойчивы на глубинах менее 33 км, а кварцсодержащие пироксениты — между 33 и 43 км. Эти данные приводятся без учета влияния других компонентов. Кварцнасыщенные базальты устойчивы в более широких пределах глубин континентальной земной коры, чем кварцненасыщенные, а интервал глубин устойчивости кварцсодержащих пироксенитов меньше, чем оливин- и шпинельсодержащих.

В сторону более высоких давлений от кривой D (см. рис. 47) устойчива ассоциация  $Gr + Q$ , следовательно, кварц-гиперстеновые эклогиты могут образоваться из кварцнасыщенных пироксенитов. Кварц-гиперстеновые эклогиты могут образоваться и из кварцнедоукомплектованных пироксенитов, состав которых располагается внутри треугольника  $Gr - En - A$  (рис. 48).

Другой реакцией, объясняющей происхождение кварцевых эклогитов, может быть  $Di + Ab = Omph + Q$ . Если моновариантная кривая этой реакции проходит при более высоких давлениях, чем кривая D, кварцевые эклогиты не могут образоваться вблизи этой кривой. Кроме того, если при давлениях, выше кривой D, будет устойчивым анортит, то из анортитовых составов при физико-химических условиях устойчивости оливиновых эклогитов и кварцевых эклогитов образуется гранулитовая ассоциация  $Gr + An + Q$ . Возможно, что при таких давлениях  $An$  разлагается на  $Gross + Ky + Q$ , в результате из горных пород, обогащенных анортитовым компонентом, могут образоваться кианитовые эклогиты. Отсюда вытекает, что физико-химические условия образования эклогитов различного химического состава весьма разнообразны.

### Изотермические сечения пироксенового четырехугольника

Во многих работах обращается внимание на особенности кристаллизации пироксенов. Изучение природных ассоциаций на диаграммах состава дает возможность провести конноды. Так, в работах Мюира (Muir, 1951), Брауна (Brown, 1957) и Брауна и Винсента (Brown, Vincent, 1963) определены конноды для пироксенов интрузии Скаэргаард, в работе Кармикаэла (Carmichael, 1960) — для пироксенов из кислых третичных стекол Британской Исландии, в работе Вилкинсона (Wilkinson, 1956) и Муррэй

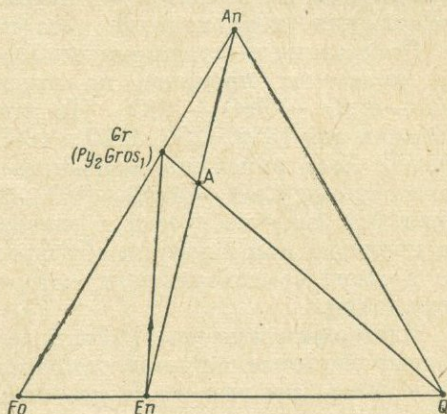


Рис. 48. Фазы и конноды в системе  $An(\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8) - Fo(\text{Mg}_2\text{SiO}_4) - Q(\text{SiO}_2)$ . Точка «А» соответствует составу  $2En + An$  или  $Gr + Q$

(Murray, 1954) — для пироксенов, образовавшихся из щелочно-базальтовых магм. В работе Хесса (Hess, 1964) имеются данные для конноид пироксенов Стилвотского и Бушвельдского комплексов и наконец Макдоугалл (McDougall, 1961) вычертил конноиды для пироксенов из интрузии Редхилл в Тасмании. Конноиды на диаграммах состава во многих работах построены по анализам пироксенов, образовавшихся в присутствии больших количеств плагиоклаза.

Для того чтобы понять различия в конноидах, природные пироксены из указанных выше образований, а также другие пироксены и синтетические смеси нагревались до разных температур и выяснялись фазовые соотношения (первоначально без плагиоклаза).

Результаты такого термического изучения представлены в виде серий изотермических проекций на пироксеновую плоскость части системы  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{FeO} - \text{SiO}_2$ . На данной стадии исследований построены проекции для 1350, 1250, 1150 и 1050° С. Ранее (см. вып. 62, рис. 16 и 18, стр. 57) была помещена диаграмма ликвидуса и схема кристаллизации части системы  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{FeO} - \text{SiO}_2$ . Несмотря на то, что диаграмма ликвидуса была построена с учетом менее существенных модификаций, она пригодна при изучении обычных пироксеновых соотношений, так же как и схема кристаллизации, которую мы используем при последующем обсуждении.

Изотермические сечения были выбраны таким образом, чтобы выяснить фазовые соотношения выше температуры точки А на схеме кристаллизации и диаграмме ликвидуса (см. вып. 62, рис. 16 и 18), при температурах ниже точки А, но выше точки В, ниже точки С и, наконец, чуть выше точки D. В настоящее время проводятся исследования по определению температуры точки D (см. вып. 62, рис. 18) и изучается реакция  $OPx$  с расплавом, в результате которой образуются  $CPx + Ol + Tr$ . При этой реакции исчезает пиконит, что характерно для глубинных интрузий. Кроме того, она имеет большое значение при объяснении общего процесса фракционной дифференциации базальтов. В работе приводятся диаграммы, облегчающие чтение наиболее интересных участков изотермических проекций. Для ясности изображения при их построении была допущена некоторая вольность. Авторы заметили, что фазовые отношения можно легко показать на диаграммах, если внимательно следить за составом расплава, не находящегося в равновесии с кристаллами. Это возможно для состава, лежащего на, выше и ниже пироксеновой плоскости, причем этот состав зависит от образующихся кристаллов, т. е. расплав может иметь пироксеновый состав и быть обогащенным либо кварцевым, либо оливиновым компонентом.

**Сечение 1350° С.** В этом сечении четыре кривых ограничивают поле расплава ( $L$ , рис. 49). Все главные фазы:  $CPx$ ,  $OPx$ ,  $Ol$  и  $Tr$  имеют поля устойчивости в присутствии расплава. Составы расплавов, равновесные только с  $OPx$  или только с  $CPx$ , располагаются в пироксеновой плоскости; твердые растворы  $Ol$  лежат выше плоскости; расплавы, равновесные с  $Tr$ , — ниже. На рис. 50 показан схематический разрез вдоль линии  $a-a'$  тетраэдра, проходящий через поле вблизи составов  $Ol$  и  $Pi$ . Сечение было выбрано параллельно стороне одного из семейства трехфазовых треугольников  $OPx + Ol + L$ . Другое сечение, проходящее вдоль грани  $\text{MgO} - \text{FeO} - \text{SiO}_2$  тетраэдра (рис. 51), представляет схематические взаимоотношения на базе пироксенового четырехугольника  $En - Fs$ .

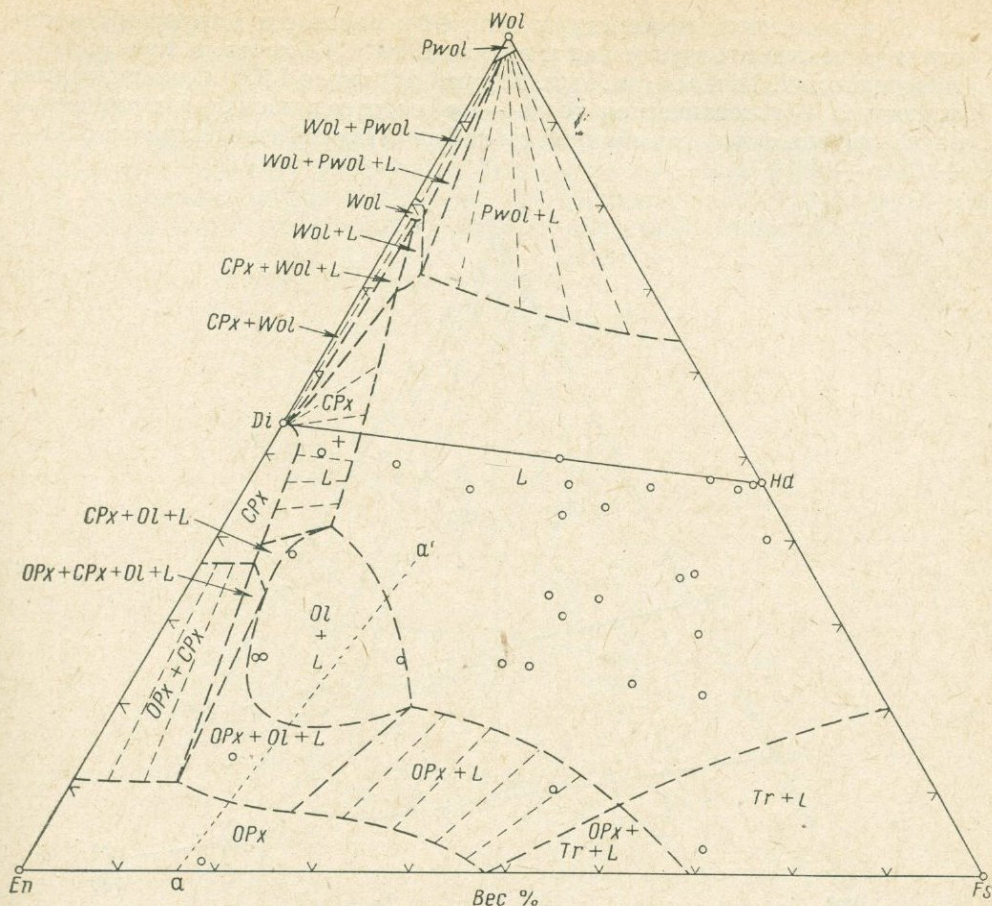


Рис. 49. Предварительная диаграмма составов в пироксеновой плоскости системы  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{FeO}-\text{SiO}_2$  при  $1350^\circ\text{C}$

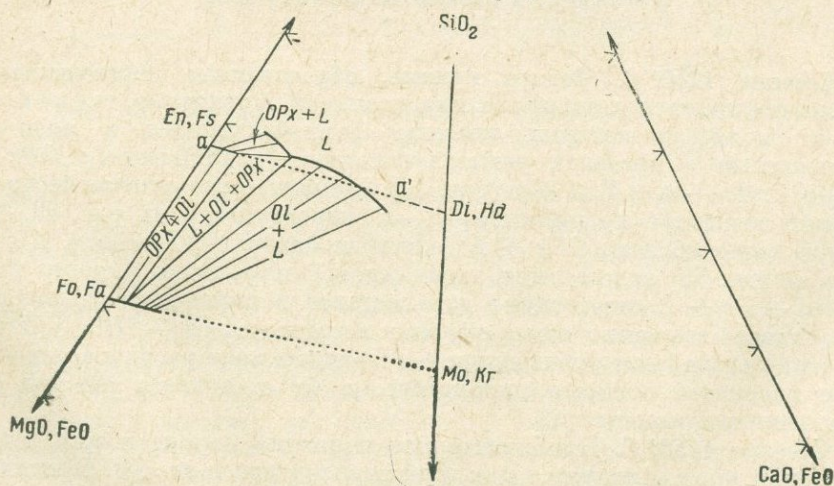


Рис. 50. Схематическое изображение фазовых соотношений вдоль линии  $a-a'$  (см. рис. 49) при  $1350^\circ\text{C}$

С уменьшением температуры поле *Ol* в плоскости пироксенов постепенно уменьшается в размерах и вблизи 1300° С *Ol* почти не присутствует в ассоциациях. Точка А (см. вып. 62, рис. 18) около 1300° С, на диаграмме ликвидуса — котектическая точка — не подтвердилась при термическом изучении; она оказалась обычной точкой на четырехфазовой кривой  $OPx + CPx + Ol + L$ .

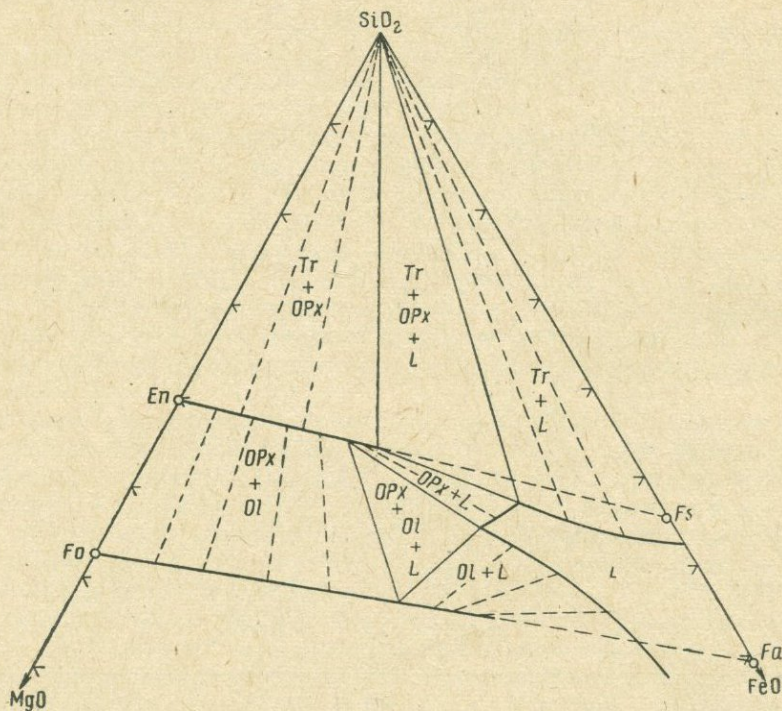


Рис. 51. Схематическое изображение фазовых соотношений при 1350° С в системе MgO—FeO—SiO<sub>2</sub>

**Сечение 1250° С.** Четыре кривые, образованные пересечением поверхностей полного плавления с пироксеновой плоскостью, также ограничивают поля, в которых главные фазы находятся в равновесии с жидкостью в пределах четырехугольника (quadrilateral):  $OPx + L$ ,  $CPx + L$ ,  $Tr + L$  и  $Wol + L$  (рис. 52). Схематическое сечение через часть полного тетраэдра по линии  $a-a'-a''$  представлено на рис. 53. Такое сечение через область  $OPx + L$  должно показать, что область  $L$  вблизи «*b*» (см. рис. 53) лежит выше пироксеновой плоскости, а поля  $Tr + L$  и  $OPx + Tr + L$  отсутствуют для составов в пироксеновой плоскости. Заслуживает внимания четырехфазная ассоциация  $Ol + OPx + Tr + L$ .

При дальнейшем уменьшении температуры поле расплава опускается ниже плоскости составов пироксенов, а *Tr* становится важной фазой в большинстве ассоциаций.

**Сечение 1150° С.** Приблизительно половина пироксенового четырехугольника кристаллизуется при этой температуре (рис. 54). Критическая

ассоциация (объем)  $CPx + OPx + L$  переместилась к более железистым составам. Область  $CPx + Wol + Tr + L$  теперь преобладает вблизи геденбергитового состава, который здесь представлен ассоциацией  $Wol + Tr + L$ . В схематическом разрезе вдоль линий  $a-a'-a''$  (рис. 55) изображено положение поля расплава, которое целиком лежит ниже плоскости составов пироксенов. Исходя из того, что  $CPx$  и  $Tr$  находятся в равновесии, можно заключить, что эта температура существенно ниже таковой для котектической точки В на диаграмме ликвидуса (см. вып. 62,

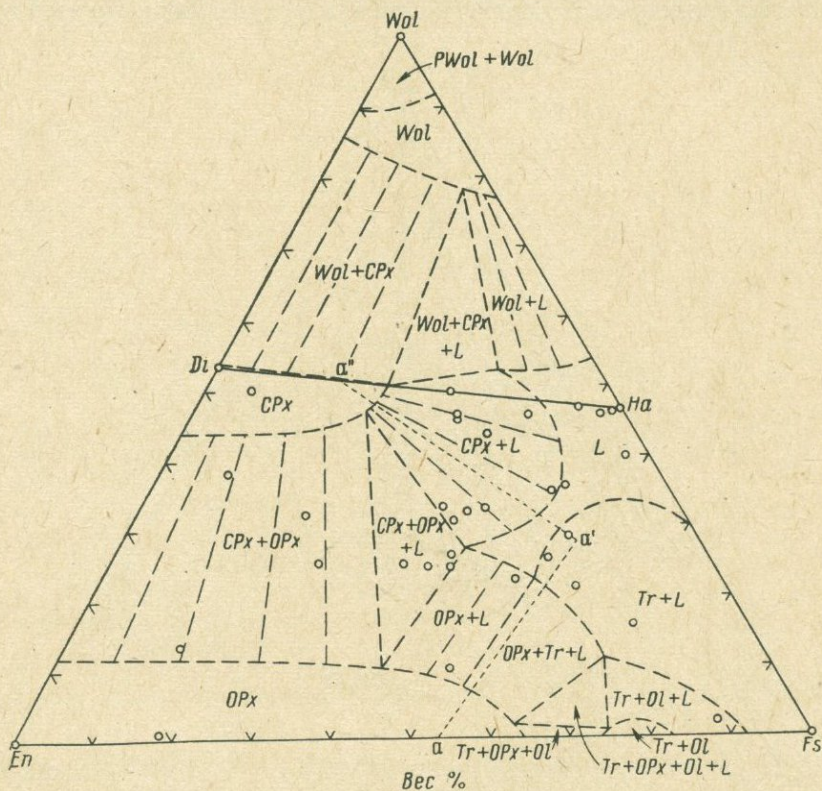


Рис. 52. Предварительная диаграмма составов в пироксеновой плоскости системы  $CaO-MgO-FeO-SiO_2$  при  $1250^\circ C$

рис. 16). То же самое можно сказать и в отношении котектической точки С, поскольку  $Wol$  и  $Tr$  также находятся в равновесии. Температура точки В оценивается равной  $1200^\circ C$  и С — приблизительно  $1175^\circ C$ .

**Сечение  $1050^\circ C$ .** Главное изменение, имеющее место при снижении температуры от  $1150^\circ C$ , выражается в образовании объема  $Wol + Ol + Tr + L$  в богатой железом части четырехугольника (рис. 56).  $Tr$  при этой температуре присутствует во всех ассоциациях с расплавом и в некоторых полностью кристаллических ассоциациях.

Следует заметить, что поле  $Tr + L$  в пироксеновой плоскости выклинивается при составе  $Wol_{20}En_{10}Fs_{70}$ . Можно предположить, что при температуре, при которой два четырехфазовых объема  $CPx + OPx + Tr + L$

и  $OPx + Ol + Tr + L$ , имеют одинаковый расплав, будет происходить реакция:  $OPx + L \rightarrow CPx + Ol + Tr$ . Аналогично, можно предсказать, что при какой-то более низкой температуре, при которой  $CPx + Wol + Tr + L$  и  $Wol + Ol + Tr + L$  имеют одинаковый расплав, будет происходить реакция  $Tr + L \rightarrow CPx + Wol + Ol$ . Вероятно, остаточный расплав даст твердые растворы последних трех фаз.

Изотермические сечения главным образом построены по экспериментам с природным материалом, и изученные составы, конечно, не могут полностью представлять пироксеновый четырехугольник. По этой причине

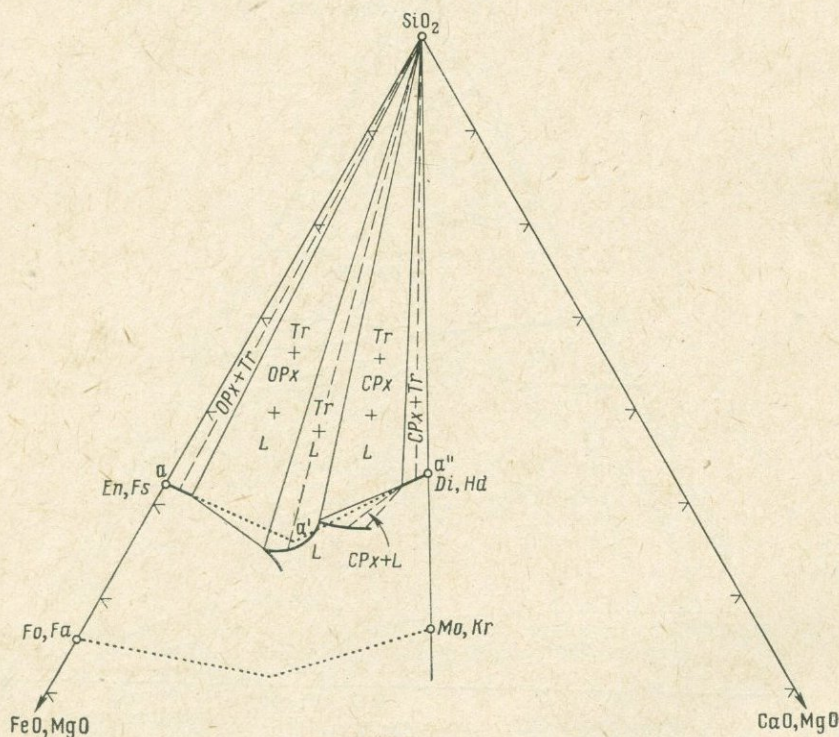


Рис. 53. Схематическое изображение фазовых соотношений вдоль линий  $a-a'$  и  $a'-a''$  (см. рис. 52) при  $1250^\circ\text{C}$

многие результаты данной работы не будут находиться в полном соответствии с данными, которые могут быть получены при использовании чистых синтетических смесей. Однако, в общем, фазовые соотношения и последовательность смены ассоциаций не изменяется.

Приложения этих диаграмм для решения проблем образования изверженных горных пород многообразны, однако дискуссия о главных тенденциях пироксеновых ассоциаций откладывается до завершения экспериментальных исследований. Будет интересно сопоставить поведение некоторых пироксенов с данными термальных исследований Тилли, Йодера и Шерера по пироксенам, выделенным из пород.

## Верхний предел стабильности магнезиальных хлоритов

Об изучении верхнего предела устойчивости магнезиальных хлоритов уже сообщалось (см. вып. 62, рис. 53). В этой работе кривая была несколько изменена с учетом новых пока еще предварительных данных. Кривая разложения магнезиальных хлоритов проходит через точки  $768 \pm 7^\circ \text{C}$  и  $3,5 \text{ кбар } P_{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $787 \pm 7^\circ \text{C}$  и  $5 \text{ кбар } P_{\text{H}_2\text{O}}$  и  $830 \pm 5^\circ \text{C}$

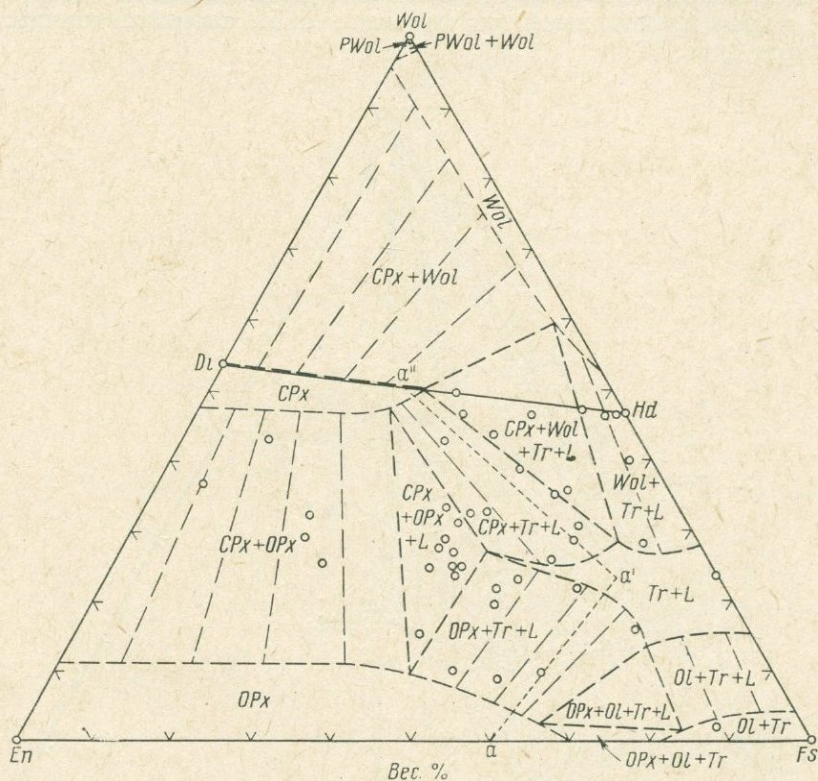


Рис. 54. Предварительная диаграмма составов в пироксеновой плоскости системы  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{FeO}-\text{SiO}_2$  при  $1150^\circ \text{C}$

и  $10 \text{ кбар } P_{\text{H}_2\text{O}}$ . Как было замечено, магнезиальный хлорит с увеличением давления разлагается на разные составляющие. При низких  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  магнезиальные хлориты разлагаются на ассоциацию  $Fo + Cord + Sp$  (Yoder, 1952; Roy, Roy, 1955). При высоких  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  ассоциация  $Fo + Cord$  не устойчива и магнезиальный  $Chl$  распадается на  $Fo + En + Sp$ . Нонвариантная точка, в которой находятся в равновесии  $Fo$ ,  $En$ ,  $Sp$ ,  $Cord$ ,  $Chl$  и пар, по уточненным данным располагается при  $765 \pm 10^\circ \text{C}$  и  $3,25 \pm 0,25 \text{ кбар } P_{\text{H}_2\text{O}}$ .

Взаимоотношения между ассоциациями, возникающими при разложении хлоритов, очень важны: минералы форстерит и кордиерит в природе редко встречаются вместе, в то время как ассоциация энстатит + шпинель широко распространена в изверженных и метаморфических породах.

Из-за медленных скоростей реакции невозможно точно провести кривую для реакции  $En + Sp \rightleftharpoons Fo + Cord$ , даже при высоких температурах. Так, ассоциация  $Fo + En + Sp$  при  $1100^\circ\text{C}$  переходила в ассоциацию  $Fo + Cord$  при 2 кбар  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  (время опыта 96 часов) и при 3 кбар  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  (время опыта 39 часов). При некоторых температурах в промежутке давлений  $2,5 \div 2,75$  кбар  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  ни одна из ассоциаций не проявляла реакционной способности, даже после 95-часовой выдержки опыта. По имеющимся данным, можно предположить, что кривая имеет постепенный отрицательный наклон (рис. 57).

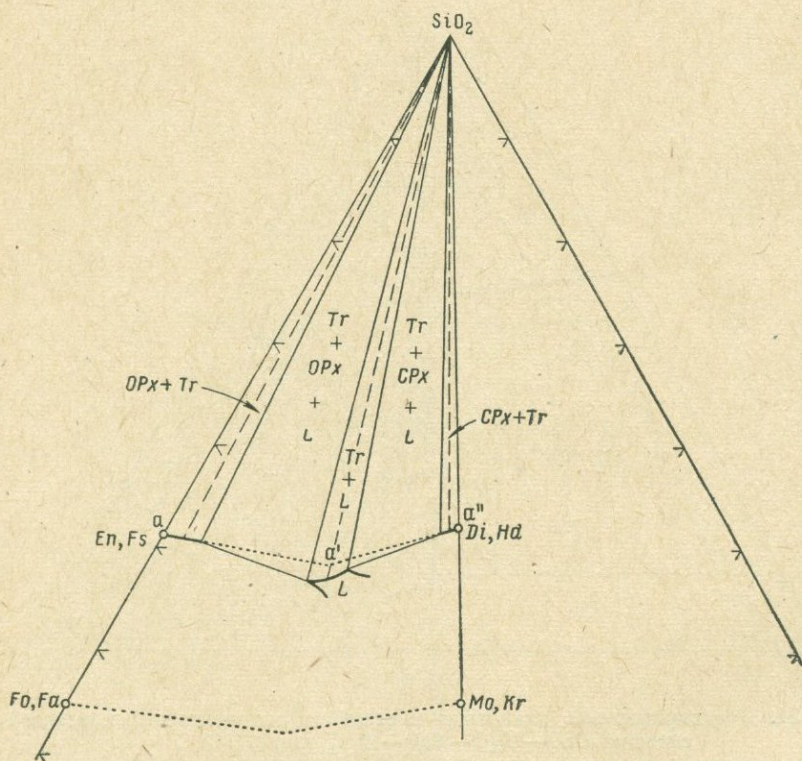


Рис. 55. Схематическое изображение фазовых соотношений вдоль линий  $a-a'$  и  $a'-a''$  (см. рис. 54) при  $1150^\circ\text{C}$

Кривая устойчивости  $Chl$  в координатах фугитивность —  $1/T^\circ\text{K}$  имеет наклон  $\Delta H = 2,303R$  (по уравнению Клаузиуса — Клапейрона), следовательно, по наклону кривой можно подсчитать  $\Delta H$  реакции. Для реакции магнезиальный  $Chl \rightarrow En + Fo + Sp$   $\Delta H$  равно 73 ккал/моль, в то время как для реакции магнезиальный  $Chl \rightarrow Fo + Cord + Sp$  (при низком давлении)  $\Delta H$ , по  $P - T$  данным Йодера (Yoder, 1952), равно 24 ккал/моль.

## Ассоциация $Ms+Chl+Q$

Минеральная ассоциация мусковит + хлорит + кварц чаще всего встречается в породах зеленосланцевых фаций регионального метаморфизма, поэтому фазовые соотношения между минералами этой ассоциации играют большую роль в изучении прогрессивного метаморфизма.

Взаимоотношения между магнезиальными хлоритами и кварцем разбирались в течение последних двух лет (Year Book, 61 стр. 89—91; вып. 62,

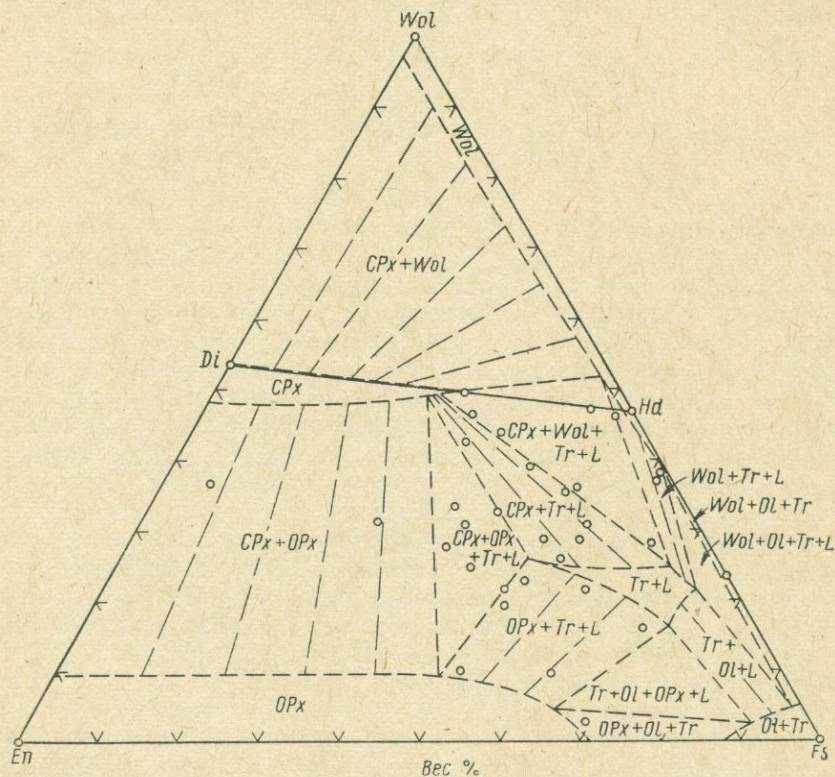


Рис. 56. Предварительная диаграмма составов в пироксеновой плоскости системы  $CaO-MgO-FeO-SiO_2$  при  $1050^\circ C$

стр. 112) при изучении системы  $MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ , причем результаты исследований основывались на более длительных опытах, в отличие от ранних работ. Некоторые исследования фазовых соотношений  $Ms$  с его продуктами разложения в системе  $Ms-Chl-Q$  см. на стр. 94. Не менее важен и другой подход к изучению этой ассоциации с учетом хлоритов с промежуточными соотношениями  $Mg:Fe$ , чаще всего встречающимися в природе.

Многими исследователями (Goldshmidt, 1921; Tilley, 1924; Harker, 1939; Turner, Verhoogen, 1951; Yoder, 1959; Ernst, 1963) отмечено присутствие мусковита и хлорита в породах низких ступеней метаморфизма,

а также их взаимоотношения при образовании биотита переменного состава. По некоторым реакциям предполагается наличие остаточного хлорита в породах низкой ступени метаморфизма.

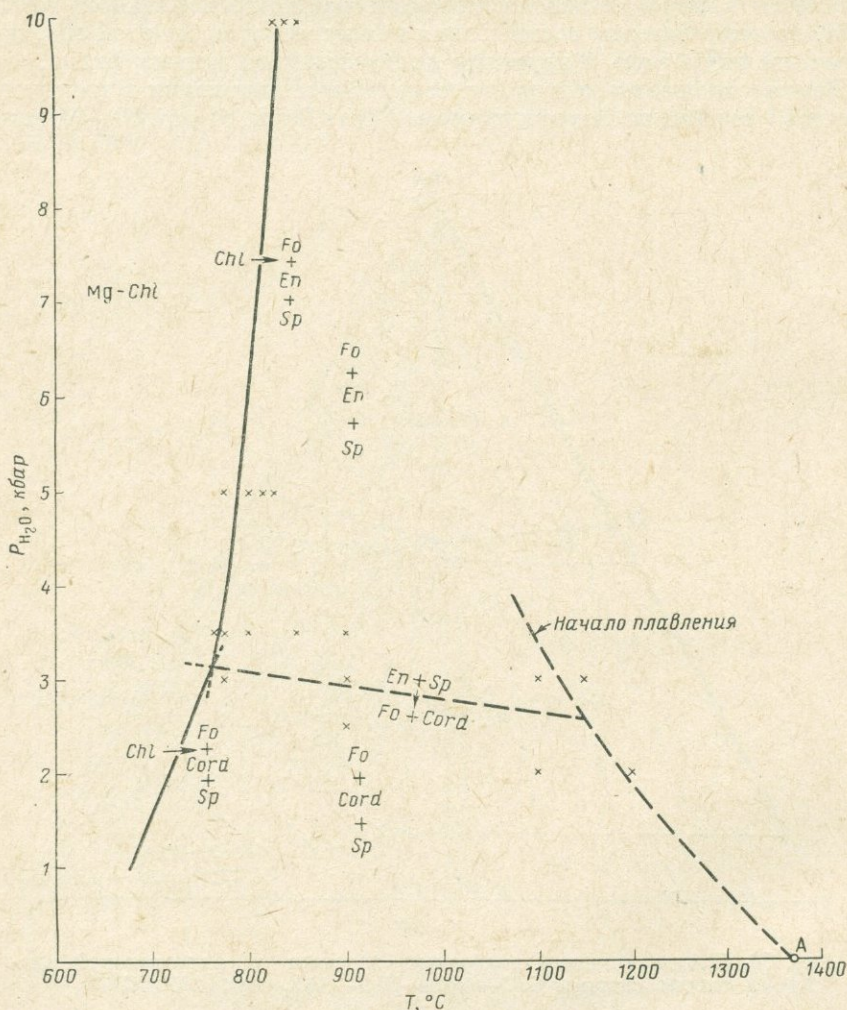
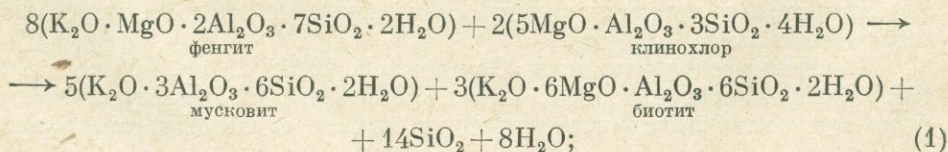
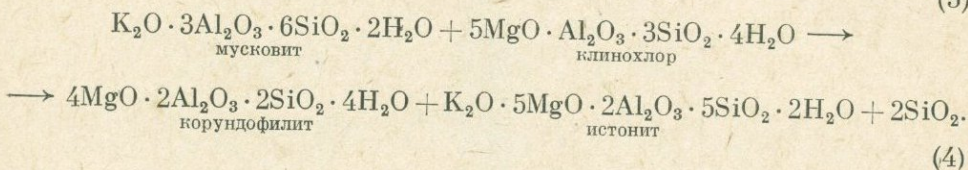
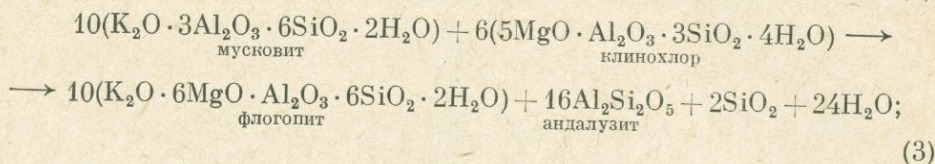
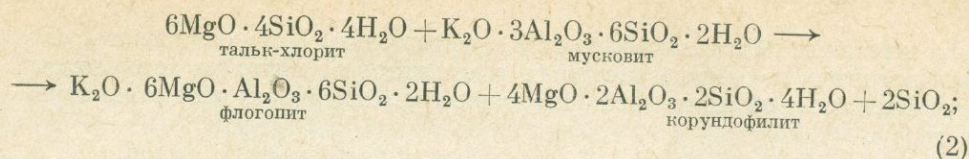


Рис. 57. Верхние пределы устойчивости магнезиальных хлоритов до 10 кбар  $P_{H_2O}$ . Точка «А» нанесена по данным Ранкина и Мервина (Rankin, Merwin, 1918). Ниже 2 кбар  $P_{H_2O}$  кривая нанесена по данным устойчивости клинохлора (Yoder, 1952)

Ниже приведены наиболее часто встречающиеся реакции в породах зеленосланцевых фаций.





В природных аналогах этих идеализированных реакций наиболее обычны замещения Mg на Fe<sup>2+</sup> и Al на Fe<sup>3+</sup>. Поэтому в природных реакциях результирующие ассоциации зависят от соотношений мусковита и хлорита в породах, слагающих зеленосланцевые фации. При последующих стадиях метаморфизма образуется гранат. Физические условия образования граната обычно находятся в прямой зависимости от природы первоначальных материалов. Если хлорит исчезнет при образовании биотита, появление граната будет задерживаться до достижения температур, при которых возможна реакция образования граната с участием биотита, в то время как при избытке хлорита гранат может возникать на более ранних стадиях в результате реакции с хлоритом.

Была проведена серия экспериментов по изучению фазовых соотношений в мусковит-хлорит-кварцевой ассоциации и выявлению ее роли в образовании биотита и граната в породах биотитовой и гранатовой зон прогрессивного регионального метаморфизма.

Так как в экспериментах использовались не содержащие железа природные и синтетические исходные материалы, то фазовые соотношения принадлежат системе K<sub>2</sub>O — MgO — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — SiO<sub>2</sub> — H<sub>2</sub>O. На рис. 58 показаны взаимоотношения некоторых фаз этой системы. Так как в данном случае не интересны фазы с высоким содержанием калия, нет нужды показывать всю систему, поэтому одна из вершин тетраэдра имеет состав K<sub>2</sub>O + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в отношении 1 : 1.

*Ph* и *Cel* лежат на грани K<sub>2</sub>O + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — MgO — SiO<sub>2</sub>, *Ms* на грани Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — K<sub>2</sub>O + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — SiO<sub>2</sub>, плоскость *Ms* — *Ph* — SiO<sub>2</sub> пересекает эти две грани, *Ms-Cel<sub>ss</sub>* располагается слева от этой плоскости и поэтому любые конноды *Ms<sub>ss</sub>* — *Chl<sub>ss</sub>* должны пересекать ее.

На рис. 58 хорошо видны взаимоотношения между *K-Fsp* и *Chl*. Ясно, что конноды *Chl<sub>ss</sub>* — *K-Fsp* должны пересечь плоскость *Ms* — *Ph* — SiO<sub>2</sub>. Ассоциация хлорит + щелочной полевой шпат редко встречается в породах зеленосланцевых фаций и более обычна для цеолитовых фаций и осадочных пород (Dickinson, 1962; Harrison, Campbell, 1963). Все же имеется, по крайней мере, одно сообщение о сосуществовании этих минералов в породах зеленосланцевых фаций (Zen, 1960). Чейс (Chayes, 1955) высказал предположение об образовании калиевого поле-

вого шпата при биотит-хлоритовом превращении. Можно доказать, что при переходе от зеленосланцевых к цеолитовым сланцам ассоциацию щелочной полевой шпат + хлорит можно рассматривать как отдельную изограду.

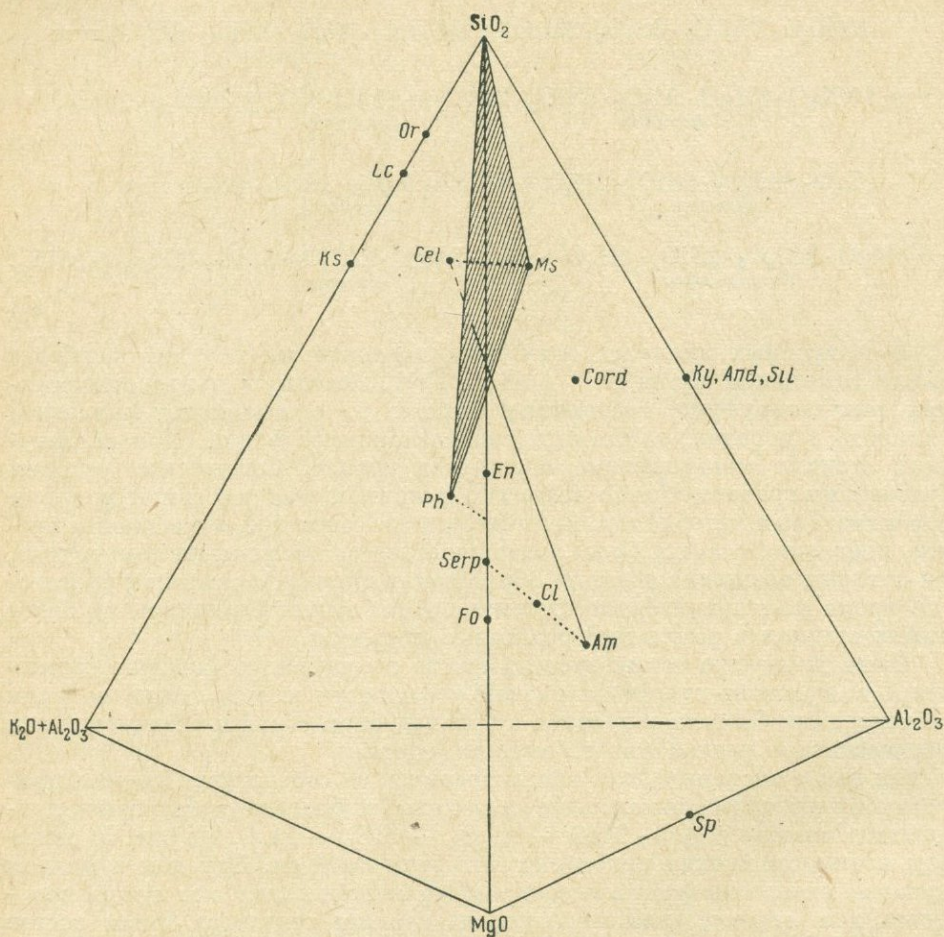


Рис. 58. Взаимоотношения некоторых фаз в системе  $K_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ . Для диаграммы принимается избыток  $H_2O$ . Тонкие точечные линии показывают твердые растворы различных фаз. Линия, соединяющая *Am* и *Cel*, отражает пространственные взаимоотношения ассоциации *Ms-Ph-SiO<sub>2</sub>*.

Графическое изображение полученных данных представляет большую сложность, поэтому они не могут показаны на простой диаграмме. На рис. 59 для иллюстрации фазовых соотношений в системе  $K_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$  используется диаграмма с вершинами  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$  и  $Al^{3+}$  при избытке  $H_2O$  и  $SiO_2$  (проекция). Таким образом,  $SiO_2$  и водной пар находятся в равновесии с каждой фазовой ассоциацией. Проекция может быть изменена до более общего вида, удобного для изображения природных ассоциаций, путем замены координационных вершин на  $K + Na$ ,  $R^{3+}$ ,  $R^{2+}$ . Простота диаграммы позволяет лучше, чем на других

проекциях, представить результаты работы, особенно при использовании синтетических материалов. Предварительно исследовалось влияние состояния исходных материалов на скорость реакции и образование метастабильных фаз. Исходными материалами являлись стекла, смеси окислов, гели, природные и синтетические минералы. Нами установлено, что природные минералы не подходят для исследований, так как они метаста-

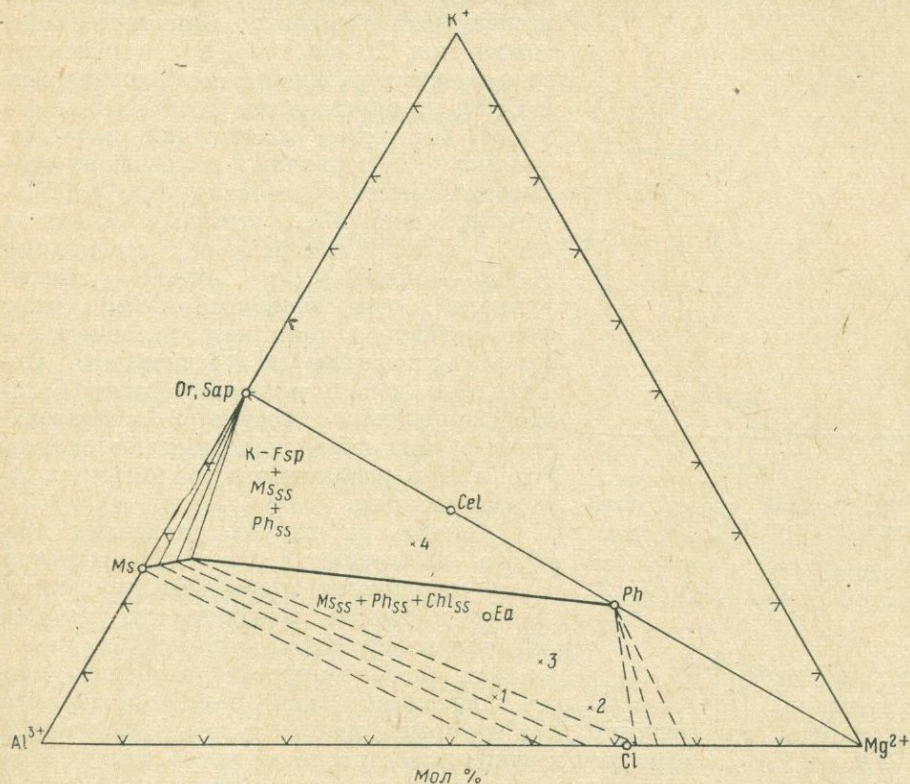


Рис. 59. Проекция на диаграмму  $K^+ - Al^{3+} - Mg^{2+}$  фазовых взаимоотношений между  $M_{SS}$ ,  $Chl_{SS}$ ,  $Ph$  и  $K-Fsp$  при  $450^\circ C$  и  $P_{H_2O} = 2 \text{ кбар}$ .

Для простоты из-за отсутствия каких-либо определенных данных по сечению  $Ph - Ea$  на диаграмме не показан  $Ph_{SS}$ . Крестиками показаны составы исходных материалов в пределах поля  $M_{SS}$  (см. стр. 94)

бильно сохраняются в течение многих недель при низких давлениях и температурах (т. е. при 2 кбар и температуре ниже  $625^\circ C$ ). Стекла и гели также склонны к образованию метастабильных фаз. Наиболее удобны синтетические минералы и их смеси в различных пропорциях. Наилучшим методом, фиксирующим давление и температуру реакции, является изучение минеральных ассоциаций по ту или другую сторону от моновариантной кривой. В работе Велде (см. стр. 94) по исследованию сечения  $Ms - Cel$  показана стабильность природного мусковитового твердого раствора при контролируемых фазовых ассоциациях. Однако в хлоритах возможен широкий предел изменений глиноземистого компонента, что приводит к дальнейшему усложнению фазовых соотношений

в этой ассоциации. Смесь природных *Ms* и *CChl* нагревалась при давлении 2 кбар  $P_{H_2O}$  до температур 350, 450 и 550° С в течение 9 недель. При таких условиях не было обнаружено никаких признаков реакции. Несмотря на то, что природные минералы медленно вступают в реакцию, отсутствие каких-либо видимых признаков реакции позволяет утверждать, что исходная смесь минералов является устойчивой ассоциацией при исследуемых условиях. Дополнительные опыты при 2 кбар  $P_{H_2O}$  со смесями, содержащими различные соотношения *San* и *CChl*, по определению равновесных условий для этой ассоциации пока не удалось. Из первичных полевошпат-хлоритовых смесей образовалась слюда, преимущественно  $Ms_{ss}$ , вместе с *K-Fsp* и *Chl*. Хотя трехфазовая ассоциация *K-Fsp* + слюда + *Chl* (менее глиноземистый, чем первичный *CChl*) может быть устойчива при этих условиях, результаты пока еще не убедительны. Необходимы дополнительные опыты большей продолжительности с использованием разных первоначальных материалов, чтобы быть уверенным в полном прохождении реакции.

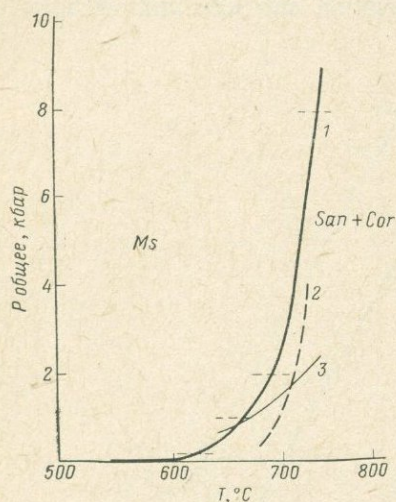


Рис. 60. Верхний предел устойчивости *Ms* при  $P_{H_2O} \approx P_{общ}$ .

1 — данные автора; 2 — данные Кроули, Роя (Crowley, Roy, 1964); 3 — данные Йодера, Эугстера (Yoder, Eugster, 1955)

Опыты при низких давлениях требуют значительной продолжительности. Для сокращения количества продолжительных опытов предлагается изучать фазовые соотношения при высоких давлениях (5 и 10 кбар  $P_{H_2O}$ ), а результаты экстраполировать в область низких давлений. Предварительные экспериментальные данные позволяют предполагать, что реакции, для которых требуется несколько недель при 2 кбар  $P_{H_2O}$ , могут почти закончиться после 48 часов при 10 кбар  $P_{H_2O}$ . Однако при настоящих исследованиях влияние давления на устойчивость  $Ms_{ss}$  (см. ниже) может привести к дополнительным осложнениям. Смеси *San* и *CChl* полностью переходят в ассоциацию *Chl* +  $Ms_{ss}$  при 325 и 400° С при 10 кбар  $P_{H_2O}$  в опытах продолжительностью 2—3 суток.

### Верхний предел устойчивости *Ms*

Устойчивость *Ms* была изучена при пяти давлениях ( $P_{общ} \approx P_{H_2O}$ ). Реакция  $Ms \rightleftharpoons San + Cor$  исследовалась в обоих направлениях. Результаты экспериментов основывались на рентгеновских и оптических наблюдениях, причем оптические наблюдения оказались необходимыми при исследовании продуктов распада *Ms*. Присутствие (в количестве 15%) минералов, возникающих в результате распада *Ms*, служило показателем их устойчивости. В качестве реагентов использовались три материала: синтетический *Ms* (полученный путем реакции каолинит + КОН), природный *Ms* (Velde, 1964) и синтетические *San* + *Cor* (полученные в ре-

зультате дегидратации природного  $M_s$  при  $900^\circ \text{C}$  и  $1 \text{ атм}$  в течение 24 часов). На рис. 60 с учетом точности температурных измерений горизонтальными линиями показаны интервалы, ограничивающие прохождение реакции.

Значение  $\Delta H^\circ$ , подсчитанное по уравнению:

$$\frac{\partial \log f_{\text{H}_2\text{O}}}{\partial (1/T)} = \frac{\Delta H^\circ}{2,303R},$$

где  $f_{\text{H}_2\text{O}}$  — фугитивность воды,  $T$  ( $^\circ\text{K}$ ), равно  $\sim 73 \text{ ккал/моль}$ . Различия результатов этой работы с данными Йодера и Эугстера (Yoder, Eugster, 1955), Кроули и Роя (Crowley, Roy, 1964) обсуждались в другой работе (Velde, 1964).

### Диаграмма плавкости $P_1$ при высоких давлениях

Плаггиоклазы занимают важнейшее место среди минералов, слагающих многие разновидности горных пород. В 1913 г. Боуэн построил теперь хорошо известную кривую плавления для системы  $Ab - An$ . Йодер, Стюарт и Смит (Yoder, Stewart, Smith, Year Book, 55, p. 192) определили кривую ликвидуса для этой системы при  $5 \text{ кбар } P_{\text{H}_2\text{O}}$  и нашли, что в присутствии воды температура плавления существенно понижается. Однако во многих геологических условиях при образовании горных пород давление воды меньше, чем общее давление, поэтому желательно разделить наблюдаемые результаты по соотношениям температур и давлений при плавлении на составляющие, зависящие от увеличения давления на твердые фазы и от увеличения активности воды в расплаве. Изучение системы в отсутствие воды при различных давлениях позволяет выделить результаты, зависящие только от увеличения давления на твердые фазы.

Диаграмма плавкости при  $10$  и  $20 \text{ кбар}$  (в отсутствие  $\text{H}_2\text{O}$ ) представлена на рис. 61, там же для сравнения показана диаграмма Боуэна при  $1 \text{ атм}$ . Как и ожидалось, увеличение давления в сухой системе дает эффект, противоположный эффекту, связанному с увеличением активности воды: температура плавления увеличивается по всей области конгруэнтного плавления. Как обнаружено Бойдом (неопубликованные данные), чистый  $An$  начинает плавиться инконгруэнтно на  $Cor + L$  при давлениях вблизи  $10 \text{ кбар}$ . При увеличении давления область конгруэнтного плавления постепенно перемещается к более щелочным составам. Так, при  $20 \text{ кбар}$  могут конгруэнтно плавиться плаггиоклазы более щелочные, чем  $An_{35}$ , а при  $26 \text{ кбар}$ , как показывают предварительные опыты, конгруэнтно плавятся плаггиоклазы состава  $An_0 - An_{15}$ . Чистый  $Ab$  плавится инконгруэнтно при давлениях свыше  $32 \text{ кбар}$  (см. стр. 108). Следовательно, при давлениях выше  $32 \text{ кбар}$  плаггиоклаз не может образовываться как первичный минерал из расплава плаггиоклазового состава.

Исходя из предположений Йодера (Yoder, 1952a), основанных на соотношениях  $dT/dP$  для  $Ab$  и  $An$ , Ферхуген (Verhoogen, 1954) считал возможным существование минимума при высоких давлениях на кривой плавления  $P_1$ . Наличие такого минимума должно иметь большое значение при объяснении генезиса анортозитов Адирондакского (adirondack) типа, так как соотношения при низких давлениях не дают удовлетворительного объяснения образования больших тел (не зонального строения), состоящих

из кальциевых андезитов или лабрадоритов. Однако при всех давлениях, пока устойчив плагноклаз, минимум не существует (см. рис. 61). Настоящие результаты показывают, что диаграмма плавкости при высоких давлениях лучше объясняет генезис этих анортозитов, чем диаграмма плавкости при низких давлениях.

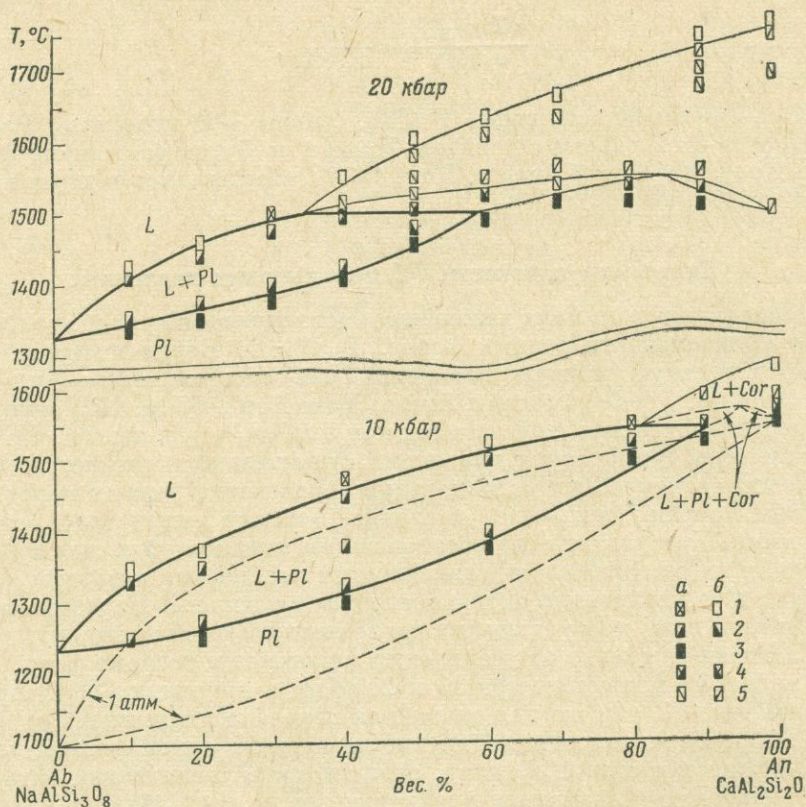


Рис. 61. Диаграмма плавкости плагноклазов.

Утолщенными линиями показаны двухфазовые равновесия, тонкими сплошными — трехфазовые при 10 и 20 кбар. Из-за трудностей, связанных с достижением равновесия, в корундсодержащих ассоциациях соотношения при инконгруэнтном плавлении изучены значительно хуже, чем при конгруэнтном плавлении. Затемненная часть прямоугольника показывает точность определения температуры в каждом опыте.

Исходные материалы: а — стекло; б — Plag.

Полученные продукты: 1 — Liq; 2 — Liq + Plag; 3 — Plag (<1% стекла); 4 — Plag + Liq + Cor; 5 — Liq + Cor

### Система $Ab - An - Fo$ при давлении 1 атм

При обсуждении происхождения базальтовых магм Йодер и Тилли (Yoder, Tilley, 1962) представили тетраэдр составов  $Di - Fo - Ne - SiO_2$  как фундаментальный базальтовый тетраэдр. Они также считают, что главная плоскость этого тетраэдра включает основные фазы базальта — плагноклаз, клинопироксен и оливин. Эта плоскость критического недосыщения затем была расширена за счет введения главных конечных членов плагноклазовой серии в тетраэдр  $Di - Fo - Ab - An$  (Yoder, Tilley,

1962, рис. 10), который представлен в этом сборнике на рис. 87 с добавлением температурной информации. Мы только что закончили исследование системы  $Ab - An - Fo$  (основание тетраэдра) при 1 атм.

На рис. 62 приведена диаграмма фазовых равновесий. Данные для краевой системы  $Ab - An$  по Боуэну, с добавлениями Шерера по системе  $Ne - An - SiO_2$  (неопубликованные данные Шерера), которые хорошо подтверждают кривую ликвидуса Боуэна и слегка уточняют кри-

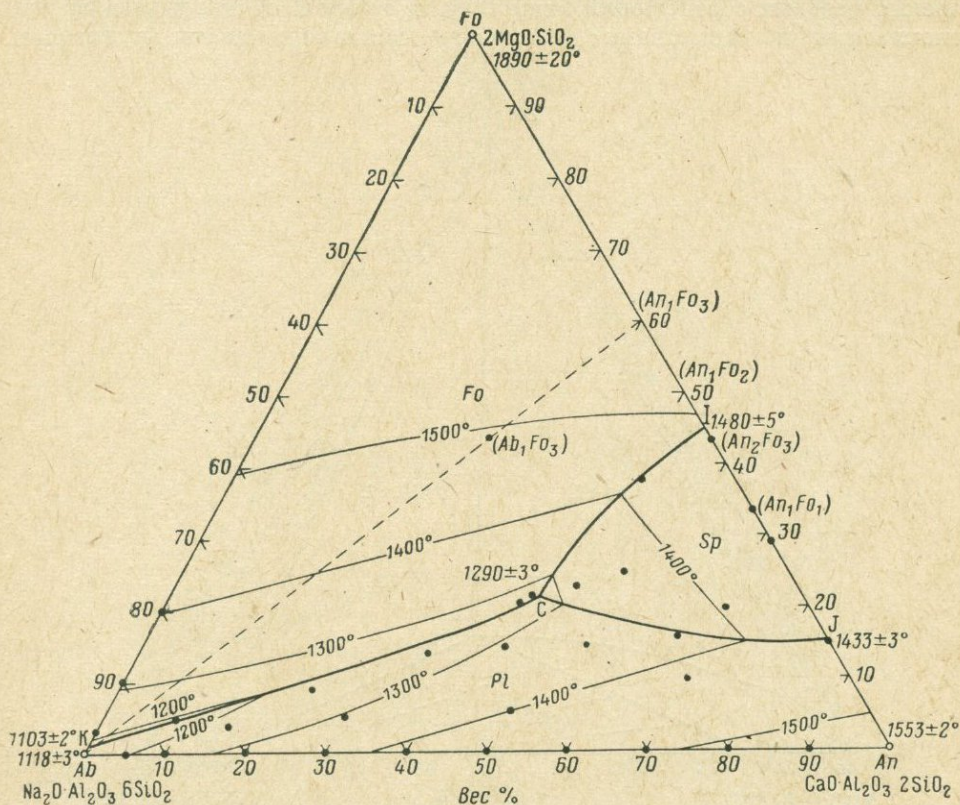


Рис. 62. Диаграмма фазовых равновесий системы  $Ab - An - Fo$  при 1 атм.

Составы смесей  $An + Fo$  и  $Ab + An + Fo$  даны в молях

вую солидуса. Данные Шерера и данные по трехфазовым границам, полученные нами, использованы для определения состава  $Pl$  в равновесии с  $Fo$  и жидкостью. Данные для краевой системы  $Ab - Fo$  взяты из работы Шерера и Йодера (Schairer, Yoder, Year Book, 60, p. 143, рис. 30), по краевой системе  $Fo - An$  - у Андерсена с незначительными изменениями Осборна и Тайта (Osborn, Tait, 1952) и с добавлением результатов наших исследований, представленных здесь. При увеличении температуры в смесях  $Fo - An$  появляется  $Sp$ , однако ниже  $1318^\circ \pm 3^\circ C$  существуют только две фазы:  $Ol$  (чистый или очень близкий к чистому  $Fo$ ) и  $An$ .

На рис. 62 пунктирная линия проходит от  $Ab$  через состав  $Ab_1An_1Fo_3$  к составу  $An_1Fo_3$  (эквивалент безводной смеси  $Di$  и  $CChl$  в молекулярном

отношении 1 : 1). Изученные составы показаны на рис. 62 точками. Интересна котектическая точка *C*, в которой при  $1290 \pm 3^\circ \text{C}$  в равновесии с расплавом состава  $Fo_{22}Ab_{32}An_{46}$  сосуществуют три твердые фазы: *Fo*, *Pl* и *Sp*. В плоскости *Ab — An — Fo* эта точка лежит на моновариантной линии четверной системы *Di — Fo — Ab — An*.

В работе показаны два изотермических сечения, одно при  $1280^\circ \text{C}$  (рис. 63), другое при  $1300^\circ \text{C}$  (рис. 64), как наиболее интересные с точки зрения фазовых соотношений ниже и выше точки *C*. Конноды между плагиоклазами и расплавами различного состава показаны пунктиром.

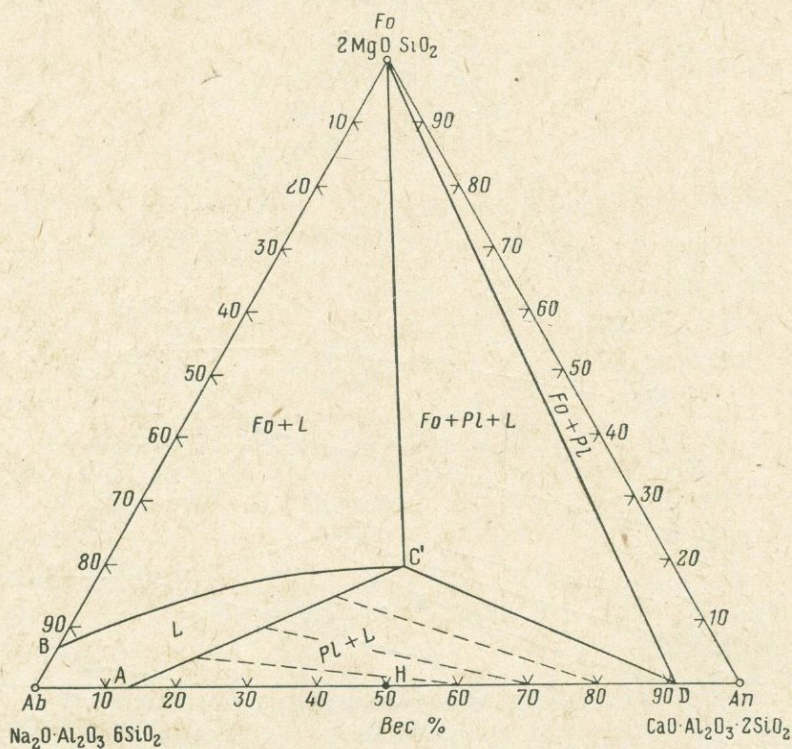


Рис. 63. Изотермическое сечение системы *Ab—Fo—An* при  $1280^\circ \text{C}$

Когда *Sp* присутствует как твердая фаза, состав расплава, сосуществующего в равновесии с твердыми фазами, не может лежать в плоскости *Ab — An — Fo*. Состав *Pl*, находящегося в равновесии с *Fo* и *L*, при каждой температуре показан в соответствующем углу фазового треугольника. Границы трехфазовых ассоциаций находились по началу плавления изучаемых составов, первоначально состоящих из смесей (в различных соотношениях) *Ab*, *Fo* и *An*. Границы коннод *АН* (рис. 63) и *А'Н'* (рис. 64) определены по неопубликованным данным Шерера для кривой солидуса смесей *Ab — An*. Возможен очень ограниченный твердый раствор между *Mo* и *Fo*, однако при наших исследованиях он не был получен.

Для того чтобы лучше понимать фазовые соотношения при кристаллизации, удобно (и обычно необходимо) представить их в виде схемы после-

довательности кристаллизации (Shairer, 1954). Схема кристаллизации для большей части расширенного базальтового тетраэдра  $Ne - Fo - SiO_2 - Ca_2SiO_4$ , которая охватывает как кварцнормативные (толеитовые), так и нефелиннормативные (щелочные) составы горных пород, обогащенных натрием, ранее приводилась Шерером и Йодером (см. стр. 13). Нужно заметить, что ни в одной из инвариантных точек, описанных в этой схеме, не присутствует  $Sp$ . Еще раньше Шерер (Shairer, Year Book, 56, рис. 53) опубликовал схему хода кристаллизации для части

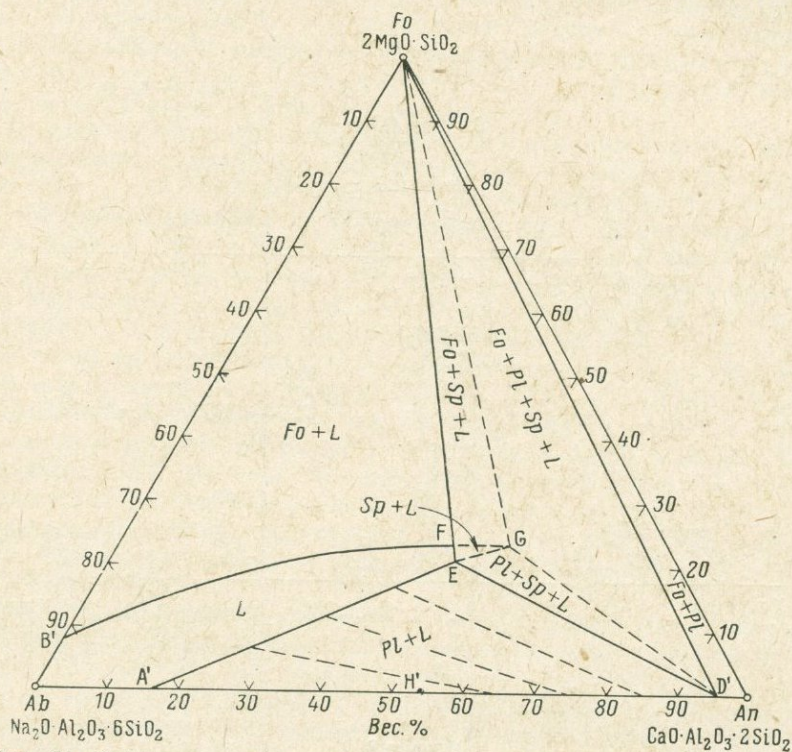


Рис. 64. Изотермическое сечение системы  $Ab - Fo - An$  при  $1300^\circ C$

системы  $Na_2O - MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ , интересной в геологическом отношении. Ни на одной из этих схем не показана моновариантная линия  $Pl - Ol - Sp - L$ , пересекающая систему  $Ab - An - Fo$  в точке  $C$  (см. рис. 62). Мы также отметим, что в сечении  $Fo - Ne - Di$  при  $1245 \pm 5^\circ C$  на моновариантной линии  $Fo - Sp - Ne - L$  имеется подобная котектическая точка (Shairer, Yoder, Year Book, 59, рис. 18). Кроме того, в части  $Ne - Fo - Ab$  системы  $Ne - Fo - SiO_2$ , изученной этими же авторами (Shairer, Yoder, Year Book, 60), при  $1155 \pm 5^\circ C$  на моновариантной линии  $Fo - Sp - Ne - L$  также имеется котектическая точка  $P$ .

Объединив все данные из нескольких источников, можно дать более общую схему хода кристаллизации (рис. 65). На этой схеме в отличие от других схем кристаллизации показано положение инвариантной точки  $H$  в системе  $Ab - An - Fo$ , а также ее положение относительно

точки F в «расширенном базальтовом тетраэдре». На рис. 65 также показан о соотношении точек H, A и F этой схемы кристаллизации и четверных инвариантных точек E, F и C в схеме кристаллизации системы  $\text{Na}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ . Диопсид и шпинель, обычно присутствующие в горных породах, на рис. 65 не показаны. Бойд (Boyd, 1959) отметил, что эти два минерала сосуществуют в присутствии натрия и воды при давлении несколько выше 1 атм, а Йодер (см. стр. 126) показал, что они сосуществуют, по крайней мере, до 2 кбар  $P_{\text{H}_2\text{O}}$ .

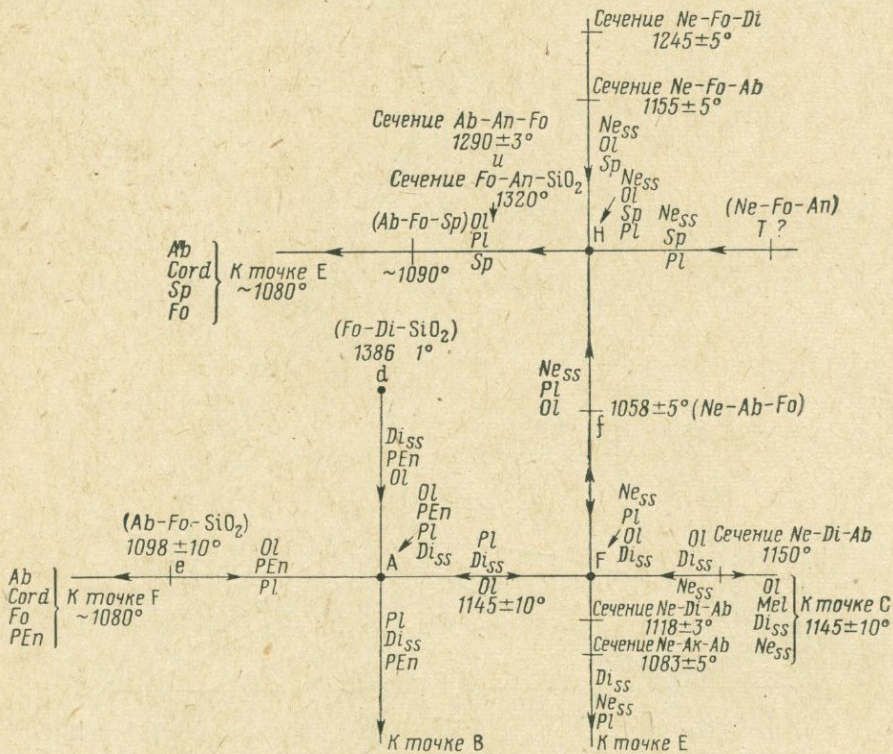


Рис. 65. Схема последовательности кристаллизации, показывающая положение четверной инвариантной точки H

С добавлением новых данных даже расширенный базальтовый тетраэдр  $\text{Ne} - \text{Fo} - \text{SiO}_2 - \text{Ca}_2\text{SiO}_4$  удовлетворяет нас не полностью. Моновариантные линии  $\text{Ne} - \text{Ab} - \text{Fo} - \text{L}$  и  $\text{Fo} - \text{Sp} - \text{Ne} - \text{L}$ , лежащие в основании этого тетраэдра, приводят к четверной инвариантной точке H (см. рис. 65), которая лежит вне и ниже основания. Из точки H схема последовательности кристаллизации ведет к другой четверной инвариантной точке в системе  $\text{Na}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ . Две другие моновариантные линии:  $\text{Fo} - \text{PEn} - \text{Ab} - \text{L}$  и  $\text{PEn} - \text{Ab} - \text{Tr} - \text{L}$ , проходящие в  $\text{Ab} - \text{Fo} - \text{SiO}_2$  части той же основной плоскости, приводят к двум дополнительным четверным инвариантным точкам в системе  $\text{Na}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ .

Мы видим, что как «упрощенный базальтовый тетраэдр», так и «расширенный тетраэдр» оказываются неполными по сравнению с горными породами — в них отсутствуют железосодержащие (окись — закись) конечные члены твердых фаз и анортитовая молекула в полевых шпатах.

### Твердые растворы железо-магнезиальных оливинов

К настоящему времени хорошо изучены метаморфические железосодержащие формации (James, 1955; Mueller, 1960; Kranck, 1961; Gunderson, Schwartz, 1962). Относительная простота химического состава этих формаций и их способность изменять фазовые соотношения под влиянием некоторых летучих компонентов ( $H_2O$ ,  $O_2$  и, в карбонатсодержащих породах,  $CO_2$ ) давно привлекали исследователей.

Для того чтобы получить информацию о влиянии летучих, необходимо экспериментально изучить субсолидусные равновесные соотношения в системе  $MgO - FeO - SiO_2 - H_2O - O_2$ . Большинство фаз в этой системе — железо-магнезиальные твердые растворы, начинающиеся в плоскости  $MgO - SiO_2 - H_2O$ . Следовательно, задача в основном сводится к изучению твердых растворов, вернее к определению влияния компонента  $FeO$  на уже изученные равновесия в этой плоскости (Bowen, Tuttle, 1949; Yoder, 1952, в; Roy, Roy, 1955; Greenwood, 1963, и др.).

В качестве объекта для экспериментальных исследований была выбрана серия твердых растворов  $Ol$  ( $Mg_2SiO_4 - Fe_2SiO_4$ ). Имеющиеся термодинамические константы и данные по плотности позволяют предполагать, что эти твердые растворы близки к идеальным (Sahama, Torgeson, 1949; Bloss, 1952), поэтому полученные результаты могут быть полезными при изучении еще не исследованных серий твердых растворов. Предварительные опыты свидетельствовали о том, что  $Ol$  рано образуется и значительно быстрее вступает в реакцию, чем большинство других  $Fe-Mg$  твердых растворов.

Все это послужило причиной для начала экспериментальных исследований серии оливиновых твердых растворов. Опыты проводились в стандартной аппаратуре для гидротермального синтеза с использованием буферной методики (Eugster, Wones, 1962), которая позволила контролировать  $f_{O_2}$ . Применялись следующие буферные смеси: магнетит — гематит ( $Mn$ ),  $MnO - Mn_3O_4$  ( $MMO$ ) и  $Ni - NiO$  ( $NNO$ ).

**Рентгенографические исследования.** В этой работе для определения состава синтетических оливинов использовался простой и удобный метод. Мелкие размеры зерен продуктов реакции не позволили получить точные оптические измерения, поэтому был освоен рентгенографический метод определения состава, разработанный Йодером и Сахамой (Yoder, Sahama, 1957). Они опубликовали кривую зависимости  $d_{130}$  от состава природных оливинов. Чтобы исключить влияние незначительных примесей, присутствующих в природных оливинах, была построена новая кривая для синтетических оливинов. Оливины, используемые для построения этой кривой, были выращены в гидротермальных условиях из смесей окислов соответствующего состава, в запаянных серебряных ампулах при давлении 2000 бар и температуре  $\sim 730^\circ C$ . После опытов оливины были проверены оптическим и рентгеновским методами на гомогенность. Рентгенографические исследования проводились на дифрактометре фирмы Норелко ( $Fe-K_\alpha$ , скорость —  $0,5^\circ 2\theta/мин$ , 10 измерений). Величина  $d_{130}$

определялась для каждого состава по пику 130 с учетом поправки на стандарт. В качестве стандарта использовался пик  $111\text{CaF}_2$  ( $2\theta\text{FeK}_\alpha = 35,774^\circ$ ). Наблюдаемые величины  $d_{130}$  и величины, подсчитанные по параметрам элементарной ячейки, в пределах ошибки измерений обнаруживают линейную зависимость от состава (рис. 66):

$$d_{130} = 2,82787 - 0,0006170X,$$

где  $X$  — мол. %  $\text{Fo}$ . Ошибка определений по этому уравнению составляет  $\pm 0,0005\text{Å}$ .

Для составов, близких к  $\text{Fo}$ , кривая природных оливинов совпадает с кривой синтетических, в то время как для образцов, насыщенных железом, она отклоняется в сторону более высоких значений  $d_{130}$ .

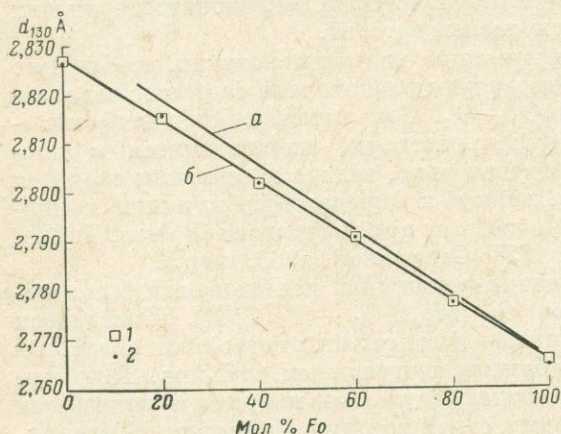


Рис. 66. Кривые зависимости  $d_{130}$  от состава синтетических и природных оливинов.

*a* — природные оливины (Yoder, Sahama, 1957); *b* — синтетические оливины (данные автора).  
1 — наблюдаемое значение  $d$ ; 2 — расчетное значение  $d$

Точки Йодера и Сахама, к которым нельзя предъявить претензий с точки зрения точности их определения, располагаются на графике несколько выше кривой синтетических оливинов. Весьма вероятно, что это различие обусловлено предпочтительным замещением в природных оливинах катиона  $\text{Fe}^{2+}$  на более большие катионы, такие как  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$ . Понятно, что кривая, предлагаемая в этой работе, может быть использована только для определения составов синтетических оливинов.

Если  $\text{Ol}_{ss}$  термодинамически идеален, то и молярные

объемы оливинов должны линейно зависеть от состава. Для проверки этого вывода были определены по дифрактометрическим данным параметры элементарной ячейки ( $\text{Fe-K}_\alpha$ , скорость —  $0,25^\circ 2\theta/\text{мин}$ ,  $\text{CaF}_2$  — внутренний стандарт). Параметры рассчитывались по программе наименьших квадратов Бурнхама (Burnham, Year Book, 61, p. 182—135). В пределах ошибки измерений параметр  $b$  линейно зависит от состава (рис. 67), в то время как  $a$  и  $c$ , а также  $V$  незначительно искривляются в одну и ту же сторону. Это свидетельствует о том, что элементарная ячейка промежуточного оливина немного больше, чем рассчитанная по объемам конечных членов ряда. Незначительная кривизна параметров  $a$  и  $c$ , очевидно, существует в действительности, так как в случае систематической ошибки параметр  $b$  обнаруживал ту же зависимость, что  $a$  и  $c$ . По-видимому, линейное соотношение между  $d_{130}$  и составом (см. рис. 66) сохраняется за счет того, что параметр  $b$  изменяется сильнее, чем  $a$ . В результате отклонение кривой  $d_{130}$  — состав от прямой линии, которое должно быть следствием нелинейного изменения параметра  $a$ , скрадывается более интенсивным линейным увеличением  $b$  так, что общая кривизна оказывается меньше точности определения.

**Экспериментальные равновесия.** Содержания Fe и Mg в  $Ol_{ss}$  и его устойчивость зависят от соотношений пяти компонентов:  $FeO$ ;  $MgO$ ;  $SiO_2$ ;  $H_2O$  и  $O_2$ . Геометрические соотношения в этой системе могут быть изображены с помощью двойного проектирования.

Рассмотрим безводные фазы:  $Q$ ,  $OPx$ ,  $Ol$ ,  $Mt$  и  $Hem$ . Их можно показать на концентрационном тетраэдре  $Fe - Mg - Si - O$  (рис. 68, *a*). В каждом опыте  $f_{O_2}$  задается извне по буферной методике (Eugster, Wones, 1962; Shaw, 1966). Следовательно,  $O_2$  является вполне подвижным компонентом. Фазы системы, находящиеся в равновесии с определенным значением  $f_{O_2}$ , можно показать на плоскости

$FeO - MgO - SiO_2$ , спроектировав их из точки  $O$  (рис. 68, *b*). Чтобы изобразить водосодержащие силикаты — антофиллит, куммингтонит и

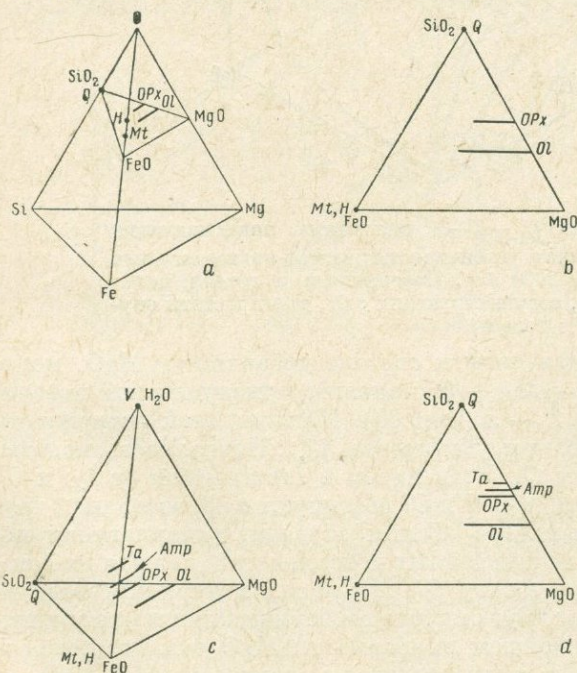


Рис. 68. Геометрические соотношения между оливином и другими фазами в системе  $MgO - FeO - SiO_2 - H_2O$

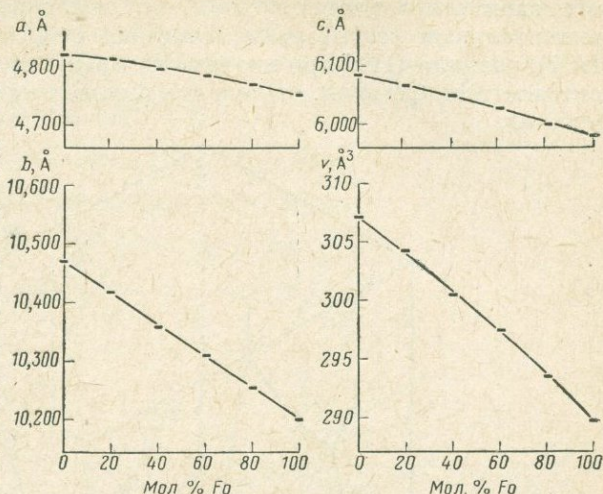


Рис. 67. Параметры ячейки синтетических оливинов как функция состава

талк, мы должны считать газовую фазу  $H_2O$  как компонент. Эти фазы могут быть показаны с помощью тетраэдра  $FeO - MgO - SiO_2 - H_2O$  (рис. 68, *c*). Нужно помнить, что этот тетраэдр сам по себе является проекцией из точки  $O$ . Так как все изученные ассоциации сосуществуют в равновесии с паром, близким по составу к  $H_2O$ , соотношения между твердыми фазами могут быть показаны на плоскости  $FeO - MgO - SiO_2$  путем проектирования их из точки  $H_2O$  (рис. 68, *d*).

Даркен (Darken, 1948) показал, что при постоянном общем давлении поле устойчивости  $Fa$  ниже солидуса изображается в виде полосы в координатах  $f_{O_2} - T$  (рис. 69). При

низких значениях  $f_{O_2}$  оно ограничивается моновариантной реакцией  $Fa = \text{железо} + \text{SiO}_2 + \text{O}_2$  (на рис. 69 линия QFI), а при высоких — моновариантной реакцией  $Fa + \text{O}_2 = \text{Mt} + \text{Q}$  (QFM). Согласно экспериментальным результатам Флашчена и Осборна (Flaschen, Osborne, 1957), реакция QFM при низких температурах в присутствии воды становится метастабильной, однако эти результаты не подтвердились в других работах.

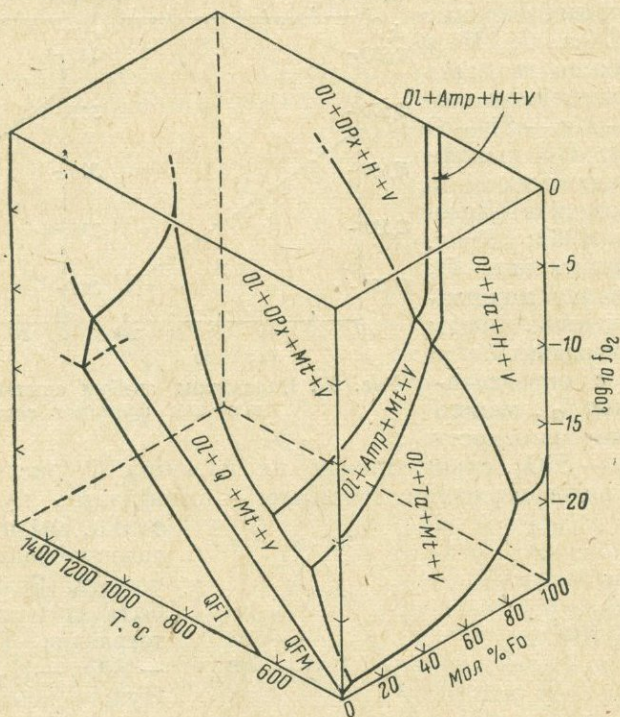


Рис. 69. Схематическая  $f_{O_2}$ - $T$ - $x$  диаграмма, показывающая дивариантные поверхности устойчивости железо-магнезиальных оливинов при давлении 2000 бар. Поверхности и линии, показывающие составы фаз, сосуществующих с  $Ol$ , для простоты опущены

Когда при постоянном давлении к системе добавляется  $MgO$ , моновариантная линия  $Fa + \text{O}_2 = \text{Mt} + \text{Q}$  становится дивариантной поверхностью в координатах  $f_{O_2}$ - $T$ - $x$  (рис. 69). Наклон этой поверхности постепенно становится круче при увеличении  $f_{O_2}$ . Поверхность показывает состав  $Ol$  в равновесии с  $Q$ ,  $Mt$  и паром в зависимости от  $f_{O_2}$  и  $T$ . При значительном добавлении  $MgO$   $Q$  и  $Ol$  реагируют с образованием других ферромагнезиальных силикатов. Таким образом, дивариантная поверхность переходит в серию искривленных поверхностей, каждая из которых соответствует равновесию между  $Ol$ ,  $Mt$ , паром и ферромагнезиальным силикатом. Они разделены друг от друга изобарическими моновариантными реакциями. При дальнейшем прибавлении  $MgO$  эти поверхности становятся более крутыми, пока не пересекутся с равновесием  $Mt + \text{O}_2 = \text{Hem}$ . Выше этой кривой поверхности представляют равновесия между  $Ol$ ,  $\text{Hem}$ , паром и ферромагнезиальным силикатом. При увеличении  $f_{O_2}$

силикаты становятся более магниальными, и поверхности приближаются к плоскости призмы, не содержащей железа.

Рис. 70 представляет проекцию поверхности устойчивости *Ol* на плоскость  $f_{O_2} - T$ . Кривые поверхности проектируются как дивариантные поля, разделенные моновариантными реакциями (показаны утолщенными линиями):

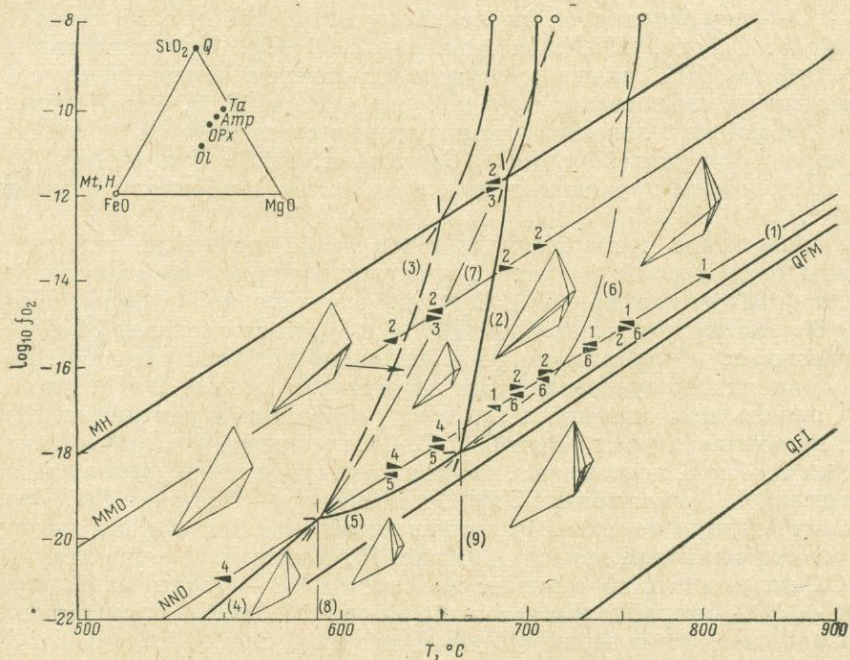
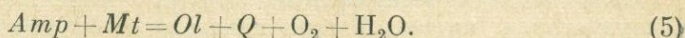
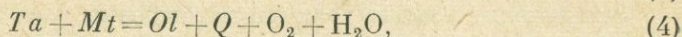
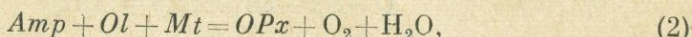
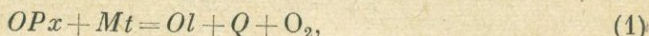
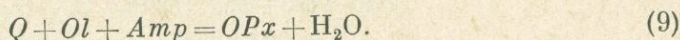
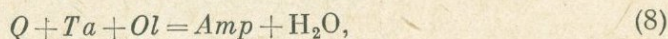
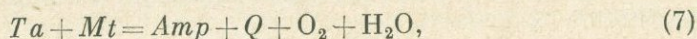
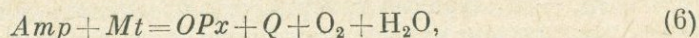


Рис. 70. Предварительная проекция поверхности устойчивости *Ol* при 2000 бар.

Реакции, показанные жирными линиями, ограничивают грани этой поверхности, а реакции, проведенные тонкими линиями, лежат вне этой поверхности; цифры отвечают номерам реакций, приведенных в тексте, а стрелки показывают направление реакций

При *Mn* и *MMO* буферах *Amp*, образующийся по реакциям 2 и 3 представлен ферроантофиллитом, а вблизи буфера *NNO*, по-видимому, — куммингтонитом. Следовательно, каждая из реакций (2) и (3) представляет собой две реакции (в одной участвует антофиллит, в другой куммингтонит), пересекающиеся в изобарической невариантной точке. Через эти невариантные точки должна проходить третья моновариантная реакция (линия) между куммингтонитом и антофиллитом. Это реакция еще не изучена и поэтому на рис. 70 она не показана.

Реакции 1—5 пересекаются в изобарических невариантных точках, из которых выходят дополнительные равновесия (линии), не оконтуривающие кривые поверхности на поверхности устойчивости *Ol*:



Эти дополнительные реакции показаны на рис. 70 тонкими линиями.

Положение моновариантных кривых определялось экспериментально с двух сторон (на рис. 70 они показаны пронумерованными стрелками) и по опубликованным экспериментальным данным. Реакция 1 проведена через изобарическую невариантную точку  $Ol + OPx + Q + Mt + L + \text{пар}$  (ликвидус), пересчитанную, по данным Муана и Осборна (Muana, Osborn, 1956), на давление 2000 бар. При значении  $f_{O_2}$  вблизи буфера МН, когда силикаты становятся почти полностью магнезиальными, равновесные температуры реакций 2, 3, 6 и 7 должны асимптотически приближаться к температурам соответствующих реакций в системе, не содержащей железа (Greenwood, 1963). Эти температуры на рис. 70 показаны кружочками при произвольно выбранном значении  $f_{O_2} = 10^{-8}$ .

Местоположение невариантных точек было определено исходя из следующих рассуждений: реакция 2 проходит в направлении ассоциации  $Ol + OPx + Mt + \text{пар}$  при  $700^\circ\text{C}$  и  $f_{O_2}$ , определяемой буфером NNO. Реакция 6 становится обратной при  $720^\circ\text{C}$  и  $f_{O_2}$ , также заданной буфером NNO. Учитывая, что равновесие QFM стабильно при этих условиях, невариантная точка, полученная путем пересечения кривых 2 и 6, должна поэтому лежать при значениях  $f_{O_2}$  между буферными реакциями NNO и QFM, при температурах около  $660^\circ\text{C}$ . Соотношения, указанные между реакциями 3, 4 и 5, показывают, что невариантная точка, образованная их пересечением, лежит вблизи  $580^\circ\text{C}$  и значения  $f_{O_2}$  вблизи NNO. Предварительные данные по составам оливинов, лежащих на кривых поверхностях его стабильности, показаны на рис. 71. Каждая точка представляет состав *Ol*, полученный по реакции: железистый *Ol* → более магнезиальный *Ol* + *Mt* + ферромагнезиальный силикат. Данные эксперимента ясно показывают, что поверхность устойчивости *Ol* при более высоких  $f_{O_2}$  распространяется в направлении увеличения магнезиальной составляющей. Предполагается также, что линии, образованные пересечением этой поверхности с буферными кривыми, при увеличении температуры распространяются в направлении более магнезиальных составов. Последний вывод требует более детальных экспериментальных доказательств, так как эта закономерность может быть простым отражением увеличения скорости реакции с повышением температуры.

Сопоставляя данные на рис. 70, 71, мы видим, что прибавление FeO к системе  $MgO - SiO_2 - H_2O$  понижает равновесные температуры изученных здесь реакций. Подобный эффект наблюдали Боуэн и Татл (Bowen, Tuttle, 1949) для реакции  $Serp + Br = Fo + \text{пар}$ . Понятно, что прибавление MgO к железосодержащим *Ol* увеличивает их пределы устойчивости по  $f_{O_2}$ .

**Геологическое применение.** Хотя экспериментальная часть еще не закончена, все же интересно обсудить результаты в связи с проблемами метаморфизма железосодержащих формаций.

Обогащенный железом парагенезис: оливин + кварц + магнетит широко распространен в метаморфических железосодержащих формациях, находящихся вблизи интрузивных пород (Gunderson, Schwartz, 1962), и очень редко встречается в породах таких же формаций, не ассоциирующихся с интрузиями (James, 1955; Mueller, 1960; Kranck, 1961). Многими петрологами замечено, что для образования чистого фаялита требуются восстановительные условия, поэтому предполагалось, что железистый оливин образуется вблизи интрузий путем восстановления исходной ассоциации или кварц-магнетитового, или кварц-магнетит-водного силиката.

Считалось, что восстановление осуществляется потоком восстановительных флюидов,двигающихся от интрузии. Рис. 70 показывает, что прибавление  $MgO$  к оливину не требует этих условий. Железистые оливины в равновесии с кварцем и магнетитом могут образоваться путем реакций 1,4 и 5 или при восстановлении кварца и магнетита с малыми количествами  $MgFe_2O_4$  в твердом растворе. Однако ограниченность этой ассоциации в виде узкого пояса между QFM и реакциями 1,4 и 5 указывает, что она стабильна только в восстановительных условиях.

Реакции 6 и 7 определяют верхний температурный предел для ассоциаций кварц + куммингтонит + магнетит и кварц + миннесотаит + магнетит, широко распространенных в метаморфических железосодержащих образованиях (James, 1955; Mueller, 1960; и др.). Температуры, полученные для реакции 6 в этом исследовании, объясняют, почему ассоциация куммингтонит + кварц + магнетит устойчива в силлиманитовой зоне метаморфизма (James, 1955) и переходит в ассоциацию ортопироксен + кварц + магнетит в условиях образования гранулитовых фаций или в восстановительных условиях при более умеренных температурах (Gunderson, Schwartz, 1962). Предварительные данные по температурам реакции 7 выше наблюдаемых в природе температур перехода миннесотаита в куммингтонит. Например, в северном Мичигане данные по изотопам кислорода позволяют предполагать, что миннесотаит переходит в куммингтонит между 275 и 350° С, что приблизительно на 300° С ниже кривой 7. Это различие, вероятно, связано с участием в равновесии других твердых фаз, таких как карбонат, или с тем, что значения  $f_{H_2O}$  в природе меньше, чем в наших экспериментах. Для того чтобы определить влияние этих факторов на положение реакции 7, ее нужно изучить более детально.

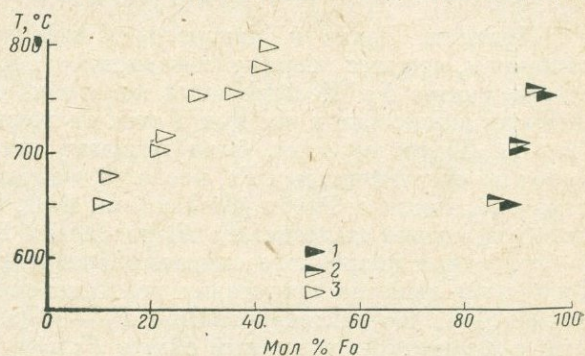


Рис. 71. Результаты по составам оливинов, располагающихся в пределах дивариантных полей устойчивости.

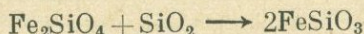
1 — опыты с МН буфером; 2 — опыты с ММО буфером; 3 — опыты с NNO буфером

Наклоны реакций 6 и 7 на рис. 70 показывают, что с понижением  $f_{O_2}$  понижается температура равновесия. Например, амфибол может образоваться в породе в ассоциации характерной для восстановительных условий (талък + оливин + кварц + магнетит + пар), что не менее чем на  $100^\circ C$  ниже температуры образования его в более окислительных условиях в ассоциации талък + кварц + магнетит + гематит + пар. Следовательно, можно ожидать, что изогradientные линии дегидратации метаморфических железосодержащих формаций зависят от  $f_{O_2}$ , так же как и от  $P$ ,  $T$  и  $f_{H_2O}$ .

### Соотношения в системе $FeO-SiO_2$ в зависимости от температуры и давления

Линдсли, Дэвис и Макгрегор (Lindsley, Davis, MacGregor, 1964) сообщили, что ими впервые (независимо от Акимото и его коллег) осуществлен синтез  $Fs$ . Исследования показали, что  $Fs$  устойчив только при высоких давлениях и что при  $1 \text{ атм}$  он должен образовываться метастабильно. Таким образом, была доказана несостоятельность предыдущих работ по синтетическому  $Fs$ , после чего автору стала понятна работа Ричардсона, Болла и Ригби (Richardson, Ball, Rigby, 1952), в которой описывается синтез железистого  $Pi$  из смесей  $FeO$  и  $SiO_2$  при  $1 \text{ атм}$ . Они не приводили подробного описания физических свойств этого  $Pi$ , однако Ричардсон любезно представил рентгеновскую порошковую диаграмму, которая показывает, что синтезированный  $Pi$  —  $CFs$ . Это единственный, описанный в литературе, успешный синтез  $Fs$  при  $1 \text{ атм}$ .

Последние сообщения об устойчивых соотношениях  $Fs$  (см. стр. 142) ясно показывают, что он не устойчив при  $1 \text{ атм}$ , особенно при высоких температурах, указанных Ричардсоном и др.  $P\Delta V$  в выражении свободной энергии для реакции:



при  $1 \text{ атм}$  и  $1000^\circ C$  равно  $+2,1 \text{ ккал}$ . Объяснение экспериментов в статье Ричардсона и других вызывает некоторое сомнение, так как они имели дело с метастабильной фазой. Синтез успешно проходил только при соотношении  $SiO_2$  и  $FeO$   $2:1$  или более в интервале  $1320-1390^\circ C$  (Richardson, Ball, Rigby, 1952).  $Fs$ , полученный таким образом, был явно метастабильным, так как при последовательном повторении экспериментов можно получить фазы:  $Fs + Tr$ ,  $Fs + Tr + Fa$  или  $Fa + Tr$ . В некоторых экспериментах кристаллы  $Fs$  были изоморфно замещены  $Fa$  и  $Tr$ , поэтому предполагается образование  $Fs$  как промежуточной фазы с последующим превращением в устойчивую ассоциацию (Richardson, Ball, Rigby, 1952). Так как фазы, получающиеся при синтезе, имеют составы, варьирующие от  $SiO_2$  до « $FeO$ », автор пытался объяснить метастабильное образование  $Fs$  исходя из диаграммы  $P - T$  для системы  $FeO - SiO_2$ . Попытка была неудачной, но диаграмма все же представляет интерес и приводится в этой статье.

Данные, собранные в течение последнего года, по плавлению  $Wus$  ( $Fe_{1-x}O$ ) и  $Fa$  ( $Fe_2SiO_4$ ), совместно с ранее полученными данными для соединений с формулой  $FeSiO_3$ , могут быть использованы для построения большей части бинарной  $P - T$  диаграммы для системы  $FeO - SiO_2$  до  $40 \text{ кбар}$ . Диаграмма может рассматриваться как бинарная только в том

случае, если небольшие количества  $Fe_2O_3$ , присутствующие в  $L$  и  $Wus$ , пересчитать на  $FeO$ . Боуэн и Шерер (Bowen, Schairer, 1932). показали, что такие расплавы даже в равновесии с металлическим железом содержат от 1,1 до 11,6 вес. %  $Fe_2O_3$ . Составы других кристаллических фаз в основном бинарные. Все эксперименты были выполнены в аппаратах высокого давления типа поршень — цилиндр с твердой передающей средой, с использованием капсул из чистого железа в качестве грузочного контейнера.

**Плавление  $Wus$ .** Расплавленный  $Wus$  не закаливается в стекло или в отчетливые кристаллы закалки, поэтому обычные критерии плавления не могут быть использованы. В качестве первичного материала для экспериментов использовался  $Wus$ , содержащий несколько процентов тонкоизмельченных частичек

железа. При начале плавления частички железа оседают на дно капсулы, и состояние плавления легко определяется при исследовании под микроскопом навески и капсулы. Эта техника явно гарантирует нижний предел кривой плавления; однако еще нет критериев для установления различий между навесками, раскристаллизованными при температуре эксперимента, и навесками, раскристаллизованными при закалке. Результаты экспериментов по плавлению  $Wus$  показаны на рис. 72. Следует заметить, что кривая плавления строго моновариантна.

Так как  $Wus$  и  $L$  находятся в равновесии с металлическим железом, то летучесть кислорода (хотя она и не известна) определяется общим давлением.  $Wus$  в равновесии с более высокими значениями летучестей кислорода может плавиться при других температурах. Эксперименты по плавлению  $Wus$  не могут быть выполнены при давлениях выше 30 кбар, так как при таких давлениях плавятся железные капсулы.

**Плавление  $Fa$ .** Расплав  $Fa$  при высоких давлениях дает отчетливые структуры закалки — от крупных несовершенных шестоватых пересекающихся кристаллов до мелких кристаллов с небольшим количеством коричневого стекла (<1%). Тонкие включения металлического железа являются обычными. Это дает возможность предположить, что инконгруэнтное плавление существует при высоких давлениях (как и при 1 атм). Текстуры закалки, вероятно, образуются как только расплав остынет ниже кривой плавления. Попытки установить положение кривой путем кристаллизации расплава ниже кривой солидуса оказались малоуспешными потому, что структуры закалки не получились. Присутствие металлического

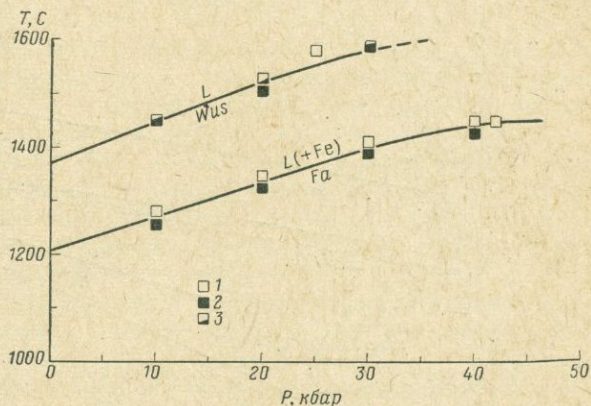


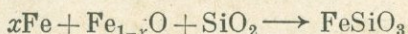
Рис. 72. Кривые плавления  $Wus(Fe_{1-x}O)$  и  $Fa(Fe_2SiO_4)$  в равновесии с металлическим железом, как функции давления.

Температура плавления  $Wus$  при 1 атм по Даркену и Гарри (Darkey, Gurry, 1946); температура плавления  $Fa$  по Боуэну и Шереру (Bowen, Schairer, 1932).  
1 — плавление; 2 — нет плавления; 3 — частичное плавление



ходимо, чтобы *Co* участвовал в пересечении или же температуры, сообщенные Ричардсоном и др., должны быть повышены более чем на 200° С. Ни одно из этих условий не кажется вероятным.

Наиболее удовлетворительным механизмом может быть прямое образование *Fs* из «FeO» + SiO<sub>2</sub>. Эта реакция находится за пределами рис. 73. Муан, Нафziger и Реддер (Muan, Nafziger, Roedder, 1964) показали, что свободная энергия реакции:



при 1300° С приблизительно равна 1 ккал. Тем не менее ассоциация *Fa* + *Tr* намного устойчивей, чем FeSiO<sub>3</sub>, и всегда образуется из соединений состава FeSiO<sub>3</sub> при 1 атм. Но так как свободная энергия образования *Tr* имеет намного большее отрицательное значение по отношению к другим фазам, участвующим в реакции, то для ассоциации *Fs* + *Tr* свободная энергия значительно ниже, чем свободная энергия чистого *Fa*. Это положение может объяснить, почему необходимо было брать SiO<sub>2</sub> и FeO в отношениях, по крайней мере, 2 : 1 при синтезе *Fs* по Ричардсону и др. Конечно, ассоциация *Fa* + *Tr* еще должна быть устойчивой, как показывают результаты исследований Ричардсона и др.

*P* — *T* диаграмма системы FeO — SiO<sub>2</sub> (см. рис. 73) может быть использована при изучении фазовых равновесий. Диаграмма показывает все возможные вырожденные невариантные равновесия в бинарной системе, возникающие в результате полиморфизма *Fs* и *Q*. И только невариантная точка, в которой сосуществуют высокий *Q*, *Fa*, *L* и *Pr*?*Fs* не является вырожденной. Заслуживает внимания распределение моновариантных кривых (устойчивых и метастабильных) вблизи вырожденной невариантной точки, включающей полиморфы бинарного соединения, которое идентично с распределением в тройной точке бинарной системы. Примером является точка, в которой могут сосуществовать *Fa*, *CFs*, *OFs* и низкий *Q*.

**Соотношения при плавлении Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> при очень высоких давлениях.** Используя кривую плавления *Fa*, кривую инверсии *Fa* = *Sp* (Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>), изменение объема этого превращения, а также энтропию плавления *Fa*, можно подсчитать наклон кривой плавления Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (рис. 74, а). Кривая *Ol* — *Sp* построена на основании данных Рингвуда и Бойда (Ringwood, 1958; Boyd, Year Book, 59, p. 49). При использовании кривой, опубликованной Акимото, Фуджисава и Кацура (Akimoto, Fujisawa, Katsura, 1965), желательнее уменьшить подсчитанный наклон на 1° С/кбар. С учетом ошибки, а также величин термического расширения и сжимаемости фаз наклон кривой достигает 8,5 ± 2° С/кбар, который значительно больше, чем наклон для кривой плавления *Fo* (4,77° С/кбар), определенный Дэвисом и Инглэндом (Davis, England, 1964). Таким образом, при увеличении давления температура плавления Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> будет увеличиваться быстрее, чем температура плавления Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, по крайней мере, до тех пор, пока не образуется *Sp*, которая устойчива при температуре ликвидуса.

Большинство предлагаемых моделей мантии Земли содержат значительные количества высокомагнезиального оливина. Однако если бы соотношения при плавлении оливина при 1 атм (Bowen, Schairer, 1935) продолжали бы существовать при давлениях мантии, то кристаллизация дэфференциация происходила бы в направлении изменения состава к фаялиту. Так как при очень высоких давлениях

температура плавления  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  может приблизиться к температуре плавления  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ , кривая плавления при низких давлениях должна видоизменяться. Серии возможных видоизменений показаны на рис. 74, *b*, *c*, *d*. С увеличением давления кривая плавления  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  приближается к температуре плавления  $Fo$ . Тенденции, вызывающие кристаллизационную дифференциацию, более характерны при движении к эвтектике, чем

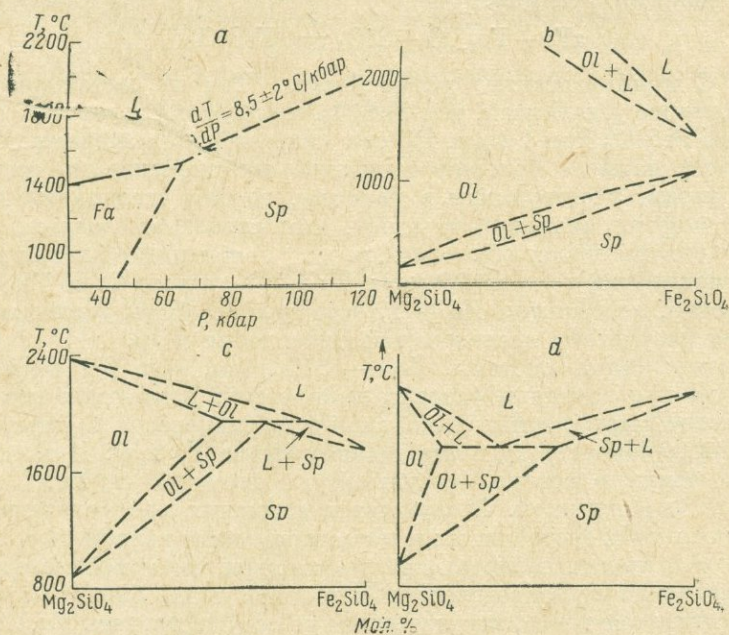


Рис. 74. Возможные соотношения между *Ol*, *Sp* и *L* при очень высоких давлениях.

*a* — *P*-*T* диаграмма для соединений состава  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ; *b*—*d* — возможные *T* — *x* диаграммы для системы  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  —  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  (*b* при 50 кбар, *c* — при 100 кбар, *d* — при  $\gg 100$  кбар). Температуры инверсии  $Fo \rightarrow Sp$  по Рингвуду (Ringwood, 1958)

к *Fa*. Достижение эвтектики в этой системе является только возможным результатом наблюдаемых и подсчитанных соотношений, поэтому необходимы дальнейшие исследования, чтобы решить эти гипотезы.

### Система *Hd*—*Fs* при высоких *P* и *T*

Пироксены — основная часть многих петрогенетических моделей, за последние несколько лет подвергаются интенсивному исследованию. Йодер, Тилли и Шерер (см. вып. 62) составили обзор исследований по изучению пироксенов. Особенно интересны пироксены четверной системы *Di* — *Hd* — *En* — *Fs* ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  —  $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$  —  $\text{MgSiO}_3$  —  $\text{FeSiO}_3$ ), присутствующие в породах различного типа. Сечение *Di* — *En* (без железа) к настоящему времени хорошо изучено как при низких (Boyd, Schairer, 1964), так и при высоких (см. стр. 161) давлениях. При всех изученных давлениях между твердыми растворами с большим количе-

ством *Di* и *En* существует предел смесимости (amiscibility gap \*). Этот твердый раствор, не образуя полного ряда смесимости, в сечении пересекает солидус. Устойчивые соотношения в оставшейся части четверной системы значительно менее известны главным образом потому, что существуют трудности контролирования окислительного состояния железа и выбора подходящих контейнеров для опытов с участием железа. Имеются хорошие петрографические и экспериментальные данные по смесимости между кальциевыми и безкальциевыми пироксенами, которая значительно расширяется в присутствии железа. Однако пока не ясно, пересекает ли солидус этот ряд твердых растворов при неполной смесимости.

Боуэн, Шерер и Позняк (Bowen, Schairer, Posnjak, 1933) в инертной атмосфере очищенного азота, используя железные контейнеры, изучали разрез *Hd* — *Fs* (рис. 75). На этом рисунке жирными линиями обозначены бинарные равновесия, тонкими — трехфазовые (система может быть бинарной либо трехкомпонентной только в том случае, если рассматривать малые количества  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в расплаве как гематит). Среди основных выводов в этой работе можно назвать: доказательство неустойчивости пироксенов, содержащих  $\text{FeSiO}_3$

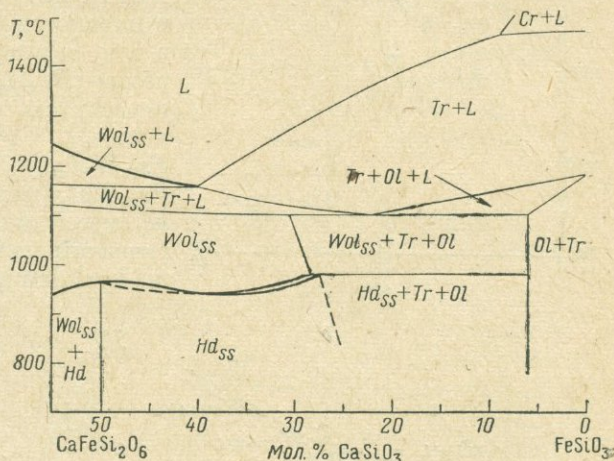


Рис. 75. Сечение *Hd*—*Fs* при 1 атм в равновесии с металлическим железом (Bowen, Schairer, Posnjak 1933)

при низких давлениях, обнаружение полиморфных типов  $\text{Wol}_{ss}$ , а также инконгруэнтное плавление, проходящее через все сечение. Эти соотношения настолько усложняют фазовую диаграмму, что невозможно определить, существует ли предел смесимости пересекающий солидус. Так как метасиликаты, содержащие большие количества  $\text{FeSiO}_3$ , неустойчивы при низких давлениях, то область несмесимости должна быть представлена трехфазовыми ассоциациями  $\text{Hd}_{ss} + \text{Ol} + \text{SiO}_2$  либо  $\text{Wol}_{ss} + \text{Ol} + \text{SiO}_2$ . В природе эти ассоциации встречаются, но их существование еще не подтверждает наличие смесимости; данные не дают информации относительно стабильности одного или двух метасиликатов.

Фазовые соотношения вдоль сечения *Hd* — *Fs* должны упроститься при давлениях, когда устойчивы метасиликаты, обогащенные  $\text{FeSiO}_3$ . Если допустить отсутствие предела смесимости, — то состав сильно обогащенных метасиликатов железом должен постоянно сдвигаться к  $\text{FeSiO}_3$  с увеличением давления; при давлении выше 15 кбар, когда становятся устойчивыми полиморфы *Fs*, весь ряд твердых растворов также должен быть устойчивым. С другой стороны, если допустить существование

\* Строго говоря, этот термин не употребляется для сечения, в котором две фазы имеют различные структуры; здесь употребляется для удобства. — (Прим. автора).

предела смешиваемости, то ассоциация  $Hd_{ss} + Ol + SiO_2$  при некотором давлении должна заместиться ассоциацией  $Hd_{ss} + FS_{ss}$ . Настоящая работа показывает правильность первого допущения.

Изучение сечения  $Hd - Fs$  при высоких давлениях было проведено в аппаратах типа поршень — цилиндр с твердой средой, передающей давление.

Так как в качестве загрузочных контейнеров использовались капсулы из чистого железа, описанные ассоциации находились в равновесии с металлическим железом. Предполагается, что соединения будут лежать в плоскости  $CaO - FeO - SiO_2$  только в том случае, если небольшое количество  $Fe_2O_3$ , находящееся в расплаве, пересчитать на  $FeO$ . Исходные соединения  $FS_{50}Wol_{50}$  ( $Hd$ ),  $FS_{80}Wol_{40}$ ,  $FS_{75}Wol_{25}$ ,  $FS_{80}Wol_{20}$ ,  $FS_{85}Wol_{15}$  и  $FS_{95}Wol_5$  (мол. %) были синтезированы из смесей окислов при 20 кбар. По оптическим наблюдениям они содержали, по крайней мере, 98% метасиликата.

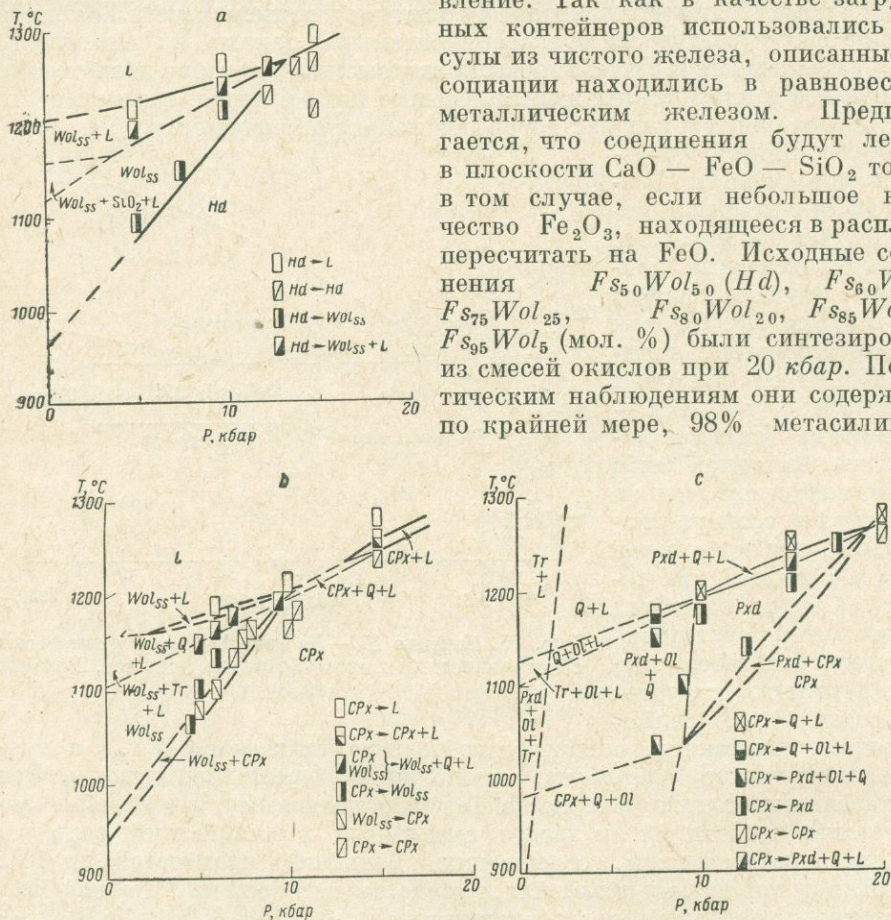


Рис. 76.  $P-T$  диаграммы для составов  $Hd$  в равновесии с металлическим железом.

$a$  — состав  $FS_{50}Wol_{50}$  ( $CaFeSi_2O_6$ );  $b$  —  $FS_{80}Wol_{40}$ ;  $c$  —  $FS_{85}Wol_{15}$

В соединении  $FS_{90}Wol_{10}$  было зафиксировано несколько процентов избыточного  $Q$ , поэтому оно должно лежать вблизи номинального состава. Результаты проведенных экспериментов для составов  $FS_{50}Wol_{50}$ ,  $FS_{80}Wol_{40}$  и  $FS_{85}Wol_{15}$  представлены на рис. 76. Данные рис. 76 использовались для построения изобарических ( $T - x$ ) сечений (рис. 77). Нужно учесть, что эти изобарические диаграммы основаны на данных, полученных при давлениях выше и ниже номинальных. В большей части сечения  $Hd - Fs$  устойчивыми метасиликатами являются

*Pxd* и *CPx*. Предварительные эксперименты дают возможность предположить, что необходимы давления порядка 30—35 кбар, чтобы получить стабильный *OPx* состава  $Fs_{95}Wol_5$ .

Из рис. 77 видно, что при увеличении давления поле устойчивости метасиликата, насыщенного Fe, постепенно расширяется в сторону  $FeSiO_3$ . Постепенное изменение в составе хорошо сопоставляется с результатами синтеза всего ряда составов, который был получен при 20 кбар.

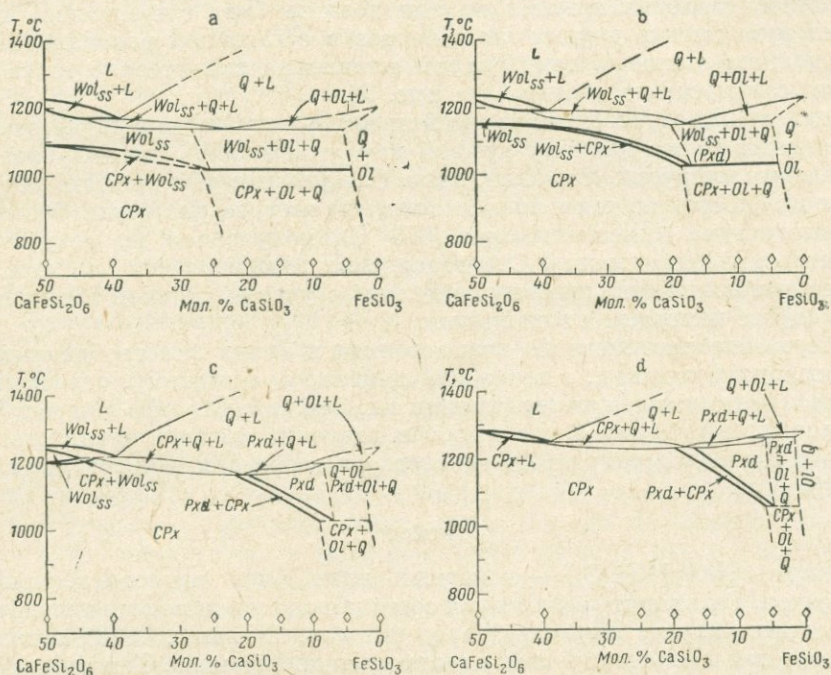


Рис. 77. Изобарические  $T-x$  диаграммы для сечения  $Hd-Fs$  при разных давлениях в равновесии с металлическим железом (ромбами обозначены исследованные составы).

a — давление 5 кбар; b — 7,5 кбар; c — 10 кбар; d — 15 кбар

Это прямо указывает, что в сечении  $Hd - Fs$  при температурах субсолидуса существует четко выраженный твердый раствор (однако возможно, что скрытый предел смесимости, существующий при 1 атм, исчезает с увеличением давления). Эксперименты при  $900^\circ C$  и 20 кбар, в которых пытались гомогенизировать два пироксена или разложить один пироксен, до сих пор не дали результатов.

**Переход  $Hd - Wol_{ss}$ .** Равновесные соотношения геденбергитсодержащих пироксенов значительно упрощаются с увеличением давления. При давлении свыше нескольких килобар исчезает инкогруэнтное плавление:  $CaFeSi_2O_6 = SiO_2 + L$  (см. рис. 76, a). Температура равновесия  $Hd \rightleftharpoons Wol_{ss}$  быстро увеличивается с возрастанием давления, достигая точки  $\sim 13$  кбар и  $1270^\circ C$  (при этих параметрах чистый  $Hd$  непосредственно плавится в жидкость того же состава, если пренебречь малым количеством

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  в расплаве \*). Для пироксена и пироксеноида, которые имеют состав отличный от  $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ , должен существовать интервал перехода, так как оба метасиликата образуют твердые растворы. По-видимому, этот интервал узкий. Поле  $\text{Wol}_{ss}$  состава  $\text{Fs}_{60}\text{Wol}_{40}$  исчезает выше 10 кбар (рис. 76, е). Так как предполагают, что геденбергитовые пироксены интрузии Скаэргаард образовались из волластонитовых твердых растворов (Wager, Deer, 1969), то верхний предел кристаллизации этого тела, очевидно, не превышает 10 кбар. Это максимальный предел. Действительное давление кристаллизации должно быть существенно ниже, так как присутствие других компонентов в остаточном расплаве Скаэргаард должно понизить температуры плавления значительно ниже температур солидуса, показанных на рис. 76.

Если температура кристаллизации интрузии Скаэргаард не зависит от давления, то по наклону кривой инверсии можно оценить давление становления интрузии. Отметим, что в Скаэргаарде обнаружены как первичные геденбергиты, так и волластонитовые твердые растворы. Очевидно, что температура кристаллизации ( $970^\circ\text{C}$ ), полученная по результатам лабораторных исследований Скаэргаардских геденбергитов (см. вып. 62), неточна и должна быть вновь определена с учетом сильной зависимости температуры инверсии от давления.

Отсутствие равновесного волластонита в таких пластообразных интрузиях, как Бушвелд, в некоторой степени, по-видимому, отражает более высокое давление кристаллизации их, чем наблюдаемое для интрузии Скаэргаард, поскольку более высокое давление должно препятствовать образованию волластонитового твердого раствора при температурах кристаллизации.

#### АКМИТ

Акмит ( $\text{NaFe}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_6$ ) — конечный член ряда натрово-железистых пироксенов. Он входит как главная составляющая в пироксены щелочных изверженных пород. Боуэн и Шерер (Bowen, Schairer, 1929) показали, что акмит при давлении 1 атм плавится инконгруэнтно. Тем самым обеспечивается возможность образования щелочных пород с помощью механизма фракционной дифференциации. Только остался вопрос, существует ли это инконгруэнтное плавление при давлениях, характерных для земной коры или верхней мантии, где образуется магма.

Акмит встречается также в качестве важной составляющей и в жадеитовых пироксенах, широко распространенных в францисканских метатравах Калифорнии (Coleman, 1965, табл. 2). Эти жадеитовые пироксены образуются при разложении натриевого плагиоклаза на пироксен, обогащенный жадеитом, и кварц и имеют площадное распространение во Францискане (McKee, 1962, Ernst, 1965). Поскольку в работе Бёрча и Лекомте (Birch, LeComte, 1960) показано, что для такого разложения в простой системе  $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - 6\text{SiO}_2$  требуется относительно высокое давление, эта реакция является одним из первых индикаторов высокого давления для метаморфизма фации зеленых сланцев во Францискане. Но поскольку породы редко представляют простые системы, то наличие

---

\* Это соотношение подчеркивает, что  $\text{Hd}$  — бинарное соединение, в то время как  $\text{Wol}$  определенного состава — средний член серии твердого раствора (Bowen, Schairer, Posnjak, 1933).

твердого раствора с составом около 10 мол. % *Ac* (вместе с 7 мол. % *Di*) в этих жадеитовых пироксенах должно быть экспериментально исследовано перед определением возможных условий метаморфизма. Результаты, представленные в данной работе по изучению *Ac* при высоких давлениях, являются начальной стадией изучения сечения *Jd* — *Ac*.

При давлении 1 атм и в равновесии с воздухом *Ac* плавится инконгруэнтно на *Hem* + *L* (Bowen, Schairer, 1929). С момента появления жидкой фазы система становится небинарной вследствие присутствия в жидкой фазе малых количеств закиси железа, которые увеличиваются с температурой (Bowen, Schairer, Willems, 1930). Если пренебречь присутствием закиси железа в расплаве, то результаты, рассматриваемые для бинарной системы при 1 атм, будут более понятны. Так в последних экспериментах с чистым акмитовым составом температура плавления *Ac* охватывает интервал свыше 13° С (Baliey, Schairer, 1966). В этом интервале плавления предполагается наличие акмит-ферросилитового твердого раствора.

Исходным материалом для опытов служил тонкорастертый кристаллический *Ac*. Для 10 рефлексов *Ac* определялись 2 $\theta$  с использованием высокоинтенсивного медного  $K_{\alpha}$ -излучения, причем в качестве внутреннего стандарта использовался NaF. Параметры ячейки подсчитывались по усовершенствованной программе наименьших квадратов К. В. Бурнхама. В результате были получены следующие значения параметров:  $a = 9,660 \pm 0,005 \text{ \AA}$ ,  $b = 8,804 \pm 0,005 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,289 \pm 0,005 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 107,33^{\circ} \pm 0,05^{\circ}$ . Индексация — Нолана и Эдгара (Nolan, Edgar, 1963).

Акмит — первый железосодержащий силикат, исследующийся при высоких давлениях. Изучение этого соединения в одноступенчатом аппарате типа поршень — цилиндр имеет свои трудности. Например, графитовые нагреватели создают в печи для окиси железа восстановительные условия. Кроме того, всегда имеется возможность утечки железа из навески за счет поглощения его материалом контейнера. Так как в окисленном состоянии железо незначительно растворяется в платине, то, по-видимому, контейнер из Pt<sub>7</sub>Rh<sub>3</sub> наиболее удобен. Чтобы окончательно убедиться в этом, контейнер после опыта (1400° С, 10 кбар, 30 минут) изучался на электронном микроанализаторе. Железо не было обнаружено.

Инконгруэнтное плавление на *Hem* (+*Mt*) + *L* сохраняется, по крайней мере, до 45 кбар. Это подтверждалось опытами, в которых получились *L* + *Hem* или *L* + *Hem* + *Mt*. Тот факт, что *Ac* продолжает плавиться при высоком давлении с разложением: *Hem* (+*Mt*) + *L*, навел на мысль, что в навеску может быть добавлен избыточный *Hem* в качестве буфера. Соответственно кривая плавления (рис. 78) была определена методом закалки с использованием навесок, в которые добавлялся слой *Hem* (на рис. 78 они имеют индекс Н). Продолжительность опытов была ограничена 30 минутами, так как за это время избыточный *Hem* покрывался каемкой *Mt*. Это приводило к буферной системе при давлении кислорода, определяемом гематит-магнетитовой ассоциацией.

Большинство опытов было выполнено в стальных цилиндрах высокого давления. Чтобы свести к минимуму ошибки по давлению, связанные с трением в этом типе цилиндра, условия работы поршня были прокалиброваны по новой методике (с учетом температуры опыта). С учетом этой процедуры границы полей расплава и твердых фаз хорошо согласовывались.

Представляется, что существует узкий интервал плавления, выше которого *Ac* сосуществует с *Hem* (+ *Mt*) + *L*, подобно тому, что было установлено при 1 атм для плавления. Ширина температурного интервала плавления точно не известна, так как или ничтожные количества воды (из недостаточно тщательно обезвоженного образца за счет гидратации талька в зоне реактора), или восстановительная атмосфера печи приводят к снижению начала плавления. Кривая инконгруэнтного плавления, показанная на рис. 78, получена по исчезновению акмита. Полиморфных

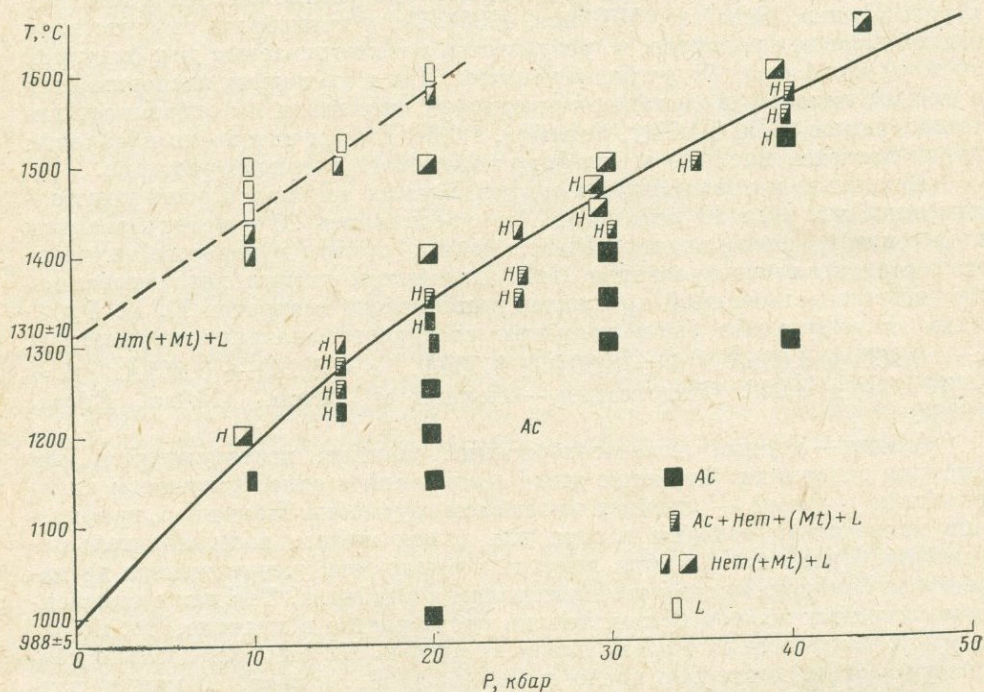


Рис. 78. Кривые плавления акмитового состава ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ )

изменений в акмите не было обнаружено. Кривая плавления *Ac* начинается из точки при 1 атм ( $P_{\text{O}_2} = 0,2$  атм), определенной Бэйли и Шерером (Bailey, Schairer, 1966). Строго говоря, при общем давлении, равном 1 атм, кривая плавления должна начинаться в точке, в которой парциальное давление кислорода соответствует гематит-магнетитовому буферу ( $P_{\text{O}_2} \approx 10^{-5}$  бар). Вероятно, температура  $988 \pm 5^\circ \text{C}$  не намного ниже температуры плавления *Ac* при парциальном давлении кислорода воздуха.

Чтобы изучить влияние  $P_{\text{O}_2}$  на устойчивость *Ac*, были проведены опыты в графитовых и железных ампулах. Эти материалы поддерживают низкие парциальные давления кислорода и в результате кривая плавления в интервале до 30 кбар сильно понизилась (на  $250\text{--}300^\circ \text{C}$ ). Максимальное поле распространения акмит-ферросилитового твердого раствора при таких низких окислительных условиях пока еще не установлено. Однако ясно, что оно не велико. Интересно, что явление инконгруэнтного плавления *Ac* ведет к ассоциации *Fa* + *L*.

Не было возможности с достаточной точностью изучить полное плавление (ликвидус) акмитового состава. В этом случае избыток *Hem* можно было бы не добавлять к буферной навеске для изменения точки плавления. Пунктирная кривая (см. рис. 78), показывающая исчезновение *Hem* (+ *Mt*), основана на опытах со структурой «закаленного окисла». Из-за восстановительной обстановки печи в процессе опыта граница может быть рассмотрена лишь приблизительно.

Наиболее важные выводы, полученные в результате проведенных работ, сводятся к следующему:

- 1) инконгруэнтное плавление *Ac* сохраняется до 45 *кбар*,
- 2)  $P_{O_2}$  сильно влияет на плавление *Ac*,
- 3) инконгруэнтность сохраняется от высоких до низких  $P_{O_2}$ ,
- 4) начальный наклон кривой инконгруэнтного плавления, показанный на рис. 78, оказался неожиданно крутым (около 20° *С/кбар*) — одним из наиболее крутых для кривых плавления изученных силикатов.

Данные выводы убедительно показывают большую роль акмита в генезисе щелочных пород.

### Р—Т диаграмма для части системы *Ks—SiO<sub>2</sub>*

Диаграмма плавкости калиевого полевого шпата при давлениях до 40 *кбар*. Калиевый полевой шпат при давлении 1 *атм* плавится инконгруэнтно на *Lc + L* (Schairer, Bowen, 1955). Горансон (Goranson, 1938) показал, что температура начала и окончания плавления понижается с увеличением  $P_{H_2O}$ . При этом поле *Lc + L* сужается и при  $P_{H_2O} = 2,6$  *кбар*  $KAlSi_3O_8$  плавится конгруэнтно с образованием насыщенного водой расплава. Таким образом, при  $P_{H_2O}$  около 2 *кбар* поле лейцита в «гранитной системе»  $KAlSi_3O_8 - NaAlSi_3O_8 - SiO_2 - H_2O$  занимает ничтожную площадь. Однако на ранних стадиях образования гранитных пород, вероятно,  $P_{H_2O}$  значительно меньше  $P_{общ}$ . Интересно оценить влияние повышения активности воды и общего давления на твердые фазы при изучении плавления  $KAlSi_3O_8$ . Выводы Горансона описывают предельный случай, когда  $P_{H_2O} = P_{общ}$ . Диаграмма плавкости в сухой системе представляет собой другой предельный случай, когда  $P_{H_2O} = 0$ ,  $P_{общ} \gg 0$ , в то время как природные условия располагаются в промежутке между ними.

На рис. 79 показана диаграмма плавкости «сухой» системы  $KAlSi_3O_8$  при давлениях до 40 *кбар*. Опыты были выполнены в аппаратах высокого давления типа поршень — цилиндр с твердой средой, передающей давление (Lindsly, 1966). Поле устойчивости *Lc + L* сохраняется до  $19 \pm 1$  *кбар*, при более высоких давлениях *San* плавится конгруэнтно. Это говорит о том, что при  $P_{H_2O} < P_{общ}$  поле устойчивости *Lc* будет сохраняться до более высоких давлений, чем 2,6 *кбар*.

Молярный объем для калиевого полевого шпата, полученного при 1415° *С*, 20 *кбар* и времени опыта 75 минут, рассчитывался по элементарной ячейке с учетом данных Доннай и Доннай (Donnay, Donnay, 1952).

Отрицательный наклон кривой  $Lc + L = L$  показывает, что отношение  $\Delta V/\Delta S$  реакции также должно быть отрицательным. Так как изменение энтропии этой реакции всегда положительно, то отрицательное значение должна иметь разница молярных объемов.

Тройную точку на рис. 79 можно считать неинвариантной только для состава  $KAlSi_3O_8$ . В бинарной системе  $Ks - SiO_2$  кривая  $Lc + L = L$  зависит от состава, поэтому она не является моновариантной. Фактически тройная точка является сингулярной точкой (по аналогии с точкой  $S_1$ , на рис. 80) в бинарной системе, в которой пересекаются моновариантные кривые: высокий  $San = Lc + L$ , высокий  $San = L$  и эвтектический расплав = высокий  $San + Lc$ .

Кривые высокий  $San = Lc + L$  и высокий  $San = L$  сливаются в сингулярной точке, так что метастабильное продолжение одной кривой совпадает со стабильным отрезком другой. Поэтому нельзя экстраполировать последнюю кривую за сингулярную точку, чтобы установить температуру метастабильного плавления высокого  $San$  при 1 атм.

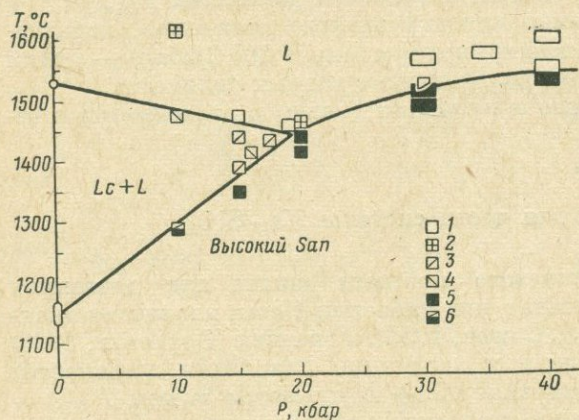


Рис. 79. Диаграмма  $P-T$  состава  $KAlSi_3O_8$ . Размеры обозначений показывают величину ошибки экспериментальных данных.

1 — высокий  $San \rightarrow L$ ; 2 — стекло +  $Lc \rightarrow L$ ; 3 — стекло  $\rightarrow L + Lc$ ; 4 — высокий  $San \rightarrow L + Lc$ ; 5 — стекло  $\rightarrow$  высокий  $San$ ; 6 — стекло +  $L + Lc \rightarrow$  высокий  $San$

при давлениях выше  $19 \pm 1$  кбар. Эта кривая закончится во второй сингулярной точке, в которой она пересечется с кривыми  $Lc = L$  и  $Lc =$  высокий  $San + L$ .

Так как эвтектика высокий  $San + Lc = L$  должна находиться при температурах ниже кривой высокий  $San = L$  и вследствие вогнутости последней в сторону оси давлений (см. рис. 79), вторая сингулярная точка будет лежать при температуре значительно ниже  $1686 \pm 5^\circ C$  — точки плавления  $Lc$  при 1 атм (Schairer, Bowen, 1955). Такое же заключение вытекает из сравнения плотностей высокотемпературной кубической формы кристаллического лейцита:  $\rho = 2,394 \text{ г/см}^3$  (подсчитано по Robie et al., 1966) и лейцитового стекла:  $\rho = 2,427 \text{ г/см}^3$  (подсчитано по показателю преломления с использованием уравнения Гладстона — Дэли), т. е. температура плавления  $Lc$  понижается при возрастании давления. Для силикатов это очень редкий случай.

Коэффициент по давлению при плавлении чистого  $Lc$  не представляет большого геологического значения, но характерные особенности системы  $Ks - SiO_2$  весьма интересны. Описанные закономерности при плавлении лейцита позволяют вывести общие соотношения (см. рис. 80). Сингулярная

Диаграмма плавкости лейцита. Отрицательный наклон реакции  $Lc + L = L$ , состава  $KAlSi_3O_8$ , наводит на мысль, что  $Lc$  может плавиться в жидкость более плотную, чем он сам. Действительно, такое заключение не исключено, если рассмотреть топологию  $P - T$  проекции в бинарной системе  $Ks - SiO_2$  на основе соотношений при плавлении состава  $KAlSi_3O_8$  (рис. 80). Кривая  $Lc + San = L$  должна продолжаться от сингулярной точки (адекватной тройной точке на рис. 79)

точка  $S_1$  перенесена из рис. 79. Сингулярная точка  $S_2$  определяется пересечением кривых высоких  $San + Lc = L$ ,  $Lc = L$  и  $Lc = San + L$ . Кривая инконгруэнтного плавления лейцита продолжается до бинарной

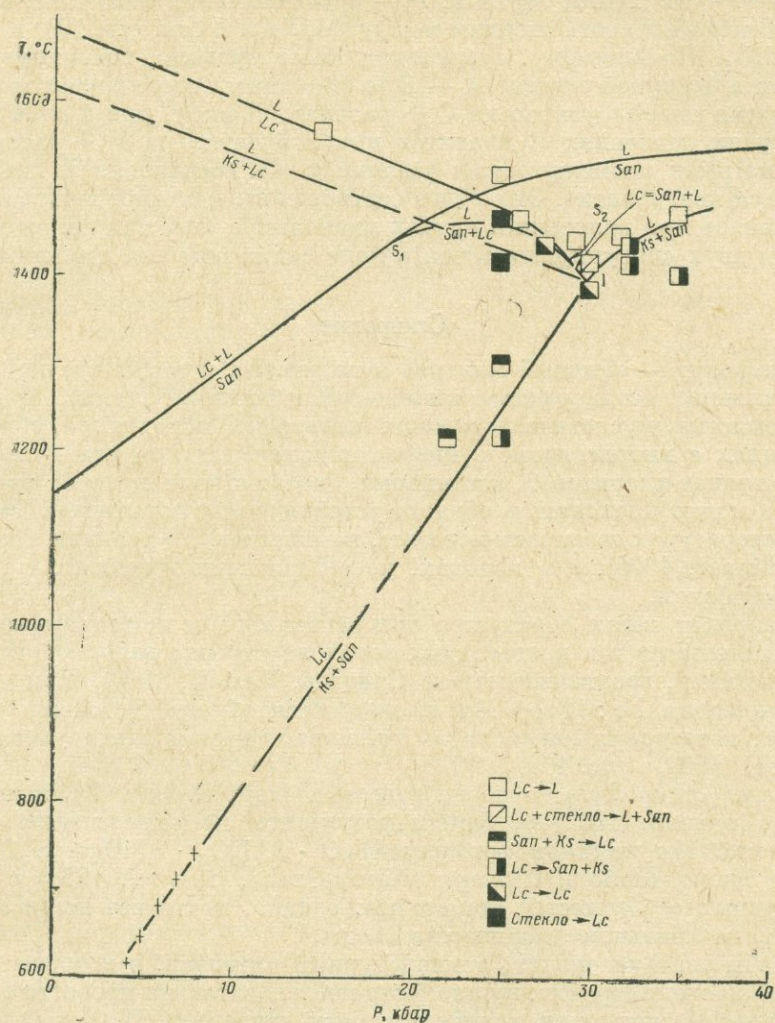


Рис. 80. Проекция на плоскость  $P-T$  части системы  $Ks-SiO_2$ ; во всех точках  $Lc$  соответствует составу  $KAlSi_2O_6$ . Размеры обозначений отражают величину ошибки экспериментальных данных.

Пунктирные кривые или части кривых не определены экспериментально

инвариантной точки  $I$ , где пересекаются кривые  $Ks + Lc = L$ ,  $Lc = Ks + San$  и  $Ks + San = L$ . Точка  $I$  лежит вблизи линейно экстраполированной кривой  $Lc = Ks + San$  («псевдолейцитовая реакция»), изученной в гидротермальных условиях (Scarfe, Luth, Tuttle, 1965): их точки поэтому были использованы, чтобы определить наклон этой кривой (см. рис. 80). Результаты этой работы подтверждаются положением кривой

«псевдолейцитовый реакции» Скарфа, Лутца и Таттла и расходятся с данными Секи и Кеннеди (Seki, Kennedy, 1964).

Отметим, что между точками  $S_2$  и  $I Lc$  плавится инконгруэнтно на высококи  $San + L$ . Таким образом,  $P - T$  соотношения между  $Lc$ , высоким  $San$  и  $L$  подобны соотношениям между  $Ab, Jd$  и  $L$  (см. стр. 198) в системе  $Ne - SiO_2$ . По-видимому, существует общее правило, говорящее о том, что если в бинарной системе  $A - D$  (с бинарными составляющими  $B$  и  $C$ )  $B$  плавится инконгруэнтно на  $C +$  расплав, скажем, при  $1 \text{ атм}$  и далее при других давлениях  $C$  плавится инконгруэнтно на  $B +$  расплав, то при некоторых промежуточных давлениях оба соединения  $B$  и  $C$  будут плавиться конгруэнтно. Это общее соотношение, конечно, может не четко проявляться при наложении других равновесий, или при положении одной или двух сингулярных точек в поле снижающегося давления.

### Ставролит

Ставролит — обычный минерал в пелитовых породах средней стадии регионального метаморфизма кианит-силлиманитового типа. В высокоглиноземистых мусковитосодержащих пелитовых породах он образуется в реакциях с хлоритоидом, в низкоглиноземистых породах — при замещении гранат-хлоритовой ассоциации биотит-ставролитовой; последняя реакция может проходить в области устойчивости хлоритоида. При высоких температурах ставролит исчезает, по-видимому, в реакции с мусковитом (Chinner, 1965), а в породах, не содержащих мусковит, с кварцем или амфиболом.

Ставролит также образуется при региональном метаморфизме с низкими давлениями и в контактовых зонах не глубоко залегающих интрузий (например, гранитный массив Скиддов, Rastall, 1910). При увеличении отношения  $Fe : (Fe + Mg)$  расширяется область устойчивости кордиерита, в то время как область устойчивости ставролита уменьшается (Chinner, 1962, рис. 10).

Состав ставролита точно не известен. Дир, Хови и Зуссман (Deeg, Novie, Zussman, 1962) обобщили результаты по определению состава ставролита. Мы приняли формулу  $4FeO \cdot 9Al_2O_3 \cdot 8SiO_2 \cdot H_2O$ , выведенную Нарай-Шабо и Сосвари (Naray-Szabo, Sasvari, 1958) с учетом структурных особенностей ставролита, однако, почти все наши анализы показывают большие количества воды.

Чтобы реально оценить температурный интервал, в котором существует в природе ставролит, нужно было последовательно провести экспериментальное изучение при контролируемых давлениях  $H_2O$  и  $O_2$ , пределов устойчивости  $Fe-Sta$ ,  $Fe-Sta$  с избытком кварца,  $Fe-Mg-Sta$  с избытком  $Q$  и  $Fe-Mg-Sta$  с избытком  $Ms$  и  $Q$ . Следует отметить, что соотношения между ставролитом, гранатом и кордиеритом (кварцем и биотитом) могут быть показателями давления при метаморфизме. Экспериментальные результаты, представленные в этой работе, показывают верхний предел устойчивости  $Fe-Sta$ , состав этого минерала и эффект замещения  $Fe$  на  $Mg$  в элементарной ячейке.

Высокотемпературный предел устойчивости  $Fe-Sta$  определялся до  $10 \text{ кбар}$  с использованием исходных синтетических кристаллических материалов в присутствии кварц-фаялит-магнетитового буфера. Исходные материалы имели состав  $4FeO \cdot 9Al_2O_3 \cdot 8SiO_2$  при избытке воды,

так что в принципе должны были определяться два вида реакций: с кварцем и без кварца (см. ниже). Количество *Q* равновесного со *Sta* этого состава, однако, так мало, что для продуктов некоторых опытов нельзя было выяснить, растворялся ли он в газовой фазе или же полностью расходовался в реакции. Поэтому на рис. 81 показано только разложение чистого *Sta*. Черными квадратами обозначены опыты, в которых первоначально закладываемый ставролит, чистый или в смеси с другими фазами, разрушался в течение эксперимента. При 2 и 3 кбар до 850° С эксперименты были выполнены в бомбах внешнего нагрева с холодным затвором. В качестве среды, передающей давление, использовалась вода. При более высоких давлениях применялись бомбы с внутренним нагревом. Давление в этом случае передавалось через аргон (Yoder, 1950, в). При температурах выше 850° С среди продуктов разложения *Sta* не был обнаружен *Cord*. Остается не ясным, растворяется ли *Cord*, сосуществующий (при этих условиях) в небольших количествах с *Sil* и *Her-Mt<sub>ss</sub>*, в паровой фазе или же при этом  $P_{O_2}$  уже оканчивается кривая разложения *Cord*.

Чтобы определить, образуется ли в области высокого давления *Sta*, метастабильный по отношению к ассоциации *Alm-Her<sub>ss</sub>+Sil*, были проведены опыты со смесями этих минералов совместно со *Sta* при четырех различных условиях (см. рис. 81). В двух опытах реакция не была отмечена (длительность опыта в газовом аппарате составляла не более трех суток), поскольку низкое значение  $P_{H_2O}$  среды создает буфер, приводящий к ассоциации *Mt + Q*; в остальных двух опытах кристаллизовался *Sta* (на рис. 81 они обозначены черными кружками). В двух других опытах наблюдался рост кристаллов *Sta* (за темненные кружки на рис. 81).

Ставролит, по крайней мере, этого состава, должен быть устойчивым в метаморфических фациях низкого давления, однако его присутствие в насыщенных железом и алюминием бескварцевых породах, очевидно, не указывает на минимальное значение давления.

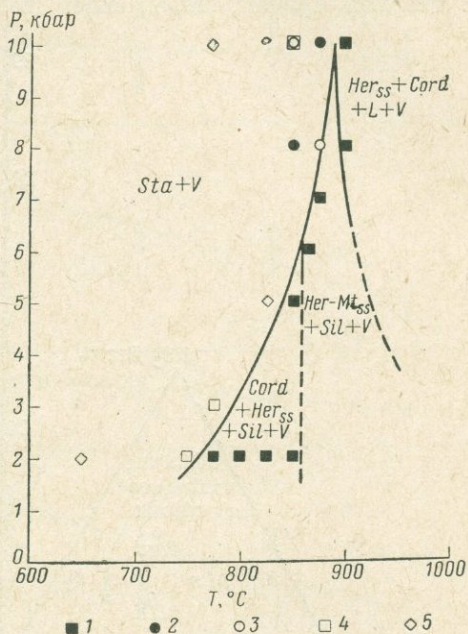


Рис. 81. Верхний предел устойчивости Fe-ставролита при давлении до 10 кбар. Летучесть кислорода контролировалась кварц-фаялит-магнетитовым буфером. Вода в ампулах находилась в избытке. Исходным материалом служили синтетические кристаллические фазы валового состава  $4FeO \cdot 9Al_2O_3 \cdot 8SiO_2$ .

1 — исходный *Sta* с примесью других фаз или без них давал продукты разложения; 2 — исходная смесь *Alm + Her + Sil* с примесью *Sta* не дала определенных реакций; 3 — рост *Sta* из начальной смеси *Alm + Her + Sil* с примесью *Sta*; 4 — рост *Sta* из начальной ассоциации с примесью *Sta* над кривой разложения при данном давлении; 5 — начальный *Sta* не давал продуктов разложения

Попытки синтезировать *Sta* из целого ряда исходных материалов при давлениях ниже 10 кбар не удались даже из смесей с *Cor*, *Alm* и *Her*, из которых при высоких давлениях он быстро и легко образуется. При 20 кбар *Sta* синтезировался между 700 и 950° С из смесей окислов с водой в запаянных серебрянных ампулах в аппаратах типа поршень — цилиндр с твердой средой, передающей давление.

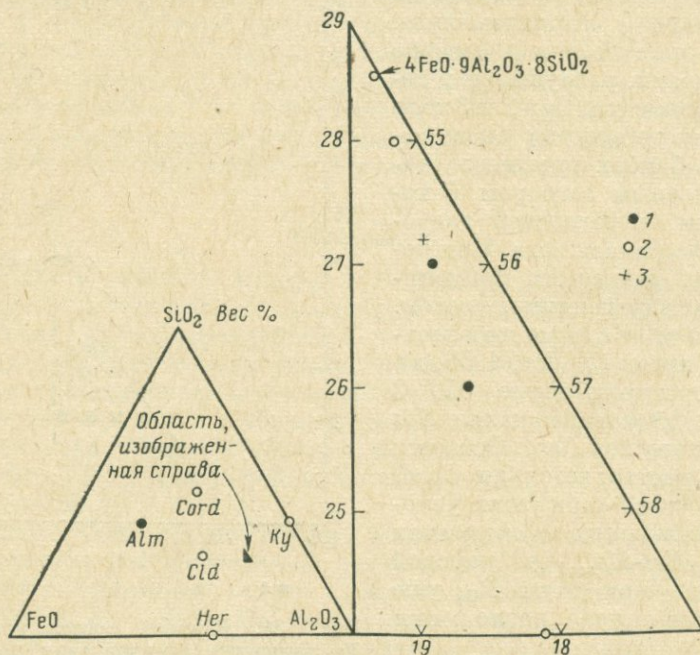


Рис. 82. Диаграмма, показывающая расположение изученных составов в системе  $\text{FeO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  (проекция на плоскость, не содержащую воду).

1 — *Sta* + *Cor* + *Wus* или при 24% воды *Sta* + *Cor* + *Cld*; 2 — *Sta* + *Q*;  
3 — *Sta* с следами других фаз

Из смесей состава  $4\text{FeO} \cdot 9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$  при температурах ниже 750° С всегда образуются *Sta* + *Q*. Поэтому были приготовлены смеси, обедненные  $\text{SiO}_2$  по сравнению с составом  $4\text{FeO} \cdot 9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$  (рис. 82). Они содержали около 25 вес. % воды при 715° С и 20 кбар. Смеси с содержанием  $\text{SiO}_2$  менее чем в составе  $4\text{FeO} \cdot 9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7,5\text{SiO}_2$ , давали *Sta* + *Cor* + *Wus* или *Cld* (на рис. 82 они обозначены черными кружками). Смеси, имеющие состав между  $4\text{FeO} \cdot 9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$  и  $4\text{FeO} \times 9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7,5\text{SiO}_2$ , давали *Sta* + *Q*, причем последний имеет хорошо ограниченные кристаллы, в отличие от кремнистых шариков и пластинок, выпадающих в небольших количествах из газовой фазы во время закалки. В продуктах опыта с составом  $4\text{FeO} \cdot 9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7,5\text{SiO}_2$  (обозначен на рис. 82 крестиком) не было видно *Q* или *Cor*. В этих продуктах присутствовали очень малые количества *Wus* и наблюдались следы других фаз, которые невозможно было уверенно определить; некоторые из них, очевидно, выпали из газовой фазы.

Если для *Sta* принять структурную модель Нарай-Шабо и Сосвари (Náray-Szabo, Sasvari, 1958), то возможным объяснением результатов, описанных выше, является замещение четырьмя атомами водорода одного из 16 атомов кремния. Это приводит к следующей формуле ставролита:  $4\text{FeO} \cdot 9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7,5\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^*$ . Такой тип замещения известен в гидрогранатах (Pabst, 1937).

Для того чтобы построить кривую для определения соотношения Fe и Mg в ставролитах по рентгеновским данным, была проведена серия опытов при 20 кбар и 715°С со смесями состава  $4(\text{Fe}, \text{Mg})\text{O} \cdot 9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$ . Во всех опытах с составами  $\text{Fe}_{70}\text{Mg}_{30}$  и более железистых образовывались только *Sta* + *Q*. Параметры ячейки ставролита, подсчитанные по порошкограммам с использованием программы Ч. В. Бурнхама, показаны на рис. 83. Для подсчета параметров были выбраны отражения (221), (060), (151), (241), (132), (330), (311), (171), (062), (004), (462) и (0, 12, 0). Положение пиков определялось на дифрактограммах. В качестве внутреннего стандарта использовался фторид натрия, параметры которого были определены относительно алмаза Б. Дж. Скиннером. С учетом экспериментальной

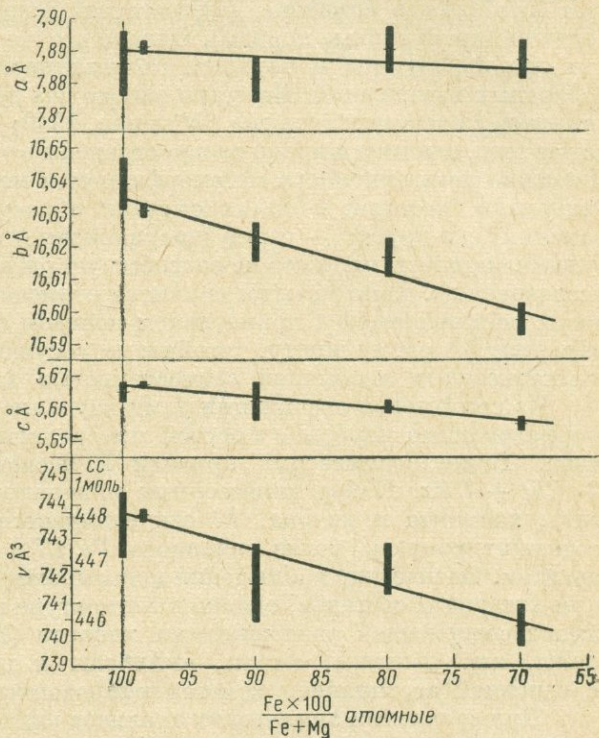


Рис. 83. Параметры элементарной ячейки ставролитов, синтезированных из смеси состава  $4(\text{FeMg})\text{O} \cdot 9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$  + избыток воды. Высотой символов обозначена стандартная вычисленная ошибка, шириной — принятая систематическая. Молярные объемы вычислены исходя из 48 (O,OH) элементарных ячеек,  $Z=1$

ошибки,  $\beta$  в каждом случае был равен 90°. Понятно что нецелесообразно использовать результаты по параметрам во всех случаях, однако для грубых определительных целей, даже в случае искусственных минералов, содержащих другие компоненты, они пригодны. Ожидалось, что амплитуда изменений в параметрах зависит от Fe + Mg атомов, лежащих в плоскостях (010), разделенных пакетами «кианитовой структуры». Это отразилось на параметре *b*, на который очень сильно влияет замещение атомов Fe меньшими атомами Mg. В ставролите состава  $\text{Mg}_{40}\text{Fe}_{60}$  обнаружено небольшое количество сапфира и других фаз.

\* Шрейер и Чиннер (Schreyer, Chinner, 1966) пришли к подобному заключению, исходя из подсчета анализов природных ставролитов.

## Спилиты и серпентиниты

Известны четыре большие серии эффузивных пород: 1) толеитовая серия, 2) известково-щелочная; 3) спилиты, кератофиры и серпентиниты; 4) серия щелочных базальтов. Эффузивное происхождение спилитов вызывает наибольшее сомнение (существует даже предположение, что они первично-интрузивные породы). Однако все же преобладает точка зрения, что они образуются в больших геосинклинальных зонах в результате подводных извержений. Известно только два документированных образца спилитов с океанического дна (Wiseman, 1940; Tilley, личное сообщение). Более того, спилиты широко распространены в континентальных условиях. Изучение не измененного метаморфизмом и метасоматизмом эффузивного материала, который в одних случаях образует темно-зеленые (зелено-каменные), в других — серые (граувакковые) породы, сопряжено с известными трудностями, а это не способствует детальному петрографическому исследованию. Минералогия спилитов отличается очень высокой аномальной составляющей в нормативном полевым шпате по отношению к модальному полевому шпату, устойчивым сосуществованием хлорита и клинопироксена и необычной совместимостью альбита и клинопироксена.

Из спилитовой ассоциации нами изучались только первично не метаморфизованные породы с простой минералогией и в основном без кальцита. Такие ограничения привели к исследованию ассоциации  $Pl + Chl + CPx$ . Набор акцессорных минералов состоит из эпидота, апатита, кальцита и кварца.  $Pl$  ограничивается составом  $An_{0-8}$  и обычно содержит реликты более основного  $Pl$ .  $CPx$  представлен, как правило, авгитом. Оптические наблюдения показывают, что  $Chl$  изменяется в широком интервале составов, однако в литературе имеется только один анализ железосодержащей разновидности хлорита (Battey, 1956). Такие минералы, как оливины, слюды, амфиболы и цеолиты редко встречаются с основной ассоциацией неметаморфизованных спилитов.

При сравнении химических анализов видно, что ассоциации спилитов, не содержащие кальцита, очень мало отличаются от базальтов, если не сравнивать относительные количества воды, содержание которой в спилитах значительно выше. Многие спилиты имеют низкое содержание  $K_2O$  и высокое  $Na_2O$  по сравнению со средними базальтами. Богатые калием спилиты описаны как пёниты (de Roever, 1940). Высокое содержание  $Na_2O$ , особенно в метаморфизованных разновидностях, отчасти, может объясняться имевшим место метасоматозом, и тем не менее первичные спилиты также могут содержать большие количества  $Na_2O$ . В настоящей работе было принято предположение, что спилиты могут располагаться по составу среди ряда базальтов (если не принимать во внимание воду). Состав спилитов (нормативное содержание кальцита  $< 1\%$ ) колеблется в пределах нормативных составляющих нормальных базальтов. Как показано на рис. 84, для спилитов характерны образцы с нормативами  $Ol + Ne$ ,  $Ol + Hy$  и  $Hy + Q$ . С помощью этого рисунка Тилли (Tilley, 1950) и позднее Макдональд и Кацура (MacDonald, Katsura, 1964) показали отличие толеитов от щелочных базальтов Гавайи. Граница между ними в основном определяется содержанием нормативного  $Hy$  (толеиты) или нормативного  $Ne$  (щелочные базальты). Спилиты лежат в поле щелочных базальтов Гавайи. Их нормативы охватывают все главные типы пород, за исключением пород, содержащих мелилит. Несмотря

на некоторое подобие в составе, некоторые спилиты отличаются от щелочных базальтов. Проблема аномальных взаимоотношений спилитов и базальтов требует разъяснений.

Нормативный состав полевых шпатов в спилитах (рис. 85) более натровый, чем в базальтах. Однако природный полевой шпат не соответствует нормативному. Непосредственно возникает вопрос относительно распределения нормативного  $An$  между минералами в породе.

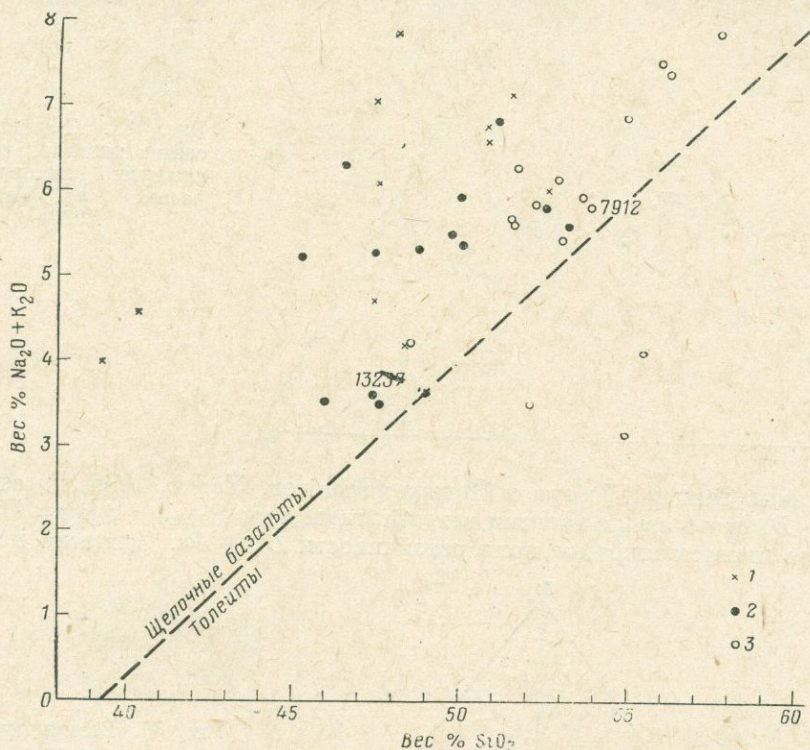


Рис. 84. Нормативный ряд спилитов (главным образом, по Vallance, 1960), содержащих менее 1% нормативного кальцита.

Характерные нормативные составляющие: 1 —  $Ne + Ol$ ; 2 —  $Ol + Hy$ ; 3 —  $Hy + Q$ .  
Анализ образцов 7912 (Reed, 1950) и 13237 (Vallance, неопубликованные данные) приведены в табл. 4.

Эта проблема была разрешена экспериментально следующим образом. Были изучены главные сечения:  $Ab - Di$ ,  $Di - CChl$  и  $Ab - CChl$  (сечения выбирались с учетом минералогических наблюдений). Кроме того, в широком интервале давлений и температур были исследованы состав псевдотройной системы  $Ab - Di - CChl$  и два природных образца спилитов. Соотношения этих сечений спилитов с системой щелочных базальтов Йодера и Тилли (Yoder, Tilley, 1962) показаны на рис. 86. Общей целью наших исследований было определение поля устойчивости ассоциации  $Ab + Di + CChl$ , характерной для спилитов.

**Система  $Ab - Di - H_2O$ .** Фазовые соотношения в сечении  $Ab - Di$  (в отсутствие воды) в упрощенной базальтовой системе приводятся на рис. 87. Сосуществование  $Ab$  и  $Di$ , установленное по экспериментальным

наблюдениям, не характерно для природных базальтов (альбитовые долериты или диабазы очень редки, причем в большинстве своем ассоциации в этих породах возникли при метасоматозе). На рис. 88 сравниваются

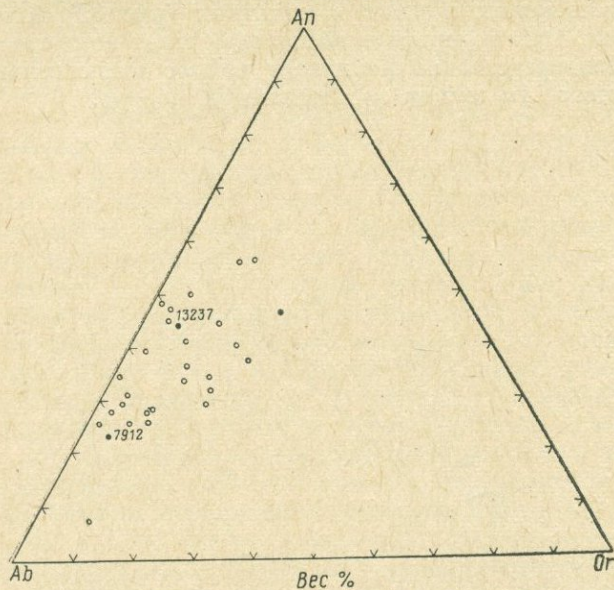


Рис. 85. Нормативный состав полевых шпатов спилитов (главным образом, по Vallance, 1960)

детальные данные Шерера и Йодера (Schairer, Yoder, 1960) по сечению  $Ab - Di$  при 1 атм с нашими результатами при  $P_{H_2O} = 2$  кбар. На диаграмме имеется широкое поле устойчивости  $Di + Pl$ . Согласно исследо-

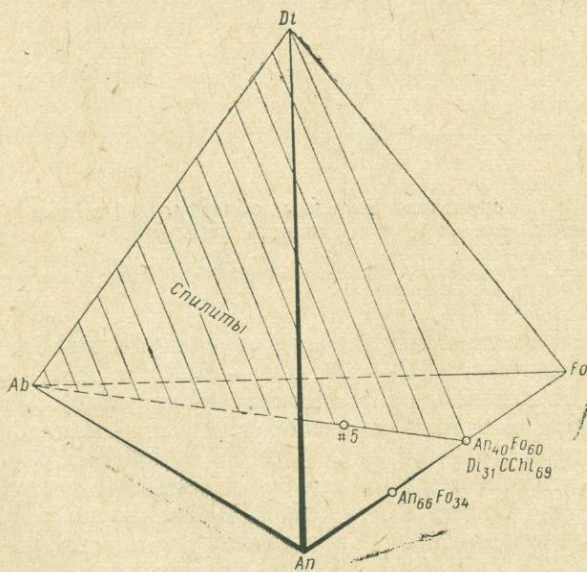


Рис. 86. Взаимоотношение плоскости  $Ab - Di - CChl$ , характеризующей главную спилитовую ассоциацию, с системой щелочных базальтов Йодера и Тилли (Yoder, Tilley, 1962).

Содержание воды в спилитах не учитывается. Состав 5 эквивалентен  $Fe_3Ab_1An_1$  (мол. %).

ваниям на микроанализаторе Дж. В. Смита, плагиоклаз, вероятно, не достигает состава  $An_{10}$ . Обычно считается, что как в водной, так и в сухой системах  $CPx$  образуется из расплава спилитового состава быст-

Рис. 87. Упрощенная система щелочного базальта при критическом недосыщении кремнеземом, по Йодеру и Тилли (Yoder, Tilley, 1962), с поправками Шерера и Йодера (см. стр. 96)

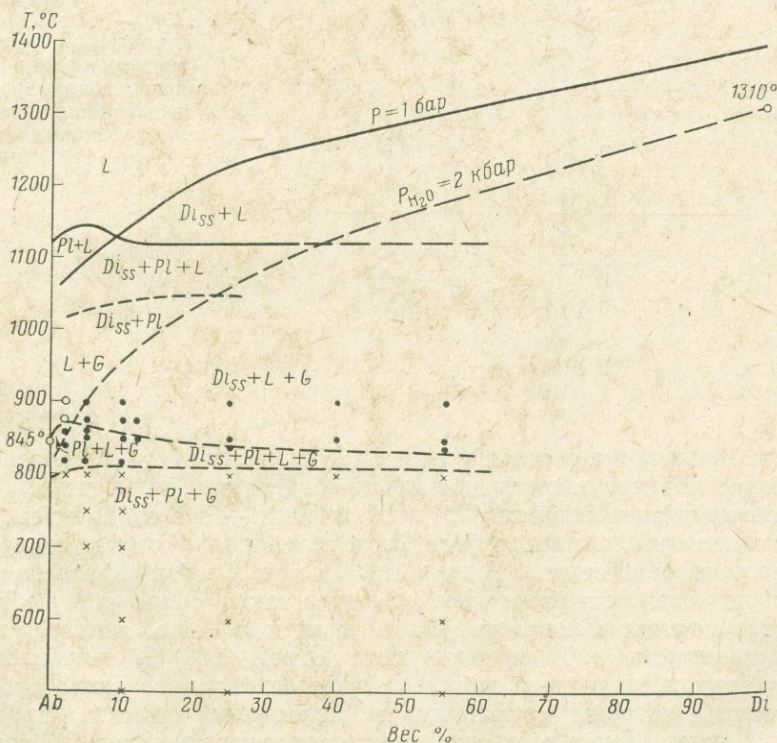
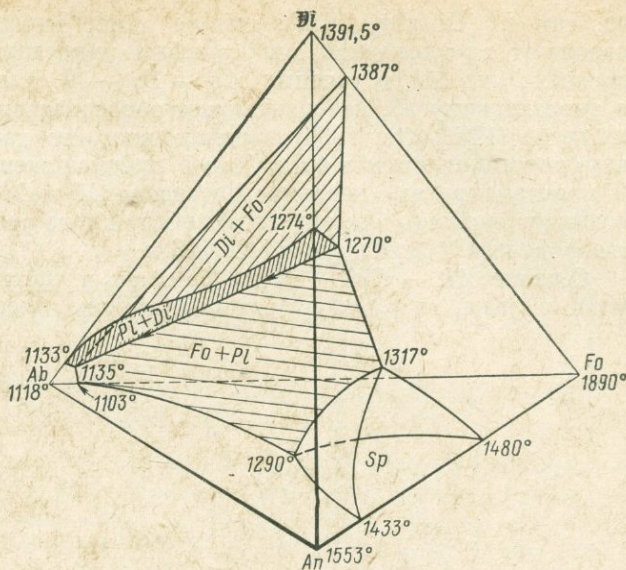


Рис. 88. Сравнение данных Шерера и Йодера при  $P=1$  бар (Schairer, Yoder, 1960) с нашими данными при  $P_{H_2O}=2$  кбар в системе  $Ab-Di$ .  $G$  — газовая фаза

рее, чем *Pl* (Gilluly, 1935); тем не менее наблюдения над текстурами позволяют предполагать, что «альбит» кристаллизуется первым. Более вероятно, что *Ab* в сечении *Ab — Di — H<sub>2</sub>O* образует псевдоморфозы по анортитовому *Pl*, который может образоваться первым (Eskola, 1925). Филпоттс (Philpotts, 1966) предположил, что давление сдвигает «эвтектику» по направлению к *CPx*. Такое предположение не объясняет, почему *Ab* кристаллизуется первым. Поведение *Ab* и *Di* при высоких давлениях позволяет ожидать как раз противоположного результата даже в присутствии железа (Boyd, England, 1963).

**Сечение *Ab — Chl — H<sub>2</sub>O*.** Так как в системе образуются метастабильные фазы, то в опытах использовались смеси природных минералов

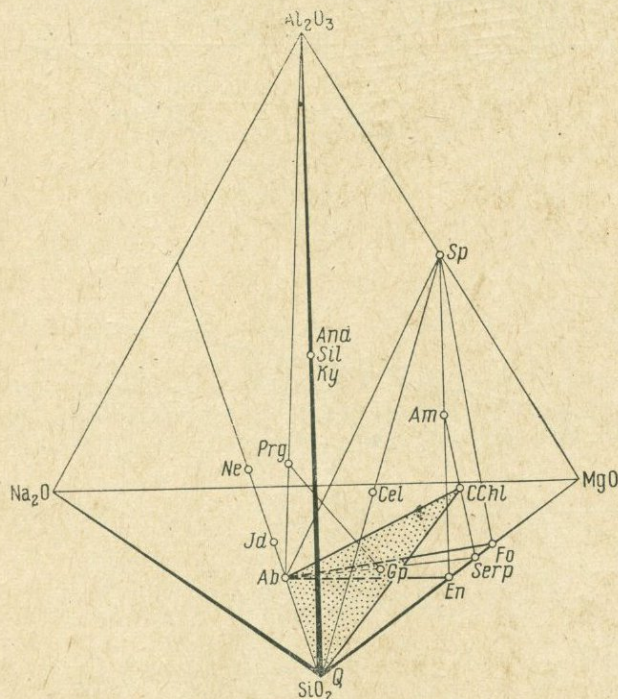
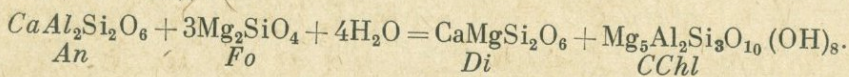


Рис. 89. Проекция системы  $\text{Na}_2\text{O}—\text{MgO}—\text{Al}_2\text{O}_3—\text{SiO}_2—\text{H}_2\text{O}$  на безводный тетраэдр. Заштрихованная плоскость показывает взаимоотношение зеленых и глаукофановых (сечение *Prg—Gp*) сланцев

альбита и клинохлора в отношении 1 : 1. Изученные *P — T* соотношения показывают, что при низких давлениях область устойчивости *Ab + Chl* ограничивается разложением *Chl*, при высоких — его плавлением. Образование монтмориллонитоподобной фазы при закалке препятствует получению из расплавов стекол. В двух опытах при 10 кбар образовался *Prg*. В некоторых опытах ниже кривой солидуса также образуется небольшое количество монтмориллонитоподобной фазы, и не ясно, является ли она предшественником *Gp*. В опытах Эрнста (Ernst, 1961) *Gp* синтезировался с большой трудностью из-за появления метастабильного натрового монтмориллонита, который сохранялся в некоторых опытах, продолжавшихся 1 месяц. Некоторые результаты показывают важность верхнего предела устойчивости кривой *Ab + Di*, однако это полностью не раскрывает характерные особенности спилитов. Дальнейшие исследования этой системы (рис. 89) могут дать важные результаты по фазовым соотно-

нениям глаукофановых и зеленых сланцев. Фазовые равновесия в системе  $\text{Na}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  изучены Шерером, Йодером и Кинном (Schairer, Yoder, Keene, 1959). Ассоциация  $Ab + Fo + Cord + Sp$  (безводные эквиваленты  $Ab + Chl$ ) начинает плавиться при  $1090 \pm 5^\circ \text{C}$ : температура точки E на схеме кристаллизации четверной системы (Schairer Year Book, 56, p. 221, рис. 53).

**Система  $An - Fo - \text{H}_2\text{O}$ .** Чтобы определить положение неинвариантной точки  $An + Fo + OPx + CPx + Sp + Gr$  при низкой температуре, Куширо и Йодер (Kushiro, Yoder, 1966) проводили опыты с составом  $An_1Fo_1$  в присутствии воды. Они изучили реакцию, которую, не учитывая образования твердых растворов, схематически можно представить в следующем виде:



Эта реакция теперь известна, как критическая для проблемы спилитов, так как в результате этой реакции образуется одна из главных сосуществующих пар минералов, характерная для этих пород. Результаты исследований в широком интервале  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  и  $T$  приводятся на рис. 90. Результаты, полученные нами, требуют некоторых уточнений в системе  $Gros - Py - \text{H}_2\text{O}$  при давлении 10 кбар (Yoder, Chinner, Year Book, 59, p. 79, рис. 25): состав  $An_1Fo_1$  (мол. количества) принимается эквивалентным  $Gros_1Py_2$  (мольные) или  $Gros_{36}Py_{64}$  (вес. %). Смеси, по составу соответствующие мольным соотношениям  $An : Fo$  1 : 1 или 2 : 3, использовались для получения стекла. Затем стекло сухим путем перекристаллизовывалось в  $An + Fo$ . Из анализа соотношений на рис. 90 можно сделать очень важный вывод, что в области солидуса или выше отсутствуют  $CPx + Chl$  в виде твердых фаз. Имеются достаточные основания считать, что спилиты не являются прямым продуктом кристаллизации водосодержащей магмы, а образуются в результате автотематоморфических процессов по первичнообразованной ассоциации  $An + Fo$  базальтов или габбро, которые кристаллизовались из водной магмы. Противоположная точка зрения на происхождение спилитов заключается в том, что нормальные базальты с глубиной метаморфизуются и переходят в спилиты. Пока нет оснований рассматривать спилиты простого типа, исследуемые в этой работе, как метаморфические породы.

Текстурные особенности некоторых спилитов показывают, что последние содержали фенокристы и были закалены до водосодержащего стекла, которое затем перешло в спилитовую ассоциацию (Benson, 1914). Хлорит, являющийся главной фазой тонкозернистой основной массы, считается продуктом закалки как в естественных (Fawcett, 1965), так и в лабораторных (Schreyer, Yoder, 1964) условиях. Сохранение воды в лавовых потоках толеитов и базальтов хорошо известно. Под водой (т. е. на дне моря) остывающее стекло должно приобретать воду дополнительно, особенно если поддерживается повышенное давление воды. В дополнение, присутствие воды должно влиять на состав породы: при более высокой температуре удаляется калий, при более низкой — натрий (Orville, 1963). Некоторые геологи считают, что щелочи перераспределяются посредством газовой фазы.

Из смеси состава  $An_1Fo_1$  (в молях) при 1 кбар и более высоких значениях  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  образуются  $An + Fo (+ CPx + Sp)$ ; без воды устойчивы

только  $An + Fo$  (см. систему  $Fo - Ab - An$ , стр. 96). При исследовании устойчивости паргасита Бойд (Boyd, 1959, рис. 6) показал, что ассоциация  $An + Fo + CPx + Sp + H_2O (+Ne)$  может существовать при давлениях до 0,25 кбар. По предварительным данным,  $CPx$  и  $Sp$  появляются в опытах со смесями  $An_1Fo_1$  (в молях) в результате инконгруэнт-

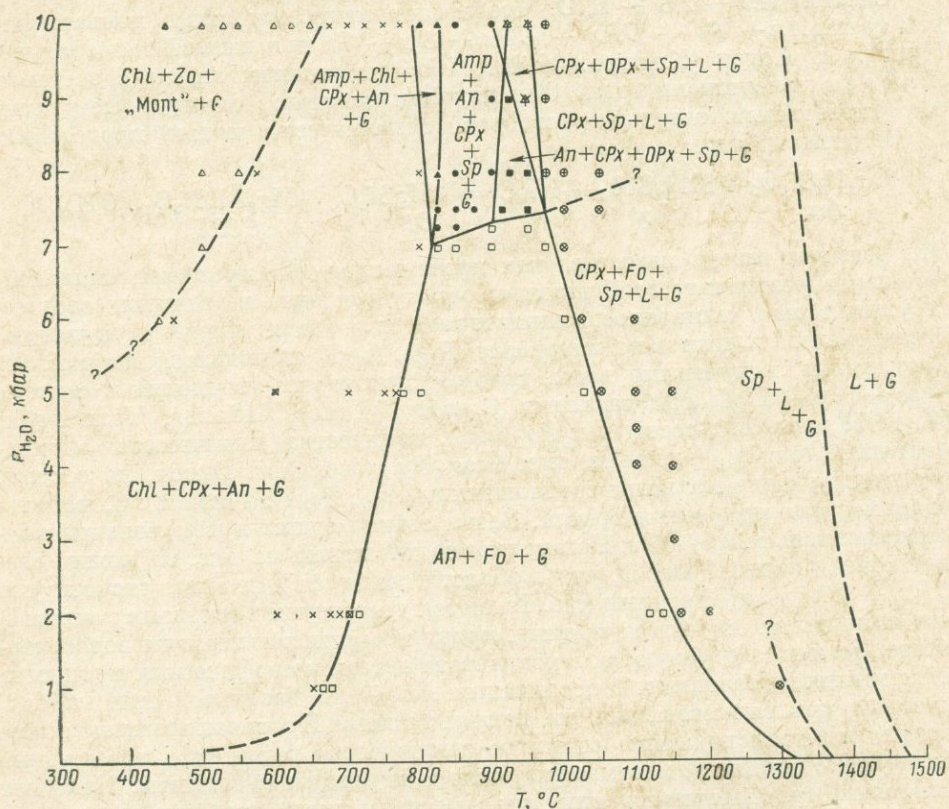


Рис. 90.  $P-T$  диаграмма для системы  $An-Fo-H_2O$  при исходной смеси  $An_1Fo_1$  (в молях).

Данные при 1 атм по Шереру и Йодеру (см. стр. 96); положение точки ликвидуса — по Йодеру и Чиннеру (Yoder, Chinner, Year Book, 59, p. 78—81). G — газовая фаза

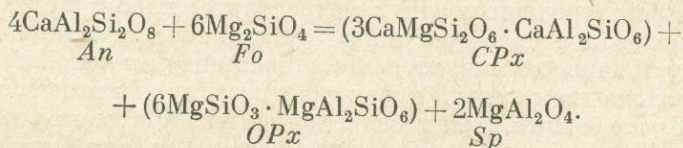
ности в газовой фазе. Количество  $CPx + Sp$  возрастает с увеличением давления, особенно выше кривой солидуса.

В области  $CPx + Fo + Sp + L + G$  в некоторых опытах присутствовали  $An$  и  $Cor$  или  $\beta$ -окись алюминия. Присутствие  $An$  и  $Cor$  также наблюдалось в опытах по плавлению чистого  $An$  при высоких  $P_{H_2O}$  (Yoder et al., Year Book, 55, p. 151). Мы не смогли проверить поведение этих фаз с увеличением времени опыта, так как при высоких температурах происходит диффузия водорода через платиновые стенки контейнера, которая приводит к понижению парциального давления воды (Yoder, Year Book, 50, p. 50). Тем не менее мы считаем, что  $An$  и  $Cor$  в данном случае являются метастабильными фазами, так как устойчивое сосущество-

ование *Fo* и *Cor* невозможно. В некоторых экспериментах при закалке появляется монтмориллонитоподобная фаза.

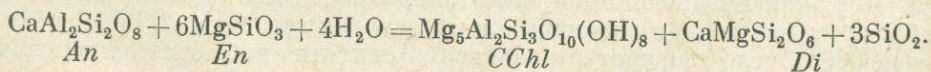
Другие поля на рис. 90 также имеют важное значение для спилитов, так как они содержат ассоциации, характерные для метаморфических пород, развивающихся по спилитам. Два (возможно, три) поля, содержащих *Amp*, находятся в пределах альмандин-амфиболитовых фаций, в то время как поле с двумя пироксенами — в пределах гранулитовых фаций. Кроме того, предполагается, что поле «Mont» + *Zo* + *Chl* + газ характеризует зеленосланцевые фации или фации глаукофановых сланцев. Появление в экспериментах цоизита и клиноцоизита находится в соответствии с данными по этому минералу в других работах (Newton, Kennedy, 1963). Лавсонит и пумпеллеит не были зафиксированы в исследованном интервале давлений и температур. Даже длительные опыты не позволяют что-либо конкретно сказать об устойчивости монтмориллонитоподобной фазы (известно, что монтмориллонит предшествует появлению амфибола, см. Ernst, 1961). Важно отметить, что в двух принципиальных сечениях спилитовой ассоциации не были обнаружены *CPx* + *Ab* и *CPx* + *Chl*. Поэтому спилитовая ассоциация с присущими ей особенностями может служить основой выделения новых фаций после внимательного анализа природных многокомпонентных систем. Такие фации наиболее вероятно могут находиться при низком давлении и средних температурах между цеолитовой и амфиболитовой (или габбровой) фациями. И все же не рекомендуется выделять эти фации вследствие трудностей, о которых будет сказано ниже, и изменять уже существующую классификацию.

Эти поля также связаны с другими важными породами. Некоторое ограничение стабильности слоистых габбро, троктолитов и относящихся к ним пород является очевидным. Данные показывают, что эти породы могут образоваться на глубине не менее 80 000 футов от поверхности в водных (см. рис. 90) или безводных (Kushiro, Yoder, 1966) условиях. Появление гранулитовой ассоциации (*CPx* + *OPx* + *Sp* + *G*) хорошо согласуется с экстраполяцией данных Куширо и Йодера (Kushiro, Yoder, 1966). Из смесей  $An_2FeO_3$  (в молях) кристаллизовались два пироксена и шпинель, как и предсказывалось Куширо и Йодером. При тщательном оптическом изучении среди минералов после опыта не были обнаружены ни *An*, ни *Fo*. Следовательно, имела место следующая реакция:

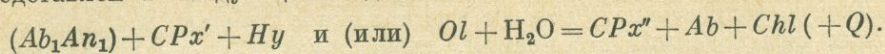


Хотя это и не показано в формулах, *CPx* и *OPx* могут взаимно смешиваться. По этой реакции *CPx* и *OPx* могут содержать 11,7 и 12,6 вес. %  $Al_2O_3$  соответственно.

Изученные составы содержали значительно больше форстеритового компонента по сравнению с нормальными базальтами. Можно составить аналогичную реакцию с участием  $MgSiO_3$ :



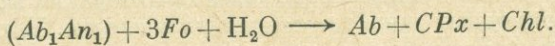
На основании этих уравнений переход базальтов в спилиты может быть представлен в следующем виде:



Поэтому нет надобности для характеристики главной ассоциации в спилитах принимать наличие метасоматических изменений. Однако высокое содержание калия и натрия в некоторых спилитах может объясняться только метасоматическими процессами.

Нормативный анортит, по-видимому, распадается по основной реакции. Остающийся нормативный  $An$ , по-видимому, распределяется в  $Ab_{ss}$ , в остаточном плагиоклазе, который сохраняется в виде реликтовых ядер в альбите, в клинопироксене в виде  $Ca-Tsch$  и возможно в акцессорном эпидоте.

**Система  $Ab - Di - CChl - H_2O$ .** При изучении состава  $Fo_3Ab_1An_1$  (в молях), который лежит в «спилитовой» плоскости, использовалось стекло и стекло, перекристаллизованное в  $Ol$  и  $Pl$ . Этот состав был выбран с учетом результатов по изучению системы  $An_1Fo_1$  (в молях) —  $H_2O$ . Предполагалось, что будет проходить реакция:



Однако в каждом опыте была зафиксирована монтмориллонитоподобная фаза, которая появляется либо при закалке, либо как метастабильная фаза. Она сопровождается амфиболом выше начала плавления и; в большей части субсолидуса, клинопироксеном и  $Pl$  при низких содержаниях  $An$ . Если предположить, что монтмориллонитоподобная фаза заменяет  $Chl$ , то спилитовая ассоциация, по-видимому, будет лежать на  $50^\circ C$  ниже, чем показано на рис. 90. На рис. 90 эти результаты не показаны, однако обычные соотношения должны измениться. Так, спилитовая ассоциация в присутствии  $Na_2O$  появляется при давлении, по крайней мере на 5 *кбар* ниже показанного на рис. 90.

Отсутствие железа в изученных системах, вероятно, не очень затрудняет применение результатов при анализе горных пород, в то время как парциальное давление кислорода и первоначальное содержание кислорода в лавах может повлиять на конечную ассоциацию. Присутствие железа главным образом будет изменять состав клинопироксена к геденбергиту, возможно, с растворением молекул ферросилита; хлорит при этом будет содержать железо в твердом растворе в разной степени окисления. Верхний предел устойчивости спилитовой ассоциации будет находиться в соответствии с положением кривой плавления, поэтому обычные соотношения останутся без изменений. При добавлении железа в области устойчивости клинопироксена могут появиться другие фазы, а хлорит сохранится при различных окислительно-восстановительных условиях.

**Взаимоотношения в амфиболитах.** Четыре образца базальта изучались Йодером и Тилли (Yoder, Tilley, 1962) при различных давлениях воды. Амфиболитовая ассоциация образуется намного выше области солидуса (выше  $600^\circ C$ ). Если спилиты имеют базальтовый состав, то при подобных условиях также должна образоваться амфиболитовая ассоциация. Два, как предполагается, неметаморфизованных образца спилитов (табл. 4) изучались при различных температурах при  $P_{H_2O}$  2,5 и 10 *кбар*. Выше  $600^\circ C$  и до температуры плавления спилитов наблюдается переход

Окислы	№ образца (см. рис. 84)			Нормативное содержание	
	7912	13 237		7912	13 237
SiO <sub>2</sub>	53,86	47,36	<i>Q</i>	0,99	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,75	14,09	<i>Or</i>	2,72	3,17
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,94	2,96	<i>Ab</i>	45,36	25,86
FeO	5,90	10,22	<i>An</i>	14,83	23,07
MgO	4,17	5,85	<i>Di</i>	16,15	20,66
CaO	7,17	10,04	<i>Hy</i>	9,15	7,83
Na <sub>2</sub> O	5,36	3,06	<i>Ol</i>	—	7,10
K <sub>2</sub> O	0,46	0,54	<i>Mt</i>	5,71	4,29
MnO	0,14	0,18	<i>Il</i>	1,37	4,10
TiO <sub>2</sub>	0,72	2,16	<i>Ap</i>	0,35	0,60
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,16	0,25	Остаток	3,52	3,26
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	2,53	3,10			
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	0,92	0,16			
Сумма . . .	100,15 *	100,05 **		100,15	99,24

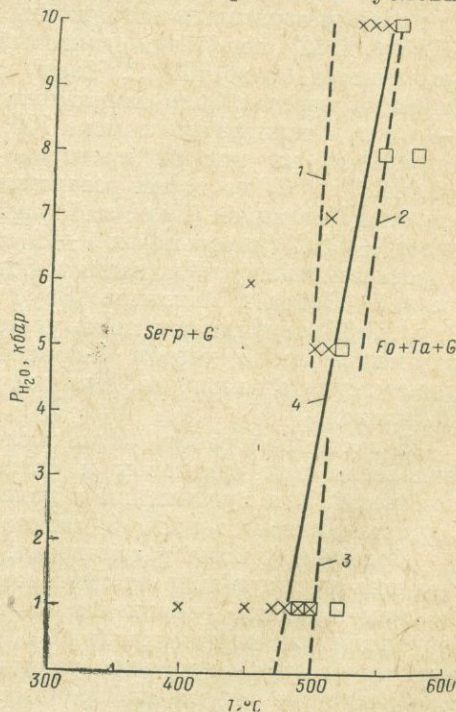
\* V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>—0,043; S—0,03; CO<sub>2</sub>—сл.

\*\* CO<sub>2</sub>—сл.

(или имеется тенденция к переходу), к амфиболитовой ассоциации. Ниже 600° С или скорость реакции была мала, или спилитовая ассоциация является устойчивой. Базальты не реагировали при этих условиях (600° С). Поэтому предполагается, что спилитовая ассоциация располагается при низких давлениях между цеолитовыми и амфиболитовыми фациями. Эта точка зрения находит подтверждение на рис. 90, где верхний предел устойчивости амфибола ограничивается ассоциацией *An* + *Fo*, поле устойчивости которой зависит от состава исходной смеси (в нашем случае *An*<sub>1</sub>*Fo*<sub>1</sub> — в молях). Данный состав соответствует амфиболсодержащей ассоциации, располагающейся между спилитовой и базальтовой или габбровой ассоциацией.

Рис. 91. *P*—*T* диаграмма для серпентинитового состава при использовании периклаза и стекла кремнезема в качестве исходных материалов.

1 — данные Писториуса (Pistorius, 1963); 2 — данные Китахара и др. (Kitahara et al., 1966); 3 — данные Боуэна и Татла (Bowen and Tuttle, 1949); 4 — наши данные



**Серпентиниты.** Очень часто в природе спилиты находятся в ассоциации с серпентинитами, поэтому была сделана попытка изучить область устойчивости серпентинитов и природного антигорита. Предварительные результаты по изучению серпентинитов показаны на рис. 91. Ввиду большой легкости кристаллизации серпентинита из смеси периклаза и кварцевого стекла он продолжает метастабильно образовываться выше кривой устойчивости. Продукты его разложения ( $Fo + Ta$ ) также легко образуются и продолжают метастабильно кристаллизоваться далеко от собственного поля стабильности. Антигорит обладает подобной тенденцией при разложении. Хотя нет больших отклонений от данной кривой, однако необходимо отметить, что обратимого перехода получить не удалось.

Переход перидотитов, лерцолитов, дунитов и подобного типа пород в серпентиниты наиболее вероятно связан с аутометаморфическим эффектом; однако в некоторых случаях имеются структурные и текстурные признаки, которые позволяют утверждать, что серпентиниты могут образовываться при наложенном метаморфизме.

### Эксперименты с кварцем и коэситом

Равновесие между  $Q$  и  $Co$  составляло предмет нескольких экспериментальных исследований. Чрезвычайно малая скорость реакции вынуждала проводить предшествующие эксперименты, воспроизводящие это равновесие, при температурах  $700^\circ C$  и выше (Boyd and England, 1960 a; Kitahara and Kennedy, 1964). Некоторые реакции, однако, сильно ускоряются при наличии сдвиговых напряжений (Bell, 1963). Дэчилл и Рой (Dachille and Roy, 1962), используя сдвиговый пресс, добились снижения температуры синтеза  $Co$  до  $100^\circ C$ . Часть описываемых здесь экспериментов со сдвиговым прессом была направлена на определение равновесия реакции  $Q \rightarrow Co$  при температурах ниже  $700^\circ C$  при подходе с двух сторон. Жирная кривая на рис. 92 проведена экстраполяцией  $P(\kappaбар) = 19,5 + 0,0112 T (^\circ C)$  из точки реверсионного равновесия (A), определенной Бойдом и Инглэндом (Boyd and England, 1960a). Ошибка наших экспериментов  $\pm 5^\circ C$  (измерено) и  $\pm 1 \kappaбар$  (установлено по гистерезису). В пределах этих ошибок наши точки (при  $350, 425$  и  $500^\circ C$ ) согласуются с кривой Бойда и Инглэнда (Boyd and England, 1960a). Позднее Бойд (Boyd, 1964) опубликовал новое уравнение:  $P(\kappaбар) = 21,2 + 0,0122 T (^\circ C)$ , полученное им с учетом 8-процентной поправки на трение в его одноступенчатом аппарате. Наши точки плохо согласуются с пересмотренной кривой.

В настоящей работе были исследованы три проблемы: 1) сравнение равновесия при сдвиговом и статическом напряжениях; 2) сравнение равновесий при применении в качестве исходного материала геля  $SiO_2$  и кристаллического  $SiO_2$ ; 3) синтез  $Co$  при комнатной температуре.

Проблема 1 была рассмотрена, поскольку предполагалось, что при сдвиге к гидростатическому давлению может сместить равновесие или исказить результаты эксперимента. Это оказалось неверным. Результаты эксперимента (рис. 93) показывают, что при применении статического пресса границы реакции растянуты на значительном интервале давлений (это же наблюдали Бойд и Инглэнд, Boyd and England,

1960a), а при применении сдвигового пресса наблюдался довольно узкий гистерезис реакции (до 1 кбар).

Проблема 2 возникла потому, что ранние результаты экспериментов Макдональда (MacDonald, 1956) со статическим прессом (пунктирная линия на рис.92), в которых в качестве исходного материала применялся гель  $\text{SiO}_2$ , не согласуются ни с нашими результатами, ни с экстраполированными данными Бойда и Инглэнда (Boyd and England, 1960a). После нескольких экспериментов со сдвигом и без него стало ясно, что применение геля дает результаты, не воспроизводимые вблизи кривой равновесия.

Проблема 3 была вызвана открытием возрастающего числа природных местонахождений коэсита, возникших, по-видимому, благодаря «ударному метаморфизму» (Walter, 1965) — процессу, который характеризуется высокими давлениями, но не обязательно высокими температурами. Следовательно, было интересно дополнить результаты по равновесию при низких температурах (см. рис. 92) попытками синтеза при комнатной температуре. Выяснилась необходимость применения геля  $\text{SiO}_2$  со сдвиговым прессом при давлении 40 кбар в течение 30 минут. Реальная температура была  $13^\circ\text{C}$  благодаря водяному охлаждению наковален. Рентгеновское и оптическое исследование образца обнаружило присутствие коэсита с кварцем и не прореагировавшего геля. Прореагировало лишь около 5% материала, но этот результат показывает, что для образования коэсита достаточно одного высокого давления.

Из проделанных экспериментов могут быть сделаны выводы относительно равновесия кварц—коэсит и самого сдвигового пресса. Обратимость реакции демонстрирует равновесие, и полученные точки согласуются с экстраполированной кривой Бойда и Инглэнда (Boyd and England, 1960a). Сдвиговый пресс незаменим при проведении рассмотренной реакции при низких температурах, но он создает неоднородное давление, хотя было установлено, что применение сдвигового пресса вместо статического значительно снижает ошибку по давлению (см. гистерезис реакции). Следующее преимущество сдвигового пресса по сравнению со статическим

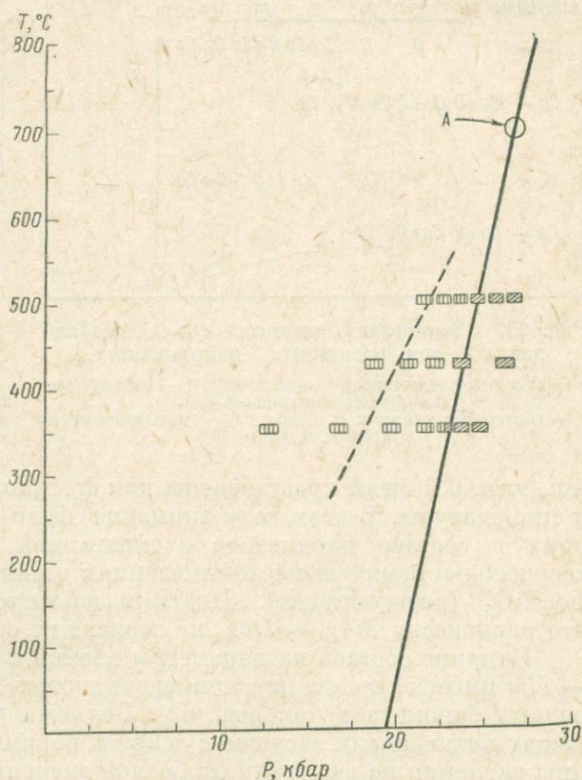


Рис. 92. Кривая равновесия Q—Co

состоит в сильном увеличении скорости реакции, что дает возможность синтезировать коэсит даже при 13° С. Температурный интервал настоящих экспериментов (13—500° С), может по-видимому, объяснить нахождения коэсита в тектитах и продуктах соударения. Например, в исследованных Уолтером (Walter, 1965) тектитах Муонг-Нонг обнаружены коэсит, кварц и аморфный SiO<sub>2</sub> (лешательерит). Эти фазы, в основном те же самые, что наблюдались в наших опытах при 13° С и даже примерно в тех же пропорциях. Это дает основания полагать, что в этих образцах коэсит должен быть образован при давлениях не ниже 19,5 кбар (хотя возможно и гораздо более высокое давление), но высокие температуры не были необходимы.

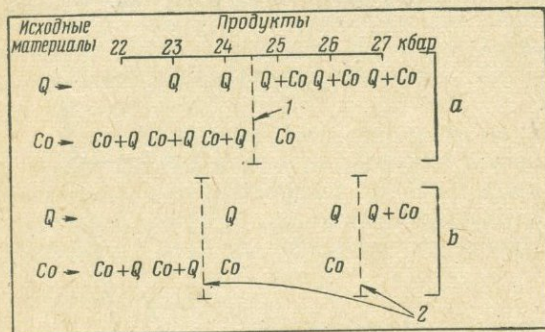


Рис. 93. Гистерезис реакции  $Q-Co$ , наблюдаемый при различных напряжениях.

*a* — сдвиговое напряжение (вращение); *b* — статическое напряжение (нет вращения).  
1 — гистерезис реакции  $\leq 1$  кбар; 2 — гистерезис реакции  $\leq 4$  кбар

(см. вып. 62) были представлены как функции упругости кислорода ( $f_{O_2}$ ) и температуры. В этом году внимание было сфокусировано на изменениях в составе параметров элементарной ячейки в этих двух сериях твердых растворов и на соотношениях стабильности в серии  $FeTi_2O_5-Fe_2TiO_5$  (псевдобрукит). Подтверждено прежнее предположение о том, что равновесия  $Mt_{ss} - Ilm_{ss}$  не зависят от общего давления.

Влияние состава на параметры ячейки в сериях  $Mt - Usp$  и  $Hem - Ilm$  имеет значение для применения этих минералов в качестве кислородных барометров (см. вып. 62). Большая разница в мольных объемах между возможными сосуществующими парами должна приводить к влиянию давления на величину свободной энергии и, следовательно, на упругость кислорода в данной равновесной паре. Параметры ячейки синтезированных прежде стандартных образцов серий  $Mt - Usp$  и  $Ilm - Hem$  представлены на рис. 95 и 96 соответственно; мольные объемы для этих серий приведены на рис. 97. Параметры ячейки были получены из данных рентгеновского диффрактометра с помощью программы Бернхэма (Year Book, 61, p. 132—135).

Рассмотрим влияние изменения давления на составы сосуществующих  $Ilm_{ss}$  и  $Mt_{ss}$  при постоянном валовом составе и температуре (валовый состав остается постоянным, и сосуществующие фазы сохраняют бинарность, если на каждый моль  $Fe_2O_3$ , переходящий из одной фазы в другую, приходится 1 моль  $FeO$  или  $TiO_2$ , переходящий в противоположном направлении). Ассоциация  $Usp_{40}$  (40 мол. %  $Usp$ , 60 мол. %  $Mt$ ) +  $Ilm_{90}$  (90 мол. %  $Ilm$ , 10 мол. %  $Hem$ ) устойчива при 860° С и  $10^{-12,7}$  атм  $f_{O_2}$  (см. вып. 62). Переход 1 моля  $FeO$  или  $TiO_2$  из  $Ilm_{ss}$  в  $Usp_{ss}$  и обратный переход 1 моля  $FeO_2O_3$  вызывает увеличение молярного объема на 0,9 см<sup>3</sup>,

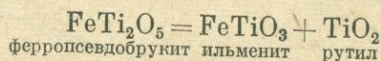
### Железо-титановые окислы

Продолжаются исследования в системе  $FeO-Fe_2O_3-TiO_2$  (рис. 94). Ранее фазовые отношения в серии  $Mt - Usp$  (Year Book, 61, p. 100—106) и серии  $Hem - Ilm$

или 0,022 кал/бар. Таким образом, давление 1000 бар увеличивает долю молярного объема в свободной энергии всего на 22 кал/моль, что незначительно по сравнению с другими составляющими свободной энергии.

Влияние общего давления на  $f_{O_2}$  сосуществующих фаз может быть рассчитано по методу Эугстера и Уонса (Eugster and Wones, 1962). Рассмотрим поведение ассоциации  $Usp_{40} + Ilm_{60}$  при изменениях как валового состава, так и состава каждой фазы. Изотермическое окисление, сопровождаемое увеличением  $f_{O_2}$  на  $10^{0,5}$  атм (до  $10^{-12,2}$  атм) дает ассоциацию  $Usp_{32} + Ilm_{85}$  (см. вып. 62). Изменение мольного объема  $O_2$ , израсходованного в процессе реакции, составляет 3,6 см<sup>3</sup>, или 0,086 кал/бар. Следовательно, изменение свободной энергии при увеличении давления на 1000 бар составит 86 кал/моль, что соответствует изменению  $f_{O_2}$  на  $10^{-0,02}$  атм. Этот эффект настолько незначителен, что им можно пренебречь в большинстве случаев использования магнетит-ильменитового кислородного барометра.

**Серия псевдобрукита.** Следуя обычному употреблению, термин «серия псевдобрукита» применяется к твердым растворам серии  $FeTi_2O_5 - Fe_2TiO_5$  (см. рис. 94), хотя в прямом смысле этот термин должен применяться к фазам с составом, приближающимся к  $Fe_2TiO_5$ . Для удобства и в ущерб изяществу конечный член  $FeTi_2O_5$  (неизвестный как минерал) называется «ферропсевдобрукит». Акимото, Нагата и Кацура (Akimoto, Nagata and Katsura, 1957) показали наличие полной смесимости в этой серии при 1150° С. Однако при более низких температурах в псевдобрукитовом ряду должен образоваться разрыв с образованием в этом месте ассоциации магнетит + рутил, встречающейся в слабо метаморфизованных породах. Эксперименты над конечным членом  $FeTi_2O_5$  обнаружили обратимую реакцию



при  $1140 \pm 10^\circ$  С. Эта реакция объясняет отсутствие псевдобрукита в природных условиях. Гидротермальные эксперименты над промежуточными твердыми растворами серии  $Hem - Ilm$  при 2 кбар и  $f_{O_2}$  магнетит-гематитового буфера показывают, что выше 700° С исходный материал окисляется в основном в псевдобрукит (богатые  $Fe_2TiO_5$  твердые растворы), тогда как при 600° С возникает эквивалентная по составу ассоциация  $Hem_{ss} +$  рутил. При эксперименте продолжительностью 40 дней не удалось добиться разложения по реакции  $Fe_2TiO_5 = Fe_2O_3 + TiO_2$ ; однако эксперименты с промежуточными составами псевдобрукитовой серии

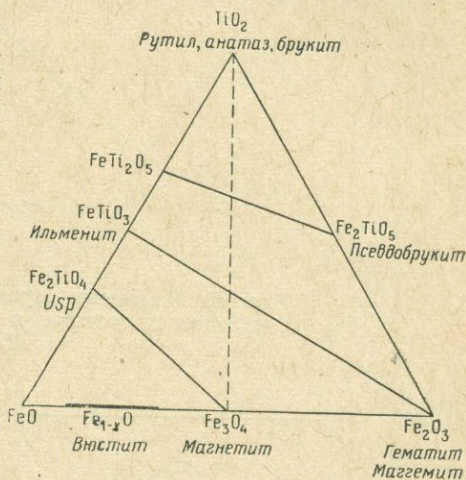


Рис. 94. Составы трех серий твердых растворов в системе  $FeO - Fe_2O_3 - TiO_2$  (в мол. %).

При низких температурах становится стабильной коннода магнетит — рутил (пунктирная линия)

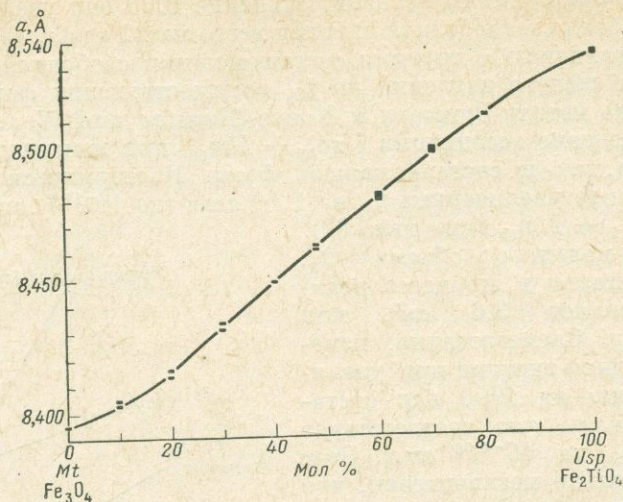


Рис. 95. Изменение параметра  $a$  элементарной ячейки с изменением состава в серии твердых растворов  $Mt-U_{sp}$

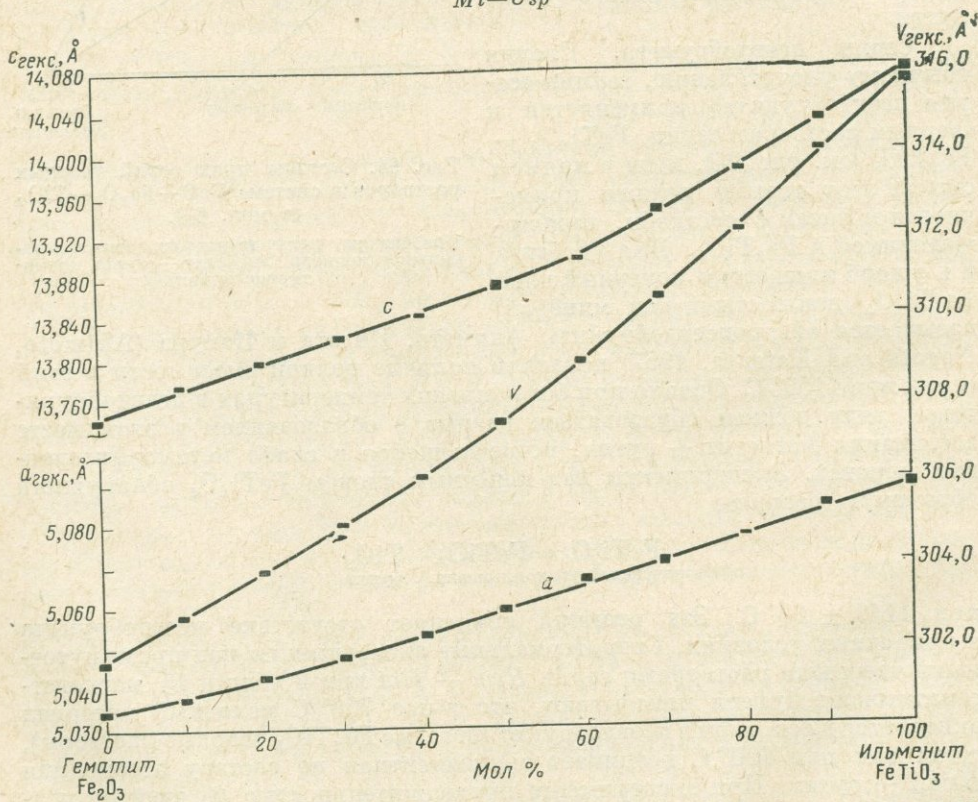


Рис. 96. Изменение параметров ячейки с изменением состава в серии твердых растворов  $Hem-Ilm$  (Year Book, 61, p. 132—135)

подтверждают, что разложение имеет место при температуре около  $600^{\circ}\text{C}$ . Таким образом, твердые растворы псевдобрукитовой серии распадаются на гематит-ильменитовый твердый раствор + рутил; температура рас-

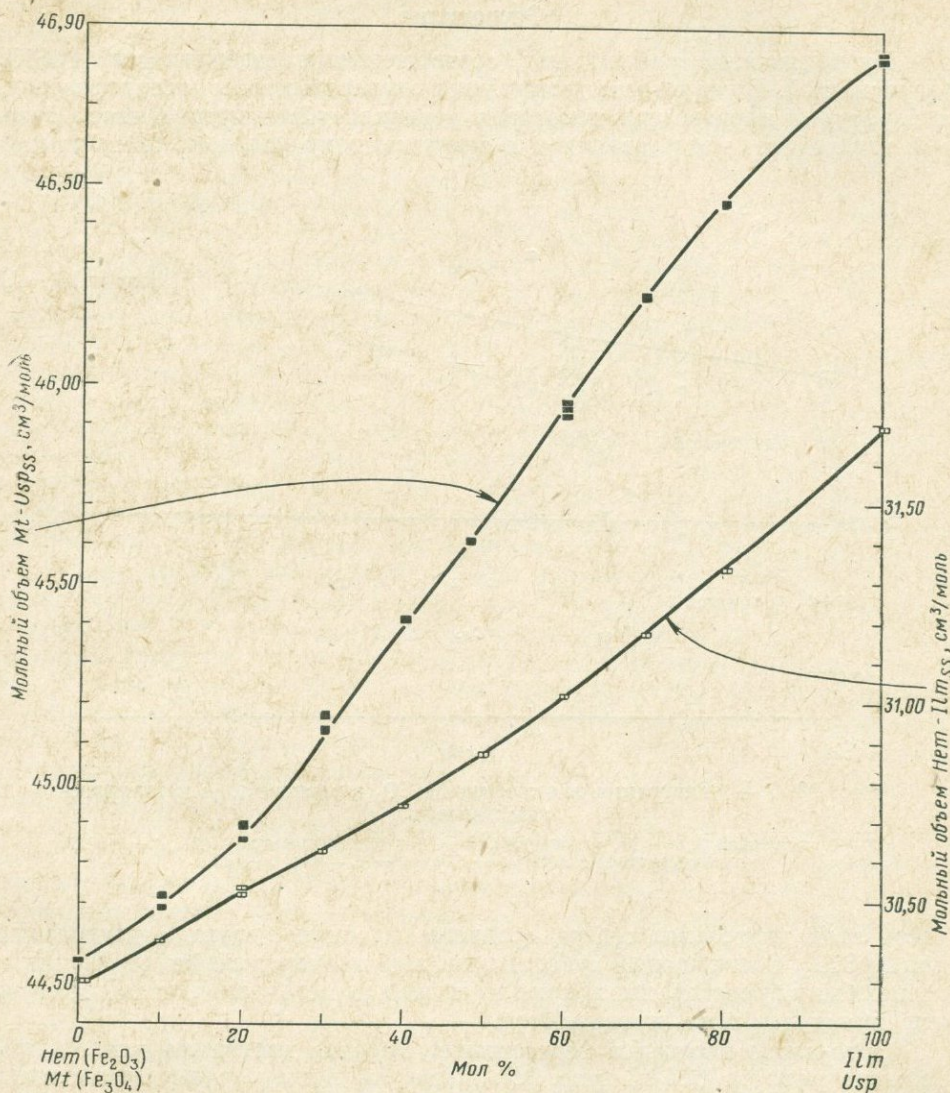


Рис. 97. Изменение молярных объемов серий твердых растворов  $Mt-Usp$  и  $Hem-Ilm$  в зависимости от состава

пада понижается с  $1140^{\circ}\text{C}$  для конечного члена  $\text{FeTiO}_2\text{O}_5$  до примерно  $600^{\circ}\text{C}$  для конечного члена  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$ . Интервал распада для промежуточных составов может пересекать гематит-ильменитовый сольвус, образуя трехфазную ассоциацию  $Hem_{ss} + Ilm_{ss} + \text{рутил}$ ; это еще не подтверждено экспериментально: Ясно, что псевдобрукитовая серия в целом

становится неустойчивой при температурах значительно более высоких, чем те, при которых предполагается существование ассоциации магнетит + рутил (ниже  $400^{\circ}\text{C}$ ).

### Ферросилит

Продолжаются работы над соотношениями стабильности  $\text{FeSiO}_3$  (ферросилита). В результате дальнейших экспериментов с «твердофазовой» аппаратурой произведена некоторая ревизия субсолидусной части фазовой диаграммы, представленной в прошлом году (см. вып. 62); большая

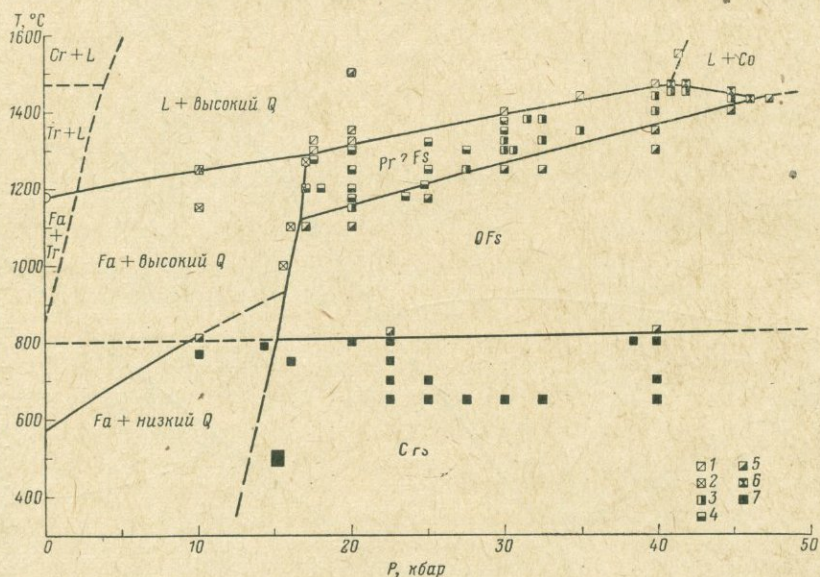


Рис. 98.  $P$ — $T$  диаграмма для состава  $\text{FeSiO}_3$  в равновесии с металлическим железом.

1 —  $L + \text{высокий } Q$ ; 2 —  $Fa + \text{высокий } Q$ ; 3 —  $Pr?Fs$  закаливается в  $CFs$ ; 4 —  $Pr?Fs$  закаливается в  $Fs\text{III}$ ; 5 —  $OFs$ ; 6 —  $L + Co$ ; 7 —  $CFs$ .

часть этой диаграммы теперь сравнима в общих чертах с диаграммой для  $\text{MgSiO}_3$ . Соотношения субсолидуса для промежуточных  $\text{Fe-Mg}$  пироксенов были предсказаны, исходя из данных по конечным членам, и теперь эти предположения проверяются.

**Орто-клино переход в ферросилите.** Фазовая диаграмма для  $Fs$  продолжена вниз до  $625^{\circ}\text{C}$  (рис. 98). Недавние исследования соотношений стабильности полиморф энстатита (Sclar, Carrison and Schwartz, 1964, см. также рис. 121) привели к предположению о том, что фазовая диаграмма  $\text{FeSiO}_3$  при низких температурах должна содержать поле устойчивости  $CFs$ ; при более высоких температурах — поле  $OFs$ ; и при еще более высоких температурах, но ниже солидуса — поле  $PrFs$ ; последнее совпадает с полями  $Fs\text{III}$  и  $CFs$ . Если допустима аналогия с  $En$ , то  $Fs\text{III}$  и  $CFs$ , полученные в высокотемпературных экспериментах при 17—45 кбар, должны возникать из незакаливаемой фазы, называемой здесь « $Pr?Fs$ ».

Предсказанное низкотемпературное поле устойчивости  $CFs$  было подтверждено экспериментально. Обратимая фазовая граница между  $OFs$  и  $CFs$  между 20 и 40 кбар лежит около  $800^\circ C$  (см. рис. 98). Метастабильная часть этой границы также была обратимо воспроизведена при 10 кбар в поле устойчивости  $Fa + Q$ ; метастабильное продолжение пересекает нулевое давление около  $800^\circ C$ . Отличительной чертой этой кривой является ее действительная независимость от давления, подтверждающая, что зависимость мольных объемов и сжимаемости от давления идентичны для  $OFs$  и  $CFs$ . Мольные объемы этих двух полиморфов при комнатных температуре и давлении по существу одинаковы.

Обнаружение низкотемпературного поля устойчивости  $CFs$  укрепляет гипотезу о том, что область на рис. 98 между полем  $OFs$  и солидусом является полем незакаляющегося нового полиморфа, предварительно  $Pr^?Fs$ . Прямое его обнаружение, по-видимому, отложится до того времени, когда развивающаяся техника рентгеновских исследований сможет работать при соответствующих температурах и давлениях. Некоторые косвенные свидетельства, однако, поддерживают эту гипотезу. Ни у линии солидуса, ни у границы с  $OFs$  между  $FsIII$  и  $OFs$  нет заметного изменения угла наклона; это согласуется с представлением, что это поле является однофазным. Далее, опыты с  $Pi$  ( $Fe_{0.4}Mg_{0.6}SiO_3$ ) обнаруживают такое поле, продукты закалки которого являются всегда полисинтетически сдвойникованными клинопироксенами, определенно указывающими на инверсию из другого полиморфа. Синтетический  $PEn$  обычно переходит в  $CEn$  при закалке, так что естественно предположить, что  $CFs$  и  $FsIII$  также могут образовываться как продукты закалки  $Pr^?Fs$ . Поскольку переход  $Pr^?$  в орто осуществляется медленно (1–20 часов), предполагается, что при закалке прото?-полиморф остается метастабильно в поле  $OFs$ . Переход прото? в клино, однако, происходит быстро, когда пересекается кривая орто-клино или, возможно, метастабильная кривая прото?-клино. Для выяснения этих возможностей планируются эксперименты с применением дифференциального термического анализа при высоком давлении.

Для  $FsIII$  не было найдено поля стабильности. Температурная закалка в аппаратуре, применяемой в этих экспериментах, неизбежно сопровождается падением давления, и предполагается, что  $FsIII$  может образоваться метастабильно во время закалки, когда исследуемый состав попадает в поле  $Fa + Q$  до того, как произойдет переход в  $CFs$ .

**Промежуточные железо-магнезиальные пироксены.** Подтвердилось предсказанное для клиногиперстена ( $Fe$ - $Mg$  пироксена) низкотемпературное поле устойчивости.  $OPx$  состава  $Fe_{0.4}Mg_{0.6}SiO_3$  переходит, по крайней мере частично, в  $CPx$  при 20 кбар и при температурах  $900^\circ C$  и ниже. Экстраполяция этих данных в более низкие давления показывает возможность существования орторомбического (гиперстенового) поля над и моноклинного (клиногиперстенового) поля под интервалом перехода, лежащим между 600 и  $900^\circ C$ .

Таким образом, природные бедные кальцием пироксены, которые кристаллизуются ниже этого температурного интервала, например пироксены в некоторых чарнокитах и метаморфизованных перидотитах и пироксенитах, должны быть клиногиперстенами (на основании этих экспериментальных результатов). Достоверные сведения о клиногиперстенах в таких породах, однако, редки. Возможны следующие объяснения этому

очевидному противоречию между экспериментальными данными и сведениями о природных породах: 1) экстраполяция в более низкие давления данных, полученных при 20 кбар, недопустима; 2) небольшие количества Са или других компонентов могут радикально влиять на поля устойчивости полиморфов; 3) распространение клиногиперстена может быть более широким, чем обыкновенно полагают.

**Устойчивость  $Fe_{0,95}Mn_{0,05}SiO_3$ .** Боуэн (Bowen, 1935) полагал, что клиноферросилиты, описанные им из пустот в некоторых обсидианах, могли оказаться стабильными благодаря присутствию таких компонентов, как  $MnSiO_3$ . Недавно Боун (Bowen, 1965) опубликовал микроанализы клиноферросилита из Найвашанских обсидианов, имеющего состав  $Fe_{0,95}Mn_{0,05}SiO_3$ . Пироксен такого состава, легко синтезированный при 25 кбар и 1300° С, разлагался на  $Ol + Tr$  в вакууме при 1140° С и на  $Ol + Q$  при 600 и 800° С и 2 кбар общего давления (в основном,  $P_{H_2O}$ ) и  $f_{O_2}$  фаялит-магнетит-кварцевого буфера. Таким образом, марганцовистые ферросилиты, если вообще устойчивы, то только при низких температурах и атмосферном давлении.

**Химический анализ синтетического  $Fs$ .** Выполненный С. О. Ингамеллом микрохимический анализ навески  $OFs$ , синтезированного для применения в качестве стандарта для микроанализатора, подтвердил предположение, что  $Fs$ , синтезированный в железном контейнере при высоких давлениях и температурах, имеет состав  $FeSiO_3$ . Оптически этот образец на 98—99% состоял из чистого пироксена, а видимые включения состояли из металлического железа и кварца. Это железо, по-видимому, виновно в несколько завышенном количестве  $FeO$  (табл. 5).

Таблица 5

Анализ  $Fs$ , синтезированного при 25 кбар и 1250° С в течение нескольких часов в железной капсуле

Оксиды	Синтетический $Fs$	Теоретический состав $FeSiO_3$
$SiO_2$	45,10	45,54
$TiO_2$	0,00	—
$FeO$ *	54,72	54,46
$MnO$	0,00	—
$MgO$	0,12	—
$CaO$	0,02	—
Сумма . . .	99,96	100,00

\* Общее железо в виде  $FeO$ ; включает некоторое количество металлического железа. Качественные испытания показывают незначительное количество  $CO_2$ .

### Петрологическое строение верхней мантии

Растущее количество геофизических и петрологических данных показывает, что преобладающим типом пород в верхней мантии являются глиноземистые перидотиты. Большинство экспериментальных работ при высоких давлениях в этом году было направлено на углубление нашего понимания минеральных равновесий в таких перидотитах и характера их плавления. Эти эксперименты показывают, что перидотит, состав

которого приближается к смеси 1 часть базальта и 3 части дунита, может кристаллизоваться в трех фациях. Этими фациями, устойчивыми при различных  $P-T$  условиях, являются шпинелевый перидотит, гранатовый перидотит и перидотит, в котором  $Al_2O_3$  полностью растворен в пироксене. Геотермальные градиенты океанических регионов и континентальных щитов, по-видимому, свидетельствуют, что фация шпинелевых перидотитов должна существовать под океанами до глубин около 60 км, но она должна отсутствовать или быть очень тонкой под щитами. Эта умозрительная картина находится в соответствии с реальным распределением шпинелевых и гранатовых перидотитов, изливающихся из мантии в кору. Увеличение давления вызывает переход растворенного в пироксене глинозема в гранат. Выяснение фазовых отношений пироксен — гранат позволило количественно интерпретировать сейсмический разрыв в верхней мантии между 150 и 200 км. Эти фазовые отношения также объясняют низкое содержание  $Al_2O_3$  в энстатитах из ультраосновных включений в кимберлитах. Изучение характера плавления в системе  $Di - Fo - Py$  показывает, что низкоплавкая фракция в этой сложной системе «синтетического перидотита» будет бедна форстеритом и приблизится по составу к базальту.

Синтезы пироксена ( $Fs$ ) и изучение стабильности и характера плавления  $Jd$  обнаруживают новые свидетельства изменений в силикатных системах, связанных с высоким литостатическим давлением. Ферросилит ( $FeSiO_3$ ) многие годы не поддавался синтезу, но его поле устойчивости было обнаружено при высоком давлении. Сложный полиморфизм, связанный с этой фазой, ставит серьезные проблемы перед кристаллографами.

Дальнейшее изучение кальцит-арагонитового равновесия привело к обнаружению незакаливаемых фазовых изменений, которые, кажется, объясняют присутствие кальцита, а не арагонита, в породах высоких ступеней метаморфизма.

Новые экспериментальные данные по гранат-пироксеновому равновесию делают возможным интерпретировать некоторые особенности распределения сейсмических скоростей в верхней мантии. Чтобы применять экспериментальные данные количественно, необходимо принять для мантии определенный химический состав. По-видимому, можно утверждать, что химический состав первичной недифференцированной верхней мантии должен быть таким, который при зонной плавке может производить базальтовую магму, оставляя позади тугоплавкий дунит или перидотит. Таким образом, первичный состав верхней мантии должен лежать между таковыми базальта и перидотита. Химическая и петрологическая модель верхней мантии, основанная на этом постулате, была развита Рингвудом (Ringwood, 1962a, б), Грином и Рингвудом (Green, Ringwood, 1963) и Кларком и Рингвудом (Clark, Ringwood, 1964). В этой модели первичный недифференцированный состав верхней мантии принят равным приблизительно 1 части базальта на 3 части дунита или перидотита. Этот первичный материал назван пиролитом. Модальный состав пиролита приведен в табл. 6, графа 1. В табл. 6 также приведены анализы четырех природных ультраосновных пород, близких по составу к пиролиту. Эти породы (графы 2 и 3) сложены минеральной ассоциацией  $Ol +$  глиноземистый  $OPx +$  глиноземистый  $Di + Sp$  и могут быть названы пироксеновым пиролитом. Породы в графах 4 и 5 сложены ассоциацией  $Ol + En + Di$  (оба пироксена бедны  $Al_2O_3$ ) + пироповый  $Gt$  и могут быть

отнесены к гранатовым пиrolитам. Данные табл. 6 демонстрируют способность пород, приближающихся по составу к пиrolитам, кристаллизоваться в различных минеральных ассоциациях, имеющих характерные физические свойства. Если породы, приближающиеся к этому составу, широко распространены в мантии, ясно, что должна существовать зональность, контролируемая  $P-T$  полями устойчивости этих ассоциаций, и что эта зональность будет иметь большое влияние на распределение сейсмических скоростей и плотностей в верхней мантии.

Таблица 6

Химические анализы и минеральные ассоциации пород, близких по составу к пиrolиту

Окислы	Пиrolит		Пироксеновый пиrolит		Гранатовый пиrolит	
	1	2	3	4	5	
SiO <sub>2</sub>	43,06	44,69	44,77	45,58	43,22	
MgO	39,32	39,80	39,22	42,60	39,69	
FeO	6,66	7,54	—	6,41	—	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,66	0,09	—	0,27	—	
(общ. Fe как FeO)	(8,15)	(7,63)	8,21	(6,65)	9,52	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,99	3,19	4,16	2,41	3,51	
CaO	2,65	2,97	2,42	2,10	3,25	
Na <sub>2</sub> O	0,61	0,18	0,22	0,24	0,45	
K <sub>2</sub> O	0,22	0,02	0,05	—	—	
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,42	0,45	0,40	0,09	Сл.	
NiO	0,39	0,26	0,24	Н. о.	Сл.	
CaO	0,02	Н. о.	Н. о.	Н. о.	—	
TiO <sub>2</sub>	0,58	0,08	0,19	0,15	—	
MnO	0,13	0,14	0,11	0,12	0,23	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,08	0,04	0,01	0,03	0,13	
H <sub>2</sub> O	0,21	0,43	—	—	—	
CO <sub>2</sub>	—	0,17	—	—	—	
Сумма . . .	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	

Примечание. Анализы 3, 4, 5 пересчитаны на сухую навеску.

Концентрация и распределение трехвалентных элементов (особенно алюминия) в пироксеновом пиrolите сильно влияет на его поле устойчивости в отношении гранатового пиrolита. В породах, близких к пироксеновым пиrolитам, Al<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup> и Fe<sup>3+</sup> распределены между энстатитом, диопсидовым клинопироксеном и шпинелью. Результаты, описанные в этой статье, а также неопубликованные данные Макгрегора показывают, что приблизительно выше 1000° С шпинель неустойчива в породах пиrolитового состава благодаря растворимости Al<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup> и Fe<sup>3+</sup> в пироксенах.

В экспериментах, описанных в этой статье, изучалась главным образом растворимость пиропового граната в ортопироксене в зависимости от температуры и давления. Чтобы обсуждать поля устойчивости в мантии, необходима также некоторая информация о соответствующей растворимости пиропового граната в диопсидовом клинопироксене. Изучая

минералы, выделенные из включений гранатового перидотита в кимберлитах, Макгрегор и Рингвуд обнаружили, что растворимость граната в клинопироксене несколько выше, чем в ортопироксене при тех же температурах и давлениях. Это положение подтверждается сравнением анализов сосуществующих ортопироксена и клинопироксена из кимберлитов и базальтовых включений по молекулярным процентам  $R_2O_3$

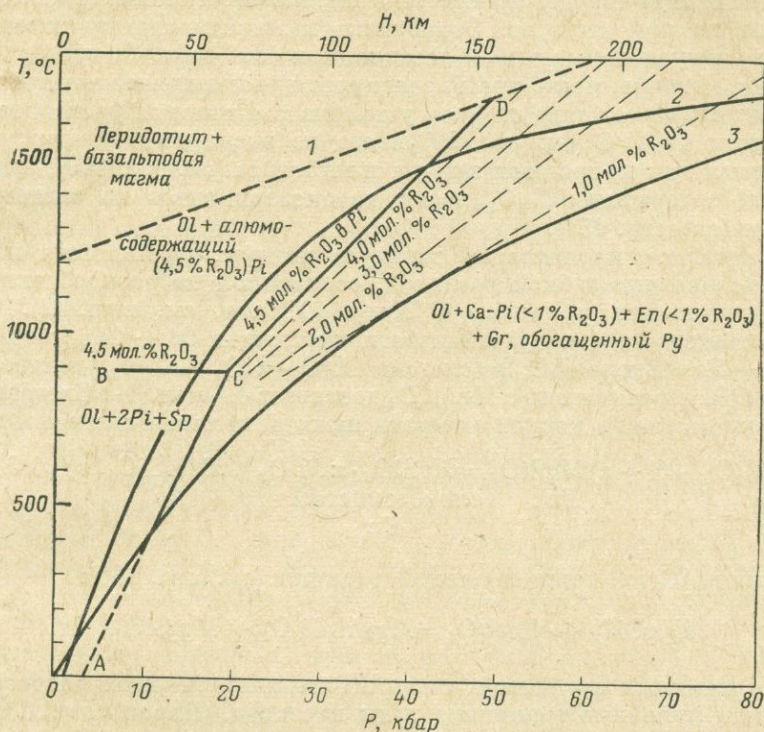


Рис. 99. Устойчивость минералов в ультраосновных породах близкого к пиролиту состава и их соотношения с возможными геозотермами океанических областей и докембрийских щитов.

1 — пиролитовый солидус; 2 — геозотерма океанических областей; 3 — геозотерма докембрийских щитов

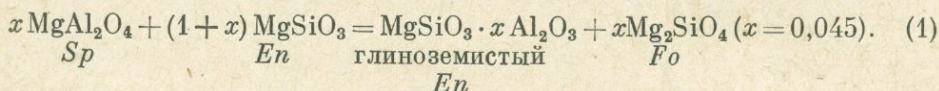
( $Al_2O_3 + Fe_2O_3 + Cr_2O_3$ ) после вычитания количества  $R_2O_3$ , связанного с  $Na_2O$  в анализах пироксенов типа  $NaRSi_2O_6$ . После сравнения обычно обнаруживается, что природные диопсидовые клинопироксены содержат несколько больший молекулярный процент  $R_2O_3$ , чем сосуществующий энстатит, что соответствует более высокому содержанию расчетного граната.

На рис. 99 на основании полученных данных предварительно очерчены поля устойчивости минералов ультраосновных пород, приближающихся к составу пиролита. Вследствие недостатка данных по растворимости пиропового граната в клинопироксене принято, что его растворимость такая же, как и пироп в ортопироксене при тех же  $P-T$  условиях. Как уже упоминалось выше, это не строго справедливо. Тем не менее

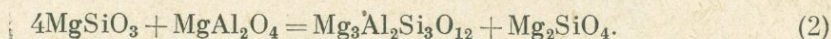
погрешность, вызванная этим допущением, по-видимому, невелика. Эффект более высокой растворимости граната в клинопироксене выразится в смещении поля устойчивости граната на рис. 99 в сторону несколько более высоких давлений.

В этой модели за максимальное среднее содержание  $R_2O_3$  в пироксене взято 4,5 мол.%, соответствующие условиям, когда весь  $R_2O_3$  породы находится в виде твердого раствора в пироксене, а шпинель как стабильная фаза не присутствует. Это близко к максимальному содержанию, наблюдавшемуся в природных ассоциациях (см. табл. 6, графы 2, 3, 5). Глинозем, конечно, резко преобладает среди рассматриваемых трехвалентных окислов. Положение предела устойчивости твердых растворов пироксена около  $1500^\circ C$  (см. рис. 99) взято из экспериментальных данных, полученных для природных пироба и энстатита (см. стр. 159), а наклоны изолиний содержания  $R_2O_3$  взяты из экспериментов по синтетическим системам (см. стр. 151).

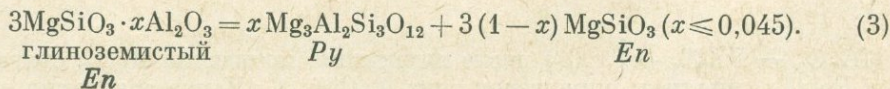
Положение пиролитового солидуса на рис. 99 является немногим более чем правдоподобной догадкой, основанной на разнообразных данных, включающих и данные О'Хара (О'Нага, см. вып. 62). Область АСВ соответствует полю устойчивости ассоциации  $Ol + 2Pi$  (с 4,5 мол. %  $Al_2O_3$ ) +  $Sp$ . Вдоль ВС, в системе  $MgO-SiO_2-Al_2O_3$ , растворимость  $Al_2O_3$  в  $OPx$  в равновесии с  $MgAl_2O_4$  достигает 4,5 мол.%. Следовательно,  $Sp$  должна в конце концов исчезать на этой границе согласно реакции:



Линия АС является границей реакции (см. стр. 190):



В более сложных природных системах влияние твердых растворов раздвинет эти линейные границы в зоны перехода. Вправо от АС фазы состоят из пиропового граната и пироксена, содержащего переменные количества глинозема плюс немного  $Cr^3$  и  $Fe^3$ . Так как давление увеличивается при постоянной температуре, глиноземистые пироксены продолжают разлагаться на гранат и менее глиноземистые пироксены согласно равновесию:



Выше границы ВС шпинель исчезает и вдоль границы CD с увеличением давления гранат образуется главным образом за счет разложения глиноземистого пироксена по реакции 3. Наклон линий, определяющей первое появление граната, изменяется около ВС, так как в этом месте меняется реакция образования граната (2 или 3).

Тонкие пунктирные линии, справа от CD, определяют содержание глинозема в ортопироксене в равновесии с гранатом. Видно, что поле образования  $Gr$  из глиноземистых  $Pi$  непрерывно расширяется с увеличением давления.

**Сейсмические скорости в верхней мантии.** Во многих частях света сейсмологи наблюдали излом на кривой путь — время для Р-волн достигающий порядка  $14^\circ$ . Этот излом был хорошо заметен под восточной частью Соединенных Штатов и Западной Европой (Lehmann, 1959, 1962), но не был обнаружен под Канадским докембрийским щитом (Brune and Dogman, 1963). Лееманн высказала мысль, что этот излом может быть вызван резким увеличением скорости Р-волн с 8,12 до 8,35 км/сек, происходящим на глубине 220 км. Она обнаружила и соответствующий разрыв в прохождении S-волн (Lehmann, 1961). Хотя и существует большая неопределенность в профиле скорость — глубина, полученному по времени прохождения продольных волн в этом интервале, общая справедливость модели Лееманн была поддержана исследованиями поперечных волн (Takeuchi, Saito, Kobayishi, 1962). Более поздние исследования структуры субокеанической мантии при помощи поперечных волн (Anderson, 1964а, б), дали результаты, в основном совпадающие с данными Лееманн. Андерсон нашел, что увеличение скорости примерно на 3% происходит в интервале 150—200 км. Ниже 200 км градиент скорости уменьшался, оставаясь низким вплоть до 400 км.

Легко можно показать, что 3-процентное увеличение сейсмической скорости между 150 и 200 км не может быть вызвано обычным сжатием минералов под давлением. Это подтверждается и работой Бёрча (Birch, 1952). Действительно, возможность увеличения за счет простого сжатия не превышает 1%. Отсюда следует, что мантия неоднородна в этом интервале глубин и увеличение сейсмической скорости вызвано изменением или фазового, или химического состава.

Кларк и Рингвуд (Clark and Ringwood, 1964) предположили, что увеличение скорости может быть вызвано переходом пироксенового пиролита в гранатовый пиролит. Сейчас возможно проверить эту идею.

Скорости сейсмических Р-волн для пироксенового и гранатового пиролита оценены исходя из имеющихся данных по упругим константам и плотностям минералов и измеренных сейсмических скоростей в породах и минералах (Birch, Schairer and Spicer, 1942; Birch, 1960, 1961; Verma, 1960). Эта скорость для пироксенового пиролита равна 8,30 км/сек и для гранатового — 8,53 км/сек (в НТП). Плотности этих ассоциаций равны соответственно 3,31 и 3,37 г/см<sup>3</sup>. Исходя из соотношения Бёрча (Birch, 1961) между скоростью и плотностью (решение 4), скорости оказываются равными 8,41 и 8,60 км/сек. Сейсмическая скорость в гранатовом пиролите, таким образом, примерно на 2,5% выше, чем в пироксеновом пиролите. Это почти точно соответствует величине, вычисленной Лееманн и Андерсоном (абсолютные скорости нельзя точно сравнивать, поскольку расчеты и наблюдения относятся к различным температурам и давлениям; однако на разницу скоростей в двух ассоциациях это влияет незначительно).

На рис. 99 приведена гипотетическая геотерма для субокеанической мантии. Она проходит несколько выше, чем предложенная Кларком и Рингвудом (Clark and Ringwood, 1964), и соответствует более низкой проницаемости в верхней мантии, чем было принято этими авторами. Вдоль этой геотермы пиролит устойчив до глубины приблизительно 135 км. На этой глубине появляется гранат, и начинается поле устойчивости гранатового пиролита. По мере возрастания давления образуется все большее количество граната, и переход полностью завершается к 220 км. Большая часть скачка сейсмической скорости приходится на

первую половину зоны перехода. Интервал глубины, в пределах которого увеличение скорости располагается вдоль выбранной геотермы, хорошо согласуется с возможными пределами сейсмических соотношений глубина — скорость (Anderson, 1964b). Степень соответствия между сейсмической и петрологической моделями верхней мантии является наиболее обнадеживающей.

На рис. 99 проведена вторая геотерма, представляющая области докембрийских щитов. Она проходит значительно ниже океанической геотермы вследствие низкого теплового потока и значительной концентрации радиоактивных составляющих в верхней части областей щитов (Clark and Ringwood, 1964). Предложенная геотерма проходит несколько выше, чем в модели этих авторов, в соответствии с более низкой проницаемостью, принятой в нашей океанической модели. Видно, что эта геотерма не имеет резкого перехода от пироксенового к гранатовому пиролилу и ниже раздела М расположена почти исключительно в поле гранатового пиролила. Таким образом, скачкообразное увеличение скорости исключается. Детальные сейсмические исследования (Brune and Dorman, 1963) на Канадском щите показывают, что увеличение скорости, установленное Лееманн и Андерсоном для обычных континентальных и океанических районов соответственно, не происходит.

**Плавление пиролила.** В соответствии с моделью, изображенной на рис. 99, фазами, устойчивыми ниже солидуса до глубин 150 км, являются оливин и глиноземистый пироксен. Следовательно, можно ожидать, что равновесия, включающие эти минералы, будут контролировать образование магм в мантии путем прямого фракционного плавления пиролила. Важная роль глиноземистых ортопироксенов в петрогенезисе базальта была недавно подчеркнута Грином и Рингвудом (Green and Ringwood, 1964). Для пород, приближающихся по составу к пиролилу, не представляется вероятным, что равновесия, включающие гранат, будут играть важную роль в генезисе магм путем прямого фракционного плавления на глубинах, меньших чем 150 км.

### Ультраосновные породы

Экспериментальные данные по отношениям гранат — пироксен — шпинель позволяют более глубоко проникнуть в вопросы происхождения равностей ультраосновных пород и их соотношения в верхней мантии. При сопоставлении геохимических данных с оценкой геотермального градиента в континентальных и океанических областях выявляются некоторые закономерности.

Реакция  $4En + Sp = Py + Fo$  (рис. 100) делит ультраосновные породы на две обширные группы: шпинельсодержащий тип относительно низкого давления и гранатосодержащий тип высокого давления. Основываясь на природном распределении этих типов, можно сказать, что они, за некоторыми исключениями, не встречаются совместно. Шпинелевые перидотиты встречаются большими массами в осевых частях тектонических поясов. В более ограниченном масштабе они встречаются так же как участки основных расслоенных интрузивов и в виде включений в щелочных и мелилитовых базальтах. Включения шпинелевых перидотитов обнаруживаются в базальтах, излившихся как в континентальной, так и в океанической обстановке. Гранатовые перидотиты также образуют большие массы в некоторых районах высокой ступени метаморфизма,

таких, как европейские каледонские и герцинские горные сооружения. Среди полевых исследователей нет единого мнения о том, отражают ли минеральные ассоциации таких гранатовых перидотитов условия местного метаморфизма, или же эти перидотиты были интродуцированы в кору из мантии и их минералы, таким образом, отражают условия, существующие в глубине мантии (напр., O'Hara and Mercy, 1963; Schmitt, 1964). Гранатовые перидотиты встречаются также включений в кимберлитах, где они ассоциируют с алмазом.

Если верхняя мантия сложена в основном перидотитами, то ниже разрыва М должен быть слой шпинелевых перидотитов, а на еще больших глубинах — гранатовые перидотиты. Мощность слоя шпинелевых перидотитов зависит от геотермального градиента и мощности коры. Данные рис. 100 и 101 показывают, что слой шпинелевых перидотитов под континентальными щитами будет иметь мощность лишь несколько километров или даже может отсутствовать совсем. Это положение находится в соответствии с природой включений в кимберлитах. В процессе внедрения из мантии в кору кимберлиты выносят обломки пород коры и мантии, через которые они проходят. Среди этих обломков широко представлены разновидности пород коры и гранатовые перидотиты, но шпинелевые перидотиты крайне редки.

Под океанами мощность слоя шпинелевых перидотитов может увеличиваться до 50 км (см. рис. 101). В тектонически активных континентальных зонах, где геотермальный градиент круче, чем в областях стабильных щитов, мощность шпинелевых перидотитов также должна быть значительной. Эти экспериментальные и геофизические данные находятся, таким образом, в соответствии с природным распределением шпинелевых перидотитов. Как отмечалось выше, одним из основных видов нахождения шпинелевых перидотитов являются относительно большие массы, интродуцированные в осях геосинклинальных поясов. Альпинотипные перидотиты могут, следовательно, рассматриваться как твердые интрузии из самой верхней части мантии. Включения шпинелевых перидотитов в базальтах могут быть обломками, отделенными от первичных пород мантии или

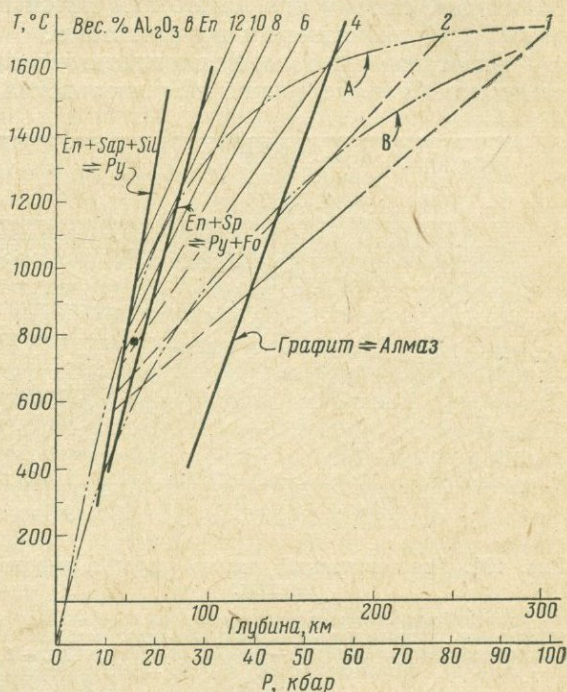


Рис. 100. Данные по фазовым равновесиям в сочетании с геоизотермами для океанических районов (А) и докембрийских щитов (В).

Геоизотермы проведены по Рингвуду; граница устойчивости по Бойду и Ингленду (Year Book, 61, p. 110); кривая реакция  $4En + Sp = Py + Fo$  — по Макгрегору; кривая алмаз — графит (Bundy, Bovenkerk, Strong, Wentorf, 1961)

прямо из слоя шпинелевых перидотитов, или образовались вследствие инверсии гранатосодержащего материала во время транспортировки вверх. С другой стороны, они могут быть породами, образованными при собирательной кристаллизации из базальтовой магмы в самых верхних частях мантии, и были затем вынесены и заключены в лавы более поздних излияний. В любом случае значительная мощность фации шпинелевых перидотитов под океанами и тектонически активными зонами на континентах объясняет, почему эти включения почти всегда представлены шпинелевыми, а не гранатовыми перидотитами.

Залегание шпинелевых перидотитов в виде слоев в больших интрузиях таких как Стиллвуотерский и Бушвелдский комплексы, также находится

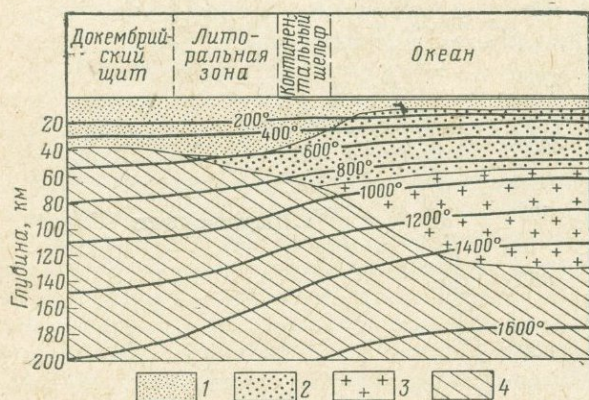


Рис. 101. Гипотетический разрез коры и верхней мантии.

1 — континентальная и океаническая кора; 2—4 — фазовые ассоциации, устойчивые на разных глубинах верхней мантии пиролитового состава; (2 —  $Fo + Pi$ , обедненный  $Al$ , +  $Sp$ ; 3 —  $Fo + Pi$ , обогащенный  $Al$ ; 4 —  $Fo + Pi$ , обедненный  $Al$ , +  $Gr$ )

морфизма гранатовые перидотиты становятся устойчивыми и в нижней части коры. Гранатовые перидотиты, подобно таковым в Норвегии, могли, таким образом, образоваться из интрузии, внедрившейся из мантии, или при метаморфизме перидотитов, образовавшихся каким-либо иным путем. Как показано ниже, содержание  $Al_2O_3$  в пироксене этих пород может явиться ключом к познанию их происхождения.

Экспериментальные данные по растворимости  $Al_2O_3$  в энстатите, кристаллизовавшемся в равновесии с пиропом, показаны на рис. 100 в виде серии изолиний. Эти изолинии отстроены для чистой системы  $MgSiO_3 - Mg_3Al_2Si_2O_{12}$ . Природные энстатиты и богатые пиропом гранаты содержат небольшие количества трехвалентного железа и хрома, которые замещают алюминий в гранатовой и пироповой структурах. Экспериментальные данные, полученные на смесях природных энстатита и пироба (см. стр. 159), находятся в сравнительно хорошем соответствии с данными, полученными на синтетической системе. Если сравнение синтетических и природных систем проводится на основе весового процента  $Al_2O_3$ , то совпадение полное; если это делается на основе мольного процента  $Al_2O_3 + Fe_2O_3 + Cr_2O_3$ , то имеется небольшое различие.

в соответствии с экспериментальными данными. Эти породы кристаллизовались на относительно небольших глубинах в коре. Некоторые из них обнаруживают реакционные отношения между оливином и жидкостью. Бойд, Инглэнд и Дэвис (Boyd, England and Davis, 1964) показали, что давления всего в 2,3 кбар достаточно для исчезновения инконгруэнтности плавления энстатита, и эти породы, таким образом, хорошо кристаллизуются в поле шпинелевых перидотитов.

Возможно, что в условиях особенно интенсивного регионального мета-

Определенного объяснения этому различию нет, но ясно, что не будет большой погрешности, если природные энстатиты, бедные  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , рассматривать в свете экспериментальных данных для синтетических систем на базе весового процента  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

В последнее время проведено большое число детальных петрографических и химических исследований минералов из включений в кимберлитах (O'Hara and Mercy, 1963; Nixon, von Knorring and Rooke, 1963). Оказалось, что энстатиты из этих пород содержат неизменно низкие количества  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (большинство анализов показывает от 1 до 2%). Эта область содержания хорошо соответствует экспериментальным данным. Пересечение алмаз-графитовой кривой с семейством изолиний содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (см. рис. 100) показывает, что энстатиты, которые кристаллизовались с алмазом и пиропом, не могут содержать более 4%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при любых температурных условиях, возможных в мантии. Поскольку кимберлиты распространены в большинстве областей докембрийских щитов, то их геотермы могут быть приняты для характеристики кимберлитов. Эти геотермы (см. рис. 100) попадают между изолиниями 1 и 2% в широком интервале глубин в поле устойчивости алмаза. Очевидно, — это зона, из которой вышли первичные минералы кимберлитов.

Эти данные показывают, что первичные минералы кимберлитов образовались в интервале  $1000\text{--}1300^\circ\text{C}$ . Дэвис (см. вып. 62) показал, что растворимость  $\text{MgSiO}_3$  в диопсиде при 30 кбар примерно такая же, как и при атмосферном давлении (Boyd and Shairer, 1964). В принципе возможно применить эту кривую растворимости в качестве независимого от давления геотермометра. Твердый раствор  $\text{MgSiO}_3$  в большинстве диопсидовых пироксенов из кимберлитов показывает довольно низкие температуры —  $900\text{--}1000^\circ\text{C}$ . Есть несколько анализов, попадающих выше  $1000^\circ\text{C}$ , а один недосыщенный кальцием хромдиопсид (Nixon, von Knorring and Rooke, 1963, p. 1113, анализ E3) дает температуру  $1300^\circ\text{C}$ , которая больше соответствует ожидаемому интервалу. За этими основными исключениями, однако, температуры, определяемые по диопсидовым пироксенам, представляются весьма низкими.

Тот факт, что подавляющее большинство диопсидовых пироксенов из грубозернистых плутонических и ультраосновных пород имеет составы, указывающие на температуры в интервале  $900\text{--}1000^\circ\text{C}$ , является интересным и, возможно, значительным. Эта закономерность охватывает клинопироксены из таких различных пород, как кимберлиты, ультраосновные включения в базальтах и пироксены, кристаллизовавшиеся в медленно остывавших расслоенных интрузивах. Это может быть совпадением, но возможно, что пироксены в этих породах действительно образовались в этом температурном интервале. Это может также указывать на то, что распад в медленно остывавших пироксенах происходил в две ступени и что  $1000^\circ\text{C}$  — это температурная ступень в процессе охлаждения, при которой прекращается распад, приводящий к образованию отдельных зерен, и начинают образовываться пластинки распада. При разделении пироксенов для химического анализа пластинки распада заключены в зерна хозяина; но некоторые отдельные зерна энстатита, которые выделялись при распаде из клинопироксена, или, наоборот, могут быть удалены в процессе очистки. Если так, то температуры, полученные из этих химических анализов, должны быть заниженными. Долгое время, необходимое для образования структур распада в пироксенах, почти наверняка исключает

возможность лабораторной проверки этого предположения, но тщательное петрографическое изучение структурных отношений пироксена в различных породах, возможно, могло бы подтвердить или отклонить эту идею.

Гиперстены из гранатовых гранулитов часто имеют гораздо более высокое содержание  $Al_2O_3$ , чем энстатиты из кимберлитов. Такие пироксены содержат до 8—9%  $Al_2O_3$  (Eskola, 1952). Применение к таким породам фазовых отношений, показанных на рис. 101, неопределенно, так как пироксены и гранаты из гранулитов обычно содержат значительные количества железа. Влияние железа на устойчивость граната выражается в расширении поля его устойчивости с понижением давления; еще неизвестно, как железо будет влиять на растворимость  $Al_2O_3$  в энстатите. Изолинии глинозема на рис. 100 опускаются к низким давлениям при понижении температуры и показывают, что такие высокие концентрации  $Al_2O_3$ , как 8%, могут быть возможны при *PT*-условиях приблизительно в  $700^\circ C$  и 10 кбар. Указанные условия не исключаются для гранулитовой зоны метаморфизма, но необходимые экстраполяции настолько велики, что такие выводы не могут быть сделаны с уверенностью.

Большие массы гранатовых перидотитов, подобные таковым в Норвегии, минералогически подобны включениям в кимберлитах, с той лишь разницей, что они не содержат алмаза. Содержание  $Al_2O_3$  в энстатитах из этих пород низкое, обычно порядка 1% (O' Naga and Mercy, 1963). Состав этих энстатитов можно рассматривать как результат относительно низких температур образования ( $500$ — $600^\circ C$ ) при метаморфизме в условиях коры. Но если гранат-энстатитовая ассоциация в этих породах метаморфического происхождения, можно ожидать, что некоторые энстатиты будут иметь содержание  $Al_2O_3$  такое же высокое, какое приводилось для гиперстенов из метаморфических гранулитов. Альтернативой происхождения для этих пород является интрузия в твердом виде из мантии, возможно с глубин меньших, чем требуются для образования алмаза.

### Реакция $4En + Sp \rightleftharpoons Fo + Py$

Реакция  $4En + Sp \rightleftharpoons Fo + Py$  позволяет определить границы полей устойчивости шпинель- и гранатсодержащих перидотитов в нижней части коры и в верхней мантии. Для установления равновесия реакции были применены четыре кристаллические ассоциации: 1)  $4En + Sp$ , 2)  $Fo + Py$ , 3) 90% ( $4En + Sp$ ) + 10% ( $Fo + Py$ ) и 4) 90% ( $Fo + Py$ ) + 10% ( $4En + Sp$ ).

В сериях, близких к кривой равновесия, при температуре ниже  $1300^\circ C$  даже при выдержке до 48 часов реакция протекает в навеске частично или не происходит совсем. Добавление воды в смеси ниже  $1300^\circ C$  вызывает значительное увеличение скорости реакции и позволяет продолжить изучение до  $1000^\circ C$ .

При использовании исходного материала 1 не удалось установить ни одной кривой равновесия в субсолидусе; вообще, эта ассоциация может быть переведена в ассоциацию  $Py + Fo$  только при давлении на 6 кбар выше равновесного при любой температуре. Соответственно, исходный материал 2 создает подобные же проблемы, и требовалось давление на 2 кбар ниже равновесного, чтобы перевести его в  $4En + Sp$ . Эта медленность была объяснена неспособностью  $Py$  и  $En$  образовывать зародыши внутри определенной зоны, примыкающей к равновесной кривой. По-

этому в оба исходных материала (1 и 2) было введено 10% зародышей недостающих фаз и, таким образом, были установлены более надежные кривые равновесия, попадающие между двумя упомянутыми выше крайними значениями. Эти кривые были установлены с двух сторон при 1200, 1400 и 1600° С.

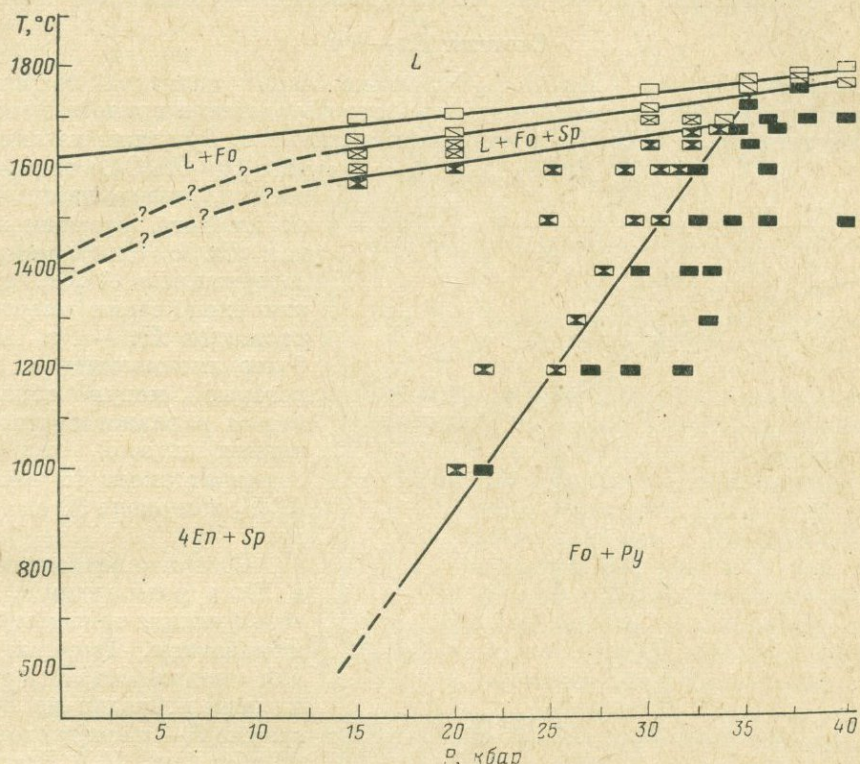


Рис. 102. Соотношения равновесий твердых фаз и расплава для мольного состава  $1Fo + 1Py$  в зависимости от температуры и давления

Отношения солидуса и ликвидуса были найдены с применением в качестве исходного материала кристаллических  $En + Sp$  (ассоциация 1), а в нескольких сериях в пироп-форстеритовом поле употреблялись кристаллические  $Py + Fo$  (ассоциация 2).

Экспериментально определенные контуры равновесия реакций субсолидуса, солидуса и ликвидуса приведены на рис. 102. Уравнения кривых для различных реакций были выведены приблизительно и даны в следующем виде.

1. Реакция субсолидуса:  $4En + Sp \rightleftharpoons Fo + Py$ .  
 $T (^{\circ}C) = 0,0546P (бар) - 173$ .
2. Реакция солидуса:  $4En + Sp \rightleftharpoons L + Fo + Sp$ .  
 $T (^{\circ}C) = 0,00569P (бар) + 1497$ .
3. Реакция солидуса:  $L + Fo + Sp \rightleftharpoons L + Fo$ .  
 $T (^{\circ}C) = 0,00533P (бар) + 1560$ .
4. Реакция ликвидуса:  $L + Fo \rightleftharpoons L$ .  
 $T (^{\circ}C) = 0,00433P (бар) + 1620$ .

Кривые солидуса справедливы только для давлений свыше 15 кбар. Линейная экстраполяция кривой ликвидуса до 1 атм находится в соответствии с температурами плавления, полученными для этого состава (Osborn and Muan, 1960). Однако обе кривые солидуса показывают, что ниже 15 кбар необходимо значительное их искривление, чтобы привести в соответствие данные для высоких давлений и данные для 1 атм.

### Система $En-Py$

Система  $MgSiO_3 - Mg_3Al_2Si_3O_{12}$  ниже линии солидуса является бинарной и состоит из широкого поля твердого раствора глиноземистого  $En$ , отделенного от чистого  $Py$  разрывом смесимости.  $Py$  лежит на линии  $MgSiO_3 - Al_2O_3$ , так что

состав глиноземистого  $En$  может быть выражен или как  $En$  с определенным содержанием  $Al_2O_3$ , или как член серии твердых растворов  $En - Py$ . Наиболее глиноземистые  $En$ , которые могут образоваться в равновесных условиях в этой системе, содержат около 16 вес. %  $Al_2O_3$  или около 63 вес. %  $Py$ .

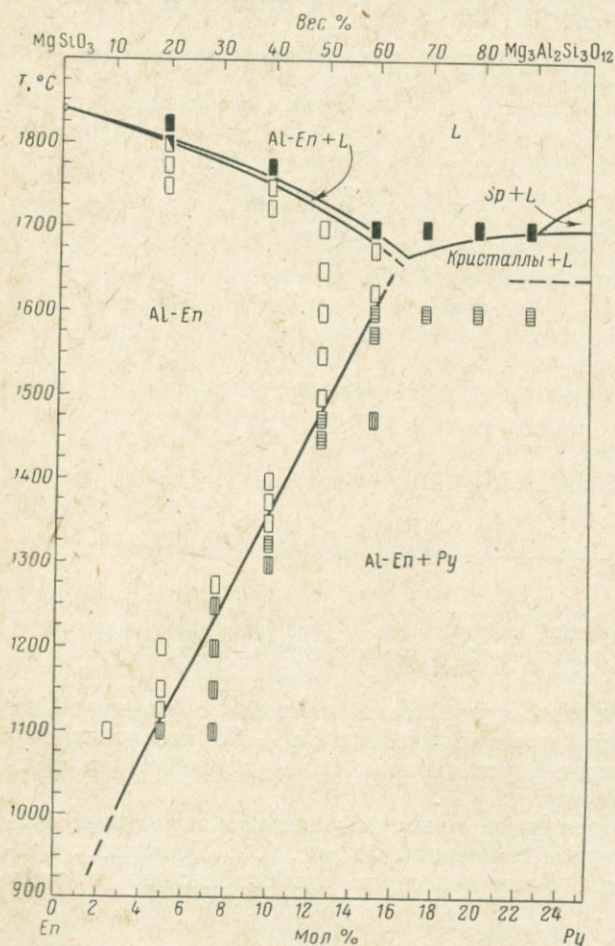


Рис. 103. Система  $En-Py$  при давлении 30 кбар

изгибаться, асимптотически приближаясь к линейна.

$Py$  в этой системе не имеет сколько-нибудь заметных твердых растворов. Размер элементарной ячейки  $Py$ , кристаллизовавшегося в равнове-

сии с глиноземистым *En* при  $1500^{\circ}\text{C}$  и  $35,5 \text{ кбар}$ , был определен в  $11,455 \text{ \AA}$  по сравнению с  $11,456 \pm 0,002 \text{ \AA}$ , определенным для чистого *Pu* (Boyd and England, Year Book, 58, p. 84). Различие значительно меньше точности измерения.

Зависимость этого равновесия от давления показана с помощью изотерм  $1100$  и  $1600^{\circ}\text{C}$  на рис. 104. Эти изотермы являются проекцией границы области смеси на плоскость  $P-x$ . Их можно рассматривать точно таким же образом, как и более знакомые сечения  $T-x$  на рис. 103. Для каждой изотермы серии точек ниже кривой лежат в однофазовом поле, тогда как над кривой они кристаллизуются в  $Pu +$

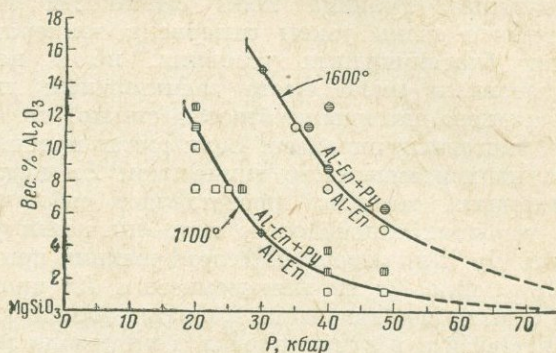


Рис. 104. Изотермические сечения границы области смеси в системе *En—Pu*

+глиноземистый *En*. Изотерма  $1100^{\circ}\text{C}$  в сторону низких давлений ограничена распадом *Pu* в твердом состоянии, а изотерма  $1600^{\circ}\text{C}$  подобным же образом ограничена incongruentным плавлением *Pu*. Каждая изотерма проходит через точку, зафиксированную 30-килобаровой изобарой (см. рис. 103); эти точки помечены маленькими кружками с крестиками. В остальных участках положения изотермы определяется составом закаленных проб.

Увеличение давления сильно понижает растворимость  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в *En* в этой системе, потому что *Pu* является гораздо более плотной фазой, чем *En* (3,58 против 3,20). Реакция: глиноземистый *En*  $\rightarrow$  менее глиноземистый *En* + *Pu* протекает с уменьшением объема. Влияние давления наиболее заметно в интервале давлений ниже  $40 \text{ кбар}$ . Выше  $40 \text{ кбар}$  изотермы искривляются настолько, что становятся асимптотами к оси давлений. Экстраполяция этих изотерм показывает, что при давлениях свыше  $80 \text{ кбар}$  в системе *En—Pu* твердые растворы фактически исчезают.

Точки, взятые с двух изотерм рис. 104, помещены на проекцию  $T-x$  (рис. 105), чтобы отстроить

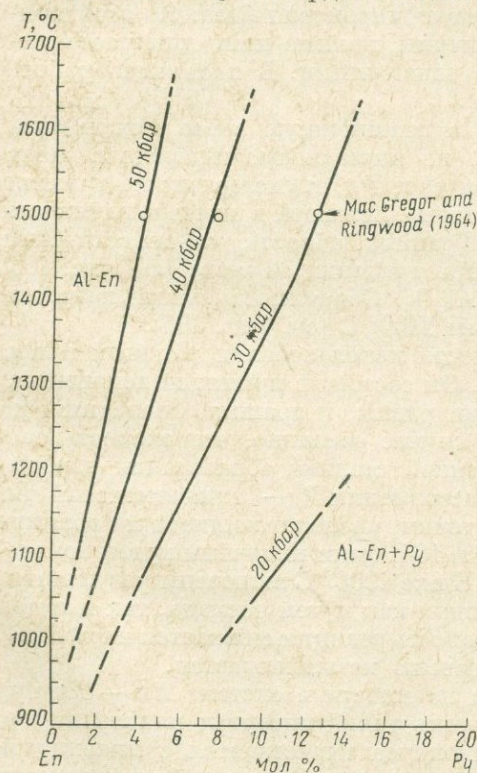


Рис. 105. Изобары границы области смеси в системе *En—Pu*, полученные по данным рис. 104

серию изобар. Принято, что эти изобары линейны, как и изобара, определенная до 30 *кбар* (см. рис. 103). Рис. 105 более наглядно показывает, что область несмесимости *En* и *Pu* расширяется с увеличением давления. Граница поля смесимости может быть найдена с двух сторон в очень узком интервале температур, давлений или составов при благоприятных условиях, но в некоторых участках фазовой диаграммы имеет место значительный гистерезис. Если в качестве исходного материала берется стекло, то оно кристаллизуется вначале в гомогенный пироксен. Если состав пробы попадает в двухфазовое поле, то из пересыщенного глиноземом *En* медленно выделяется *Pu*. Если исходный материал представляет собой *Pu* + глиноземистый *En*, то в условиях однофазового поля они реагируют быстро, образуя гомогенный *Pu*. Для завершения этой реакции при 1600° С достаточно 15 минут. Выделение *Pu* из глиноземистого *En* происходит гораздо медленнее и является спорадическим в опытах вблизи границы смесимости. Величина гистерезиса в сухих пробах в интервале температур 1300°—1600° С при 30 *кбар* достигает 2%  $Al_2O_3$ , или около 75°.

Этот гистерезис, по-видимому, вызывается скорее трудностью образования зародышей пиропса, чем малой скоростью реакции. Эта трудность, впервые замеченная при определении поля устойчивости пиропса (Boyd and England, Year Book, 58, p. 85), наблюдалась во множестве многокомпонентных систем, в которых присутствует пироповая фаза. По этой причине некоторые предварительные величины, данные нами для растворимости *Pu* в *En* (см. вып. 62), были ошибочными. В настоящей работе они исправлены.

При температурах ниже 1400° С в реакционную смесь может быть введено небольшое количество воды, не вызывающее плавления. Вода стимулирует образование зародышей и рост *Pu*, и гистерезис на границе области смесимости снижается до величины, лежащей в пределах точности измерения температуры и давления. Граница области смесимости была уточнена при подходе с двух сторон при давлении 30 *кбар* (см. рис. 103) между 1250 и 1275° С при 7,5 вес. %  $Al_2O_3$ . Обратимость также показана в интервале 20—25 *кбар* для изотермы 1100° С (см. рис. 104).

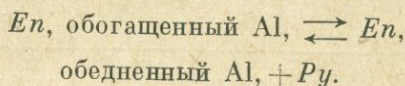
При определении границ смесимости использовался обычный прием интерполяции интервала гистерезиса. Он состоит в принятии допущения, что скорости распада и гомогенизации равны, и граница проводится по середине этого интервала. В данном случае очевидно, что скорость распада контролируется наиболее медленной стадией образования зародышей *Pu* и что скорость гомогенизации ассоциации *Pu* + глиноземистый *En* значительно выше. По этой причине точки, располагающиеся на границе смесимости выше 1300° С на рис. 103 и 104, были получены путем гомогенизации пироп-энстатитовых смесей. Ниже 1300° С включены результаты, полученные в гидротермальных условиях как путем распада, так и путем гомогенизации проб. Ниже 1100° С скорость реакции снижается настолько, что заметного приближения к равновесию не наблюдается.

Частично установлена диаграмма плавкости в системе *En* — *Pu* при 30 *кбар* (см. рис. 103). Существует очень узкий интервал плавления для глиноземистых *En*, и их линия ликвидуса пересекается с ликвидусом для богатых пиропом составов с минимумом, приблизительно отвечающим  $En_{35}Pu_{65}$ . Равновесия кристалл — жидкость на пироповой стороне системы не являются бинарными. Поле *Sp* + *L*, очевидно, ограничено соста-

вами, очень близкими к составу  $Pu$ . Подобное соотношение было обнаружено О'Хара (см. вып. 62). Эти данные подтверждают, что инконгруэнтное плавление  $Pu$  в  $Sp + L$  не будет играть существенной роли в образовании магмы в мантии, потому что предполагается, что породы мантии сложены ассоциацией пироксен + оливин + гранат с валовым составом, сильно отличающимся от чистого пироба. Равновесия кристалл — жидкость в богатых пиробом смесях, кроме содержащих шпинель, не поддаются закалке, и поэтому оказалось невозможным точно нанести солидус или различить первичные фазы.  $Pu$  плавится конгруэнтно при давлении где-то выше 30 кбар, и возможно, что при достаточно высоком давлении эта система станет простой бинарной эвтектикой.

### Природная система $En-Pu$

О'Хара и Мерси (O'Hara and Mercu, 1963) показали, что содержание  $Al_2O_3$  в энстатитах из гранатовых перидотитов низко (1—2 вес. %). Гранатовый перидотит представляет собой трехфазную ассоциацию форстерит + энстатит + пироб, и растворимость  $Al_2O_3$  в энстатите определяется реакцией:



Поскольку ассоциация  $En$ , обедненный Al, +  $Pu$  имеет меньший мольный объем, чем  $En$ , обогатщенный Al, содержание  $Al_2O_3$  в  $En$ , сосуществующем с  $Pu$ , должно понижаться с увеличением давления при постоянной температуре. Недавняя работа (см. стр. 156) по этой реакции в синтетической системе  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$  показала, что так и происходит. Настоящая работа представляет собой определение той же реакции с применением анализированных (табл. 7) энстатита и пироба из трубки Балфонтейн, Южная Африка.

В этой работе применялся одноступенчатый аппарат, описанный Бойдом и Инглэндом (Boyd and England, 1960, 1963). Исходные смеси были составлены из различных соотношений анализированных  $En$  и  $Pu$ . Продукты реакции изучались оптически, и была проведена граница между пробами, представляющими двухфазовую ассоциацию  $En+Pu$ , и пробами, состоящими только из одного  $En$ . Все опыты производились при температуре  $1500^\circ C$ , при которой реакция завершается в полчаса. Результаты экспериментов изображены на рис. 106.

При сравнении результатов эксперимента (см. стр. 156) возникает проблема: принимать ли за основу весовой процент  $Al_2O_3$  или же молекулярный процент (общее  $R_2O_3$ , за вычетом  $R_2O_3$ , связанного с Na и K). Если за основу для сравнения взять весовой процент  $Al_2O_3$ , то  $OPx$  в равновесии с  $Gr$  при определенных температуре и давлении в синтетической

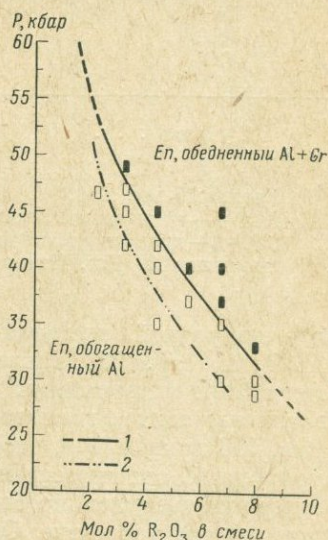


Рис. 106. Диаграмма  $P-x$  системы  $En-Pu$  при  $1500^\circ C$ .

1 — равновесная кривая для природных смесей; 2 — равновесная кривая для синтетических смесей

## Химические анализы минералов, из включений гранатового перидотита, Южная Африка

Окислы	Энстатит (BLT-1)	Гранат (BLT-1)	Диопсид (DTP-2)
SiO <sub>2</sub>	57,02	42,45	53,70
TiO <sub>2</sub>	0,03	0,13	0,17
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,07	19,65	3,03
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,72	0,61	0,82
FeO	3,76	5,80	1,91
MnO	0,11	0,28	0,06
MgO	35,86	20,74	17,22
CaO	0,82	5,21	17,91
Na <sub>2</sub> O	0,09	0,03	2,13
K <sub>2</sub> O	0,01	0,01	0,09
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,02	0,05	0,09
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	Н. о.	Н. о.	Н. о.
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	0,00	0,00	0,00
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,23	5,41	3,03
NiO	—	Н. о.	Н. о.
CO <sub>2</sub>	Н. о.	Н. о.	Н. о.
Сумма . . .	99,74	100,37	100,15

Удельный вес 3,19.

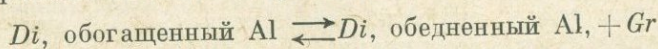
BLT-1 — гранатовый перидотит, трубка Балфонтейн;

DTP-2 — гранатовый перидотит, трубка Дьюитойспэн.

Аналитик А. Дж. Истон.

и в природной системах имеет, по существу одно и то же содержание Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (см. стр. 156). Таким образом, оказывается, что эксперимент с синтетическими материалами дает хорошее приближение к условиям образования энстатита в гранатовом перидотите, если известно содержание Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Рис. 106 показывает, что со взятым за основу молекулярным процентом природный ортопироксен в условиях равновесия при низком давлении содержит значительно больше R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, чем синтетический *En* в равновесии при тех же условиях. Однако с увеличением давления различие уменьшается, становясь незначительным при давлениях порядка 50 кбар, и оба энстатита — синтетический и природный — могут сравниваться непосредственно.

Предварительные опыты по реакции:



с природными, анализированными минеральными парами (см. табл. 7), показывают, что при 1500° С и давлении между 30 и 35 кбар *Di* на кривой равновесия содержит общего R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> приблизительно на 1 мол. % больше, чем *En* при тех же условиях. Это очень хорошо согласуется с анализами сосуществующих энстатита и диопсида из гранатовых перидотитов (O'Naga and Mercy, 1963).

### Система *Di—Fo—Py* при 40 кбар

При давлениях между 25 и 50 кбар (интервал давлений, в котором, весьма вероятно, образуются многие базальтовые магмы) кристаллизуется большое количество основных и ультраосновных составов, давая ассоциации, содержащие гранат, оливин и один или два пироксена. Характер плавления гранатового перидотита ультраосновной породы, содержащей все эти фазы, является, следовательно, чрезвычайно важным для понимания происхождения базальтов. Хотя в типичном анализе гранатового перидотита (табл. 8) присутствует добрая дюжина окислов с содержанием свыше 0,1%, около 90% всякого анализа составляют  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  и  $\text{MgO}$ , так что поведение этого типа пород может быть описано в пределах

Таблица 8

Типичные анализы гранатовых перидотитов из включений и интрузий

Окислы	1	2	3	4
$\text{SiO}_2$	40,65	41,75	45,15	42,30
$\text{TiO}_2$	—	—	0,15	0,18
$\text{Al}_2\text{O}_3$	1,90	4,80	2,27	2,87
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	5,00	1,25	0,27	2,46
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	—	—	0,21	—
$\text{FeO}$	6,62	5,90	6,35	5,25
$\text{MgO}$	38,55	37,10	42,21	40,01
$\text{MnO}$	0,26	0,17	0,12	0,12
$\text{NiO}$	—	—	—	—
$\text{CaO}$	2,50	3,70	2,08	1,75
$\text{Na}_2\text{O}$	0,37	0,50	0,24	0,18
$\text{K}_2\text{O}$	—	—	0,00	0,06
$\text{H}_2\text{O}^+$	3,40	4,20	0,65	4,49
$\text{H}_2\text{O}^-$	0,31	0,12	0,12	0,44
$\text{CO}_2$	0,24	0,20	—	—
$\text{P}_2\text{O}_5$	0,13	0,12	0,03	0,04
	0,14	0,14	—	—
Сумма . . . . .	100,07	99,95	99,85	100,15

Модальный состав	1 и 2	3 и 4
Оливин	66	65
Ромбический пироксен	15	12
Моноклинный пироксен	11	17
Гранат	3	5
Келифит	5	1

- 1,2—большая интрузия гранатовых перидотитов в ассоциации с эклогитами, Бени-Бусера, Марокко (Milliard, 1959);  
 3—№ Е-3, включение лерцолита в кимберлите, Таба-Пуцоа, Базутолэнд (Nixon, von Knorring and Rooke, 1963, табл. 1);  
 4—№ Е-11, включение лерцолита в кимберлите, Лоуренсия, Юго-Восточная Африка (Nixon, von Knorring and Rooke, 1963, табл. 1).

четырёхкомпонентной системы  $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—CaO—MgO}$ , если принять, что все остальные компоненты ведут себя как тот или иной из четырех главных окислов и вызывают лишь снижение интервала плавления по сравнению с чистой четверной системой. Это допущение было подтверждено экспериментами при атмосферном давлении.

Анализ плоскости  $Di\text{—}Fo\text{—}Py$  в системе  $\text{CaO—MgO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$  может выяснить поведение ассоциации природных гранатосодержащих перидотитов, поскольку есть основания полагать, что большая часть этих остатков кристаллизуется в ассоциацию гранат+два пироксена+оливин. Соотношения плавления в трех бинарных и псевдобинарных сечениях, которые образуют стороны  $Di\text{—}Fo\text{—}Py$  треугольника, характеризуют механизм образования эклогитовых расплавов из гранатосодержащих перидотитов, и подтверждают прежние сведения (см. вып. 62) о том, что эти жидкости могут сильно меняться по составу при фрикционировании под высоким давлением. Установление реальных соотношений плавления гранатосодержащих перидотитов и выяснение полного интервала составов отщепляющихся от них расплавов потребует дальнейшего изучения систем  $Di\text{—}Fo\text{—}Py$  и  $Wol\text{—}En\text{—}Al_2O_3$ .

Сечение  $Di\text{—}Fo$  было изучено при 1 атм и при 20 кбар (Kushiro, см. вып. 62 и стр. 200); сечение  $Di\text{—}Py$  — при 30 кбар (O'Hara, см. вып. 62). Макгрегор (см. стр. 154) показал, что при 30 кбар сечение  $Fo\text{—}Py$  нестабильно в области солидуса относительно сечения  $En_{ss}\text{—}Sp$ , так что если  $\text{CaO}$  и окислы железа не оказывают существенного влияния на эту реакцию, то ассоциация  $Cr+2Pi+Ol$  нестабильна при этом давлении. Чтобы избежать осложнений, связанных с присутствием шпинели в субсолидусе и в интервале плавления, все граничные сечения в системе  $Di\text{—}Fo\text{—}Py$  изучены при 40 кбар; при этом давлении сечение  $Fo\text{—}Py$  стабильно на солидусе.

В этой работе применялся одноступенчатый аппарат Бойда и Инглэнда (Boyd and England, 1963) с продолжительностью опытов от 5 минут при  $1700^\circ\text{C}$  до 30 минут при  $1650^\circ\text{C}$ . Исходные смеси для сечений  $Di\text{—}Fo$  и  $Di\text{—}Py$  представляли микрокристаллические ассоциации, выращенные Шерером из стекла при 1 атм; для сечения  $Fo\text{—}Py$  были применены смеси чистых кристаллических  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  и  $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ . Составы  $Di_{55}Py_{45}$  и  $Di_{35}Py_{65}$  были пересмотрены с использованием смесей чистых кристаллических конечных членов. Все продукты реакций изучались как оптически, так и рентгеновски.

При 40 кбар сечение  $Py\text{—}Fo$  является бинарным с эвтектикой при  $1770^\circ\text{C}$  и 76 вес. %  $Py$  (рис. 107). Нет признаков существования твердых растворов в этом сечении, так как 5-минутные опыты при  $1760^\circ\text{C}$  дают неподдающиеся гомогенизации смеси  $Pi_{99}Fo_1$  или  $Fo_{99}Py_1$  (вес. %). Это подтверждается размером ребра ячейки  $Py$  ( $11,457 \pm 0,002 \text{ \AA}$ ), кристаллизованного в течение 5 минут при  $1750^\circ\text{C}$  в присутствии 10%  $Fo$ , что соответствует этой же величине ( $11,456 \pm 0,001 \text{ \AA}$ ) для чистого  $Py$  (Boyd and England, Year Book, 58).

Сечение  $Di\text{—}Fo$  (рис. 108) псевдобинарно и почти идентично (за исключением более высоких температур плавления) этой же системе при 20 кбар (см. стр. 200). Ассоциации субсолидуса при  $1700^\circ\text{C}$  между 20 и 95 вес. %  $Di$  лежат преимущественно в поле фаз  $Di_{ss}+Fo_{ss}$ . В пробе с 95 вес. %  $Di$  наблюдались только следы  $Fo$ , из чего можно заключить, что около 5 вес. %  $Fo$  растворяется в  $Di$  у солидуса. Это согласуется с дан-

ными Куширо по той же системе при 1 атм и 20 кбар, которые показывают, что линии равновесия  $CPx-Ol$  пересекаются конноидой  $Di-Fo$  и что, по крайней мере, пироксены наиболее диоксидового состава содержат заметные количества  $Fo$ , так же как и  $En$  в твердом растворе.

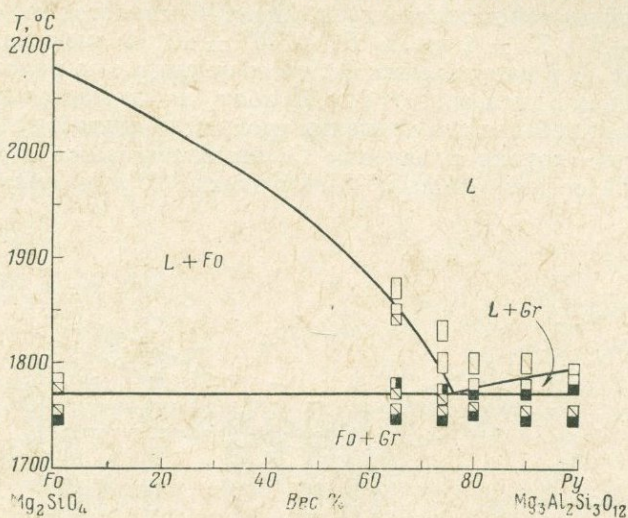


Рис. 107. Сечение  $Fo-Py$  при 40 кбар

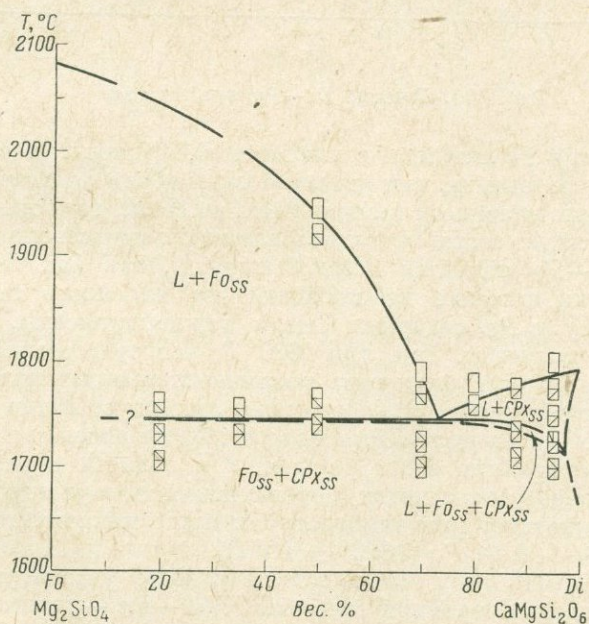


Рис. 108. Сечение  $Di-Fo$  при 40 кбар

Характер плавления также, по крайней мере качественно, напоминает таковой, наблюдающийся при более низких давлениях тем, что солидус не изотермичен и существует узкое поле состава  $CPx+Ol+L$ . Точность

измерения температур в одноступенчатом аппарате не позволяет сказать, существует ли максимум на кривой ликвидуса в диоксидовом конце; такая возможность предполагается исходя из анализа диаграммы для 1 атм (см. вып. 62).

Любопытной чертой диаграммы (см. рис. 108) является то, что тройная точка  $Di+Fo+L$  с  $73 \pm 1$  вес. %  $Di$  ( $1745^\circ \pm 10^\circ C$ ) смещена по составу только на 4 вес. % в направлении  $Di$ , по сравнению с ее положением при 20 кбар, тогда как в диапазоне от 1 до 20 кбар она смещается на 12 вес. %. Причиной такого небольшого смещения тройной точки между 20 и 40 кбар является то, что кривая плавления  $Di$  выполаживается с  $12,8^\circ C/кбар$  при 1 атм до в среднем лишь  $8^\circ C/кбар$  между 20 и 40 кбар, тогда как

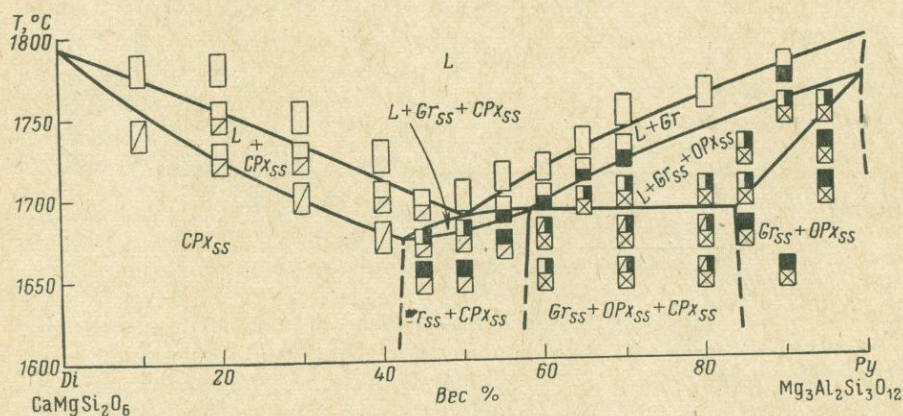


Рис. 109. Сечение  $Di-Py$  при 40 кбар

кривая плавления  $Fo$  линейна, с наклоном  $4,8^\circ C/кбар$ . Поскольку изменение в составе эвтектики или котектической точки зависит от различия в наклоне кривых плавкости компонентов, то совпадение наклона кривых плавкости фиксирует состав эвтектики или точки пересечения (котектики).

Сечение  $Di-Py$  является псевдобинарным, так как включает  $Gr_{ss}$  и  $CPx_{ss}$ , составы которых не попадают на плоскость этого сечения: гранаты, наряду с  $Py$ , содержат  $Gros$ , а клиношироксены, наряду с  $Di$ , содержат  $En$  и глинозем. Так, при  $1670^\circ C$ , непосредственно ниже солидуса, сечение проходит через пять различных фазовых полей (рис. 109), два из которых содержат  $En_{ss}$ . Однако на ликвидусе имеются только два поля первичных фаз — поле  $CPx$  и поле  $Gr$ ;  $OPx$  во всех составах неустойчив, вследствие реакции его с расплавом в области солидуса. Сечение  $Di-Py$  еще более усложняется перитектическими реакциями, так как жидкость присутствует при температурах ниже инвариантного солидуса ассоциации  $Gr+CPx+OPx$  ( $1690^\circ \pm 10^\circ C$ ).

Чтобы избежать этих сложностей, удобнее рассматривать сечение  $Di-Py$  в пределах тройной системы  $Wol-En$  — глинозем, которая содержит составы всех фаз, входящих в это псевдобинарное сечение. Гипотетический ликвидус и изотермическое сечение для части этой тройной системы показаны на рис. 110, который построен на основании данных по системам  $Di-Py$ ,  $En-Py$  (см. стр. 156), и  $En-Di$  при 30 кбар (см. вып. 62).

На рис. 110, *a* жирными линиями показаны основные контуры ликвидуса, а пунктирными — выведенные соотношения при 1670° С непосредственно ниже солидуса. Четырехфазовая точка  $CPx+OPx+Gr+L$  лежит вне трехфазового треугольника для кристаллических фаз, так что она является перитектической. Коннода  $Gr-CPx$  в равновесии с  $OPx$  на

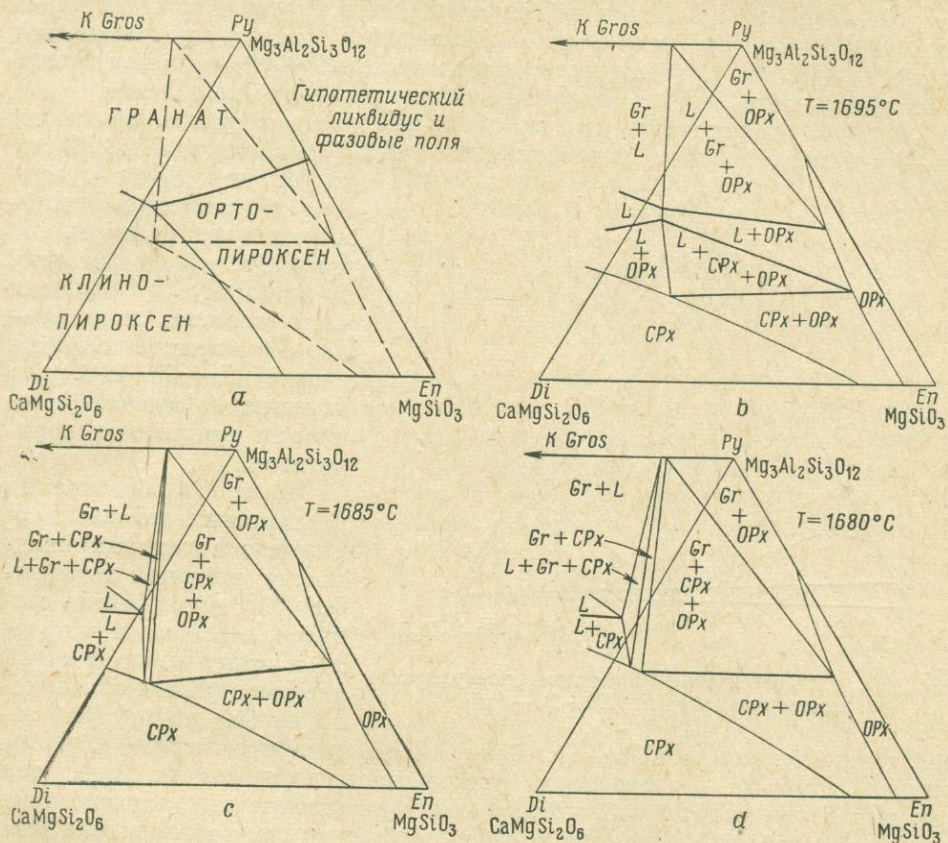


Рис. 110. Гипотетические соотношения при плавлении в системе  $Di-Py-En$  при 40 кбар.

Данные по сечению  $Di-Py$  и котектические кривые выведены из сечений  $En-Di$  (Davis, 1964) и  $En-Py$  (см. стр. 156). Пределы твердых растворов у солидуса взяты из вышеприведенных источников и О'Хара (см. вып. 62)

солидусе пересекается с линией  $Di-Py$  в точке  $Di_{42}Py_{58\pm 2}$ ; она была построена проекцией через эту точку из состава  $Gr$  на трехфазовую ассоциацию.  $Gr$  на основании размера ячейки, вычисленного из межплоскостных расстояний для (640) и (642), отвечает составу  $Py_{86}Cros_{14}$ .

Четырехфазовая точка  $CPx+OPx+Gr+L$  должна лежать между этой линией и стороной  $Di-Py$ , чтобы удовлетворять условию перитектики и не допустить пересечения линии  $Di-Py$  с полем первичной фазы  $OPx$ . О'Хара показал, что линия  $Di-Py$  не пересекает первичного поля  $OPx$  при 30 кбар, так что между 30 и 40 кбар четырехфазовая точка значительно смещается в направлении  $En$  и вполне возможно, что при 50 кбар эта

точка является эвтектической. Следствием такого смещения для большинства энстатитсодержащих эклогитов и эклогитовых жидкостей могла бы явиться возможность фракционирования в направлении остатка с нормативным *La*. Однако при 40 кбар фракционирование в широком диапазоне эклогитовых составов уводит остаточные расплавы от  $MgSiO_3$ , через *Di—Py*, в направлении недосыщенных кремнеземом составов (рис. 110, *b—d*). Действительно ли остаточные жидкости пересекают линию *Di—2Cros—1Py* (что соответствует системе *Di—Fo—An* при 1 атм) и входят в поле модели щелочных базальтов, пока неизвестно.

Рис. 109 показывает, что значительная часть составов на линии *Di—Py* кристаллизуется в ассоциацию *Gr+2Pi*. Из рис. 107 и 108 яв-

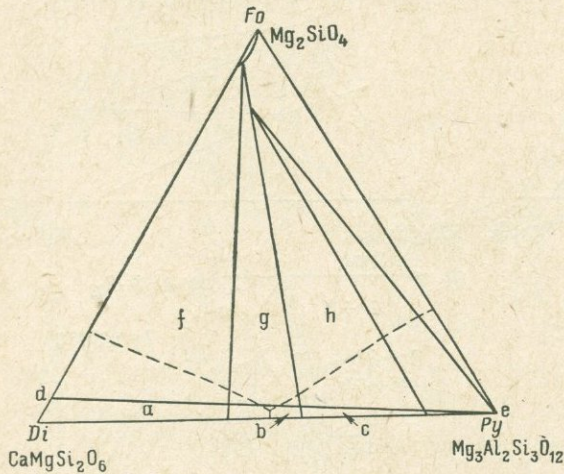


Рис. 111. Гипотетическая проекция поверхности ликвидуса системы *Di—Fo—Py*

ствует, что *Fo* не оказывает существенного влияния на устойчивость *Di* и *Py*. Отсюда следует, что, по-видимому, большая часть составов поля *Di—Fo—Py* кристаллизуется в поле *Gr+Ol+2Pi*, что качественно отвечает ассоциации гранатовых перидотитов.

Вопрос образования базальтовых (главным образом, эклогитовых) жидкостей из такой четырехфазной ассоциации сводится в основном к проблеме отщепления от такой ассоциации жидкости, которая бы полностью за-

кристаллизовалась в *CPx+Gr*. Возможность одновременного исчезновения *OPx* и *Ol* в точке при начале плавления сомнительна, так как для этого необходимо одновременное появление или исчезновение трех фаз, неизбежно влекущее за собой особые условия: образование всех базальтовых жидкостей по этому механизму должно было бы происходить из одного единственного валового состава или при строго определенной температуре или давлении — любое из этих допущений представляется невероятным.

В результате отсутствия поля первичной фазы *En* в бинарных и псевдобинарных сечениях, представляется вероятным, что ликвидус системы *Di—Fo—Py* состоит из полей только трех первичных фаз: *Ol*, *CPx* и *Gr*. Так как составы этих фаз не лежат на сечении, наиболее возможно, что поля их первичных фаз будут пересекаться в котектической точке. Как видно на рис. 107 и 108, эвтектика в системе *Fo—Py* и котектика в системе *Di—Fo* лежат очень близко к *Py* и *Di* соответственно. Поскольку котектика в системе *Di—Py* соответствует значительно более низкой температуре, чем любая из упомянутых выше точек, вполне возможно, что котектика  $Di_{ss}+Fo_{ss}+Py_{ss}+L$  лежит в пределах нескольких весовых процентов от линии *Di—Py*. Этот случай схематически изображен на рис. 111 с гипотетическими котектическими кривыми, показанными

пунктирными линиями. Поля устойчивости при солидусе, которые являются решающими в этой проблеме, показаны сплошными линиями, исходя из допущения, что растворимость  $Fo$  в  $CPx$  не зависит от глинозема, так что все фазовые поля, присутствующие на стороне  $Di-Py$ , продолжаются в поле  $Di-Fo-Py$ . Поле а, следовательно, соответствует полю  $CPx_{ss}$ , поле б — полю  $Gr_{ss}+CPx_{ss}$  и поле с полю  $CPx_{ss}+OPx_{ss}+Gr_{ss}$  на рис. 109. Линия d—e, граничащая со всеми этими полями, показывает просто насыщение  $CPx$  форстеритом при солидусе  $Fo \rightarrow Fo+Py$ . Поля f, g и h являются таким образом, полями устойчивости  $CPx_{ss}+Ol_{ss}$  при солидусе,  $CPx_{ss}+Gr_{ss}+Ol_{ss}$  и  $CPx_{ss}+Gr_{ss}+OPx_{ss}+Ol_{ss}$  соответственно.

Если фигуративная точка лежит в двухфазовом поле  $Gr_{ss}+CPx_{ss}$  (см. рис. 111, поле б), то продукты зонной плавки модели гранатовых перидотитов в этой системе при отделении их от исходного материала при высоком давлении закристаллизуются в  $Gr$  и  $CPx$  или в соответствующие базальтовые составы при атмосферном давлении. Возможные пути кристаллизации для таких жидкостей при высоком давлении должны быть очень близки к путям кристаллизации составов, лежащих на стороне  $Di-Py$ .

Наиболее очевидный альтернативный метод объяснения соотношений между эклогитами и гранатовыми перидотитами состоит в предположении наличия первичного фазового поля  $Ol$  в системе  $Di-Py-En$ , позволяющее жидкостям, отщепленным от четырехфазовой ассоциации, терять  $Ol$  и  $OPx$  при последовательном прохождении через две реакционные точки. Эта гипотеза не совместима с отсутствием оливинового поля в системе  $Di-En$  (см. рис. 109) и должна быть отброшена.

### Глиноземистые энстатиты

Было показано, что парное замещение  $Al-Al$  на  $Mg-Si$  в структуре ромбического энстатита ( $MgSiO_3$ ) широко проявляется в энстатитах, синтезированных при высоких давлениях (см. стр. 156). Такое же парное замещение в структуре моноклинного диопсида ( $CaMgSi_2O_6$ ), дающее молекулу Чермака ( $CaAl [Al, Si]O_6$ ), продемонстрировано Кларком, Шерером и де Нефвиллем (Clark, Schairer and Neufvill, Year Bookde 61, p. 59—68).

Замещение  $Al$  на больший ион  $Mg$  в октаэдрической координации должно уменьшать размер элементарной ячейки, тогда как замещение  $Al$  на меньший ион кремния в тетраэдрической координации должно иметь обратный эффект — тенденцию к увеличению объема ячейки.

Была приготовлена серия гомогенных глиноземистых энстатитов с содержанием глинозема через правильные интервалы до 15 вес. % и изучена с помощью рентгеновского диффрактометра. Эти измерения калибровались с помощью внутреннего стандарта  $NaF$ , элементарная ячейка которого в свою очередь была тщательно откалибрована по ювелирному алмазу. Данные дифрактометра были обработаны и индцированы с помощью электронно-вычислительной машины, запрограммированной на метод наименьших квадратов. Программа для электронно-вычислительной машины Барроу 220 была составлена Д. Е. Эплмэном, Х. Т. Эвансом, Дж. и Д. Хандверкерами. Ребра и объемы ячеек и плотности, рассчитанные для 14 образцов, изображены на рис. 112. Внутренняя точность

измерений, судя по сходимости данных для образцов одинакового состава, получилась высокой,

Влияние замещения Al—Al на Mg—Si в энстатите почти идентично с таковым для диопсида (Year Book 61, p. 63); оси  $a$  и  $b$  уменьшаются, от-

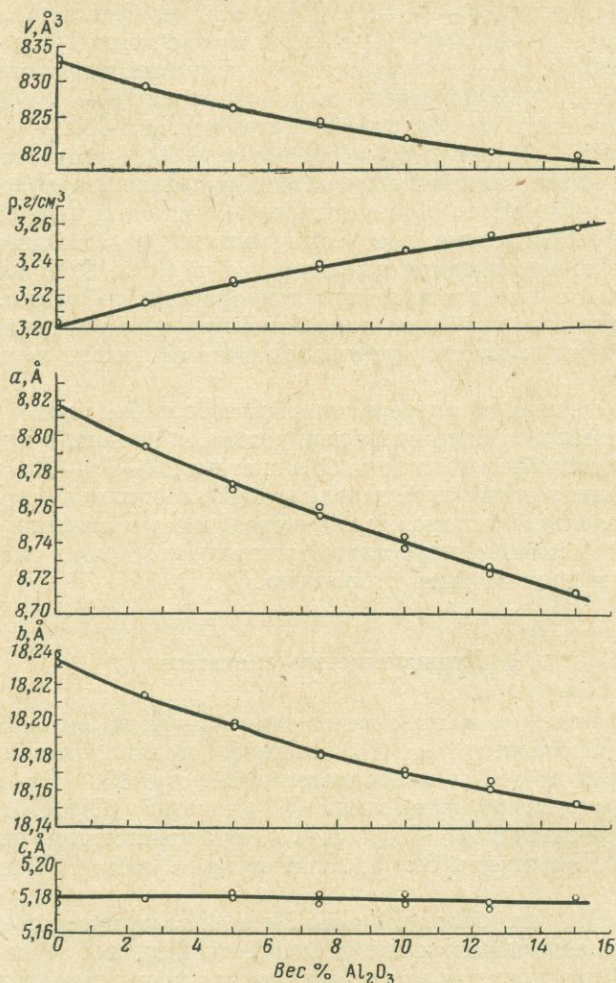


Рис. 112. Параметры элементарной ячейки глиноземистых энстатитов

ражая влияние замещения в октаэдрической позиции, тогда как ось  $c$  по существу не меняется на всем диапазоне изученных составов, отражая противодействующую тенденцию для тетраэдрической позиции замещения вызывать расширение. Направление оси  $c$ , конечно, параллельно цепям тетраэдров (Si, Al)O<sub>4</sub>.

С увеличением содержания глинозема объем элементарной ячейки уменьшается опять-таки подобно  $Di$ . Вследствие очень близких молекулярных весов  $En$  (100,41) и глинозема (101,96) с увеличением содержания последнего плотность увеличивается с 3,20 г/см<sup>3</sup> для чистого  $En$  лишь

до  $3,26 \text{ г/см}^3$  для  $En$ , содержащего 15 вес. %  $Al_2O_3$ . Экстраполируя наблюдающееся изменение плотности до состава в 25 мол. %  $Al_2O_3$ , отвечающем составу  $Py$ , мы получаем плотность  $3,28 \pm 0,01 \text{ г/см}^3$  для  $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$  с ромбической энстатитовой структурой. Эта плотность существенно ниже  $3,58 \text{ г/см}^3$ , наблюдающейся для более плотно упакованной структуры  $Py$ , и показывает, что увеличение давления благоприятствует появлению ассоциации  $Py+En$  вместо глиноземистого  $En$  в соответствии с фазовыми отношениями, обнаруженными Бойдом и Инглэндом для системы  $En-Py$ .

### Соотношения при плавлении жадеитового состава при высоких давлениях

Система  $Jd-Di$  позволяет рассмотреть распределение натрия и кальция в мантии подобно отношениям между  $Ab$  и  $An$  для коры. Реакции в твердом состоянии для жадеитового состава были изучены Робертсоном, Берчем и Макдональдом (Robertson, Birch and MacDonald, 1957). Для соотношений плавления они предсказывали смещение бинарной эвтектики  $Ne+Ab$  в направлении  $Ne$ , в результате чего  $Ab$  должен быть устойчив на ликвидусе с конгруэнтным плавлением  $Jd$  при высоких давлениях. Знание характера плавления  $Jd$  способствовало бы изучению бинарной системы  $Jd-Di$ . Можно ожидать, что информация по этой системе способствовала бы пониманию процессов дифференциации в мантии.

Целью настоящей работы было определение равновесия и выяснение возможности конгруэнтного плавления  $Jd$ . Результаты дополнили бы данные по  $Ab$  ( $NaAlSi_3O_8$ ), который также входит в бинарную систему  $Ne-SiO_2$ . По этой причине было важно строго придерживаться тех же методик, калибровок и одноступенчатой техники, которые использовали Бойд и Инглэнд (Boyd and England, 1963). При этой системе исследований необходимо тщательно высушивать исходный материал, что существенно облегчает эксперименты с ассоциацией  $Ne+Ab$ . Требовалось, конечно, поставить несколько опытов с  $Jd$ . Результаты, приведенные на рис. 113, подтверждают предсказание Робертсона, Берча и Макдональда (Robertson, Birch and MacDonald, 1957) о смещении эвтектики к  $Ne$ .  $Jd$  плавил при 34, 36, 39,5 и 43 кбар. Расплав жадеитового состава раскристаллизовывался в  $Jd$  при 43 кбар. Соотношения субсолидуса  $Ab+Ne = 2Jd$  были изучены как функция давления при 1000, 1100 и 1200° С. При этих температурах наблюдалась обратимость реакции. Кривая, проходящая через точки, нанесенные на рис. 113, соответствует экстраполяции Робертсона, Берча и Макдональда (Robertson, Birch and MacDonald, 1957), полученной с применением кристаллических исходных материалов. Для сравнения калибровки с калибровкой Бойда и Инглэнда (Boyd and England, 1963) было сделано несколько опытов с  $Ab$  (рис. 114). Сходимость была удовлетворительной.

На основании данных рис. 113 и 114 были построены сечения  $T-x$  (рис. 115). Это оказалось возможным, поскольку плоскости  $P-T$  для двух составов образуют почти зеркальные отражения соединений в центральной части составов в бинарной системе (с их химическими особенностями). Причину этого можно наблюдать на рис. 115, где эвтектика  $Jd$  смещается в сторону  $Ne$ . Результатом является инконгруэнтное плавление

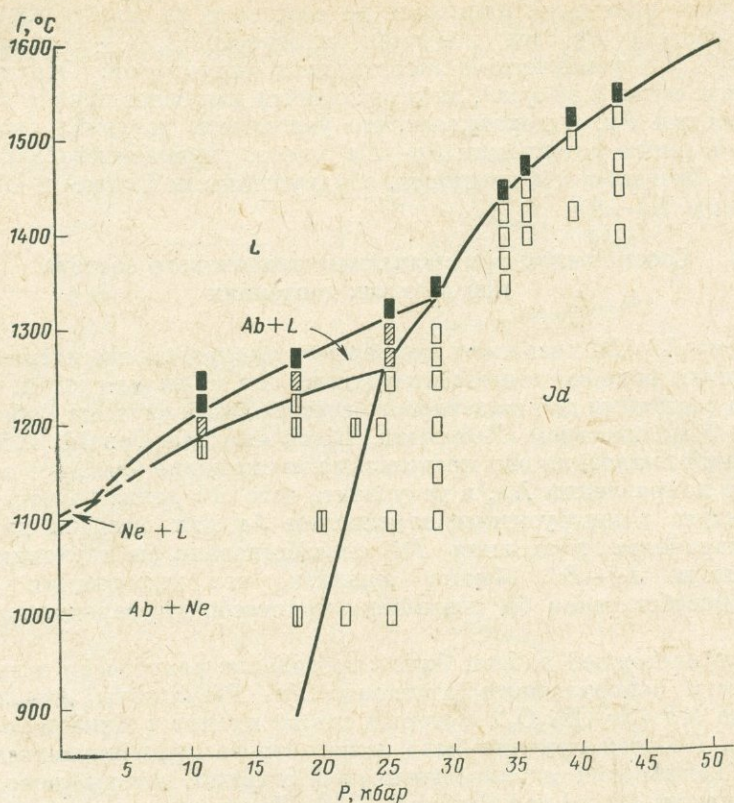


Рис. 113. Экспериментальные данные для жадеитового состава

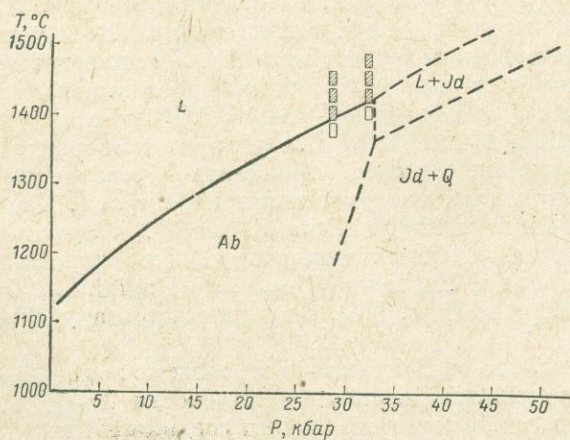


Рис. 114. Экспериментальные данные для альбитового состава.

Кривая плавления  $Ab$  — по Бойду и Инглэнду (Boyd, England, 1963). Пунктирные кривые — по неопубликованным данным Бойда.

ассоциации  $Ab+Ne$  в ассоциацию  $Ab+L$  и сокращение зоны инконгруэнтного плавления  $Jd$ . При более высоком давлении  $Jd$  плавится конгруэнтно. Информация о поведении составов между  $Ab$  и  $Jd$  не может быть получена

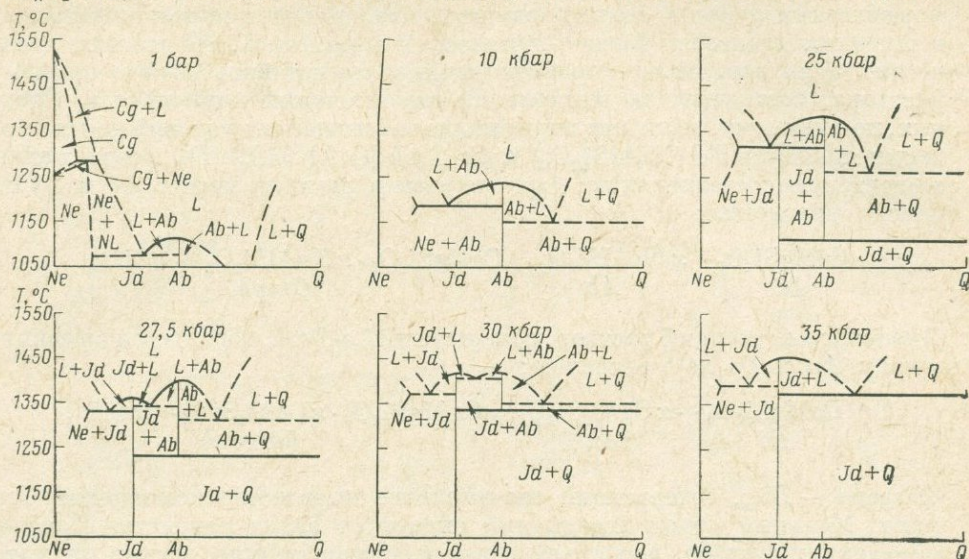


Рис. 115. Диаграмма  $T-x$  при различных давлениях.

Расчетные кривые даны пунктиром; диаграмма для  $P = 1$  бар рассчитана по Грейгу и Барту (Greig, Barth, 1938)

из рис. 113 и 114, но она следует из рис. 115. В этих составах развивается эвтектика, достаточно неглубокая, чтобы ее положение можно было бы оценить на плоскости  $T-P$ . Она изобразилась бы как непрерывная кривая, соединяющая два набора инвариантных и сингулярных точек, вдоль которой жидкость меняет состав. Сопровождающее эту эвтектику смещение выражается в быстром увеличении температуры плавления  $Jd$  с увеличением давления.  $Ab$ , в конце концов, становится неустойчивым и точка плавления при определенном давлении зависит от состава вдоль жадеит-кварцевой эвтектики.

Следствия из этих результатов можно видеть на рис. 116, где полученная нами кривая конгруэнтного плавления  $Jd$  изображена вместе с кривой плавления  $Di$  Бойда и Инглэнда (Boyd and England, 1963). Бросается в глаза подобие форм этих кривых, но кривая  $Jd$  лежит в области значительно более низких температур, чем кривая  $Di$ . Например, при 30 кбар  $Di$  плавится при температуре на  $300^\circ\text{C}$  выше, чем  $Jd$ .

В результате этого Na концентрируется в жидкой фазе, а Ca — в твердой. Подобное фракционирование можно ожидать и в мантии.

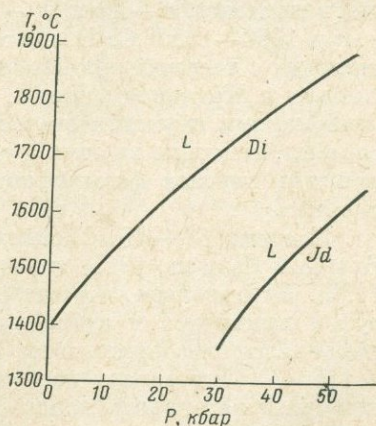
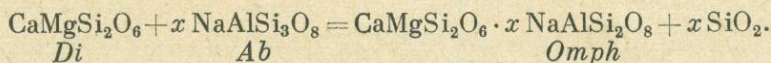


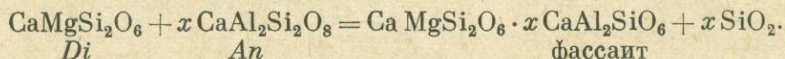
Рис. 116. Кривые плавления  $Jd$  и  $Di$ . Кривая плавления  $Di$  — по Бойду и Инглэнду (Boyd, England, 1963)

## Клинопироксеновые твердые растворы при высоких давлениях

Клинопироксен встречается в различных типах изверженных метаморфических пород и можно ожидать, что он будет кристаллизоваться в широком диапазоне физико-химических параметров. По данным химических анализов, клинопироксен можно представить в виде твердого раствора, состоящего из нескольких пироксеновых компонентов. Среди них, по-видимому, важными индикаторами физических условий кристаллизации являются *Jd* ( $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ ) и *Ca-Tsch* ( $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ ). *Di<sub>ss</sub>*, содержащий жадеитовую составляющую, был получен в реакции между *Ab* и *Di* согласно уравнению:



Диопсидовый твердый раствор, содержащий *Ca-Tsch*, образуется в реакции между *An* и *Di* по уравнению:



Фассаит — *Di<sub>ss</sub>*, содержащий значительное количество компонента Чермака. Мольный объем ассоциаций справа от знака равенства в обоих уравнениях меньше, чем объем слева и, следовательно, можно ожидать, что содержание молекулы Чермака и *Jd* будет увеличиваться с увеличением давления при постоянной температуре.

Были проведены экспериментальные исследования для того, чтобы определить содержание *Jd* и  $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$  в *Di* в широком *P-T* интервале. Для этого было предпринято изучение субсолидусных фазовых соотношений в системах *Di-Ab* и *Di-An* в интервале давлений 8—37 кбар и температур 1050—1350° С. В опытах применялась установка типа поршень — цилиндр с твердой компримируемой средой, аналогичная разработанной Бойдом и Инглендом (Boyd, England, Year Book, 57 и 60). Исходными материалами служили стекла и раскристаллизованные стекла, имеющие составы, лежащие на этих двух бинарных системах. После опытов в большинстве случаев фазы идентифицировались с помощью рентгеновского анализа.

**Система *Di-Ab*.** Система *Di-Ab* при 1 атм исследовалась частично Боуэном (Bowen, 1915) и недавно Шерером и Йодером (Schairer, Yoder, 1960). Установлено, что эта система не бинарна, поскольку при температурах ликвидуса и субсолидуса появляется натровый *Pl*. На рис. 117 приводятся изотермические сечения системы *Di-Ab* при 1350, 1250 и 1150° С в интервале давлений 13—32 кбар. Во всех опытах в качестве исходных материалов использовались стекла. На каждой изотермической диаграмме системы имеются две области, а именно — область ассоциации *Omph + Q* и область ассоциации *Omph + Pl + Q*. Фазовые равновесия показаны в тройной системе  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 - \text{NaAlSi}_2\text{O}_8 - \text{SiO}_2$ . Ассоциация *Omph + Q* в отношении конноды *Di-Ab* соответствует двухфазовой области *Omph + Q* в тройной системе, а ассоциация *Omph + Pl + Q* соответствует трехфазовой области тройной системы с точкой «S».

Граничная кривая между ассоциациями *Omph + Q* и *Omph + Pl + Q* показывает смещение точки «R» с изменением давления. Как уже отме-

чалось (Schairer, Yoder, 1960) при 1 атм в этой системе вместо чистого *Ab* появляется натровый *Pl*, и можно ожидать, что эта фаза будет появляться в системе также и при высоких давлениях. Следовательно, состав *Omph*, сосуществующего с натровым *Pl*, не может лежать на конноде *Di—Jd*.

Как видно из рис. 117, область устойчивости ассоциации *Omph+Q* при постоянной температуре увеличивается с увеличением давления за счет уменьшения области *Omph+Pl+Q*. Это указывает, что содержание

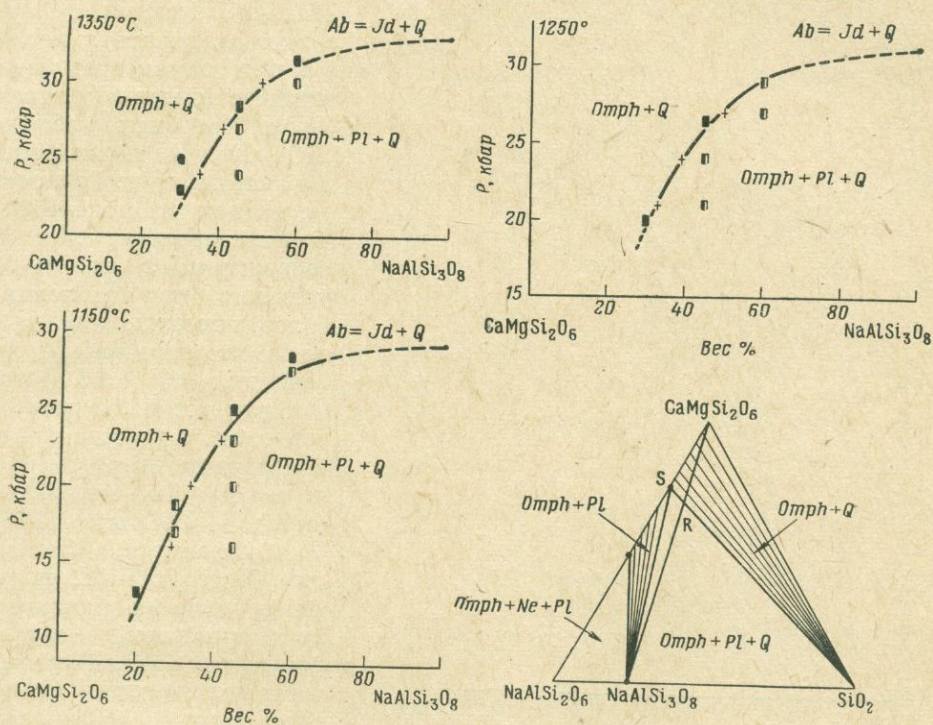


Рис. 117. Фазовые соотношения в системе *Di—Ab* при 1350, 1250 и 1150° С. Внизу справа — диаграмма системы *Di—Jd—SiO<sub>2</sub>*, показывающая субсолидные фазовые соотношения

*Jd* в *Omph* увеличивается с увеличением давления. Кривая оканчивается в реакционной точке  $Ab \rightleftharpoons Jd + Q$ ,  $P-T$  параметры которой определены Берчем и Ле Комте (Birch, LeComte, 1960). Положение точки пересечения кривых определяется из составов омфацитов, сосуществующих с *Pl* и *Q*, причем состав омфацитов определяется по величине межплоскостного расстояния ( $d$ ) для рефлекса (311).

На рис. 118 показаны граничные кривые при 1050, 1150, 1250 и 1350° С. Область устойчивости ассоциации *Omph+Q* увеличивается с уменьшением температуры при постоянном давлении, так что содержание жадеитовой составляющей в омфацитах должно увеличиваться с уменьшением температуры при  $P$ -const. Эти граничные кривые показывают положение точки «R» в системе  $CaMgSi_2O_6$ - $NaAlSi_3O_8$ - $SiO_2$  (см. рис. 117) в широком интервале  $P-T$ . Состав *Omph*, сосуществующего с натровым *Pl*

и  $Q$  (точка «S» на тройной диаграмме, см. рис. 117), может быть получен графически, если из вершины  $SiO_2$  спроектировать точку «R» на сторону  $Di-Jd$ . Таким образом, состав  $Omph$ , сосуществующего с натровым  $Pl$  и  $Q$ , или максимальное содержание жадеитовой составляющей в  $Omph$  в условиях избытка кремнезема, может быть получено в широком интервале  $P-T$ . На рис. 119 показаны кривые изохимических составов  $Omph$ , полученные на основе граничных кривых рис. 118. Изохимические кривые показывают максимальную растворимость  $Jd$  в  $Omph$  при избытке  $SiO_2$ .

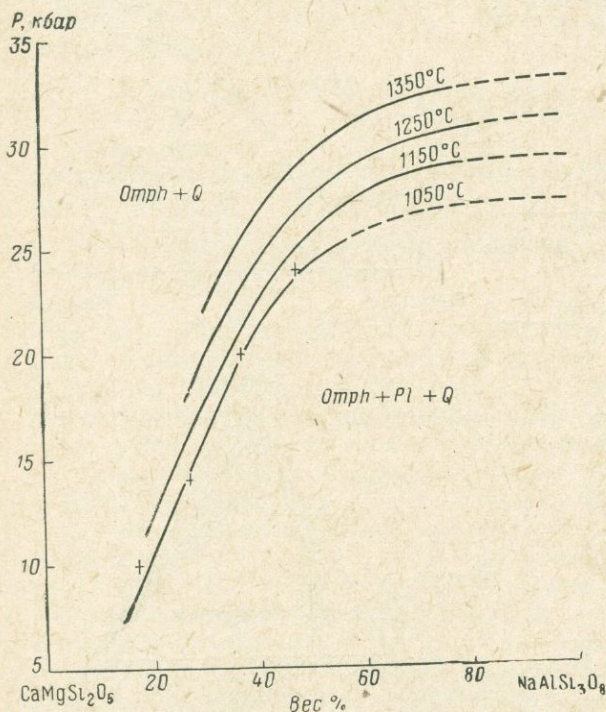


Рис. 118. Граничные кривые между ассоциациями  $Omph + Q$  и  $Omph + Pl + Q$  при 1050, 1350 и 1150° С. Кривая для 1050° С определена с омфацитовым составом, остальные взяты с диаграммы на рис. 117

**Система  $Di-An$ .** Система  $Di-An$  при 1 атм была исследована Осборном (Osborn, 1942) как краевая часть системы  $CaSiO_3-Di-An$ . Он показал, что  $Di$  в этой системе содержит глинозем и, следовательно, она не является истинно бинарной. Хитонен и Шерер (Hytönen, Schairer, Year Book, 60) показали, что при 1 атм и 1135° С  $Di$  в системе  $Di-An$  содержит около 3 вес.%  $Ca-Tsch$ . Кларк и др. (Clark, Schairer, de Neufville, Year Book, 60) в ходе работ по изучению системы  $Di-CaAl_2SiO_6-SiO_2$  обнаружили, что, во-первых,  $An$  плавится инконгруэнтно при 20 кбар и, во-вторых, вблизи температур ликвидуса при этом давлении  $Di$  содержит много глинозема.

На рис. 120 показаны изотермические сечения системы  $Di-An$

Иными словами,  $Omph$  может содержать  $x$  вес.%  $Jd$  при параметрах изохимической кривой для  $x\%$   $Jd$  в условиях избытка  $SiO_2$ . Кривые также показывают поле устойчивости  $Omph$  при избытке  $SiO_2$ . Таким образом,  $Omph$ , содержащий  $x$  вес.%  $Jd$  устойчив при давлениях более высоких, чем давление изохимической кривой для  $x\%$   $Jd$ . Кривая для 100%  $Jd$  должна совпадать с известной моновариантной кривой разложения  $Ab$  на  $Jd$  и  $Q$  (Birch, LeComte, 1960). Для омфацитов, содержащих более 70%  $Jd$ , положение кривых близко к моновариантной кривой разложения  $Ab$ . Изохимическая кривая для  $Omph$ , содержащего 40%  $Jd$ , близка к кривой реакции образования  $Jd$  из  $Ne + Ab$ , которая определена Робертсоном (Robertson et al., 1957) и Беллом (см. стр. 198).

при субсолидусных температурах 1350 и 1150° С в интервале давлений 8—37 кбар. Во всех опытах при 1150° С в качестве исходного материала использовалось стекло, но во всех опытах при 1350° С исходным было предварительно раскристаллизованное стекло. Как видно из рис. 120, при обеих температурах имеется три отдельных поля фазовых ассоциаций:  $Di_{ss} + Q$  в области составов, богатых  $Di$ ;  $Di_{ss} + An + Q$  в анортитовой части системы и ассоциация, включающая  $Gr$  в области высоких давлений. При 1150° С с  $Gr$  сосуществует небольшое количество  $An$  и устойчива ассоциация  $Di_{ss} + Gr + An + Q$ , в то время как при 1350° С  $An$  отсутствует, и стабильной ассоциацией является  $Di_{ss} + Gr + Q + (Ky)$ . Хотя  $Ky$  и не был получен ни в одном опыте при 1350° С, эта фаза, вероятно, присутствует в области высоких давлений на изо-терме 1350° С, поскольку  $An$  при давлении выше 30 кбар и этой температуре разрушается на  $Gros + Ky + Q$  (Boyd, England, Year Book, 60; Hansen, 1965). Фазовые соотношения при более низких давлениях показаны на диаграмме тройной системы  $CaMgSi_2O_6 - CaAl_2SiO_6 - SiO_2$  (см. рис. 120). Ассоциация  $Di_{ss} + Q$  в отношении коннды  $Di - An$  соответствует двухфазовой области в тройной системе, а ассоциация  $Di_{ss} + An + Q$  соответствует трехфазовой области  $Di_{ss} + An + Q$  (в точке  $Q$ ) +  $An + Q$ . Граничные кривые между двумя ассоциациями  $Di_{ss} + Q$  и  $Di_{ss} + An + Q$  указывают на смещение точки «Р» с изменением давления.

Как видно на рис. 120, область ассоциации  $Di_{ss} + Q$  увеличивается, в то время как область ассоциации  $Di_{ss} + An + Q$  уменьшается с увеличением давления при постоянной температуре, что указывает на увеличение содержания  $Ca-Tsch$  в  $Di$  с увеличением давления при постоянной температуре. С другой стороны, если устойчив  $Gr$ , то гранатовое поле будет расширяться за счет поля  $Di_{ss} + Q$  или содержание  $Ca-Tsch$  будет уменьшаться при постоянной температуре и увеличении давления. Следовательно, в области, в которой стабильна ассоциация  $Di_{ss} + Q$ , содержание  $Ca-Tsch$  в  $Di$  должно быть максимальным. Состав  $Gr$ , образующегося при 1350° С и 32,5 кбар, отвечает приблизительно  $1Py + 9Gros$  (мольные отношения), как было определено по значению рефлекса (420), с использованием зависимости межплоскостное расстояние — состав, предложенной Чиннером, Бойдом и Ингланом (Chinner, Boyd, England, Year Book, 59). Максимальное содержание  $Ca-Tsch$  (около 60 вес.%) достигается при давлении около 30 кбар и 1350° С. При 1150° С и давлении около 18 кбар максимальное содержание  $Ca-Tsch$  составляет только 40 вес.%. Следует отметить, что между  $Di$  и  $Ca-Tsch$  в условиях избытка кремнезема

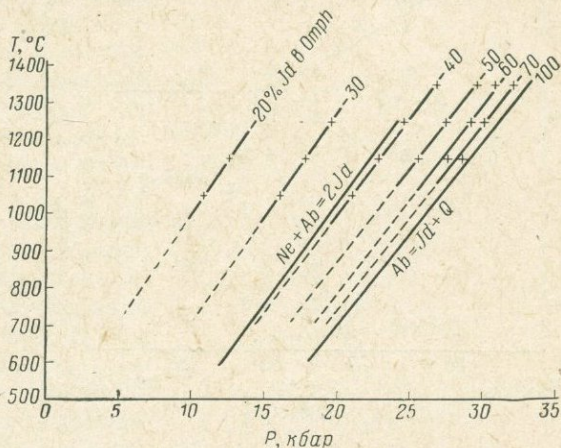


Рис. 119. Изохимические кривые *Omph*, сосуществующего с *Q*.

Реакция  $Ne + Ab = 2Jd$  (Robertson, Birch, MacDonald, 1957); реакция  $Ab = Jd + Q$  (Birch, Le Comte, 1960)

не образуется непрерывной серии твердых растворов. При недостатке  $\text{SiO}_2$  существует полная смесимость на линии  $Di-Ca-Tsch$  что было показано Кларком и др. (Clark, Schairer, de Neufville, Year Book, 61)

Сопоставление одинаковых (по  $T$ ) изотермических сечений ассоциаций  $Di-Ab$  и  $Di-An$  показывает, что содержание  $Ca-Tsch$  в  $Di$ , сосуществующем с  $Pl$ , выше, чем содержание  $Jd$  при таких  $P$  и  $T$ , где неустойчивы гранаты серии  $Py-Gros$ . Однако в поле устойчивости  $Gr$  содержание  $Jd$  становится выше, чем содержание  $Ca-Tsch$ .

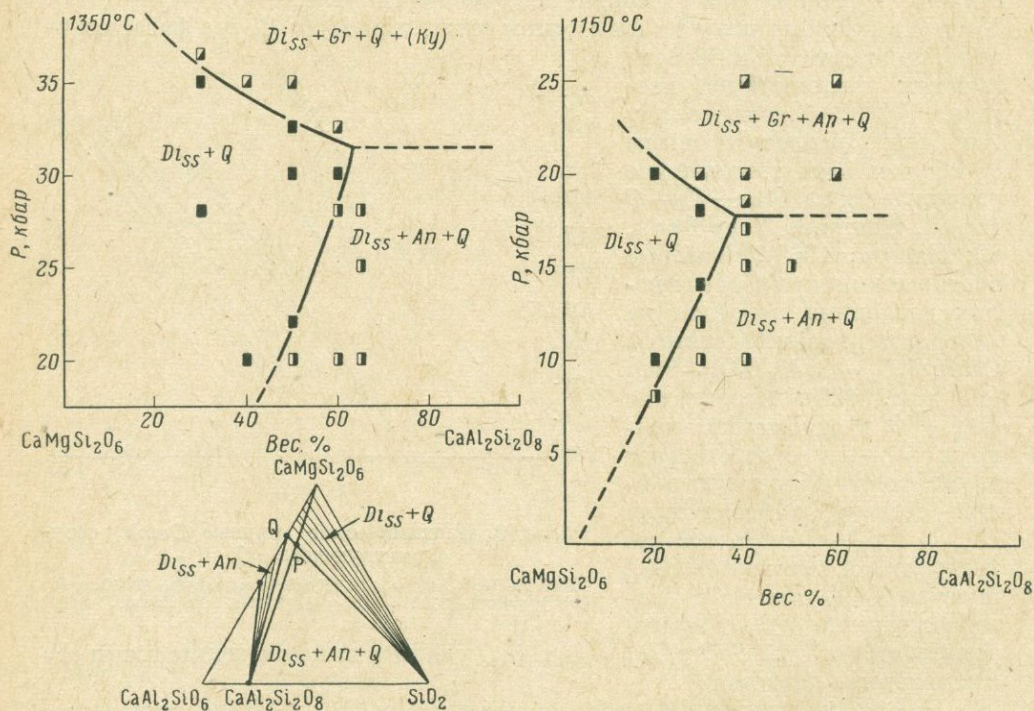


Рис. 120. Фазовые соотношения в системе  $Di-An$  при 1350 и 1150° С. Внизу слева — диаграмма системы  $Di-CaAl_2SiO_6-SiO_2$ , показывающая субсолидусные фазовые соотношения при низких давлениях

Эти предположения подтверждаются следующими данными.

1. При высоких давлениях  $Di$ , сосуществующий с  $Pl$ , может содержать заметные количества  $Jd$  и  $Ca-Tsch$ ; содержание обоих составляющих может увеличиваться с увеличением давления вплоть до давления, при котором устойчив  $Gr$ . Однако в поле устойчивости  $Gr$  пироп-гроссулярового ряда содержание  $Ca-Tsch$  уменьшается с увеличением давления. Можно ожидать, следовательно, что содержание  $Ca-Tsch$  будет меньше, чем  $Jd$  в эклогитовой фации.

2. В поле устойчивости эклогита, как указано Йодером и Тилли (Yoder, Tilley, 1962),  $Omph$  может содержать в виде твердого раствора по крайней мере 30 вес.%  $Jd$ .

3. Допуская, что температура поверхности Мохо под континентами равна около  $500^{\circ}\text{C}$ , максимальное содержание  $Jd$  в *Omph* должно быть около 40 вес. % в условиях насыщенных кремнеземом пород, что характерно для континентальной коры.

### Инверсия ромбический энстатит — клиноэнстатит

Сложный полиморфизм характерный для *En* в лабораторных экспериментах, как это ни странно, совершенно не проявляет себя в земных породах. Магнезиальные пироксены из различных мафических и ультрамафических пород почти всегда представлены ромбическим энстатитом. И лишь в метеоритах мы обычно встречаем моноклинную модификацию, т. е. клиноэнстатит. В метеоритах также присутствуют и ромбический энстатит и иногда в образцах наблюдается взаимное прораствание обеих форм. Природный протоэнстатит пока не обнаружен и нет оснований считать, что это произойдет, так как протоэнстатит очень легко переходит в клиноэнстатит.

На рис. 121 дана фазовая диаграмма состава  $\text{MgSiO}_3$  по результатам наших более ранних и последних работ. Высокотемпературная форма (*PEn*) с большим трудом поддается закалке, обычно эта фаза переходит в *CEn* за время охлаждения образца от температуры опыта до комнатной. Однако работа с применением метода высокотемпературного рентгеновского анализа (Foster, 1951) показала, что *PEn* действительно имеет поле стабильности. До недавнего времени обычно считали, что *CEn* является метастабильной модификацией, образующейся в результате инверсии из *PEn* при охлаждении. Предполагалось, что *REn* устойчив при всех температурах ниже поля устойчивости *PEn*. Тем не менее Скляр (Sclar et al., 1964) обнаружил *CEn* в продуктах опытов, проведенных при высоких давлениях и относительно низких температурах. В этой работе удалось получить реакцию перехода *REn* в *CEn* и доказать, что последний действительно имеет поле устойчивости. Результаты нашей работы по изучению кривой инверсии *REn*  $\rightarrow$  *CEn* показаны на рис. 122. Они в общем подтверждают результаты Скляра, но отличаются тем, что наша кривая равновесия лежит при температурах на  $75^{\circ}\text{C}$  выше, чем у Скляра.

Закалочные опыты для определения положения кривой проводились с исходной смесью, составленной из приблизительно равных количеств *REn* и *CEn*. Вблизи кривой скорость реакции мала и для того, чтобы получить достаточную степень реакции продолжительность опытов должна достигать 6 суток. Превращение *REn* в *CEn* или наоборот устанавливалось с помощью сравнения рентгенограмм продуктов опыта и исходного материала. С помощью этой методики в любом месте кривой фиксируется

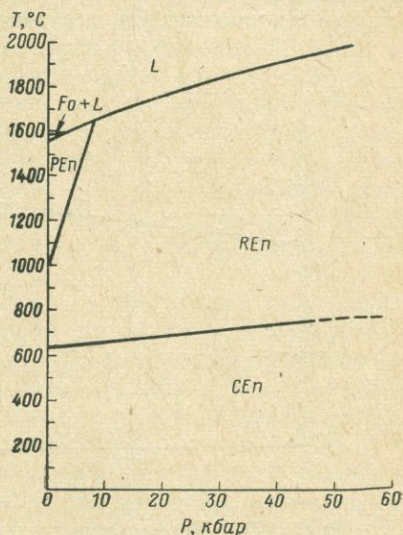


Рис. 121. Фазовые соотношения для состава  $\text{MgSiO}_3$ .

Данные по ликвидусу и полю устойчивости *PEn* (Boyd, England, Davis, 1964)

обратимость реакции. Наклон  $dT/dP$  кривой инверсии составляет всего  $2,6^\circ \text{C}/\text{кбар}$ . Это очень малая величина по сравнению с наклонами до  $80^\circ \text{C}/\text{кбар}$ , обнаруженными у других твердофазовых превращений. Однако такой малый наклон находится в соответствии с исключительной малой величиной  $\Delta V$ , что обнаружено Смитом (Smith, 1964) при анализе параметров ячейки синтетических  $REn$  и  $CEn$ . Данные Смита показывают, что  $CEn$  плотнее, чем  $REn$ , но  $\Delta V$  так мало, что находится почти в пределах ошибки определения. Экстраполяция кривой инверсии к атмосферному давлению дает температуру перехода около  $630^\circ \text{C}$ . Мы пока не пытались поймать в вилку инверсию при атмосферном давлении в сухих опытах или при малых давлениях  $\text{H}_2\text{O}$  в гидротермальных экспериментах. Тем не менее странно, что переход не обнаружен в исследованиях многих систем, включающих  $En$ , в сухих и гидротермальных опытах.

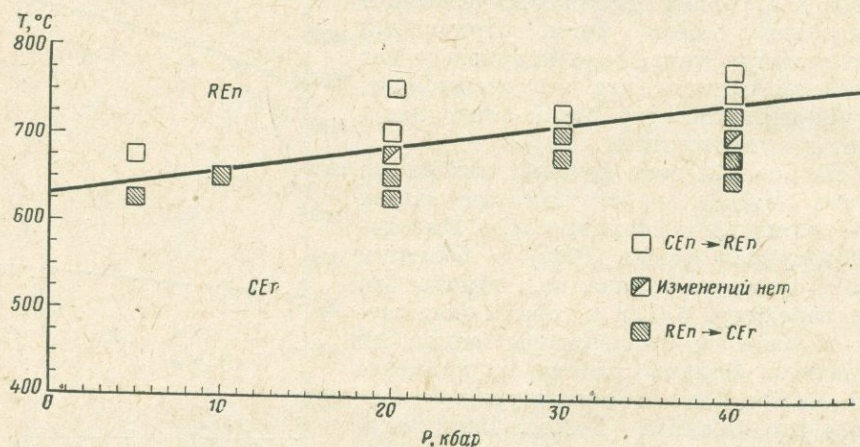


Рис. 122. Кривая инверсии  $CEn-REn$ . Уравнение кривой —  $T (^\circ\text{C}) = 630 + 2,6P$  (кбар)

Природные ромбические пироксены имеют составы, близкие к системе  $\text{MgSiO}_3-\text{FeSiO}_3$  с главными примесями в виде глинозема, трехвалентного железа и извести. Линдсли, изучая  $\text{FeSiO}_3$  (см. статью «ферросилит» на стр. 142), показал, что полиморфизм этой фазы очень похож на полиморфизм  $\text{MgSiO}_3$ . В частности, температурный интервал инверсии моноклинного  $\text{FeSiO}_3$  в ромбический  $\text{FeSiO}_3$  близок к значениям, определенным для  $\text{MgSiO}_3$ . Однако предварительные эксперименты Линдсли на промежуточных составах указывают на возможность существования максимума до  $900^\circ \text{C}$  на кривой инверсии между  $\text{MgSiO}_3$  и  $\text{FeSiO}_3$ .

Трудно с уверенностью предсказать влияние извести и глинозема на инверсию. Пироксены, обогащенные  $\text{Ca}$ , — моноклинны и можно ожидать, что добавление  $\text{CaO}$  будет расширять поле  $CEn$ . Природные энстатиты содержат в среднем только около 1%  $\text{CaO}$  и маловероятно, чтобы это имело существенный эффект. Однако содержание глинозема в ромбических пироксенах достигает 9 вес.%. Полиморфные соотношения между антофиллитом (орторомбическая фаза) и куммингтонитом (моноклинная) структурно аналогичны инверсии  $REn \rightarrow CEn$ . Некоторые природные антофиллиты содержат значительное количество глинозема, тогда как

куммингтонит содержит его очень мало. Это соотношение подтверждает, что  $Al_2O_3$  может преимущественно растворяться в  $Ren$  и расширять поле его устойчивости за счет поля  $Sen$ . Однако мы пока не имеем экспериментального подтверждения этого предположения.

Тем не менее имеется возможность с достаточной уверенностью применить фазовые соотношения, обнаруженные для чистого состава  $MgSiO_3$ , к природным энстатитам, близким к этому составу. Сюда можно включить энстатиты из ультрамафических и мафических пород и некоторые энстатиты из метеоритов. Энстатиты из изверженных пород явно кристаллизуются при температурах значительно выше  $600-700^\circ C$  и, следовательно, лежат в пределах поля устойчивости ромбического энстатита. Отсутствие в таких породах клиноэнстатита, образовавшегося при охлаждении из протоэнстатита, можно объяснить их глубинным происхождением, так как поле стабильности протоэнстатита расположено в области сравнительно малых давлений. Однако ромбические энстатиты плутонических пород при охлаждении могут достаточно долго находиться в поле устойчивости клиноэнстатита. Конечно, энстатит этих пород главным образом крупнозернистый, что в какой-то мере подавляет тенденцию к превращению его в моноклинную форму. Но, тем не менее, пока является загадочным тот факт, что нет хотя бы редких примеров пород, в которых ромбический энстатит превратился бы в клиноэнстатит за время медленного охлаждения.

Клиноэнстатит, обнаруженный в некоторых хондритовых метеоритах (Mason, 1962), возможно является продуктом инверсии протоэнстатита или образовался в широком интервале давлений при температурах ниже  $600-700^\circ C$ . Первое из этих двух предположений кажется более вероятным, поскольку в таких метеоритах встречено стекло (например, Dodd, Van Schmus, 1965). Появление стекла указывает на высокотемпературную область магматического интервала. Следовательно, процессы, в которых образуются минеральные ассоциации таких хондритовых метеоритов, происходят при температурах выше  $1000^\circ C$  и давлениях до 8 кбар (см. рис. 121).

### Диаграмма $T-x$ системы $Di-Jd$

Омфацитовый пироксен является одним из наиболее важных минералов эклогитов. Экспериментальное изучение жадеита — основного составляющего компонента омфацита позволяет исследовать вопросы образования эклогитов при высоких давлениях и температурах. Конечно, определение поля устойчивости жадеита не может иметь непосредственных приложений, так как омфациты большинства эклогитов содержат значительное количество других составляющих. Обычно они содержат диопсид, акмит, геденбергит и молекулу Чермака. Из этих минералов диопсид входит в состав омфацита в наибольших количествах и во многих образцах его количество превосходит количество жадеита. Следовательно, для большего приближения к природным омфацитам необходимо к жадеиту добавить диопсидовый компонент. Твердый раствор этого состава возможно имеет тенденцию к увеличению поля стабильности по сравнению с чистым жадеитом в температурной области субсолидуса и ликвидуса.

Если это так, то увеличение поля стабильности можно использовать для объяснения разнообразия природных ассоциаций в эклогитах.

Эклогитовые проявления очень разнообразны: известны, например, эклогитовые включения с акцессорным алмазом, указывающим на глубинное, подкорое образование этих пород, и в качестве другой крайности — континентальные эклогиты, явно образовавшиеся на различных ступенях метаморфизма в пределах земной коры. Следовательно, образование эклогитов происходит в интервале от температур плавления до температур твердофазовых реакций.

В предлагаемой работе соотношения при плавлении в системе  $Jd-Di$  были определены закалочными экспериментами при высоком давлении. Результаты опытов показаны на изобарической (30 кбар) диаграмме

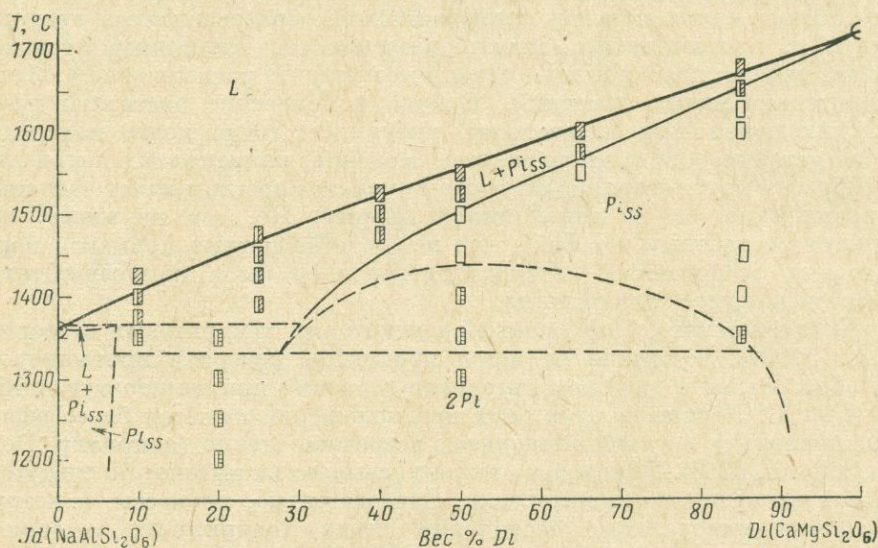


Рис. 123. Диаграмма  $T-x$  для системы  $Jd-Di$  при давлении 30 кбар

(рис. 123). Как и ожидалось, явления плавления аналогичны таковым в плагиоклазовой системе при атмосферном давлении (Bowen, 1913); но они имеют мало сходства с соотношениями при плавлении в разрезе  $Ab-An$ . Вместо этого узкий интервал плавления прослеживается от диопсидового края приблизительно к середине линии составов, где он расширяется и оканчивается трехфазовым равновесием вблизи жадеитового края. Одним из следствий узкого интервала плавления является то, что при плавлении составов, близких к  $Di$ , расплав лишь незначительно обогащается натрием относительно кальция. Слабый наклон этого интервала означает, что в природных условиях фракционирование должно приводить к концентрации жадеита в расплаве и твердых фазах. Падение давления, вероятно, должно сопровождаться понижением температуры, так как следование расплава по кривой  $L + Di_{ss}$  ниже 25 кбар должно замениться движением по кривой  $L + Di_{ss} + Ab + Ne$ .

Расщепление пиков на рентгеновских диффрактограммах продуктов некоторых опытов указывает на существование области несмешиваемости, показанной на рис. 123 пунктирной линией. Рефлекс (220), ясно демонстрирует это явление, однако малое различие в межплоскостных расстоя-

ниях дупироксеновых твердых растворов не позволяет использовать другие отражения. Диопсид и жадеит совершенно аналогичны по оптическим, физическим и кристаллографическим характеристикам; такое малое различие в межплоскостных расстояниях не является неожиданным. Во всех образцах, закаленных из дупироксеновой области (см. рис. 123), на диффрактограммах наблюдается два отражения (220). Продукты опытов в однопироксеновом поле в любом случае дают только один пик (220), и параметры ячейки зависят от состава твердого раствора бинарной системы. Можно ожидать, что природные омфацилы имеют более широкую область твердых растворов, что обусловлено присутствием дополнительных компонентов. Однако кажется вероятным, что можно ожидать несмеси-мость в эклогитовых клинопироксенах, хотя бы в небольших пределах. В недавней работе Колемана (Coleman et al., 1965) отмечалось, что несмесимостью можно объяснить результаты изучения некоторых при-родных образцов.

Можно рассчитать влияние давления на кривую сольвуса. Для этого расчета нужно знать только форму кривой сольвуса и удельный объем ( $\bar{V}$ ) как функцию состава. В табл. 9 выписаны значения мольного объема ( $\bar{V}$ ) для разных составов ( $x$ ), основанные на объеме элементарной ячейки. Значения функции избыточного объема смешения ( $\bar{V}_m^e$ ), определенного по кривой, соответствующей измеренным величинам, также занесены в табл. 9 для дальнейших расчетов.

Таблица 9

Мольные и избыточные мольные объемы смешения

Содержание $Jd$ , мол. %	Измеренное $\bar{V}$ , см <sup>3</sup> /моль	Измеренное $\bar{V}_m^e$ , см <sup>3</sup> /моль	$\bar{V}_m^e$ , см <sup>3</sup> /моль = $2,56x_1(1-x_1)$
15,0	—	—	0,325
15,8	65,61	0,355	—
36,0	—	—	0,585
36,8	64,57	0,493	—
50,0	—	—	0,640
51,8	63,88	0,632	—
62,0	—	—	0,590
85,0	—	—	0,325

Исходя из измеренной температуры критической несмесимости ( $T_e$ ) для любого давления и уравнений для критической несмесимости в простых смесях (Cuggenheim, 1952), можно получить величину избыточной свободной энергии смешивания ( $\bar{G}_m^e$ ). Допустим, что энтропийный член ( $\bar{S}_m$ ) имеет вид:

$$R [x_1 \ln x_1 + (1 - x_1) \ln (1 - x_1)] \text{ и что } \bar{G}_m^e \text{ и имеет вид } x_1 (1 - x_1) W.$$

Тогда  $W = 2RT_e = 6,790 \text{ кал/моль}$  (30 кбар, 1708°K) и  $x_1(T_e) = 0,5$ .

Тот факт, что  $x_1(T_e)$  действительно лежит очень близко к 0,5, дает до некоторой степени уверенность в правомерности сделанных допущений. Таким

образом, можно приступить к дальнейшей стадии и рассчитать  $dW/dP$  из соотношения:

$$\bar{V}_m^e = x_1(1-x_1)(dW/dP) = x_1(1-x_1) 2,56,$$

$$\text{откуда } \Delta W_{30 \text{ кбар}} = \frac{2,56}{41,83} \int_{30 \cdot 10^3}^P dP$$

(где 41, 83 в знаменателе вводится для перехода от бар и см<sup>2</sup> к кал).

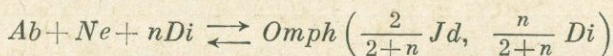
$$W_{50 \text{ кбар}} = 6,790 + \frac{(2,56)(20 \cdot 10^3)}{41,83} = 8,015 \text{ кал/моль}$$

$$\text{и } T_{e 50 \text{ кбар}} = W/2R = 2015 \text{ }^\circ\text{K} = 1742 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Чтобы получить этот результат, мы молчаливо допустили, что  $W$  и  $\bar{S}_m$  не зависят от  $T$ . С этой оговоркой можно считать, что изменение давления на 1 кбар изменяет критическую температуру сольвуса на  $\sim 15^\circ \text{C}$ .

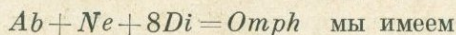
Реакция  $Ab + Ne = 2Jd$  привлекает большое внимание как одна из важнейших реакций для превращения щелочных базальтов в эклогиты. Для того чтобы расширить наши знания об интервале стабильности эклогитов, нам хотелось бы попытаться предсказать пределы, до которых твердый раствор  $Jd$  и  $Di$  будет увеличивать поле устойчивости жадеитовой клинопироксена за счет поля ассоциации  $Ab + Ne + Di$ .

Предварительная оценка этого эффекта может быть произведена на основе термодинамических данных для реакции



с учетом предположений, что  $Omph$  является простой смесью (Guggenheim, 1952) и что  $Di$  не реагирует с  $Ab$  и  $Ne$  при давлениях, меньших чем давление, необходимое для устойчивости  $Omph$ . Поскольку сольвус между  $Jd$  и  $Di$  допускает только ограниченную растворимость между пироксенами, мы ограничим свои расчеты составом  $Di_{80}Jd_{20}$ . Введение допущения о простой смесимости делает влияние растворимости на свободную энергию симметричным относительно состава  $Di_{50}Jd_{50}$ , так что полученные результаты справедливы и для состава  $Di_{20}Jd_{80}$ .

Термодинамика реакции  $Ad + Ne + 2Jd$  уже излагалась (Yoder, Weir, 1951). Участие  $Di$  в реакции увеличивает только значение энтропии идеального твердого раствора в выражении свободной энергии жадеитовой стороны уравнения реакции. Сначала определим равновесное давление устойчивости  $Omph$  состава  $Di_{80}Jd_{20}$  при  $298^\circ \text{K}$ . Для реакции



$$\Delta G_{298}^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ = RT (x_{Di} \ln x_{Di} + x_{Jd} \ln x_{Jd}).$$

Заменяя величины Йодера и Вэйра (Yoder, Weir, 1951) и помня о том, что, как они показали, изменение свободной энергии реакции с давлением ничтожно мало, имеем:

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= 6,70 + 298(14,7) + 1,99 \cdot 298(0,8 \ln 0,8 + 0,2 \ln 0,2); \\ &\approx \Delta V_{(P)} = 33,8P/41,83 \text{ кал/моль.} \end{aligned}$$

Значение  $\Delta V_P$  можно заменить величиной  $\Delta V$  реакции  $Ab + Ne = 2Jd$ , поскольку  $V_{Di}$  входит в обе стороны уравнения реакции, а  $V_m^e$  при  $x_{Di} = 0,8$  составляет всего около 1% от  $V_{идеал}$ .

$P_{равн}^{298^\circ K} \approx -3,3$  кбар, т. е. *Omph* стабилен при нормальных условиях. Доля свободной энергии смешения  $-300$  кал/моль составляет всего 15% от свободной энергии реакции в стандартных условиях. Затем по уравнению Клапейрона вычисляем  $dT/dP$  реакции, пренебрегая зависимостью изменения объема и энтропии с давлением и температурой.

$$\frac{dT}{dP} = \frac{\Delta V + 0,01 \Delta V}{\Delta S + 0,8 \ln 0,8 + 0,2 \ln 0,2} = \frac{31,03 \cdot 10^3}{41,83 (14,7 + 0,5)} = 48^\circ \text{C/кбар},$$

где  $\Delta S$  и  $\Delta V$  являются изменениями энтропии и мольного объема в реакции  $Ab + Ne = 2Jd$  при стандартных условиях, а  $0,01 \Delta V$  и  $0,8 \ln 0,8 + 0,2 \ln 0,2$  являются объемом и энтропией смешения для омфацита  $Di_{80}Jd_{20}$  в стандартных условиях.

По значениям  $dT/dP$  и  $P_{равн}^{298^\circ K}$  мы можем сказать, что *Omph* с составом  $Di_{80}Jd_{20}$  устойчив ниже атмосферного давления до  $\approx 175^\circ \text{C}$ . Эти результаты хорошо согласуются с расчетами устойчивости чистого *Jd* при атмосферном давлении, вот почему можно сделать вывод, что присутствие  $Di_{ss}$  незначительно влияет на стабильность *Jd*.

#### Соотношения при плавлении в системе $Di-Fo-Py$ при 40 кбар и атмосферном давлении

Плавление при высоких давлениях минеральных ассоциаций в системе  $Di-Fo-Py$  с достаточной надежностью может моделировать частичное плавление вещества земной мантии по двум причинам. Во-первых, компоненты этой системы  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$  составляют более 90 вес. % большинства гранатовых перидотитов. Во-вторых, поскольку твердые растворы в этой системе имеют существенное значение лишь при давлениях, превышающих 30 кбар, большая часть ее кристаллизуется в ассоциацию  $CPx + OPx + Gr + Ol$ , т. е. в минеральную ассоциацию гранатовых перидотитов. Предполагается, что она является главной минеральной ассоциацией верхней мантии под континентальными областями (Бойд, Мак Грегор, Рингвуд, стр. 192).

В последнее время было исследовано плавление в краевых разрезах системы  $Di-Fo-Py$  при давлении 40 кбар (см. стр. 161). Затем было изучено поведение семи составов, лежащих внутри концентрационного треугольника, при давлениях 40 кбар и 1 атм. Здесь приводятся данные о полях выделения первых фаз, минеральных ассоциациях, устойчивых в области солидуса, и размерах поля с наиболее низкими температурами расплава. Данные для 1 атм получены по закалочной методике. Для работы при давлениях 40 кбар использовалась установка типа цилиндр — поршень (Boyd, England, 1960 «b»). Все продукты опытов определялись с помощью оптических и рентгеновских методов.

Поверхность ликвидуса в системе  $Di-Fo-Py$  при давлении 40 кбар (рис. 124) содержит лишь поле *Gr*, поле *CPx* и поле *Ol*. Более детальные результаты даются в табл. 10. Четырехфазовая ассоциация  $CPx + OPx + Gr + Ol$  (составы 4 и 5) начинает плавиться в изобарической

нонвариантной точке при  $1680^\circ \pm 10^\circ \text{C}$ . Эта температура выше, чем температуры некоторой части поверхности гранат-клинопироксен-оливинового ликвидуса, поэтому вероятно, что нонвариантная точка при  $1680^\circ \text{C}$  является реакционной точкой, в которой и выше которой исчезает  $OPx$ . Разделение расплава при 40 кбар может иметь место вдоль нонвариантной кривой  $CPx + Gr + Ol + L$ , проходящей в системе  $Di-Fo-Py$  через точку  $Di_{47}Fo_6Py_{47}$  при  $1670^\circ \text{C}$  (точка «А» на рис. 124).

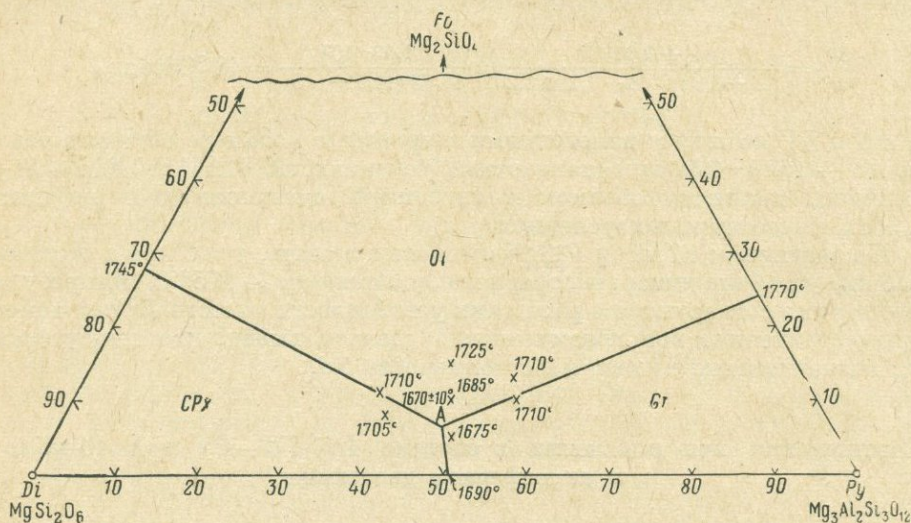


Рис. 124. Поверхность ликвидуса в системе  $Di-Fo-Py$  при давлении 40 кбар

Хотя точный состав реакционной точки  $CPx + OPx + Gr + Ol + L$  еще не определен, ее положение может быть уточнено из данных о поверхности ликвидуса в системе  $Di-Fo-Py$  и предварительных данных по системе  $Di-En-Py$  (см. стр. 161 и рис. 110). В обоих системах четырехфазовая точка лежит в середине конноды  $Di-Py$  и по составу отличается не более чем на 6 вес.%, а по температуре не более чем на  $10^\circ \text{C}$  от обсуждаемой реакционной точки. Положение последней, следовательно, можно приблизительно оценить, как промежуточное между четырехфазовыми точками, т. е. отвечающее составу  $Di_{47}Fo_3Py_{47}En_3$  (вес.%) и  $1680^\circ \text{C}$ . Небольшая неопределенность в положении реакционной точки не имеет существенного значения в последующих обсуждениях.

Первый расплав при давлении 40 кбар имеет нормативный состав (по С. I. P. W.)  $An_{32.4}Di_{21.8}En_{26.0}Fo_{19.9}$  (%). Этот состав является базальтовым только в широком смысле. Он включает главные базальтовые составляющие, но больше отвечает пикриту, обогащенному  $En$ .

Если изучение семи составов при высоком давлении позволяет определить низкотемпературную область плавления гранат-двупироксен-оливиновой ассоциации в системе  $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ , то ход кристаллизации при атмосферном давлении может иметь отношение к кристаллизации природных первичных магм после извержения и к соотношениям, если они существуют, между первичными магмами и базальтом. Ход кристаллизации при атмосферном давлении показан в табл. 11.

Результаты экспериментов по плавлению в системе  $Di-Fo-Py$  при 40 кбар

	Номера составов						
	1	2	3	4	5	6	7
Составы, вес. %							
<i>Di</i>	46,5	44	41,5	36	35	53	52
<i>Fo</i>	5,0	10	15,0	10	13	8	11
<i>Py</i>	48,5	46	43,5	54	52	39	37
Присутствующие фазы							
$T, ^\circ C$							
1740	—	—	<i>L</i>	—	—	—	—
1715	—	—	<i>L, (Ol)</i>	<i>L</i>	—	<i>L</i>	<i>L</i>
1705	—	<i>L</i>	<i>L, (Ol)</i>	<i>Gr, L</i>	<i>L, (Ol)</i>	—	<i>(Ol), L</i>
1690	—	—	—	—	<i>CPx, Gr,</i> <i>Ol, L</i>	<i>CPx, L</i>	—
1680	<i>L</i>	<i>L, (Ol)</i>	<i>Ol, L</i>	<i>CPx, Gr,</i> <i>OPx, Ol,</i> <i>(L)</i>	<i>CPx, Gr,</i> <i>Ol, L,</i> <i>(OPx)</i>	—	<i>CPx, Ol,</i> <i>L</i>
1670	<i>CPx, Gr,</i> <i>L</i>	<i>Ol, Gr, L</i>	—	—	<i>CPx, OPx,</i> <i>Gr, Ol</i>	—	<i>CPx, Gr,</i> <i>Ol, L</i>
1660	<i>CPx, Gr,</i> <i>Ol, L</i>	<i>CPx, Gr,</i> <i>Ol</i>	<i>CPx, Gr,</i> <i>Ol</i>	<i>CPx, Gr,</i> <i>OPx, Ol</i>	—	—	—
1640	<i>CPx, Gr,</i> <i>Ol</i>	—	—	—	—	—	—

Примечание. В скобках показаны фазы, присутствующие в виде следов.

Во всех семи составах *Fo* является ликвидусной фазой при атмосферном давлении и никакой второй фазы не появляется с начала кристаллизации до тех пор пока температура расплава не понизится, по крайней мере, на  $200^\circ C$  от ликвидуса. Все составы заканчивают свою кристаллизацию в пятерной точке  $CPx + PEn + Fo + An + L$  при  $1248^\circ \pm 5^\circ C$ . Очевидно, что низкотемпературный расплав в системе  $Di-Fo-Py$  при 40 кбар не похож на низкотемпературный расплав при атмосферном давлении.

Приложение этих результатов к проблемам образования природных магм является приближенным в том смысле, что наше исследование не включает, по крайней мере, три важные составляющие базальтов — окислы железа и  $NaO$ . С учетом этого ограничения можно считать, что при начале частичного плавления гранатового перидотита из него кристаллизуется скорее всего пикрит, а не базальт. Поскольку О'Хара (О'Нага, 1965) пришел к аналогичному выводу для начала частичного плавления гиперстенового эклогита при 30 кбар, можно ожидать, что пикритовая магма отвечает континентальному вулканизму, хотя в действительности это не так. В общем, пикритовые лавы и гипабиссальные интрузии немногочисленны и ограничены нижними частями как океанических, так и континентальных вулканических каналов (Muir, Tilley, 1957) и силлов (Walker, 1940), где при осаждении кристаллов главную роль играет оливин. Даже пикритовые силлы Гебридов, образование

Результаты экспериментов по плавлению в системе Di—Fo—Py  
при атмосферном давлении

	1	2	3	4	5	6	7
Di, вес %	46,5	44	41,5	36	35	53	52
Fo, вес %	5	10	15	10	13	8	11
Py, вес %	48,5	46	43,5	54	52	39	37

## Присутствующие фазы

T, °C							
1520	—	—	L	—	L	—	—
1515	—	—	L, (Fo)	—	L, (Fo)	—	—
1505	—	—	—	L	—	—	—
1500	—	L	L, (Fo)	L, (Fo)	—	—	—
1495	—	L, (Fo)	L, (Fo)	—	—	—	L
1490	—	—	—	—	—	—	L, (Fo)
1485	L, (Fo)	L, (Fo)	—	L, (Fo)	—	—	L, (Fo)
1480	L, (Fo)	L, (Fo)	—	—	—	L	L, (Fo)
1475	—	—	—	—	—	L, (Fo)	—
1470	—	—	—	—	—	L, (Fo)	L, Fo
1300	—	—	—	—	L, Fo	—	—
1295	—	—	—	L, Fo	L, Fo, (An)	—	—
1290	L, Fo	—	—	L, Fo, (An)	L, Fo, An	—	—
1285	L, Fo, (An)	—	—	L, Fo, An	—	L, Fo	L, Fo
1280	L, Fo, (An)	L, Fo	L, Fo	—	—	L, Fo, (An)	L, Fo, (Cpx)
1275	L, Fo, (An)	L, Fo, (An)	L, Fo	—	—	L, Fo, An, (Cpx)	L, Fo, Cpx (An)
1270	—	L, Fo, (An)	L, Fo, (An)	—	L, Fo, An	—	L, Fo, Cpx, (An)
1265	L, Fo, An	L, Fo, (An)	L, Fo, (An)	—	L, Fo, An, (Pr)	—	—
1260	L, Fo, An, Cpx	L, Fo, An	L, Fo, An	L, Fo, An	—	L, Fo, An, Cpx	L, Fo, Cpx, An
1255	L, Fo, An, Cpx	L, Fo, An, Cpx	L, Fo, An, Cpx	L, Fo, An, Pr	L, Fo, An, Pr	—	—
1250	L, Fo, An, Cpx	L, Fo, An, Cpx	L, Fo, An, Cpx	L, Fo, An, Pr	L, Fo, An, Pr	L, Fo, An, Cpx (Pr)	L, Fo, Cpx An
1245	L, Fo, An, Cpx, (Pr)	L, Fo, An, Cpx, Pr	L, Fo, An, Cpx, Pr	L, Fo, An, Pr, Cpx	L, Fo, An, Pr, Cpx	—	—

Примечание. Фазы, показанные в скобках, присутствуют в виде следов.

которых приписывают пикритовой магме (Drever, Johnston, 1958), являются лишь фрагментом в большой провинции базальтовых магм.

Однако экспериментальные доказательства первичной природы пикритовой магмы могут быть согласованы с преимущественным распространением базальтов в противоположность пикриту в экстрезивных условиях, если допустить, что базальты выделяются из пикритовой родоначальной магмы при кристаллизационной дифференциации в условиях малых давлений. Выделение оливина или оливина и ортопироксена является важным для этого процесса, и такое выделение находится в соответствии с фактом низкотемпературной кристаллизации, установленном в этой работе.

### Поля устойчивости шпинелевого и гранатового перидотитов в синтетической системе $MgO-CaO-Al_2O_3-SiO_2$

Известно четыре типа пород перидотитового состава, отличающихся минеральными ассоциациями:

- а)  $Ol + OPx \pm CPx + Pl$ ;
- б)  $Ol + OPx \pm CPx + Sp$ ;
- в)  $Ol + (CPx \text{ или } OPx) + Sp + Gr$ ;
- г)  $Fo + OPx \pm CPx + Gr$ .

Из них ассоциации б и в наиболее обычны; ассоциация а встречается иногда как второстепенная в крупных интрузиях шпинелевых перидотитов (Green, 1964); ассоциация в встречается иногда в крупных самостоятельных массивах (Lacroix, 1900).

Шпинелевые перидотиты встречаются в виде крупных интрузий в осевых частях больших складчатых поясов (Hess, 1955), подвергающихся региональному метаморфизму от низкой до средней ступеней, как включения в массивах щелочных оливиновых базальтов и в виде интрузии вдоль зон крупных разломов. Гранатовые перидотиты залегают в складчатых поясах, подвергшихся региональному метаморфизму высокой ступени, а также встречаются в виде включений в кимберлитовых трубках. Изучение фазовых равновесий (см. стр. 187) показывает, что шпинелевые перидотиты при высоких давлениях переходят в аналогичные по составу гранатовые перидотиты. Узкая область валовых составов перидотитов, с одной стороны, и их повсеместное распространение в ядрах древних горных сооружений и в нодулях неорогенных океанических и континентальных регионов, с другой, — приводят к предположению, что перидотиты представляют собой материал верхней мантии. Важно, следовательно, установить влияние давления на поля устойчивости шпинелевых и гранатовых перидотитов.

Химический состав перидотитов достаточно точно (88—92 вес.%) изображается в пределах четырехкомпонентной системы  $MgO-CaO-Al_2O_3-SiO_2$ . Реакция  $En + Sp = Fo + Py$  изучена в трехкомпонентной системе  $MgO-SiO_2-Al_2O_3$  (см. стр. 187), а настоящая работа исследует влияние  $CaO$  на эту реакцию.

В этой работе исследовались составы  $A-Di_{25}En_{75}$ ,  $B-Di_{75}En_{25}$ ,  $C$  — чистый  $Di$ . Они лежат на пересечении плоскостей  $Gr-Fo$  и  $Pi-Sp$ .

В каждом случае кривая перехода между гранат- и шпинельсодержащими ассоциациями определялась с использованием исходной смеси кристаллических фаз, устойчивых со стороны низкого и высокого давления от кривой, в соотношении 1 : 1. Положение кривой определялось по изменению соотношения фаз путем сравнения интенсивностей дифрактометрических пиков продуктов реакции с пиками исходной смеси. В сторону низких давлений от кривой наблюдалось значительное уменьшение интенсивности рефлексов *Gr* и увеличение интенсивности рефлексов *Pi*. В сторону же высоких давлений пики *Gr* значительно усиливались, тогда как пики *Pi* или ослаблялись, или исчезали полностью. Пики *Sp* могут служить хорошим индикатором реакции лишь при малых количествах *Sp*

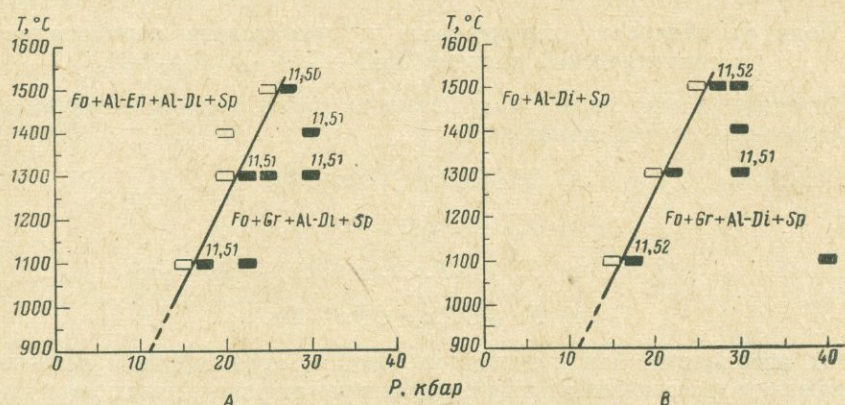


Рис. 125.  $T$ — $P$  диаграмма равновесия.

А — состав  $Di_{25}En_{75}$ ; В — состав  $Di_{75}En_{25}$ . Числа с правой стороны от линии равновесия — величина ребра элементарной ячейки *Gr* в Å.

по обе стороны реакции. Все эти эксперименты проводились в аппарате типа «поршень — цилиндр» с использованием твердой фазы для передачи давления (Boyd and England, 1960б).

Для всех исследованных составов ассоциация  $CPx \pm OPx + Sp + Fo$  устойчива при давлении ниже кривой равновесия, а ассоциация  $CPx + Fo + Gr + Sp$  устойчива при давлении выше той же кривой. Границы реакции показаны на  $T$ - $P$  диаграммах (рис. 125 и 126). Кривые равновесия составов А и В совпадают, тогда как кривая чистого *Di* попадает в область значительно более высоких давлений (рис. 127). Надо отметить, что кривая равновесия (рис. 127) состава  $Di_{50}En_{50}$  также ложится вблизи линии равновесия состава А и В (см. стр. 75).

Размеры элементарной ячейки *Gr* в поле высокого давления показаны на рис. 125 и 126. Поскольку в этой системе размер элементарной ячейки *Gr* прямо зависит от отношения  $Ca/Mg$  в нем, можно видеть, что в смесях А и В нет существенного изменения состава *Gr* в зависимости от температуры и давления.

Более того, в смеси А в двух экспериментах при  $1300^{\circ}C$  и 30 кбар в течение 4 часов и 17,5 часов и двух дополнительных экспериментах при  $1400^{\circ}C$  и 30 кбар в течение 35 минут и 4 часов *Gr* не обнаружил изменений в составе в зависимости от времени опыта (см. рис. 125). Нужно также отметить, что гранаты, кристаллизовавшиеся из смеси А (11,51 Å,

$Pu_{87} Gros_{13}$ ) и смеси В (11,52 Å,  $Pu_{86} Gros_{14}$ ), близки по составу. Они имеют более низкое отношение Ca/Mg, чем можно было бы ожидать для Gr на конноде Gr—Fo. Для смеси С ограниченное число (четыре) определений размера элементарной ячейки Gr показывает, что гранаты становятся более кальциевыми при увеличении давления (см. рис. 126); их составы также значительно отличаются от таковых в смесях А и В, и опять-таки они имеют более низкое отношение Ca/Mg, чем у Gr на конноде Gr—Fo. Для любого состава Gr, устойчивый в условиях более высокого по сравнению с равновесным давления является более пироповым, чем можно было бы ожидать для двухфазной ассоциации Fo—Gr.

Ни один эксперимент не был выполнен при достаточно высоком давлении, чтобы получить продукты, лежащие в двухфазном поле Fo—Gr. Увеличение содержания Gros в Gr смеси С с увеличением давления (см. рисунок 126) показывает, что граница между четырьмя и двухфазовой ассоциациями должна проходить при значительно более высоких давлениях, чем были достигнуты в этом эксперименте; гипотетическая кривая этого равновесия показана на рисунке 126. При различных давлениях она должна отвечать разным составам.

Гипотетическая диаграмма, показывающая некоторые равновесия в изотермическом сечении приведена на рис. 128, из которого видно, что для соотношения  $Di : En$ , лежащих внутри четырехфазового поля  $Fo + En + Di + Sp$ , возможны пять фаз между двумя четырехфазовыми ассоциациями:  $Fo + Di_{ss} + En_{ss} + Sp$  и  $Fo \pm En_{ss} \pm Di_{ss} + Gr + Sp$ . В изотермическом сечении в четырехкомпонентной системе это дает невариантное равновесие и объясняется совпадением кривых равновесия для составов в четырехфазовом поле. Рис. 128 также показывает гипотетическую кривую, разграничивающую четырехфазовую ассоциацию  $Pi + Fo + Gr + Sp$  и двухфазовую ассоциацию  $Gr + Fo$ . Должен быть также состав, при котором четырехфазовая ассоциация  $CPx + En_{ss} + Sp + Fo$  переходит прямо в двухфазовую ассоциацию  $Gr + Fo$ . Для других проекций, лежащих ближе к конноде  $Di-En$ , область составов, при которых происходит прямой переход четырехфазовой ассоциации в двухфазовую, будет расширяться.

Незначительные изменения размеров элементарной ячейки Gr в составах, лежащих в четырехфазовом поле  $Fo + En_{ss} + Di_{ss} + Gr$ , показывают, что этот гранат будет иметь состав, близкий к  $Pu_{87} Gros_{13}$

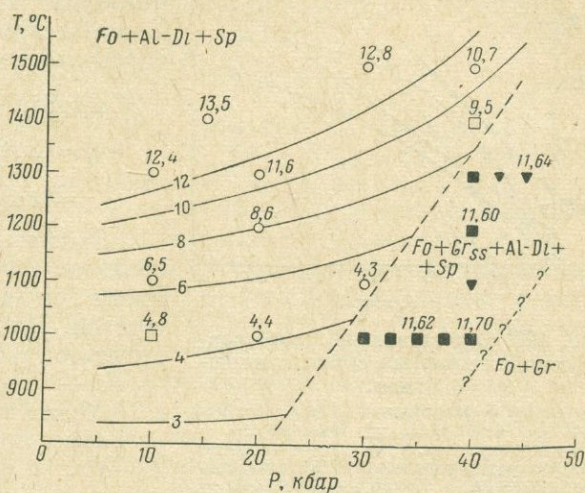


Рис. 126. T—P диаграмма равновесия между двумя ассоциациями.

Числа справа от линии равновесия — размер элементарной ячейки Gr в Å; числа слева — вес. %  $Al_2O_3$  в Di; кривые слева — изолинии содержания  $Al_2O_3$  в Di.

( $A_0 = 1,51 \text{ \AA}$ ). В поле устойчивости шпинелевого перидотита твердые растворы глинозема в пироксенах образуются в результате реакций следующего типа:

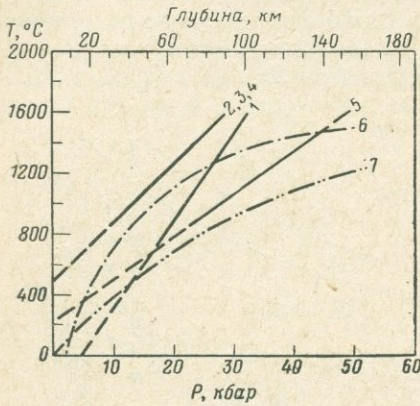
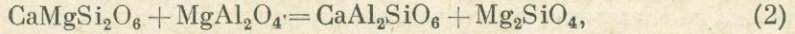
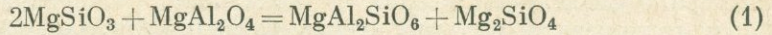
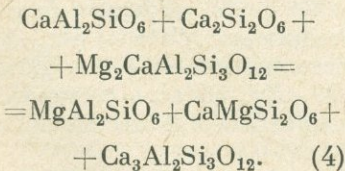


Рис. 127. Сопоставление линий равновесия с геотермическими градиентами.

1 — линия равновесия для реакции  $4\text{MgSiO}_3 + \text{MgAl}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12} + \text{Mg}_2\text{SiO}_4$  (см. стр. 148); 2, 3, 4 — линии равновесия для составов А и В и для реакции  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 + 2\text{MgSiO}_3 + 2\text{MgAl}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{Mg}_2\text{CaAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{12} + 2\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  (см. стр. 75); 5 — линия равновесия для состава С; 6 — геизотерма океанических областей; 7 — геизотерма континентов

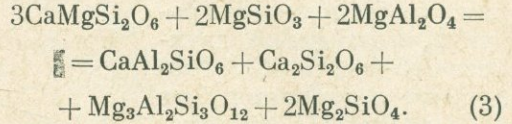
$\text{Ca}/\text{Mg}$  в  $Gr$  будет ниже ожидаемого по стехиометрии состава на конноде  $Fo-Gr$ , а состав  $Di_{ss}$  будет смещаться в сторону конноды  $\text{Ca}-Tsch-Wol$ .

Увеличение отношения  $\text{Ca}/\text{Mg}$  в гранатах с увеличением давления в четырехфазовой ассоциации  $Di_{ss} + Fo + Gr + Sp$  для составов С показывает, что в этом поле происходят непрерывные реакции типа:



Реакция этого типа должна происходить при всех составах в поле  $Di_{ss} + Fo + Gr + Sp$  при приближении к двухфазовому полю  $Fo + Gr$ .

приводящих к образованию ассоциаций  $Di_{ss} + En_{ss} + Fo + Sp$  или  $Di_{ss} + Fo + Sp$  с твердым раствором молекулы Чермака в  $Pi$ . Первое появление ассоциации  $Gr + Fo$  происходит в результате реакции типа:



Отношение  $\text{Ca}/\text{Mg}$  в пироксенах и гранатах может варьировать в зависимости от первоначального валового состава. Для составов, дающих в результате реакции ассоциацию  $En_{ss} + Fo + Gr + Sp$ , отношение  $\text{Ca}/\text{Mg}$  в  $Gr$  будет выше, чем ожидаемое для стехиометрического состава на конноде  $Fo-Gr$ , а  $En$ , вследствие наличия твердых растворов  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , будет лежать на конноде  $En-Mg-Tsch$ . Для составов, дающих при реакции ассоциацию  $Di_{ss} + Fo + Gr + Sp$ , отношение

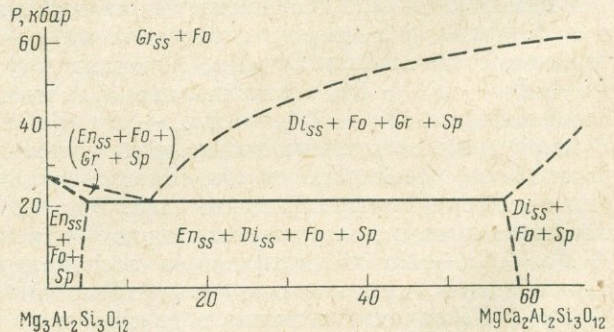
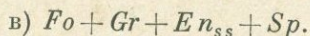
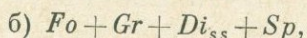
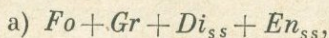


Рис. 128. Сечение  $P-x$  при  $1300^\circ\text{C}$  для части разреза  $Pu-Gros$  в системе  $\text{MgO}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

Приведенная выше информация позволяет построить серию изотермических проекций четырехкомпонентной системы из точки состава  $Fo$  на  $SiO_2-Al_2O_3-CaO$  (рис. 129). Эта плоскость отображает следующую последовательность ассоциаций.

1. При давлениях ниже 20 кбар (рис. 129, в) шпинелевые перидотиты устойчивы в широком диапазоне составов.

2. Первое появление  $Gr$  отмечено приблизительно при 21 кбар.  $Gr$  появляется в условиях стабильности трех четырехфазовых полей (рис. 129, с):



3. При давлениях свыше 27 кбар (рис. 129, д) коннода  $Py - Fo$  стабилизируется и четырехфазовое поле  $Fo + En_{ss} + Gr + Sp$  вытесняется полями трехфазовых ассоциаций:  $Fo + Gr + En_{ss}$  и  $Fo + Gr + Sp$ . Чтобы оценить, как расширяются поля трехфазовых ассоциаций при увеличении давления, данных недостаточно; но  $Gr$  в равновесии с  $En$ ,  $Fo$  и  $Sp$  с повышением давления должен становиться более пироповым.

4. Вплоть до 38 кбар обнаруживаются лишь незначительные изменения в ширине четырехфазового поля  $Fo + Di_{ss} + Gr + Sp$ . Однако выше этого давления (рис. 129, е)  $Gr$  в равновесии с  $Di_{ss}$ ,  $Fo$  и  $Sp$  обогащается гроссуляровой составляющей с увеличением давления, и ширина трехфазового поля  $Fo + Di_{ss} + Gr$  увеличивается, вероятно, до тех пор, пока поле  $Gros$  не перекроет четырехфазовое поле  $Fo + Gr + Di_{ss} + Sp$ .

5. Четырехфазовое поле  $Fo + Di_{ss} + En_{ss} + Gr$ , представляющее модель гранатового перидотита, устойчиво в интервале давлений от 21 кбар до, по крайней мере, 65 кбар. Гранаты в этом поле в интервале давлений 21—38 кбар будут иметь лишь незначительные колебания в составе, близком к  $Py_{87} Gros_{13}$ . Этот узкий диапазон составов  $Gr$  находит свое отражение в узком диапазоне составов природных гранатовых перидотитов (O'Hara and Mercy, 1963). Если алмандиновую составляющую этих природных гранатов распространить на пироповую, то отношение «пироп»/гроссуляр здесь, в общем, окажется таким же, какое найдено для синтетической системы. Для суждения о составе  $Gr$  при давлениях свыше 38 кбар данные отсутствуют.

Чтобы показать распределение различных перидотитовых ассоциаций в коре и верхней мантии, необходимо сделать некоторые допущения относительно геотермического градиента.

Поскольку перидотиты незначительно варьируют в химическом составе ( $CaO$  1—3,5 вес.%;  $Al_2O_3$  0,5—5,0 вес. %), то соответствующие линии равновесия между шпинелевыми и гранатовыми перидотитами расположатся между кривыми 1 и 2 (см. рис. 127).

В континентальных областях на глубинах свыше 10 км большинство перидотитовых составов полностью попадает в поле устойчивого гранатового перидотита. Этот вывод имеет важное значение для понимания генезиса крупных массивов шпинелевых перидотитов, залегающих вдоль осей древних горных сооружений, а также включений шпинелевых перидотитов в щелочных оливиновых базальтах. Эти шпинелевые перидотиты в континентальных регионах с нормальным геотермическим градиентом

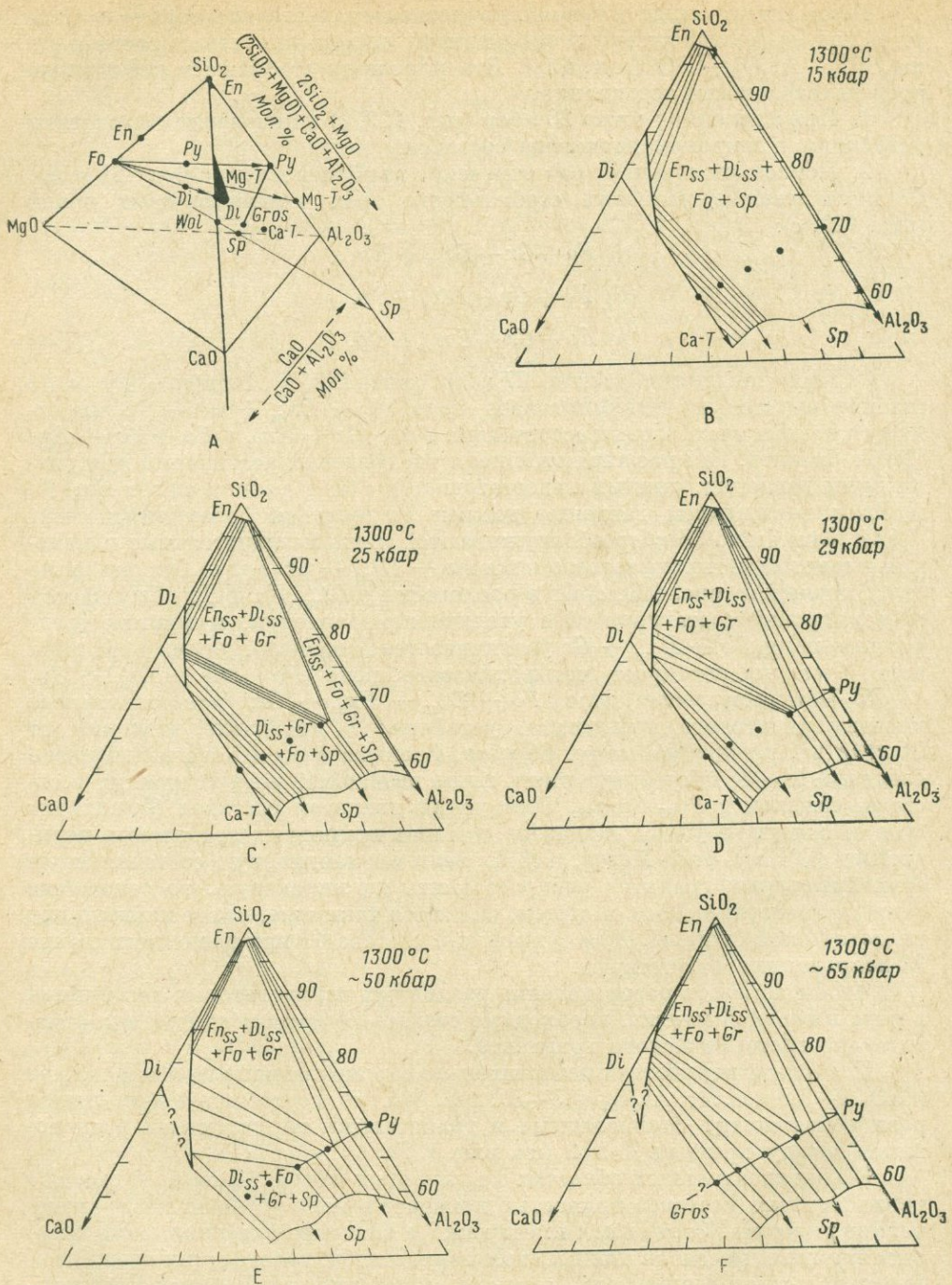


Рис. 129. Проекция фаз в тетраэдре  $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$  на плоскость  $SiO_2-CaO-Al_2O_3$  из вершины с составом  $Fo$

формировались не путем инверсии из гранатосодержащих ассоциаций высокого давления, а непосредственно при высоких температурах и давлениях по ту сторону кривой 2 (см. рис. 127), которая соответствует более низкому давлению. Этот вывод означает, что шпинелевые перидотиты, возможно, образовались путем фракционной кристаллизации базальтовых магм на нижней границе коры или вблизи нее. Они не отражают, следовательно, состава первичного вещества верхней мантии. Температуры и давления, при которых происходит региональный метаморфизм высокой ступени в ядрах древних горных сооружений, хорошо отвечают полю устойчивости гранатовых перидотитов, и нахождение последних в этих условиях согласуется с экспериментальными данными. Даже при очень высоких геотермических градиентах, вероятных при метаморфизме, перидотитовые составы должны попадать в поле гранатовых перидотитов уже приблизительно на первых 10 км.

В океанических районах должно существовать чувствительное равновесие между пересечением геотермического градиента и кривой равновесия: шпинель — гранатовый перидотит, которое будет зависеть от валового состава и местных вариаций геотермического градиента. На глубинах свыше 20 км вероятны следующие общие условия.

1. Шпинелевые перидотиты устойчивы вплоть до глубин порядка 70 км, ниже — устойчивой ассоциацией становятся гранатовые перидотиты.

2. Тонкий слой гранатовых перидотитов с увеличением глубины переходит в зону (различной мощности) шпинелевых перидотитов и затем, на еще больших глубинах, опять в гранатовые перидотиты.

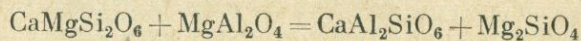
3. Океаническая мантия полностью расположена в поле устойчивости гранатовых перидотитов.

Приблизительно при давлениях, соответствующих глубине 20 км, происходит пересечение между кривыми равновесия шпинель-гранатового перидотита и плагиоклаз-шпинелевого перидотита (см. стр. 75). Структурная интерпретация, как, например, распределение типов перидотитов в нижней коре и верхней мантии, будет, таким образом, зависеть от того, какая из двух упомянутых линий равновесия устойчива при меньших глубинах. Для такого выбора имеющихся экспериментальных данных недостаточно.

#### Глиноземистые диопсиды в трехфазовой ассоциации $Di_{ss} + Fo + Sp$

Содержание  $Al_2O_3$  в  $Di$  в трехфазовой ассоциации:  $Di_{ss} + Fo + Sp$  определялось в процессе изучения реакции шпинелевый перидотит  $\rightleftharpoons$  гранатовый перидотит. Эта информация полезна при построении фазовых диаграмм в области субсолидуса для четверной системы  $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ , и может быть использована для определения температур в породах, содержащих эти три минерала.

В качестве исходного материала применялся состав  $2Di + 1Sp$ . В качестве реагентов брались как стекла, так и гранатосодержащие кристаллические ассоциации. В результате реакции



любая примесь  $Al_2O_3$  в  $Di$  сдвигает его состав в направлении:  $Ca-Tsch$  и переводит валовый состав в трехфазовое поле глиноземистый  $Di + Fo + Sp$ .

Эксперименты проводились в поле устойчивости  $Fo + Di_{ss} + Sp$  в аппарате типа «поршень — цилиндр» с передачей давления через твердую фазу (Boyd and England, 1960b). Содержание  $Al_2O_3$  в  $Di$  продуктов реакции определялось рентгеновскими методами с использованием данных Саката (Sakata, 1957). Все необходимые пики измерялись на дифрактограммах с помощью внутреннего стандарта ( $NaF$ , калиброванный Б. Скиннером по алмазу) с точностью  $\pm 0,02^\circ$ . Для составов, содержащих свыше 20 мол. %  $CaAl_2SiO_6$  (9,40 вес. %  $Al_2O_3$ ), производилась линейная экстраполяция кривых от более низких содержаний. Установлено, что стандартная погрешность измерений около  $\pm 0,75$  вес. %  $Al_2O_3$ .

Результаты этой работы показаны на рис. 126. Изолинии вес. %  $Al_2O_3$  наносились приблизительно на основании построенных сечений  $T-x$  и  $P-x$ . Вследствие ошибок определений каждая кривая имеет ширину в 0,75 вес. %  $Al_2O_3$ .

Как и предполагалось, исходя из мольных объемов реагентов и продуктов реакции, содержание глинозема в  $Di$  уменьшалось с увеличением давления при постоянной температуре. Ориентировочно намечается увеличение крутизны изолиний с увеличением давления. В четырехфазовом поле шпинелевых перидотитов ( $Fo + En_{ss} + Di_{ss} + Sp$ ) наклон кривых должен быть сходным, но содержание  $Al_2O_3$  в шпинелевых перидотитах ниже показанных для трехфазовой ассоциации (см. рис. 126).

Приложение этих кривых к природным образцам требует осторожности. Выявленные изолинии содержания  $Al_2O_3$  относятся только к равновесиям субсолидуса, а не к равновесиям кристалл — жидкость. Кроме того, большинство природных глиноземистых диопсидов содержит значительное количество двух- и трехвалентного железа.

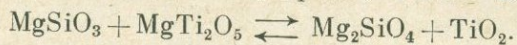
### Влияние давления на положение эвтектики в системе $MgO-SiO_2-TiO_2$

Чейс (Chayes, 1964) и Чей и Велде (Chayes and Welde, 1965) показали, что  $TiO_2$  является наиболее удобным из простых окислов, чтобы различать внутриокеанические и околоокеанические кайнозойские базальты. Последующие анализы базальтов со Срединно-Атлантического хребта (Engel and Engel, 1964a) и с Восточно-Тихоокеанского поднятия (Engel and Engel, 1964b) показали, что эта классификация не вполне удовлетворительна для базальтов, поднятых со дна океана. Правда, в них по-прежнему отмечается бимодальное распределение  $TiO_2$ , и классификация Чейса остается справедливой, если его внутриокеаническую группу ограничить только базальтами океанических островов.

Конечное содержание  $TiO_2$  в базальтовой магме может зависеть от нескольких факторов: реакции субсолидуса, включающие фазы, обогащенные титаном, твердые растворы  $TiO_2$  в первичноосажденных фазах и изменение состава ликвидуса. Давление является важной переменной, от которой зависит каждый из этих факторов. В данной работе сообщаются новые сведения по изучению влияния давления на положение эвтектики в системе  $MgO-SiO_2-TiO_2$ . Теперь имеется достаточно данных для описания характера поверхности ликвидуса при 10 и 20 кбар. В дальнейшем планируется изучить эту поверхность при 40 кбар и исследовать влияние  $CaO$  на сделанные здесь выводы.

Стабильные конноды субсолидуса при 1 атм и при 10 и 20 кбар показаны на рис. 131. Не считая непроверенной возможности разложения

$\text{MgTi}_2\text{O}_5$  на  $\text{MgTiO}_3 + \text{TiO}_2$  при более высоких давлениях, равновесия субсолидуса остаются неизменными в интервале 20—40 кбар. Единственной реакцией, протекающей в интервале 1 атм—20 кбар, является:



Кривая равновесия этой реакции не определена точно, но при температурах солидуса (1440—1540° С) граница проходит при  $15 \pm 1,5$  кбар. Магнезиальные титанаты  $\text{MgTi}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MgTiO}_3$  и  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$  не обнаружены в природе в виде самостоятельных минеральных фаз, но они образуют важные твердые растворы с минералами псевдобрукитом, ильменитом и магнетитом соответственно.

Соотношения солидуса и ликвидуса были исследованы вдоль коннод  $\text{MgSiO}_3\text{—TiO}_2$ ,  $\text{MgSiO}_3\text{—MgTi}_2\text{O}_5$  и  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{—TiO}_2$ . Исходные материалы были составлены из смесей окислов, которые в случае температуры их плавления при 1 атм ниже 1550° С сплавлялись. Все смеси раскристаллизовывались при 1 атм в ассоциации субсолидуса. В каждом случае оксидные смеси тщательно перемешивались перед плавлением или кристаллизацией. Соотношения ликвидуса и солидуса определялись методом закалики с оптическим исследованием продуктов. За исключением составов, обогащенных  $\text{TiO}_2$ , не возникало затруднений в применении структурных критериев, чтобы определить, произошло ли плавление.

Экспериментально определенные кривые ликвидуса и солидуса для давлений 10 и 20 кбар приведены на рис. 130. Сопоставимые сечения для 1 атм могут быть выведены из данных Массачца и Сирхья (Massazza and Sirchia, 1958). Проверка конноды  $\text{MgSiO}_3\text{—TiO}_2$  при 1 атм, сделанная Дж. Ф. Шерером, показывает, что температура эвтектики, возможно, на 10° С ниже определенной, но состав эвтектики приблизительно правильный.

Сечение  $\text{MgSiO}_3\text{—TiO}_2$  (см. рис. 130, А и D) представляет собой бинарную эвтектическую систему при всех давлениях от 1 атм до 40 кбар. Состав эвтектики становится более титанистым с увеличением давления; наибольшие изменения в составе происходят в интервале давлений от 1 атм до 10 кбар (10 вес. %  $\text{TiO}_2$ ), а при более высоких давлениях скорость смещения быстро падает до 1 вес. %  $\text{TiO}_2$  на 10 кбар. Влияние твердого раствора  $\text{TiO}_2$  в энстатите еще не изучено, однако присутствие растворенного  $\text{TiO}_2$  в природных энстатитах (менее 1 вес. %) свидетельствует о том, что влияние минимально.

Сечение  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{—TiO}_2$  (см. рис. 130, В и Е) является псевдобинарным при всех давлениях от 1 до 20 кбар. При 1 атм в поле  $\text{MgSiO}_3\text{—Mg}_2\text{SiO}_4\text{—MgTi}_2\text{O}_5\text{—TiO}_2$  обнаруживаются две эвтектики (одна в поле  $\text{MgSiO}_3\text{—Mg}_2\text{SiO}_4\text{—MgTi}_2\text{O}_5$  при 1440° С и другая в поле  $\text{MgSiO}_3\text{—MgTi}_2\text{O}_5\text{—TiO}_2$  при 1390° С). При 10 кбар перитектическое плавление составов в поле  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{—MgSiO}_3\text{—MgTi}_2\text{O}_5$  вызывает сдвиг минимума плавления составов по линии  $\text{MgSiO}_3\text{—MgTi}_2\text{O}_5$  в поле  $\text{MgSiO}_3\text{—MgTi}_2\text{O}_5\text{—TiO}_2$  и, таким образом, в поле  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{—MgSiO}_3\text{—MgTi}_2\text{O}_5\text{—TiO}_2$  остается только одна эвтектика. При 20 кбар стабильное сечение  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{—TiO}_2$  является псевдобинарным, поскольку первичное фазовое поле  $\text{MgTi}_2\text{O}_5$  пересекает эту конноду.

Сечение  $\text{MgSiO}_3\text{—MgTi}_2\text{O}_5$  псевдобинарно при 1 атм, 10 и 20 кбар. Инконгруэнтное плавление  $\text{MgSiO}_3$  при 1 атм и  $\text{MgSiO}_3 + \text{MgTi}_2\text{O}_5$  при 10 кбар вызывает появление  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  на ликвидусе при обоих этих

давлениях. Вследствие конгруэнтного плавления  $MgSiO_3$  при давлениях свыше 2,3 кбар, однако, возможно, что первичное фазовое поле  $Mg_2SiO_4$  исчезает между 2,3 и 10 кбар. При 20 кбар сечение  $MgSiO_3$ — $MgTi_2O_5$  псевдобинарно, и составы в поле  $Mg_2SiO_4$ — $TiO_2$ — $MgTi_2O_5$  плавятся инконгруэнтно. Это вызывает сдвиг минимума плавления состава вдоль стабиль-

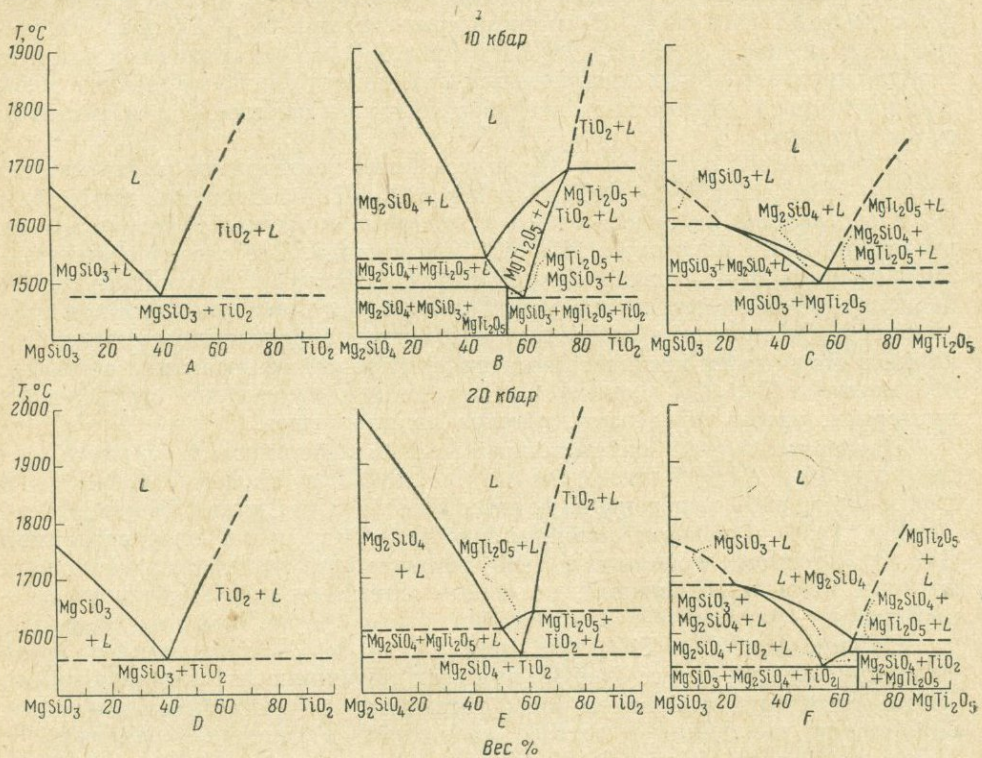


Рис. 130. Соотношения при плавлении в бинарном и псевдобинарном сечениях системы  $MgO$ — $SiO_2$ — $TiO_2$  при 10 и 20 кбар.

Все составы даны в весовых процентах, сплошные линии — достоверные данные; пунктиром — интерпретированные

ного сечения  $Mg_2SiO_4$ — $TiO_2$  в трехфазное поле  $Mg_2SiO_4$ — $MgSiO_3$ — $TiO_2$ . Таким образом, в поле  $Mg_2SiO_4$ — $MgSiO_3$ — $MgTi_2O_5$ — $TiO_2$  при 20 кбар существует только один эвтектический состав.

Тройная поверхность ликвидуса, построенная для поля  $Mg_2SiO_4$ — $MgSiO_3$ — $MgTi_2O_5$ — $TiO_2$ , показана на рис. 131, А—С. При 1 атм (Massazza and Sirchia, 1958) существуют две тройные эвтектики: одна при  $MgO_{32.3}(SiO_2)_{33.3}(TiO_2)_{34.7}$  (вес. %) и другая — при  $MgO_{33.6}(SiO_2)_{35.3}(TiO_2)_{31.1}$  (вес. %). При 10 и 20 кбар существует только один эвтектический состав, отвечающий  $MgO_{27.0}(SiO_2)_{32.0}(TiO_2)_{42.0}$  (вес. %) и  $MgO_{25.2}(SiO_2)_{24.8}(TiO_2)_{50.0}$  (вес. %) соответственно.

Состав базальтового расплава у поверхности Земли зависит от двух главных процессов: от образования расплава в результате полного или частичного плавления некоторого твердого материнского материала на

глубине и от истории его кристаллизации во время подъема. При использовании только упрощенной системы  $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$  первичные жидкости должны попадать в поле  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4-\text{MgSiO}_3-\text{MgTi}_2\text{O}_5$  при давлениях ниже 15 кбар и в поле  $\text{MgSiO}_3-\text{Mg}_2\text{SiO}_4-\text{TiO}_2$  при давлениях

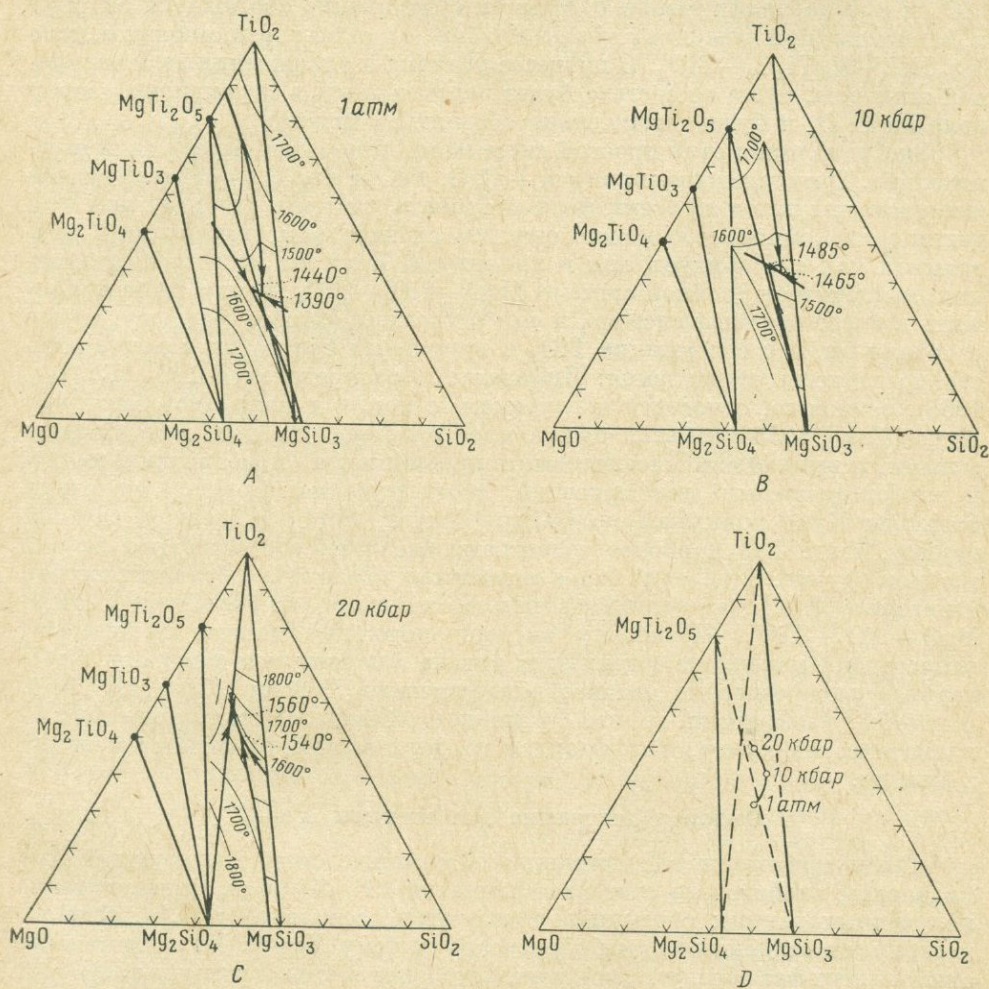


Рис. 131. Поверхности ликвидуса в поле  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4-\text{MgSiO}_3-\text{MgTi}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2$  для системы  $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$

свыше 15 кбар; в обоих случаях составы должны лежать вблизи линии  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4-\text{MgSiO}_3$ .

Изменение состава эвтектики или состава первичной магмы с давлением показано на рис. 131, D. С увеличением давления содержание  $\text{TiO}_2$  увеличивается, а отношение  $\text{MgO}/\text{SiO}_2$  в интервале от 1 атм до 10 кбар уменьшается, но возрастает опять в интервале от 10 до 20 кбар. Для давлений свыше 20 кбар нет достаточных данных, но линейная экстраполяция позволяет предположить, что при 30 кбар и выше эвтектика становится

более титанистой и лежит в трехфазовом поле  $Mg_2SiO_4-MgTi_2O_5-TiO_2$ . Таким образом, первичный расплав, отщепленный путем зонной плавки от твердого материнского субстрата, должен существенно обогащаться титаном с увеличением давления; в случае изначально низкого содержания  $SiO_2$  и при давлении свыше 10 кбар он существенно обогащался бы  $MgO$  и, возможно, при давлениях свыше 30 кбар лежал бы в ненасыщенном поле  $Mg_2SiO_4-MgTi_2O_5-TiO_2$ . В процессе подъема и охлаждения этой первичной жидкости точка ее состава будет перемещаться в первичном фазовом поле  $MgTi_2O_5$  и будет значительно обедняться титаном.

Экстраполяция этой простой системы на природные базальты затруднительна. Три главных компонента —  $CaO$ ,  $FeO$  и  $Fe_2O_3$  — образуют твердые растворы почти со всеми фазами тройной системы. Поэтому при введении этих компонентов можно ожидать значительные изменения в диаграммах как субсолидуса, так и ликвидуса. Если бы пути кристаллизации, найденные в тройной системе  $MgO-SiO_2-TiO_2$  можно было приложить к более сложной системе, и они сохранили бы свое значение, то это означало бы, что содержание  $TiO_2$  в природных базальтах может значительно зависеть от давления. Бимодальное распределение  $TiO_2$  (Chayes, 1964), возможно, относится к глубинам, с которых поднялись базальты. Куно (Kuno, 1959б) заметил тесную пространственную связь между толеитовыми и щелочными базальтовыми провинциями и областями мелко- и глубокофокусных землетрясений, соответственно. Богатые щелочными базальты Куно попадают, по Чейсу (Chayes, 1964), в богатую титаном группу, тогда как наиболее толеитовые базальты соответствуют бедной титаном группе. Отделение более титанистых базальтов с больших глубин совпадало бы с экспериментальными данными по тройной системе  $MgO-SiO_2-TiO_2$ . Поскольку экспериментальные данные показывают непрерывное изменение содержания титана с изменением давления, бимодальное распределение титана, обнаруженное Чейсом (Chayes, 1964), могло бы указывать на то, что большинство базальтов экструдировано из магматических камер, находящихся на двух весьма различных уровнях в мантии.

### Фазовая диаграмма для системы $Ne-Q$

Были проведены эксперименты для определения соотношений при плавлении альбитового состава в диапазоне 36—43 кбар. Сопоставление полученных данных с данными прежних исследований по  $Jd$ ,  $Q$  и  $Ab$  позволяет в основных чертах обрисовать систему  $Ne-Q$ . Хотя природные аналоги этих фаз образуют, по-видимому, более сложные твердые растворы, система в целом пригодна для рассмотрения соотношения полей. Сюда входят соотношения субсолидуса и ликвидуса как для фаз низкого давления, таких как  $Ab$ ,  $Ne$  и  $Q$ , так и для устойчивых при высоком давлении, как  $Jd$  и  $Co$ .

Показанные на рис. 132 соотношения при плавлении были определены с исходным материалом, состоящим из  $Jd$ ,  $Co$  и  $Q$  и приготовленным путем выдерживания стекла альбитового состава при 37 кбар и  $1375^\circ C$  в течение 5 часов. Полученные результаты незначительно изменяют положение интервала плавления, опубликованного предварительно в 1962 г. Проведено дальнейшее изучение ликвидуса путем частичной кристаллизации стекла альбитового состава в жадеит + стекло при 36 кбар и  $1425^\circ C$ , при 39,5 кбар и  $1460^\circ C$  и при 43 кбар и  $1475^\circ C$ .

Для построения почти полной фазовой диаграммы системы (рис. 133) были использованы данные по  $Ab$  и  $Jd$ , полученные при настоящем исследовании, плюс все другие приемлемые экспериментальные данные по этой системе. Все показанные кривые являются моновариантными. Кривые равновесия  $Ne-Ab-L$ ,  $Ne-Ab-Jd$ ,  $Ab-Jd-L$ ,  $Jd-L$  и  $Jd-Co-L$  выведены по данным, полученным в этой работе в сочетании с данными Робертсона, Берча и Мак-Доналда (Robertson, Birch and MacDonald, 1957) и полученными при 1 атм Шерером и Боуэном (Schairer and Bowen, 1947), Шерером и Йодером (Schairer and Yoder, 1960) и

Грейгом и Бартом (Greig and Barth, 1938). Кривые  $Ab-L$  и  $Q-Co$  даны по Бойду и Инглэнду (Boyd and England, 1963) и Бойду (Boyd, 1964) соответственно. Три пунктирные кривые основаны на следующих экстраполированных данных: 1)  $L-Ab-Q$  проведена по точке при 1 атм (Schairer and Bowen, 1947; Schairer and Yoder, 1960) и инвариантной точке  $I_2$ ; 2)  $L-Jd-Ne$  привязана к инвариантной точке  $I_1$  и проведена с наклоном, грубо параллельным другой кривой солидуса; 3) кривая  $Ab-Jd-Q$  проведена через точку при  $1000^\circ C$  (Birch and Le Comte, 1960) и точку  $I_2$ . Метастабильные продолжения показаны пунктиром потому, что они проведены лишь на основании термодинамических соображений. Детали вырожденного равновесия  $Jd-Q-Co-L$ , по-видимому, выражаются в изменении крутизны линии солидуса с метастабильными продолжениями в поля  $Jd-Q$  и  $Jd-Co$ . Они не показаны вследствие отсутствия необходимой информации и того, что они не имеют существенного значения для диаграммы. Подобным же образом здесь не приводятся неполные данные по другим фазам нефелинового состава.

Фазовая диаграмма в целом обнаруживает некоторые необычные свойства, одно из которых — отношения между двумя сингулярными точками  $S_1$  и  $S_2$ , показанными в увеличенном масштабе на рис. 133. Кривые инконгруэнтного плавления  $Jd$  и  $Ab$  начинаются в точках  $I_1$  и  $I_2$  и оканчиваются в  $S_1$  и  $S_2$ . Эти точки соединены эвтектической кривой  $Ab-Jd$ , вдоль которой жидкость меняет состав от нефелинового до кварцевого. Одно интересное следствие заключается в том, что на кривой  $S_2-I_2$  с увеличением давления при постоянной температуре  $Ab$  плавится в  $Jd+L$ . Диаграмма также показывает явления, ограничивающие стабильность  $Jd$ . Природный омфациит редко бывает чистым жадеитом (Coleman et al., 1965), и можно ожидать, что образующиеся твердые растворы

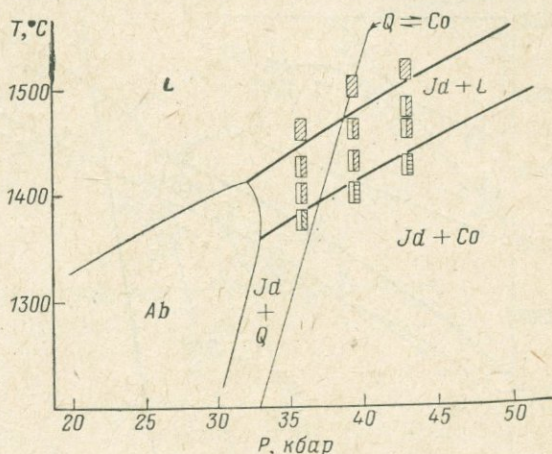


Рис. 132. Соотношения при плавлении альбитового состава в диапазоне 36—43 кбар.

Кривая равновесия  $Q-Co$  — по Бойду (Boyd, 1964); кривая плавления  $Ab$  — по Бойду и Инглэнду (Boyd, England, 1963); кривая равновесия  $Ab=Jd+Q$  экстраполирована по Робертсону и др. (Robertson et al., 1957)

изменяют поля устойчивости. Любопытно, что поле  $Jd + Q$  обычной в природе ассоциации — узкое, а поля более редкого жадеита и вообще не встреченной еще ассоциации жадеит + коэзит — широкие.

Главный вывод, который может быть сделан из рассмотрения этих соотношений, выражается в том, что плавление  $Jd$  по характеру вполне аналогично плавлению  $Ab$ . Оба они имеют области инконгруэнтного плавления, хотя для  $Ab$  она растет с увеличением давления, а для  $Jd$  — уменьшается. Кривые конгруэнтного плавления сходны; состав жидкости изменяется от альбитового до жадеитового при давлении около 32 кбар.

Соотношения субсолидуса также обнаруживают зеркальную симметрию на фазовой диаграмме для двух составов.

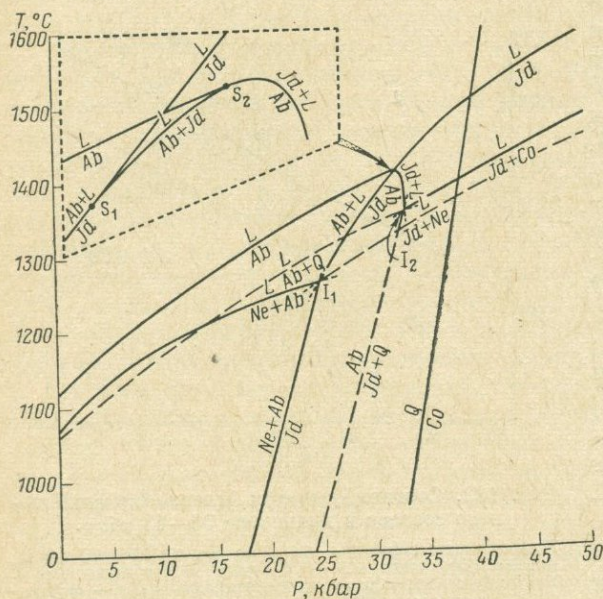


Рис. 133.  $T-P$  диаграмма системы  $Ne-Q$ .

$I_1$  и  $I_2$  — бинарные невариантные точки;  $S_1$  и  $S_2$  — сингулярные точки

### Система $Di-Fo-En$ при давлении 20 кбар

Большинство первичных базальтовых магм берет начало в верхней мантии Земли. Поэтому для понимания происхождения базальтовых магм желательнее знать условия равновесия жидкость — твердое состояние при высоких давлениях в системах, содержащих компоненты минералов верхней

мантии. Петрологические исследования показывают, что оливины, обогащенные  $Fo$ , и пироксены, обогащенные  $Fo$  и  $En$ , являются основными минералами в перидотитах Альпийского типа и в перидотитовых включениях в базальтах и кимберлитах. Поскольку такие оливины и пироксены тесно связаны с породами, существующими в верхней мантии Земли, система, содержащая  $Di$ ,  $Fo$  и  $En$ , считается одной из важнейших. В данной работе система  $Di-Fo-En$  исследовалась при давлении 20 кбар, что соответствует давлению на глубине 60 км.

В опытах применялась установка Бойда и Ингланда (Boyd, England, Year Book, 57 и 60) типа цилиндр — поршень с твердой компримируемой средой. Исходные материалы представляли собой раскристаллизованные стекла, приготовленные Куширо и Шерером (см. вып. 62) и Бойдом и Шерером (Boyd, Schairer, Year Book, 61, стр. 68—75).

**Разрез  $Di-Fo$  при 20 кбар.** На рис. 134 показаны результаты опытов в разрезе  $Di-Fo$  при 20 кбар и при температурах, близких к ликвидусным. Котектическая точка расположена около состава  $Di_{77}Fo_{23}$ , который содержит почти на 12% больше  $Fo$ , чем состав котектической точки при

атмосферном давлении (см. в нижней части рисунка). Температура котектической точки составляет  $1635^{\circ} \pm 10^{\circ} \text{C}$ , т. е. на  $250^{\circ}$  выше, чем при атмосферном давлении. Отмечено, что разность температур плавления  $Di$  и котектической точки еще невелика и ликвидус  $Di$  очень плоский. Составы, более диопсидовые, чем  $Di_{80}Fo_{20}$ , дают в продуктах, закаленных от температуры выше  $1645^{\circ} \text{C}$ , волокнистые закаленные кристаллы клинопироксена, тогда как в продуктах закалки от температуры ниже  $1630^{\circ} \text{C}$

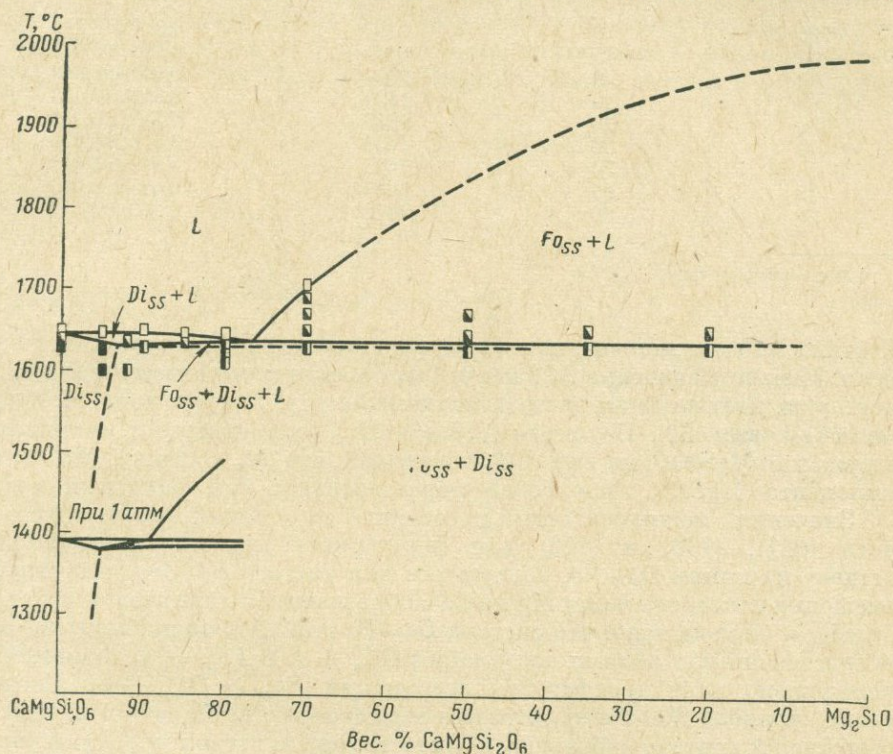


Рис. 134. Диаграмма равновесий в системе  $Di-Fo$  при 20 кбар.  
Диаграмма для 1 атм построена по данным Куширо и Шерера (см. вып. 62)

устанавливаются агрегаты гипидиоморфных и идиоморфных кристаллов диопсида или диопсида и форстерита без признаков плавления. Отсюда видно, что разность между температурами ликвидуса и солидуса  $Di_{ss}$  не превышает  $15^{\circ} \text{C}$ . Температурный максимум на диопсидовом ликвидусе, обнаруженный Куширо и Шерером (см. вып. 62) при атмосферном давлении, при 20 кбар обнаружить не удалось.

$Di$  и  $Fo$ , кристаллизующиеся из составов в бинарном разрезе, представляют собой не чистые фазы  $CaMgSi_2O_6$  и  $Mg_2SiO_4$ , а твердые растворы, составы которых не лежат на линии  $Di-Fo$ . Рентгенограммы (метод порошка) показывают значительные отличия твердых растворов от чистых фаз. Значения функции  $\Delta 2\theta = 2\theta(311) - 2\theta(310)$  приведены в табл. 12.

Из этой таблицы видно, что величина  $\Delta 2\theta$  для большей части диопсидовых твердых растворов значительно меньше, чем для чистого  $Di$ , и что

Значения функции  $\Delta 2\theta = 2\theta(311) - 2\theta(310)$  для  $Di_{ss}$ , кристаллизующихся в разрезе  $Di-Fo$  при давлении 20 кбар ( $CuK\alpha$ )

Состав смеси, вес. %		Температура опыта, °C	$\Delta 2\theta$ , град
<i>Di</i>	<i>Fo</i>		
100	0	1635	$0,614 \pm 0,006$
95	5 *	1600	$0,583 \pm 0,005$
92	8	1600	$0,590 \pm 0,013$
90	10	1630	$0,542 \pm 0,013$
80	20	1610	$0,543 \pm 0,010$
70	30	1630	$0,519 \pm 0,006$
50	50	1625	$0,518 \pm 0,011$
35	65	1630	$0,485 \pm 0,013$
20	80	1630	$0,270 \pm 0,030$

\* Механическая смесь.

величина  $\Delta 2\theta$  тем меньше, чем более форстеритовый был состав исходной смеси. Меньшие значения  $\Delta 2\theta$  могут быть скорее всего отнесены к твердым растворам, включающим энстатитовую молекулу, как это имеет место при 1 атм (см. вып. 62). Величина  $\Delta 2\theta$  для  $Di_{ss}$  уменьшается с увеличением содержания  $MgSiO_3$  (см. вып. 62), показывая, что  $Di_{ss}$  содержит тем больше компонента  $MgSiO_3$ , чем более форстеритовым был исходный состав.

Значения межплоскостных расстояний «*d*», характеризующих плоскости (021), (130) и (112) для форстеритов, кристаллизующихся из составов на линии  $Di-Fo$ , больше чем для чистого  $Fo$ . Это указывает на замещения некоторой части Mg на Ca с образованием ларнитовой молекулы ( $Ca_2SiO_4$ ). Отсюда ясно, что система  $Di-Fo$  при 20 кбар не бинарна, и непосредственно под полями ассоциаций  $Di_{ss} + L$  и  $Fo_{ss} + L$  должно быть расположено поле трехфазовой ассоциации  $Fo_{ss} + Di_{ss} + L$ . Следовательно, коннода  $Di-Fo$  не является температурным барьером и расплав, содержащий вначале небольшое количество энстатитовой молекулы, может изменять свой состав в направлении  $Mer(Ca_3MgSi_2O_8)$ , пересекая конноду. Этот факт важен для понимания процессов фракционной кристаллизации магм базальтового состава при высоких давлениях.

То, что  $Di$ , вероятно, растворяет небольшие количества  $Fo$  при температурах, близких к началу плавления, было установлено в результате опытов, аналогичных опытам при 1 атм (см. вып. 62). Механическая смесь кристаллов, состоящая из 95 вес. % чистого  $Di$  и 5 вес. %  $Fo$ , выдерживалась при 1600° С в течение 10 минут. После этого на дифрактограмме исчезали форстеритовые рефлексy. Аналогичная смесь состава  $Di_{92}Fo_8$  после выдержки при 1600° С сохраняет форстеритовые рефлексy. Следовательно, при температурах вблизи 1600° С максимальное содержание  $Fo$  в  $Di_{ss}$  может быть меньше, чем 5 вес. %, и должно уменьшаться с уменьшением температуры.

**Коннода  $Wol-En$  при давлении 20 кбар.** Фазовые равновесия вдоль конноды  $Wol(CaSiO_3)-En(MgSiO_3)$  были изучены при давлении 20 кбар, как часть более общей работы по изучению системы  $Di-Fo-En$ . Результаты исследования показаны на рис. 135.

**Коннода  $Wol - Di$ .** Вблизи температур ликвидуса и солидуса в этом разрезе (см. рис. 135) устойчивы  $Wol$ ,  $PWol$  и  $Di_{ss}$ . При 20 кбар  $PWol$  устойчив в интервале температур от  $1550 \pm 15^\circ C$  (температура инверсии) до  $1620 \pm 15^\circ C$  (температура плавления). Эта фаза, вероятно, образует твердый раствор с  $Di$ , хотя содержание последнего, по-видимому, не превышает 5 вес. %.  $Wol$  устойчив при температурах ниже  $1550 \pm 15^\circ C$  и представляет собой твердый раствор. Максимальное содержание  $Di$  в  $Wol_{ss}$  составляет 20 вес. %.

$Di$  устойчив при любых температурах ниже температуры плавления и представляет собой твердый раствор, включающий волластонитовую молекулу, хотя и в небольших количествах. Смесь состава  $Di_{98}Wol_2$  после

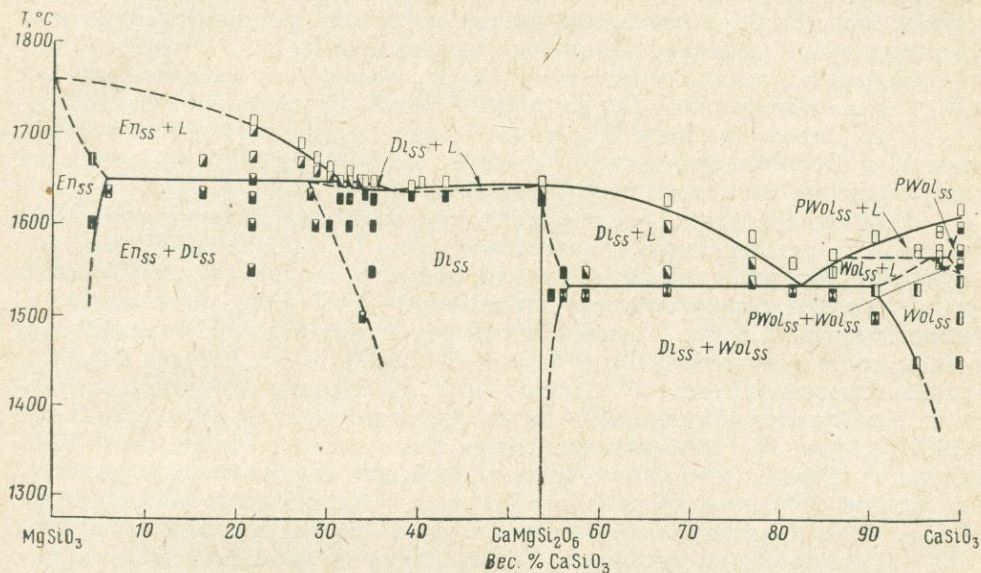


Рис. 135. Диаграмма равновесий в системе  $En - Wol$  при 20 кбар

выдержки при  $1530^\circ C$  не содержала  $Wol$ , а в составе  $Di_{95}Wol_5$  следы этой фазы сохранились. Кроме того, установлено, что после выдержки при  $1530^\circ C$  и 20 кбар смеси состава  $Di_{90}Wol_{10}$  на дифрактограммах происходит значительное уменьшение интенсивности волластонитовых рефлексов по сравнению с диопсидовыми и их соотношение становится приблизительно таким же, как в исходной смеси состава  $Di_{95}Wol_5$ . Это ясно показывает, что максимальное содержание  $Wol$  в  $Di_{ss}$  находится между 2 и 5 вес. %.

Эвтектика между  $Wol$  и  $Di$  расположена вблизи состава  $Di_{38}Wol_{62}$  и имеет температуру  $1535 \pm 15^\circ C$ . Состав эвтектики при 20 кбар смещен в волластонитовую сторону почти на 22 вес. % по сравнению с составом эвтектики при 1 атм, а температура повысилась почти на  $170^\circ C$ .

**Коннода  $Di - En$ .**  $Fo$  в разрезе  $Di - En$  (см. рис. 135) не появляется ни при какой температуре, и все фазы имеют составы, лежащие на конноде. Следовательно, при 20 кбар этот разрез бинарен.

Диопсидовый ликвидус очень плоский. В опытах с составами между  $Di$  и  $Di_{60}En_{40}$  (32,2%  $CaSiO_3$ ) навески, закаленные от температуры выше

1650° С, состоят из больших волокнистых кристаллов пироксена, имеющих волнистое погасание под микроскопом. В продуктах опытов, закаленных при температурах ниже 1635° С, устанавливается присутствие агрегатов мелких гипидиоморфных кристаллов клинопироксена, что указывает на отсутствие плавления. Следовательно, разность температур ликвидуса и солидуса составляет меньше 15° С.

Энстатитовый ликвидус исследован для составов более диопсидовых, чем  $Di_{40}En_{60}$  (21,5%  $CaSiO_3$ ). Он имеет наклон, сопоставимый с диопсидовым ликвидусом. Образцы, закаленные от температур выше энстатитового ликвидуса, состоят из больших кристаллов пироксена. Если температуры опытов были ниже ликвидуса, но выше солидуса, то в продуктах обнаруживаются кристаллы ортоэнстатита и обычные кристаллы закалки распада. Кристаллы ортоэнстатита иногда окаймлены волокнистыми недиагностируемыми клинопироксеновыми нарастаниями.

Перитектическая точка, в которой  $En_{ss}$  реагирует с расплавом, давая  $Di_{ss}$ , имеет состав около  $Di_{60}En_{40}$  (32,2%  $CaSiO_3$ ) и температуру  $1650 \pm \pm 15^\circ$  С. Можно предполагать, что ликвидус  $Di_{ss}$  между перитектической точкой и  $Di$  имеет минимум, но с учетом пределов ошибки эксперимента этот минимум не может быть установлен.

При температурах, близких к солидусу, диопсидовые твердые растворы тянутся, по крайней мере, до состава  $Di_{55}En_{45}$  (30%  $CaSiO_3$ ). На рис. 135 пунктирной линией показана граница, лежащая в субсолидусной области между  $En$  и  $Di$ , справа от которой гомогенизируются в  $Di_{ss}$  очень тонкозернистые смеси  $Di_{ss}$  и  $En_{ss}$ . По данным рентгеновского анализа, механическая смесь, составленная из 20 вес. % чистого  $En$  и 80%  $Di_{ss}$  состава  $Di_{75}En_{25}$ , также гомогенизируется в  $Di_{ss}$  при 1540° С. Для составов более энстатитовых, чем пунктирная линия, но менее энстатитовых, чем  $Di_{40}En_{60}$  (21,5%  $CaSiO_3$ ), два  $Pi$ , по-видимому, могут быть гомогенизированы в  $CPx$ . Однако на рентгенограммах клинопироксенов наблюдается рефлекс от плоскости (231), который не может быть получен из диопсидовой структуры  $P2_{1/c}$ . Этот рефлекс может быть выведен из структуры клиноэнстатита  $P2_{1/c}$ . Отсюда можно заключить, что клинопироксены более энстатитовые, чем пунктирная линия в субсолидусной области на рис. 115, либо представляют собой две фазы, либо имеют структуру, отличающуюся от структуры  $Di$ . Поэтому пока нельзя утверждать, является ли пунктирная кривая диопсидовой ветвью кривой сольвуса, или нет.

Как будет показано ниже, при высоких давлениях ветвь сольвуса для составов, богатых  $Di$ , будет располагаться ближе к  $Di$ , чем при атмосферном давлении. Если мольный объем ассоциации  $Di_{ss} + En_{ss}$  меньше, чем мольный объем фазы  $(Di, En)_{ss}$ , то равновесие реакции  $(Di, En)_{ss} = Di_{ss} + En_{ss}$  с повышением давления будет смещаться вправо, поскольку обычно энтропия более плотной фазы меньше, чем энтропия фазы большого мольного объема. Поэтому с ростом давления ветви кривой сольвуса для составов, обогащенных  $Di$  и  $En$ , будут соответственно смещаться по направлению к  $Di$  и  $En$ .

Объем элементарной ячейки  $Di_{ss}$  состава  $(Di_{60}En_{40})_{ss}$  (вес. %) (Clark, Schairer, de Neufville, Year Book, 61, стр. 64) равен  $435 \pm 1 \text{ \AA}^3$ . Если использовать данные тех же авторов (Year Book, 61, р. 62) для элементарной ячейки  $Di$  и данные Моримото, Аплемана и Эванса (Morimoto, Appleman, Evans, Year Book, 58, р. 197) для элементарной ячейки  $En$ , то общий объем элементарной ячейки в расчете на 60 вес. % чистого  $Di$  и 40 вес. %

$En$  составит  $425,4 \text{ \AA}^3$ . Ясно, что объем элементарной ячейки в расчете на 60% чистого  $Di$  и 40% чистого  $En$  меньше, чем объем элементарной ячейки  $(Di_{60}En_{40})_{ss}$ , а следовательно, и мольный объем также меньше. Следовательно, можно предполагать, что равновесие реакции  $(Di_{60}En_{40})_{ss} = 0,6Di + 0,4En$  смещается вправо, и ветвь сольвуса для составов, обогащенных диопсидовым компонентом, смещается к  $Di$  с увеличением давления. Мольный объем ассоциации  $Di_{ss} + En_{ss}$  также, по-видимому, меньше, чем мольный объем диопсидового твердого раствора  $(Di, En)_{ss}$  аналогичного состава, поэтому равновесие реакции  $(Di, En)_{ss} = Di_{ss} + En_{ss}$  также смещается вправо с увеличением давления. Пунктирная линия в области субсолидуса на рис. 135 представляет собой внешнюю границу при 20 кбар для ветви сольвуса богатых диопсидовым компонентом составов, поскольку два разных пироксена были гомогенизированы в одну фазу  $(Di_{ss})$  по диопсидовую сторону от этой кривой. Следовательно, действительная кривая сольвуса расположена между пунктирной линией на рис. 135 и кривой сольвуса при 1 атм, которая была определена Бойдом и Шерером (Boyd, Schairer, Year Book, 61, p. 70) и Куширо и Шерером (см. вып. 62).

$En_{ss}$  при температурах, близких к солидусу, содержит от 7,5 до 10% диопсидовой молекулы. Почти те же цифры получены Дэвисом (см. вып. 62) для давления 30 кбар.

**Система  $Di - Fo - En$  при давлении 20 кбар.** Диаграмма ликвидуса при 20 кбар для системы  $Di - Fo - En$ , приведенная на рис. 136, основана на результатах опытов в тройной системе и опытов в двойных разрезах  $Di - En$  и  $Di - Fo$ . На той же диаграмме для сравнения нанесены данные для системы  $Di - Fo - SiO_2$  при атмосферном давлении (Bowen, 1914, Schairer, Yoder, Year Book, 61, p. 75-82).

Граничные кривые  $Fo_{ss} - Di_{ss}$  и  $Fo_{ss} - En_{ss}$  с увеличением давления смещаются по направлению к форстеритовой вершине и соответственно поверхность ликвидуса, на которой первым кристаллизуется  $Fo_{ss}$ , при 20 кбар значительно меньше, чем при 1 атм.  $Fo$ , кристаллизующийся при температурах, близких к ликвидусу и солидусу, является в этой системе твердым раствором, содержащим, вероятно, небольшое количества  $Ca$ , как это следует из больших значений « $d$ » по сравнению с чистым  $Fo$ .

На граничных кривых  $Fo_{ss} - Pi$  имеется неинвариантная точка с температурой  $1640 \pm 10^\circ \text{C}$  (точка «Р» на рис. 136). Наиболее вероятно, что эта точка является реакционной и в ней имеет место реакция по уравнению  $En_{ss} + L = Di_{ss} + Fo_{ss}$ . Температуры граничной кривой  $Fo_{ss} - Di_{ss}$  постепенно падают от реакционной точки к другой неинвариантной точке, в которой устойчивы  $Fo_{ss} + Di_{ss} + Merw(Ca_3MgSi_2O_8) + L$  в системе  $Fo - Di - Merw$ , причем кривая пересекает разрез  $Di - Fo$ .

Однако имеется еще другой вариант: неинвариантная точка Р является тройной эвтектикой  $Fo_{ss} + Di_{ss} + En_{ss} + L$ , а граничная кривая  $Fo_{ss} - Di_{ss}$  имеет температурный максимум между точкой «Р» и разрезом  $Di - Fo$ . Такая возможность учитывается, поскольку на граничной кривой  $Fo_{ss} - Di_{ss}$  при атмосферном давлении имеется температурный максимум между коннодами  $Di - En$  и  $Di - Fo$  (см. вып. 62). В настоящих экспериментах не было возможности определить, какой из этих двух вариантов правилен, поскольку разность температур между неинвариантной точкой «Р» и котектической точкой в разрезе  $Di - Fo$  очень мала и находится в пределах ошибки опыта.

Как уже отмечалось, разрез  $Di - Fo$  не является бинарным и, следовательно, не может служить температурным барьером. Поэтому, даже если на граничной кривой  $Fo_{ss} - Di_{ss}$  и имеется температурный макси-

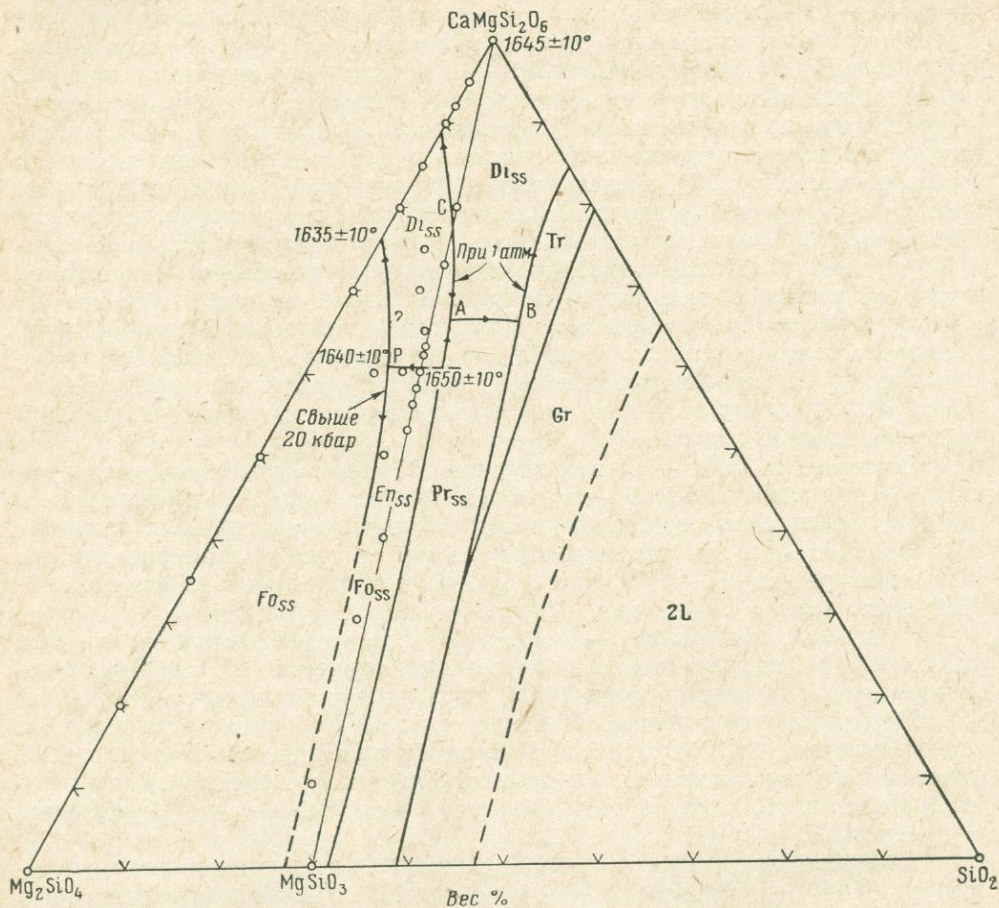


Рис. 136. Предварительная диаграмма ликвидуса в системе  $Di - Fo - En$  при 20 кбар. Прямым шрифтом показаны фазы для 1 атм

мум между невариантной точкой P и коннодой  $Di - Fo$ , расплавы, содержащие небольшие количества энстатитового компонента, будут изменять свой состав по направлению к невариантной точке  $Fo_{ss} + Di_{ss} + Merw + L$ , пересекая разрез  $Di - Fo$ , который в системе  $CaO - MgO - SiO_2$  является критической коннодой в отношении недосыщенности кремнеземом.

При 1 атм реакционная точка («А» на рис. 136) находится в пересыщенной кремнеземом части системы  $Di - Fo -$  кремнезем. В точке «А» происходит реакция  $Fo_{ss} + L = Di_{ss} + Pr_{ss}$  (см. вып. 62). Различие в положении и характере невариантных точек при 1 атм и 20 кбар существенно для понимания процессов плавления перидотитов и

фракционной кристаллизации базальтовых магм при различных давлениях.

Большинство перидотитовых включений в базальтах и кимберлитах обогащено форстеритом и энстатитом по сравнению с диопсидом (Ross, Foster, Myers, 1954; O'Hara, Mercy, 1963). Их составы, если исключить  $\text{FeO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и другие малые компоненты, при нанесении на диаграмму системы  $Di-Fo-En$  попадают в область, близкую к конноде  $Fo-En$ . Так что, если действие малых компонентов незначительно, то частичное плавление этих перидотитов даст расплав, пересыщенный кремнеземом (толеитовый расплав) при низких давлениях и при 1 атм, поскольку инвариантная точка «А» лежит внутри системы  $Di-En$  — кремнезем. Однако при давлении 20 кбар частичное плавление тех же самых перидотитов даст расплав, недонасыщенный кремнеземом (оливиновый толеитовый расплав), так как инвариантная точка «Р» лежит внутри системы  $Di-Fo-En$ . Таким образом, частичное плавление перидотитов при различных давлениях должно приводить к образованию расплавов, значительно отличающихся по химическому составу.

Если фракционная кристаллизация расплавов, составы которых лежат внутри треугольника  $Fo_{ss}-«C»-En$  (оливиновые толеитовые расплавы), происходит при 1 атм, то расплавы меняют свой состав по направлению к вершине  $\text{SiO}_2$  через конноду  $Di-En$ , и образуются расплавы, пересыщенные кремнеземом. С другой стороны, если фракционная кристаллизация этих расплавов происходит при 20 кбар, то расплавы могут менять свой состав по направлению к конноде  $Di-Fo$  и далее к инвариантной точке  $Di + Merw + Fo + L$  через конноду  $Di-Fo$ , и могут образоваться расплавы, содержащие ларнитовый ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ) компонент (щелочные базальтовые расплавы) при условии, что инвариантная точка «Р» является реакционной точкой.

Расплавы, составы которых лежат внутри треугольника  $Fo_{ss}-«C»-Di_{ss}$ , при атмосферном давлении могут изменять свой состав по направлению к акерманиту через конноду  $Di-Fo$  (см. вып. 62). При 20 кбар, даже если инвариантная точка является тройной эвтектикой, расплавы, содержащие небольшое количество энстатитового компонента, также изменяют свой состав, пересекая конноду  $Di-Fo$ , причем образуются расплавы, содержащие ларнитовый компонент.

Образование толеитов, оливиновых толеитов и щелочных базальтов является одной из важнейших проблем петрологии изверженных пород. Хотя сделан большой вклад в изучение этих вопросов, пока не решены еще многие проблемы. В результате проделанной экспериментальной работы можно отметить следующее.

1. Магмы состава оливинового толеита могут быть получены частичным плавлением перидотитов, состоящих главным образом из форстерита, энстатита и диопсида, при давлениях, превышающих 10 кбар\*.

2. Магмы толеитового состава могут быть получены фракционной кристаллизацией магмы состава оливинового толеита при давлениях по крайней мере меньше 10 кбар\*. Магмы толеитового состава также могут

\* Принято 10 кбар поскольку давление, при котором коннода  $Di-En$  становится температурным барьером, равно или близко к давлению, при котором чистый  $En$  начинает плавиться конгруэнтно; интервал, по крайней мере, от 15 кбар и возможно даже до 6 кбар (Boyd, England, Year Book, 60, p. 115).

быть получены при частичном плавлении перидотитов при давлениях, по крайней мере, ниже 10 кбар. Однако маловероятно, чтобы магмы толеитового состава образовывались при давлениях около или выше, чем 10 кбар, как при частичном плавлении перидотитов, состоящих из форстерита, диопсида и энстатита, так и при фракционной кристаллизации магмы оливинового толеита.

3. Магмы, по составу соответствующие щелочным базальтам, могут быть получены при фракционной кристаллизации магмы состава оливинового толеита при давлениях, вероятно, несколько выше, чем 10 кбар, при условии, что неинвариантная точка в системе  $Di-Fo$  — кремнезем является реакционной точкой. С другой стороны, если неинвариантная точка является эвтектической, то, за исключением области составов с небольшим содержанием энстатитового компонента, невозможно получить при высоких давлениях магмы, по составу отвечающие щелочным базальтам, за счет фракционной кристаллизации оливинового толеита или за счет плавления перидотитов, состоящих из форстерита, диопсида и энстатита.

### Система $Di-Ak$

Система  $Di-Ak$  была изучена для того, чтобы определить природу  $Di_{ss}$ . В работе по исследованию системы  $Di-Fo$  было установлено, что  $Di$  может содержать в твердом растворе около 5 вес. %  $Fo$  при температуре выше 1300° С и что температура плавления такого  $Di_{ss}$  на 2° С выше, чем чистого  $Di$  (см. вып. 62). Эти результаты позволяют предположить, что  $Di$  может содержать в виде твердого раствора и небольшое количество акерманитовой молекулы. Полученные экспериментальные данные четко подтверждают, что при температурах, близких к началу плавления,  $Di$  содержит несколько весовых процентов  $Ak$  в твердом растворе.

Эвтектическая точка расположена при составе 41 вес. %  $Ak$  и 59 вес. %  $Di$  (рис. 137), что практически идентично результатам, полученным Фергюсоном и Мервином (Ferguson, Merwin, 1919). Температура этой точки  $1361 \pm 1^\circ \text{C}$ , т. е. на 6° С ниже, чем у Фергюсона и Мервина.

Существование  $Di_{ss}$  с небольшим количеством  $Ak$ , показанного значком  $Di_{ss}$  на рис. 137, доказывается точно так же, как это делалось в работе по системе  $Di-Fo$ .

На порошкограммах механической смеси 95 вес. % синтетического  $Di$  и 5 вес. %  $Ak$  — рефлексы последнего четко видны. После выдержки этой смеси при субсолидусных температурах, 1355 и 1360° С в течение 3 суток эти рефлексы исчезают. Стекло аналогичного состава также раскристаллизовывается при 1355 и 1360° С за 18 часов на диопсидовый пироксен. Отсюда ясно, что небольшое количество  $Ak$  растворено в  $Di_{ss}$ . Другая механическая смесь, составленная из 90%  $Di$  и 10%  $Ak$ , выдерживалась 2 суток при 1355° С. После этого интенсивности акерманитовых рефлексов сильно уменьшились по сравнению с диопсидовыми и их соотношение было приблизительно таким же, как в ненагретой исходной смеси, содержащей 5%  $Ak$ . Очевидно, что в  $Di_{ss}$  при температуре 1355° С растворяется около 5%  $Ak$ . Пределы растворимости  $Ak$  должны уменьшаться с уменьшением температуры. При температурах 1350 и 1300° С как меха-

ническая смесь, так и стекло состава 95% *Di* и 5% *Ak*, раскристаллизуется на две фазы — *Di* и *Ak*. Можно считать, что при нормальных магматических температурах лишь очень небольшое количество *Ak* будет входить в *Di<sub>ss</sub>*.

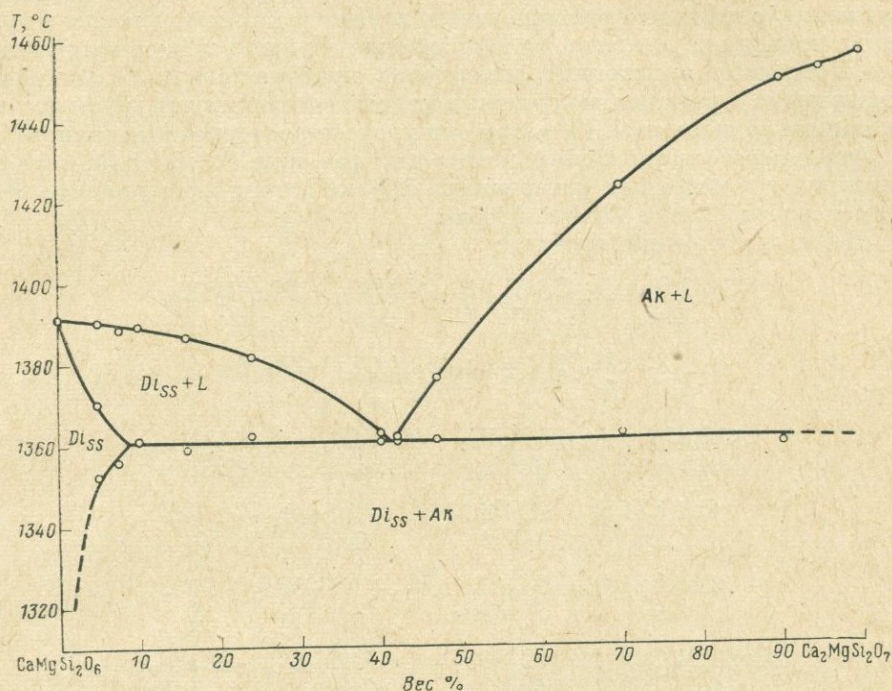


Рис. 137. Пересмотренная диаграмма системы *Di*—*Ak*.

### Система известь — глинозем — кремнезем

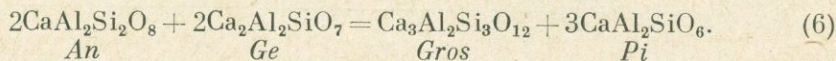
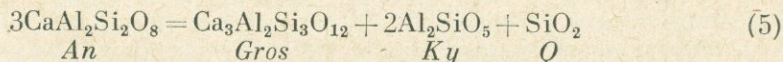
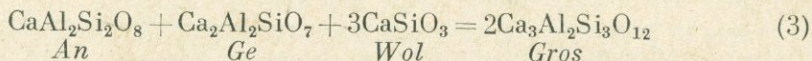
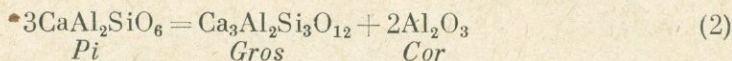
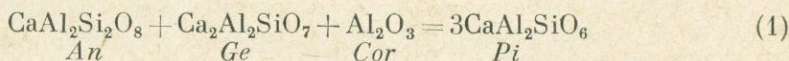
Система известь — глинозем — кремнезем была первой тройной системой окислов, исследованной в Геофизической лаборатории (Rankin, Wright, 1915). Важность этой системы для петрологии, керамического производства, технологии стекла и цементной промышленности обусловила большое количество работ, расширяющих наши знания о фазовых равновесиях в этой системе при атмосферном давлении (например, Bowen, Greig, 1924; Greig, 1927, Aramaki, R. Roy, 1959).

В последние годы работами Йодера (Yoder, 1950a, Year Book, 53), Кларка, Шерера и де Неуввилла (Clark, Schairer, de Neufville, Year Book, 61) и другими было показано, что приложение высокого давления приводит к значительным изменениям фазовых соотношений в этой системе. В более поздней работе Йодера и Тилли (Yoder, Tilley, 1962) было установлено, что влияние высокого давления может иметь большое петрологическое значение.

Сейчас уже определены *P*—*T* кривые для некоторых субсолидусных реакций, связанных с фазами, не встречавшимися в работах при атмосферном давлении, т. е. с *Gros* и *Pi* состава  $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ .

Закалочные опыты продолжительностью от 1 до 12 часов проводились на установке Бойда и Ингланда (Boyd, England, 1960a, 1963). Исходные материалы представляли собой смеси кристаллов фаз, устойчивых по обе стороны уравнения реакции. Для их приготовления использовались как природные, так и синтетические минералы. Продукты опытов идентифицировались с помощью рентгеновского и оптических методов. Если реакция не проходила до конца, ее направление служило критерием равновесия. Поскольку в исходных материалах присутствовали только фазы, участвующие в реакции, полученные кривые соответствуют действительно обратимым равновесиям. При этом они могут характеризовать равновесия, метастабильные в отношении некоторых фаз или ассоциаций, которые отсутствуют в исходных материалах. Другие детали эксперимента изложены в работе Хейса (Hays, 1966a).

Были исследованы реакции:



**Пироксен ( $CaAl_2SiO_6$ ).** Кларк, Шерер и де Неуфвилл (Clark et al., Year Book, 61) синтезировали чистый *Pi* состава  $CaAl_2SiO_6$  и серию промежуточных твердых растворов между этим *Pi* и *Di*. Чистый *Pi* ( $CaAl_2SiO_6$ ), который часто называли *Ca-Tsch*, долгое время рассматривали лишь как компонент некоторых природных глиноземистых пироксенов (Doelter, 1883; Tschermak, 1888; Kushiro, 1967).

Рис. 138 показывает поле устойчивости чистого *Pi*, которое определяется кривыми реакций 1 и 2. Данные для этих реакций могут быть удовлетворительно описаны следующими линейными уравнениями:

$$P \text{ (бар)} = 12\,500 + 9,9(T \text{ } ^\circ\text{C} - 1250) \quad (1a)$$

$$P \text{ (бар)} = 17\,500 + 63,8(T \text{ } ^\circ\text{C} - 1250). \quad (2a)$$

Заметим, что, во-первых, чистый *Pi* неустойчив при температурах ниже  $1160^\circ\text{C}$ , и, во-вторых, интервал давлений, при которых стабильна эта фаза, узок даже при высоких температурах. Отсюда ясно, почему чистый *Pi* не встречен как природный минерал. Хотя природные пироксены содержат относительно малые количества компонента  $CaAl_2SiO_6$ , рис. 138 подтверждает, что этот компонент может рассматриваться как индикатор высоких температур и средних давлений, а не только высоких давлений. Это согласуется с обнаружением пироксенов, богатых  $CaAl_2SiO_6$  в гранули-

тах и родственных им породах (Fyfe, Turher, Verhoogen, 1958; Kushiro, 1962).

Оптические и рентгеновские данные для *Pi*, использованного в качестве исходного материала, уже сообщались (Hays, 1966) и они хорошо согласуются с данными Кларка, Шерера и де Неуфвилла. Условия их синтеза (1500° С, 20 кбар) попадают внутрь предполагаемого поля устойчивости  $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ .

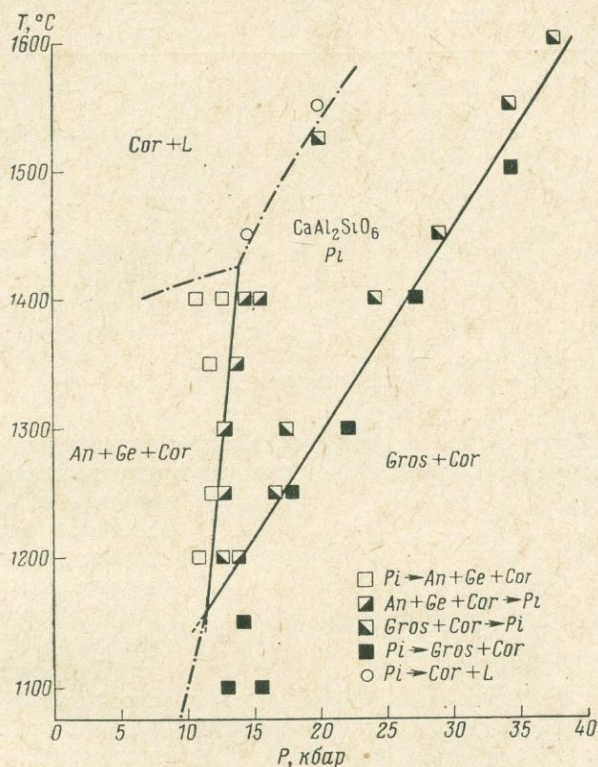
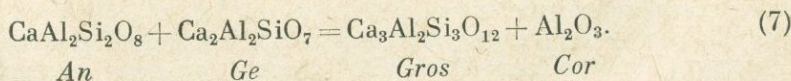
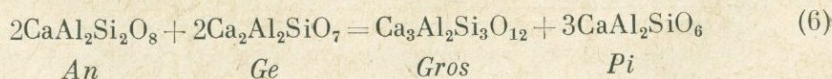


Рис. 138. Поле устойчивости чистого *Pi*( $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ )

В точке с координатами 1160° С и 11,6 кбар, где пересекаются кривые реакции 1 и 2 в равновесии, находятся пять фаз: *An*, *Ge*, *Cor*, *Gros* и *Pi*. Следовательно, эта точка является неинвариантной в системе известь — глинозем — кремнезем. Следуя правилу Шкрейнмакера (Schreinemakers, 1915), мы можем предсказать существование еще двух моновариантных кривых, проходящих через эту точку:



Кроме того, используя термохимические данные табл. 13 мы можем вычислить наклон этих кривых, который соответственно равен для реакции 6  $19,1 \pm 3,0 \text{ бар}/^\circ\text{C}$  и для реакции 7  $27,1 \pm 2,0 \text{ бар}/^\circ\text{C}$ .

Таблица 13

Термодинамические свойства кристаллических фаз при 298, 15° и атмосферном давлении

Фаза	Мол. вес	Мольный объем, <i>кал/бар</i>	Мольная энтропия, <i>кал/град</i>	$\Delta H^{\circ}_f$ <i>ккал</i>	$\Delta G^{\circ}_f$ <i>ккал</i>
An(CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> )	278,22	2,408	48,45	-21,810	-23,902
Cor(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	101,96	0,611	12,17	0	0
Ge(Ca <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> SiO <sub>7</sub> )	274,21	2,157	47,40	-31,110	-33,002
Gros(Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub> )	450,47	2,996*	57,73**	-79,673**	-75,922**
Ky(Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> )	162,05	1,054	20,02	-1,880***	-1,275***
Py(CaAl <sub>2</sub> SiO <sub>6</sub> )	218,13	0,520**	34,63**	-17,144**	-18,062**
Q(SiO <sub>2</sub> )	60,09	0,542	9,88	0	0
Wol(CaSiO <sub>3</sub> )	116,17	0,955	19,60	-21,250	-21,316

\* Skinner (1956).

\*\* Hays (1966a).

\*\*\* Holm, Kleppa (1966), Todd (1950).

Остальные данные по справочнику Robie, Waldbaum (1965).

На рис. 139 показано экспериментальное подтверждение положения реакции 6. Для реакции 7 такие данные отсутствуют, поскольку при температурах ниже 1100° C скорость реакций недостаточна. Расчетная кривая на рис. 139 согласуется с результатами Ньютона (Newton, 1965, 1966a).

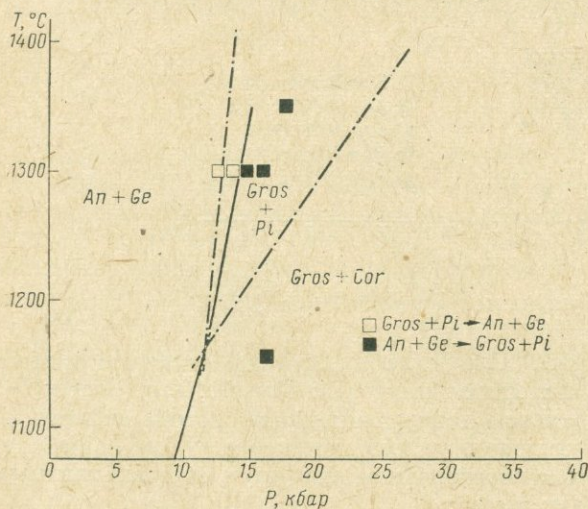


Рис. 139. Экспериментальная кривая реакции 6 и расчетная кривая реакции 7

Гроссуляр. Йодер (Yoder, 1950, a) провел обзор ранних работ и описал достаточно обширную серию экспериментов, имеющих целью решить вопрос об условиях образования стабильности Gros, в идеале отвечающего составу Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>. Синтезировать чистый Gros Йодеру не удалось, но он показал, что природный гроссуляр распадается при 1 атм и 1060° C на анортит, геленит и волластонит (реакция 3), тем самым установив верхний предел поля устойчивости Gros при атмосферном давлении.

С помощью усовершенствованного аппарата высокого давления Йодеру (Yoder, Year Book, 53) удалось все-таки синтезировать Gros

из стекла стехиометрического состава при давлениях не ниже 2 кбар и температуре 800° С. Такой синтез, конечно, не доказывает устойчивость *Gros* вместо смеси *An + Ge + Wol* или другой возможной ассоциации, не присутствующей в исходном материале. Однако хорошо известно, что *Gros* не обладает заметной кристаллизационной способностью, поэтому маловероятно, что в этом случае он кристаллизовался вне поля устойчивости.

Р. Рой и Д. Рой (R. Roy, D. M. Roy, 1957) в кратком сообщении привели результаты опытов, в которых при 1 кбар и 850° С *Gros* разрушается на ассоциацию *An + Ge + Wol*, что существенно снижает верхнюю границу поля его устойчивости.

В присутствии избытка кремнезема поле устойчивости *Gros* еще более уменьшается вследствие реакции 4.

Эта реакция экспериментально изучена Ньютоном (Newton, 1966a) и им же проведен критический анализ более ранних работ (Merrin, 1962; Pistorius, Kennedy, 1960). Ньютон получил свои результаты с использованием метода обратимой реакции, примененного и в наших исследованиях, с той только разницей, что во всех его опытах присутствовала водная паровая фаза. Его кривые равновесия в корне отличаются от кривых (почти перпендикулярны к ним) Меррина и Писториуса и Кеннеди, которые основываются на данных по прямому синтезу.

На рис. 140 показаны предполагаемые кривые равновесия реакций 3 и 4, которые описываются уравнениями:

$$P \text{ (бар)} = 10\,200 + 21,8(T \text{ } ^\circ\text{C} - 1250) \quad (3a)$$

$$P \text{ (бар)} = 5\,800 + 21,4(T \text{ } ^\circ\text{C} - 750). \quad (4a)$$

Кривая реакции 3 основана на данных Йодера (Year Book, 53), Рой и Рой (1967) и на новых данных для высоких температур и давлений. Чистый *Gros*, если он образуется равновесно, должен кристаллизоваться в *P-T* области ниже этой кривой. Очевидно, что для его образования не требуется давлений, больших чем 1 атм, а верхний температурный предел около 800° С не является невероятным для многих природных образований. Более того, увеличение давления значительно повышает этот верхний температурный предел до тех пор, пока *Gros* не сможет находиться

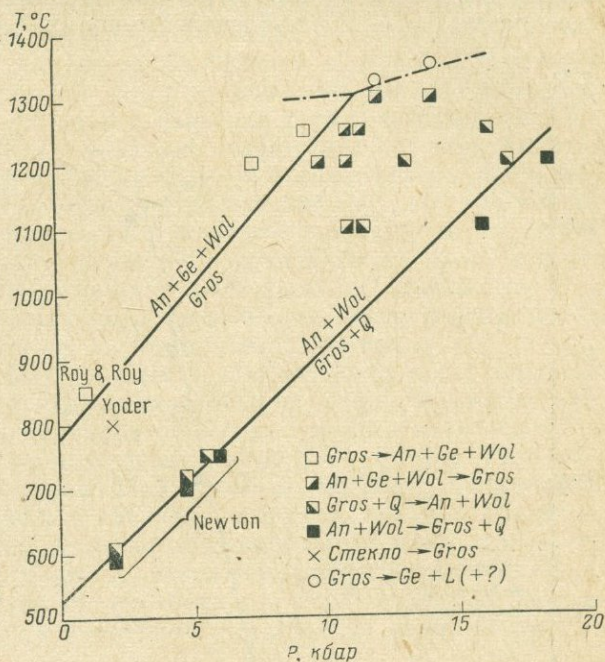


Рис. 140. Поля устойчивости *Gros* и ассоциации *Gros + Q*

в равновесии с расплавом при температурах выше  $1300^{\circ}\text{C}$ . То, что ассоциация  $An + Ge + Wol$  не наблюдается в природе, означает, что  $Gros$  взаимодействует с магнезиальными или щелочными фазами при температурах более низких, чем температуры реакции 3.

Кривая уравнения 4а для реакции 4 основана на низкотемпературных данных Ньютона и новых опытах при высоких давлениях и температурах. Ассоциация  $An + Wol$  найдена в Гималаях (Misch, 1964) и, следовательно,

условия реакции 4 иногда достигаются при метаморфизме, а эта реакция может являться термометром.

**Анортит.** Данные для реакции 5 показаны на рис. 141. В отличие от ранее обсуждаемых реакций, эта реакция идет очень медленно даже при высоких температурах, и кривая основана на интерпретации сравнительно слабых изменений интенсивности на дифрактограммах. Малая скорость реакции, вероятно, частично обусловлена использованием механической смеси природных исходных материалов вместо совместно раскристаллизованных синтетических смесей. В виду малого числа и невысокой надежности опытных данных наклон кривой определен на основе термохимических расчетов.

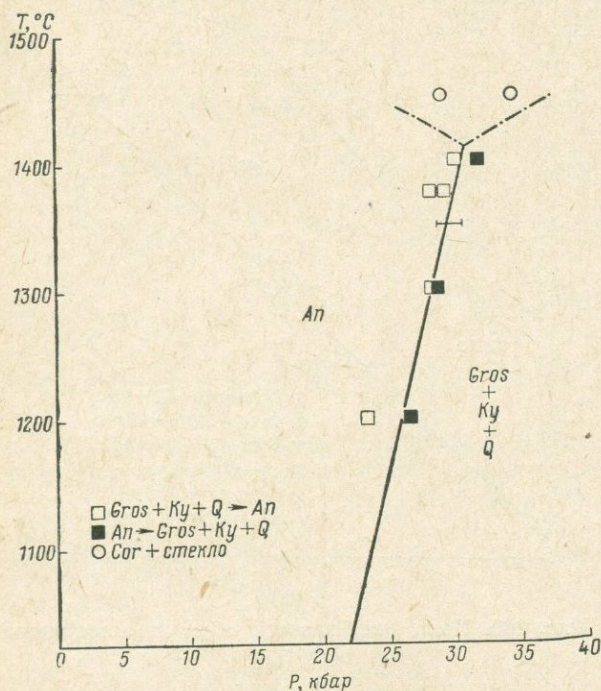


Рис. 141. Кривая реакция  $An = Gros + 2Ky + Q$

Расчет наклона с учетом новых данных для стандартной энтропии  $Gros$  (см. табл. 13) дал неопределенность  $\pm 2,2 \text{ бар}/^{\circ}\text{C}$ . Полученное уравнение кривой реакции 5:

$$P (\text{бар}) = 28\,500 + 23,9(T^{\circ}\text{C} - 1300) \quad (5a)$$

вполне удовлетворительно соответствует экспериментальным данным. Кроме того, кривая проходит при  $30 \text{ кбар}$  через  $1350^{\circ}\text{C}$ , что соответствует данным Бойда (Boyd, 1964; значение  $1530^{\circ}\text{C}$ ,  $30 \text{ кбар}$  является ошибкой типографии). Эта кривая также достаточно хорошо согласуется с расчетами Ньютона (1966а) и с неопубликованными данными Хансена и Линдсли. Продуктами плавления  $An$  при  $1450^{\circ}\text{C}$   $28$  и  $34 \text{ кбар}$  являются  $Cor$  и жидкость. Поскольку  $Cor$  не является одной из четырех фаз, сосуществующих на субсолидусной моновариантной кривой, в этой  $P$ - $T$  области должны лежать, по крайней мере, две неинвариантные точки.

## Изучение системы $Di-An-H_2O$ при давлениях 5 и 10 кбар, в связи с проблемами эксплозивного вулканизма

Эксплозивный вулканизм является одним из наиболее опасных природных явлений; общая энергия, высвобождающаяся при взрывах, оценивается в  $10^{22}$ — $10^{25}$  эрг, что составляет 1—100 мега т в тринитротолуоловом эквиваленте. Взрыв Монт-Пеле унес 40 000 жизней, извержение Кракатау обошлось в 36 000 жизней. Острая необходимость в разработке методов, дающих возможность предсказать взрыв и оповестить население, требует понимания механизма этого явления. Значение физико-химии эксплозивных процессов может привести к созданию соответствующей геофизической техники, которая позволит предупреждать о потенциальной опасности. Возможно, что для этой цели окажутся полезными исследования изменения наклона вулканического конуса, измерения теплового потока и сейсмической активности. Можно надеяться, что изученные здесь вопросы влияния воды на процессы плавления в простейших силикатных системах будут способствовать пониманию катастрофических вулканических извержений, в которых газовая фаза является движущей силой.

Наибольшее значение имеют магмы базальтового состава, состоящие из пироксена и плагиоклаза. Простейшая система, представляющая главные фазы, включает диопсид и анортит. Заметка о соотношениях в системе  $Di-An-H_2O$  при 5 кбар была приведена в Year Book, 53 (стр. 106—107), но подробные сведения не были опубликованы, поскольку результаты определений содержания воды в расплаве оказались взаимно несогласующимися. Теперь система исследована при давлении 10 кбар, причем для определения содержания воды в расплаве был использован более надежный метод. Проекция псевдотройного разреза через систему  $Di-Ca-Tsch-SiO_2-H_2O$  при давлениях 5 и 10 кбар даны на рис. 142 и 143.

Оптические и рентгеновские данные показывают, что анортитовая фаза близка к составу  $CaAl_2Si_2O_8$ , но пироксены наверняка являются твердыми растворами на линии  $Di-Ca-Tsch$ . Избыток кремнезема, который можно ожидать в некоторой части системы в результате изменения состава пироксеновых твердых растворов, самостоятельной фазы не образует и, по-видимому, целиком растворяется в газовой фазе. Составы, близкие к  $An$ , включая и составы, соответствующие этой фазе, в продуктах опытов обычно наряду с  $An$ , дают некоторое количество фазы  $\beta-Al_2O_3$ . Можно допустить, что некоторая часть  $CaO$  и  $SiO_2$  также растворяется в газовой фазе.  $An$ , по-видимому, плавится конгруэнтно, если появление небольшого количества  $\beta$ -глинозема рассматривать как результат насыщения газовой фазы.

Кроме проблемы насыщения газовой фазы, о которой можно только строить предположения, есть еще одна серьезная трудность, на которую наталкивается исследование системы, — образование метастабильных фаз в процессе закалки. Многие диаграммы зависят от мнения экспериментатора о том, какие фазы он относит к стабильным, а какие, наоборот, — к продуктам закалки. Когда при исследовании охлажденного до комнатной температуры образца наблюдается одновременное присутствие мениска и шариков закаленной газовой фазы, очевидно, что расплав и газовая фаза существовали при условиях эксперимента. Если же газовая фаза в режиме опыта отсутствует, то после закалки мениска не наблюдается.

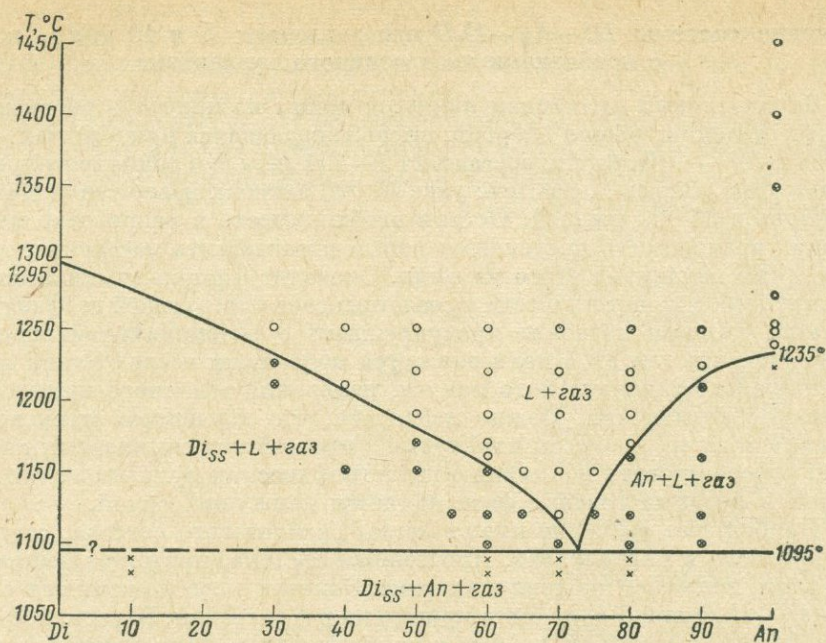
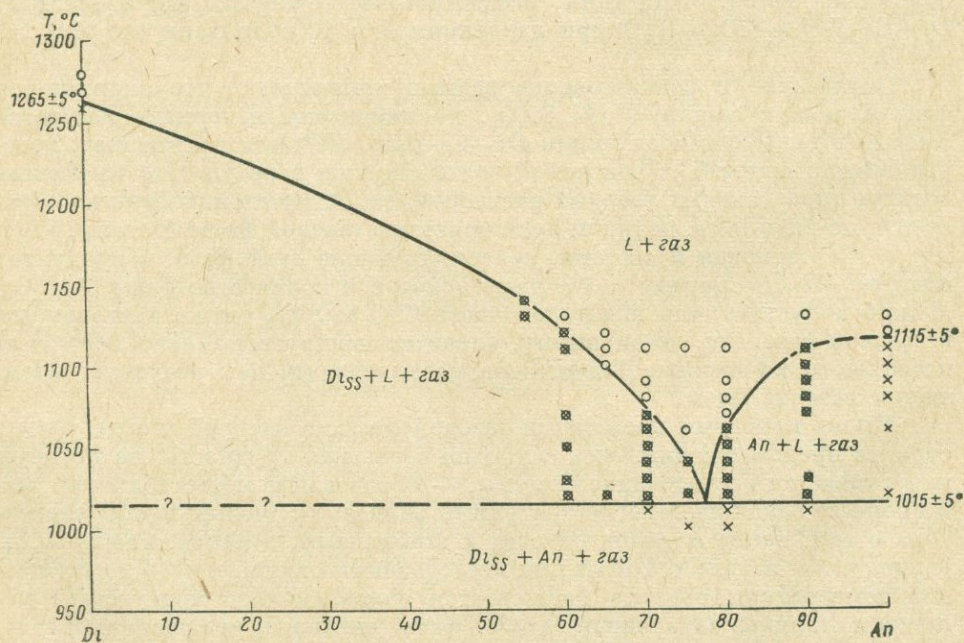


Рис. 142. Проекция системы  $Di-An-H_2O$  при  $P_{H_2O} 5$  кбар

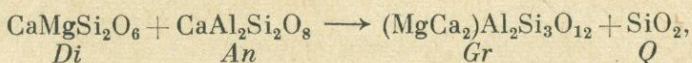


143. Проекция системы  $Di-An-H_2O$  при  $P_{H_2O} 10$  кбар

К счастью, кристаллические продукты закалки\* обычно успешно распознаются по их морфологии (большие размеры кристаллов и волокнистая структура, что легко установить в тонких шлифах и иммерсионных препаратах). Присутствие остаточных (непрореагировавших) фаз также вызывает ряд трудностей в интерпретации результатов, особенно в области составов без газовой фазы (в так называемых безводных составах), где скорости реакций очень малы.

Основываясь на физических критериях, можно привести более точную оценку содержания воды в расплаве. С помощью экспериментальной техники, вкратце изложенной Йодером, Стюартом и Смитом (Yoder, Stewart, Smith, Year Book, 56, p. 206—209, особенно рис. 39 и 40), были исследованы сечения системы при 1110° С и 10 кбар общего давления. Результаты представлены на рис. 144. Некоторые показанные точки не согласуются между собой, особенно вблизи границ полей диаграммы. По-видимому, максимальное содержание воды в расплаве при указанных значениях давления и температуры отвечает  $9,5 \pm 0,5$  вес. %, или  $60,2 \pm 1,4$  мол. % для состава, в котором мольное отношение  $Di$  к  $An$  составляет 28 : 72.

Все имеющиеся данные о температурах ликвидуса в системе  $Di-An$  при различных давлениях в присутствии и в отсутствии воды сведены на диаграмму рис. 145. Разрез для давления 20 кбар взят из предварительных работ Кларка, Шерера и де Неуввилла (Clark, Schairer, de Neufville, Year Book, 61, p. 59—68), Бойда и Ингланда (Boyd, England, Year Book, 60, p. 119—120) и Хансена (Hansen, устное сообщение). Хотя в результатах наблюдается некоторое расхождение, тем не менее кажется, что  $Di_{ss}$  и  $An$  имеют общую границу при давлении 20 кбар. Кривая для давления 1 атм соответствует диаграмме Осборна (Osborn, 1942), она видоизменена лишь с учетом того, что разрез является псевдобинарным, как показали Кларк, Шерер и де Неуввилл. Кривые для  $P_{H_2O}$  5 и 10 кбар взяты с рис. 142 и 143. Реакция



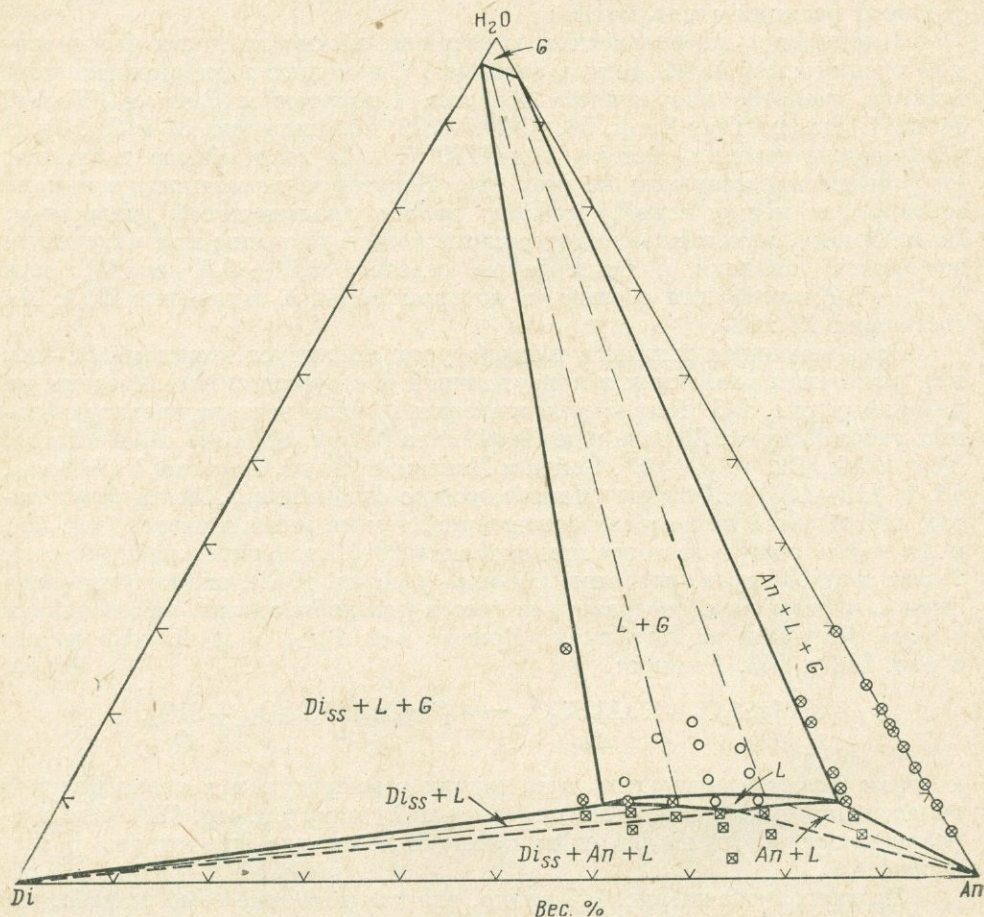
которая может происходить при низких температурах в твердофазовой области, при этих давлениях исследована Куширо (см. стр. 172). Сам разрез не простирается на давлении свыше 32 кбар, где происходит разложение  $An$ .

Из диаграммы на рис. 145 видно, что как давление само по себе, так и давление паров воды вызывают значительный сдвиг по температуре точки кристаллизации  $Di_{ss}$  и  $An$ . Важность этого явления для проблем, касающихся происхождения анортозитовых магм, уже отмечалась Йодером (Yoder, Year Book, 53, p. 106—107). Изменение температур плавления  $Di$  и  $An$  в присутствии воды (рис. 146) также уже отмечалось раньше. Здесь основное внимание будет уделено проблемам эксплозивного вулканизма.

Во-первых, необходимо выяснить, каков потенциал воды на глубине. В большинстве работ, посвященных типам пород верхней мантии (например, гранатовым перидотитам), условия, существующие на тех уровнях, где генерируется магма, обычно рассматриваются как практически

\* См. примечания на стр. 50 в вып. 62.

безводные. Однако содержание воды там оказывается достаточным, чтобы обеспечить непрерывное поступление новых порций летучих в океан и атмосферу (Rubey, 1951). Вдобавок, теперь на передний план выдвигаются вопросы синтеза ряда гидратированных минералов, более плотных, чем их безводные эквиваленты (например,  $KAlSi_3O_8 \cdot H_2O$ ), и водных фаз,



144. Система  $Di-An-H_2O$  при  $1100^\circ C$  и  $P_{общ}$  10 кбар.

Конноды, идущие к  $Di$ , показаны схематически, поскольку состав  $Di_{SS}$  не может быть показан в этой плоскости. Размеры газового поля ( $G$ ) являются предположительными. Не показаны поля  $Di_{SS} + G$  и  $An + G$

устойчивых при очень высоких давлениях с полиморфными переходами или без них (например, флогопит, тальк, глаукофан). Следовательно, можно ожидать, что некоторые водосодержащие минералы, многие из которых еще не открыты, существуют в кристаллической мантии, и они могут высвободить воду при разрушении или плавлении. Количество воды, заключенное в таких минералах, вероятно, невелико, так как ее содержание в них не превышает нескольких весовых процентов. Минералы

ральные ассоциации, составленные главным образом безводными минералами, но включающие некоторое количество гидратированных фаз и имеющие незначительную пористость, могут содержать еще меньшее количество воды. Однако указанные оценки не имеют существенного значения, поскольку решающим фактором для максимальной концентрации воды является начальная стадия формирования расплава (см. ниже).

Изучение имеющихся данных показывает, что начальный расплав, образующийся при частичном плавлении, насыщен водой независимо от того, сколько бы малым было содержание воды в кристаллической ассоциации. Это важное наблюдение можно понять, если обратиться к изотермо-изобарическому сечению системы  $Di-An-H_2O$  (см. рис. 144). Первый расплав содержит  $An_{ss}$  и  $Di_{ss}$  в отношении

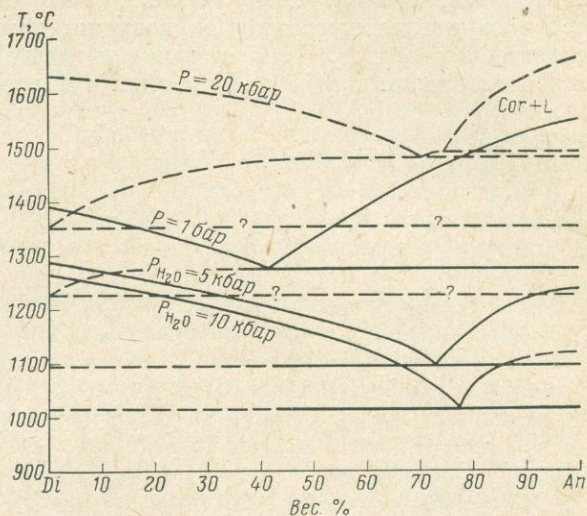


Рис. 145. Сводка данных для проекций системы  $Di-An-H_2O$  при давлениях 20, 10, 5 кбар и 1 бар.

Полностью раскристаллизованные ассоциации должны, по-видимому, содержать кроме  $Di_{ss}$  и  $An$  какую-либо модификацию  $SiO_2$  при всех этих давлениях

приблизительно 77 : 23. Если исходная расплав будет содержать 9%  $H_2O$ . Если исходная кристаллическая ассоциация содержала 5% воды, то начальный расплав по-прежнему будет содержать 9%  $H_2O$ . По мере повышения температуры (выше температуры плавления) содержание воды в расплаве уменьшается.

Обоснование этого вывода лучше всего можно показать на примере системы  $An-H_2O$  (рис. 147). Если начальное содержание воды в ассоциации составляет 1 вес. %, то при общем давлении 10 кбар с увеличением температуры содержание воды в расплаве будет уменьшаться от точки «А» через точки «В» и «С» до тех пор, пока плавление полностью не завершится в точке «Д».

Рассмотрим теперь, что произойдет, если давление на магму «А» (см. рис. 147), которая образовалась при 10 кбар путем частичного плавления

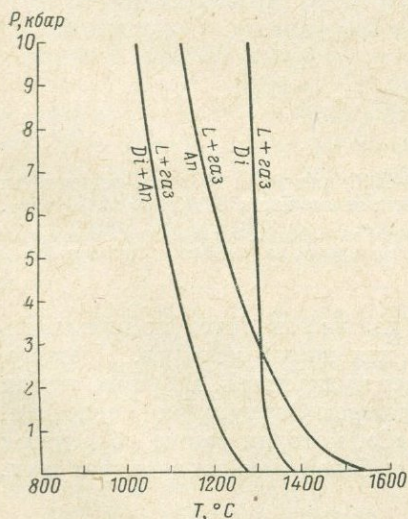


Рис. 146. Проекция трехфазовых кривых в системах  $Di-H_2O$  и  $An-H_2O$  и примерное положение четырехфазовой кривой в системе  $Di-An-H_2O$

породы, содержащей 1% воды \* (например, анортозита, содержащего 40% лавсонита — фазы, как полагают, метастабильной при этих условиях), внезапно понизится изотермически \*\* до 5 кбар. Магма полностью раскристаллизуется, и выделившаяся газовая фаза, заполняя поры более плотных кристаллических масс, возможно приведет к образованию миаролитовых пузырьков. Если же давление на магму «В», полученную аналогичным образом при более высокой температуре, также резко снизить

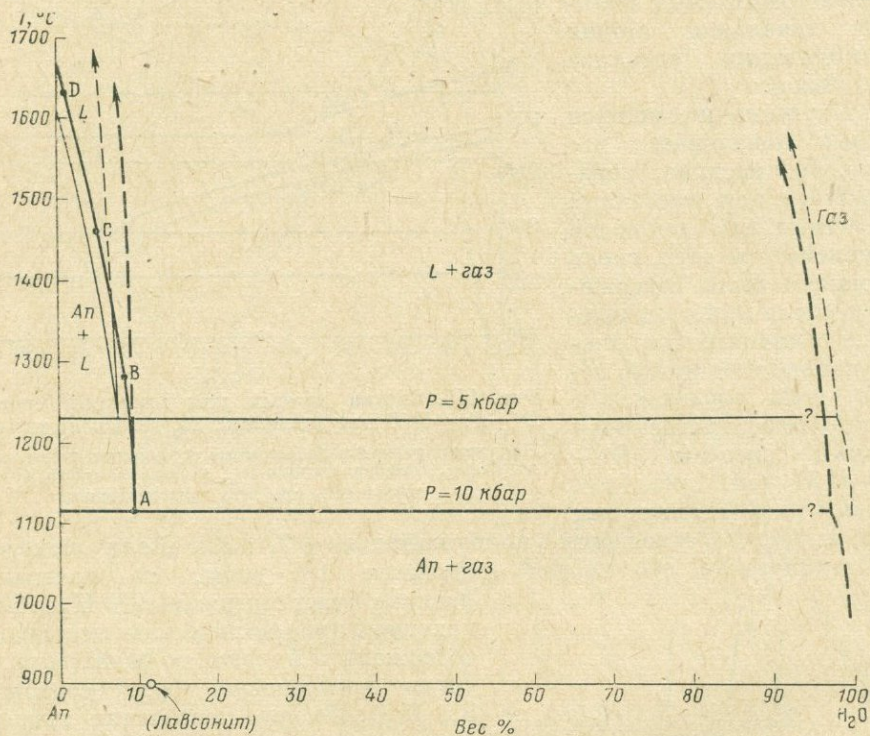


Рис. 147. Схематическая диаграмма системы An—H<sub>2</sub>O для  $P$  5 и 10 кбар, основанная частично на данных этой работы, предполагающей для анортита  $dT/dP \approx 12^\circ \text{C}/\text{кбар}$ .

Точки А, В, С и D лежат в области отсутствия газовой фазы на поверхности ликвидуса при общем давлении 10 кбар. Показан состав лавсонита, хотя, он, по-видимому, не устойчив при данных  $P$  и  $T$

изотермически до 5 кбар, то давление газа должно значительно превысить давление, которое является равновесным для новых условий. Поэтому, по мере выделения газовой фазы магма будет пузыриться. В общих чертах механизм образования пузырьков был рассмотрен Ферхугеном (Verhoogen, 1951). Наконец, если давление на магму «С», которая также образуется в результате частичного плавления и при еще более высоких температурах,

\* Хотя нельзя точно оценить содержание воды в мантии, автор придерживается мнения, что оно меньше, чем в газонасыщенной основной магме в области ее генерации.

\*\* Наиболее вероятно, что падение давления будет происходить адиабатически, хотя падение температуры магмы в целом будет, вероятно, невелико.

резко изотермически понизить до 5 *кбар*, то жидкая фаза должна быть пересыщена водой и оказаться слегка перегретой относительно новой поверхности ликвидуса. Подобный механизм можно себе представить (хотя это и невероятно), считая, что вода добавлена на этой стадии в магму из внешнего источника, в котором она находится под большим давлением. Вероятно, наиболее обычным для магмы «С» будет спокойное излияние, а пузыриться она начнет только после того, как избыточное давление газовой фазы будет утрачено. Поведение магмы «В» при снижении давления может привести к эксплозивному вулканизму. Снижение давления может идти разными путями, например путем деформации стенок магматической камеры или перемещения магмы в более высокие этажи земной коры. Эффективное давление газа может быть достаточным, чтобы взорвать пробку в канале вулкана или, что более вероятно, сам вулканический конус.

В условиях, когда давления газа недостаточно для прорыва породы, даже те очаги, которые понемногу рассеивают свои летучие компоненты, будут, по-видимому, кристаллизоваться с некоторым количеством явно остаточных пузырьков. В породах глубинного происхождения пузырьки или пустоты вообще бросаются в глаза из-за их редкости или почти полного отсутствия. Известно, что неуспешная выделиться газовая фаза реагирует с кристаллизующейся магмой, причем образуются минералы, содержащие летучие компоненты. Например, как показывает эксперимент (см. вып. 62), габбро может быть превращено в роговообманковое габбро. Отсюда следует, что пузырьки заполняются, вероятно, в течение рекристаллизации пород, летучая фаза поглощается в реакциях или медленно уходит путем диффузии.

Эксплозивные извержения, происходящие вследствие резкого пересыщения магмы газами, могут иметь место в условиях, почти не зависящих от содержания выделившихся кристаллов. Образующиеся при извержении вулканические пеплы могут целиком состоять из стекла, а могут быть и в значительной степени представлены кристаллическим материалом, как, например, кристаллокластические туфы. Присутствие кристаллов может на самой деле ускорять процесс выделения пузырьков. Необходимо, по-видимому, малая скорость диффузии газа через расплав, и новые данные Шоу (Shaw, устное сообщение, 1965) по вязкости подтверждают этот тезис. Указанный механизм применим как к гранитным, так и к базальтовым магмам. Гранитные магмы дают больше пепловых осадков, вероятно, вследствие более высокого содержания воды при том же давлении ( $\approx 17\%$   $H_2O$  при  $P = 10$  *кбар*, согласно Luth, Jahns, Tuttle, 1964) в исходном расплаве.

Существенно отличающаяся гипотеза была предложена Мори (Morey, 1922) в кратком изложении. Он доказывал, что в ходе охлаждения водосодержащей магмы развиваются очень высокие давления, причем необходимо, чтобы магма достигала условий моновариантности до того как создадутся эти высокие давления. Очевидно, что большое число компонентов магмы делает достижение таких условий маловероятными (Yoder, Year Book, 57, p. 189—191).

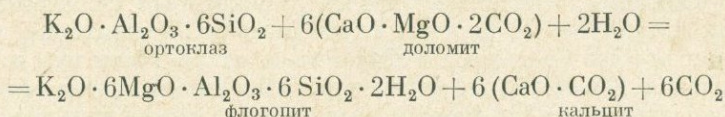
Сейчас, конечно, нельзя гарантировать, что стратовулканы Запада Соединенных Штатов потенциально способны к эксплозивным извержениям. Но явно необходимо установить наблюдательные посты вблизи, например, вулканов Маунт-Райнер и Лассен-Пик. Дистанционная запись

на монитор сигналов от сети наклономеров, сейсмометров и близповерхностных групп термонар может быть полезным началом программы систематических наблюдений.

### Температура и состав флюида в карбонатитах и кимберлитах

Характерный минерал многих карбонатитов — флогопит часто встречается в кимберлитах, многие из которых содержат также доломитовые карбонаты. Следовательно, знание условий стабильности этого минерала в карбонатных ассоциациях необходимо для того, чтобы правильно понять условия образования как этих пород, так и более обычных метаморфизованных известняков. Кроме того, наряду с флогопитом некоторые карбонатиты и кимберлиты содержат калишпат, так что относительная устойчивость двух минералов в карбонатных ассоциациях будет точно указывать на условия формирования этих пород.

Йодер мл. предположил (личное сообщение), что реакция:



является простейшим выражением соотношений, которые могут иметь место между этими минералами. Реакции такого типа (декарбонатизация  $\rightleftharpoons$  дегидратация), хотя они являются наиболее типичными для природных условий, ранее систематически не изучались. Но теоретическое обсуждение различных типов реакций, включающих газовую фазу, дано Гринвудом (Greenwood, Year Book, 61, p. 82—85). Уравнение наклона кривой равновесия реакции этого типа на диаграмме состав флюида — температура ( $P = \text{const}$ ) дано Гринвудом:

$$+\infty > \left( \frac{\partial T}{\partial x_2} \right)_P > \frac{RT}{\Delta S} \left( \frac{1}{x_2} \right),$$

где  $x_2$  — мольная доля второго компонента в бинарном флюиде. Это уравнение указывает на увеличение крутизны наклона кривой при приближении к  $0^\circ \text{K}$  для чистой атмосферы из  $\text{H}_2\text{O}$ , и, как отмечено Гринвудом, такие реакции могут иметь практическую ценность в определении условий образования природных ассоциаций.

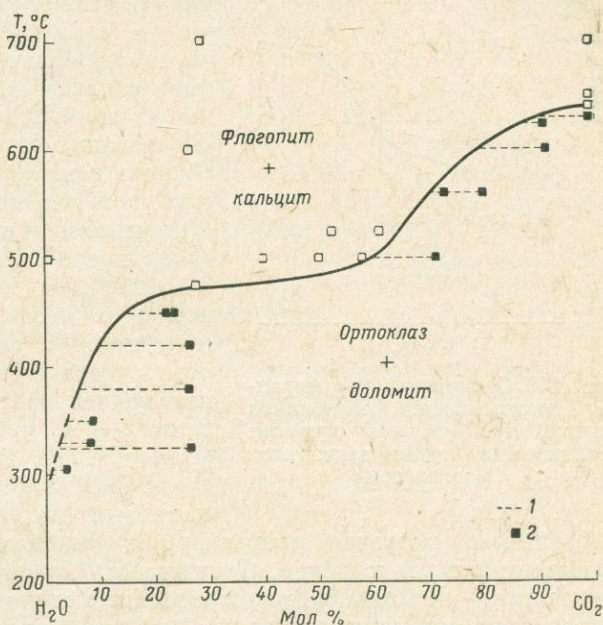
В настоящем исследовании тонко растертые чистые природные ортоклаз (Финарантазоа, о-в Мадагаскар) и доломит (Обердорф, Австрия) запаивались с водой в платиновые ампулы и нагревались в аппаратах высокого давления с холодным затвором. Контроль за составом газовой фазы осуществлялся взвешиванием при известном количестве воды в навеске. Положение кривой реакции определялось полученными данными по температуре, при которой реакция прошла до конца при данном отношении сухой навески к воде. Если в реакции поглощено полное количество воды, то рассчитав количество выделившейся углекислоты, можно определить состав газовой фазы. Эта методика, конечно, не может обеспечить такой же точности, какую можно получить с внешним контролем атмосферы, но, поскольку кривая реакции идет не очень круто в пределах широкого интервала температур, ошибка будет не очень велика.

На рис. 148 показаны результаты опытов при давлении 1 кбар, нанесенные на диаграмму температура — состав газа. Там же показаны пределы возможной ошибки определения.

Следует отметить, что по результатам опытов, в продуктах которых определены все четыре фазы, можно установить только нижний предел мольной доли углекислоты, хотя с увеличением времени опыта некоторую оценку степени реакции удастся сделать по относительному количеству этих четырех фаз. При высоких температурах реакция идет быстро, полностью заканчиваясь за несколько часов; при более низких температурах доломит разрушается быстро, но образование флогопита замедлено и кривая на рис. 148 не ограничена в отношении состава газовой фазы вблизи

Рис. 148. Диаграмма равновесия реакции ортоклаз + доломит +  $\text{H}_2\text{O}$  ↔ флогопит + кальцит +  $\text{CO}_2$  при 1 кбар общего давления.

1 — опыты, в продуктах которых определены все четыре фазы; 2 — опыты, в которых количество воды было достаточно для полной реакции с максимально возможным выделением  $\text{CO}_2$ .



чистой  $\text{H}_2\text{O}$ , что дало бы нижнюю температурную границу образования флогопита. Исследовалось также и смещение равновесия с изменением общего давления (результаты будут опубликованы в дальнейшем). Температура реакции в атмосфере, обогащенной углекислотой, растет с увеличением общего давления и, очевидно, будет ограничена пересечением с кривой реакции разложения доломита. Отмеченный изгиб граничной кривой (см. рис. 148) был достаточно неожиданным и поэтому мы рады отметить, что изгиб кривых, описывающих этот тип реакций, был выведен теоретически Гринвудом (личное сообщение), который намерен опубликовать общее обсуждение этих вопросов в ближайшем будущем.

В хорошо вскрытых карбонатитовых вулканах провинции Руфунза (Сев. Родезия) наблюдается интенсивный калиевый метасоматоз с образованием ортоклазовых пород из различных исходных пород. Некоторые ортоклазовые стяжения в интрузивах окаймляются флогопитом, и карбонатитовые вулканические породы либо содержат полевошпатовые обломки, либо богаты флогопитом. Из этого очевидно, что в начале был стабилен

ортоклаз; это указывает на то, что верхний предел температур таких близповерхностных процессов около  $600^{\circ}\text{C}$ . Ясно, что с увеличением температуры или, что еще более вероятно, с уменьшением парциального давления  $\text{CO}_2$  флогопит становится стабильным силикатом калия в равновесии с карбонатом, характеризуя нижнюю границу температуры около  $300^{\circ}\text{C}$ .

Реакция, в которой из ранее образованного ортоклаза образуется флогопит, показана на рис. 149. На рисунке можно видеть, что внутри температурного интервала, допускающего равновесие, флогопит может образоваться с увеличением температуры при постоянном составе пара

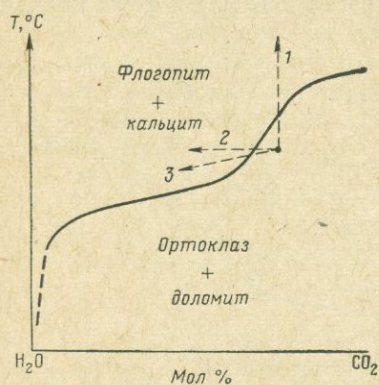


Рис. 149. Схематическая диаграмма, показывающая возможные случаи, при которых ортоклаз реакционным путем замещается флогопитом

флогопитом, встречен, например, в аналогичных субвулканических комплексах в Ньясаленде, Танганьика. По другим работам ассоциация калишпат + доломит часто встречается в жилах поздней стадии, подчеркивая возможные применения результатов исследования этой реакции. В древних и глубинных комплексах, таких как Нкумба-Хилл (Северная Родезия) и Фалабора (Трансвааль), в породах, примыкающих к карбонатитовым штокам, имеются зоны флогопитовых пород. Ортоклазовые породы обычно выходят на более высоком уровне, как, например, в Руфунза. Это, вероятно, отражает предполагаемое увеличение температур с глубиной залегания данного комплекса, вследствие чего будет достигаться температура, при которой калишпат в ассоциации с доломитом становится неустойчивым, несмотря на давление углекислоты (см. стрелку 1 на рис. 149).

Доломитовые карбонатиты часто встречаются в кимберлитах, что вместе с флогопитом накладывает определенные границы на условия формирования этих пород. Начало образования флогопита, если допустить высокое давление углекислоты, можно отнести к температурам несколько выше  $600^{\circ}\text{C}$ , однако присутствие ксенолитов полевошпатовых гранулитов, гранитов или аркоз с неизменным калишпатом означает, что при окончательном становлении кимберлитовых брекчий температура была ниже, чем  $300\text{—}600^{\circ}\text{C}$ . Это хорошо согласуется с видимым отсутствием темпера-

(стрелка 1), с уменьшением содержания  $\text{CO}_2$  в газовой фазе при постоянной температуре (стрелка 2) и даже при уменьшении температуры и содержания  $\text{CO}_2$  во флогопите (стрелка 3). Последний случай кажется наиболее приемлемым, поскольку образование флогопитовых каемок на ортоклазе явно указывает на позднюю реакцию, которая соответствует охлаждению и уменьшению содержания  $\text{CO}_2$  в газовой фазе после осаждения карбонатов из флюида. Этот температурный интервал и вывод о последовательности изменения активности с уменьшением давления  $\text{CO}_2$  согласуется с более ранними заключениями, основанными на полевых наблюдениях и петрографических данных (Bailey, 1960, 1964 гг.).

Обзор литературы показывает, что калиевый полевой шпат, окаймленный

турного метаморфизма вмещающих пород и ксенолитов в большей части кимберлитов.

Следовательно, присутствие калишпата и флогопита в карбонатитовых ассоциациях может указывать на условия их образования. Более того, эти данные позволяют лучше понять условия внедрения карбонатитов и кимберлитов в верхние этажи земной коры.

### Влияние переменной активности кислорода на изогradные реакции в пелитовых породах

Можно считать, что метаморфическая зональность в пелитовых породах зависит от трех главных переменных: общего давления ( $P$ ), температуры ( $T$ ) и активности воды ( $a_{H_2O}$ ). Система минеральных фаций, недавно разработанная Альби (Albee, 1965), эквивалентна аналогичным системам, успешно описывающим многие наблюдаемые последовательности изоград. Однако по мере накопления более точных данных появилась необходимость учесть влияние других переменных. Одной из таких переменных является активность кислорода ( $a_{O_2}$ ). Многие важные изогradные реакции связаны с такими железодержащими минералами, как биотит, ставролит и алмадин. Экспериментальное исследование отдельных минералов (Wones, Eugster, 1965) и изучение природных минералов из определенных метаморфических зон (Chinner, 1960) показали, что устойчивость этих фаз частично зависит от  $a_{O_2}$ . Однако понимание влияния изменения  $a_{O_2}$  на изогradные реакции еще не достигнуто.

В исследовании влияния  $a_{O_2}$  на изогradные реакции целесообразно попытаться предсказать, какая реакция наиболее чувствительна к изменению  $a_{O_2}$ . Поэтому для реакции между *Bi*, *Chl*, *Cld*, *Cord*, *Gr*, *Ky* и *Sta* в присутствии  $Q$  и  $Ms$  была рассчитана топология в условиях, приблизительно соответствующих ставролитовой зоне метаморфизма.

Рис. 150 показывает топологию реакций при постоянных  $P$  и  $a_{H_2O}$  и переменных  $T$  и  $a_{O_2}$ . Эта диаграмма получена на основе последовательности Альби (Albee, 1965), а наклоны линий реакций рассчитаны по уравнению:

$$\left( \frac{\partial \log a_{O_2}}{\partial \log T} \right)_{P, a_{H_2O}} = \frac{\Delta S}{\Delta n_{O_2} \cdot R} \quad (1)$$

Уравнение 1 получено подстановкой активности в обычное выражение для свободной энергии в открытой системе (Thompson, 1955) без учета (ввиду малости) слабой неидеальности в системе  $H_2^+ - O_2$ . Величина  $\Delta n_{O_2}$  соответствует числу молей  $O_2$ , участвующих в реакции. Она была оценена расчетом уравнения для изогradной реакции с использованием минеральных составов, полученных осреднением представительных химических анализов. Следовательно, значение  $\Delta n_{O_2}$  включает в себя все ошибки исходных химических анализов. Для простоты мы предположили, что составы всех минералов лежат в системе  $K_2O - Al_2O_3 - FeO - MgO - SiO_2 - O_2 - H_2O$ . Средние составы были слегка откорректированы, так что *Sta*, *Cld* и *Gr* имеют отношение  $Mg : (Mg + Fe) = 0,15$ , а *Chl* и *Cord* —  $Mg : (Mg + Fe) = 0,65$ . Величина  $\Delta S$  (общее изменение энтропии в реакции) оценивалась по значениям стандартных энтропий безводных фаз (Fyfe, Turner, Verhoo- gen, 1958) с учетом изменения координации атомов алюминия.

Рис. 150 так же показывает последовательность изоградных реакций, которую можно ожидать при повышении температуры в том случае, если величина  $a_{O_2}$  в течение метаморфизма сохраняется сравнительно на одном уровне. Это может осуществляться как внутренним кислородным буфером, которым является какая либо ассоциация, так и внешним источником водорода.

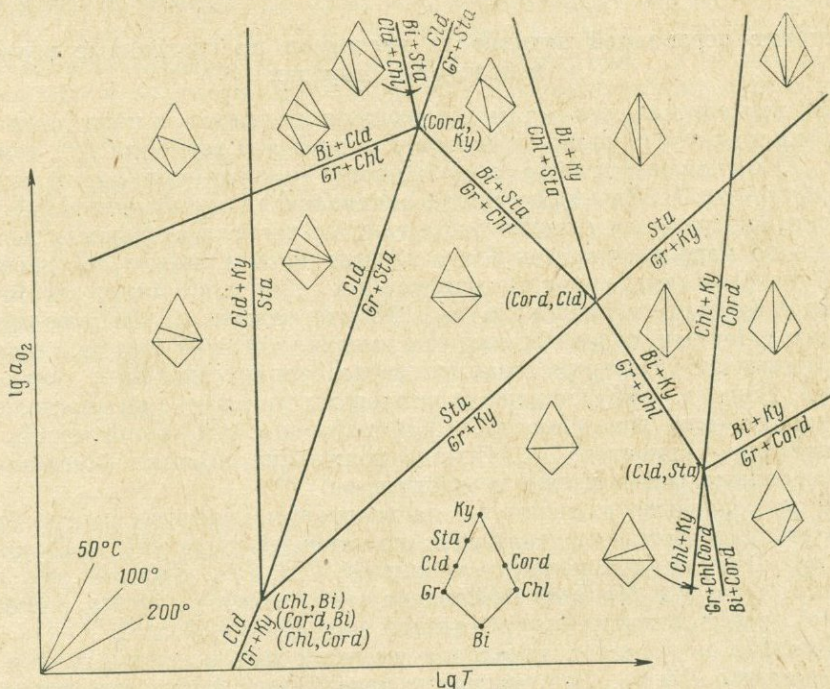
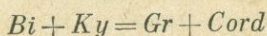
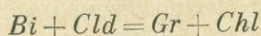


Рис. 150. Топология изоградных реакций при постоянных  $P$  и  $a_{H_2O}$  для пород с избытком  $Q$  и  $Ms$ . В [скобках показаны минералы не присутствующие в невариантных точках

Диаграмма представляет собой центральную часть стандартной АКФМ проекции из мусковитовой вершины на плоскость  $Al_2O_3 - FeO - MgO$  (Albee, 1965). В левом нижнем углу показан наклон реакций, температуры равновесия которых повышаются на 50, 100 и 200° при повышении  $a_{O_2}$  от нижнего до верхнего предела стабильности магнетита при 550° С. Сравнительно пологий наклон реакций:



показывает, что эти изограды являются особенно чувствительными к изменению  $a_{O_2}$ . При  $P$  и  $a_{H_2O}$ , принятых для данной диаграммы, для ассоциации  $Bi + Cld$  предпочтительнее окислительные условия, а для ассоциации  $Gr + Chl$  — восстановительные.

Наклон реакции  $Bi + Cld = Gr + Chl$  сильно зависит от состава  $Chl$ , который использовался в расчетах. Если взять  $Chl$  с отношением

$Mg : (Mg + Fe) = 0,5$ , то реакция будет иметь слабый отрицательный наклон и  $Bi + Cld$  станет высокотемпературной ассоциацией. По всей вероятности, это лучше согласуется с полевыми наблюдениями.

Влияние переменности  $a_{H_2O}$  можно оценить, если рассчитать топологию реакции в координатах  $a_{O_2}$  и  $a_{H_2O}$  при постоянных  $P$  и  $T$ .

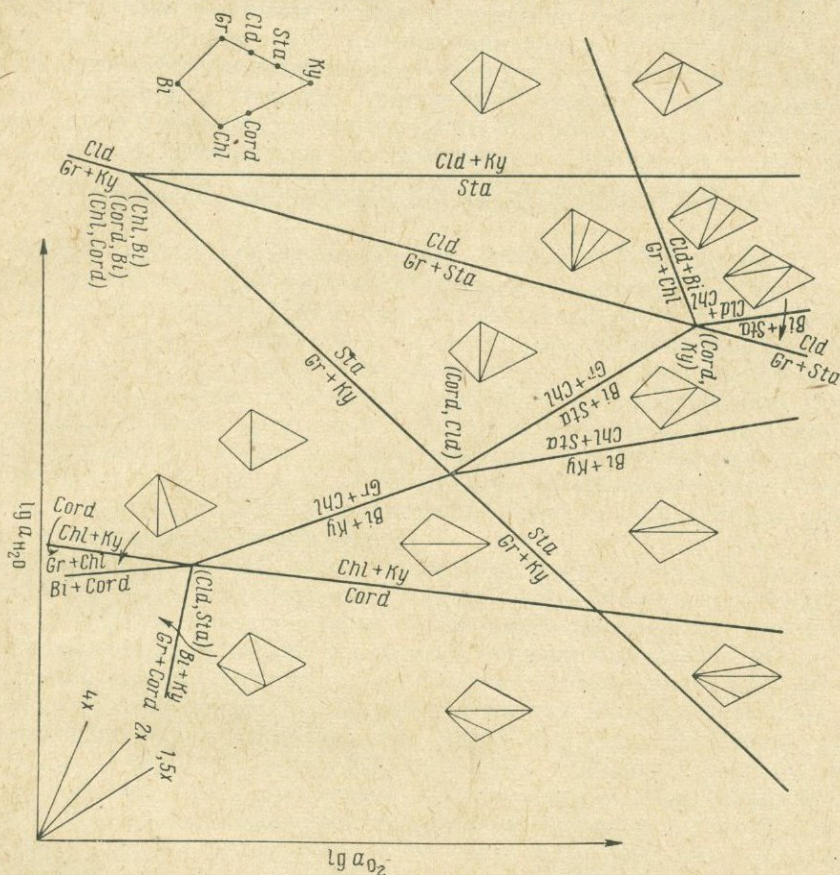


Рис. 151. Топология изогранных реакций при постоянных  $P$  и  $T$  для пород с избытком  $Q$  и  $Ms$ . В скобках показаны минералы не присутствующие в невариантных точках

На рис. 151 построена такая диаграмма для температуры, лежащей между невариантными точками  $(Cord, Ky)$  и  $(Cord, Cld)$  на рис. 150. Наклон реакций определяется по уравнению:

$$\left( \frac{\partial \log a_{O_2}}{\partial \log a_{H_2O}} \right)_{P, T} = \frac{-\Delta n_{H_2O}}{\Delta n_{O_2}},$$

которое получено аналогично уравнению 1. Величина  $\Delta n_{H_2O}$  соответствует числу молей воды, участвующих в реакции. В правом нижнем углу показан наклон реакций, для которых равновесное значение  $a_{H_2O}$  повышается в 1,5, 2 и 4 раза при повышении  $a_{O_2}$  от нижнего до верхнего предела устойчивости магнетита при  $550^\circ C$ . Диаграмма вычерчена так,

что  $\log a_{\text{H}_2\text{O}}$  растет влево, поэтому реакции ориентированы так же, как и на рис. 150.

Топология реакций на рис. 151 подтверждает уже сделанные выводы об относительной зависимости равновесий от  $a_{\text{O}_2}$ .

Эти результаты подтверждают, что если при метаморфизме значение  $a_{\text{O}_2}$  будет изменяться от пласта к пласту, можно ожидать, что минеральные ассоциации и положения изоград будут соответственно изменяться тоже. Напротив, если  $a_{\text{O}_2}$  будет приблизительно постоянна в пределах значительного региона (что можно ожидать в породах с однообразным исходным составом), то минеральные ассоциации и температуры изоград будут существенно отличаться от ассоциаций и температур для областей, метаморфизованных при переменных значениях  $a_{\text{O}_2}$ .

### Исследование вмещающих пород района Сёдбери

Месторождения сульфидов железа, никеля и меди Сёдбери ассоциируют с породами, известными под названием «никелевые ирруптивы». Тело «никелевых ирруптивов» выходит на поверхность в виде эллиптического кольца с большой осью 37 миль, простирающейся на восток-северо-восток, и малой осью длиной 17 миль. Оно постепенно переходит от наружного кольца авгитовых норитов или гиперстеновых габбро, обычно называемых норитовыми, к внутреннему кольцу гранофилов — пород, богатых щелочным полевым шпатом, называемых микропегматитом. Внешние контакты тела на большей части периметра имеют падение к центру с углом от 30 до 50°. Насколько известно, внутренний контакт также имеет падение к центру.

Сульфидные залежи, распространенные вокруг внешней кромки норитов, могут быть разделены на 2 класса: ответвленные, ассоциирующие с дайкоподобными ответвлениями от основного тела норитов, и краевые, распространенные на лежащем контакте норитов или вблизи него.

Происхождение руд дискутируется в течение последних 80 лет. Во мнениях исследователи разделяются на два лагеря. Один лагерь — Колеман (Coleman, 1905); Колеман, Моор и Уолкер (Coleman, Moore and Walker, 1929); Коллинз (Collins, 1937) — полагает, что сульфиды были принесены в виде раствора с внедрившейся магмой, сегрегировали от нее в виде несмешивающейся сульфидной жидкости, сопровождающей интрузию, и затем отложились в ее основании. Доводы, выдвигаемые в поддержку этой точки зрения, следующие: 1) тесные пространственные взаимоотношения между норитами и рудными телами, 2) присутствие рудных тел в основании ирруптивов, 3) наблюдаемая в некоторых телах зональность в относительных соотношениях сульфидных минералов и переход вниз от бедных сульфидными норитов, через богатые сульфидными нориты, к массивным сульфидным рудам, 4) текстурные взаимоотношения между сульфидными и силикатами, сосуществующими в некоторых телах, и 5) полное отсутствие гидротермальных изменений.

Ранние приверженцы этой гипотезы полагали, что сульфиды сегрегировали и осаждались непосредственно в местах существования рудных залежей, но теперь ясно, что краевые части норитов обычно кристаллизовались до того, как были отложены сульфидные руды. На это указывали Хоу (Howe, 1914) и Бейтман (Bateman, 1917); они предполагали более позднее внедрение сульфидной магмы из нижележащего источника. Хоули (Hawley, 1962) полагает, что сульфиды осели в основании

ирруптивов и впоследствии инъецировали в жидком состоянии вдоль остывшего контакта до образования рудных локализаций.

Второй лагерь — Диксон (Dickson, 1904); Найт (Knight, 1917); Вандке и Гоффман (Wandke and Hoffman, 1924); Фемистер (Phemister, 1925) — указывает на эпигенетический характер многих залежей (тогда как представления Хоу и Бейтмана и модифицированная интерпретация Хоули являются теорией первично-магматического происхождения); замещение силикатов сульфидами как в макро-, так и в микромасштабе; развитие реакции на контакте обломков и окружающих сульфидов; присутствие водных минералов и силификация и фельдшпатизация боковых пород некоторых рудных тел. Они полагают, что сульфиды привнесены гидротермальными флюидами.

Каллеруд (см. вып. 62) предполагал, что сульфиды Сёдбери образовались в результате сульфуризации, которая определяется им как реакция между серой из внешних источников и такими катионами, как железо, никель и медь, присутствующими в виде твердого раствора в главных породообразующих минералах или в магме. Он обосновывает свои представления экспериментами Каллеруда и Йодера (см. вып. 62 и стр. 306), которые показывают, что реакции между железосодержащими силикатами и серой приводят к образованию пирротина и пирита или одного пирита. В одном эксперименте, где силикатом был фаялит, содержащий Ni, при реакции образовался пентландит.

Целью настоящего исследования является изучение сульфидных и силикатных минералов как в рудах, так и во вмещающих породах одного из краевых рудных тел, для того, чтобы определить последовательность геологических событий, ведущих к отложению руд, и  $P-T$  условия в период минералообразования. Эти результаты должны указать на наиболее вероятный механизм рудообразования.

Рудное тело Страткона выбрано для детального изучения вследствие того, что оно все еще разрабатывается, и все части шахты либо доступны, либо хорошо представлены керном, собранным из поверхностных и подземных буровых скважин. Структура, типы пород и минерализация Страткона ранее не описывались. Соответственно первым шагом нашего плана было тщательное изучение руд и вмещающих пород. Некоторые минералы изучены детально, изучение других продолжается. Данные, полученные до сих пор, позволяют нарисовать предварительный очерк геологической истории толщи.

**Рудное тело Страткона.** Толща Страткона залегает по северному периметру бассейна Сёдбери, в 20 милях северо-западнее Сёдбери. Она является одной из большого числа рудных залежей, которые тесно ассоциируют с основанием никелевых ирруптивов на протяжении шестимильной полосы интенсивно минерализованного контакта. Эта полоса сильно контрастирует с остальной частью северного периметра, вокруг которой не отмечались руды экономического значения.

Рудное тело простирается грубопараллельно основанию ирруптивных пород и тянется приблизительно на полмили по простиранию. Руды, доступные для добычи, лежат между горизонтами шахты 1600 и 3150 футов. Общее падение основания ирруптивных пород, как выяснилось при разработке шахты, колеблется между  $30-45^\circ$ , хотя обычны местные отклонения, и падение может быть гораздо круче или положе, местами вплоть до горизонтального.

На рис. 152 показан схематический план горизонта 2250 футов. «Нос» ирруптивных пород вдается в гнейсы лежачего бока. Вокруг этого «носа» залегает гранитная брекчия, протягивающаяся на расстояние до 600 футов от ирруптивных пород. Брекчия, в свою очередь, вдается в ирруптивные породы.

Внутри «носа» и вдоль большей части основного контакта ирруптивные породы сами состоят из брекчии.

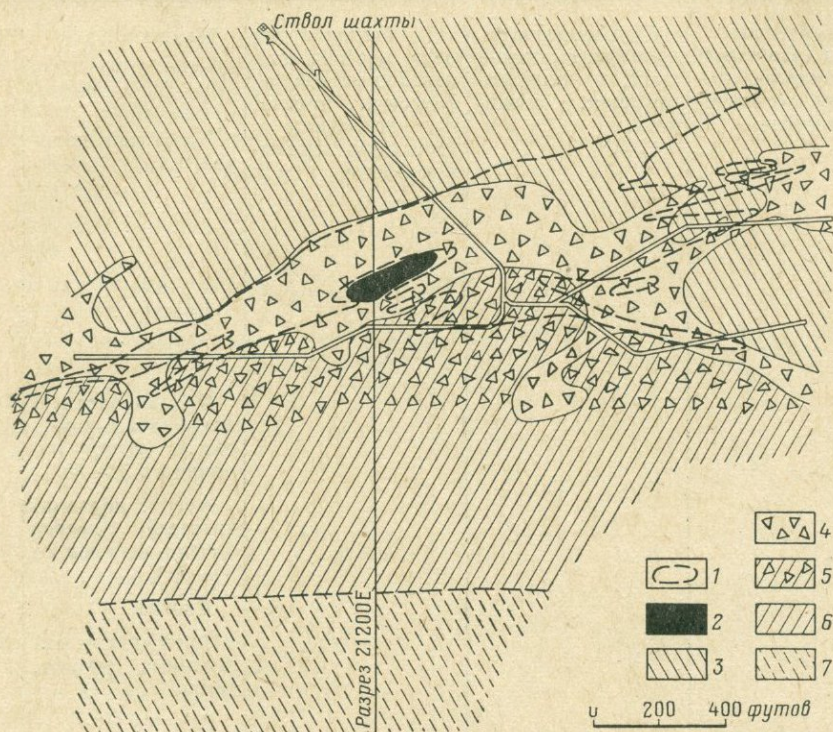


Рис. 152. Схематический план горизонта 2250 футов.

1 — контур руд; 2 — «мафические породы лежачего бока»; 3 — гнейсы лежачего бока; 4 — гранитная брекчия; 5 — брекчия висячего бока; 6 — мафические нориты; 7 — фельзические нориты

По мере продвижения в висячий бок брекчирование становится не столь отчетливым; эту фазу называют мафическим норитом. Мафические нориты поднимаются на 700 футов от контакта, где появляется другая фаза норитов — фельзические. Брекчии висячего бока и мафические нориты истончаются на глубине ниже уровня, где начинают выклиниваться руды.

Большинство руд залегает в гранитной брекчии, хотя в восточной части шахты рудные ответвления протягиваются на расстояние до 700 футов от контакта гнейсов лежачего бока. Основная масса брекчий висячего бока интенсивно минерализована поблизости от «носа», а зоны слабой минерализации встречаются в этой брекчии и в мафических норитах везде вдоль контакта. Рассеянная сульфидная вкрапленность присутствует во всех фазах ирруптивных пород в окрестностях шахты.

Порода			Минералы, присут	
Наименование	Структура	Характер контактов с другими породами	Минерал	%
Фельзитические нориты (известные под местным названием «салические нориты»)	Грубозернистая, голокристаллическая, гипидиоморфная, зернистая	В большинстве мест постепенный переход вниз в мафические нориты на расстоянии в несколько десятков футов	Плагиоклаз	50—70
			Калиевый полевой шпат	5—10
			Кварц	5—10
			Ортопироксен, первоначальный состав (теперь изменен на 50—80%)	14—30
			Авгит, первоначальный состав (теперь изменен на 50—80%)	7—14
			Биотит	2—6
			Антофиллит, актинолит, хлорит, тальк	10—30
Мафические нориты (известные под местным названием «ливнейно-ориентированные серые нориты», или «кварцевые диориты»)	Тонко- до среднезернистой, голокристаллическая, гипидиоморфная, межгранулярная	Постепенно переходят в брекчию всякого бока по мере того, как ксенолиты становятся более многочисленными	Плагиоклаз	40—60
			Калиевый полевой шпат	1—2
			Кварц	< 1
			Ортопироксен	30—50
			Авгит	15—25
			Антофиллит, актинолит, биотит	0—10
			Апатит	< 1

## пород шахты Страткона

ствующие в породе		Ксенолиты	
Форма выделения	Размер зерен, мм	Тип породы	Примечания
Субгедральные таблитчатые кристаллы с хорошо развитыми альбитовыми и карлсбадскими двойниками	2,0×0,4		
1. Субгедральные прямоугольные зерна	2,0×1,0		
2. Интерстиционные выполения			
3. Гранофировые сращения с кварцем			
1. Интерстиционные массы	0,6 в диаметре		
2. Как в п. 3, выше			
Субгедральные таблитчатые зерна	2,0×0,8		
Ксеноморфные массы, обрастающие плагиоклаз; частично сильно диаллагизированный	1,0 в диаметре		
Прямоугольные таблицы	0,7×0,4		
Псевдоморфозы по ортопироксену и неправильные выделения по авгиту			
Небольшие субгедральные призмы	0,5×0,2		
Тонкозернистые субгедральные кристаллы с хорошо развитыми альбитовыми и карлсбадскими двойниками. Вмещающие по отношению к мафическим минералам	0,5×0,2	Пойкилитовые нориты (известные под местным названием «фемические нориты»)	Зоны авгитовых норитов с большими (5 мм в диаметре) кристаллами плагиоклаза, содержащими пойкилитовые вроски мафических минералов
В интерстициях			
В интерстициях			
Субгедральные до эгедральных таблитчатые зерна	2×0,4		
Ксеноморфные зерна	1,0 в диаметре		
Развиты в виде кайм вокруг пироксеновых зерен			
Небольшие субгедральные призмы	0,5×0,2		

Порода			Минералы, присут	
Наименование	Структура	Характер контактов с другими породами	Минерал	%
Цемент (основная масса) брекчии всячего бока (известна под местным названием «кварц-диоритовая брекчия»)	Подобна мафическим норитам	Контакт с подстилающей гранитной брекчией в некоторых местах резкий, но в других — трудно различим макроскопически. Микроскопические различия двух этих образований очень велики	Подобна мафическим по сульфидами: 1) доля пла как доля пироксена умень фидов и 2) содержится	
Цемент (основная масса) гранитной брекчии (известна под местным названием «гранитная брекчия», или «поздняя гранитная брекчия»)	Тонкозернистая, голокристаллическая, ксенобластическая, гранулярная	Там, где брекчия контактирует с подстилающей и гнейсами, она содержит обломки гнейсов самых разных размеров до предела видимости, интерстиции выполнены более темным материалом. Прожилки этого материала окружают большие (10 футов в диаметре) блоки гнейсов, а языки этого же материала проплавливают небрекчированные гнейсы лежащего бока и выходят в них	Плаггиоклаз  Калиевый полевой шпат  Кварц  Ортопироксен и авгит, первоначальное содержание (теперь на 80—100% изменены)  Антофиллит, актинолит, биотит, хлорит, тальк  Апатит	20—50  5—10  20—50  10—20  8—20  3—8

ствующие в породе		Ксенолиты	
Форма выделения	Размер зерен, мм	Тип породы	Примечания
ритам, за исключением участков, богатых гиоклаза остается неизменной, в то время шается с увеличением содержания суль- более 5% кварца		Пойкилитовые нориты, оливино- вые нориты, пироксениты, оливи- новые пироксени- ты, пироксеновые перидотиты	Ксенолиты, состо- ящие из ортопироксе- на, авгита, оливина и плагиоклаза в раз- личных соотноше- ниях. Во всех случаях мафические минералы содержатся в виде пойкилитовых врос- тков в плагиоклазе, так что структура ксенолитов сильно контрастна структуре цемента брекчий
		Гнейсы лежаще- го бока	Редкие корродиро- ванные ксенолиты
Мозаика, усеянная округ- лыми зернами с хорошо раз- витыми карлбадскими и редко встречающимися аль- битовыми двойниками	0,1 в диа- метре	Нориты, пирок- сениты, перидо- титы, гнейсы вися- чего бока	Чаще всего связа- ны с висячим боком, но встречаются и вне связи с ним
1. Ксеноморфные зерна	0,1 в диа- метре		
2. В интерстициях			
1. Ксеноморфные агрегаты зерен	0,2 в диа- метре		
2. В интерстициях			
Мафические минералы, встречаются в виде агрега- тов ксеноморфных зерен и неправильных агрегатов водосодержащих продуктов изменения пироксена			
Небольшие субгедральные до эвгедральных призмы, гексагональные в попереч- ном сечении	1×0,5		

Порода			Минералы, присут	
Наименование	Структура	Характер контактов с другими породами	Минерал	%
Гнейсы лежа- чего бока	Тонкозернистая, голокристалличе- ская, ксенобласти- ческая, грануляр- ная		Плагиоклаз	40--50
			Калиевый поле- вой шпат	2--3
			Кварц	15--40
			Авгит	12--16
			Актинолит	5--10
			Блотит	1--5
			Апатит	< 1

**Формации пород.** Детальное описание типов пород, упомянутых выше, дается в табл. 14. Фельзитические нориты, мафические нориты и брекчии висячего бока являются частями никелевого ирруптива. Мафические нориты — более поздняя фаза по сравнению с фельзитическими норитами. Они более тонкозернисты и содержат меньше кварца и калиевого полевого шпата, а содержание неизмененного пироксена значительно выше, чем в фельзитических норитах. Брекчия висячего бока очень похожа на мафические нориты, и есть основания думать, что это — та же самая порода, обогащенная родственными по составу ксенолитами и измененная в некоторых участках вблизи контакта висячего бока в результате сульфидной минерализации. Родственные по составу ксенолиты в мафических норитах и в брекчиях висячего бока представлены рядом от норитов до перидотитов. В брекчии в нескольких местах также наблюдаются ксенолиты, захваченные из лежащего бока. Во всех этих родственных ксенолитах плагиоклаз содержит пойкилитовые вросстки мафических минералов, резко контрастируя с межгранулярной структурой окружающей основной массы.

Структура и средний модальный состав основной массы гранитной брекчии очень отличается от таковых основной массы брекчии висячего

стующие в породе		Ксенолиты	
Форма выделения	Размер зерен, мм	Тип породы	Примечания
Мозаика из небольших одинаковых ксеноморфных зерен с хорошими карлсбадскими и редкими альбитовыми двойниками	0,06 в диаметре	«Мафические породы» лежачего бока	Неправильные обломки, некоторые вытянуты и искривлены; тонкозернистые, очень темные серые породы, ближе не изученные. Чаще всего связаны с лежачим боком, но встречаются и вне связи с ним
В виде небольших ксеноморфных агрегатов, содержащих плагиоклаз и кварц	0,25 в диаметре		
1. Ксеноморфные зерна, рассеянные среди плагиоклаза	0,12 в диаметре		
2. Четевидеобразные сегрегации антедральных скоплений зерен	0,3 в диаметре		
3. В интерстициях			
Скопления небольших антедральных зерен	0,3 в диаметре		
В виде неправильных оторочек вокруг авгита			
Неправильные массы вокруг авгита, а также окружает актинолит			

бока. Структура скорее метаморфическая, чем магматическая и сходна со структурой гнейсов лежачего бока. Модальный состав основной массы гранитной брекчии также сходен с составом гнейсов, за исключением того, что 1) цемент брекчии гораздо богаче калиевым полевым шпатом и апатитом, чем гнейсы; 2) пироксены цемента брекчии гораздо более изменены, чем пироксены гнейсов; 3) в гнейсах не отмечается никаких ортопироксенов, в то время как небольшое количество последних (точное количество неизвестно из-за значительной измененности) присутствует в цементе брекчии.

**Состав оливинов в ксенолитах брекчии всячего бока.** Состав оливина был определен в 22 ксенолитах методом рентгеновских порошкограмм (Jambor and Smith, 1964). Оливин был извлечен из тонких шлифов, размельчен и закреплен на иглах из кварцевого стекла в камере типа Штрманиса диаметром 114,6 мм. Экспозиция пленки проводилась в течение 20 часов с нефилтрованным железным облучением. Положение каждого из 174 рефлексов было измерено на каждой пленке с помощью метода стандартов для того, чтобы скомпенсировать деформацию пленки и другие систематические ошибки. Высокая точность метода Джамбора и Смита была проверена исследованием одного и того же образца 10 раз,

причем каждый раз с вниманием образца из камеры и расцентрированием. Разброс в значениях угла  $2\theta$  был  $0,05^\circ$ , а стандартное отклонение  $S$  для 10 определений составило  $0,015^\circ$ , что соответствует стандартному отклонению в 0,2 мол. %  $Fo$ . Затем были замерены 10 зерен из одного шлифа. Было обнаружено, что разброс значений угла  $2\theta$  составляет приблизительно  $0,13^\circ$ , а стандартное отклонение  $0,04^\circ$ , что равняется 0,46 мол. %  $Fo$ .

Результаты этого изучения показали, что в оливинах содержится 72,8—85,0 мол. %  $Fo$ . Для того чтобы определить, имеется ли связь между составом оливинов и природой отдельных ксенолитов, в которых они находятся, их состав был сопоставлен с модальным содержанием плагиоклаза в соответствующих образцах (рис. 153). Нам кажется, что имеется прямая связь: более основные ксенолиты содержат более магнезиальный оливин.

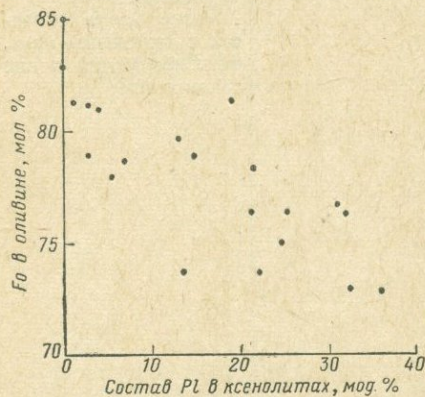


Рис. 153. Вариации состава оливина из ксенолитов брекчии висячего бока по сравнению с модальным составом плагиоклаза в тех же ксенолитах

Присутствие родственных ультраосновных ксенолитов в брекчии висячего бока свидетельствует о существовании ультраосновной фазы «никелевых ирруптивов», которая не выходит на поверхность. Корреляция между составом оливина и типом пород показывает, что оливинсодержащие породы зональны как по относительному содержанию слагающих их минералов, так и по составу этих минералов подобно тому, что наблюдается в дифференцированных мафических интрузиях. Такое сходство подтверждает, что ксенолиты в толще Страткона происходят из скрытого ультраосновного образования внутри ирруптива.

Этот вывод согласуется с выводом Вильсона (Wilson, 1956), который отмечал черты сходства между никелевыми ирруптивами Сэдбери и такими большими лополитами, как Бушвельдский комплекс и Великая Дайка и предполагал, что ирруптивы являются жерловой фацией лополита с ультраосновными слоями, скрытыми на глубине. Хоули (Hawley, 1962) цитирует утверждение Цурбриджа (H. S. Zurbrigg) о том, что слоистость в норитах с глубиной более пологая, чем слоистость пород лежащего бока, что является важным свидетельством в пользу предположения Вильсона.

**Состав плагиоклазов вблизи шахты.** Состав плагиоклазов был определен на универсальном столике методом, описанным Слеммонсом (Slampton, 1962). Затем 26 плагиоклазов были снова определены с помощью измерений показателя преломления по оси  $\beta$  в иммерсионной жидкости и сравнения полученных значений с кривой Смита (Hess, 1960). Все результаты двух методов не расходятся более чем на 5 мол. %  $An$ .

Вариации в составе плагиоклаза в породах вблизи шахты представлены на рис. 154. Установлено, что состав плагиоклаза в двух зонах брекчии одинаков в цементе, но различен в обломках. Из рис. 154 видно, что содержание анортитовой молекулы в плагиоклазе закономерно из-

меняется от  $An_{65}$  в фельзических и мафических норитах, достаточно удаленных от контакта, до минимального содержания  $An_{30}$  в зоне гранитной брекчии. Состав плагиоклаза в гнейсах лежащего бока меняется в зависимости от места взятия образца, но все плагиоклазы ложатся в интервале между  $An_{30}$  и  $An_{42}$ . В большинстве мест центральной части зоны гранитной брекчии содержание альбитовой молекулы в плагиоклазе больше

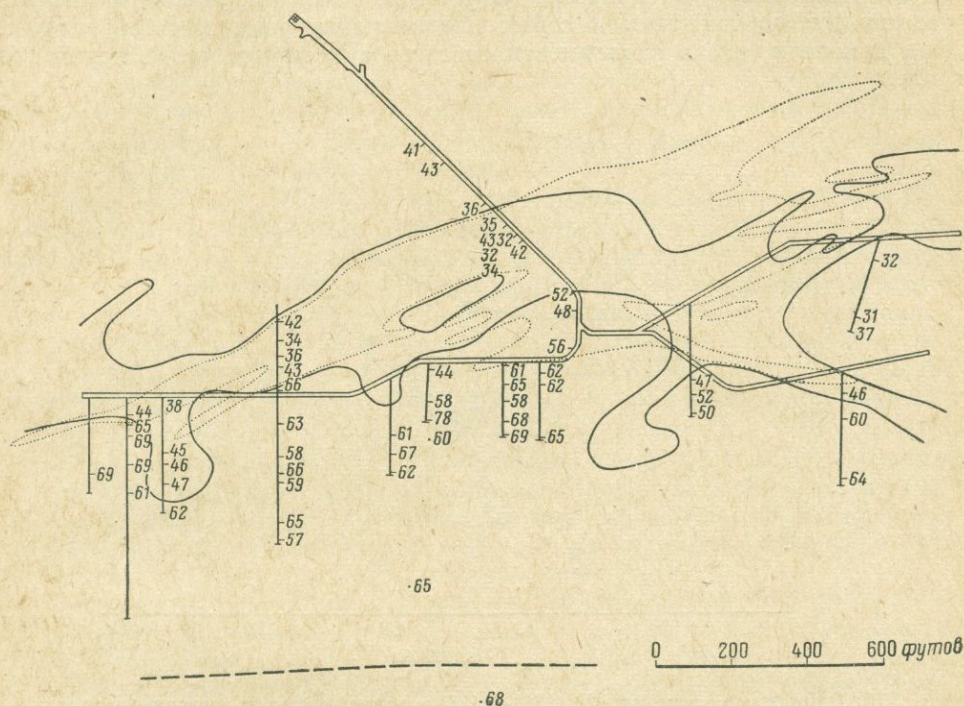


Рис. 154. Вариации состава плагиоклаза (мол. %  $An$ ) в породах горизонта 2250 футов

по сравнению с крайними участками. Плагиоклаз цемента брекчии всяческого бока изменяется от  $An_{48}$  (вблизи контакта с гранитной брекчией) до  $An_{60}$  (на достаточном удалении от контакта). Плагиоклаз гнейсов, гранитной брекчии и брекчии всяческого бока сравнительно слабо зонален.

Состав плагиоклаза из пироксенитовых обломков брекчии лежащего бока колеблется от  $An_{40}$  до  $An_{54}$ . В подобных обломках из брекчии всяческого бока состав меняется от  $An_{52}$  до  $An_{70}$ . В них плагиоклаз сильно зонален, но не в виде концентрических колец различного состава, а в виде очень неправильных пятен и полос более натриевого плагиоклаза, находящихся внутри или секущих плагиоклаз более кальциевого состава. Плагиоклаз мафических норитов только слегка зонален и имеет зальбанды более натриевого состава. Плагиоклаз фельзических норитов сильно зонален, причем в ядрах содержит плагиоклаз вплоть до  $An_{69}$ , а в оторочках вплоть до  $An_{40}$ . Общая картина показывает, что натриевый метасоматоз воздействовал на плагиоклазы всех пород вблизи контакта ирруптивного тела с породами лежащего бока. Метасоматоз наиболее интенсивно

проявлен в гранитной брекчии, где даже состав кальциевого плагиоклаза ультраосновных обломков приближается к составу плагиоклазов вмещающего цемента. Влияние метасоматоза на породы висячего бока наиболее заметно вблизи контакта; оно постепенно уменьшается при удалении от него и исчезает в 200—300 футах от контакта в висячем боку.

Смит и Йодер (Smith and Yoder, 1956) использовали различие в величине  $\Delta 2\theta$  пиков (131) и ( $\bar{1}\bar{3}\bar{1}$ ) на рентгеновских дифрактограммах порошков для распознавания серий плагиоклазов различной структуры. Они показали, что в зависимости от состава величина этого параметра

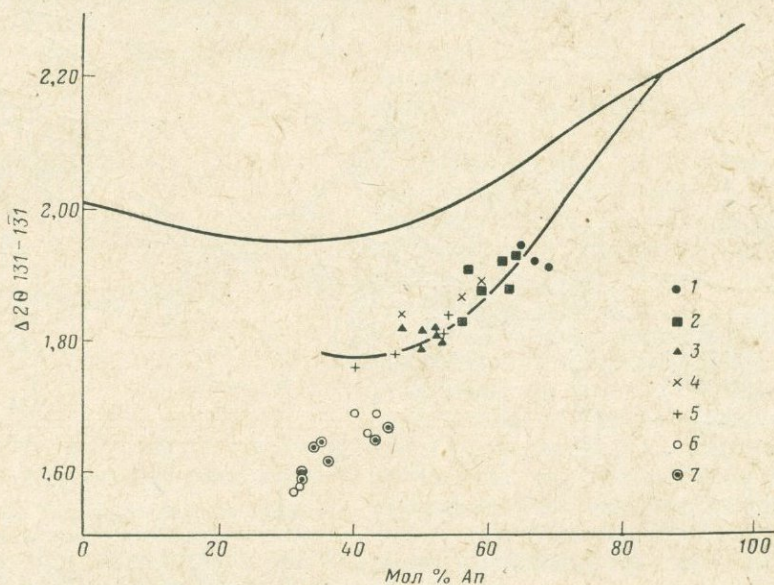


Рис. 155. Вариации величины  $\Delta 2\theta$  (131)—( $\bar{1}\bar{3}\bar{1}$ ) в зависимости от состава плагиоклаза в породах района шахты Страткона.

Породы, слагающие никелевый ирруптив: 1 — фельзические нориты; 2 — мафические нориты; 3 — цемент брекчии висячего бока; 4 — обломки из брекчии висячего бока; 5 — обломки из гранитной брекчии. Другие породы: 6 — гнейсы лежачего бока; 7 — цемент гранитной брекчии

для большинства природных плагиоклазов в интервале  $An_{30} - An_{70}$  ложится на две кривые (рис. 155). Верхняя кривая проведена по точкам для плагиоклазов, синтезированных из сухих расплавов, а нижняя — по плагиоклазам из мощных основных стратифицированных интрузий. Плагиоклазы тех пород, которые претерпели быструю закалку при высоких температурах, ложатся ближе к верхней кривой и трактуются как плагиоклазы с более низкой упорядоченностью, чем плагиоклазы из тех пород, которые остыли более медленно или которые значительное время подвергались отжигу при более низких температурах и которые ложатся ближе к нижней кривой.

На рис. 155 нанесены данные по величинам  $\Delta 2\theta$  (131)—( $\bar{1}\bar{3}\bar{1}$ ) для 33 плагиоклазов шахты Страткона по отношению к их составу, найденному из кривой по методу показателей преломления Смита (Hess, 1960). Образцы ирруптивных пород (фельзические нориты, мафические нориты и цемент из брекчии висячего бока) ложатся вблизи нижней кривой Смита

и Йодера. Это следовало ожидать ввиду схожести никелевых ирруптивов и других больших мафических интрузий. Образцы из гнейсов лежащего бока и цемента гранитной брекчии ложатся заметно ниже нижней кривой. Думается, что объяснение этого заключается в том, что гнейсы либо остывали достаточно медленно, либо претерпевали отжиг при умеренной температуре достаточно долго, так что образовался плагиоклаз даже более упорядоченной структуры, чем та, которую он приобретает при медленном застывании основных интрузий. Хотя метасоматоз плагиоклаза цемента брекчии всякого бока и обломков ультраосновного состава привел к существенному обогащению натрием и кремнием и к значительному выносу кальция и алюминия, тем не менее для каждого из изученных плагиоклазов величина  $\Delta 2\theta$  (131)—(131) близка к кривой для плагиоклазов из больших мафических интрузий.

Смит и Йодер показали, что перекристаллизация не обязательно сопровождается изменением этого параметра, не обнаружив заметных изменений при перекристаллизации высокотемпературного синтетического плагиоклаза при  $640^\circ\text{C}$  и давлении воды 10 *кбар*. Этот эксперимент не сопровождался никакими изменениями химического состава. Он поставлен для того, чтобы определить, почему перекристаллизация, связанная со значительным химическим изменением, подобным найденному на шахте Страткона, оказала небольшое влияние на структурное состояние, как показывает изменение величины  $\Delta 2\theta$  (131)—(131).

Сходство между структурой плагиоклаза в гнейсах и цемента гранитной брекчии показывает, что либо плагиоклаз цемента брекчии перемещен из гнейсов и затем перекристаллизован без изменения его прежней слабоупорядоченной структуры, либо он кристаллизовался из магмы необычного состава при очень низкой температуре.

Результаты подземных наблюдений гранитной брекчии Страткона, гранулярная мозаичная структура цемента и особенности структурного состояния плагиоклаза согласуются с выводом Спирса (Speers, 1956) о том, что брекчия района Сёдбери, сходная с гранитной брекчией Страткона, является по существу «брекчией дробления», образованной при истирании непосредственно окружающих пород и в некоторой степени измененной при метасоматозе. На шахте Страткона высокое отношение водных мафических минералов к безводным и большое количество апатита в цементе брекчии, а также широко проявленный натриевый метасоматоз как обломков брекчии, так и окружающих пород, свидетельствует о том, что гранитная брекчия, возможно, перекристаллизовалась при относительно высоком давлении воды в среде, обогащенной фосфором и натрием.

**Колебания в составе биотита.** Схематический поперечный разрез через рудное тело (разрез 21 200E) показан на рис. 156. Изменения цвета и величины показателя преломления  $n\beta$  биотитов показаны на разрезе.

Темно-коричневый плеохроичный биотит ( $n\beta = 1,626-1,638$ ;  $2V = 5-10^\circ$ ) встречается на протяжении всего рудного тела и в непосредственной близости от него в породах лежащего и всякого боков на расстоянии до 700 футов от руды. На расстояниях, больших чем 700 футов от рудного тела, породы всякого бока содержат два биотита. Один из них — тот же темно-коричневый биотит ( $n\beta = 1,628-1,638$ ,  $2V = 5-10^\circ$ ), который, по-видимому, идентичен найденному в рудной зоне и прилегающих к ней породах; другой — плеохроичный зеленый биотит ( $n\beta = 1,616-1,621$ ,  $2V = 0$ ), который не имеет аналогов вблизи рудного

тела. Величина параметра «с» элементарной ячейки как для зеленого, так и для коричневого биотитов из одного и того же образца была определена методом порошкограмм в камере диаметром 114,6 мм с железным катодом и кремнием в качестве внутреннего стандарта. Величина параметра «с» коричневого биотита равна  $10,17 \pm 0,04 \text{ \AA}$ , зеленого —  $10,28 \pm 0,01 \text{ \AA}$ . Отношение содержания зеленого биотита к коричневому увеличивается в образцах по мере удаления от рудного тела. По-видимому,

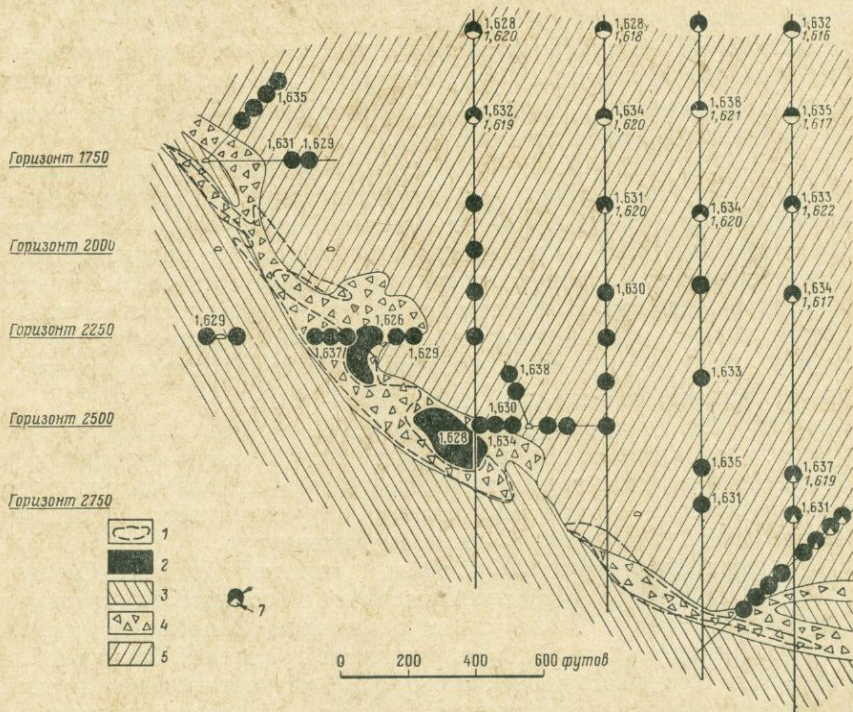


Рис. 156. Вариации окраски и величины  $n\beta$  в биотитах рудного тела в сечении 21 200E.

1 — внешний контур руд; 2 — «мафические породы лежащего бока»; 3 — гнейсы лежащего бока; 4 — гранитная брекчия; 5 — проруптивные породы; 6 — коричневый биотит в образце; 7 — зеленый биотит в образце.

1,635 —  $n\beta$  коричневого биотита; 1,627 —  $n\beta$  зеленого биотита

коричневый биотит вторичный по отношению к зеленому и особенно обычен вокруг маленьких пятен сульфидов. Зеленый биотит никогда не отмечался в шлифах в ассоциации с сульфидами.

Недавние исследования Каллеруда и Йодера (см. стр. 306) по влиянию серы на водные железосодержащие силикаты, такие как роговая обманка и биотит, показывают, что сера реагирует с этими минералами с образованием сульфидов железа и, возможно, магнетита и гематита. Структура силикатов остается неизменной, за исключением уменьшения размеров элементарной ячейки. Коричневый цвет первоначального силиката усиливается, а его показатель преломления увеличивается. Этот процесс трактуется как реакция, в которой часть железа выносятся

из структуры, в то время как остающееся железо окисляется до трехвалентного состояния для сохранения баланса зарядов.

Сходство между изменениями, наблюдающимися в лаборатории и в породах шахты Страткона, доказывает, что в обоих случаях имеют место одинаковые реакции. Сера, диффундирующая от рудного тела после его становления, могла реагировать с зеленым биотитом в висячем боку с образованием сульфидов и частично окисленного коричневого биотита. Если это так, то реакционный ореол этого типа служит важным указателем на руду. Обоснованность этой гипотезы проверяется химическими анализами биотитов и исследованием пород вдоль неминерализованной части контакта.

### Исследование медно-никелевых руд и вмещающих пород района Сёдбери

При продолжении наших исследований одного из недавно разведанных месторождений района Сёдбери — рудника Страткона были накоплены новые доказательства того, что часть, или, возможно, вся руда внедрились в виде сульфидной магмы. Сульфиды переносились в виде несмешивающихся капелек в норитовых интрузиях (являющихся подстилающими породами), которые внедрились по внешнему контакту главного тела никелевого ирруптива Сёдбери. Петрографическое изучение подстилающих пород показывает, что на руднике Страткона они представлены двумя отчетливыми разновидностями. Обе разновидности содержат пирротин-пентландитовые руды. Напротив, в главном теле никелевого ирруптива преобладает пирит, а пирротин и пентландит очень редки. Обсуждаются выводы из исследований пироксенов вмещающих пород с помощью электронного зонда. Особенный интерес представляют собой коэффициенты распределения железа и магния между гиперстеном и авгитом в подстилающих породах, которые внедрились при температурах, приближающихся к температурам начала плавления пород.

Присутствие большого количества руды в гранитной брекчии, которая моложе любой разновидности пород никелевого ирруптива, указывает на то, что либо руды внедрялись после того, как образовались нижележащие с ними сульфиды, либо имела место интенсивная мобилизация сульфидов из ранее образовавшихся нижележащих пород.

Явно выраженная зональность относительных содержаний металлов повсюду, где руда замещает породы подстилающего бока, наиболее легко объяснима с позиций существования периода, следующего за образованием гранитной брекчии, в течение которого металлы перераспределялись в соответствии с величиной температурного градиента, существующего в кристаллических, но еще горячих породах никелевого ирруптива.

**Замечания по терминологии.** Терминология пород Сёдбери в течение долгого времени была источником недоразумений. В некоторых случаях одно название давалось двум совершенно различным типам пород. В других случаях два совершенно различных названия применялись для одного типа пород. Мы предполагаем разрешить некоторые из недоразумений, которые возникли в отношении различных изверженных пород, слагающих части никелевого ирруптива вдоль северного края бассейна Сёдбери.

В предыдущих разделах мы ввели термин «фельзические нориты» (местное название «салические», или «крупнокристаллические» нориты);

«пойкилитовые нориты» (местное название «фельзические нориты», или «кварцевые диориты») и «мафические нориты» (местное название «серые нориты», или «кварцевые диориты»).

Причина нашего отказа от местных терминов заключается в том, что эти определения даны породам на основании теоретического минерального состава, а предпочитаемые нами термины даны породам на основании реального (модального) минерального состава. Было проведено несколько дискуссий с геологами района Сёдбери. Термин «фельзические нориты» приемлем для всех. Местные геологи указывают, что (хотя это и не относится к шахте Страткона) породы, распространенные по северной границе, ранее назывались более широким термином «фельзические нориты», по сравнению с ранее называемыми серыми норитами и что поэтому они предпочитают применять название «мафические» вместо прежнего «фемические», но не вместо термина «серые нориты».

Чтобы избежать дальнейшей путаницы, мы решили изменить нашу терминологию. С учетом этого для прежних «серых норитов» был введен термин «основные нориты». Нужно подчеркнуть, что хотя термины «мафические» и «основные» могут некоторыми рассматриваться как синонимы, породы, обозначенные этими терминами, имеют заметные структурные и минералогические различия. В табл. 15 сведены термины, употребляемые в настоящее время, наши прежние названия и местные названия, употреблявшиеся вплоть до настоящего времени.

Таблица 15

Терминология пород для частей никелевого прорыва

Принятое название	Ранее принятое название	Местные названия
Фельзические нориты	Фельзические нориты	Салические нориты Крупнокристаллические нориты
Мафические нориты	Пойкилитовые нориты	Фемические нориты Кварцевые диориты
Базические (основные) нориты	Мафические нориты	Серые нориты Кварцевые диориты

**Распределение типов пород вблизи рудного тела.** Структура рудника описана выше и иллюстрирована геологическим планом (см. рис. 152). На рис. 157 дан вертикальный разрез (21200E), иллюстрирующий взаимоотношения различных типов пород и рудного тела.

Необходимо описать серию интрузивных пород, т. е. так называемых «подстилающих пород», которые лежат между основной массой фельзических норитов и гранитной брекчией лежачего бока.

Значение подстилающих пород в связи с положением руд ясно. За исключением мафических норитов и пород переходной зоны петрографические описания всех типов пород даны выше (см. табл. 14).

Ниже приводятся только дополнительные данные.

*Мафические нориты.* Контакты, из которых ясно бы определялись возрастные взаимоотношения между мафическими норитами и перекрывающими их фельзическими норитами, в горных выработках не вскрыты. Мы вынуждены полагаться на документацию старых буровых скажин и на образцы, которые были отобраны через правильные интервалы

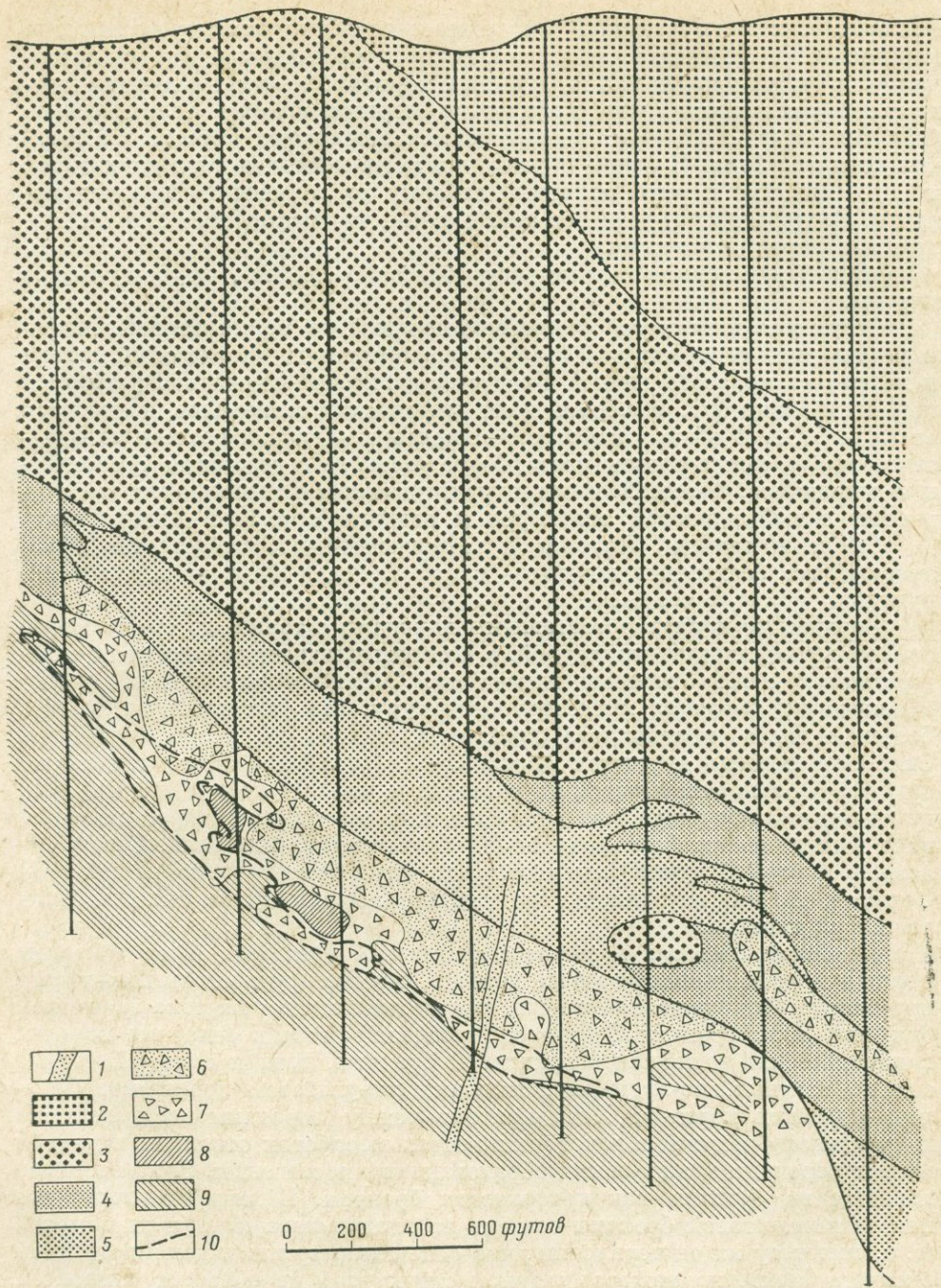


Рис. 157. Разрез 21 200Е через рудник Страткона.

1 — диабазы, 2—6 — ирруптивные породы (2 — микропегматиты переходной зоны, 3 — фельзические нориты; 4 — мафические нориты, 5 — основные нориты, 6 — брекчия висячего бока); 7—9 — породы лежащего бока (7 — гранитная брекчия, 8 — мафические породы, 9 — гнейсы); 10 — контур руд

из керна во время бурения. В документации контакт описывается иногда как постепенный, иногда как резкий. В кернах фельзитические нориты встречаются в виде ксенолитов в мафических норитах, и местные геологи придерживаются мнения, что мафические нориты моложе фельзитических. Обломки мафических норитов наблюдаются в основных норитах и в брекчии всячего бока. В одном образце взятом с контакта этих двух типов пород, основные нориты испытали закалку со стороны мафических норитов. Следовательно, делается вывод о том, что мафические нориты внедрились перед основными.

Мафические нориты полнокристаллические средне-, грубозернистые породы.

Структура изменяется от гипидиоморфной до пойкилитовой. Мафические нориты содержат от 0,5 до 4% гранофировых прорастаний кварца и калиевого полевого шпата. Гиперстен-авгитовое отношение равняется приблизительно 2/1, а общая доля мафических минералов колеблется от 35 до 57%. В общем, мафические нориты в образцах похожи на фельзитические, за исключением цвета, более высокого содержания темноцветных минералов, меньшей степени уралитизации пироксена, большей тенденции к пойкилитовой структуре и разнице в рудной минералогии.

*Основные нориты.* Полевые и петрографические наблюдения показывают, что базические нориты — самая молодая фаза никелевого ирруптива.

Базические нориты представлены породами с тонко- до среднезернистой межгранулярной структурой, в которых плагиоклаз находится в интерстициях между зернами пироксена. Таблички плагиоклаза имеют в некоторых образцах линейную структуру, что указывает на то, что большая часть плагиоклаза кристаллизовалась во время внедрения. Основные нориты являются образованием, наиболее тесно связанным с рудой. Они протягиваются на расстояние до 800 футов в всячий бок, почти окружая большие блоки фельзитических норитов, и распространяются вниз в виде цемента так называемой брекчии всячего бока. Состав обломков в этой брекчии изменяется от перидотитового до норитового. Считают, что они перемещены из глубины консолидированных зон никелевого ирруптива.

*Контакт основных норитов с гранитной брекчией.* Хотя основные нориты и брекчия всячего бока моложе, чем все другие фазы никелевого ирруптива, они отчетливо старше, чем подстилающая их зона гранитной брекчии. Зоны гранитной брекчии прослеживаются в основных норитах, и кластический материал в гранитной брекчии, хотя и большей частью сильно изменен, по-видимому, является результатом перекристаллизации основных норитов. Хотя контакт между породами всячего бока и гранитной брекчией в некоторых местах выработок отчетлив, в других местах переходы между этими образованиями постепенны. Зона перехода известна на руднике как контактовая брекчия. В шлифах видно, что цемент контактовой брекчии состоит из плагиоклаза и двух пироксенов (т. е. имеет ту же минералогию, что основные нориты и цемент брекчии всячего бока), но межгранулярной структурой не обладает. Пироксен присутствует в виде скоплений маленьких зерен, а плагиоклаз в виде мозаики зерен, типичной для цемента гранитной брекчии. Зона со схожей зернистой структурой наблюдается в основных норитах далеко от контакта пород лежащего бока и ирруптивных пород. Пироксены зернистых

зон сохраняют состав и Fe/Mg отношение типичным скорее для основных норитов, чем для цемента гранитной брекчии. Ввиду большого сходства основных норитов и гранитной брекчии, так же и по характерной мозаичной структуре, считается, что зоны зернистых плагиоклаз-пироксеновых пород, или контактной брекчии, являются зонами основных норитов, которые были преобразованы при тех же условиях, при которых образовалась гранитная брекчия.

**Состав пироксенов в породах вблизи рудного тела.** Исследования пироксенов проводились для того, чтобы определить: 1) отвечает ли состав пироксенов в последовательных образованиях никелевого ирруптива той простой модели, в которой каждая последовательная фаза выделяется из единой исходной массы силикатной магмы, подвергавшейся фракционной кристаллизации на глубине; 2) может ли дать распределение железа и магния между авгитом и гиперстеном в разных породах никелевого ирруптива указание на температуру, при которой образовались сульфиды, присутствующие в этих породах.

С помощью микронзонда (Чикагский университет) с применением стандартов и техники, предложенной Смитом (Smith, 1965), в 62 образцах было определено содержание железа, магния и кальция в пироксенах. Получены три анализа сосуществующих авгита и гиперстена.

*Точность.* Гарантируемая точность при определении главных элементов в большинстве силикатов в Чикагском университете лежит в пределах 1—5% от содержания элемента (Smith, 1965); точность ближе к 1%, чем к 5% для железа и магния в гиперстене и для железа, магния и кальция в авгите. Хотя одиночные, однородные зерна могут быть проанализированы с такой точностью, зональность внутри зерен и вариации состава от зерна к зерну на самом деле означают, что средний состав пироксенов в породах с такой точностью, не известен. Техника, используемая в этом исследовании, заключается в анализе как можно большего числа зерен в шлифе при 5—8 измерениях в различных частях каждого зерна. В каждом шлифе были проанализированы четыре или пять отдельных гиперстеновых зерен и только три-четыре подходящих авгитовых зерна. Результаты анализов представлены на рис. 158; чтобы оценить точность данных, представленных здесь, на рис. 158, *d* результаты нанесены в виде темных овалов, достаточно больших для того, чтобы перекрыть все определения, сделанные в каждом образце. Результаты анализов трех образцов авгита и гиперстена показывают наибольший разброс среди анализов индивидуальных зерен в шлифах. Все другие точки на рис. 158, *a*, *b*, *c* являются средними из анализов с меньшим разбросом, чем наименьший из соответствующих овалов на рис. 158, *d*.

*Значение колебаний в составе пироксенов внутри и между типами пород.* В составе пироксенов в ксенолитах наблюдается относительно высокий разброс (см. рис. 158, *a*). Ксенолиты основного состава содержат меньше магниевого пироксена, чем ксенолиты ультраосновного состава. Это наблюдение находится в согласии с предложенной выше гипотезой, что ксенолиты являются родственными и были перемещены из зон ультраосновных и основных пород, располагающихся глубоко внутри тела никелевого ирруптива.

Как в мафических, так и в фельзических норитах имеется относительно небольшой разброс в составе пироксенов (см. рис. 158, *c*), причем переходные разности между этими двумя группами отсутствуют. Это согласуется

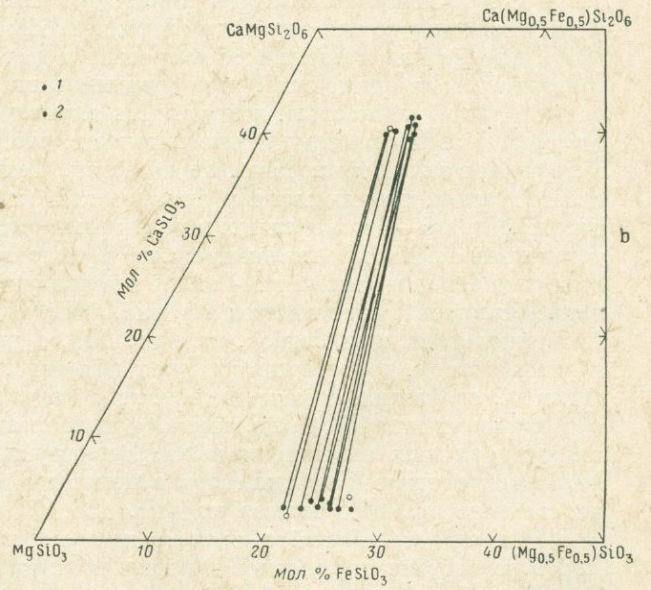
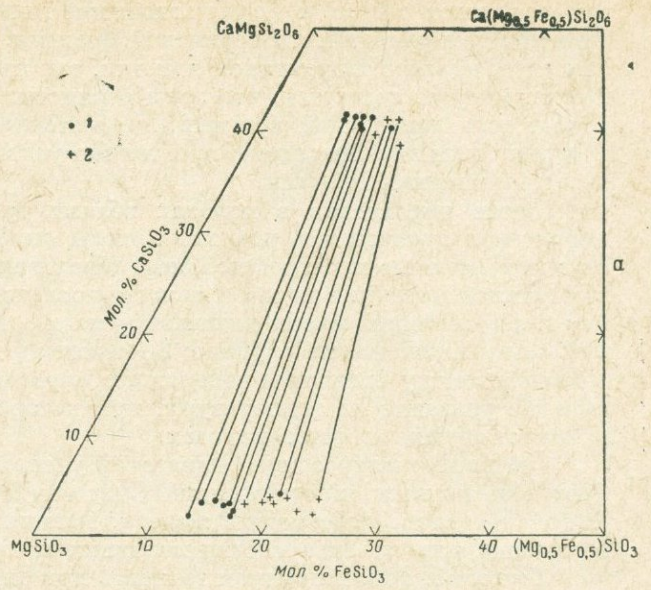
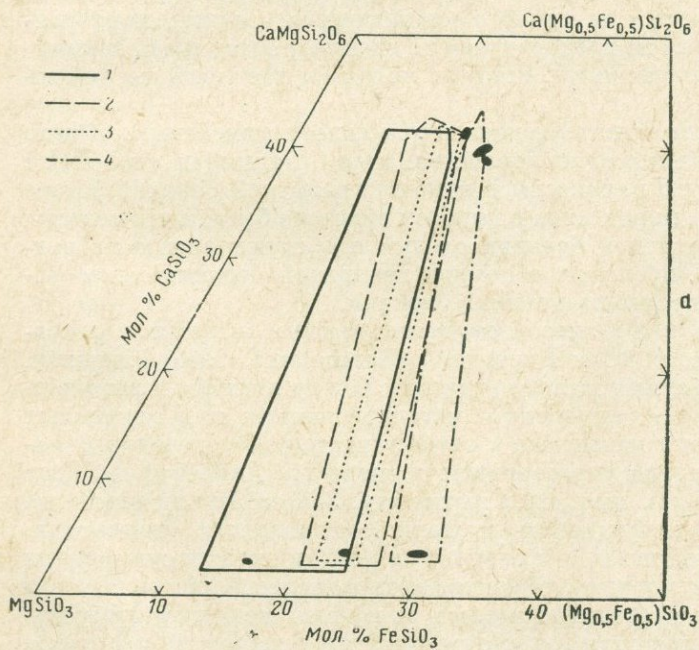
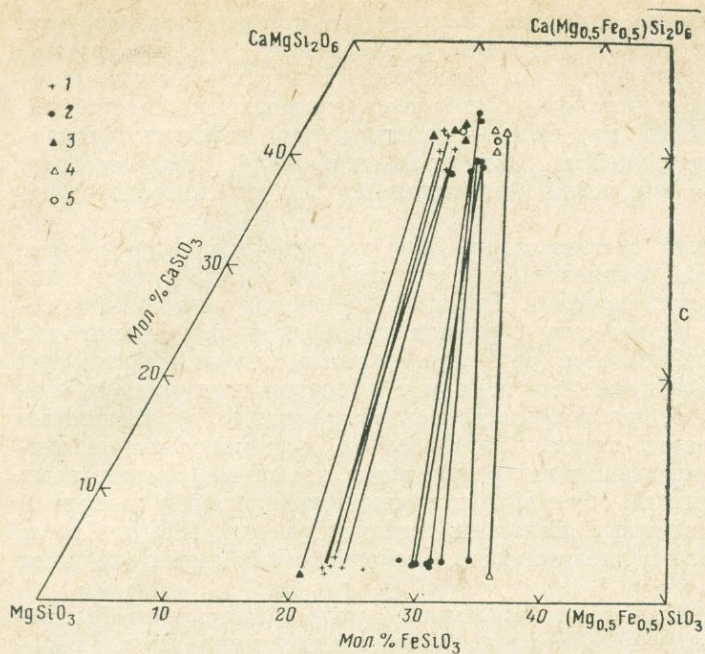


Рис. 158. Вариации содержания железа, магния и кальция в пироксенах из пород, окружающих рудное тело Страткона. Линии соединяют составы сосуществующих авгита и гиперстена из тех же самых образцов.

a — ксенолиты основных норитов и брекчии всякого бока;  
 b — основные нориты; 1 — основные нориты;  
 c — другие породы: 1 — мафические нориты; 2 — фельзитические нориты; 3 — гнейсы ос  
 d — сопоставление пород внутри никелевого проруптива: 1 — ксено-  
 2 — мафические нориты;



- 1 — ультраосновные ксенолиты; 2 — основные ксенолиты.  
 2 — перекристаллизованные основные нориты.  
 3 — обломки пород в гранитной брекчии; 4 — обломки гранитной брекчии; нования.  
 литы в основных норитах и брекчии всяческого бока; 2 — основные нориты;  
 4 — фельзические нориты

с полевыми наблюдениями, свидетельствующими о том, что эти две фазы не формировались из единой интрузии, а внедрились в разное время. Отсутствие скрытой зональности подтверждается относительным постоянством Fe/Mg отношения в пироксенах фельзических норитов, что, возможно, необычно, если никелевый ирруптив — действительно дифференцированный лополит, хотя это можно объяснить тем, что образцы были взяты из разреза небольшой вертикальной протяженности (1500 футов).

Пределы колебаний состава пироксенов из основных норитов (см. рис. 158, в) широки по сравнению с пределами этих колебаний для мафических и фельзических норитов. Никакой очевидной связи между составом пироксенов и положением образцов основных норитов в породах вблизи рудника не наблюдается. Для этих норитов, однако, характерны многочисленные ксенолиты родственных пород основного и ультраосновного состава и редкие лейкократовые ксенолиты, очевидно, перемещенные из гнейсов подстилающих пород. Следовательно, возможно, что различная природа пироксенов является результатом частичной ассимиляции ксенолитов. Пироксены из двух образцов основных норитов с зернистой структурой, описанной выше, нанесены отдельно на рис. 158, б. Состав обоих лежит в пределах колебаний состава пироксенов обычных основных норитов.

Тот факт, что мафические и основные нориты моложе, чем фельзические нориты и все же содержат более магниальные пироксены, не согласуется с той простой моделью, по которой все три фазы норитов выделились в различное время из единого магматического очага, дифференцирующего на глубине. Мы предпочитаем не спекулировать здесь какими-либо возможными объяснениями, которые могли бы повлиять на наблюдения.

Так как пироксены подстилающих пород сильно изменены, не было возможности получить достаточно хорошие анализы. Данные на рис. 158, с показывают, однако, что пироксены в цементе гранитной брекчии богаче железом, чем любой из пироксенов в породах висячего бока, и что составы авгитов в цементе гранитной брекчии сходны с составом авгита из подстилающих гнейсов. Пироксены обломков гранитной брекчии менее богаты железом, чем пироксены цемента брекчии.

*Распределение Fe и Mg между сосуществующими авгитом и гиперстеном.* Кретц (Kretz, 1961) и Бартоломе (Bartholomé, 1962) отмечали, что характер распределения железа и магния между авгитом и гиперстеном служит основой для выделения метаморфических и изверженных пород. Оба приписывают изменения в коэффициенте распределения влиянию температуры во время установления равновесия. Каллеруд и Йодер (Kullerud and Yöder, см. вып. 62, а также стр. 306) обратили внимание на значение реакции между серой и железосодержащими силикатами. Если бы равновесие достигалось в результате реакций между сульфидами и силикатами боковых пород сульфидного рудного тела, то можно было бы предполагать, что распределение железа и магния между сосуществующими авгитом и гиперстеном будет отражать температуру, при которой происходила реакция. Имея это в виду, мы начали изучение этого распределения.

Данные, полученные при исследовании, нанесены на рис. 159 в логарифмических координатах.

Константа распределения  $K_D$ , которую мы предлагаем, вводится соотношением:

$$K_D = \frac{(\text{Fe, ат. \%} / \text{Mg, ат. \%}) \text{ гиперстен}}{(\text{Fe, ат. \%} / \text{Mg, ат. \%}) \text{ авгит}}$$

На такой диаграмме пары пироксенов с одинаковым коэффициентом распределения будут всегда ложиться на прямые линии с наклоном в  $45^\circ$ , а точки пересечения с осью

$\left( \frac{\text{Fe, ат. \%}}{\text{Mg, ат. \%}} \right)_{\text{гип}}$  дают величину  $K_D$ .

На рис. 159 нанесены данные только по породам, представляющим различные фазы никелевого ирруптива. Все коэффициенты распределения ложатся в интервал между 1,0 и 1,5. Видно систематическое увеличение  $K_D$  с уменьшением железо-магнезиального отношения в рассматриваемых образцах. Среднее значение  $K_D$  для образцов из ксенолитов основных норитов и из брекчии всяячего бока равняется 1,064; для мафических норитов — 1,108; для основных норитов — 1,161, а для фельзических норитов — 1,342.

Бартоломе показал, что большинство изверженных пород имеет величину  $K_D$  меньше 1,6, а большинство метаморфических пород — около 1,8. Последовательное увеличение  $K_D$  с уменьшением железо-магнезиального отношения, показанное на породах Страткона, находится в согласии с гипотезой, независимо предложенной Кретцом и Бартоломе, что фактором равновесия, контролирующим  $K_D$ , является температура.

Другие факторы также могут влиять на  $K_D$ , и температура будет основным фактором изменения лишь при условии, что гиперстен и авгит ведут себя как идеальные твердые растворы, что переменные количества других компонентов оказывают небольшое влияние на распределение и что влияние давления невелико.

Вопрос об идеальности или неидеальности твердых растворов авгита и гиперстена обсуждался различными авторами (Ramberg and De Vore,

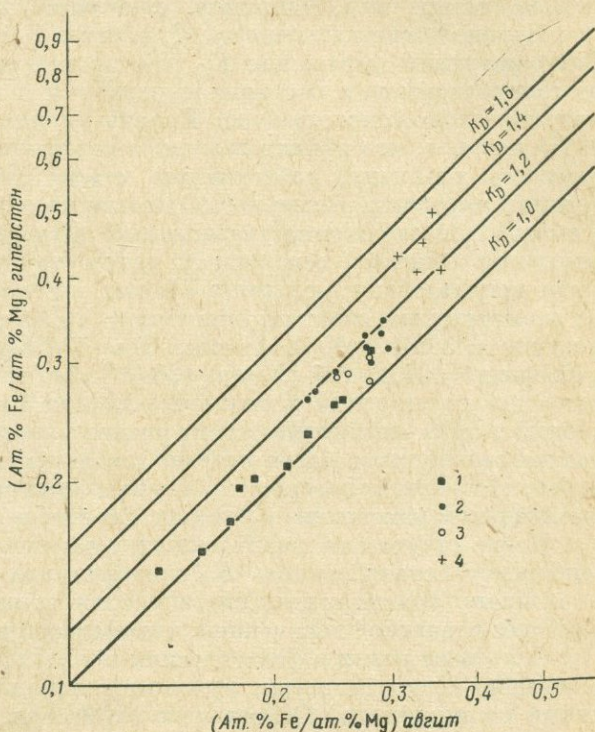


Рис. 159. Соотношения между железо-магнезиевым отношением в гиперстене и авгите в образованиях никелевого ирруптива.

1 — ксенолиты основных норитов и брекчии всяячего бока; 2 — основные нориты; 3 — мафические нориты; 4 — фельзические нориты

1951; Hess, 1952; Kuno, 1964; Brown, 1960; Mueller, 1960; Kretz, 1961). Все они считают, что обе серии твердых растворов ведут себя как идеальные. Мы не имеем никаких аналитических данных, помимо определенных железа, кальция и магния, а следовательно, не можем оценить влияние других элементов на распределение железа и магния. Если анализы пересчитать на минералы  $MgSiO_3$ ,  $CaSiO_3$  и  $FeSiO_3$ , то все анализы приближаются к 100%, а большие систематические колебания для других элементов, таких, как, например, алюминий, маловероятны.

Предположив идеальность, Рамберг и Девор (Ramberg and De Vore, 1951) получили выражение  $K_D$  для авгита и гиперстена в зависимости от температуры при постоянном давлении и в зависимости от давления при постоянной температуре. Используя их выражение, Кретц (Kretz, 1961) показал, что эффект давления недостаточно велик для того, чтобы вызывать различия, наблюдаемые между изверженными и метаморфическими породами. Более новые данные по объемам элементарной ячейки пироксенов позволили нам пересчитать эффект давления без использования молярных объемов, основанных на плотностях. Для конечных членов были использованы молярные объемы, вычисленные с помощью данных по элементарным ячейкам: энстатит =  $31,39 \text{ см}^3$  (Greenwood, 1963); ферросилит =  $33,01 \text{ см}^3$  (Burnham, Year Book, 61; de Neufvill, 1961); геденбергит =  $67,83 \text{ см}^3$  (Nolan, 1966). Если не учитывать различия в термическом расширении и сжимаемости при  $1473^\circ \text{ К}$ , то при разнице давлений в  $5000 \text{ атм}$  коэффициент распределения изменится лишь в 1,0033 раз по сравнению с более низким давлением. Этот эффект настолько невелик, что очень маловероятно, чтобы изменение давления было причиной, вызывающей изменения в породах Страткона.

Из-за отсутствия необходимых термодинамических данных, по геденбергиту нельзя оценить  $K_D$  как функцию температуры.

Однако, учитывая вышесказанное, по-видимому, температура является наиболее вероятной переменной, вызывающей наблюдаемые вариации  $K_D$ .

Сульфиды редки в фельзических норитах, но если они присутствуют, то обычно пространственно связаны с локальными вторичными изменениями по пироксену. Основные и мафические породы содержат гораздо большее количество сульфидов и, хотя в этих условиях как-будто трудно ожидать равновесности, некоторые образцы, используемые в этом исследовании, содержат от 10 до 20% сульфидов. Они встречаются в виде тонкой вкрапленности даже в силикатах и, по-видимому, силикаты и сульфиды имели возможность прийти в равновесие друг с другом. Данных для использования  $K_D$  в качестве точного термометра недостаточно, но, тем не менее, из всего, что известно о фракционировании в этих породах можно сделать вывод, что величины  $K_D$  в основных и мафических норитах приблизительно равны вблизи температуры солидуса этих пород ( $\sim 1100^\circ \text{ С}$ ). Следовательно, возможно одно из двух: 1) равновесие устанавливалось в присутствии сульфидов во время затвердевания пород; 2) сульфиды привнесены впоследствии при более низкой температуре, но равновесие при этой температуре не устанавливалось. Хотя реакции и нельзя сравнивать совершенно, но скорость, с которой при  $600^\circ \text{ С}$  в лаборатории протекает реакция сера — силикат, показывает, что в природе сульфид и пироксен приходят в равновесие примерно при таких же температурах, и, следовательно, внедрение сульфидов вместе с магмой — наиболее вероятный вариант, хотя не имеется в виду полное сходство этих реакций.

**Описание рудного тела и рудных минералов.** *Описание типов руд и рудных жил.* Руды в пределах рудника можно разделить на 3 типа: руды всياчего бока, руды главной зоны и руды глубинной зоны. Руды всياчего бока представляют собой вкрапленность в цементе брекчии и меньше распространены в основных и мафических породах. Позже будет показано, что все эти типы пород минерализованы наиболее сильно. Иногда вблизи основания брекчии всياчего бока количество сульфидов увеличивается и при этом руда выглядит очень эффектно: большие неминерализованные блоки мафических и ультрамафических пород четко выделяются в цементе, состоящем из 60% сульфидов и 40% силикатов.

Большая часть главной зоны руд находится в гранитной брекчии в виде массивных жил или тонкой вкрапленности в цементе. Жилы параллельны общему падению контакта перекрывающего никелевого ирруптива. По-видимому, вкрапленность приурочена к тем разностям гранитной брекчии, которые имеют несколько повышенное содержание обломков мафических пород, местами она сечет остатки брекчии. Вблизи восточного конца месторождения рудные жилы протягиваются из зоны брекчии вдоль разломов в гнейсы лежащего бока. В более глубоких частях месторождения, в его восточной части, группа рудных жил прослеживается в гнейсах лежащего бока в местах, отделенных от перекрывающего никелевого ирруптива, по крайней мере, 300 футами слабоминерализованных гнейсов. Эти руды относятся к рудам глубинной зоны.

Зональность в содержании Ni в массивных сульфидах во всем рудном теле иллюстрируется рис. 160. Исследование распределения основано на 3000 пробах, которые были проанализированы на Ni, Cu и S. Анализы были пересчитаны на содержание Ni в железо-никелевых сульфидах, (т. е. халькопирит во внимание не принимался).

Содержание Ni в сульфидах всячего бока относительно постоянно, при колебаниях от 2,5 до 3%. Главная рудная зона сильно зональна, содержание Ni в сульфидах увеличивается от 3%, вблизи контакта с никелевым ирруптивом, до 4,5—5%, в местах достаточно удаленных от контакта. Взаимоотношения между изолиниями руд и контактом никелевого ирруптива выражены очень ясно. Изолинии пересекают отдельные рудные жилы там, где они отклоняются от параллельности с контактом. В западной части рудника на горизонте 2250 гранитная брекчия вдаётся в всячий бок и изолинии обнаруживают здесь то же простирание.

Зональность глубинной рудной зоны выражена гораздо менее ясно; содержание Ni колеблется от 4 до 5,5%. Наблюдается тенденция увеличения содержания Ni вблизи основания глубинной зоны по сравнению с центральными ее частями. Сульфиды некоторых рудных жил, которые образуют верхнюю часть глубинной зоны, также немного богаче Ni по сравнению с центром зоны. Возможно, эти верхние жилы нужно рассматривать как часть главной, а не глубинной рудной зоны. Таким образом, за исключением части глубинной зоны, зональность следует общей схеме увеличения содержания Ni по направлению от никелевого ирруптива.

Распределение меди по сравнению с Ni менее устойчиво; тем не менее сохраняется та же тенденция обогащения по направлению от никелевого ирруптива. Сульфиды всячего бока содержат менее 1% меди; сульфиды главной и глубинной зон содержат от 1 до 3% меди, хотя встречаются небольшие участки вдоль оснований обеих рудных зон, несущие свыше 4% меди.

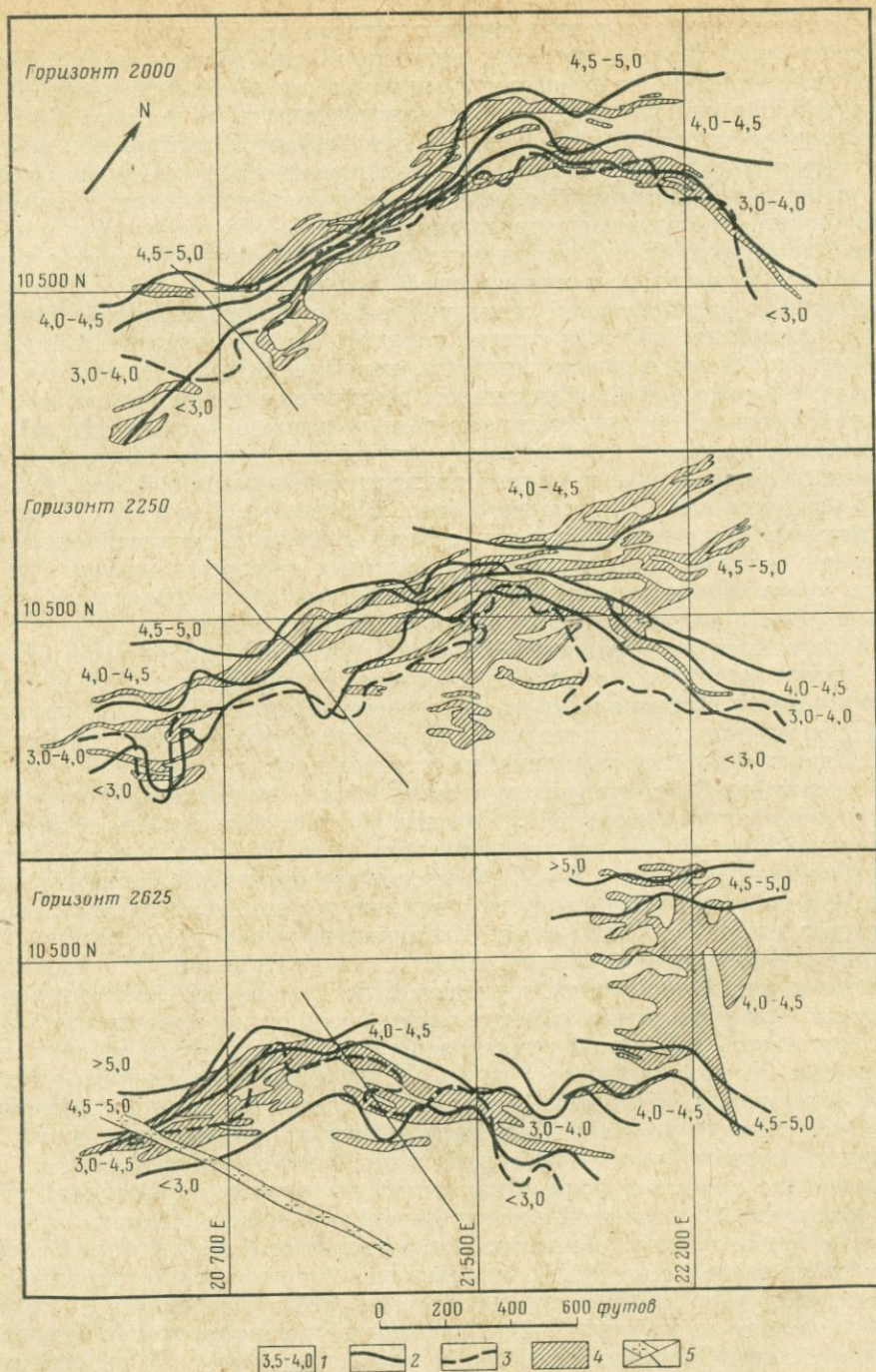


Рис. 160. Горизонтальные планы, иллюстрирующие зональность в содержании Ni в рудном теле Страткона.

1 — содержание Ni (в %) в железо-никелевых сульфидах; 2 — изолинии состава; 3 — основание проруптива; 4 — руды; 5 — диабазовые дайки

*Минераграфия руд.* За исключением колебаний в относительных количествах минералов из-за только что описанной зональности, минераграфия месторождения Страткона довольно однообразна и немногим отличается от минераграфии других месторождений, локализованных вдоль северного края бассейна Сёдбери. Преобладающим сульфидным минералом месторождения Страткона является пирротин. Две его разновидности встречаются вместе в виде тонкого чешуйчатого взаимного прорастания. Один — гексагональный ( $d_{102} = 2,066-2,069\text{Å}$ ). Другой дает расщепление линии (*hol*) на дифрактограммах порошков и, возможно, является моноклинным.

Пентландит встречается в рудах в двух формах: в виде каемок у зерен пирротина и в виде тонких чешуек, ориентированных вдоль оснований зерен пирротина. В некоторых образцах каемки окружают зерно полностью, что приводит к петельчатой структуре. Более того, неправильные массы пентландита могут заполнять промежутки в скоплениях из нескольких зерен пирротина. В некоторых образцах маленькие прожилки пентландита прослеживаются от каемок внутрь пирротиновых зерен.

Хоули (Hawley, 1962) сделал важное наблюдение, относящееся ко всем рудам Сёдбери, о том, что прожилки пентландита, сходные с только что описанными, никогда не пересекают границу двух пирротиновых зерен, что справедливо и для руд Страткона.

Это наблюдение было одним из главных аргументов Хоули в доказательство того, что весь пентландит в рудах Сёдбери образовался в результате распада твердого раствора пирротина.

Халькопирит обычен для глубинной и главной рудных зон. Он встречается в виде неправильных межзернистых масс по отношению к пирротину и в виде коротких прожилков или, реже, массивных жил, секущих другие сульфиды. Найдено также несколько тонких кусочков халькопирита с каемками пентландита на границе пирротиновых зерен и в редких случаях в виде тонких чешуек в пирротине. Халькопирит в рудах всячего бока редок и встречается только в виде тонких чешуек внутри, а также по границам зерен пирротина.

Пирротин встречается повсеместно. В глубинной и главной рудных зонах он отчетливо более поздний по сравнению с основной массой пирротин-пентландит-халькопиритовых руд и образует продольные секущие структуры, прожилки идиоморфных зерен вокруг заключенных в руду ксенолитов и 1-3-дюймовые прожилки, секущие руду. Он распространен гораздо шире даже в руде всячего бока, где он встречается в виде больших (от 1 до 2 мм), отчасти корродированных зерен и небольших (0,5 мм) идиоморфных кристаллов, развитых по границам зерен пирротина.

Магнетит повсеместно встречается в виде округлых и неправильных равных зерен в руде. Большой частью его распределение совершенно равномерно, хотя в некоторых частях рудного тела встречаются богатые магнетитом прослойки, параллельные общему направлению контакта. Распад твердого раствора ильменита в магнетите редок и в глубинной зоне, и в главной, и в большинстве образцов не встречен вообще. Напротив, магнетит в породах никелевого ирруптива содержит от 20 до 40% ильменита в виде ориентированных вростков или неправильных скоплений по границам зерен.

*Распределение рудных минералов в породах никелевого ирруптива.* На рис. 161 показано распределение сульфидов по всем разностям

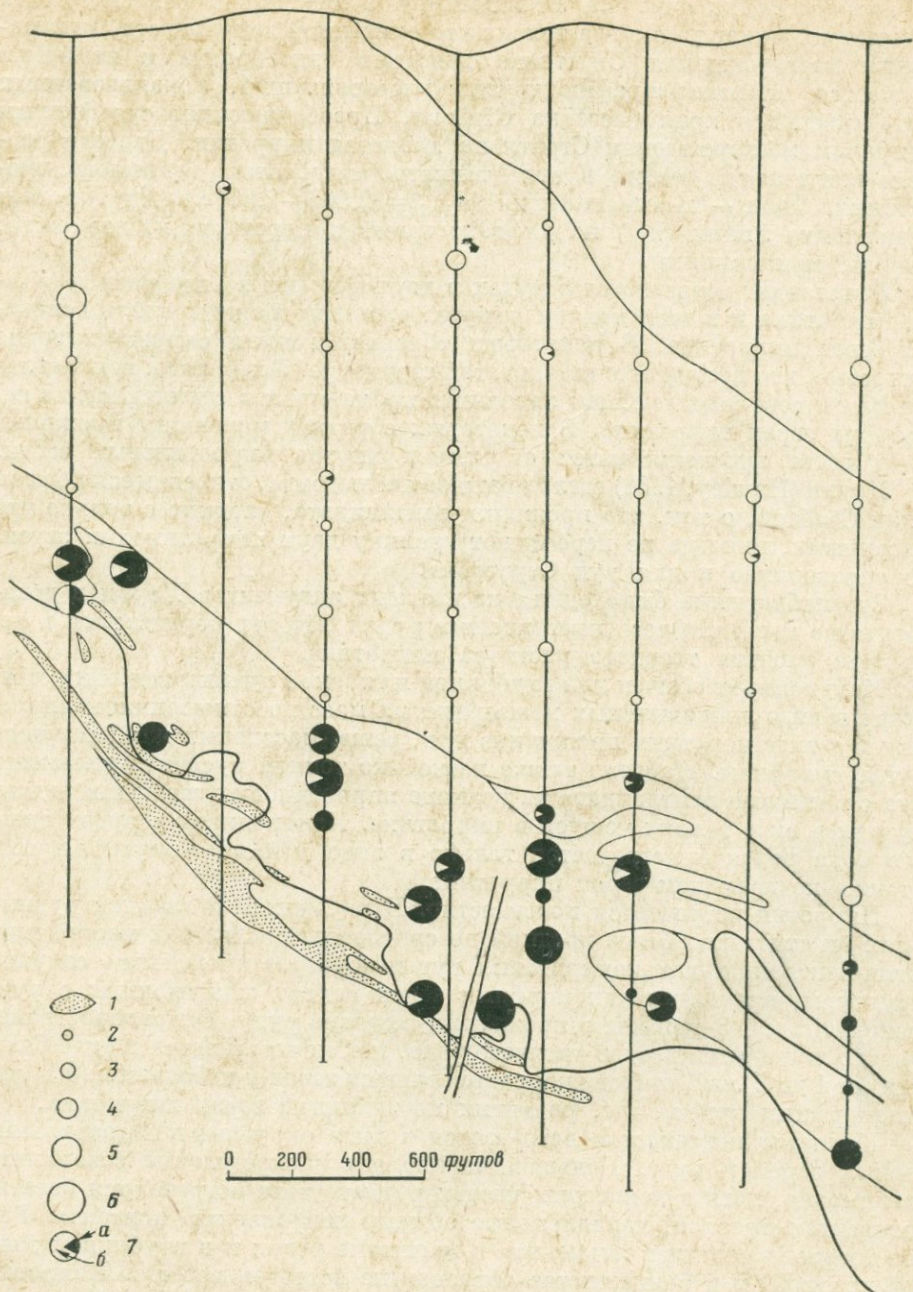


Рис. 161. Распределение сульфидов в сечении 21 200E.

1 — рудное тело; 2—6 — содержание сульфидов (2 —  $< 0,15\%$ , 3 —  $0,15-0,49\%$ , 4 —  $0,50-0,99\%$ , 5 —  $1,0-4,9\%$ , 6 —  $> 5,0\%$ ); 7 — доли сульфидов в образце (a — пирротин + пентландит, б — пирит)

никелевого ирруптива. Пирротин постоянно содержит очень небольшие количества ( $\sim 1\%$ ) вростков пентландита и не встречается в другом виде ни в одном образце.

Данные основаны на визуальном определении содержания сульфидов в полированных шлифах. Там, где содержание сульфидов приближается к  $1\%$  или более, оценка основывается на подсчете количества зерен сульфидов на 1000 точек. Непрактично делать такой подсчет, если сульфидов меньше  $1\%$ , и в этих случаях определения основываются только на визуальной оценке. Оценки грубо калибровались анализами шести образцов на серу с пересчетом их на содержание сульфидов и сравнением их с оценками.

На рис. 161 видно: 1) содержание сульфидов в фельзических норитах и микропегматитовой переходной зоне намного ниже, чем в подстилающих породах; 2) пирит является главным сульфидом фельзических норитов и переходной зоны, а пирротин (+ пентландит) преобладает в подстилающих породах; 3) в исследованных образцах содержание сульфидов и сульфидных ассоциаций на контакте между фельзическими норитами и подстилающими породами изменяется очень редко; 4) там, где фельзические нориты заключены или окружены подстилающими породами, они сохраняют свою отчетливую сульфидную ассоциацию, причем количество сульфидов типично для основной массы фельзических норитов.

На рис. 162 показано распределение магнетита и ильменита; последний встречается в виде зерен, отчетливо обособленных от магнетита. Во всех изученных образцах магнетит содержит неправильные скопления или ориентированные вростки ильменита. Можно видеть, что переходная микропегматитовая зона относительно богата окислами, преимущественно магнетитом. Наоборот, ильменит доминирует в фельзических породах, где окислы присутствуют в более умеренных количествах. Все подстилающие породы имеют сходное распределение окислов, при этом магнетит преобладает над ильменитом.

**Образование и распределение руд.** *Сульфиды висячего бока.* Небольшие количества пирротина и пентландита встречаются в фельзических норитах выше выработок. Пирит является главным сульфидом в этих породах; по-видимому, большей частью он вторичен, но нет никаких очевидных доказательств того, что он образовался при сульфуризации пирротин-пентландитовой ассоциации. Также не очевидно, что небольшое количество пирротина и пентландита в фельзических норитах осадилось в виде несмешивающейся сульфидной жидкости.

Пирротин и пентландит встречаются в ощутимых количествах как в мафических, так и в основных норитах, особенно в последних. Давайте рассмотрим основные нориты. Наше представление о процессе рудообразования заставляет нас полагать, что существуют три пути возникновения пирротин-пентландитовых руд в основных норитах: 1) руда могла внедриться вслед за затвердеванием норитов, замещая силикатные минералы; 2) могла быть принесена в виде раствора в магме основных норитов; 3) могла быть принесена в виде суспензии несмешивающейся сульфидной жидкости в основной магме.

Гипотеза о замещении требует, чтобы замещение основных норитов проходило вдоль всего контакта с фельзическими норитами, а не дальше, как показано на рис. 161. Если мы объединяем брекчию висячего бока с основными норитами, то гипотеза требует замещения цемента брекчии,

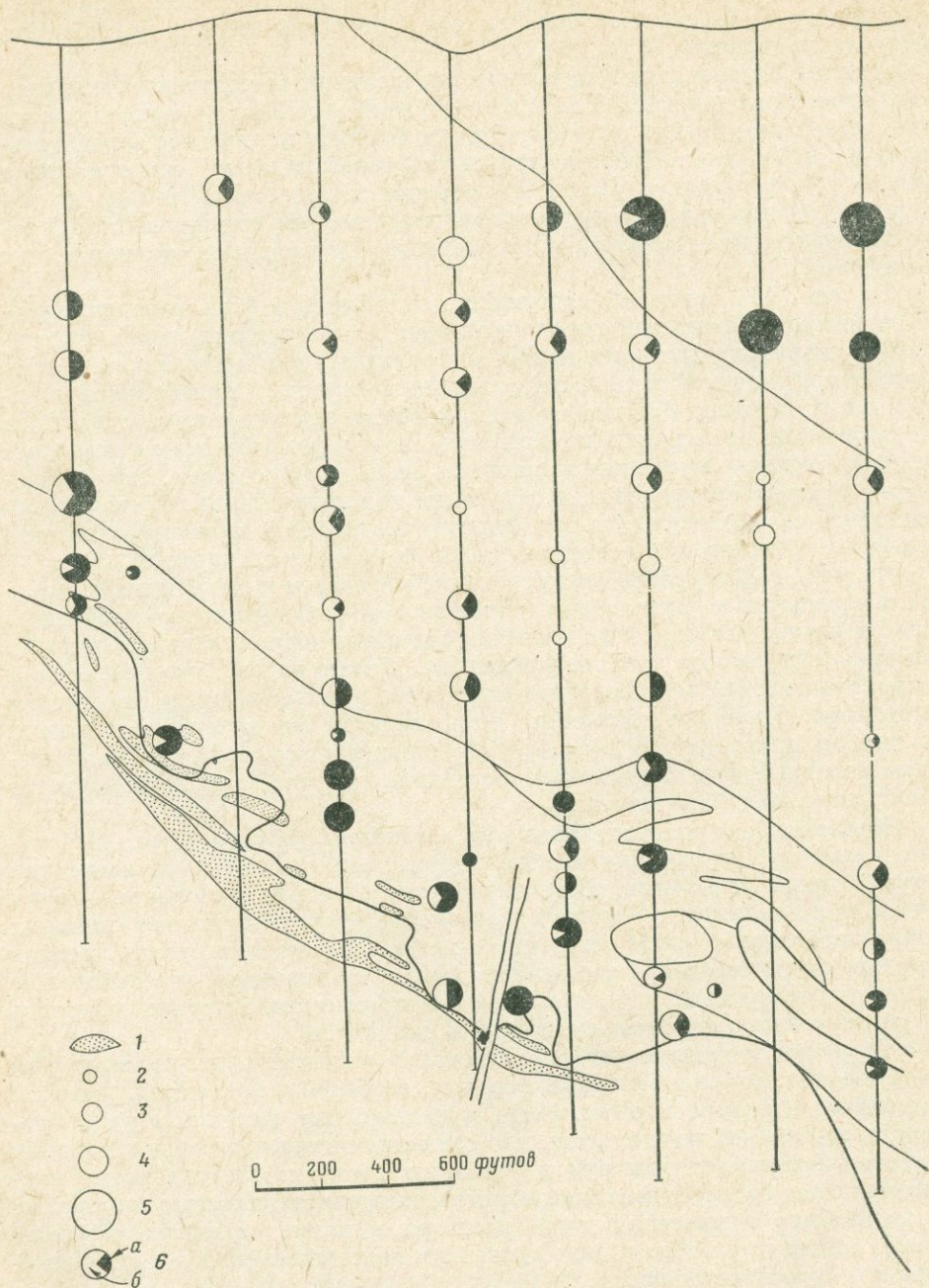


Рис. 162. Распределение окислов железа и титана в сечении 21 200E.

1 — рудное тело; 2—5 — содержание окислов железа и титана (2 —  $< 0,50\%$ ; 3 —  $0,50-0,99\%$ ; 4 —  $1,0-4,9\%$ ; 5 —  $> 5\%$ ); 6 — доля окислов в образце (а — магнетит, б — ильменит)

а не замещения ксенолитов брекчии. Мы также должны объяснить наблюдающиеся структуры. Обычно сульфиды окружают и заполняют трещины в зернах силикатов и края трещин полностью повторяют друг друга. Сульфиды окружают и пироксен, и плагиоклаз, и все же силикаты сохраняют свою форму без всяких следов замещения. Структурные взаимоотношения такого рода типичны для руд всякого бока. Там, где основная порода не минерализована, она состоит исключительно из плагиоклаза и пироксена. Если гипотеза замещения предпочтительна, то нужно объяснить, как полное замещение одних зерен пироксена или плагиоклаза может оставлять другие без каких-либо следов частичного замещения. По этой причине и по данным распределения Fe и Mg в пироксенах, которое подтверждает, что сульфиды образовались в породе при высокой температуре, мы считаем, что распространение сульфидов в основных норитах не является результатом замещения.

Хотя вблизи основания зоны основные нориты несут до 30% и более сульфидов, большей частью они содержат от 1 до 5% сульфидов. Это соответствует содержанию серы от 0,4 до 2%. Растворимость серы в силикатном расплаве, имеющем состав, сходный с составом основных изверженных пород, точно не известна. Концентрация насыщения будет функцией состава и летучести кислорода в расплаве. Вагер, Винсент и Смэйла (Wager, Vincent and Smales, 1957) вычислили, что железо сульфидов начинало отделяться от Скаергаардской магмы, когда концентрация серы достигла 0,06%. Скиннер и Пэк (Skinner and Peck, 1966) сообщили, что закаленное базальтовое стекло, взятое из лавового озера Алае (Alae), Гавайи и насыщенное серой при условиях взятия образца, содержит 0,01% серы. Вычисленная растворимость серы в основных расплавах, следовательно, на 2 или более порядка меньше, чем содержание серы в основных норитах месторождения Страткона. Таким образом, непохоже, чтобы сульфиды в основных норитах содержались в виде раствора в магме, а были возможно принесены в виде несмешивающихся сульфидных капель.

Тогда возникает проблема того, как эти капли сохранились в виде суспензии во время внедрения магмы. Это может быть выведено из закона Стокса, по которому:

$$V = \frac{2gr^2 \cdot \Delta\rho}{9\eta},$$

где  $\Delta\rho = \rho_{\text{тела}} - \rho_{\text{флюида}}$ ,  $r$  — радиус тела,  $\eta$  — вязкость,  $V$  — скорость тела по отношению к флюиду,  $g$  — гравитационная постоянная ускорения, равная  $981 \text{ см/сек}^2$ . Это выражение относится к сферическому телу в вязком Ньютоновом флюиде. Вязкость основной магмы хорошо не известна. Гесс (Hess, 1960) вычислил, что вязкость магмы Стилвотер была равна 3000 пуаз. Данные Шоу (Shaw, 1965) показывают, что расплавы с большим содержанием окиси кремния имеют более высокую вязкость; кристаллы, несомые в виде суспензии, также увеличивают эффективную вязкость магмы. Линейная структура некоторых основных норитов подтверждает, что значительная часть плагиоклазов переносилась в виде суспензии. 50% кристаллов в суспензии поднимали бы эффективную вязкость магмы в 6—17 раз.

Если в качестве среднего взять 10, то эффективная вязкость магмы получается равной 30 000 пуаз. Предположим, что основные нориты содержали маленькие (диаметром 3 мм) капли сульфидной жидкости

(большинство сульфидных включений в норитах имеют приблизительно такой диаметр). Предположим, что они ведут себя как жесткие сферы и что они имеют плотность около 4,5 по сравнению с плотностью силикатной магмы, равной 2,5.

Согласно вышеприведенному выражению скорость осаждения капель была бы  $32,7 \cdot 10^{-5}$  см/сек = 28,3 см/день. Оценки, основанные на временном интервале между извержением магмы и связанными с ним землетрясениями на Гавайях, показывают, что базальтовая магма поднимается по трещинам в земной коре со скоростью приблизительно 100 м в день (Х. С. Йодер, личное сообщение). Сопоставление скорости осаждения и скорости магмы, следовательно, совместимо с сохранением сульфидных капель в виде суспензии в течение внедрения магмы.

Оценка скорости осаждения, данная выше, сильно зависит от довольно ненадежной оценки вязкости магмы. Возможен другой аргумент: вязкость основных норитов достаточна, чтобы переносить вверх ксенолиты ультрамафических пород диаметром до 3 м. Если мы примем их плотность равной 3,3, то скорость осаждения должна быть равна  $\frac{39,2 \cdot 10^{-5}}{\eta}$  см/сек.

Тогда скорость осаждения для сульфидных капель будет равна  $\frac{9,81}{\eta}$  см/сек.

Следовательно, если  $\eta$  достаточно велика, чтобы уменьшить скорость осаждения ультрамафических ксенолитов до того уровня, когда они могли бы транспортироваться магмой вверх, то тем более можно не беспокоиться о переносе более плотных, но намного меньших сульфидных капель. Совместное нахождение больших скоплений руд всяческого бока с брекчией всяческого бока в основании основных норитов подтверждает то, что и руда и ксенолиты в брекчии осаждались из норитов во время и после их внедрения.

*Сульфиды лежачего бока.* Ясно, что руды главной рудной зоны, заключенные в брекчии, которая моложе основных норитов, не могли непосредственно высидеться из этих норитов и перейти в их современное состояние. Возможны три объяснения: 1) сульфиды осадились из основных норитов раньше и были затем вовлечены в брекчирование, повторную мобилизацию и переотложение; 2) руды лежачего бока являются результатом отдельного внедрения сульфидов в виде магмы после брекчирования; 3) независимое наложение сульфидной минерализации происходило скорее из раствора, чем из сульфидной магмы.

Если руды главной зоны образовались в результате повторной мобилизации более ранних сульфидов, нужно объяснить, почему они, в среднем, значительно богаче никелем и медью, чем руды всяческого бока. В начале исследования было принято, что в течение повторной мобилизации железо (но не никель и медь) экстрагировалось из сульфидов для образования силикатов. Составы главных мафических минералов — пироксена, амфибола и биотита изучались по всей рудной зоне, но никакого ясного изменения в содержании железа или изобилия железосодержащих силикатов не было обнаружено для подтверждения этой гипотезы. Другое возможное объяснение разницы в содержании металлов таково, что сульфиды из подстилающих пород, осаждавшиеся в трещинах пород лежачего бока, были богаче никелем и медью по сравнению с всячим боком. Месторождение Фруд-Стоуб является примером того, как это могло произойти.

Присутствие ощутимых количеств ильменита в магнетите в рудах всякого бока и почти полное отсутствие ильменита в главной и глубокой рудных зонах подтверждает, что содержание титана в магнетите также различно в этих двух типах руд. Исходя из распределения титана между сульфидами и силикатами в шлаках, можно было ожидать большей концентрации титана в силикатах в противоположность сульфидному расплаву, хотя, так же как и в случае с железом, во время разделения концентрация будет функцией фугитивностей серы и кислорода. Следовательно, наблюдаемая низкая концентрация титана в магнетите главной и глубокой рудных зон не является неожиданной. В свою очередь, относительно высокую концентрацию титана в рудах всякого бока можно объяснить тем, что, кристаллизуясь из несмешивающейся сульфидной жидкости, руды находились в тесном контакте с мафическими норитами, обогащенными титаном и, в результате этого, титан, попавший ранее в силикатный расплав, имел возможность диффундировать в окислы, кристаллизующиеся из богатой сульфидами жидкости.

Наконец, относительно гипотезы повторной мобилизации. Хотя обломки гранитов, норитов (мафических и основных) и ультрамафических пород встречаются в гранитной брекчии повсеместно, но никаких «обломков» сульфидных руд здесь не наблюдается. Так что, если повторная мобилизация имела место, то она была полной и заключалась в перераспределении как тонкой вкрапленности сульфидов, так и сульфидов массивных жил.

Результаты экспериментов, доложенных в других работах этого выпуска, показывают, что сульфид + магнетит в соотношениях, близких к тем, в каких они встречаются на месторождении Страткона, начинают плавиться при  $1019^{\circ} \pm 5^{\circ} \text{C}$ . Предварительные эксперименты по действию воды на плавление руд Страткона показали, что водно-водородная смесь, взятая в качестве буфера для кварца, фаялита и магнетита, при общем давлении в 2 *кбар* не понижает температуру солидуса типичных образцов месторождения Страткона по сравнению с сухими экспериментами более чем на  $20^{\circ} \text{C}$ .

Точка плавления типичных образцов цемента гранитной брекчии была определена в гидротермальных условиях. Никакого плавления не наблюдается до  $850^{\circ} \text{C}$  и давления воды в 0,75 *кбар*, ограниченное плавление наблюдается при давлении в 1 *кбар* при той же температуре. По аналогии с кривой плавления тройного минимума в кварц-альбит-ортотлазовой системе вычислено, что плавление будет происходить при  $900^{\circ} \text{C}$  и давлении в 0,5 *кбар*, и при  $950^{\circ} \text{C}$  при давлении воды в 0,25 *кбар*.

Если мы примем давление воды во время брекчирования на месторождении Страткона равным 0,25 *кбар* или более (возможно занижение оценки), и если гипотеза, предполагающая становление руд до брекчирования, верна, мы должны заключить, что температура, достаточно высокая для мобилизации сульфидно-окисного расплава, вызвала бы и заметное плавление цемента гранитной брекчии. Так как доказательства такого плавления отсутствуют, то либо эта повторная мобилизация происходила без плавления, либо какой-нибудь неизвестный «флюс» значительно понизил точку плавления сульфидно-окисной смеси.

Проблема отсутствия плавления в цементе брекчии не так серьезна, если придерживаться варианта отдельного внедрения сульфидной магмы.

В этом случае высокие температуры распространяются только на сульфиды. На контакте между интрузивными телами и более холодными окружающими породами имеется очень резкий температурный градиент (Jaeger, 1957, 1959), и вполне возможно, что внедрение сульфидной магмы с температурой на 100 или 150° С выше точки плавления большинства пород могло происходить лишь с небольшим плавлением или без всякого плавления последних. Гипотеза, предполагающая инъекцию этой более поздней сульфидной магмы, предположительно из слабодифференцированного очага, в ранние сульфидные руды, которые были подняты с подстилающими породами, также объясняет причину разницы в соотношении металлов между рудами в породах лежачего и висячего боков.

Инъекция руд лежачего бока в виде раствора остается третьей возможностью. Защитники магматической гипотезы происхождения руд Сёдбери давно отстаивают точку зрения о том, что гидротермальные изменения, обычно ассоциирующие с гидротермальными рудами, отсутствуют. Это справедливо для гранитной брекчии и гнейсов, которые содержат основную часть руд лежачего бока на месторождении Страткона. Плагноклаз и калиевый полевой шпат совершенно свежие, без следов аргиллизации и соссюритизации.

Хлорит редок, эпидот в основном приурочен к прожилкам, которые отчетливо секут руду, или представлен отдельными пятнами в гнейсах и в цементе брекчии, пятна во многих случаях связаны с секущими прожилками. Следовательно, характерные минералы аргиллитовой фации гидротермально измененных пород (Burnham, 1962) не присутствуют в сколько-нибудь значительных количествах. Бурнхам отмечал, что минералы аргиллитовой фации разрушаются выше 520° С при давлении воды 2 кбар. Мусковит в цементе брекчии не установлен, так что характерный минерал «филлитовой» фации гидротермальных изменений отсутствует. Поэтому гидротермальные изменения этого типа, обычно ассоциирующие с жилами и сульфидными залежами перемещенного типа, отсутствуют на месторождении Страткона. Что касается пироксена, находимого в шлифах и ранее составлявшего 10—20% цемента брекчии, то он на 80—100% превращен в тремолит-актинолит, антофиллит или тальк. Пироксен основных и мафических норитов и цемента брекчии висячего бока очень свежий. Контраст между пироксеном этих магматических пород и тем, который содержится в гранитной брекчии, подтверждает, что, по-видимому, при температуре, давлении и летучести кислорода, отвечающим устойчивости амфибола, в предположительно пористой брекчии содержалось больше воды, чем в соответствующих непористых магматических породах.

Хотя вода и присутствовала в гранитной брекчии, отсутствие филлитовых или аргиллитовых изменений показывает, что условия были не подходящими (в частности, температура была, возможно, слишком высокая) для такого типа изменений.

В заключение скажем, что любой из трех предположенных в начале этого раздела вариантов возможен в качестве механизма локализации руд в породах лежачего бока. Мы, однако, можем утверждать, что если раствор обусловил образование руд, то его температура была выше, чем температура растворов, образующих типичные гипотермальные рудные залежи.

*Зональность рудного тела.* Представляется, что существенными особенностями в схеме зональности руд являются: 1) слабая зональность

в рудах всячего бока; 2) более высокое содержание никеля в сульфидах основной массы гранитной брекчии, по сравнению с типичными рудами всячего бока; 3) хорошо выраженная зональность в главной рудной зоне. Контуры руд очень близко следуют за контактом пород всячего бока, перерезаясь отдельными рудными прожилками, не параллельными контакту.

Отсутствие очевидной связи содержания никеля в сульфидах с содержанием железа в соседствующих сульфидах уже отмечалось. Термоградиент, возникающий в результате остывания, но при все еще горячем никелевом ирруптиве, должен, кажется, давать наилучшее объяснение особенностям, отмеченным выше.

Хоули (Hawley, 1965) ссылался на термоградиент, уменьшающийся книзу, как на причину обратной зональности на шахте Фруд (Frood Mine). Он полагал, что зональность является главным образом результатом фракционирования сульфидной магмы, причем остаточная жидкость прогрессивно обогащается никелем и медью и перемещается вниз из вышележащих горячих источников. Хотя данные по ликвидусу в системе  $Cu - Fe - Ni - S$  недостаточны, соотношения в краевых системах  $Cu - Fe - S$  и  $Fe - Ni - S$  показывают, что фракционирование такого типа возможно. Однако трудности возрастают, если гипотезу Хоули применять к месторождению Страткона. Зональность является настолько правильной, что она едва ли может быть отражением ранней добрекционной зональности. Основные нориты, однако, затвердели до брекчирования и, следовательно, существовали, возможно, при более низких температурах, чем минимальная температура плавления сульфидных руд. Следовательно, термоградиент во время внедрения сульфидной магмы должен был уменьшаться как по направлению к всяческому, так и лежащему боку.

Нами уже подчеркивалось значительно более высокое содержание воды, по-видимому, присутствующей в гранитной брекчии, по отношению к подстилающим породам. Хотя прямая связь отсутствует, наиболее вероятное объяснение зональности заключается в том, что она развивается до окончательной консолидации пород при высоких, но уже субсолидусных (для сульфидов) температурах в результате диффузии в водном флюиде, которым насыщена гранитная брекчия.

**Выводы.** Последовательность геологических событий в районе шахты Страткона следующая.

1. Образование кварц-авгит-плагиоклазовых гнейсов лежачего бока.
2. Интрузия магмы никелевых ирруптивов с последующей кристаллизацией и образованием ультраосновных зон на глубине, возможно в виде стратифицированных слоев, которые образуются вследствие гравитационного осаждения оливина и пироксена.
3. Внедрение магмы мафических норитов вместе с несмешивающимися каплями пирротин-пентландитовой жидкости.
4. Внедрение основных норитов в виде смеси магмы и кристаллов совместно со значительными количествами несмесимой пирротин-пентландитовой жидкости, содержащейся в виде капельной суспензии, и многочисленными обломками ультраосновных и основных пород, возможно оторванных от нескрытых ультраосновных пород. Некоторая часть сульфидов, возможно, осаждалась и проникала из основных норитов в трещины в подстилающих гнейсах.

5. Брекчирование по контакту между породами лежащего бока и проруптивными породами, возможно, сопряжено с повторной мобилизацией и перемещением сульфидов, которые преимущественно извлечены из основных норитов.

6. Возможная инъекция в зону брекчии второй порции сульфидных руд либо в виде магмы, либо в виде высокотемпературных водных растворов. Эта вторая стадия образования сульфидов предполагается в качестве альтернативы гипотезе, предполагающей повторную мобилизацию ранее осажденных сульфидов.

7. Период, в течение которого никель и медь были перераспределены в рудах при участии водной фазы, содержащейся в порах брекчии. Это перераспределение обусловлено термоградиентом со стороны вышележащих основных норитов и других образований никелевого ирруптива, которые были все еще разогреты по сравнению с породами лежащего бока. Возможно, что натриевый метасоматоз также приурочен к этому времени.

### Ограниченная растворимость твердых растворов $Fe_{1-x}S-Ni_{1-x}S$ между 600 и 250° С

Целью этого исследования является определение первоначальных форм нахождения пентландита при становлении и остывании железо-никелевых сульфидных руд.

Каллеруд (1963) показал, что в конденсированной Fe—Ni—S системе пентландит неустойчив выше  $610 \pm 2^\circ$  С и образуется при этой температуре в результате реакции между твердыми растворами  $(Ni, Fe)_{3 \pm x}S_2$  и  $(Fe, Ni)_{1-x}S$ .

Пентландит может также образовываться при более низкой температуре в результате пересыщения твердого раствора  $(Fe, Ni)_{1-x}S$ , обозначаемого здесь и далее как твердый раствор моносulfида или ТРМ.

Шнейдерхен (Schneiderhöhn, 1922) и Ван-дер-Вин (Van-der Veen, 1925) предполагали, что большая часть пентландита из железо-никелевых сульфидных руд является результатом распада раствора пирротина. В своем сообщении по минералогии руд Сёдбери Хоули (Hawley, 1962) высказывал предположение о том, что почти весь присутствующий пентландит является результатом распада раствора.

Недавно Кларк (Clark, 1965) привел доводы в пользу того, что многие пентландиты толщи Марбридж (Квебек) не выделились из твердого раствора пирротина, а кристаллизовались непосредственно из сульфидного расплава.

В этом сообщении мы опишем результаты экспериментов, очерчивающие обогащенную и обедненную серой границы поля ТРМ, содержащего до 10 вес. % Ni в интервале 600—250° С.

Наши результаты показывают, что если пирротин-пентландитовые руды представляют собой равновесную ассоциацию, образованную выше 500° С, и содержат менее 10% Ni, то они отложились в виде гомогенного твердого раствора моносulfида.

Все пентландиты в таких рудах являются, следовательно, результатом распада ТРМ.

При этом исследовании была применена стандартная техника кварцевых ампул. Эксперименты проводились с составами, лежащими в три серии сечений через поле ТРМ с содержанием 2, 5 и 10 вес. % Ni.

После взвешивания, проведения опыта и измельчения под толуолом исходные материалы отжигались при  $600^{\circ}\text{C}$  в течение 7—30 дней. Было найдено, что отжиг в течение 7 дней достаточен для образования гомогенного ТРМ.

Отожженные материалы были исследованы в полированных шлифах и рентгеноскопически, где был определен параметр  $d_{102}$  с использованием кремния в качестве внутреннего стандарта. На рис. 163 величина  $d_{102}$  нанесена по отношению к содержанию серы в образце для каждого из трех изученных сечений; на рис. 163 показаны только результаты по тем

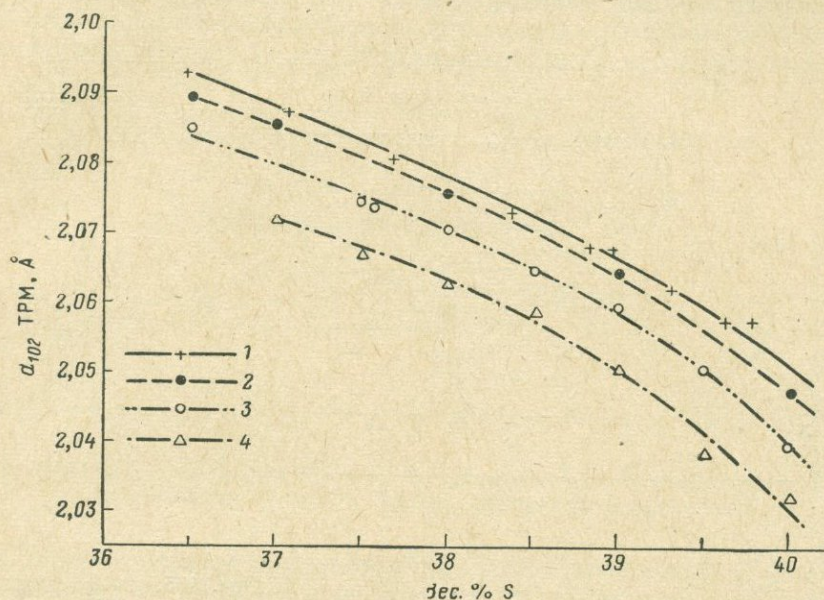


Рис. 163. Значения  $d_{102}$  в образцах ТРМ в зависимости от содержания серы.

1 — содержание Ni в образцах равно нулю (Arnold, 1962; Toulmin, Borton, 1964);  
2 — 2% Ni; 3 — 5% Ni; 4 — 10% Ni (кривые 2—4 по нашим данным)

образцам, которые гомогенны при  $600^{\circ}\text{C}$ . Хотя величина  $d_{102}$  показана для образцов, закаленных при  $600^{\circ}\text{C}$ , определялись значения для многих образцов, закаленных при 400, 300 и  $200^{\circ}\text{C}$ . Оказалось, что величины  $d_{102}$ , по-видимому, не зависят от температуры отжига для тех составов, для которых ТРМ остается гомогенным при более низких температурах. Рис. 164, построенный по данным рис. 163, является частью тройной диаграммы системы Fe—Ni—S.

Границы поля ТРМ со стороны обогащенных и обедненных серой составов очерчены по повторно отожженному при различных температурах в интервале  $200$ — $600^{\circ}\text{C}$  материалу, гомогенизированному при  $600^{\circ}\text{C}$ . Результаты этих экспериментов показаны на рис. 165. Пентландит образуется на обогащенной серой стороне для поля ТРМ, а пирит — на обедненной серой стороне. Ни один из этих минералов не лежит в плоскостях показанных сечений вследствие того, что сечения являются псевдобинарными. В частности, пентландит лежит далеко за обогащенной Ni стороной плоскостей сечений, показанных на рис. 165. Поэтому, выделение

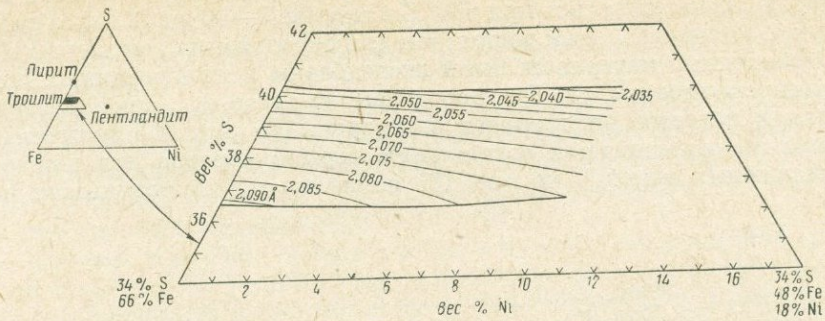


Рис. 164. Изменение  $d_{102}$  в зависимости от состава ТРМ

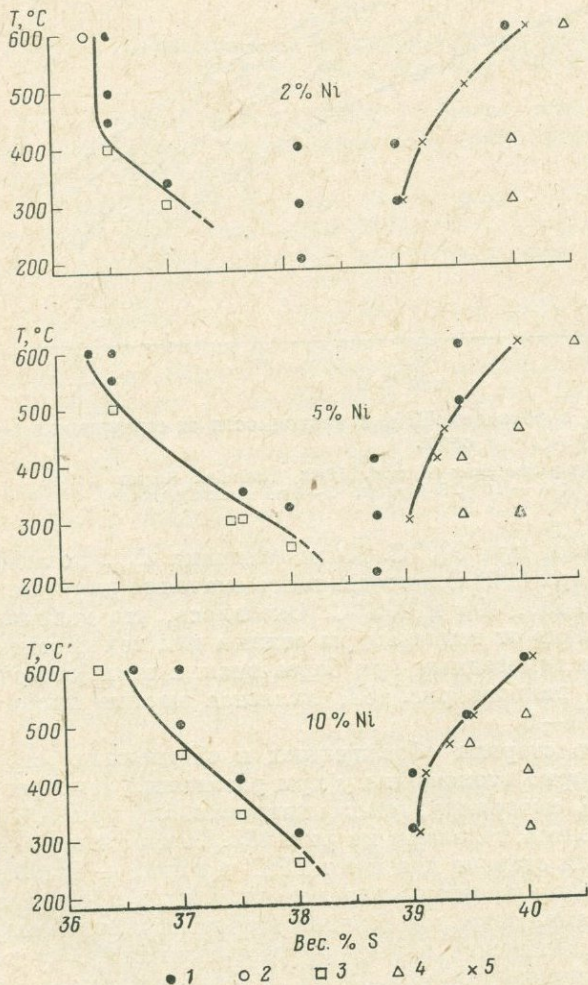


Рис. 165.  $T-x$  сечения через поле ТРМ, иллюстрирующие ограниченность твердых растворов как со стороны составов обогащенных, так и обедненных серой.  
 1 — гомогенный ТРМ; 2 — ТРМ + металлы; 3 — ТРМ + пентландит; 4 — ТРМ + пирит; 5 — положение сольвуса по  $d_{102}$  для ТРМ

пентландита из раствора быстро сдвигает состав остающегося ТРМ к бинарной стороне Fe—S. Следовательно, именно эти сечения непригодны для иллюстрации выпадения пентландита из ТРМ. Они использованы вместе с данными по паре Fe—S, полученными Каллерудом и Йодером (Kullerud and Yoder, 1959) и Арнольдом (Arnold, 1962), для построения диаграммы (рис. 166), на которой наклон сольвусов пентландит — ТРМ иллюстрируется в поле  $T - x$  сериями по 4 изотермы.

Обедненная серой часть кривой растворимости ТРМ определялась как в опытах по растворению, так и по распаду твердого раствора. Это делалось отжигом каждого состава при температуре ниже сольвуса для высаживания некоторого количества пентландита и затем повторным

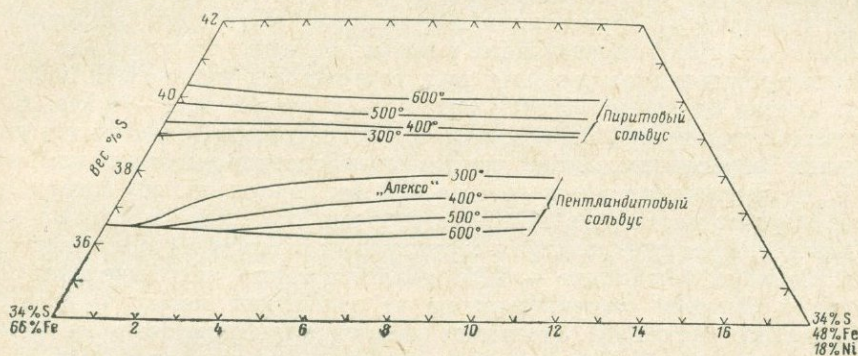


Рис. 166. Часть диаграммы Fe—Ni—S, показывающая границы поля ТРМ, содержащего 10 вес. % Ni, при различных температурах

отжигом этого образца при температуре точно выше сольвуса для обратного поглощения выпавшего пентландита твердым раствором моносольфида (ТРМ).

Эта техника непрактична для составов, обогащенных серой, так как пирит является относительно слабореакционным при низких температурах, так что он сразу выделяется из твердого раствора и очень неохотно поглощается им снова.

Поэтому, обогащенная серой сторона была отстроена по результатам отжига образцов при определенных температурах, при контроле через определенный интервал значений параметра  $d_{102}$  и сохранении этого теплового режима до прекращения изменений. Рис. 164 показывает, что значения  $d_{102}$  для ТРМ сильно зависят от величины отношения Me/S в ТРМ, и, следовательно, сольвус может быть точно определен этим путем.

Имеется одна трудность в таком подходе к нахождению сольвуса пирит — ТРМ, состоящая в том, что содержание никеля в пирите из твердого раствора точно не известно. Неопределенность величины железо-никелевого отношения в пиритах ведет к соответствующей неопределенности в железо-никелевом отношении в первичном ТРМ и, в свою очередь, к неопределенности в положении сольвуса. Связанная с этим неопределенность в положении сольвуса очень невелика по двум причинам: 1) поскольку валовый состав в экспериментах лежит поблизости от поля ТРМ, то только небольшое количество пирита выделяется из большого количества ТРМ и 2) значение  $d_{102}$  для ТРМ изменяется только слегка при изменении

железо-никелевого отношения и заметно при изменении отношения металл — сера. В свете работы Кларка и Каллеруда (Clark and Kullerud, 1963) пирит, выделившийся из ТРМ, содержащего 10% Ni, должен содержать менее чем 5% Ni ниже 600° С. Принимая во внимание геометрию фазовой диаграммы и величины параметра  $d_{102}$  (см. рис. 164), можно вычислить, что ошибка в  $\pm 2,5$  вес. % в содержании Ni в пирите должна привести к ошибке в положении сольвуса максимум  $\pm 0,02$  вес. %.

Эта работа по ТРМ к настоящему времени не закончена. Мы продолжаем изучать отношение системы Fe—Ni—S к составам ТРМ, содержащим более 10 вес. % Ni, и пытаемся установить фазовые равновесия ниже 300° С. Мы также изучаем влияние меди на ТРМ; предварительные результаты показывают, что небольшие количества меди имеют небольшое влияние на температуру образования пентландита. Настоящие эксперименты позволяют получить определенные выводы, особенно относительно бедных медью пирротин-пентландитовых руд, содержащих менее 10% Ni.

1. Состав большинства этих руд (37—40 вес. % S, 2—10 вес. % Ni) попадает внутрь поля ТРМ при 500° С. Следовательно, если бы эти месторождения образовались как равновесные ассоциации при или выше 500° С, то пентландит в них должен был бы первоначально содержаться в виде твердого раствора в ТРМ, и структуры, которые мы видим в полированных шлифах руд, являются структурами распада твердых растворов.

2. Сольвус пентландит — ТРМ является таким, что выделение пентландита в большей степени зависит от отношений металл — сера, чем от содержания Ni в ТРМ. Это может быть проиллюстрировано на примере двух месторождений. Пирротин в пирротин-пентландитовой руде шахты «Алексо», Онтарио, содержит от 38 до 38,2% S; средняя концентрация никеля и меди в сульфидах равна приблизительно 6,5% Ni и 0,5% Cu (Naldrett, 1964). Прямоугольник составов шахты «Алексо» на рис. 166 отвечает среднему составу руд, вычисленному в предположении, что весь никель содержится в пентландите ( $Ni_{0,52}Fe_{0,48}S_8$ ). Можно видеть, что пентландит должен начать выделяться в этой руде между 350 и 400° С. Сульфиды массивных пирротин-пентландит-пиритовых руд на шахте Марбридж также содержат около 6,5% Ni и 0,4—0,5% Cu (Clark, 1965). Пирит присутствует в рудах повсюду и возможно что состав пирротина сохраняется на кривой сольвуса ТРМ — пирит вплоть до довольно низких, но неизвестных температур. Из рис. 166 ясно, что весь никель, находящийся в руде, должен оставаться в твердом растворе до 300° С и выпадение пентландита должно начинаться при некоторой неизвестной, более низкой температуре.

3. Ввиду предостережений Арнольда и Рейхена (Arnold and Reichen, 1962) против применения их рентгеновских данных для определения природных пирротинов, содержащих более 0,6% таких примесей, как Ni, Co, Cu в твердом растворе, стало обычной практикой в литературе показывать, что пирротин из данной толщи содержит ограниченное количество таких примесей, и затем использовать пирротин-пиритовый сольвус в качестве геотермометра.

Фактор, который игнорировался в прошлом, таков, что в то время, как небольшая доля примесей при комнатной температуре может привести к ошибкам при использовании рентгеновских данных, то значительно большая доля примесей, присутствующая при температурах пирит-пирротинового равновесия может сделать сольвус совершенно неприем-

лемым в качестве термометра. В рассматриваемом случае тому причиной Ni. Как показано в этом сообщении, выпадение пентландита в месторождении Марбридж не могло начаться выше 300° С. Анализ пирротина (Clark, 1965) показывают, что основная часть Ni в Марбридже содержится в форме пентландита. Так как пентландит имеет более низкое отношение сера — металл по сравнению с пирротином, то выпадение пентландита увеличивает это отношение в оставшемся пирротине. Следовательно, современный состав пирротина не прямо связан с температурой пирит-пирротинового равновесия и не дает прямой связи с температурой, при которой формируются руды.

Медь также растворима в пирротине, хотя в меньшей степени, чем никель. Аргумент, приводимый для пентландита, также пригоден в случае выпадения халькопирита из пирротина и заставляет с осторожностью использовать пирротин-пиритовый геотермометр, когда рассматриваемые руды содержат халькопирит.

### Парциальное давление серы в паре, сосуществующем с твердыми растворами $Fe_{1-x}S-Ni_{1-x}S$ при 600° С

При оценке химических условий, при которых формировались руды и нарушалось равновесие при охлаждении, очень важным является определение парциального давления серы. В предшествующей части мы высказали точку зрения о том, что многие пирротин-пентландитовые рудные тела образовывались вначале как однородный твердый раствор моносульфида (ТРМ). Знание парциального давления серы в паровой фазе, равновесной с ТРМ при различных температурах, должно позволить оценить парциальное давление серы в рудных толщах этого типа во время их образования и в процессе их охлаждения.

Метод, использованный здесь, состоит в нагревании каждой серии образцов ТРМ с различными соотношениями Fe/Ni и Me/S с двумя безникелевыми пирротинами соответственно подобранных составов в кварцевой ампуле, сконструированной таким образом, чтобы позволить сере, но не никелю или железу, свободно проходить между всеми фазами в ампуле (рис. 167). Таким образом, отношения Me/S (металл — сера) в ТРМ и пирротинах изменяются до сосуществующих при данном давлении, когда сера уже не переносится паром от одной фазы к другой. Давление серы в ампуле затем находится сопоставлением с данными, полученными для пирротинов (Toulmin and Barton, 1964). Метод аналогичен тому, который описан Тулмином и Бартоном и, таким образом, аналогичен методу ампула в ампуле (Beutell and Lorenz, 1916).

Недостатком, присущим данному методу, является то, что даже при завершении экспериментов в кварцевой ампуле не достигается равновесие. Принимается (и, как доказано ниже, для этого имеются хорошие

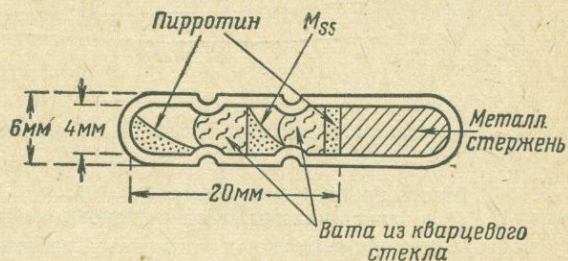


Рис. 167. Реакционная ампула из кварцевого стекла, используемая в экспериментах

основания), что химический потенциал серы выравнивается между всеми фазами в кварцевой ампуле, но в то же время принимается, что не происходит сколько-нибудь заметной диффузии, приводящей к выравниванию химических потенциалов никеля и железа. Основой для такого допущения является то, что железо и никель при температуре эксперимента имеют чрезвычайно низкое давление пара, а сера является доминирующим элементом в паровой фазе реакционных ампул. Это необходимо иметь в виду, если пытаться применить метод, описанный здесь, к системам, содержащим более одного элемента или соединения с заметным давлением пара.

**Примечание.** Тулмин и Бартон представили свои результаты в виде летучестей, а не парциальных давлений серы. Соответственно, в строгом смысле, наши результаты также представлены в терминах летучести. При низких давлениях и высоких температурах нашего исследования ( $10^{-2}$ — $10^{-10}$  атм при  $600^\circ\text{C}$ ) имеет силу допущение о том, что сера ведет себя как идеальный газ и вследствие этого летучесть равна парциальному давлению серы.

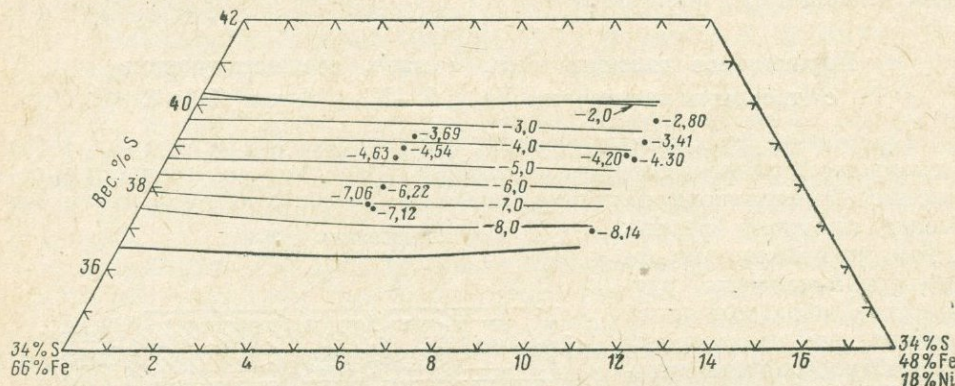


Рис. 168. Часть тройной диаграммы Fe—Ni—S, показывающая вариации летучести серы ( $\lg P_{S_2}$ ) в зависимости от состава ТРМ. Точки и построенные по ним линии основаны на экспериментальных данных этой работы. Для сравнения см. рис. 164

Для того чтобы проверить, что отсутствует сколько-нибудь заметный перенос Ni, в ампулах, аналогичных использованным в экспериментах по определению летучести, были нагреты до  $600^\circ\text{C}$  смеси 60 мг чистого троилита с 60 мг образца ТРМ со средним отношением Me/S и отношением Fe/Ni, равным 1.

Затем троилит анализировался на Ni. После 144 часов нагревания троилита было найдено, что он содержит  $0,023 \pm 0,03\%$  Ni, а после 264 часов —  $0,052 \pm 0,003\%$  Ni. Никель переносится в столь слабой степени, что можно сделать вывод, что в течение 72-часовых опытов по парциальному давлению серы отсутствует сколько-нибудь заметный перенос Ni, который мог бы повлиять на результаты.

На рис. 167 видно, что образец ТРМ помещался в центральное отделение ампулы, а два пирротина — один с более высоким, а другой с более низким, чем в образце ТРМ, отношением Me/S, помещались в крайние отделения ампулы, отделенные от центрального ватой из кварцевого стекла. Ампулы нагревались в горячей части печи при  $600^\circ\text{C}$  в течение 72 часов, после чего они закаливались, и на рентгеновском дифрактометре определялись величины  $d_{102}$  для образцов ТРМ и пирротинов с кремнием в качестве внутреннего стандарта.

В начале каждого эксперимента два безникелевых пирротина помещались вместе с образцом ТРМ, имеющим заметно отличное значение  $d_{102}$ , отражающее различия в их составе. Во всех экспериментах значения  $d_{102}$  отличались после 72 часов нагревания менее чем на  $0,0005 \text{ \AA}$  от начального; в большинстве случаев различие составляло меньше половины этого значения. Пики (102) для обоих пирротинов и образца ТРМ почти всегда очень резкие и характеризуют тем самым внутреннюю однородность образцов. Сближение составов пар пирротинов и резкость всех пиков принимаются за доказательство того, что посредством паров серы, переходящих по ампуле, достигается равновесие.

Состав безникелевых пирротинов определялся по рентгеновским данным Арнольда (Arnold, 1962) и давлениям паров серы в ампулах, полученным из уравнения Тулмина и Бартона (Toulmin and Barton, 1964), связывающего состав пирротина, температуру и летучесть серы. Определения парциального давления серы, описанные здесь, являются, таким образом, неточными в той степени, в которой неточно уравнение, по которому они рассчитаны, плюс экспериментальные ошибки нашей работы. Уравнение Тулмина и Бартона также получено методом, который предполагает выравнивание химических потенциалов менее летучих элементов, как видно из их работы (1964).

В данной работе были использованы составы, лежащие в двух сечениях через поле ТРМ, отвечающих содержанию Ni 5 и 10 вес. %. Во всех экспериментах образцы ТРМ либо приобретали, либо отдавали некоторое количество серы пирротину, так что окончательный состав ТРМ определялся из величины  $d_{102}$  с помощью кривой на рис. 164, путем проектирования начального состава образцов ТРМ вдоль линий постоянного отношения Fe : Ni. Полученные результаты показаны рис. 168.

### Взаимоотношения пирит — пентландит

В железо-никелевых сульфидных месторождениях, связанных с основными и ультраосновными породами, ассоциация пирит + пентландит является одним из наиболее часто наблюдаемых парагенезисов. Образование этой минеральной пары объясняют как прямой кристаллизацией из сульфидного расплава, так и осаждением из гидротермальных растворов, а также выпадением из первоначально гомогенной пирротиновой фазы. Каллеруд (см. вып. 62) определил что пирит-пентландитовая ассоциация является запрещенной между  $610^\circ \text{ C}$  (выше стабильности пентландита) и  $450^\circ \text{ C}$ , где присутствует ТРМ состава  $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_{1-x}\text{S}$ . В течение прошедшего года были проведены дополнительные исследования для определения равновесных соотношений пары пирит — пентландит.

В экспериментах в кварцевых ампулах с использованием в качестве исходных материалов пирита и пентландита гомогенизация ТРМ осуществлялась при  $400$  и при  $350^\circ \text{ C}$ . При  $300^\circ \text{ C}$  полная гомогенизация не достигалась, однако, наблюдалось, что реакция сдвигается в сторону образования ТРМ. При  $250$  и  $200^\circ \text{ C}$  реакция между пиритом и пентландитом, взятых в качестве исходного материала, не наблюдается в течение 5 месяцев.

С другой стороны, эксперименты, проведенные с первоначально гомогенным ТРМ (полученном при  $600^\circ \text{ C}$ ), не показали распада на пирит

и пентландит при выдерживании ТРМ при 400, 350 и 250° С в течение 5 месяцев.

Хотя исследования пары пирит — пентландит продолжаются, уже теперь имеется возможность определить максимальную температуру равновесия этих минералов в присутствии пара, равную менее чем 300° С. Такая низкая температура ограничивает возможные способы образования этой минеральной пары. В частности, исключается возможность образования путем кристаллизации из сульфидного расплава.

### Состав пентландита

Пентландит, главный источник никеля, был объектом нескольких исследований. Широкие вариации отношения Fe/Ni при постоянстве отношения Me/S, равного 9/8, установлены как для природных (Knop, Ibrahim and Sutarno, 1965), так и для синтетических (Lundqvist, 1947) пентландитов. Каллеруд (Kullerud, 1963) сообщил о синтезе гомогенного пентландита состава  $Fe_{4,5}Ni_{4,5}S_8$ . Кноп и другие (Knop et al.) отмечали, однако, «присутствие слабых пирротиновых линий» при рентгеноскопии синтетических образцов  $(Fe, Ni)_9S_8$ . Чтобы решить вопрос о составе пентландита, была проведена серия экспериментов.

Синтез однородного пентландита стехиометрического состава  $Fe_{4,5}Ni_{4,5}S_8$  был безуспешен. В каждом опыте образовывалось несколько процентов пирротинового твердого раствора. Окраска пирротина и положение пика (102) на рентгенограмме указывает на состав, близкий к троилитовому ( $FeS$ ). Имеющиеся экспериментальные данные относятся к составу при 600° С, в котором имеется дефицит серы по сравнению с величиной 9/8 для отношения Me/S при отношении Fe/Ni, равном 1, что соответствует составу  $Fe_{4,5}Ni_{4,5}S_{7,8 \pm 0,1}$ . Вариации отношения Me/S при изменении отношения Fe/Ni точно еще не известны. Это не изменяет данных по стабильности пентландита (Kullerud, 1963), но означает, что эта фаза содержит несколько больший дефицит серы, чем ранее было определено.

### Система Cu—Fe—Ni—S

Сульфидные фазовые ассоциации в четверной системе Cu—Fe—Ni—S имеют большое значение, потому что они являются характерными минеральными ассоциациями железо-никелевых сульфидных месторождений, связанных с мафическими и ультрамафическими породами. Образование таких месторождений (например Седбери, Канада; Инсипва, Южная Африка; Норильск, СССР) приписывают магматической сегрегации или инъекции руд (Lindgren, 1933; Schneiderhöhn, 1958; Ramdohr, 1960).

Типичная минералогия таких руд в порядке убывания содержания минералов, такова: пирротин, пентландит, халькопирит, пирит и кубанит. Экспериментальное изучение этой системы — прямое продолжение и следующая логический шаг в согласованных исследованиях, начатых с бинарных систем Cu—S, Fe—S, Ni—S и продолженных тройными системами Fe—Ni—S, Cu—Fe—S, Cu—Ni—S. Эксперименты проводились в кварцевых и золотых ампулах с использованием дифференциального термического анализа (ДТА).

Фазовые взаимоотношения в системе Cu—Fe—Ni—S исследовались при температурах от 650 до 550° С. Значительные данные были накоплены

также в отношении жидкостных и фазовых взаимоотношений вплоть до 300° С в части системы, особенно важной для геологии.

Встреченные в этой системе фазы показаны на рис. 169; химические составы фаз и сокращения, использованные в последующем обсуждении, перечислены в подписи к рис. 169. Фазовые взаимоотношения в системе, определенные экспериментально при 650° С, приведены на рис. 170. Некоторые фазы, например,  $cp$  —  $CuFeS_{2-x}$ ,  $bn$  —  $Cu_5FeS_4$ , Fe-Ni моносульфидный твердый раствор —  $(Fe, Ni)_{1-8}S$ , двойных и тройных систем образуют ощутимые твердые растворы внутри четверной системы. Ради четкости изображения в четверной системе, области распространения этих твердых растворов на рис. 170 опущены. Система Cu-Fe-Ni-S для температуры 650° С была «разорвана», чтобы нагляднее показать фазовые взаимоотношения. Составные части этой фигуры, таким образом, состоят из:

1) четырехфазовых тетраэдров (напр. рис. 170,  $a$  —  $bn_{ss} + cp_{ss} + vs_{ss} + S_{Liq}$ ),  
 2) клиноподобных фигур, содержащих неограниченное число трехфазовых плоскостей, в которых составы одной или нескольких краевых точек ложатся в поля твердых растворов (напр., рис. 170,  $a$  —  $dg-bn_{ss} + vs_{ss} + S_{Liq}$ );  
 3) неправильных полиэдров состоящих из неограниченного числа линий, соединяющих составы двух твердых растворов (напр., рис. 170,  $f$  —  $cp_{ss} + M_{ss}$ ).

При 650° С конноды в обогащенных серой частях системы протягиваются от  $vs_{ss}$  к  $dg-bn_{ss}$  и к  $py_{ss}$ . В центральной части системы наблюдаются узкие клиноподобные объемы, в которых  $bn_{ss}$  и  $cp_{ss}$  сосуществуют с различными составами ТРМ ( $M_{ss}$ ).

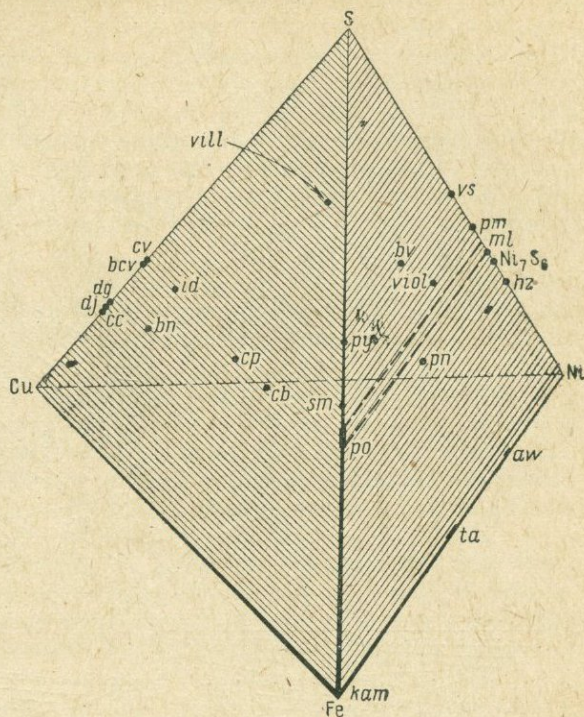


Рис. 169. Фазы системы Cu-Fe-Ni-S.

$py$  — пирит ( $FeS_2$ );  $po$  — пирротины различного типа ( $Fe_{1-x}S$ );  $sm, gr$  — смитит и грегит ( $Fe_3S_4$ );  $dj$  — джурлеит ( $Cu_{1.08}S$ ),  $dg$  — дигенит ( $Cu_9S_5$ );  $bcv$  — «остающийся голубым» ковеллин ( $CuS_{1-x}$ );  $cv$  — ковеллин ( $CuS$ );  $hs$  — хизелудит ( $Ni_3S_2, Ni_3S_3$ );  $ml$  — миллерит ( $NiS$ );  $pm$  — полидимит ( $Ni_3S_4$ );  $vs$  — вазсит ( $NiS_2$ );  $pn$  — пентландит ( $(Fe, Ni)_9S_8$ );  $bv$  — бравоит ( $(Fe, Ni)_2S_3$ );  $viol$  — виоларит ( $FeNi_2S_4$ );  $cp$  — халькопирит ( $CuFeS_{2-x}$ );  $cb$  — кубанит ( $Cu_2Fe_2S_4$ );  $bn$  — борнит ( $Cu_5FeS_4$ );  $X-bn$  — X-борнит ( $Cu_xFe_{4+x}S_4$ );  $id$  — идант ( $Cu_{5.8}Fe_{0.8}S_6$ );  $vill$  — виллиманинит ( $(Cu, Ni)_2S_2$ );  $Cu$  — медь;  $Fe$  — железо (камасит);  $Ni$  — никель;  $S$  — сера,  $ta$  — таенит ( $FeNi$ ),  $aw$  — аварунит ( $FeNi_2$ ). Кроме того, обсужаются марказит ( $\approx FeS_2$ ); Маккинавит ( $\approx FeS$ ); халькопиритин ( $\sim CuFe_2S_3$ ) и валлерит ( $\sim CuFeS_2$ ), однако точное положение этих фаз в системе Cu-Fe-Ni-S неизвестно. Пределы состава Fe-Ni твердого раствора моносulfида ( $M_{ss}$ ) ( $(Fe, Ni)_{1-x}S$ ) показаны при 600° С пунктиром на Fe-Ni-S стороне тетраэдра

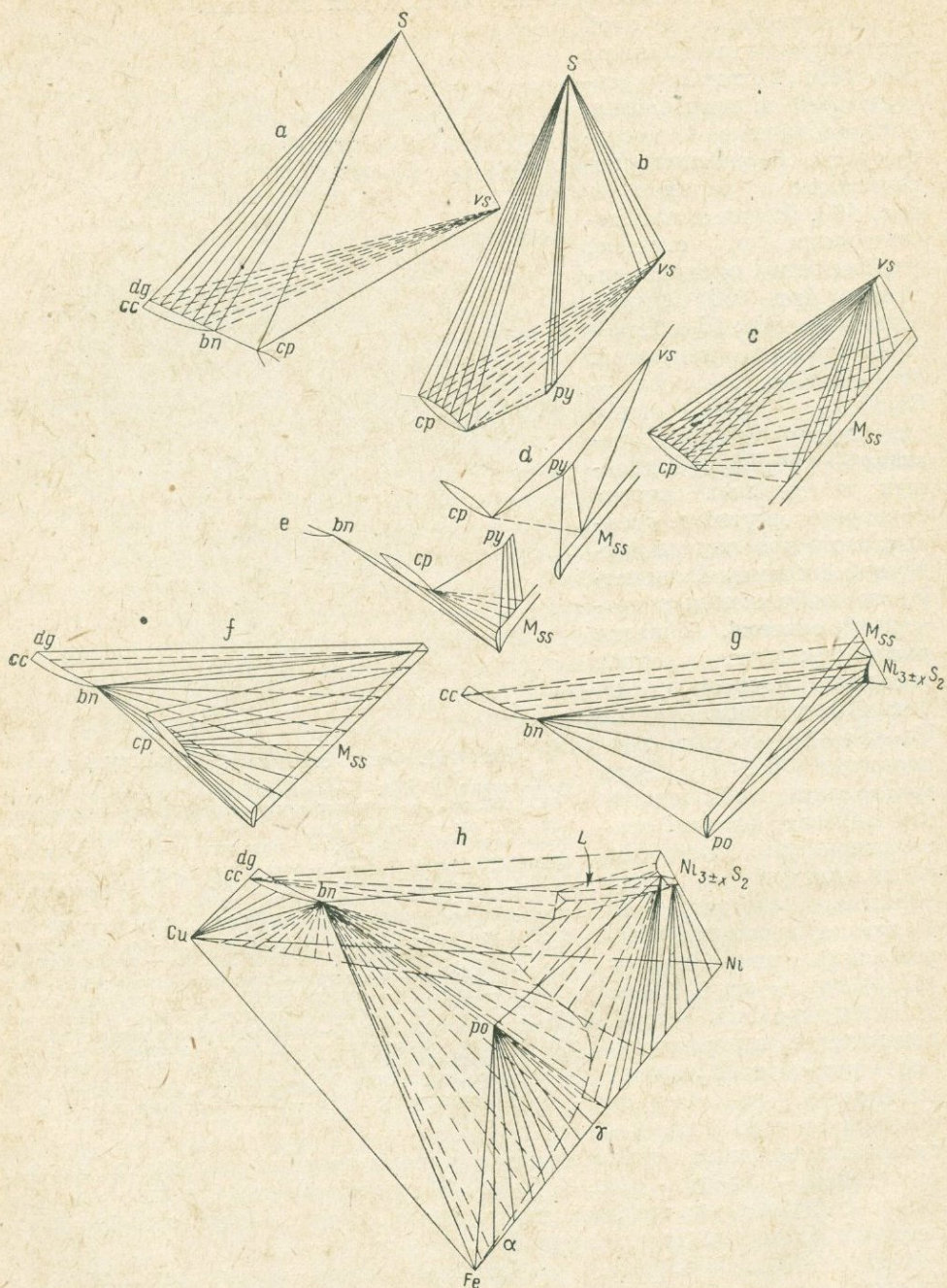


Рис. 170. «Разорванная» диаграмма упрощенных фазовых отношений в системе Cu—Fe—Ni—S при 650° С. Четверные твердые растворы и конноды на основании Cu—Fe—Ni для удобства чтения диаграммы опущены. Все ассоциации, представленные в каждом полиэдре, устойчивы с паровой фазой.

В части системы, дефицитной по сере, фазовые отношения менее хорошо известны из-за медленности реакций. Плоскость Cu—Fe—Ni была исследована Брэдли, Кохом и Гольдшмидтом (Bradley, Cox and Godschmidt, 1941), которые указывают на существование большой области, в которой стабильны два интерметаллических соединения — сплавы с гранецентрированной кубической структурой (fcc): один, обогащенный CuNi, другой — FeNi ( $\gamma$ -FeNi), и узкой зоны вблизи линии Cu—Fe, в которой почти чистая медь сосуществует с  $\alpha$ -FeNi (рис. 170, *h*). Эксперименты в части системы, обедненной серой, показывают, что  $bn_{ss}$  может стабильно сосуществовать со всеми стабильными парами фаз fcc, с образованием трехфазной ассоциации CuNi +  $\gamma$ -FeNi +  $\alpha$ -FeNi и ассоциации Cu +  $\alpha$ -FeNi.

В богатой никелем части системы Cu—Ni—S (см. рис. 170, *h*) существует поле жидкости, обогащенное металлом (см. вып. 62), которое при 650° С протягивается от линии Ni—S в сторону плоскости Fe—Ni—S до содержания Fe 4%.

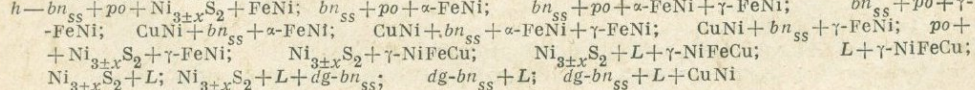
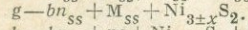
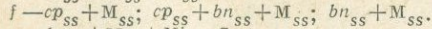
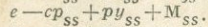
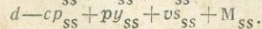
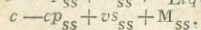
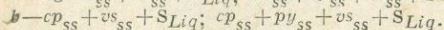
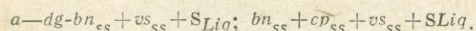
Конноды, соединяющие эту жидкость и плоскость Cu—Fe—Ni, существуют максимум до содержаний  $\sim 30$  вес. % Cu.  $Ni_{3\pm x}S_2$  сосуществует с Fe—Ni сплавами, содержащими приблизительно 40 вес. % Fe. Таким образом, существует большой объем в части системы, обогащенной металлами, в котором стабильные фазовые ассоциации включают  $bn_{ss}$ , троилит,  $Ni_{3\pm x}S_2$  и Fe—Ni сплав (45% Ni и около 5 вес. Cu).

Уменьшение температуры до 600° С приводит к некоторым заметным изменениям в фазовых отношениях. Ниже 635° С (см. вып. 62) обогащенная металлом жидкость исчезает в плоскости Fe—Ni—S четверной системы, хотя и остается на плоскости Cu—Ni—S с небольшим расширением по направлению к вершине Fe.

При 610° С появляется  $pn$  на плоскости Fe—Ni—S по реакции между  $Ni_{3\pm x}S_2$  и  $po$  (Kullerud, 1963). Исчезновение коннод между  $Ni_{3\pm x}S_2$  и  $po$ , содержащим Cu, ведет к возникновению коннод  $pn - bn_{ss}$  при 600° С. Смена триангуляции ведет к созданию трех новых ассоциаций:  $pn + bn_{ss} + M_{ss}$ ,  $pn + bn_{ss} + Ni_{3\pm x}S_2 + M_{ss}$ ,  $pn - bn_{ss} + Ni_{3\pm x}S_2 + po$ .

Халькопиритовый твердый раствор распадается на две кубические фазы (обозначенные как  $cp$  и  $cb$ ) приблизительно при 590° С (Yund and Kullerud, 1966). Образование отдельной фазы —  $cb$  с коннодами, протягивающимися к  $py$ , мешает сосуществованию  $cp$  и чистожелезистого шпротина; халькопиритовая фаза, однако, продолжает сосуществовать с ТРМ, содержащим более 5—10 вес. % Ni.

Около 575° С происходят две важные реакции: 1) коннода  $Ni_{3\pm x}S_2 -$  троилит, стабильная выше этой температуры, исчезает с образованием



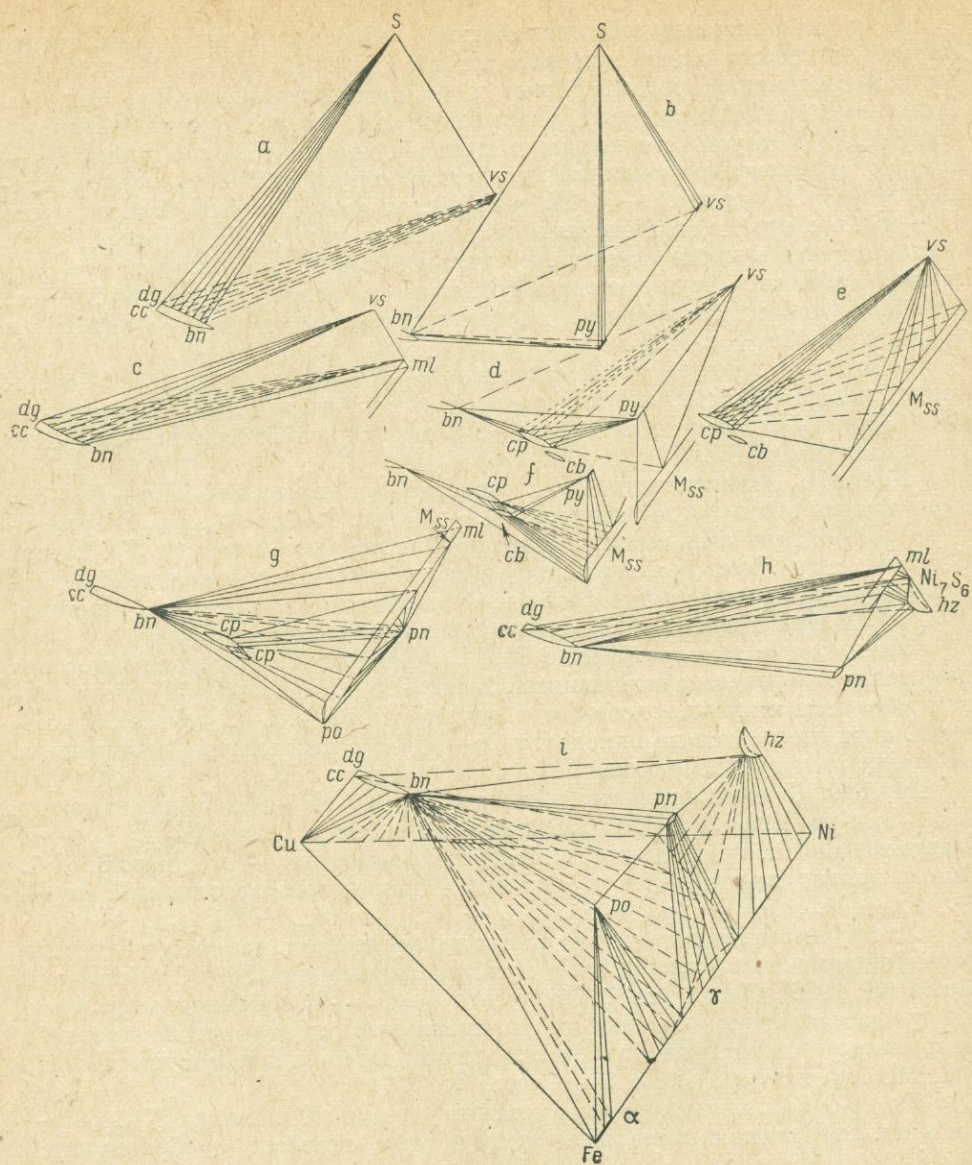


Рис. 171. «Разорванная» диаграмма упрощенных фазовых отношений в системе Cu—Fe—Ni—S при 550° С. Четверные твердые растворы и конноды на основании Cu—Fe—Ni для простоты чтения диаграммы ошунены. Все ассоциации, представленные на каждом полиэдре, сосуществуют с паровой фазой.

- $a - dg - bn_{ss} + S_{Liq} + vs_{ss}$ .  
 $b - bn_{ss} + py_{ss} + vs_{ss} + S_{Liq}$ .  
 $c - dg - bn_{ss} + vs_{ss} + ml$ .  
 $d - bn_{ss} + py_{ss} + vs_{ss} + cp_{ss}; cp_{ss} + py_{ss} + vs_{ss} + M_{ss}$ .  
 $e - cp_{ss} + vs_{ss} + M_{ss}$ .  
 $f - cp_{ss} + cb_{ss} + py_{ss} + M_{ss}; cp_{ss} + py_{ss} + M_{ss}; cb_{ss} + py_{ss} + M_{ss}$ .  
 $g - bn_{ss} + pn + M_{ss}; cp_{ss} + bn_{ss} + M_{ss}; bn_{ss} + cp_{ss} + M_{ss} + pn; bn_{ss} + cp_{ss} + cb_{ss} + M_{ss}; bn_{ss} +$   
 $+ cb_{ss} + M_{ss}$ .

конноды между  $pn$  и Fe-Ni сплавом с ~50% Ni (см. вып. 62); 2) «клин»  $bn_{ss} - M_{ss}$  начинает вырождаться, допуская, таким образом, сосуществование  $pn$  и  $cp$ .

При температуре  $572 \pm 5^\circ \text{C}$  оставшаяся обогащенная металлом жидкость оттекает из внутреннего объема четверной системы через тройную эвтектику в плоскости Cu-Ni-S и кристаллизуется в виде ассоциации  $\text{Cu}_2\text{S} + \text{CuNi} + \text{Ni}_{3\pm x}\text{S}_2$ . Состав эвтектики: ~12% Cu, 67% Ni и 21% S (см. вып. 62). Фаза  $\alpha\text{-Ni}_7\text{S}_6$  появляется при  $573^\circ \text{C}$  (Kullerud and Yund, 1962), но она существует в относительно узкой области составов, протягиваясь максимум до содержания 5% Fe в сторону ребра Fe-S от плоскости Cu-Ni-S. Трехфазовая плоскость  $bn\text{-}cc_{ss} + \text{Ni-M}_{ss} + \text{Ni}_{3\pm x}\text{S}_2$  препятствует образованию коннод между фазой  $\text{Ni}_7\text{S}_6$  и фазами с заметным содержанием железа, такими как  $pn$  и  $cp$ .

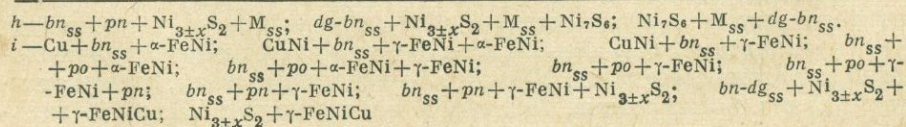
Около  $574^\circ \text{C}$  в обогащенной серой части системы такая ассоциация, как  $cp_{ss} - S_{Liq}$  в системе Cu-Fe-S, становится нестабильной и замещается ассоциацией  $py + bn_{ss}$ . Это приводит к образованию четверных ассоциаций, состоящих из  $cp_{ss} + bn_{ss} + vs_{ss} + py_{ss}$  и  $bn_{ss} + py_{ss} + vs_{ss} + S_{Liq}$ .

При  $556^\circ \text{C}$  наблюдается инверсия фазы стехиометрического состава  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  из высокотемпературной тетрагональной (?) модификации в низкотемпературную гексагональную форму —  $hs$  (Kullerud and Yund, 1962). Высокотемпературная модификация образует твердые растворы как со стороны составов, обогащенных Ni, так и со стороны, обогащенных S, а также внутри четверной системы. В чистой системе Ni-S высокотемпературная форма стабилизируется до  $533^\circ \text{C}$  в виде Ni, а до  $524^\circ \text{C}$  — в виде  $\text{Ni}_7\text{S}_6$  (Kullerud and Yund, 1962). В присутствии  $pn$  в системе Fe-Ni-S высокотемпературная форма стабильна до  $550^\circ \text{C}$ , а внутри четверной системы эта высокотемпературная модификация остается стабильной до температуры немного ниже  $500^\circ \text{C}$ .

Стабильные фазовые ассоциации внутри системы Cu-Fe-Ni-S при  $550^\circ \text{C}$  показаны схематически на рис. 171. Поля четверных твердых растворов опущены для наглядности изображения. Фазовые ассоциации от  $650$  до  $550^\circ \text{C}$  неполностью аналогичны минеральным ассоциациям, наблюдаемым в магматических Ni-Cu рудах. В особенности неизвестны природные аналоги твердых растворов.

Анализы природных пирротинов из этого типа руд редки, но в литературе сообщается, что максимум содержания никеля в них 1—2%. Также существенно широкое развитие коннод  $bn - M_{ss}$  в геологически важной части системы в температурном интервале от  $650$  до  $550^\circ \text{C}$ . Находки борнита в магматических Ni-Cu рудах известны, но чрезвычайно редки.

Отсутствие моносulfидных твердых растворов и борнита в Ni-Cu рудах и вместе с тем обычное появление моноклинного пирротина, устойчивого только ниже  $310^\circ \text{C}$  (Yund and Kullerud, 1966),  $-308^\circ \pm 5^\circ \text{C}$  (Clark, 1966), и пирит-пентландитовой ассоциации (максимум устойчивости ниже  $300^\circ \text{C}$ , как показано в этой работе) определяют низкотемпературное происхождение многих наблюдаемых природных ассоциаций.



Эта низкотемпературность ассоциаций означает, что высокотемпературные магматические сульфидные ассоциации подвергались субсолидусным реакциям и приходили к новому равновесию при остывании, или эти ассоциации отлагались сразу при низких температурах и, таким образом, не могут быть классифицированы как магматические.

Во многих Ni-Cu рудах пентландит рассматривается как закристаллизовавшийся, по крайней мере, частично прямо из сульфидного расплава. Каллеруд (Kullerud, 1963) показал, что в чистой системе Fe—Ni—S пентландит разлагается перитектически на ТРМ ( $M_{ss}$ ) и  $Ni_{3\pm x}S_2$ , а не может образовываться прямо из расплава. Исследования фазовых взаимоотношений в системе Cu—Fe—Ni—S показывают, что присутствие меди не увеличивает температурную устойчивость пентландита. Настоящее исследование показывает также, что даже в четверной системе пентландит не может кристаллизоваться из сульфидного расплава.

Поскольку большинство магматических Ni-Cu руд содержит значительные количества магнетита, то при применении данных по синтетической системе Cu—Fe—Ni—S к природным рудным системам необходимо определять влияние магнетита на сульфидные ассоциации.

Как показано выше, несколько фаз в этой системе имеют значительные пределы бинарных, тройных и четверных твердых растворов. Эти твердые растворы играют важную роль в образовании Ni-Cu минеральных ассоциаций. Как показано в этом сообщении, Fe-Ni твердый раствор моносульфида при температурах выше 400° C содержит большую часть или весь никель во многих месторождениях с низким содержанием меди. Предел содержания медных твердых растворов в ТРМ еще точно не известен, однако уже очевидно, что при температурах от 550 до 650° C медь будет растворяться в количествах, достаточных для того, чтобы объяснить большую часть, если не весь халькопирит, наблюдаемый в Ni-Cu рудах.

### Образование фаз в процессе остывания медно-никелевых руд, обогащенных пирротинном

Типичные медно-никелевые руды, обычно считающиеся магматическими, содержат пирротин (часто моноклинный), пентландит, халькопирит и пирит (в порядке убывания их количества). Пирит обычно составляет только небольшую часть руд и часто считается вторичным. Средний состав сульфидных руд этого типа — 1,5% Cu, 4,5% Ni, 55—56% Fe и 38—39% S. Типичным примером руд, приближающихся к этому составу, являются массивные руды лежачего бока месторождения Страткона в Седбери. Обычным окислом в подобных рудах является магнетит и он может составлять до 15 вес. %.

Было предпринято несколько экспериментов с составом, сходным с выявленным в типичных сульфидных рудах, для того чтобы наблюдать устойчивые фазы, появляющиеся при температурах, постепенно уменьшающихся от ликвидуса до 300° C. Приготовление представительных рудных составов было выполнено с учетом того, что: 1) вся медь присутствует в виде халькопирита состава  $CuFeS_2$ ; 2) весь никель присутствует в виде пентландита состава  $(Fe, Ni)_9S_8$ ; и 3) весь остальной сульфид — моноклинный пирротин состава  $Fe_{0,877}S$ . Это приводит к составу, соответствующему 82,5 вес. % пирротина, 13,2 вес. % пентландита и 4,3 вес. % халь-

копирита, что эквивалентно 1,50 вес. % Cu, 4,50 вес. % Ni, 55,47 вес. % Fe и 38,53 вес. % S.

Основная часть образца этого состава была приготовлена из элементов нагреванием при  $600^{\circ}\text{C}$  в кварцевой ампуле, затем истиранием под бензином и повторным нагреванием до  $600^{\circ}\text{C}$  в течение более 10 дней. К концу этого времени образцы охлаждались ледяной водой. Конечным продуктом была гомогенная пирротиновая фаза с величиной параметра  $d_{102} = 2,065 \pm 0,001 \text{ \AA}$ . Дифференциальный термический анализ показывает, что интервал плавления ее лежит между  $1105$  и  $1149^{\circ}\text{C}$ .

Эксперименты в кварцевых ампулах, проведенные в температурном интервале от  $700$  до  $200^{\circ}\text{C}$ , показывают, что первое появление какой-нибудь дополнительной фазы происходит лишь при температуре  $450^{\circ}\text{C}$ , при которой из пирротина начинает выделяться халькопирит. Таким образом, между  $1105$  и  $450^{\circ}\text{C}$  в пределах четверной системы Cu—Fe—Ni—S эта рудная смесь существует лишь в виде моносульфидного твердого раствора (ТРМ). Опыты по прокаливанию при  $300$  и  $200^{\circ}\text{C}$  в течение 4 месяцев не дают никакой другой фазы, кроме халькопирита и ТРМ. Эти результаты согласуются с наблюдениями, сделанными на чистом Fe—Ni ТРМ и на пирит-пентландитовой ассоциации, описанной в этом сообщении.

Чтобы оценить влияние магнетита на образование сульфидной фазы, была проведена серия опытов со смесью из 85 вес. частей моносульфидного твердого раствора (с вышеописанным составом) и 15 вес. частей магнетита, полученного из Долины Десяти тысяч дымов (Аляска). Последний был собран и проанализирован Цейсом (Zies, 1924, a); экспериментами в кварцевых ампулах минимальная температура плавления сульфидно-магнетитовой смеси была определена в  $1019 \pm 5^{\circ}\text{C}$ .

В каждом эксперименте с сульфидами и магнетитом, проведенном при  $1000^{\circ}\text{C}$ , остывший пирротиновый твердый раствор имел значение параметра  $d_{102}$  от  $2,068$  до  $2,070 \text{ \AA}$ , показывая тем самым уменьшение содержания серы приблизительно на 0,3 вес. %, возможно из-за реакции с магнетитом. Реакции сульфуризации с участием магнетита описаны в этой работе.

Опыты по прокаливанию сульфидно-магнетитовой ассоциации в температурном интервале от  $700$  до  $200^{\circ}\text{C}$  показали, что присутствие магнетита не влияет на выпадение халькопирита из пирротинового твердого раствора.

Результаты этих экспериментов, будучи отнесенными к рудам лежащего бока месторождения Страткона, показывают, что если бы руды внедрились в виде гомогенной сульфидно-окисной магмы и кристаллизовались в условиях равновесия руд, то они состояли бы из смеси пирротинового твердого раствора с магнетитом до тех пор, пока не охладились бы до  $500^{\circ}\text{C}$ . Около  $450^{\circ}\text{C}$  из пирротина начал бы выделяться халькопирит. Образование пирита и пентландита путем распада Ni-содержащего пирротина происходило бы только после того, как рудная масса охладилась бы ниже  $300^{\circ}\text{C}$ . Нужно подчеркнуть, что это объяснение парагенезиса применимо только для образования в равновесных условиях, доказательств чего в рудном теле нет. В действительности, как отмечено в этой работе, пострудная история месторождения, возможно, была очень сложной и не соответствовала постоянным условиям равновесия в течение остывания. Также заметим, что влияние других компонентов, важнейшим из которых является вода, не рассматривалось.



Изучение фазовых взаимоотношений в системе  $\text{Bi—Mo—S}$  было принято для выяснения условий образования оловянных, вольфрамовых и молибденовых типов руд. Из-за малых скоростей реакций при низких температурах первоначальные эксперименты проводились при  $1200^\circ\text{C}$ . При этой температуре фазы  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  и  $\text{MoS}_2$  образуются легко. Конноды соединяют  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  и жидкий  $\text{Bi}$ . Поле жидкости  $\text{Bi—S}$  простирается при этой температуре от чистого  $\text{Bi}$  до соединений, содержащих до 67 ат. %  $\text{S}$ . Это поле жидкости соединяется коннодами с  $\text{MoS}_2$ . С понижением температуры, при  $760^\circ\text{C}$ , кристаллизуется висмутин, и появляются конноды между этой фазой и молибденитом. Фазовые взаимоотношения при  $750^\circ\text{C}$ , т. е. на  $10^\circ\text{C}$  ниже той температуры, при которой появляется висмутин, показаны на рис. 172. Поле жидкости  $\text{Bi—S}$  сжимается с понижением температуры. При  $610^\circ\text{C}$   $\text{Mo}_2\text{S}_3$  становится неустойчивым и ниже этой температуры сосуществуют  $\text{MoS}_2$  и металлический  $\text{Mo}$ . Фазовые взаимоотношения немного ниже  $610^\circ\text{C}$  показаны на рис. 173. При еще более низкой температуре ( $271^\circ\text{C}$ ) кристаллизуется чистый висмут.

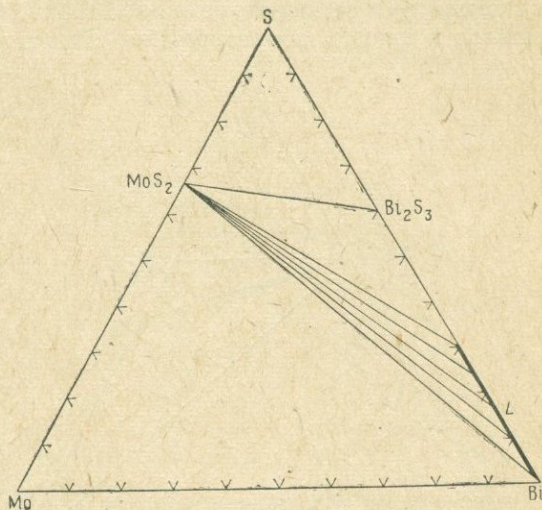


Рис. 173. Фазовые отношения в системе  $\text{Bi—Mo—S}$  при  $600^\circ\text{C}$ .

Растворимость молибденита в жидкости ( $L$ ) значительно ниже 1%.

Вблизи точки чистого висмута на линии  $\text{Bi—S}$  при  $267^\circ\text{C}$  существует эвтектика.

Опыты, в которых небольшие количества  $\text{MoS}_2$  добавлялись к смеси  $\text{Bi—S}$ , вблизи бинарной эвтектики не показывают следов плавления ниже  $267^\circ\text{C}$ , т. е. тройная эвтектика не существует.

Третья молибденовая сульфидная фаза—фаза состава  $\text{MoS}_3$  стабильна при температурах ниже  $300^\circ\text{C}$  (Wildervanck and Jellinek, 1964). Эксперименты по синтезу этой фазы при 300 и  $200^\circ\text{C}$  со смесью  $\text{MoS}_2$  и  $\text{S}$  потерпели неудачу.

Растворимость  $\text{MoS}_2$  и  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  в жидком висмуте была исследована в интервале температур от  $400$  до  $1200^\circ\text{C}$ . Даже при  $1200^\circ\text{C}$  растворимость, однако, значительно меньше, чем 1 вес. %. Аналогично этому, растворимость  $\text{MoS}_2$  в висмутине меньше 1 вес. % при  $700^\circ\text{C}$ , а растворимость  $\text{MoS}_2$  в жидком  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  меньше 1 вес. % при  $920^\circ\text{C}$ . Растворимость  $\text{Bi}$  и  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  в  $\text{MoS}_2$  точно так же не превышает 1 вес. % при  $700^\circ\text{C}$ . Результаты химического и спектрального анализов индивидуальных фаз  $\text{Bi}$ ,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  и  $\text{MoS}_2$  находятся в соответствии с низкой растворимостью, наблюдаемой в опытах с кварцевыми ампулами. Гмелин (Gmelin, 1955, 1964) нашел, что максимум содержания висмута в молибдените около 0,24 вес. %. Содержание молибдена в природных  $\text{Bi}$  и  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  около  $2 \cdot 10^{-5}$  вес. % (Noddack and Noddack, 1931).

## Система Fe—Mo—S

Молибденит ( $\text{MoS}_2$ ), важнейший источник молибдена из руд, почти всегда сосуществует с пиритом ( $\text{FeS}_2$ ) и меньше с другими сульфидами, такими как пирротин ( $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ ) и халькопирит ( $\text{CuFeS}_{2-x}$ ). Пирит стабилен до температуры  $743^\circ\text{C}$ , при которой он плавится инконгруэнтно, разлагаясь на пирротин и жидкость, состоящую в основном из серы (Kullerud and Yoder, 1959). Как известно из различных источников, молибденит плавится при температуре около  $1300^\circ\text{C}$ . Опыты по нагреванию, проводившиеся в нашей лаборатории на синтетическом  $\text{MoS}_2$  в кварцевых ампулах, не показали никаких следов плавления.

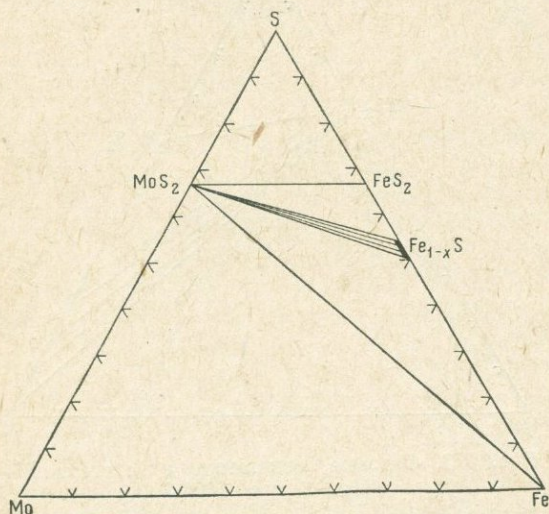


Рис. 174. Фазовые отношения в системе Fe—Mo—S при  $600^\circ\text{C}$ .

Соединение состава  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  неустойчиво при этой температуре. Молибденит, пирит и пирротин — стабильные минералы ассоциаций. Фазовые отношения для пары  $\text{MoS}_2$  — Fe со стороны Mo детально не исследовались.

пользованием  $\text{SiO}_2$  в качестве внутреннего стандарта дали  $c = 12,294\text{\AA}$ , что совпадает со значением  $c = 12,295\text{\AA}$  (Swanson, Gilfrich and Ugrinic, 1955) для чистого  $\text{MoS}_2$ . Эти результаты показывают, что очень небольшое, если вообще какое-нибудь, количество  $\text{MoS}_2$  растворяется в  $\text{FeS}_2$  при  $724^\circ\text{C}$ , и что очень небольшое, если вообще какое-нибудь, количество  $\text{FeS}_2$  растворяется в  $\text{MoS}_2$  при той же температуре.

Недавно Скворцова и др. (1964) сообщили о находке в четырех месторождениях СССР минерала фемолита, имеющего формулу  $\text{Mo}_5\text{FeS}_{11}$ . Эксперименты в кварцевых ампулах при 600, 650, 700 и  $750^\circ\text{C}$  при содержании  $\text{MoS}_2$  и  $\text{FeS}_2$  в мольном отношении 5 : 1 в соответствии с составом фемолита не дали никаких признаков реакции с образованием этого соединения. Проводился также дифференциальный термический анализ в кварцевых ампулах по методу, описанному Каллерудом (Kullerud, Year Book, 58), и не получено никаких термических эффектов между комнатной температурой и  $1130^\circ\text{C}$ , где начинается плавление.

Каллеруд и Бусек (Kullerud and Busek, Year Book, 61) в своем исследовании по определению пределов твердых растворов пирита в молибдените и молибденита в пирите нагревали эти фазы друг с другом в течение 11 дней. Последующие измерения параметра  $d_{311}$  для пирита с Si в качестве внутреннего стандарта дали  $a_0 = 5,418 \pm 0,002\text{\AA}$ , что согласуется с величиной, данной Свэнсоном, Гилфрихом и Угриником (Swanson, Gilfrich and Ugrinic, 1955) и Каллерудом и Йодером (Kullerud and Yoder, 1959) для чистого  $\text{FeS}_2$ . Измерения параметра  $d_{006}$  гексагонального молибденита после нагревания его с  $\text{FeS}_2$  с использованием  $\text{SiO}_2$  в качестве внутреннего стандарта дали  $c = 12,294\text{\AA}$ , что совпадает со значением  $c = 12,295\text{\AA}$  (Swanson, Gilfrich and Ugrinic, 1955) для чистого  $\text{MoS}_2$ . Эти результаты показывают, что очень небольшое, если вообще какое-нибудь, количество  $\text{MoS}_2$  растворяется в  $\text{FeS}_2$  при  $724^\circ\text{C}$ , и что очень небольшое, если вообще какое-нибудь, количество  $\text{FeS}_2$  растворяется в  $\text{MoS}_2$  при той же температуре.

Эти результаты показывают, что если  $\text{Mo}_5\text{FeS}_{11}$  действительно образуется в системе Fe — Mo — S, то это соединение устойчиво только ниже  $600^\circ\text{C}$ , и скорость реакции его образования из  $\text{MoS}_2$  и  $\text{FeS}_2$  слишком мала, чтобы произвести заметный термический эффект.

Фазовые отношения при  $600^\circ\text{C}$  в тройной системе показаны на рис. 174. Отметим, что молибденит сосуществует с *py* и *po*. Фаза  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  устойчива только выше  $610^\circ\text{C}$  (Morimoto and Kullerud, Year Book, 61).  $\text{MoS}_2$  и металлическое железо соединены коннодами. С этой смесью были проведены эксперименты по закалке при температурах от  $600$  до  $800^\circ\text{C}$ .

Опыты по ДТА со смесью Fe и  $\text{MoS}_2$  до  $1130^\circ\text{C}$  не дают тепловых эффектов, т. е. эти фазы стабильно сосуществуют, по крайней мере, до этой температуры. Фазовые взаимоотношения немного выше  $610^\circ\text{C}$  показаны на рис. 175. На диаграмме видно, что конноды между  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  и *po* запрещены из-за наличия коннод между  $\text{MoS}_2$  и Fe. Фаза  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  не имеет природного эквивалента. Это не удивительно по двум причинам. Во-первых, это соединение неустойчиво ниже  $610^\circ\text{C}$  и, следовательно, несмотря на медленность распада оно все равно бы распалось (в процессе остывания руд), если первоначально и было бы образовано при температуре выше  $600^\circ\text{C}$ . Во-вторых, это соединение не может существовать совместно с пиритом и пирротинном, и оно реагировало бы с этими минералами с образованием молибденита, пирротина и пирита. Поскольку эти минералы обычны в молибденовых месторождениях, то вероятность находки  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  в качестве минерала очень мала.

Каллеруд и Бузек (Kullerud and Buseck, Year Book, 61) по данным ДТА смеси  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{FeS}_2$  и избытка серы получили, что пирит и молибденит образуют стабильные минеральные ассоциации только ниже  $726^\circ\text{C}$ . Наши дополнительные исследования в прошедшем году показали, что при этой температуре образуется тройная жидкость в  $\text{MoS}_2 - \text{FeS}_2 - \text{S}$  части системы. Точный состав этой жидкости еще не определен. Он, очевидно, соответствует точке, отстоящей на 3 вес. % S от линии, соединяющей  $\text{FeS}_2 - \text{MoS}_2$ , в сторону вершины S. При  $726^\circ\text{C}$  осуществляются инвариантные условия, где инвариантная точка включает фазы: пирит, молибденит, тройная жидкость, жидкость существенно серного состава и пар. Фазовые отношения немного выше  $726^\circ\text{C}$  схематически показаны на рис. 176. Данные ДТА по смесям  $\text{FeS}_2 - \text{MoS}_2$  и  $\text{FeS}_2 - \text{MoS}_2 - \text{Fe}_{1-x}\text{S}$  показывают, что около  $732^\circ\text{C}$  появляются конноды между тройной

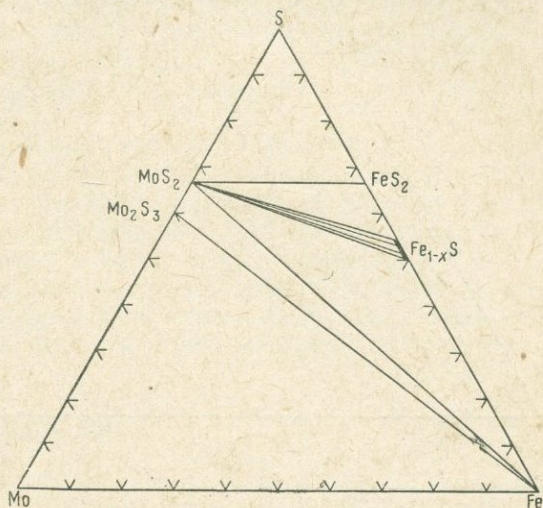


Рис. 175. Фазовые отношения в системе Fe—Mo—S при  $726^\circ\text{C} > T > 610^\circ\text{C}$ .

При  $610^\circ\text{C}$  становится стабильным  $\text{Mo}_2\text{S}_3$ . Наличие коннод между молибденитом и  $\text{Fe}_{\text{мет}}$  запрещает стабильное сосуществование  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  и пирротина. Фазовые отношения для пары  $\text{MoS}_2 - \text{Fe}$  со стороны молибдена детально не исследовались

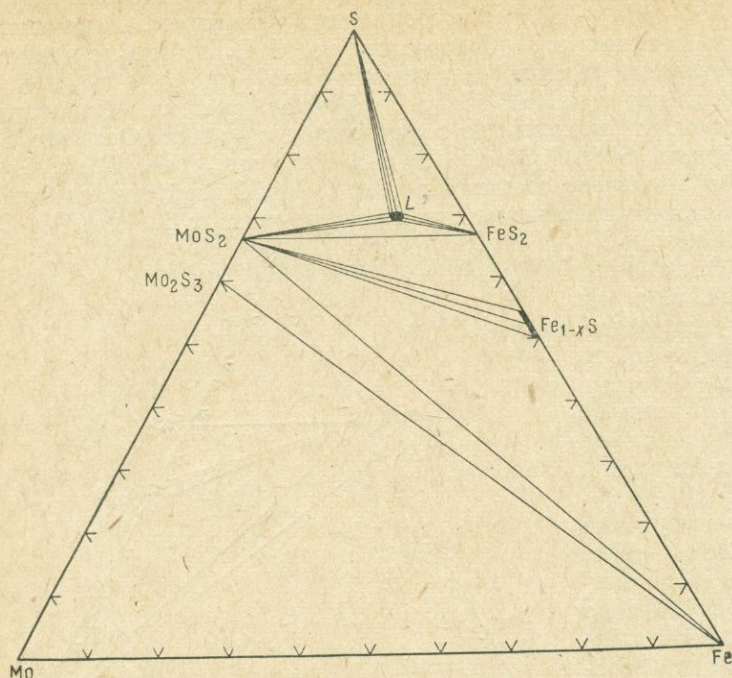
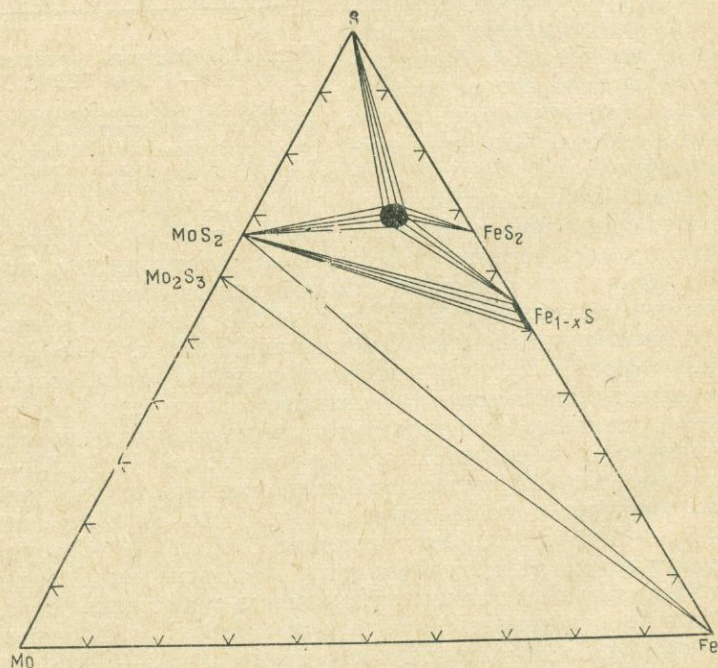


Рис. 176. Фазовые отношения в системе Fe—Mo—S при  $726^{\circ}\text{C} < T < 732^{\circ}\text{C}$ .

Тройная жидкость появляется при  $726^{\circ}\text{C}$  в ассоциации с  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{FeS}_2$ , жидкой S и инвариантной паровой фазой. Фазовые отношения пары  $\text{MoS}_2$  — Fe со стороны Mo детально не исследовались

Рис. 177. Фазовые отношения в системе Fe—Mo—S при  $T = 735^{\circ}\text{C}$ .

Ассоциация  $\text{MoS}_2$  —  $\text{FeS}_2$  стабильна при температуре  $732^{\circ}\text{C}$ , когда появляются коннды между тройной жидкостью и пирротинном. Фазовые отношения пары  $\text{MoS}_2$  — Fe со стороны Mo детально не исследовались.



жидкостью и пирротином. Таким образом, пирит и молибденит в присутствии пара уже неустойчивы и реагируют инвариантно с образованием тройной жидкости и пирротина. Фазовые отношения при  $735^{\circ}\text{C}$ , т. е. немного выше температуры смены триангуляции, показаны на рис. 177. С увеличением температуры поле тройной жидкости расширяется в направлении к линии  $\text{FeS}_2 - \text{MoS}_2$  и ДТА показывает, что при температуре  $754^{\circ}\text{C}$  линия этой пары перекрывается полем жидкости. При еще более высокой температуре поле тройной жидкости расширяется в направлении границы  $\text{Fe} - \text{S}$ , которую пересекает при  $1083^{\circ}\text{C}$  (Kullerud, Year Book, 60). Данные по ДТА смеси  $\text{FeS} - \text{MoS}_2$  показывают, что конноды между тройной жидкостью и металлическим  $\text{Fe}$  появляются при температуре около  $1130^{\circ}\text{C}$  в присутствии пара по реакции:  $\text{FeS} + \text{MoS}_2 = L + \text{Fe}$ . Поле тройной жидкости, очевидно, пересекает линию  $\text{FeS} - \text{MoS}_2$  при температуре около  $1160^{\circ}\text{C}$ .

Неизвестно, пересекает ли тройная жидкость линию  $\text{Mo} - \text{S}$  на серной стороне соединения  $\text{MoS}_2$ . Такое пересечение означало бы существование поля несмешивающихся жидкостей в обогащенной серой части молибденово-серной системы. Эксперименты по ДТА были выполнены на смеси  $\text{MoS}_2 - \text{S}$  до температуры  $1225^{\circ}\text{C}$ , т. е. до предела для этого анализа, но не было записано никаких тепловых эффектов, кроме низкотемпературных, связанных с инверсией и плавлением серы. Жидкостную несмесимость нужно искать при еще более высоких температурах.

### Система $\text{Hg}-\text{S}$

В природе находят два сульфида ртути состава  $\text{HgS}$  — красный и черный. Красный сульфид, имеющий гексагональную кристаллическую структуру, называется киноварью; черный сульфид, который имеет кубическую кристаллическую структуру, — метациннабаритом. Киноварь-метациннабаритовое отношение изучалось Алленом, Креншоу и Мервином (Allen, Grenshaw and Merwin, 1912), которые обнаружили три фазы состава: киноварь (уд. вес. 8,176), получавшуюся при кипячении любой другой формы сульфида ртути в растворе сульфида аммония или сульфида щелочи; метациннабарит (уд. вес 7,60), который осаждался тиосульфатом натрия из разбавленных кислых растворов ртутных солей, и гексагональный  $\beta'$ - $\text{HgS}$  (уд. вес 7,20), полученный осаждением из концентрированных нейтральных растворов кислых ртутных солей. Диксон и Туннел (Dikson and Tunell, 1959) показали, что чистый красный  $\text{HgS}$  (киноварь) переходит в черный  $\text{HgS}$  (метациннабарит) при  $344 \pm 2^{\circ}\text{C}$  при 1 атм.

В настоящей работе  $\text{HgS}$  синтезировался из элементов в кварцевых ампулах при 200, 300, 400 и  $500^{\circ}\text{C}$ . При 200 и  $300^{\circ}\text{C}$  образовывалась красная киноварь, а при 400 и  $500^{\circ}\text{C}$  образовывался черный метациннабарит. Этот метациннабарит переходил в киноварь при комнатной температуре через несколько часов после закалки. На образцах  $\text{HgS}$ , помещенных в специально сконструированные кварцевые ампулы с термопарными вводами, был проведен дифференциальный термический анализ (ДТА). Все эксперименты показали резко выраженный эндотермический тепловой эффект при  $345^{\circ}\text{C}$  при нагревании, а при охлаждении никакого эффекта не наблюдалось. Однако с помощью серии экспериментов по нагреванию и охлаждению в интервале  $340-350^{\circ}\text{C}$  было установлено, что

киноварь-метациннабаритовая инверсия обратима при  $345 \pm 2^\circ \text{C}$ , что согласуется с данными ( $344^\circ \text{C}$ ) Диксона и Туннела (Dikson and Tunell, 1959).

В этих экспериментах после записи эффекта при  $345^\circ \text{C}$  процесс нагревания останавливали при  $350^\circ \text{C}$ . Затем температура снижалась до  $340^\circ \text{C}$  и через 30 минут образец снова нагревался до  $350^\circ \text{C}$ . В последующих экспериментах при нагревании инверсия отмечалась при  $345^\circ \text{C}$  без исключений, в то время как при охлаждении инверсия не замечена. ДТА-эксперименты с  $\text{HgS}$  при более высоких температурах показывают,

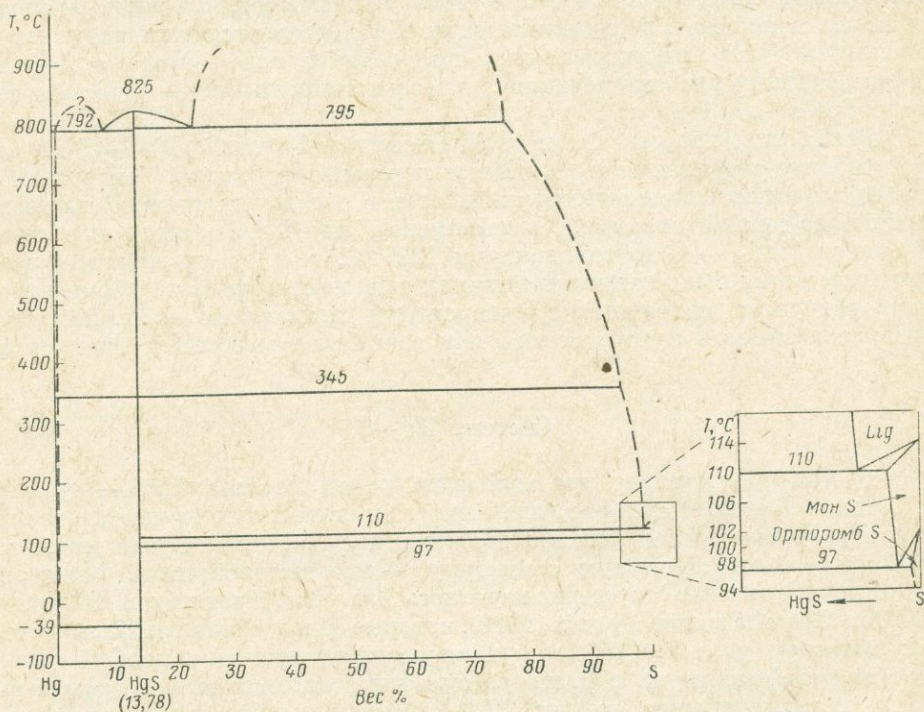


Рис. 178. Фазовые отношения в системе  $\text{Hg}-\text{S}$ .

Пар присутствует в равновесии со всеми фазами и ассоциациями

что это соединение плавится конгруэнтно при  $825 \pm 2^\circ \text{C}$ . Из-за высокого давления пара над  $\text{HgS}$  в этих экспериментах к кварцевым ампулам для ДТА прикладывалось запирающее давление, равное приблизительно  $70 \text{ атм.}$

$\text{Hg}-\text{HgS}$  часть системы была исследована в ДТА-экспериментах с применением смесей жидкой ртути и синтетической киновари. Из-за высокого давления паров над ртутью при повышенных температурах требуется запирающее давление в  $150 \text{ атм.}$  Эти эксперименты показали существование поля несмешиваемости жидкостей выше  $792 \pm 2^\circ \text{C}$ . Это поле протягивается от  $0,7 \pm 0,2$  до  $8,5 \pm 0,3$  вес. %  $\text{S}$ , как показано на рис. 178. Киноварь-метациннабаритовая инверсия записана при нагревании до  $345^\circ \text{C}$  во всех экспериментах, содержащих  $2,5$  вес. %  $\text{S}$  или более.

HgS—S часть системы была изучена ДТА-экспериментами на смесях синтетического HgS и S. Из-за высокого давления паров над серой при повышенных температурах требуется запирающее давление в 120 атм. Как показано на рис. 178, область несмесимости жидкостей существует в этой части системы выше  $795 \pm 2^\circ \text{C}$  и протягивается от  $2,4 \pm 0,5$  до  $76,5 \pm 0,5$  вес. % S. Киноварь-метациннабаритовая инверсия при  $345^\circ \text{C}$  снова отмечается только при нагревании. Появление этой инверсии при температуре  $345 \pm 2^\circ \text{C}$  как при стехиометрическом составе HgS, так и при использовании избытка Hg или S показывает, что при этих температурах не существуют или очень ограничены твердые растворы в HgS. Отсутствие резкого излома в кривой плавления по соседству с точкой плавления HgS показывает, что HgS в жидком состоянии в значительной степени диссоциирован.

На рис. 178 также видно, что HgS легко растворим в жидкой сере. Растворимость достигает  $23,5 \pm 0,5$  вес. % при  $795^\circ \text{C}$  и 17,0 вес. % при  $695^\circ \text{C}$ . При охлаждении HgS кристаллизуется из обогащенной серой жидкости в виде дендритов или скелетных черных кристаллов метациннабарита, которые медленно переходят в красную киноварь ниже  $345^\circ \text{C}$ . Растворимость HgS в сере при низких температурах не определялась, но ДТА-эксперименты показывают, что она значительна и ниже точки плавления серы. Детали фазовых отношений около точки плавления серы даны на вставке к рис. 178. ДТА-эксперименты показывают, что сера высокой чистоты становится орторомбической ниже  $102 \pm 1^\circ \text{C}$ ; выше она переходит в моноклинный полиморф. Она плавится при  $114 \pm 1^\circ \text{C}$ . Эти эффекты появляются как при нагревании, так и при охлаждении. Эксперименты на смесях серы и HgS показывают, что S, насыщенная HgS, переходит в моноклинную форму при  $97 \pm 1^\circ \text{C}$  и плавится при  $110 \pm 1^\circ \text{C}$ . Таким образом, HgS уменьшает температуру инверсии на  $5^\circ \text{C}$  и температуру плавления на  $4^\circ \text{C}$ .

В некоторых экспериментах с составами, лежащими как на ртутной, так и на серной сторонах диаграммы, наблюдался очень небольшой экзотермический эффект при  $490^\circ \text{C}$  на ДТА-кривых нагревания.

### Система Pb—S

Несмотря на важность галенита (PbS) как источника свинца и очевидную желательность развития коммерчески дешевых процессов металлургического выделения металла из руд, система свинец — сера прежде систематически не изучалась. В настоящей работе PbS синтезировался из элементов в кварцевых ампулах с минеральным пространством, занятым паром, при 300, 400, 500 и  $600^\circ \text{C}$ . Все продукты закалки на рентгеновских дифрактограммах порошков дали линии, идентичные линиям природных галенитов. Дифференциальный термический анализ PbS стехиометрического состава, помещенного в кварцевые ампулы с термпарными каналами, показал, что PbS плавится конгруэнтно при  $1115 \pm 2^\circ \text{C}$ . Эта температура находится в согласии с той, что дает Ван Гук (Van Hook, 1959), но ниже значения ( $1127^\circ \text{C}$ ), даваемого Блюмом и Крёгером (Bloem and Kröger, 1956).

Pb—PbS часть системы была исследована с помощью ДТА-экспериментов на смесях свинца и синтетического галенита (*gn*). Эти эксперименты показывают существование поля несмесимости жидкостей выше  $104,3 \pm$

$\pm 2^\circ \text{C}$  (рис. 179). Это поле двух жидкостей является сравнительно узким, протягиваясь от  $4,0 \pm 0,3$  до  $9,5 \pm 0,3$  вес. % S. Растворимость свинца в PbS мала. В экспериментах, содержащих смеси Pb и PbS, значительный тепловой эффект отмечался при  $1043 \pm 2^\circ \text{C}$ , даже когда присутствовало до 12 вес. % S, что соответствует 90 вес. % PbS и 10 вес. % Pb. Так как PbS содержит 13,40 вес. % S, то эти результаты показывают, что растворимость Pb в PbS много меньше, чем 1,4%. Далее, так как тепловой эффект при  $1043^\circ \text{C}$  зависит от присутствия богатой свинцом жидкости и поскольку эффект не был бы достаточно сильным, если бы не присутствовали заметные количества этой жидкости, то можно заключить, что растворимость свинца в PbS, по-видимому, не превышает 1,0 вес. % даже при  $1043^\circ \text{C}$ . Растворимость PbS в жидком свинце около 15,0 вес. % (что равно 2 вес. % S) при  $950^\circ \text{C}$  и около 26 вес. % (что равно 3,5 вес. % S) при  $1013^\circ \text{C}$ . Точка плавления чистого свинца определена в  $326,6 \pm 1^\circ \text{C}$ ; смеси Pb и PbS показывают начало плавления при  $326,5 \pm 1^\circ \text{C}$ . Эти эксперименты показывают, что разница температур между точкой плавления чистого свинца и эвтектикой, в которой в равновесии находятся Pb, PbS и жидкость, меньше экспериментальной ошибки.

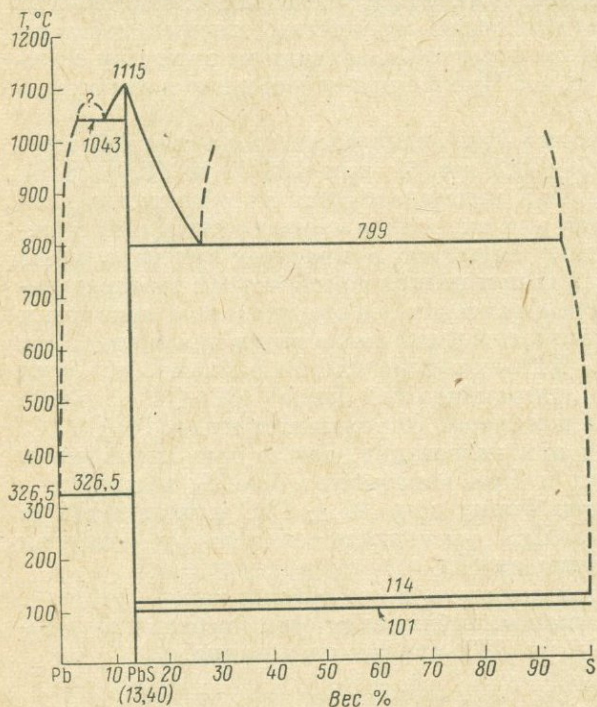


Рис. 179. Фазовые отношения в системе Pb—S. Пар присутствует в равновесии со всеми фазами и ассоциациями

В экспериментах с составами, содержащими больше серы, чем это определяется формулой PbS (13,40 вес. % S), было найдено, что кривая ликвидуса круто опускается до  $799 \pm 2^\circ \text{C}$ . Из-за высокого давления пара над смесью PbS и S при повышенных температурах эксперименты в этой части системы Pb—S проводились с использованием запирающего давления около 50 атм в ампулах для ДТА. Второе поле несмесимости жидкостей существует в этой системе выше  $799 \pm 2^\circ \text{C}$  (см. рис. 179). Это поле очень широко, протягиваясь от  $27,0 \pm 0,5$  до более чем 95,0 вес. % S. Растворимость PbS в жидкой сере менее 6,0 вес. % при  $799^\circ \text{C}$ . Для сравнения укажем, что растворимость HgS в жидкой сере приблизительно при той же температуре составляет около 28,0 вес. %, как показано в предыдущей работе.

В присутствии PbS сера плавится при  $114 \pm 1^\circ \text{C}$ , что в пределах экспериментальной ошибки соответствует температуре плавления чистой

серы. Переход орторомбической серы в моноклинную, который у чистой серы происходит при  $102 \pm 1^\circ \text{C}$ , в смесях  $\text{PbS}$  и  $\text{S}$  зафиксирован при  $101 \pm 2^\circ \text{C}$ .

Бретт и Каллеруд показали, что поле несмесимости жидкостей в системе  $\text{Fe—Pb—S}$  существует выше  $717 \pm 3^\circ \text{C}$ . Новые данные по системе  $\text{Pb—S}$  показывает, что это поле двух жидкостей существует на бинарной стороне  $\text{Pb—S}$  при  $799 \pm 2^\circ \text{C}$ .

### Система $\text{Cu—Pb—S}$

Исследования системы  $\text{Cu—Pb—S}$  проводились впервые. Хотя система  $\text{Cu—Pb—S}$  интересна сама по себе, главная цель изучения — получить необходимые данные для геологически важных четверных систем, таких как  $\text{Cu—Fe—Pb—S}$ ,  $\text{Cu—Pb—Zn—S}$  и  $\text{As—Cu—Pb—S}$ .

К настоящему времени, были исследованы взаимоотношения между тройными системами в пределах температур от  $400$  до  $600^\circ \text{C}$ . Фазовые отношения при  $600^\circ \text{C}$  схематически показаны на рис. 180. Все ассоциации, изображенные на этой фигуре, содержат пар в качестве равновесной фазы. При этой температуре в системе существуют два поля несмешивающихся жидкостей. Одно помещается между обогащенной серой жидкостью (содержащей более 99%  $\text{S}$ ) и сульфидной жидкостью (содержащей приблизительно 24%  $\text{S}$ ). Другое поле лежит между жидким свинцом (содержащим менее 1%  $\text{S}$ ) и сульфидной жидкостью (содержащей приблизительно

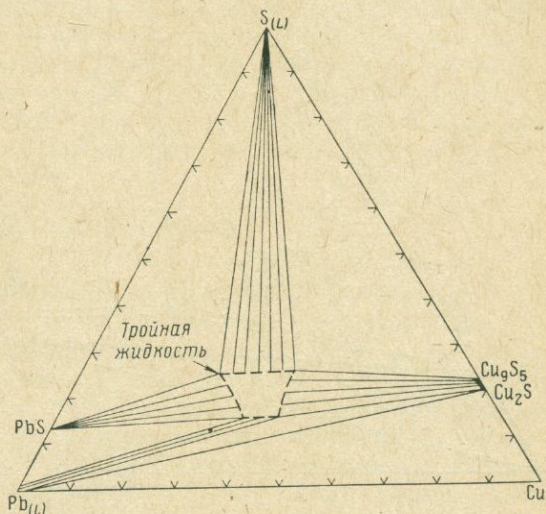


Рис. 180. Упрощенные фазовые отношения в системе  $\text{Cu—Pb—S}$  при  $600^\circ \text{C}$ .

Все ассоциации сосуществуют с паровой фазой

15%  $\text{S}$ ). Устойчивые «конденсированные» трехфазовые ассоциации включают  $\text{PbS} + \text{S}_{\text{Liq}}$  + сульфидную жидкость,  $\text{PbS} + \text{Pb}_{\text{Liq}}$  + сульфидную жидкость, сульфидную жидкость + жидкую  $\text{S} + \text{Cu}_9\text{S}_5$ , жидкий  $\text{Pb} + \text{сульфидную жидкость} + \text{Cu}_2\text{S}$  и жидкий  $\text{Pb} + \text{Cu}_2\text{S} + \text{Cu}$ . Заслуживает внимания то, что ни  $\text{PbS}$ , ни тройная сульфидная жидкость не могут сосуществовать с  $\text{Cu}$ . Этому препятствует существование коннод между жидким свинцом и  $\text{Cu}_2\text{S}$ . При более высоких температурах два обогащенных серой поля жидкостей увеличиваются в размерах и протягиваются до линии  $\text{Pb—S}$  при  $799 \pm 2^\circ \text{C}$  (Kullerud, см. стр. 287) и линии  $\text{Cu—S}$  при  $813 \pm 2^\circ \text{C}$  (Kullerud, Year Book, 59).

С уменьшением температуры тройная жидкость отступает в область системы, обогащенную серой. Конноды между жидким свинцом и тройной жидкостью при температуре  $523 \pm 2^\circ \text{C}$  сменяются коннодами

PbS—Cu<sub>2</sub>S. Оставшаяся тройная жидкость устойчива до  $508 \pm 2^\circ \text{C}$ , т. е. до температуры монотектики, при которой жидкая фаза расходится с образованием PbS, Cu<sub>9</sub>S<sub>5</sub> и S<sub>Liq</sub>. Жидкость при монотектонической температуре состоит из  $34 \pm 2\%$  Cu,  $43 \pm 2\%$  Pb;  $23 \pm 2\%$  S. При температуре  $507 \pm 2^\circ \text{C}$  устойчивой фазой становится ковеллин (CuS).

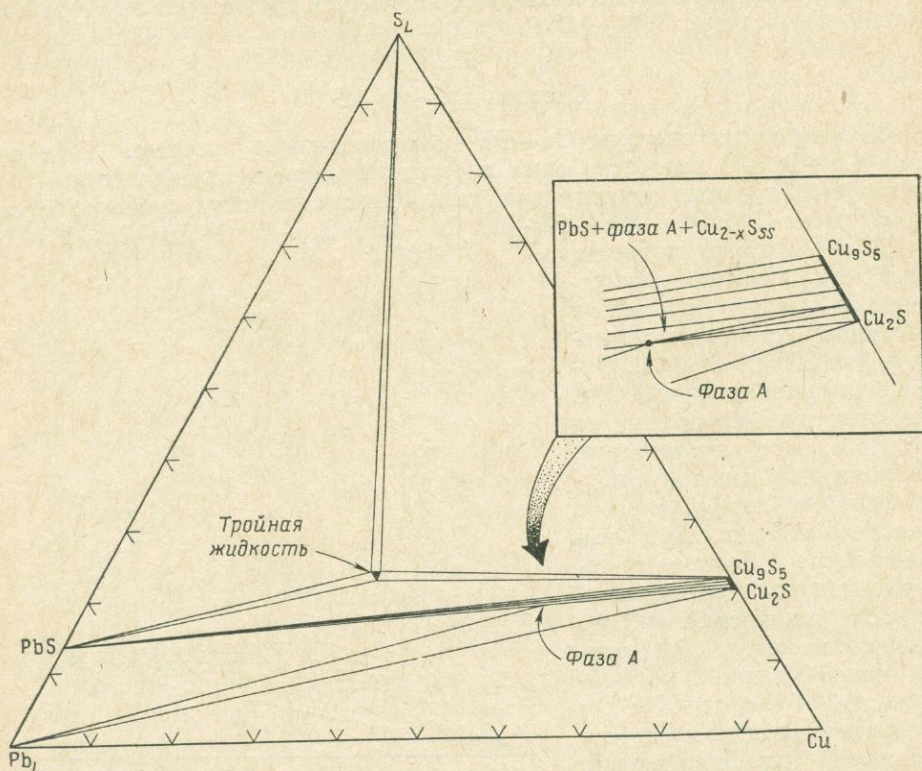


Рис. 181. Фазовые отношения в системе Cu—Pb—S при  $510^\circ \text{C}$ .

Соотношения вблизи состава фазы А схематически показаны на вставке. Все ассоциации сосуществуют с паровой фазой. Вставка показана не в масштабе.

При  $510^\circ \text{C}$  в системе Cu—Pb—S помимо фаз PbS и Cu<sub>2</sub>S<sub>ss</sub> была синтезирована новая фаза (фаза А). Ее состав:  $26 \pm 1$  вес. % Pb,  $56 \pm 1$  вес. % Cu,  $18 \pm 0,5$  вес. % S, что соответствует формуле Cu<sub>14</sub>Pb<sub>2</sub>S<sub>9</sub> (7Cu<sub>2</sub>S·2PbS). В процессе экспериментов выяснилось, что фаза А содержит S немного меньше, чем дается стехиометрической формулой. Фаза А плавится инконгруэнтно в Cu<sub>2</sub>S<sub>ss</sub> и сульфидную жидкость при  $528 \pm 2^\circ \text{C}$ . Более низкий температурный предел лежит между  $450$  и  $490^\circ \text{C}$ , но более точно неизвестен из-за плохой обратимости реакции.

Фаза А мягче галенита и очень хрупкая; в отраженном свете фаза имеет среднее двуотражение и анизотропна (от синего до бежевого); структура фазы А неизвестна.

Фазовые соотношения в системе Cu—Pb—S при  $510^\circ \text{C}$  показаны на рис. 181. При этой температуре конноды от тройной жидкости протягиваются к PbS, Cu<sub>9</sub>S<sub>5</sub> и жидкой сере. Конноды, соединяющие сосу-

ществующие составы, тянутся от  $PbS$  к обогащенному серой твердому раствору  $Cu_2S-Cu_9S_5$  и от  $PbS$  к фазе А. Твердый раствор  $Cu_2S-Cu_9S_5$ , обогащенный медью, сосуществует с фазой А и не сосуществует с  $PbS$ . Устойчиво также сосуществуют фаза А и жидкий свинец, и  $Cu_2S$  и жидкий свинец. Фазовые отношения, включающие фазу А, схематически показаны на вставке к рис. 181.

Определения параметров элементарной ячейки  $PbS$ , получающегося в равновесии с  $CuS$ , с  $Cu_9S_5$ , с фазой А и с тройной жидкостью, в температурном интервале  $500-550^\circ C$  дают значение  $a_0 = 5,936 \pm 0,002 \text{ \AA}$ , которое лежит в пределах экспериментальной ошибки для  $a_0$  в чистом  $PbS$  (Swanson and Fayat, 1953), и показывают небольшую растворимость или отсутствие растворимости сульфидов меди в  $PbS$ . Очень небольшая растворимость  $PbS$  в твердом растворе  $Cu_2S-Cu_9S_5$  доказывается присутствием небольших количеств ( $< 1\%$ )  $PbS$  в виде продукта распада твердого раствора при закалке в интервале  $500-510^\circ C$ .

Фазовые отношения в системе  $Cu-Pb-S$  аналогичны, до некоторой степени, таковым в системе  $Fe-Pb-S$ , но важное отличие состоит в появлении тройной сульфидной жидкости при значительно более низких температурах. Объединение данных по системе  $Cu-Pb-S$  с известными соотношениями в системах  $Cu-Fe-S$  и  $Fe-Pb-S$  позволяет исследовать важную четверную систему  $Cu-Fe-Pb-S$ .

### Система $Cu-Fe-Pb-S$

Система  $Cu-Fe-Pb-S$  содержит четыре наиболее обычных сульфида: пирит ( $FeS_2$ ), пирротин с изменяющимся составом ( $Fe_{1-x}S$ ), халькопирит ( $CuFeS_{2-x}$ ) и галенит ( $PbS$ ). Эти минералы сосуществуют во многих месторождениях и, следовательно, важно знать пределы устойчивости этой ассоциации. Интерпретация условий образования этой минеральной ассоциации зависит от знания фазовых отношений в геологически важной части четверной системы. В связи с существующими данными по краевым тройным системам  $Cu-Fe-S$  (Yund and Kullerud, 1966),  $Fe-Pb-S$  (см. вып. 62) и  $Cu-Pb-S$  (см. стр. 289) имеется возможность исследовать внутренние части четверной системы  $Cu-Fe-Pb-S$ .

В добавление к наиболее обычным сульфидам, упомянутым выше, эта система также включает  $bn$  ( $Cu_5FeS_4$ ),  $cc$  ( $Cu_2S$ ),  $cb$  ( $CuFeS_3$ ),  $dg$  ( $Cu_9S_5$ ), и  $cv$  ( $CuS$ ). Менее обычны такие сульфиды, как  $id$  ( $Cu_{5,5}FeS_{6,5}$ ), синий ковеллин ( $Cu_{1+x}S$ ),  $mac$  ( $\sim FeS$ ),  $gr$  и  $sm$  ( $Fe_3S_4$ ),  $dj$  ( $Cu_{1,98}S$ ) и  $x-bn$  ( $Cu_5FeS_{4+x}$ ). Имеющиеся данные показывают, что марказит ( $FeS_2$ ) может не образовываться в чистой системе  $Fe-S$ . Взаимоотношения, касающиеся этой фазы, обсуждаются в разделе, описывающем систему  $Fe-S-O-H$ .

Исследование системы  $Cu-Fe-Pb-S$ , направленное к определению пределов устойчивости сульфидных ассоциаций, начато экспериментами в кварцевых ампулах и с использованием ДТА.

Результаты исследований позволили построить для  $450^\circ C$  схематическую изотермическую диаграмму, показанную на рис. 182. На полном тетраэдре (см. рис. 182, а) показаны фазовые отношения в «конденсированной» системе; он служит схемой — указателем для «разрозненных» частей диаграммы. Демонстрация стабильных при этой температуре

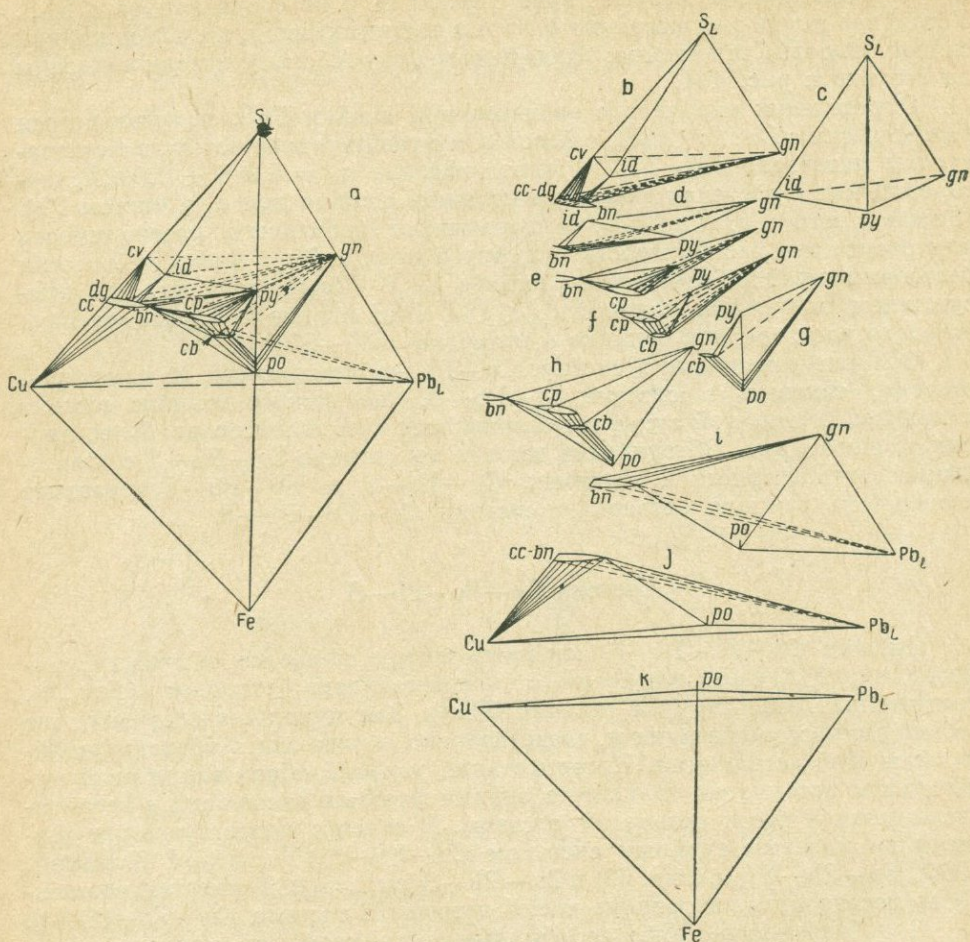


Рис. 182. «Разорванная» изотермическая диаграмма (450° C) системы Cu—Fe—Pb—S.  
 Все четырехфазные стабильные ассоциации равновесны с паром.

- $b - cv + id + gn + S_{Liq}; cv + dg - bn_{ss} + id + S_{Liq}.$
- $c - id + py + gn + S_{Liq}.$
- $d - dg - bn_{ss} + id + py + gn.$
- $e - dg - bn_{ss} + cp_{ss} + py + gn.$
- $f - cp_{ss} + cb_{ss} + py + gn.$
- $g - cb_{ss} + py + gn + po.$
- $h - dg - bn_{ss} + cp_{ss} + gn; dg - bn_{ss} + cb + gn + po.$
- $i - dg - bn_{ss} + po + gn + Pb_L.$
- $j - dg - bn_{ss} + po + Cu + Pb_L.$
- $k - Cu + Fe + Pb_L + po$

ассоциаций осуществлена разбиением тетраэдра составов на более мелкие полиэдры, каждый из которых дает соотношения в части системы.

При  $450^{\circ}\text{C}$  четверные ассоциации не существуют. Почти во всей наиболее обедненной серой части системы галенит сосуществует с ассоциациями сульфидов  $\text{Cu—Fe}$ , которые стабильны при этой температуре. Не наблюдается доказательств существования твердых растворов свинца в сульфидах меди и железа или меди и железа в галените.

При более высоких температурах тройная сульфидная жидкость, которая появляется на плоскости  $\text{Cu—Pb—S}$  системы при  $508 \pm 2^{\circ}\text{C}$  (как описано выше), распространяется в пределы системы. Сечение по конноде  $bn—gn$  через поле этой жидкости показывает, что  $609 \pm 3^{\circ}\text{C}$  представляет максимальную температуру, при которой борнит-галенитовая ассоциация может кристаллизоваться в присутствии пара. Эксперименты, проведенные в разрезе  $cp—gn$  ( $\text{CuFeS}_{1,92}\text{—PbS}$ ), определяют начало плавления этой пары приблизительно в  $630^{\circ}\text{C}$ .

Однако первое появление расплава в разрезе  $\text{CuFeS}_{1,92}\text{—PbS}$  не связано с полным разрушением ассоциации халькопирит + галенит, поскольку в разрезе широко распространены халькопиритовые твердые растворы (см. рис. 182). Скорее всего при этих температурах существует поле сульфидного расплава, который становится постепенно более железистым с увеличением температуры. Этот расплав устойчив с  $\text{PbS}$  и железистым халькопиритом. Максимальная температура, при которой  $gn$  может сосуществовать с халькопиритовой фазой, составляет приблизительно  $680^{\circ}\text{C}$ .

Наиболее важной плоскостью в этой системе, с точки зрения распространенности в природе, является халькопирит-галенит-пиритовая. ДТА синтетических смесей этих фаз дает максимум стабильности ассоциации в присутствии пара около  $680^{\circ}\text{C}$ .

При этой температуре распространение сульфидной жидкости от более богатых медью составов нарушает устойчивость пары  $cp—gn$  и вызывает появление коннод, связывающих жидкость с  $py$  в плоскости  $py—cp—gn$ .

Предшествующие изучения показали существование полей несмешивающихся жидкостей в богатых серой частях каждой из двойных и тройных систем, образующих четверную систему  $\text{Cu—Fe—Pb—S}$ . Температурный минимум несмесимости жидкостей в каждой из двойных систем соответственно лежит при  $813 \pm 2^{\circ}\text{C}$  для системы  $\text{Cu—S}$  (Kullerud and Yund, Year Book, 59), при  $799 \pm 2^{\circ}\text{C}$  для  $\text{Pb—S}$  (см. стр. 287) и  $1083 \pm 2^{\circ}\text{C}$  для  $\text{Fe—S}$  (Kullerud, Year Book, 60). В тройных системах несмешивающиеся жидкости существуют выше  $508 \pm 2^{\circ}\text{C}$  в системе  $\text{Cu—Pb—S}$  и выше  $717^{\circ}\text{C}$  в системе  $\text{Fe—Pb—S}$  (см. выш. 62). В системе  $\text{Cu—Fe—S}$  несмешивающиеся жидкости сначала появляются со стороны пары  $\text{Cu—S}$  и прогрессивно распространяются в сторону пары  $\text{Fe—S}$  с увеличением температуры (см. стр. 295). В противоположность фазовым отношениям в системах  $\text{Cu—Pb—S}$  и  $\text{Fe—Pb—S}$ , в системе  $\text{Cu—Fe—S}$  такой точки не существует. В дальнейшем обсуждении термин «обогащенная сульфидом жидкость» ( $L$ ) будет обозначать из двух жидкостей более богатую металлом, в то время как термин «обогащенная серой жидкость» ( $S_{Liq}$ ) будет относиться к жидкости, содержащей почти чистую серу ( $> 98$  вес. %).

Соотношения в обогащенной серой части системы  $\text{Cu—Fe—Pb—S}$  схематически показаны на рис. 183 с помощью проекции из вершины  $S$ .

Каждая крайняя диаграмма на проекции показана в виде псевдобинарной  $T-x$  диаграммы. Проекция соотношений в четверной системе показана в центральном треугольнике на плоскости, параллельной основанию  $\text{Cu}-\text{Fe}-\text{Pb}$ .

Проекция  $\text{Cu}-\text{Fe}-\text{S}$  была построена из данных по субсолидусным отношениям (Roseboom and Kullerud, Year Book, 57) и данных по ликви-

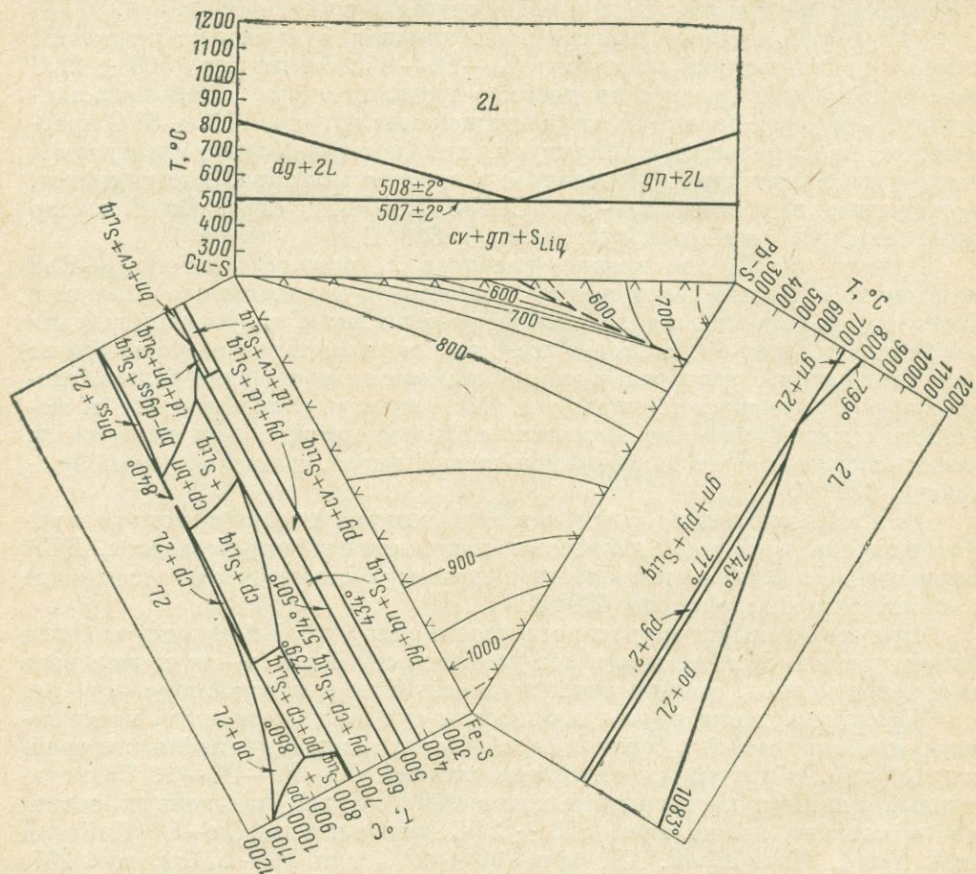


Рис. 183. Псевдотройная проекция обогащенной S части системы  $\text{Cu}-\text{Fe}-\text{Pb}-\text{S}$ .  
Все ассоциации стабильны с паром

дусу (см. стр. 295). Проекция  $\text{Fe}-\text{Pb}-\text{S}$  построена на основе изотермических фигур, данных Бреттом и Каллерудом (вып. 62). Проекция  $\text{Cu}-\text{Pb}-\text{S}$  основана на данных, представленных в этом сообщении. Каждая из крайних диаграмм бинарного типа на рис. 183 является в действительности проекцией на одну плоскость нескольких поверхностей, отличающихся содержанием серы и существующих в различных температурных интервалах. Например, в системе  $\text{Cu}-\text{Fe}-\text{S}$  на плоскости проекции при уменьшении температуры существует последовательно серия плоскостей, прогрессивно обогащающихся серой, что схематично показано на рис. 184.

Между 739 и 574° С (рис. 184, а) на плоскости проекции расположены  $dg-bn_{ss}$ ,  $bn_{ss} + cp_{ss}$ ,  $cp_{ss}$  и  $cp_{ss} + py$ .

При 574° С представлены слегка измененные значения для 568° С (Rosenboom and Kullerud, Year Book, 57) — минимальной температуры, при которой халькопирит сосуществует с жидкой серой.

Около 590° С (Yund and Kullerud, 1966)  $cp_{ss}$  разделяется на две фазы. Это разделение, однако, не отражено при проекции из вершины серы на плоскости Cu—Fe—Pb. Ниже 574° С (рис. 184, в)  $cp$  больше неустойчив в присутствии избытка серы, и плоскость проекции содержит  $dg-bn_{ss}$  и  $bn_{ss} + py$ . Такой проекция остается до 501° С — температуры, при которой появляется  $id$ , и в плоскости проекции сосуществуют

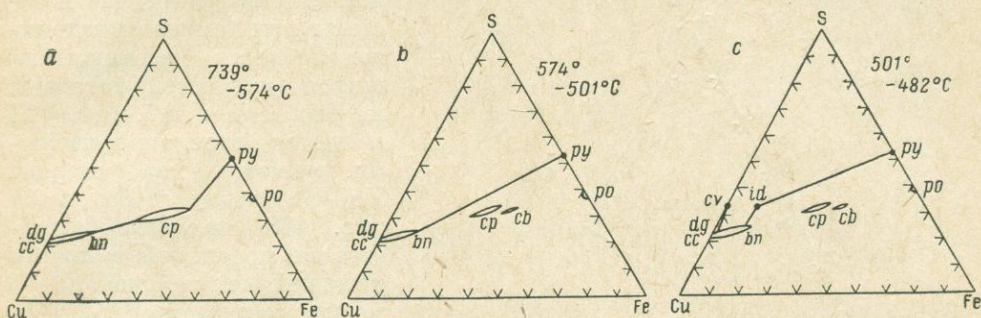


Рис. 184. Схемы проекций, использованные для построения Cu—Fe—S части диаграммы на рис. 183

(рис. 184. c)  $py + id$ ,  $id + bn_{ss}$ ,  $bn-dg_{ss}$  и  $cv + dg_{ss}$ . Подобные же, но менее сложные изменения происходят на плоскостях проекций систем Cu—Pb—S и Fe—Pb—S.

Объединение данных по каждой из тройных систем плюс дополнительные данные экспериментов в кварцевых ампулах и ДТА для составов внутри четверной системы позволяли отстроить диаграмму фазовых отношений в обогащенной серой части системы Cu—Fe—Pb—S.

Псевдотройная центральная часть (см. рис. 183) является схематической диаграммой ликвидусных отношений в системе Cu—Fe—Pb—S, спроектированных на плоскость из вершины серы. Таким образом, изотермы представляют границы полей двух жидкостей, обогащенных серой, при различных температурах. Как явствует из отсутствия минимума на нанесенных контурных изотермических поверхностях, в обогащенной серой части этой системы нет четверной эвтектики (монотектики). Вместо этого от температуры  $717 \pm 2^\circ$  С на стороне Fe—Pb—S, снижаясь до  $508 \pm 2^\circ$  С на стороне Cu—Pb—S, через диаграмму протягивается линия температурного минимума. При этой температуре ( $508^\circ$  С) поле двух обогащенных серой жидкостей исчезает, сменяясь тройной монотектикой Cu—Pb—S. Монотектическая реакция на этой стороне диаграммы такова: жидкость, обогащенная сульфидами =  $PbS + Cu_9S_5 +$  жидкость, обогащенная серой.

С жидкостью, обогащенной серой, и жидкостью, обогащенной сульфидами, могут сосуществовать определенные сульфидные фазы. На рис. 185 схематически очерчены поля, в которых каждая индивидуальная

фаза может сосуществовать с двумя жидкостями. Внутри каждого поля существует четыре фазы — сульфид, две жидкости и пар. На любой кривой между полями (напр., точка А, рис. 185) существует пять фаз — два сульфида, по которым названы поля, две жидкости и пар.

В любой точке, где сходятся три поля, сосуществует шесть фаз, и такая ассоциация неварианта. Например, в точке В (см. рис. 185) стабильны пирротин, пирит, халькопирит, сульфидная жидкость, жидкая сера и пар. Любые изменения состава, температуры или давления ведут к исчезновению, по крайней мере, одной из фаз.

Выше наше обсуждение было посвящено полям несмешивающихся жидкостей в обогащенной серой части системы Cu—Fe—Pb—S. Фазовые

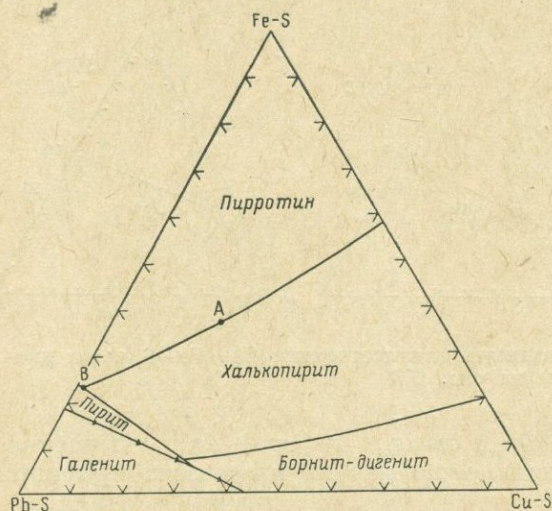


Рис. 185. Проекция из области жидкой серы на плоскость Cu—Fe—Pb в системе Cu—Fe—Pb—S, показывающая, какие сульфидные фазы могут сосуществовать с двумя жидкостями. Точки А и В поясняются в тексте.

(сторона Cu на данной проекции). Небольшой разрыв, который, возможно, существует при  $547^{\circ}\text{C}$ , на проекции этой кривой для простоты не показан. Во всех точках выше этой кривой и ниже  $799^{\circ}\text{C}$  PbS сосуществует с двумя несмешивающимися жидкостями. Ниже этой кривой показаны поля, в которых различные сульфиды Cu и Fe могут сосуществовать с PbS и серой. Видно, что на этом рисунке отсутствуют какие-либо ассоциации, содержащие халькопирит со свинцом и серой. Хотя *ср* сам по себе может сосуществовать со свободной серой выше  $574^{\circ}\text{C}$ , а *gn* может сосуществовать с S во всей области его термической устойчивости, конноды в четверной системе между пиритом и сульфидной жидкостью при  $547 \pm 2^{\circ}\text{C}$  препятствуют ассоциации  $ср + gn + S$ .

На рис. 187 все ассоциации ниже  $743^{\circ}\text{C}$  (точка инконгруэнтного плавления *ру* с образованием пирротина и серной жидкости, Kullerud and Yoder, 1959) содержат *ру* и жидкую S. Выше  $743^{\circ}\text{C}$  проекция построена в предположении избытка *ро* и S. Пирротин в равновесии с халькопи-

ассоциации в этой части системы при температурах ниже области несмешивающихся жидкостей показаны на рис. 186 и 187. Рис. 186 является проекцией из точки, лежащей на стороне Pb—S между PbS и S; рис. 187 является подобной же проекцией из точки, лежащей на стороне Fe—S между составами  $\text{FeS}_2$  и S. Таким образом, все фазовые ассоциации на рис. 186 содержат PbS и жидкую серу, а на рис. 187 —  $\text{FeS}_2$  и жидкую серу.

На рис. 186 показано основание желоба полей несмешивающихся жидкостей, которое протягивается от  $717 \pm 2^{\circ}\text{C}$  на стороне Fe—Pb—S (сторона Fe на данной проекции) до  $508 \pm 2^{\circ}\text{C}$  на стороне Cu—Pb—S

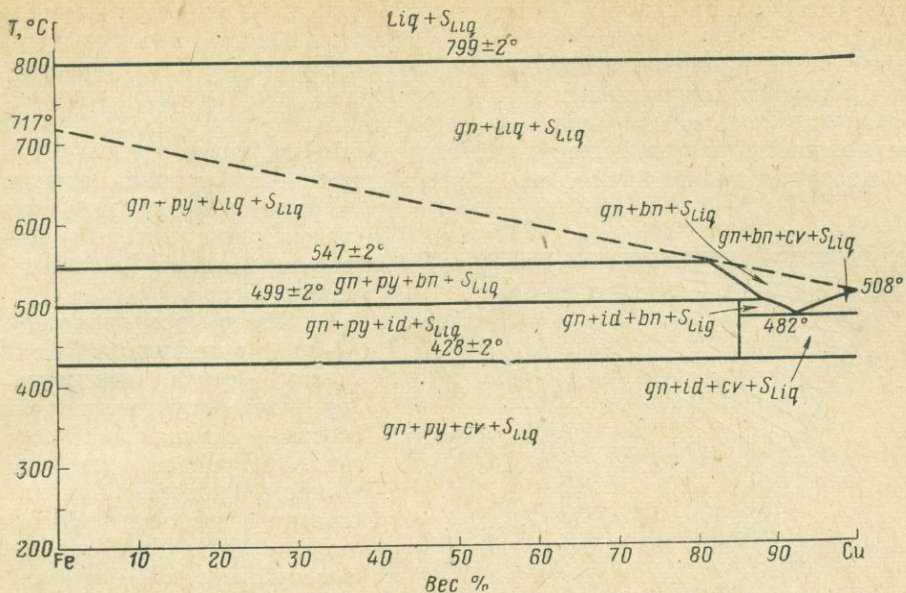


Рис. 186. Проекция системы Cu—Fe—Pb—S с избыточными фазами PbS и  $S_{Liq}$ .  
Все ассоциации устойчивы с паровой фазой

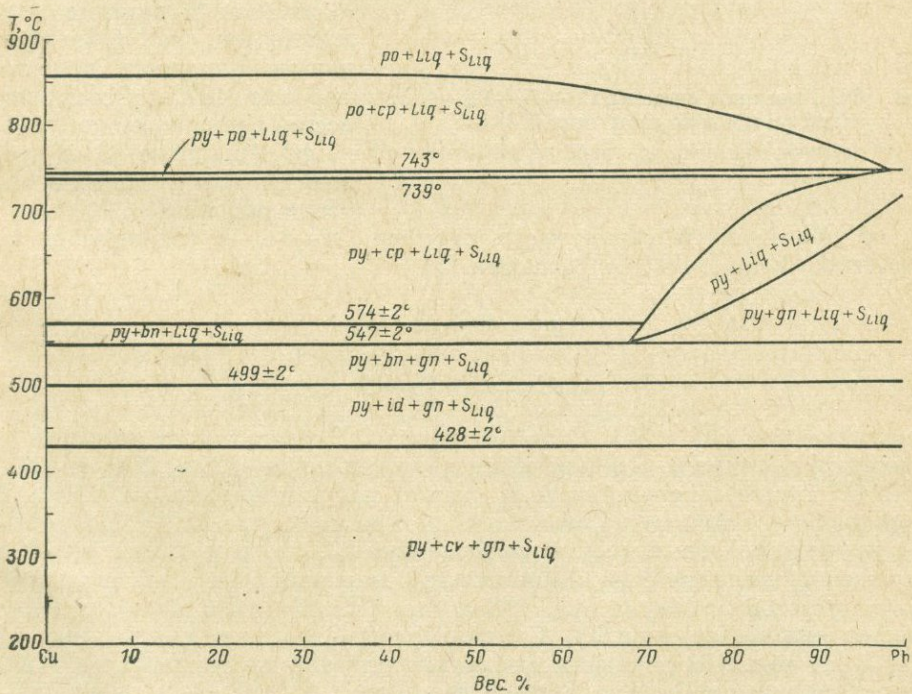


Рис. 187. Проекция системы Cu—Fe—Pb—S с избыточными фазами  $FeS_2$  и  $S_{Liq}$ .  
Все ассоциации устойчивы с паровой фазой

ритом содержит от 2 до 3% Cu в твердом растворе. В этой проекции ассоциация *py* + сульфидная жидкость + серная жидкость, которая препятствует установлению коннод между *cp* (на Cu стороне диаграммы), *gn* (на Pb стороне диаграммы) и серной жидкостью, появляется в виде линзообразного слоя, простирающегося от минимума при  $547 \pm 2^\circ \text{C}$  в центральной части диаграммы вверх вплоть до  $743^\circ \text{C}$  на плоскости Fe—Pb—S. На проекции также видно, что область пирит — сульфидная жидкость ограничивает область температур, при которых могут сосуществовать галенит и жидкая сера.

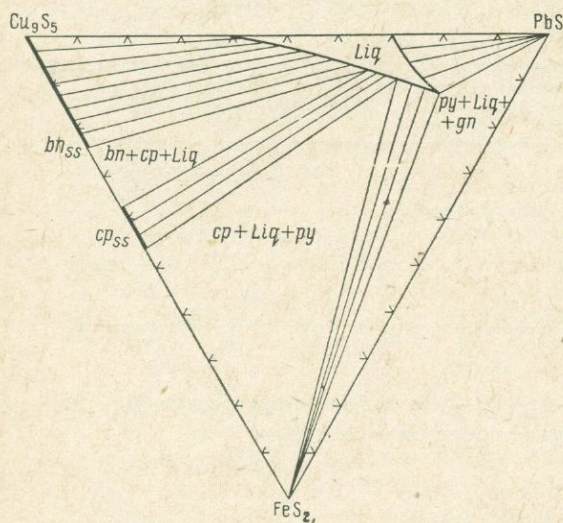
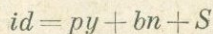
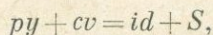


Рис. 188. Проекция системы Cu—Fe—Pb—S от области жидкой серы при  $600^\circ \text{C}$ .

В этой проекции  $bn_{ss}$  и  $cp_{ss}$  не могут сосуществовать с галенитом

В обогащенной серой части системы Cu—Fe—S (Rosenboom and Kullerud, Year Book, 57) реакции



протекают при  $434$  и  $501^\circ \text{C}$  соответственно. В присутствии *gn* и при достаточном количестве S эти реакции протекают при  $428 \pm 2^\circ \text{C}$  и  $499 \pm 2^\circ \text{C}$ . Таким образом, *gn* мало влияет на устойчивость *id*. Смесь *bn* и *gn* при достаточном количестве S при температуре  $450^\circ \text{C}$  полностью реагирует в течение 6 дней с образованием *id*, *gn*, S и следов *py*. Явно выраженное влияние S на стабильность отношений сульфидов меди и железа с *gn* изображено на рис. 188 и рис. 189. Рис. 188 является проекцией от жидкой серы при  $600^\circ \text{C}$ ; ликвидусные отношения сняты с рис. 183 и 185. На рис. 189 показаны отношения при той же температуре в плоскости, секущей ребро Cu—S при содержании 21,9 вес. % S, ребро Fe—S при содержании 40,6 вес. % S и ребро Pb—S при содержании 13,4 вес. % S. Это сечение выбрано потому, что оно содержит *bn*, *cp* и *gn*.

Ясно, что в среде, обогащенной S, существование коннод между сульфидной жидкостью и пирит-сульфидной жидкостью запрещает совместное существование  $bn$  и  $gn$ ,  $cp$  и  $gn$ . Однако в среде с небольшим дефицитом серы (см. рис. 189) ассоциации  $bn + gn$  и  $cp + gn$  устойчивы. Итак, при низком содержании S клинообразная форма поля сульфидной жид-

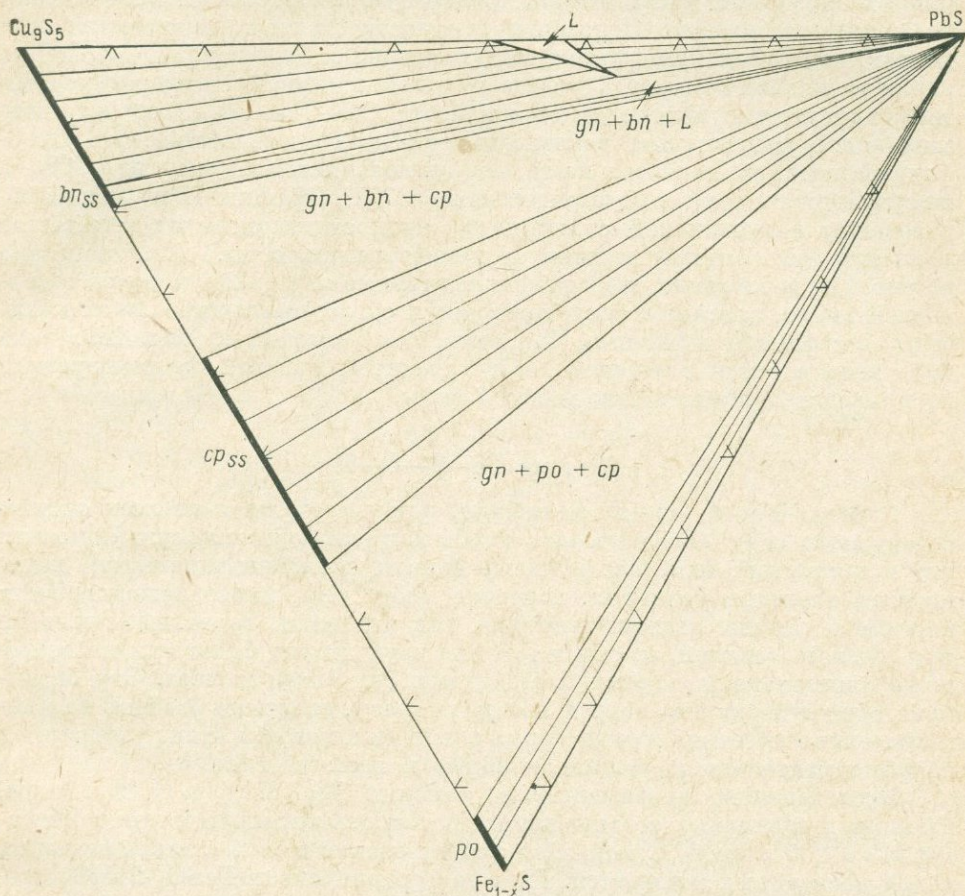


Рис. 189. Изотермическое сечение ( $600^{\circ}\text{C}$ ) через систему  $\text{Cu}-\text{Fe}-\text{Pb}-\text{S}$ .  
Ассоциации  $gn - bn$  и  $gn - cp$  неустойчивы

кости допускает совместное существование фаз, в то время как те же ассоциации запрещены при высоком содержании серы.

**Геологические приложения.** Пределы наибольшей устойчивости минеральных ассоциаций халькопирит + галенит, борнит + галенит и идаит + галенит в присутствии пара были определены в  $680$ ,  $609$  и  $499^{\circ}\text{C}$  соответственно. Хотя это еще и не исследовалось специально, однако, по-видимому, влияние внешнего давления невелико. Присутствие достаточного количества серы, что может случиться в месторождениях, образованных вулканическими эксгаляциями, сужает возможные температурные пределы совместного существования борнита и галенита до  $499 - 547^{\circ}\text{C}$

и исключает ассоциацию галенит + халькопирит. Следовательно, совместное появление галенита и халькопирита в продуктах вулканических эксгаляций означает, что или во время их образования не было избытка серы, или свободная сера, существовавшая изначально, пошла позднее на реакцию образования галенита и халькопирита. Появление сульфидной жидкости при таких низких температурах, как  $508^{\circ}\text{C}$ , представляет значительный интерес. Некоторые указывают на способность таких элементов, как медь и цинк, в комбинации с водой стабилизировать существование расплавов сульфидов железа и свинца до низких температур. Поэтому присутствие низкоплавкой жидкости  $\text{Cu—Fe—Pb—S}$  служит первым экспериментальным доказательством этого предположения. Сульфидный расплав, несмотря на то, что он появляется впервые при  $508^{\circ}\text{C}$ , не существует совместно с пиритом ниже  $547^{\circ}\text{C}$ . Эффективность меди в образовании низкоплавкой сульфидной жидкости зависит от количества меди и в еще большей степени от концентрации серы. Как показано на рис. 188, добавление меди даже в количестве от 1 до 2% к смеси, содержащей пирит, галенит и серу, приводит к образованию небольших количеств сульфидной жидкости. Напротив, как показано на рис. 189, даже 10% меди в смеси с пирроотином и галенитом при той же температуре не приводят к образованию жидкой фазы.

### Система $\text{Fe—S—O—H}$

Система  $\text{Fe—S—O—H}$ , возможно, наиболее важная из всех систем, содержащих серу. Она включает в себя наиболее обычные сульфиды (пирит и пирротин), наиболее обычные окислы (магнетит и гематит), воду, которая в земных условиях, поистине, вездесуща, многочисленные жидкостные и газовые агенты, имеющие, как полагают, первейшее значение при рудообразовании, и, сверх того, до двух дюжин более или менее хорошо определенных водных и безводных сульфатов железа. Эту огромную, сложную систему нельзя покорить сразу, ее нужно разбить на многочисленные кусочки, ограниченные сечениями, которые твердо опираются на фундаментально изученные двойные и тройные системы.

Исследования, проведенные со смесями  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и серы, взятыми в различных соотношениях, в кварцевых ампулах при температурах от  $200$  до  $300^{\circ}\text{C}$  показали существование в этой системе широких полей несмесимых жидкостей. При нагревании смеси  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  с серой при температурах от  $200$  до  $300^{\circ}\text{C}$ , кроме жидкости, получают пирит и марказит в приблизительно равных количествах.

В предварительных экспериментах по нагреванию  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  с серой также получились марказит и пирит. Однако количество экспериментов с серой и гидроокисью железа было в несколько раз больше, чем с сульфатом железа и серой. Пирит и марказит идентифицировались в полированных шлифах и методом дифрактограммы порошков. При температурах выше  $300^{\circ}\text{C}$  давление, создаваемое в кварцевых ампулах смесями  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O—S}$  и  $\text{Fe}(\text{OH})_3\text{—S}$ , было слишком велико для кварцевых ампул, если не создавать внешнего противодействия.

По этой причине кварцевые ампулы помещались в холодные бомбы и снаружи к ампулам было приложено давление воды в  $5000\text{ psi}$ .

Таким способом были успешно проведены эксперименты при температурах значительно выше  $500^{\circ}\text{C}$ . При всех температурах ниже  $432 \pm$

$\pm 3^\circ \text{C}$  образуется смесь марказита с пиритом. Выше этой температуры образуется один пирит, а марказит отсутствует. Оказывается, что при температурах эксперимента с сульфидами сосуществует жидкость. При остывании из этой жидкости выпадает твердая фаза желто-оранжевого цвета, и дифрактограмма порошка этой фазы при комнатной температуре показывает, что это орторомбическая сера. Оставшаяся прозрачная жидкость существует вплоть до комнатных температур, и при вскрытии ампулы выпадают белые, хорошо образованные кристаллы возможно сульфата. Эксперименты в разъемных золотых ампулах со смесью  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  и серой показывают, что при давлении в 1 кбар марказит и пирит образуются ниже  $428 \pm 2^\circ \text{C}$ , а при давлении в 2 кбар — ниже  $423 \pm 2^\circ \text{C}$ . Результаты экспериментов в кварцевых и золотых ампулах представлены на рис. 190. Этот рисунок отображает верхний предел устойчивости марказита при описанных условиях эксперимента. Поскольку в экспериментах состав включал и железо, и серу, и кислород, и водород, то можно считать, что этот график характеризует верхний предел устойчивости марказита в системе  $\text{Fe}-\text{S}-\text{O}-\text{H}$ .

В чистой системе  $\text{Fe}-\text{S}-\text{O}$  при температурах намного ниже температур, показанных на рис. 190, марказит не образуется. Если магнетит нагревать с серой, то образуется пирит; если гематит нагревать с серой, то образуется пирит совместно с безводным  $\text{FeSO}_4$ . Однако если при подобных экспериментах добавляется вода, то образуются пирит и марказит. Эти эксперименты показывают, что между пиритом и марказитом может существовать разница в составе. Водород, очевидно, играет важную роль, поскольку именно в системе  $\text{Fe}-\text{S}-\text{O}-\text{H}$  образуются марказит и пирит. Хотя для доказательства необходимо провести более широкое исследование, однако, по-видимому, связь  $\text{H}-\text{O}$  может стабилизировать структуру марказита. В природе марказит отлагается в кислых условиях, пирит — в более щелочных. Смесь марказита и пирита определяет, по-видимому, средние условия по  $p\text{H}$ .

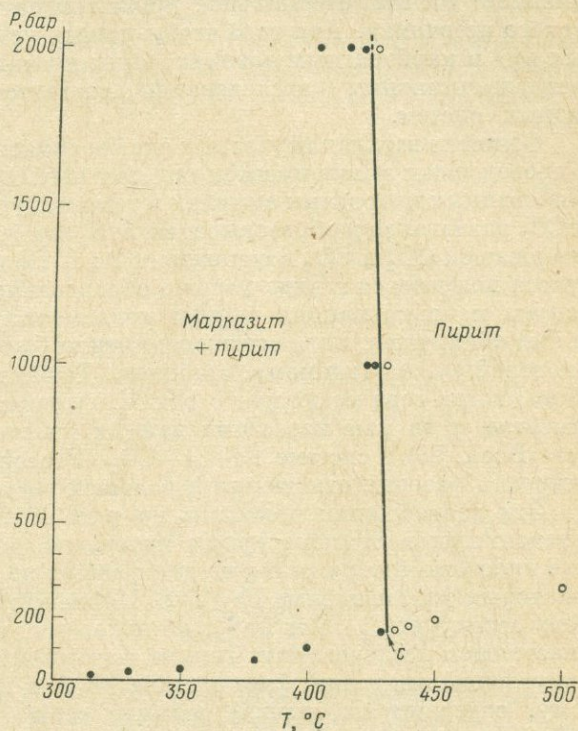


Рис. 190. Граница устойчивости марказита в системе  $\text{Fe}-\text{S}-\text{O}-\text{H}$ .

Кривая начинается в точке С, где давление оценивается приблизительно в 150 бар, и определена до 2000 бар

## Сульфидно-карбонатные реакции

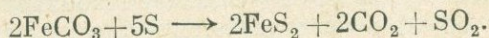
Многие свинцово-цинковые рудные месторождения мирового значения располагаются в карбонатных породах осадочного происхождения. Такие месторождения обычно не имеют видимой связи с магматическими интрузиями, и их происхождение многие годы активно дебатировалось. Многие геологи считают эти месторождения продуктами отложения метеорных вод, а другие утверждают, что минералогия месторождений указывает на гидротермальное происхождение из нескрытого магматического источника. Для того чтобы понять условия образования сульфидных руд в карбонатных породах, были проведены серии систематических экспериментальных исследований соответствующих карбонатно-сульфидных систем.

Одной из важных изученных систем является система  $Fe-S-O-CO_2$ . В проведенных экспериментах сидерит ( $FeCO_3$ ) реагировал с серой в эвакуированных кварцевых ампулах в температурном интервале  $100-300^\circ C$ .  $FeCO_3$  разлагался и образовывался  $FeS_2$  вместе с газовой фазой, очевидно, содержащей  $CO_2$  и  $SO_2$  в отношении 2 : 1. Во всех экспериментах сульфид железа получается в виде хорошо образованных кристаллов, а дифрактограммы и полированные шлифы показывают, что это пирит. Марказит не был обнаружен, хотя все эксперименты были проведены в  $P-T$  области, в которой он, по-видимому, стабилен. Точно так же не образуется и пирротин, когда сера реагирует с  $FeCO_3$ . Основываясь на этих новых экспериментах и на уже известных данных по системе  $Fe-S-O$  (Kullerud, Year Book, 56) и системе  $Fe-O-CO_2$  (French and Eugster, 1965), можно отстроить фазовые отношения в большей части четверной системы.

Эти соотношения показаны на рис. 191. Они остаются в основном неизменными в температурном интервале, в котором устойчив  $FeCO_3$ . Для простоты изображения на диаграммах не показаны твердые растворы некоторых фаз, подобные  $Fe_{1-x}S$ . Промежуточные фазы, лежащие по составу между  $Fe_{1-x}S$  и  $FeS_2$ , не показаны, так как они не обнаружены в настоящем исследовании. Такими фазами являются моноклинный и промежуточный пирротин, фаза состава  $Fe_3S_4$  и марказит, который, по-видимому, содержит небольшой дефицит серы по сравнению с формулой  $FeS_2$ . На упрощенной диаграмме (см. рис. 191) моновариантными ассоциациями являются железо + троилит + магнетит + сидерит и пирит + магнетит + гематит + сидерит.

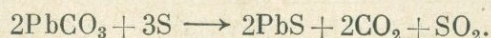
Во всех опытах с участием сидерита и серы получены только пирит и газ. Таким образом, эти реакции включают только фазы, лежащие в плоскости  $Fe-«CO_2»-S$ . Фазовые отношения на этой плоскости показаны на рис. 192 с теми же упрощениями, что и на рис. 191. Из фазовых взаимоотношений, показанных на рис. 192 сплошными линиями, видно, что при добавлении серы к реакции с  $FeCO_3$  можно получить только наиболее богатый серой сульфид железа, т. е. пирит.

Реакция между сидеритом и серой порождает очень высокое давление газа, что можно заключить из уравнения:



Скорость реакции сравнительно велика: ясно различимые количества пирита образуются при  $200^\circ C$  за 24 часа.

Эксперименты в температурном интервале  $100-300^{\circ}\text{C}$  с церусситом ( $\text{PbCO}_3$ ) и серой дают галенит ( $\text{PbS}$ ) и газ. Другие фазы не обнаруживаются. Таким образом, реакции идут в плоскости  $\text{Pb}-\langle\text{CO}_3\rangle-\text{S}$  и могут быть представлены графически (рис. 193). Реакция между церусситом и серой порождает очень высокое давление газа, подобно тому, как и при реакции сидерит — сера. Реакция церуссит — сера может быть представлена в виде:



Фаза  $\text{PbS}$ , полученная в этих опытах, дает дифрактограмму, идентичную дифрактограммам природных галенитов, и встречается в виде хорошо образованных кубических и октаэдрических кристаллов, как наиболее

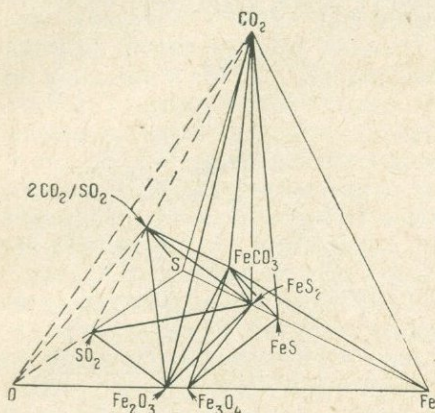


Рис. 191. Фазовые отношения в системе  $\text{Fe}-\text{S}-\text{O}-\text{CO}_2$  при температурах стабильности  $\text{FeCO}_3$

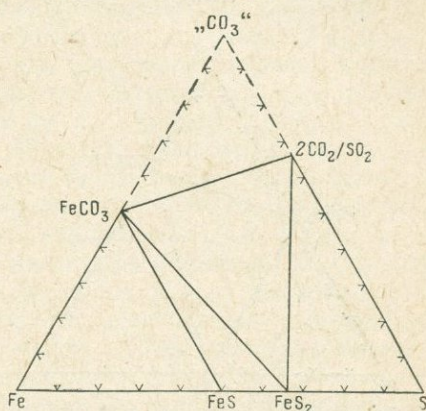


Рис. 192. Фазовые отношения в плоскости  $\text{Fe}-\text{S}-\langle\text{CO}_3\rangle$  при температурах стабильности  $\text{FeCO}_3$ . В этой плоскости лежат продукты реакции  $\text{FeCO}_3$  и  $\text{S}$

обычных форм. Реакция  $\text{PbCO}_3$  с  $\text{S}$  является более быстрой, чем реакция  $\text{FeCO}_3$  с  $\text{S}$ ; при  $200^{\circ}\text{C}$  заметные количества образуются за час, и видимые количества образуются даже при  $100^{\circ}\text{C}$  за 24 часа.

Так как каждая из карбонатно-сульфидных реакций, описанных выше, укладывается в плоский треугольник составов, фазовые отношения, включающие два различных карбоната и серу, могут быть представлены графически в тетраэдре составов. Используя тройную систему  $\text{Fe}-\text{Pb}-\text{S}$  в качестве основания и  $\langle\text{CO}_3\rangle$  в качестве четверной вершины тетраэдра, можно представить соотношения между всеми фазами, обнаруженными в данных опытах.

Эти соотношения показаны на рис. 194. Стабильность сидерита изучена Френчем и Эугстером (French and Eugster, 1962) и Вейднером и Таттлом (Weidner and Tuttle, 1965). Хотя устойчивость пары сидерит — церуссит не исследовалась, фазовые отношения, показанные на рис. 194, возможно, остаются неизменными, по крайней мере, до  $400^{\circ}\text{C}$ .

Из этой фигуры видно, что  $\text{PbCO}_3$  и  $\text{FeS}_2$  не образуют стабильной пары. Их смеси будут реагировать и продуктами реакции будут  $\text{PbCO}_3 + \text{PbS} + \text{FeCO}_3 + \text{газ}$ , или  $\text{PbS} + \text{FeCO}_3 + \text{газ}$ , или  $\text{PbS} + \text{FeCO}_3 + \text{FeS}_2 + \text{газ}$  в зависимости от начального соотношения количеств

церуссита и пирита. По этой реакции  $PbCO_3$  сначала дает  $PbS$  и газ.  $FeCO_3$  обесцвечивается в тонких темно-серых пластинках, которые возникают вокруг зерен, но только тогда, когда запасы  $PbCO_3$  исчерпаны (плоскость  $FeCO_3 - PbS - \text{газ}$  на рис. 194). После обесцвечивания  $FeCO_3$  реагирует с оставшейся серой с образованием пирита и дополнительных количеств газа. Если серы достаточно, то весь  $FeCO_3$  расходуется и конечными конденсированными фазами являются только  $PbS$  и  $FeS_2$ .

Смитсонит ( $ZnCO_3$ ) и сера взаимодействовали в кварцевых ампулах при температурах от 100 до 300° С. Во всех случаях продуктами реакции были сфалерит ( $ZnS$ ) и газ. Реакция смитсонита и серы, аналогичная такой же для  $PbCO_3$  и серы, может быть записана в виде:

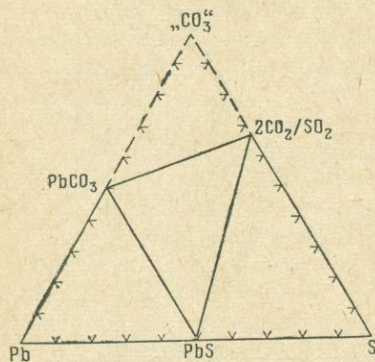
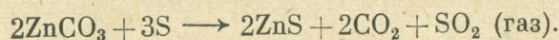


Рис. 193. Фазовые отношения в плоскости  $Pb-S-CO_3$  при температурах стабильности  $PbCO_3$ . В этой плоскости лежат продукты реакции  $PbCO_3$  и  $S$

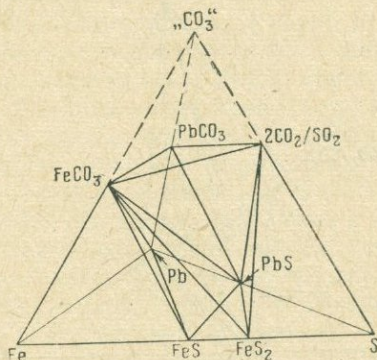


Рис. 194. Фазовые отношения в системе  $Fe-Pb-S-CO_3$  несколько ниже 400° С. Для простоты не показаны некоторые фазы между  $FeS$  и  $FeS_2$  и твердые растворы

Фаза  $ZnS$ , полученная в этих опытах, оптически изотропна и дает диффрактограмму, идентичную диффрактограмме природного сфалерита. Вюртцит гексагональная модификация  $ZnS$ , не была получена. Скорость реакции, является промежуточной между скоростью реакции  $PbCO_3$  с серой и  $FeCO_3$  с серой. Используя в качестве исходных компонентов фаз  $Zn$ ,  $S$ ,  $CO_3$ , фазовые отношения при реакции  $ZnCO_3$  и  $S$  можно представить в этом простом треугольнике составов на диаграмме, подобной диаграммам для  $FeCO_3-S$  и  $PbCO_3-S$ . Поэтому диаграмма для реакции  $ZnCO_3-S$  не показана.

Реакции с участием смесей  $FeCO_3$ ,  $ZnCO_3$  и серы менее просты по сравнению со смесями  $Pb$  и  $Zn$  в карбонатных системах. Фазовые отношения в четверной системе, включающей карбонаты и сульфиды  $Fe$  и  $Zn$ , можно легко считать с рис. 194, если заменить  $Pb$  на  $Zn$  в металлической, сульфидной и карбонатной фазах. Таким образом, ясно, что церуссит и пирит не дают стабильной минеральной пары. Их смеси будут реагировать с образованием  $ZnCO_3 + ZnS + FeCO_3 + \text{газ}$ , или  $ZnS + FeCO_3 + \text{газ}$ , или  $ZnS + FeCO_3 + FeS_2 + \text{газ}$  в зависимости от начального соотношения количеств смитсонита и пирита.

Опыты с использованием кварцевых ампул в температурном интервале 100—300° С были также выполнены на смесях родохрозита ( $MnCO_3$ )

и серы. Скорость реакции существенно меньше, чем в случае смеси  $\text{FeCO}_3$  и серы; менее 1% сульфида образовалось за 30 дней при температуре  $250^\circ\text{C}$ . Сульфидная фаза образуется в количествах слишком малых для определения методом дифрактограммы порошка, но в полированных шлифах фаза была определена как гауэрит ( $\text{MnS}_2$ ). Ни алабандин, зеленая модификация  $\text{MnS}$ , ни какой-либо другой из известных полиморфов  $\text{MnS}$  не образовывался в этих опытах. В природе карбонаты часто содержат заметные количества свинца, цинка, железа и марганца. Например, арагонит ( $\text{CaCO}_3$ ) из Фриденсвилля, Пенсильвания, содержит около 3,0 вес. %  $\text{ZnO}$ , а арагонит из Тырновиц, Силезия (Graube, 1889), Тсумеба, Ю.-З. Африка (O'Daniel, 1930) и Постенье, Сербия (Stephanovic, 1922) содержат соответственно 0,7, 5,2 и 15,10 вес. %  $\text{PbO}$ .  $\text{Zn}$  и  $\text{Pb}$  замещают  $\text{Ca}$  в структуре арагонита. Доломитовая группа карбонатных минералов содержит обычно значительные количества железа (анкерит) или марганца (кутнагорит) и, кроме того, известны случаи заметного содержания кобальта и свинца. Кальцитовая группа минералов включает кальцит ( $\text{CaCO}_3$ ), сидерит и родохрозит. Известно, что кальцит, который распространен значительно, может содержать до 4,0 вес. %  $\text{ZnO}$ , 2,0 вес. %  $\text{CaO}$ , 1,5 вес. %  $\text{PbO}$  и несколько процентов  $\text{Fe}$  и  $\text{Mn}$ . Сидерит обычно связан с гидротермальным замещением метаморфических рудных тел и является главным жильным минералом в значительном количестве больших рудных тел, как, например, в Эрзберге, Австрия; Фрейберге, ГДР; Кур-д'Алин, Айдахо, США. Сидерит часто содержит несколько процентов  $\text{MnO}$  и  $\text{CaO}$  и меньшие количества  $\text{Pb}$  и  $\text{Zn}$ . Родохрозит не так обычен, но встречается в качестве жильного минерала в различных метасоматических, метаморфических и гидротермальных жилах, содержащих сульфидные руды серебра, свинца, цинка и меди. Хотя присутствие железа в количестве нескольких процентов в родохрозите обычно, но замещение марганца на цинк и свинец в его кристаллической структуре крайне незначительно.

Обсуждаемые эксперименты окончательно показывают, что карбонаты, содержащие такие металлы, как свинец, цинк и железо, должны реагировать с серой с образованием сульфидов этих металлов. Как известно, в природе встречаются протяженные карбонатные толщи и, можно ожидать, что крупномасштабные взаимодействия встречаются или должны встречаться при наличии в них некоторых форм серы в достаточных количествах. Карбонатные породы, в которых встречаются сульфидные руды свинца и цинка, часто перемежаются или тесно ассоциируют с большими количествами пирита или свободной серы биологического происхождения.

Если серу мобилизовать, она легко будет взаимодействовать с карбонатами даже при низких температурах, на что указывают скорости взаимодействия в лабораторных опытах. Как показывают эксперименты, металлы будут извлекаться из карбонатов и превращаться в сульфиды свинца, цинка, железа и марганца в порядке их перечисления. К газовой фазе, возникающей при реакциях карбонат — сера, будет добавляться вода, неизменно присутствующая в породах, о которых идет речь. В дополнение к  $\text{SO}_2$ , возникающей при реакциях карбонат — сера, этот газ может содержать значительные количества серы, извлекаемой непосредственно из первоначального источника и, таким образом, служить для нее переносчиком.

В карбонатных породах при реакциях карбонат — сера даже при  $100^\circ\text{C}$  могут возникнуть значительные давления газа, если оценивать по

давлениям, получаемым в кварцевых ампулах. При условии, что существуют достаточные количества серы и что ее растворимость в газовой фазе велика, могут образоваться сульфидные месторождения, если сера газовой фазы реагирует с карбонатами. После того как значительный процент карбонатов участками замещен сплошными сульфидами и образовался газ, случающийся временами уход этого газа по трещинам может приводить к обычно наблюдаемым структурам проседания.

Реакции, имеющие место в опытах, содержащих серы и карбонаты таких металлов, как свинец, цинк, железо и марганец, показывают роль, которую может играть сульфуризация в образовании сульфидных руд в карбонатных породах. Механизм и реакция рудообразования, рассмотренные выше, исключают необходимость в магматическом источнике руд и, возможно, обнаруженные в природе, дадут новый метод поиска руд.

### Сульфидно-силикатные взаимоотношения

Для того чтобы проверить гипотезу о происхождении рудных тел, ассоциирующих с норитами и феррогаббро, были проведены эксперименты на природных образцах этих пород в присутствии избытка серы. Полагают, что такие рудные тела либо образовались одновременно с интрузивами, либо их образование определялось более поздними процессами. Если сера растворяется в силикатной магме, она должна влиять на режим ее кристаллизации. Растворение серы в силикатной магме может быть ограниченным и, таким образом, давать две жидкости: одну — обогащенную силикатами, другую — серой, если присутствуют значительные количества серы. На основе этой концепции возникли две школы исследователей. Одна группа полагает, что руды получаются в основном при обособлении сульфидов от богатой силикатами жидкости, имея в виду относительно высокую растворимость серы в силикатной магме, около 0,1—0,2 вес. %. Другая группа полагает, что рудные тела образуются из сернистого расплава, обогащенного металлами, а несмешивающаяся с ней силикатная жидкость кристаллизуется отдельно, но все же одновременно с рудообразующей жидкостью.

Первой задачей было установить влияние серы на плавление двух феррогаббро из Скаэргардской интрузии, имеющих низкие температуры ликвидуса (EG-4143 и EG-4330). В этих экспериментах при температурах ниже 1000° С в качестве контейнера для образцов могут использоваться разъемные золотые ампулы. Золото плавится при 1063° С при 1 атм и, вероятно, даже при 10 кбар плавится ниже 1100° С. В присутствии феррогаббро плавление возможно даже при более низких температурах. По этой причине были сделаны попытки использовать при температурах 1000° С платиновые контейнеры для образцов. Из предшествующих экспериментов (Kullerud and Yoder, 1959) было известно, что сера реагирует с платиной с образованием PtS и PtS<sub>2</sub>. Предполагалась возможность того, что в платиновых трубках в присутствии избытка серы вместе с феррогаббро некоторая часть серы может реагировать с платиной с образованием сравнительно инертного платино-сульфидного слоя на стенке трубки, так что оставшейся серы будет достаточно для реакции с феррогаббро. В течение таких экспериментов платино-сульфидный слой быстро увеличивается в толщине, пока серы достаточно. Следовательно, необходимо сохранять трубки при нужных температурах и давлениях только

столько времени, сколько необходимо, чтобы получить равновесие между феррогаббро и серой.

Эксперименты, продолжавшиеся 1 час при 1150 и 1100° С при 10 кбар, привели к частичному плавлению феррогаббро и, кроме того, обнаружены пирротин и некоторое количество магнетита. В полированных шлифах видно, что пирротин кристаллизовался из жидкости в период закалки. Наблюдалось, однако, сильное взаимодействие между пирротинном и фазами PtS и PtS<sub>2</sub>, которые образуются в этих экспериментах. Этот пирротин в отраженном свете гораздо более серый, чем чистый Fe<sub>1-x</sub>S, так как содержит значительные количества платины в виде твердого раствора.

В золотых ампулах сера реагировала с феррогаббро при 1000° С и 10 кбар с образованием пирротина, магнетита, плагиоклаза и пироксена, отличного от пироксена феррогаббро, использованного в качестве исходного материала. По-видимому, большое количество железа переводится в сульфид и окисел. Никакого плавления новой ассоциации не наблюдалось. Из этого сделан вывод, что феррогаббро не может существовать в присутствии избытка серы. Следовательно, или сульфиды сосуществовали с магмой феррогаббро во время становления в виде несмешиваемых компонентов или несмешивающихся фаз, либо сульфиды образовались при реакции серы с кристаллизующимся феррогаббро, по-видимому, образуя, таким образом, рудные тела и ассоциирующие с ними гранофировые породы. Эти наблюдения ясно показывают, что эксперименты с природными породами в присутствии серы и сульфидов будут способствовать нашему пониманию связи рудных тел с силикатными магмами.

### Дифференциальный термический анализ сульфидов при высоких давлениях

Многочисленные сульфидные минералы при повышении температуры испытывают полиморфные превращения и химическое разложение, а продукты не могут быть сохранены закалкой, т. е. при понижении температуры могут появиться новые кристаллические формы и соединения. Обычные рудные минералы такие как халькозин, халькопирит, борнит, пирротин, дигенит и кубанит, являются тому примерами. Они существуют в виде высокотемпературных полиморфов, которые при охлаждении переходят в низкотемпературные. Иногда инверсия высокотемпературной модификации в низкотемпературную кристаллическую структуру сопровождается двойникованием. Если двойникование, подобное тому, которое наблюдается в экспериментальных образцах, также наблюдается в соответствующих образцах из рудных отложений, то вероятно, что исследуемый минерал подвергался нагреву выше температуры инверсии. Для многих сульфидов температуры инверсии определялись в экспериментах с применением ДТА в кварцевых ампулах при давлении пара, создаваемом минералами.

Другим параметром, который важен в геологических процессах рудообразования, является влияние давления на температуры таких инверсий. В течение прошедшего года изучалось влияние давления на температуру инверсии халькопирита, троилита, пирротина и хизлеудита.

В полированных шлифах руды халькопирита (CuFeS<sub>2-x</sub>) часто обнаруживают двойникование, вероятно, из-за инверсии, наблюдающейся при повышенных температурах. Черитон (Cheriton, 1952) экспериментально

нашел, что как природный, так и синтетический халькопирит переходят из низкотемпературной тетрагональной модификации в высокотемпературную кубическую при  $580 \pm 20^\circ \text{C}$ . Юнд и Каллеруд (Yund and Kullerud, Year Book, 59) определили все поле твердых растворов халькопирита и нашли, в согласии с Мервином и Ломбардом (Merwin and Lombard, 1937), что эта фаза всегда содержит меньше серы, чем это определяется формулой  $\text{CuFeS}_2$ . Юнд и Каллеруд нашли, что инверсия имеет место при  $547 \pm 5^\circ \text{C}$  в синтетических халькопиритах, содержащих максимальное количество серы при этой температуре. ДТА-эксперименты

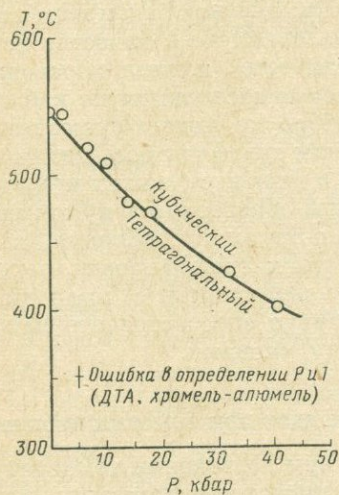


Рис. 195. Влияние давления на температуру инверсии тетрагонального халькопирита состава  $\text{CuFeS}_{1,92}$  в кубический

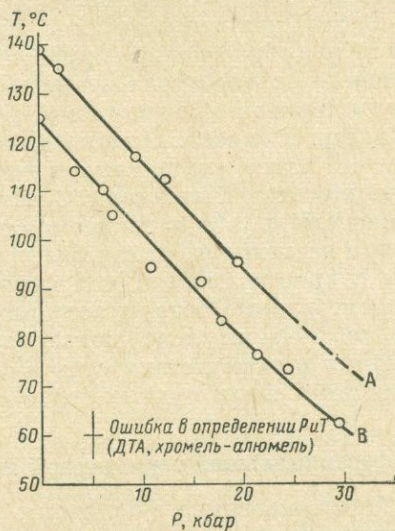


Рис. 196. Инверсия троилита (А) и пирротина (В), содержащего 36,7 вес. % S, из суперструктурной модификации в нормальную гексагональную

в кварцевых ампулах на природных халькопиритах дали результаты, находящиеся в хорошем согласии с этим значением. В настоящей работе изучался халькопирит состава  $\text{CuFeS}_{1,92}$ , синтезированный из элементов в кварцевых ампулах при  $600^\circ \text{C}$ , как описано у Юнда и Каллеруда. Эксперименты по ДТА при высоких давлениях проведены на этом материале в интервале 2,5—40,5 кбар (рис. 195).

Температура инверсии халькопирита заметно уменьшается с увеличением давления, по-видимому, опускаясь до  $400^\circ \text{C}$  при 40 кбар. Таким образом, отрицательный наклон линии инверсии составляет почти  $4^\circ \text{C}/\text{кбар}$ . Каллеруд нашел с помощью ДТА, что для образца состава  $\text{CuFeS}_2$ , помещенного в кварцевую ампулу, солидус и ликвидус лежат соответственно при  $365 \pm 3^\circ \text{C}$  и  $895 \pm 3^\circ \text{C}$ . Эти кривые близки к  $898 \pm 3^\circ \text{C}$  для состава  $\text{CuFeS}_{1,92}$ .

С помощью ДТА было исследовано влияние давления на температуру плавления  $\text{CuFeS}_{1,92}$ . Для 14 кбар плавление было зарегистрировано при  $898^\circ \text{C}$ , а для 25 кбар — при  $920^\circ \text{C}$ . Очевидно, температура плавления вначале увеличивается очень незначительно с давлением, но выше 14 кбар увеличивается более быстро.

Маловероятная для халькопирита инверсия троилита ( $\text{FeS}$ ) и пирротина ( $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ ) представляет переход из нормальной модификации В8 гексагональной структуры, устойчивой при повышенных температурах, в низкотемпературную гексагональную суперструктуру и не сопровождается двойникованием. Температура этого перехода при одной атмосфере была определена Мохом и Каллерудом в  $139 \pm 1^\circ \text{C}$  для стехиометрического состава  $\text{FeS}$ . ДТА-эксперименты при высоких давлениях, проведенные на троилите, синтезированном из элементов при  $550^\circ \text{C}$ , показали, что наклон кривой инверсии в интервале 2—19,7 *кбар* отрицателен (рис. 196) и равен приблизительно  $2,2^\circ \text{C/кбар}$ . При 20 *кбар* инверсия происходит всего при  $95^\circ \text{C}$ .

Мох и Каллеруд определили, что температура инверсии пирротина ( $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ ) из нормальной модификации В8 гексагонального типа в гексагональную суперструктуру равна  $125 \pm 1^\circ \text{C}$  для  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ , содержащего 36,7 вес. % S. Влияние давления на эту инверсию теперь изучено в интервале давлений 3,5—29,5 *кбар* (см. рис. 196). Наклон этой кривой также отрицательный и в пределах экспериментальной ошибки равен наклону троилитовой кривой.

Минерал хизлевудит ( $\text{Ni}_3\text{S}_2$ ) — гексагонален. При нагревании до  $556^\circ \text{C}$  он переходит в высокотемпературный тетрагональный или псевдокубический полиморф (Kullerud and Yund, 1962). Переход является очень быстрым и может быть легко установлен с помощью ДТА-экспериментов. Низкотемпературная форма не сдвойниковаана. Нами была определена температура инверсии как функция давления до 14,4 *кбар*. Материал, использованный в экспериментах, имел стехиометрический состав  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  и был синтезирован из элементов при  $500^\circ \text{C}$  в кварцевых ампулах при минимальном объеме паровой фазы (Kullerud and Yoder, 1959). Результаты экспериментов представлены в табл. 16. Видно, что температура инверсии слабо увеличивается с увеличением давления, наклон *P-T* кривой составляет приблизительно  $1,7^\circ \text{C/кбар}$ .

Таблица 16

Инверсия хизлевудита стехиометрического состава  $\text{Ni}_3\text{S}_2$

<i>T</i> инверсии, $^\circ \text{C}$	<i>P</i> инверсии, <i>бар</i>
556	< 1
$560 \pm 5$	1700
$560 \pm 5$	3300
$560 \pm 5$	4000
$567 \pm 5$	6000
$577 \pm 5$	10 700
$584 \pm 5$	14 400

Хизлевудит содержит заметные количества железа в твердом растворе, когда он сосуществует с пентландитом, или когда он образуется при разрушении пентландита. Было исследовано влияние железа на инверсию хизлевудита. С этой целью смеси синтетического хизлевудита и приблизительно 6 вес. % пирротина нагревались вместе до  $550^\circ \text{C}$ . Это количество железа оказалось достаточным для насыщения высокотемпературной хизлевудитовой фазы при этой температуре и получения небольшого

количества ( $\sim 0,5\%$ ) пентландита. Результаты ДТА-экспериментов при высоких давлениях, проведенных на этом материале в интервале 19 400—30 500 бар, даются в табл. 17. Заметим, что присутствие железа в твердом растворе уменьшает температуру инверсии по сравнению с чистым  $Ni_3S_2$  и уменьшает наклон кривой инверсии до  $0,3^\circ C/кбар$ .

Таблица 17

Инверсия хизлевудита, насыщенного железом

$T$ инверсии, $^\circ C$	$P$ инверсии, бар
$534 \pm 5$	19 400
$535 \pm 5$	21 500
$535 \pm 5$	25 000
$537 \pm 5$	27 000
$535 \pm 5$	30 500

Дифференциальный термический анализ серы при высоких давлениях

О режиме элементарной серы при повышенных температурах и давлениях известно очень мало. Сравнение различных экспериментальных данных разных исследователей для серы показывает значительные расхождения в результатах.

Были предприняты эксперименты по дифференциальному термическому анализу (ДТА) в кварцевых ампулах по методу Каллеруда (Kallerud, Year Book, 61).

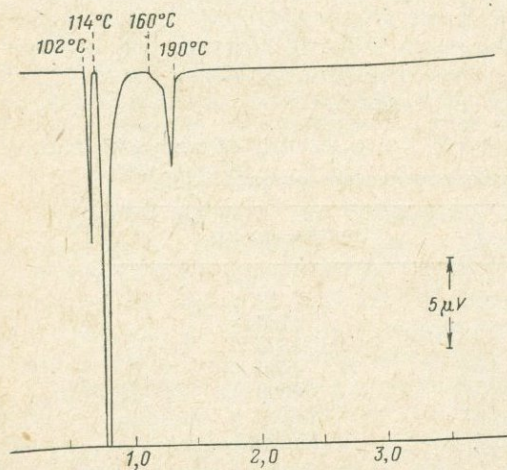


Рис. 197. ДТА серы высокой чистоты в контейнерах — ампулах из кварцевого стекла

Результаты эксперимента (рис. 197) показывают, что орторомбическая сера в присутствии пара превращается в моноклинную при температуре  $102 \pm 1^\circ C$ . При этих условиях плавление моноклинной серы происходит при  $114 \pm 1^\circ C$ . Зафиксирована интенсивная полимеризация жидкости, начинающаяся около  $160^\circ C$  и достигающая максимума при  $175^\circ C$ . При  $190^\circ C$  эффект полимеризации на диаграммах больше не отмечается.

Состояние серного расплава было исследовано с помощью ДТА до 20 кбар. Материал был такой же высокой чистоты, что и описанный Каллерудом и Йодером (Kullerud and Yoder, 1959). Он помещался в закрытые

золотые капсулы, и опыты по ДТА проводились, как это было описано Беллом и Ингландом (см. стр. 306). Реакции между золотом и серой не отмечались ни в одном из экспериментов. При низком давлении наблюдаемые термические эффекты относятся к превращению серы из ортором-

бической в моноклинную и к плавлению серы. Нонвариантная точка, включающая три фазы — орторомбическую серу, моноклинную и жидкую, может быть определена приблизительно из этих экспериментов как  $107 \pm 2^\circ \text{C}$  и  $2,5 \pm 0,5 \text{ кбар}$  (рис. 198). Моновариантная кривая, отражающая реакцию перехода орторомбической серы в моноклинную, имеет положительный наклон в  $3^\circ \text{C/кбар}$ . В соответствии с International Critical Tables плотность орторомбической серы составляет 2,07 при  $25^\circ \text{C}$ , а для моноклинной — 1,96. Таким образом, орторомбическая сера, с ее более высокой плотностью, предпочтительна для более высоких давлений, что отражено в экспериментальных результатах на рис. 198. Плотность жидкой серы при температуре  $121^\circ \text{C}$  равна 1,80 (International Critical Tables).

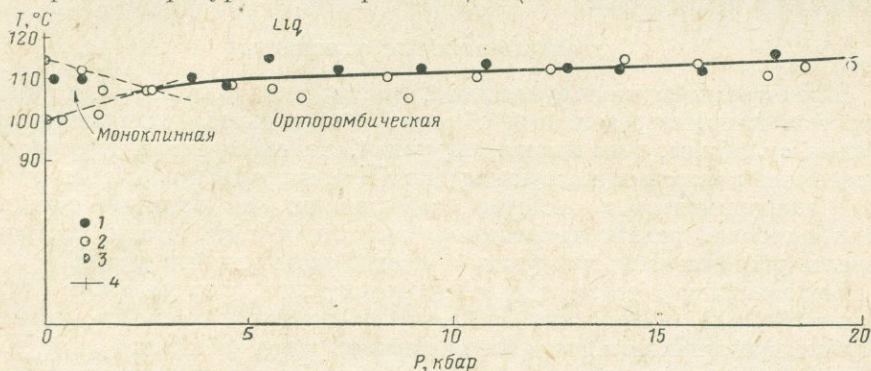


Рис. 198. ДТА серы высокой чистоты при высоком давлении в золотых контейнерах — ампулах.

1 — переход определен при хромель-алюмелевой термопаре; 2 — при хромель-константановой термопаре; 3 — при платино-платинородиевой (10% Pt) термопаре; 4 — точность определения  $P$  и  $T$

Таким образом, нужно ожидать, что моновариантная кривая между моноклинной и жидкой серой будет иметь положительный наклон, что находится в противоречии с отрицательным наклоном, определенным экспериментально (см. рис. 198). Тщательными повторными определениями плотности, по крайней мере, для моноклинной и жидкой серы можно хорошо показать, что плотность жидкой серы является промежуточной между моноклинной и орторомбической серой. Кривая орторомбическая сера — жидкая сера имеет положительный наклон, в соответствии с соотношением плотностей этих фаз; наклон очень невелик, как показано на рис. 198; плавление при 20 кбар имеет место при температуре всего лишь на несколько градусов выше, чем в нонвариантной точке.

Тамманн (Tammann, 1899) пытался определить влияние давления на температуру инверсии серы орторомбическая — моноклинная и на температуру плавления. Он сообщил, что эти две  $P$ - $T$  кривые пересекаются в нонвариантной точке при  $151^\circ \text{C}$  и  $1305 \text{ бар}$ . Позднее Зюсс, Эпайн и Водар (Susse, Epain and Vodar, 1964) изучали поведение серы при высоких давлениях. Они сообщали, на основании опытов по закалке, что плавление имеет место приблизительно при  $300^\circ \text{C}$  и 20 кбар и приблизительно при  $425^\circ \text{C}$  при 40 кбар. Баак (Baak, 1965) сообщил о существовании при высоком давлении полиморфа серы способного к закалке. Эта модификация — кубическая, и инвариантная точка, в которой сосуществуют орторомбическая сера, кубическая сера и жидкая сера, была определена в  $28 \pm 4 \text{ кбар}$  и  $300 \pm 5^\circ \text{C}$ .

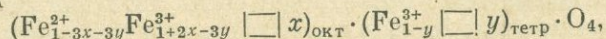
Приводимый нами наклон кривой сравнительно неплохо совпадает с результатами Тамманна (Tammann, 1899) при низких давлениях, но не совпадает с данными Зюсса, Эпайна и Водара (Susse, Epain and Vodar, 1964) и Баака (Bäak, 1965). В предыдущих исследованиях применялись методы закалки и изучения  $P - V - T$  отношений, когда при нагревании до инверсии или плавления возникают резкие объемные изменения при постоянном давлении. В случае серы эти методы наталкиваются на трудно преодолимые препятствия, такие как полимеризация жидкой серы. Расхождения в результатах нашего изучения, проведенного с помощью ДТА, и предшествующих исследований объяснимы в свете различия в экспериментальных процедурах.

### Сульфидно-окисные отношения

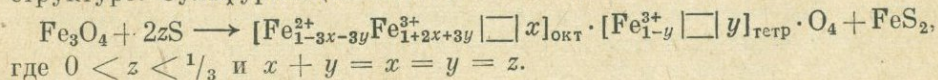
В некоторых случаях сульфиды и окислы встречаются в рудах вместе. Магнетит, например, является обычной составляющей сульфидных руд, а такие сульфиды, как пирит, пирротин, халькопирит и другие часто встречаются в окисных железных рудах. В течение 1966 г. было проведено много экспериментов в системах, содержащих как обычные сульфиды, так и наиболее распространенные окислы для того, чтобы установить пределы устойчивости сульфидно-окисных ассоциаций в рудах.

Было найдено, что, когда такие шпинелиды, как магнетит ( $Fe_3O_4$ ), хромит ( $FeCr_2O_4$ ) и герцинит ( $FeAl_2O_4$ ), нагреваются с серой в кварцевых ампулах при минимальном объеме паровой фазы (Kullerud and Yoder, 1959), то происходят определенные реакции. Эксперименты, проведенные с магнетитом высокой чистоты из Долины десяти тысяч дымов, Аляска (Zies, 1924в), и серой в интервале  $300-650^\circ C$ , дают пирит без разрушения структуры магнетитовых кристаллов. Это показывает, что железо выносятся из магнетитовой структуры, давая магнетит с дефицитом железа. На рентгеновских дифрактограммах порошков линии магнетита получаются даже в случае присутствия достаточного количества S, добавляемой для получения окисла состава  $Fe_2O_3$ .

Окисел состава  $Fe_2O_3$  с магнетитовой структурой описывается в литературе как маггемит. Хагг (Hägg, 1935) с помощью дифрактограмм порошков установил, что маггемит ( $\gamma = Fe_2O_3$ ) имеет дефектную структуру, обратную шпинелевой, и для него структурная формула может быть записана как

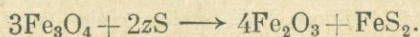


где  $x + y = 1/3$ . Хагг (Hägg, 1935) проверил данные для  $x = 0, y = 1/3$ ; для  $x = 1/3, y = 0$  и для  $x = y = 1/6$  и нашел, что они находятся в очень хорошем согласии с экспериментальными данными для  $x = 1/3$  и  $y = 0$ . Эти результаты показывают, что вакансии приурочены к октаэдрической координации. Это не следует с очевидностью из расчетов полей лигандов, которые предсказывают присутствие как  $Fe^{2+}$ , так и  $Fe^{3+}$  в октаэдрических пустотах. В литературе описаны многочисленные суперструктуры маггемита, как показано, например, у Роксби (Rooksby, 1961); они могут быть объяснены различиями в распределении вакансий в магнетитовой структуре. Сульфуризация магнетита может быть выражена в виде:



В продуктах реакции на рентгенограммах легко наблюдаются линии пирита. Лишь один пик пирита (210) частично совпадает с пиком магнетита (222). Эксперименты по сульфуризации велись с магнетитом из Долины десяти тысяч дымов. Материал, собранный и проанализированный Цейсом (Zies, 1924в), имел  $a = 8,4015 \pm 0,025 \text{ \AA}$  при  $21^\circ \text{ C}$ . Рентгеновские дифрактограммы продуктов эксперимента показывают отсутствие рефлексов суперструктур, подобных названным выше, когда кислород реагирует с магнетитом с образованием маггемита. Когда магнетит нагревают с серой в мольном отношении  $z = 1/6$  вся сера реагирует за 2 дня при  $300^\circ \text{ C}$ . Для образующегося окисла, у которого, согласно вышеприведенному уравнению, состав лежит между  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , размер элементарной ячейки равен  $8,3945 \text{ \AA}$ . Величина «а» лишь слегка меньше, чем в исходном материале. Относительная интенсивность рефлексов на рентгеновских дифрактограммах, однако, изменяется значительно. Сравнение рассчитанных и наблюдаемых интенсивностей дает значение  $48 \pm 3\%$  вакансий в тетраэдрической координации. При нагревании того же образца в течение 26 дней при  $600^\circ \text{ C}$  параметр элементарной ячейки  $a = 8,3990 \text{ \AA}$ , т. е. слегка увеличился, а определения интенсивности показали  $61 \pm 3\%$  вакансий в тетраэдрической координации.

Маггемитовый состав получен в экспериментах, где  $z = 1/3$ . Эта реакция может быть записана так:



Если магнетит и сера нагреваются вместе при  $600^\circ \text{ C}$  в мольном соотношении  $3/2$ , то реакция проходит полностью менее чем за 8 дней. Продукт реакции имеет величину параметра  $a = 8,3990 \text{ \AA}$  и сравнение вычисленных и найденных величин интенсивности говорит о том, что  $48 \pm 4\%$  тетраэдров вакантны. Большая скорость реакции между магнетитом и серой показывает, что когда магнетит ассоциирует с сульфидами в рудах, он в определенной степени должен реагировать с ними. Поэтому магнетит в таких рудах имеет состав  $\text{Fe}_{3-z}\text{O}_4$ , где  $0 < z < 1/3$ .

Рассчитанная плотность маггемита, полученного при сульфуризации магнетита, равна  $4,77 \text{ г/см}^3$ . Плотность гематита равна  $5,25 \text{ г/см}^3$ . Большая плотность гематита подтверждает, что эта фаза будет преимущественно образовываться при высоких давлениях. Однако внешнее давление в  $100 \text{ кбар}$ , приложенное к нашему маггемиту в одном эксперименте в течение 24 часов при комнатной температуре, а в другом — в течение 12 часов при  $300^\circ \text{ C}$  не показали образования гематита.

В кварцевых ампулах проведены также эксперименты с хромитом и герцинитом при  $600^\circ \text{ C}$ . Скорости реакций значительно ниже, чем в случае магнетита, но за несколько недель образуются заметные количества пирита. Во всех этих экспериментах шпинелевая структура фаз сохраняется, и размер элементарной ячейки остается в значительной степени постоянным. Однако относительные интенсивности рефлексов на дифрактограммах изменяются. Кажется, что кристаллическая структура как хромита, так и герцинита может сохраняться при значительном дефиците железа. Состав этих минералов в присутствии таких сульфидов, как пирит, может быть выражен как  $\text{Fe}_{1-2}\text{Cr}_2\text{O}_4$  для хромита и  $\text{Fe}_{1-2}\text{Al}_2\text{O}_4$  для герцинита, где  $0 < z < 1/3$ .

## ЛИТЕРАТУРА

- Akimoto S., Fujisawa H., Katsura T. The olivine-spinel transition in  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  and  $\text{Ni}_2\text{SiO}_4$ . *J. Geophys. Res.*, 70, 1969—1978, 1965.
- Akimoto S., Nagata T., Katsura T. The  $\text{TiFe}_2\text{O}_5$ — $\text{Ti}_2\text{FeO}_5$  solid solution series. *Nature*, 179, 37—38, 1957.
- Albee L. A petrogenetic grid for the Fe-Mg silicates of pelitic shists. *Am. J. Sci.*, 263, 512—536, 1965.
- Allen E. T., Crenshaw J. L., Merwin H. E. The sulphides of zinc, cadmium and mercury; their crystalline forms and genetic conditions. *Am. J. Sci.*, 34, 341—396, 1912.
- Andersen O. The system anortite — forsterite — silica. *Am. J. Sci.*, 39, 407—454, 1915.
- Anderson D. L. Universal dispersion tables. I. Love waves across oceans and continents on a spherical earth. *Bull. Seismol. Soc. Am.*, 54, 681—726, 1964a.
- Anderson D. L. Recent evidence concerning the structure of the upper mantle from the dispersion of long-period surface waves. In press, 1964b.
- Aramaki S., Roy R. The mullite-corundum boundary in the systems  $\text{MgO}$ — $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{SiO}_2$  and  $\text{CaO}$ — $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{SiO}_2$ . *J. Am. Ceram. Soc.*, 42, 644—645, 1959.
- Arnold R. G. Equilibrium relations between pyrrhotite and pyrite from 325 to 743° C. *Econom. Geol.*, 57, 72—90, 1962.
- Arnold R. G., Reichen L. E. Measurement of the metal content of naturally occurring metal-deficient hexagonal pyrrhotite by an X-ray spacing method. *Am. Mineralogist*, 47, 105—111, 1962.
- Bailey D. K. Carbonatites of the Rufunsa valley, Feira district. *Bull. Geol. Surv. N. Rhodesia*, 5, 1—92, 1960.
- Bailey D. K. Crustal warping — a possible tectonic control of alkaline magmatism. *J. Geophys. Res.*, 69, 1103—1111, 1964a.
- Bailey D. K., Schairer J. F. The system  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ — $\text{Fe}_2\text{O}_3$ — $\text{SiO}_2$  at 1 atm and the petrogenesis of alkaline rocks. *J. Petrol.*, in press, 1964b.
- Bailey D. K., Schairer J. F. The system  $\text{Na}_2\text{O}$ — $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{Fe}_2\text{O}_3$ — $\text{SiO}_2$  and the petrogenesis of alkaline rocks. *J. Petrol.*, 7, 114—170, 1966.
- Backer P. E., Gass I. G., Harris P. G., LeMaitre R. W. The volcanologic report of the Royal Society Expedition to Tristan de Cunha, 1962. *Phil. Tran. Roy. Soc. Londin.*, Ser. A, 256, 439—578, 1964.
- Barth T. F. W. Die Pegmatitgänge der Kaledonischen Intrusivgesteine Seifandgebiete. *Skrifter Norske Videnskaps — Akad. Oslo; I. Mat.—Naturv. K.*, 8, 123 pp., 1927.
- Bartholome P. Iron-magnesium ratio in associated pyroxenes and olivines. In *Petrologic Studies: A Volume in Honor of A. F. Buddington*, edited by A. E. J. Engel, H. L. James and B. F. Leonard, pp. 1—20. Geological Society of America, New-York, 1962.
- Bateman A. M. Magmatic ore deposits Sudbury, Ont. *Econ. Geol.*, 12, 391—426, 1917.
- Battley M. H. The petrogenesis of a spilitic rock series from New Zealand. *Geol. Mag.*, 93, 98—110, 1956.
- Bell P. M. Aluminium silicate system: Experimental determination of the triple point. *Science*, 139, 1055—1056, 1963.
- Benson W. N. The geology and petrology of the great serpentine belt of New South Wales. *Proc. Linnean Soc. N. S. Wales*, 38, 569—596, 662—724, 1914.

- Beutell A., Lorenz F. Synthese von Speiskobalt und Löllingit. Neues Jahrb. Mineral., Centralb., 10—22, 1916.
- Birch F. Plasticity and constitution of the earth's mantle. J. Geophys. Res., 57, 227—286, 1952.
- Birch F. The velocity of compressional waves in rocks to 10 kb. 1. J. Geophys. Res., 65, 1083—1102, 1960.
- Birch F. The velocity of compressional waves in rocks to 10 kb. 2. J. Geophys. Res., 66, 2199—2224, 1961.
- Birch F., LeComte P. Temperature-pressure plane for albite composition. Am. J. Sci., 258, 209—217, 1960.
- Birch F., Schairer J. F., Spicer H. C. Handbook of physical constants. Geol. Soc. Am. Spec. Paper 36, 1942.
- Bloem J., Kröger F. A. The P—T—x phase diagram of the lead-sulphur system. Z. Physik. Chem. (Frankfurt), N. F., 7, 1—14, 1956.
- Bloss F. D. Relation between density and composition in mol per cent for some solid solution series. Am. Mineralogist, 37, 966—981, 1952.
- Bowen N. L. The melting phenomena of the plagioclase feldspars. Am. J. Sci., 35, 577—599, 1913.
- Bowen N. L. The ternary system diopside — forsterite — silica. Am. J. Sci., 38, 207—264, 1914.
- Bowen N. L. The crystallization of haplobasaltic, haplodioritic and related magmas. Am. J. Sci., 40, 161—185, 1915.
- Bowen N. L. Genetic features of a oitic rocks at Isle Cadieux, Quebec. Am. J. Sci., 3, 1—34, 1922.
- Bowen N. L. «Ferrosilite» as a natural mineral. Am. J. Sci., 30, 481—494, 1935.
- Bowen N. L. Recent high-temperature research on silicates and its significance in igneous geology. Am. J. Sci., 33, 1—21, 1937.
- Bowen N. L., Greig J. W. The system  $Al_2O_3$ — $SiO_2$ . J. Am. Ceram. Soc., 7, 238—254, 410, 1924.
- Bowen N. L., Schairer J. F. The fusion relations of acmite. Am. J. Sci., 18, 365—374, 1929.
- Bowen N. L., Schairer J. F. The system Fe—O— $SiO_2$ . Am. J. Sci., 24, 177—213, 1932.
- Bowen N. L., Schairer J. F. The system MgO—FeO— $SiO_2$ . Am. J. Sci., 29, 151—217, 1935.
- Bowen N. L., Schairer J. F., Posnjak E. The system CaO—FeO— $SiO_2$ . Am. J. Sci., 26, 193—184, 1933.
- Bowen N. L., Schairer J. F., Willems H. W. V. The ternary system:  $Na_2SiO_3$ — $Fe_2O_3$ — $SiO_2$ . Am. J. Sci., 20, 405—455, 1930.
- Bowen N. L., Tuttle O. F. The system MgO— $SiO_2$ — $H_2O$ . Bull. Geol. Soc. Am., 60, 439—460, 1949.
- Bown M. G. Re-investigation of clinoferrosilite from Lake Naivasha, Kenya. Mineral. Mag., 34, 66—70, 1965.
- Boyd F. R. Hydrothermal investigations of amphiboles. In Researches in Geochemistry, edited by P. H. Abelson, pp. 377—396. John Wiley and Sons, Inc., New York, 1959.
- Boyd F. R. Geological aspects of high pressure research. Science, 145, 13—20, 1964.
- Boyd F. R., England J. L. Apparatus for phase-equilibrium measurements at pressures up to 50 kbar and temperatures up to 1750° C. J. Geophys. Res., 65, 741—748, 1960a.
- Boyd F. R., England J. L. The quartz-coesite transition. J. Geophys. Res., 65, 749—756, 1960b.
- Boyd F. R., England J. L. Effect of pressure on the melting of diopside ( $CaMgSi_2O_6$ ) and albite ( $NaAlSi_3O_8$ ) in the range up to 50 kb. J. Geophys. Res., 68, 31—323, 1963.
- Boyd F. R., England J. L., Davis B. T. C. Effect of pressure on the melting and polymorphism of enstatite ( $MgSiO_3$ ). J. Geophys. Res., 69, 2101—2109, 1964.
- Boyd F. R., Schairer J. F. The system  $MgSiO_3$ — $CaMgSi_2O_6$ . J. Petrol., 5, 275—309, 1964.
- Bradley A. J., Cox W. F., Goldschmidt H. J. An X-ray study of the iron-copper-nickel equilibrium diagram at various temperatures. J. Inst. Metals, 67, 189—201, 1941.

- Brown G. M. Pyroxenes from the early and middle stages of fractionation of the Skaergaard intrusion, East Greenland. *Mineral. Mag.*, 31, 511—543, 1957.
- Brown G. M. The effect of iron substitution on unit cell dimensions of the common clinopyroxenes. *Am. Mineralogist*, 45, 15—38, 1960.
- Brown G. M. and Vincent E. A. Pyroxenes from the later stages of fractionation of the Skaergaard intrusion, East Greenland. *J. Petrol.*, 4, 175—197, 1963.
- Brune J. and Dorman J. Seismic waves and earth structure in the Canadian shield. *Bull. Seismol. Soc. Am.*, 53, 167—210, 1963.
- Buddington A. F. On some natural and synthetic melilitites. *Am. J. Sci.*, 3, 35—87, 1922.
- Bundy F. P., Bovenkerk H. P., Strong H. M., Wentorf R. H., Jr. Diamond-graphite equilibrium line from growth and graphitization of diamond. *J. Chem. Phys.*, 35, 383—391, 1961.
- Burnham C. W. Facies and types of hydrothermal alteration. *Econ. Geol.*, 57, 768—784, 1962.
- Carmichael I. S. E. The pyroxenes and olivines from Tertiary and acid glasses. *J. Petrol.*, 1, 309—336, 1960.
- Chayes F. Potash feldspar as a by-product of the biotite-chlorite transformation. *J. Geol.*, 63, 75—82, 1955.
- Chayes E. A petrographic distinction between Cenozoic volcanics in and around the open oceans. *J. Geophys. Res.*, 69, 1573—1588, 1964.
- Chayes F. and Velde D. Distinguishing basaltic lavas of circum-oceanic and oceanic-island type by means of discriminant functions. *Am. J. Sci.*, 263, 206—222, 1965.
- Cheriton C. G. Disorder in chalcopyrite. Ph. D. Thesis. Harvard University, 1952.
- Chinner G. A. Pelitic gneisses with varying ferrous/ferric ratios from Glen Clova, Angus, Scotland. *J. Petrol.*, 1, 178—217, 1960.
- Chinner G. A. Almandine in thermal aureoles. *J. Petrol.*, 3, 316—341, 1962.
- Chinner G. A. The kyanite isograd in Glen Clova, Angus, Scotland. *Mineral. Mag.*, 34, 132—143, 1965.
- Chinner G. A. and Schairer J. F. The join  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  and its bearing on the system  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  at atmospheric pressure. *Am. J. Sci.*, 260, 611—634, 1962.
- Christie O. H. J. On subsolidus relations of silicates. III. A contribution to the chemistry of melilitites. *Norsk Geol. Tidsskr.*, 42, 1—30, 1962.
- Cissarz A. Übergangslagerstätten innerhalb der intrusivmagmatischen Abfolge. *Neues Jahrb. Mineral., Geol., Paläontol.*, 56, 99—274, 1928.
- Clark A. H. Equilibrium temperature,  $\text{P}_{\text{S}_2}$  and  $\text{P}_{\text{O}_2}$  during formation of the Marmorator pyrometamorphic iron deposit: Discussion. *Econ. Geol.*, 61, 780—784, 1966.
- Clark L. A. Geology and geothermometry of the Marbridge nickel deposit, Malarctic, Quebec. *Econ. Geol.*, 60, 792—811, 1965.
- Clark L. A. and Killerud G. The sulfur-rich portion of the Fe—Ni—S system. *Econ. Geol.*, 58, 853—885, 1963.
- Clark S. P. and Ringwood A. E. Density distribution and constitution of the mantle. *Rev. Geophys.*, 2, 35—88, 1964.
- Clarke F. W. Analyses of rocks from the laboratory of the U. S. Geological Survey. *U. S. Geol. Surv. Bull.*, 168, 308, pp. 1900.
- Coleman A. P. The Sudbury nickel field. *Ann. Rept. Ontario Dept. Mines*, 14, Part 3, 1905.
- Coleman A. P., Moore E. S., and Walker T. L. The Sudbury intrusive nickel. *Univ. Toronto Studies, Geol. Ser.*, 28, 1—54, 1929.
- Coleman R. G. Composition of jadeitic pyroxene from the California meta-graywackes. *U. S. Geol. Surv. Prof. Paper*, 525—C, 25—34, 1965.
- Coleman R. G., Lee D. E., Betty L. B. and Brannoch W. W. Eclogites and eclogites. Their differences and similarities. *Bull. Geol. Soc. Am.*, 76, 483—508, 1965.
- Collins W. H. Life history of the Sudbury nickel irruptive (IV). *Trans. Roy. Soc. Canada, Sect. IV*, 31, 15—43, 1937.
- Cross W. Lavas of Hawaii and their relations. *U. S. Geol. Surv. Prof. Paper* 88, 97, pp., 1915.
- Crowley M. S. and Roy R. Crystalline solubility in the muscovite and phlogopite groups. *Am. Mineralogist*, 49, 348—362, 1964.

- Dachille F., Roy R. Opposed-anvil pressure devices. In *Modern Very High Pressure Techniques*, edited by R. H. Wentorf, Jr. Butterworths, Washington, D. C., pp. 163—180, 1962.
- Daly R. A. Carbonate dikes of the Premier Diamond Mine, Transvaal. *J. Geol.*, 33, 659—684, 1925.
- Darken L. S. Melting points of iron oxides on silica, phase equilibria in the system Fe—Si—O as a function of gas composition and temperature. *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 2046—2053, 1948.
- Darken L. S., Gurry R. W. The system iron-oxides, II, Wquilibrium and thermodynamics of liquid oxides and other phases. *J. Am. Chem. Soc.*, 68, 798—816, 1946.
- Davis B. T. C., England J. L. The melting of forsterite up to 50 kbar. *J. Geophys. Res.*, 69, 1113—1116, 1964.
- Dawson J. B. Basutoland kimberlites. *Bull. Geol. Soc. Am.*, 73, 546—560, 1962.
- Day A. L., Allen E. T. The isomorphism and thermal properties of the Feldspars. *Carnegie Inst. Wash. Publ.*, 31, 95, pp. 1905.
- Deer W. A., Howie R. A., Zussman J. *Rock-Forming Minerals*, Vol. 1, John Wiley and Sons, Inc., New-York, 1962.
- Deer W. A., Howie R. A., Zussman J. *Rock-Forming Minerals*, Vol. 4, John Wiley and Sons, Inc., New-York, 1963.
- De Roever W. P. Geological Investigations in the Southwestern Moëtis Reigon (Netherlands-Timor). N. V. Noord — Hollandsche Vitgevers Maatschappij, Amsterdam, 1940.
- De Wys E. C., Foster W. R. The system diopside — anorthite — anorthite — akermanite. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2, 736—743, 1956.
- Dickson C. W. The ore deposits of Sudbury. *Trans. Am. Inst. Mining Engrs.*, 34, 1—67, 1904.
- Dickinson W. R. Metasomatic quartz keratophyre in central Oregon. *Am. J. Sci.*, 260, 249—266, 1962.
- Doelter C. Über einige Augite von bemerkenswerther Zusammensetzung. *Tschermaks Mineral. Petrog. Mitt.*, 5, 224—233, 1883.
- Dodd R. T., Jr. Van Schmus W. R. Significance of dispersed mineral compositions in chondrites (abstract). *Trans. Am. Geophys. Union*, 46, 122, 1965.
- Donnay G., Buerger M. J. The determination of the crystal structure of tourmaline. *Acta Cryst.*, 3, 379—385, 1950.
- Donnay G., Donnay J. D. H. The symmetry change in the high-temperature alkali-feldspar series. *Am. J. Sci.*, Bowen, Vol. 115—132, 1952.
- Drever H. I., Johnston R. The petrology of picritic rocks in minor intrusions — A Hebridean group. *Trans. Roy. Soc. Edinburgh*, 63, 459—500, 1958.
- Von Eckermann H. The alkaline district of Aïno Island. *Sweriges Geol. Undersokn.*, Ser Ca, no 36, 1948.
- Engel A. E. J., Engel G. G. Composition of basalts from the mid-Atlantic ridge. *Science*, 144, 1330—1333, 1964a.
- Engel A. E. J. and Engel C. G. Igneous rocks of the East Pacific Rise. *Science*, 146, 477—485, 1964b.
- Ernst W. G. Stability relations of glaucophane. *Am. J. Sci.*, 259, 735—765, 1961.
- Ernst W. G. Significance of phengitic micas from low-grade schists. *Am. Mineralogist*, 48, 1357—1373, 1963.
- Ernst W. G. Mineral parageneses in Franciscan metamorphic rock, Panoche Pass, California. *Bull. Geol. Soc. Am.* 76, 879—914, 1965.
- Eskola P. On the petrology of Eastern Fennoscandia: I, The mineral development of basic rocks in the Karelian formations. *Fennia*, 45, no 19, 1925.
- Eskola P. On the granulites of Lapland. *Am. J. Sci.*, Bowen Vol., 133—171, 1952.
- Eugster H. P., Wones D. R. Stability relations of the ferruginous biotite, annite. *J. Petrol.*, 3, 82—125, 1962.
- Faust G. T. The fusion relations of iron-orthoclase, with a discussion of the evifence for the existence of an iron-orthoclase molecule in feldspars. *Am. Mineralogist*, 21, 735—763, 1936.
- Fawcett J. J. Alteration products of olivine and pyroxene in basalt lavas from the Isle of Mull. *Mineral. Mag.*, 35, 55—68, 1965.

- Ferguson J. B., Merwin H. E. The ternary system  $\text{CaO-MgO-SiO}_2$ . *Am. J. Sci.*, 48, 81—123, 1919.
- Ferguson J. B., Buddington A. F. The binary system akermanite-gehlenite. *Am. J. Sci.*, 50, 134—140, 1920.
- Flaschen S. S., Osborn E. S. Studies of the system iron — oxidesilicate — water at low oxygen partial pressures. *Econ. Geol.*, 52, 923—943, 1957.
- Foster W. R. The system  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-CaSiO}_3\text{-NaAlSiO}_4$ . *J. Geol.*, 50, 152—173, 1942.
- Foster W. R. High-temperature X-ray diffraction study of the polymorphism of  $\text{MgSiO}_3$ . *J. Am. Ceram. Soc.*, 34, 255—259, 1951.
- Frechen J. Die Genese der Olivinausscheidungen von Dreisen Weicher (Eifel) und Finkenberg (Siebengebirge). *Neues Jahrb. Mineral. Geol. Paleontol.*, 79, Abt. A, 317—406, 1948.
- French B. M., Eugster H. P. Stability of siderite,  $\text{FeCO}_3$  (abstract). *Geol. Soc., Am. Spec. Paper*, 73, 155—156, 1962.
- French B. M., Eugster H. P. Experimental control of oxygen fugicities by graphite-gas equilibriums. *J. Geophys. Res.*, 70, 1529—1539, 1965.
- Fudali R. F. Oxygen fugacities of basaltic and andesitic magmas. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 29, 1063—1075, 1965.
- Fyfe W. S., Turner F. J., Verhoogen J. Metamorphic reactions and metamorphic facies. *Geol. Soc., Am. Mem.*, 73, 259, pp., 1958.
- Gilluly J. Keratophyres of eastern Oregon and the splite problem. *Am. J. Sci.*, 29, 225—252, 336—352, 1935.
- Gmelin's Handbuch der anorganischen Chemie, System — Number 53, Molybdau, 1955, System — Number 19, Wismut, Ergänzungsband. Verlag Chemie, GMBH, Weinheim/Bergstr., 1964.
- Goldsmith J. R. Some melilite solid solutions. *J. Geol.*, 56, 437—447, 1948.
- Goranson R. W. Silicate-water systems: Phase equilibria in the  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-H}_2\text{O}$  and  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8\text{-H}_2\text{O}$  systems at high temperatures and pressures. *Am. J. Sci.*, 35 A, 71—91, 1938.
- Green D. H. The petrogenesis of the high-temperature peridotite intrusion in the Lizarc, Area, Cornwall. *J. Petrol.*, 5, 134—188, 1964.
- Green D. H., Ringwood A. E. Mineral assemblages in a model composition. *J. Geophys. Res.*, 68, 937—945, 1963.
- Green D. H., Ringwood A. E. Fractionation of basalt magmas at high pressures. *Nature*, 201, 1276—1279, 1964.
- Greenwood H. J. The synthesis and stability of anthophyllite. *J. Petrol.*, 4, 317—351, 1963.
- Greig J. W. Immiscibility in silicate melts. *Am. J. Sci.*, 13, 1—44, 1927.
- Greig J. W., Barth T. F. W. The system  $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$  (nephelite, carnegieite) —  $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$  (albite). *Am. J. Sci.*, 35A, 93—112, 1938.
- Guggenheim E. A. Mixtures. Clarendon Press, Oxford, 1952.
- Gundersen J. N., Schwartz G. M. The geology of the metamorphosed Biwabik Iron-Formation, Eastern Mesabi district, Minnesota. *Minn. Geol. Surv. Bull.*, 43, 1962.
- Hägg G. Die Kristallstruktur des magnetischen Ferrioxids  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . *Z. Physik. Chem.*, 29, B, 95—102, 1935.
- Harker A. Metamorphism. A study of the Transformations of Rock Masses. Methuen and Company, London, 1939.
- Harker R. I., Tuttle O. F. The lower limit of stability of akermanite ( $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ). *Am. J. Sci.*, 254, 468—478, 1956.
- Harrison J. E., Campbell A. B. Correlations and problems in Belt series stratigraphy, northern Idaho and western Montana. *Bull. Geol. Soc. Am.*, 79, 1413—1428, 1963.
- Hawley J. E. The Sudbury ores: Their mineralogy and origin. *Can. Mineralogist*, 7, 1—207, 1962.
- Hawley J. E. Upside-down at Froid, Sudbury, Ontario. *Econ. Geol.*, 60, 529—575, 1965.
- Hays J. F. The system  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  at high pressure and high temperature. Ph. D. thesis, Harvard University, 1966a.
- Hays J. F. Stability and properties of the synthetic pyroxene ( $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ ). *Am. Mineralogist*, 51, 1524—1529, 1966b.
- Hess H. H. Orthopyroxenes of the Bushveld type, ion substitutions and changes in unit cell dimensions. *Am. J. Sci.*, Bowen Vol., 173—187, 1952.

- Hess H. H. Serpentinities, orogeny and epeirogeny. *Geol. Soc. Am. Spec. Paper* 62, 391—408, 1955.
- Hess H. H. Stillwater igneous complex, Montana. *Geol. Soc. Am. Mem.* 80, 230 pp., 1960.
- Holm J. L., Kleppa O. J. The thermodynamic properties of the aluminum silicates. *J. Phys. Chem.*, 70, 1960, 1966.
- Howe E. Petrographical notes on the Sudbury nickel deposits. *Econ. Geol.*, 9, 505—522, 1914.
- Jaeger J. C. The temperature in the neighborhood of a cooling igneous sheet. *Am. J. Sci.*, 255, 306—318, 1957.
- Jaeger J. C. Temperatures outside a cooling sheet. *Am. J. Sci.* 257, 44—54, 1959.
- Jambor J. L., Smith C. H. Olivine composition determination with small-diameter X-ray powder cameras. *Mineral. Mag.*, 33, 730—748, 1964.
- James H. L. Zones of regional metamorphism in the Precambrian of northern Michigan. *Bull. Geol. Soc. Am.*, 66, 1455—1488, 1955.
- Juan V. C. The system  $\text{CaSiO}_3\text{—Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7\text{—NaAlSiO}_4$ . *J. Geol.*, 58, 1—15, 1950.
- Joplin G. A. Chemical analyses of Australian rocks, I, Igneous and metamorphic. *Bull. Bur. Min. Resources (Canberra)*, 65, 446 pp., 1963.
- Kennedy W. Q. On composite lava flows. *Geol. Mag.*, 68, 166—181, 1931.
- Kitahara S., Kennedy G. C. The quartz—coesite transition. *J. Geophys. Res.*, 69, 5375—5400, 1964.
- Kitahara S., Takenouchi S., Kennedy G. C. Phase relations in the system  $\text{MgO—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$  at high temperatures and pressures. *Am. J. Sci.*, 264, 223—233, 1966.
- Knight C. W. Report of the Royal Ontario Nickel Commission, Toronto, 105—241, 1917.
- Knopf A., Lee D. E. Fassaite from near Helena, Montana. *Am. Mineralogist*, 42, 73—77, 1957.
- Knop O., Ibrahim M. A., Sutarno. Chalcogenides of the transition elements, IV, Pentlandite, a natural II-phase. *Can. Mineralogist*, 8, 291—316, 1965.
- Kracek F. C. The system sodium oxide—silica. *J. Phys. Chem.*, 34, 1583—1598, 1930.
- Kranck S. H. A study of phase equilibria in a metamorphic iron formation. *J. Petrol.*, 2, 137—184, 1961.
- Kretz R. Some applications of thermodynamics to coexisting minerals of variable composition. Examples: orthopyroxene—clinopyroxene and orthopyroxene—garnet. *J. Geol.*, 69, 361—387, 1961.
- Kubaschewski O., Evans E. L. *Metallurgical Thermochemistry*. Pergamon Press, New-York, 3rd ed., 1958.
- Kullerud G. Thermal stability of pentlandite. *Can. Mineralogist*, 7, 353—366, 1963.
- Kullerud G., Yoder H. S., jr. Pyrite stability relations in the Fe—S system. *Econ. Geol.*, 54, 533—572, 1959.
- Kullerud G., Yund R. A. The Ni—S system and related minerals. *J. Petrol.*, 3, 126—175, 1962.
- Kuno H. Discussion of paper by J. F. Lovering, «The nature of the Mohorovicic discontinuity». *J. Geophys. Res.*, 64, 1071—1072, 1959a.
- Kuno H. Aluminian augite and bronzite in alkali olivine basalt from Taka-sima, NorthKyusyu, Japan. *Advan. Fronziers Geol. Geophys.*, 1964, 295—220, 1965.
- Kuno H. Origin of Cenozoic petrographic provinces of Japan and surrounding areas. *Bull. Volcanol.*, 2nd ser., 20, 37—76, 1959b.
- Kuno H., Yamasaki K., Iida C., Nagashima K. Differentiation of Hawaiian magmas. *Japan. J. Geol. Geography.*, 28, 179—218, 1957.
- Kushiro I., Kuno H. Origin of primary basalt magmas and classification of basaltic rocks. *J. Petrol.*, 4, 75—89, 1963.
- Kushiro I. Clinopyroxene solid solutions in the  $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$  component. *Japan. J. Geol. Geography, Trans.*, 33, 213—220, 1962.
- Kushiro I., Yoder H. S. Jr. Anorthite-forsterite and anorthite-enstatite reactions and their bearing on the basalt/eclogite transformation. *J. Petrol.*, in press, 1966.
- Lacroix A. Les roches basiques accompagnant les iherzolites des Pyrenees. *Sth. Intern. Geol. Congr. Rept.*, Paris, 806—836, 1900.

- Larsen E. S. Alkali rocks of Iron Hill, Gunnison County, Colorado. U. S. Geol. Surv. Prof. Paper, 197A, 1942.
- Lehmann I. Velocities of longitudinal waves in the upper parts of the earth's mantle. *Ann. Geophys.*, 15, 93—118, 1959.
- Lehmann I. S. and the structure of the upper mantle. *Geophys. J.*, 4, 124—138, 1961.
- Lehmann I. The travel times of the longitudinal waves of the Logan and Blanca atomic explosions and their velocity in the upper mantle. *Bull. Seismol. Soc. Am.*, 52, 1962.
- Lindgren W. Mineral Deposits. John Wiley and Sons, Inc., New York, 1933.
- Lindsley D. H. Melting relations of  $KAlSi_3O_8$ . Effect of pressures up to 40 kbar. *Am. Mineralogist*, in press, 1966.
- Lindsley D. H., Davis B. T. C., Macgregor I. D. Ferrosilite ( $FeSiO_3$ ): Synthesis at high pressure and temperatures. *Science*, 144, 73—74, 1964.
- Lundqvist D. X-ray studies on the ternary system Fe—Ni—S. *Arkiv. Kemi Mineral. Geol.*, 24A, no 22, 12, pp. 1947.
- Luth W. C., Jahns R. H., Tuttle O. F. The granite system at pressures of 4 to 10 kbar. *J. Geophys. Res.*, 69, 759—773, 1964.
- MacDonald G. A., Powers H. A. Contribution to the petrography of Haleakala Volcano, Hawaii. *Bull. Geol. Soc. Am.*, 57, 115—124, 1946.
- MacDonald G. A., Katsura T. Chemical composition of Hawaiian lavas. *J. Petrol.*, 5, 82—133, 1964.
- MacDonald G. J. F. Quartz — coesite stability relations at high temperatures and pressures. *Am. J. Sci.*, 254, 713—721, 1956.
- Mason B. Meteorites. John Wiley & Sons, New York, 1962.
- Massazza F., Sirchia E. Il sistema  $MgO-SiO_2-TiO_2$ . *Chim. Ind. (Milan)*, 40, 460—467, 1958.
- McDougall I. Optical and chemical studies of pyroxenes in a differentiated Tasmanian dolerite. *Am. Mineralogist*, 46, 661—687, 1961.
- McKee B. Widespread occurrence of jadeite, lawsonite and glaucophane in central California. *Am. J. Sci.*, 260, 596—610, 1962.
- Merrin S. Experimental investigations of epidote paragenesis. Ph. D. thesis, College of Mineral Industries, The Pennsylvania State University, 1962.
- Merwin H. E., Lombard R. H. The system Cu—Fe—S. *Econ. Geol.*, 32, Supplement, 203—284, 1937.
- Milliard Y. Les massifs métamorphiques et ultra-basiques de la zone paléozoïque interne du Rif. *Notes Service Geol. Maroc*, 147, 125—160, 1959.
- Misch P. Stable association wollastonite — anorthite and other calc-silicate assemblages in amphibolite-facies crystalline schists of Nanga Parbat, Northwestern Himalayas. *Beitr. Mineral., Petrog.*, 10 316—356, 1964.
- Miyashiro A. Thermodynamics of reactions of rock-forming minerals with silica, Part I, Free energy of reactions and their petrogenetic significance. *Japan. J. Geol. Geography*, 31, 71—78, 1960.
- Morey G. W. Relation of crystallization to the water content and vapor pressure of water in a cooling magma. *J. Geol.* 32, 291—295, 1922.
- Morey G. W., Bowen N. L. The binary system sodium metasilicate-silica. *J. Phys. Chem.*, 28, 1167—1179, 1924.
- Muan A., Nafziger R. H., Roedder P. L. A method for determining the instability of ferrosilite. *Nature*, 202, 688—689, 1964.
- Muan A., Osborn E. F. Phase equilibria at liquid temperatures in the system  $MgO-FeO-Fe_2O_3-SiO_2$ . *J. Am. Ceram. Soc.*, 39, 121—140, 1956.
- Mueller R. F. Compositional characteristics and equilibrium relations in mineral assemblages of a metamorphosed iron formation. *Am. J. Sci.*, 258, 449—497, 1960.
- Muir I. D. The clinopyroxenes of the Skaergaard intrusion, eastern Greenland. *Mineral. Mag.*, 29, 690—714, 1951.
- Muir I. D., Tilley C. E. Contributions to the petrology of Hawaiian basalts, I, The picrite-basalts of Kilauea. *Am. J. Sci.*, 255, 241—253, 1957.
- Muir I. D., Tilley C. E. Contributions to the petrology of Hawaiian basalts, III, The tholeiitic basalts of Mauna Loa and Kilauea. *Am. J. Sci.*, 261, 111—128, 1963.
- Muir I. D., Tilley C. E. Mugearites and their places in alkali igneous rock series. *J. Geol.*, 69, 186—203, 1961.

- Murata K. J., Richter D. H. 1959—60 eruption of Kilaueavolcano Hawaii. U. S. Geol. Surv. Prof. Paper, in press, 1965.
- Murray R. J. The clinopyroxenes of the Garbh Eilean sill, Shiant Isles. *Geol. Mag.*, 91, 17—31, 1954.
- Naldrett A. J. Ultrabasic rocks of the Poreupine and related nickel deposits. Unpublished Ph. D. thesis. Queen's University, Canada, 1964.
- Naray-Szabo I., Sasvari K. On the structure of staurolite ( $\text{HFe}_2\text{Al}_9\text{Si}_4\text{O}_{24}$ ). *Acta Cryst.*, 11, 862—865, 1958.
- Neuvonen K. J. Thermochemical investigations of the akermanite-gehlenite series. *Bull. Comm. Geol. Finlande*, no 158, 1952.
- Neuvonen K. J. On the composition of natural melilites. *Bull. Comm. Geol. Finlande*, no 168, 1955.
- Newton R. C. The thermal stability of zoisite. *J. Geol.*, 73, 431—441, 1965.
- Newton R. C. Some calc-silicate equilibrium relations. *Am. J. Sci.*, 264, 204—222, 1966a.
- Newton R. C., Kennedy G. C. Some equilibrium reactions in the join  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{—H}_2\text{O}$ . *J. Geophys. Res.*, 68, 2967—2983, 1963.
- Nicholls G. D., Nawalk A. J., Hays E. E. The nature and composition of rock samplex dreiged from the mid-Atlantic ridge between 22° N and 52° N. *Marine Geol.*, 1, 333—343, 1964.
- Nixon P. H., von Knorring O., Rooke J. M. Kimberlites and associated inclusions of Basutoland: A mineralogical and geochemical study. *Am. Mineralogist*, 48, 1090—1132, 1963.
- Nurse R. W., Midgley H. G. Studies on the melilite solid solutions. *J. Iron Steel Inst. London*, 174, 121—131, 1953.
- O'Daniel H. Ein neues Tarnowitzitvorkommen von Tsumeb — Otavi und die Frage der wechselseitigen isomorphen Vertretung von Ca und Pb. *Z. Krist.*, 74, 333—362, 1930.
- O'Hara M. J. Primary magmas and the origin of basalts. *Scottish J. Geol.*, 1, 1—40, 1965.
- O'Hara M. J., Mercy E. L. P. Petrology and petrogenesis of some garnetiferous peridotites. *Trans. Roy. Soc. Edinburgh*, 65 (12), 251—314, 1963.
- Onuma K., Yagi K. The system nepheline — akermanite — diopside. *Am. Mineralogist*, in press, 1968.
- Orville P. M. Alkali ion exchange between vapor and feldspar phases. *Am. J. Sci.*, 261, 201—237, 1963.
- Oosterom M. G. The ultramafites and layered gabbro sequences in the granulite facies rocks on Stjernoy. *Leidse Geol. Mededel.*, 28, 177—196, 1963.
- Osborn E. F., Muan A. The system  $\text{MgO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ , plate 3. *Phase Equilibrium Diagrams of Oxide Systems*. American Ceramic Society, Columbus, Ohio, 1960.
- Osborn E. F. The system  $\text{CaSiO}_3\text{—diopside— anorthite}$ . *Am. J. Sci.* 240, 751—788, 1942.
- Osborn E. F., Schairer J. F. The ternary system pseudowollastonite — akermanite — gehlenite. *Am. J. Sci.*, 239, 715—763, 1941.
- Osborn E. F., Tait D. B. The system diopside — forsterite — anorthite. *Am. J. Sci.*, Bowen Vol., 413—433, 1952.
- Osborne F. F. Coronite, labradorite anorthosite, and dykes of andesine anorthosite. *New Glasgow, P. Q.*, *Trans. Roy. Soc. Canada, Sect. IV*, 43, 85—112, 1949.
- Pabst A. The crystal structure of plazolite. *Am. Mineralogist*, 22, 861—868, 1937.
- Pemister T. C. Igneous rocks of Sudbury and their relation to the ore deposits. *Ann. Rept. Ontario Dept. Mines*, 34, Part 8, 1925.
- Philpotts A. R. Origin of the anorthosite — mangerite rocks in southern Quebec. *J. Petrol.*, 7, 1—64, 1966.
- Pistorius C. W. F. T. Some phase relations in the system  $\text{MgO—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$  to high pressures and temperatures. *Neues Jahrb. Mineral., Monatsh.*, 283—293, 1963.
- Pistorius C. W. F. T., Kennedy G. C. Stability relations of grossularite and hydrogrossularite at high temperatures and pressures. *Am. J. Sci.*, 258, 247—257, 1960.
- Ramberg H., DeVore G. W. The distribution of  $\text{Fe}^{++}$  and  $\text{Mg}^{++}$  in coexisting olivines and pyroxenes. *J. Geol.*, 59, 193—210, 1951.
- Ramdohr P. *Die Erzminerale und ihre Verwachsungen*. Akademie — Verlag, Berlin, 3rd ed., 1960.

- Rankin G. A., Merwin H. E. The ternary system  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ . *Am. J. Sci.*, 45, 301-325, 1918.
- Rankin G. A., Wright F. E. The ternary system  $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ . *Am. J. Sci.*, 39, 1-79, 1915.
- Rastall R. H. The Skiddaw granite and its metamorphism. *Quart. J. Geol. Soc. (London)*, 66, 116-161, 1910.
- Reed J. J. Spilites, serpentinites and associated rocks of the Mossburn District, Southland. *Trans. Roy. Soc. New Zealand*, 78, 106-126, 1950.
- Richardson H. M., Ball F., Rigby G. R. Minerals identified during research on refractories. *Trans. Intern. Ceram. Congr., Paris, 1952*, pp. 173-177, 1952.
- Ricker R. W., Osborn E. E. Additional phase - equilibrium data for the system  $CaO-MgO-SiO_2$ . *J. Am. Ceram. Soc.*, 37, 133-139, 1954.
- Ringwood A. E. A model for the upper mantle. *J. Geophys. Res.*, 67, 857-866, 1962a.
- Ringwood A. E. A model for the upper mantle, 2. *J. Geophys. Res.*, 67, 4473-4477, 1962b.
- Ringwood A. E. The constitution of the mantle, II, Further data on the olivine - spinel transition. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 15, 18-29, 1958.
- Robertson E., Birch C. F., MacDonald G. J. F. Experimental determination of jadeite stability relations to 25 000 bar. *Am. J. Sci.*, 255, 115-137, 1957.
- Robie R. A., Bethke P. M., Toulmin M. S., Edwards J. L. X-ray crystallographic data, densities and molar volumes of minerals. In «Handbook of Physical Constants» revised edition. *Geol. Soc. Am. Mem.*, 97, 30-73, 1966.
- Robie R. A., Waldbaum D. R. Thermodynamic properties of selected minerals, oxides, and elements at high temperatures and one atmosphere pressure. *U. S. Geol. Surv.*, Openfile report, 1965.
- Rooksby H. P. Oxides and hydroxides of aluminium and iron. In *The X-ray Identification and Crystal Structure of Clay Minerals*. Edited by G. Brown, Chapter 10, Jarrold and Sons, Ltd, Norwich, England, 1961.
- Ross C. S., Foster M. D., Myers A. T. Origin of dunites and of olivine-rich inclusions in basaltic rocks. *Am. Mineralogist*, 39, 693-737, 1954.
- Roy D. M., Roy R. Synthesis and stability of minerals in the system  $MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ . *Am. Mineralogist*, 40, 147-178, 1955.
- Roy D. M., Roy R. System  $CaO-Al_2O_3-H_2O$ , VI: The grossularite -  $3CaO-Al_2O_3-6H_2O$  join (abstract). *Bull. Geol. Soc. Am.*, 68, 1788-1789, 1957.
- Sahama T. G., Torgeson D. R. Thermochemical studies of the oilvines and orthopyroxenes. *U. S. Bur. Mines. Rept. Invest.*, 4408, 1949.
- Sakata Y. Unit-cell dimensions of synthetic aluminium dipsides. *Japan. J. Geol. Geography*, 28, 161-168, 1957.
- Scarfe C. M., Luth W. C., Tuttle O. F. An experimental study bearing on the absence of leucite in plutonic rocks (abstract). *Programa, 1965 Annual Meeting. Geological Society of America*, pp. 144-145, 1965.
- Schairer J. F. The alkali - feldspar join in the system  $NaAlSi_3O_8-KAlSi_3O_8-SiO_2$ . *J. Geol.*, 58, 512-517, 1950.
- Schairer J. F. The system  $K_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ : I, Results of quenching experiments of four joins in the tetrahedron cordierite - forsterite - leucite - silica and on the join cordierite - mullite - potash feldspar. *J. Am. Ceram. Soc.*, 37, 501-533, 1954.
- Schairer J. F., Bowen N. L. Melting relations in the system  $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$  and  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ . *Am. J. Sci.*, 245, 193-204, 1947.
- Schairer J. F., Bowen N. L. The binary system  $CaSiO_3$  - diopside and the relations between  $CaSiO_3$  and akermanite. *Am. J. Sci.*, 240, 725-742, 1942.
- Schairer J. F., Bowen N. L. The system  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ . *Am. J. Sci.*, 253, 681-746, 1955.
- Schairer J. F., Yoder H. S. Jr. The nature of residual liquids from crystallization, with data on the system nepheline-diopside-silica. *Am. J. Sci.*, 258A, 273-283, 1960.
- Schmitt H. H. Metamorphic eclogites of the Eiksund area, Sunnmore, Norway (abstract) *Trans. Am. Geophys. Union*, 45, 128, 1964.
- Schneiderhöhn H. Anleitung zur mikroskopischen Bestimmung und Untersuchung von Erzen und Aufbereitungsprodukten, besonders im auffallenden Licht. Seibstverlag der Ges. dtsh. Metallhütten und Bergleute, Berlin, 1922.

Schneiderhöhn H. Die Erzlagerstätten der Erde, Vol. 1. Gustav Fischer Verlag, Stuttgart, 1958.

Schreinemakers F. A. H. In-, mono-, and divariant equilibria. Proc. Kon. Akad. Wetensch. (Amsterdam), 18 et seq., 1915, reprinted as Papers by a F. A. H. Schreinemakers, Vol. 2, Penn. State Univ., 1965.

Schreyer W., Chinner G. A. Staurolite — quartzite bands in kyanite quartzite at Big Rock, Rio Arriba County, New Mexico. Contrib. Mineral. Petrol., 12, 223—244, 1966.

Schreyer W., Yoder H. S. Jr. The system Mg-cordierite — H<sub>2</sub>O and related rocks. Neues Jahrb. Mineral., Abhandl., 101, 271—342, 1964.

Sclar C. B., Carrison L. C., Schwartz C. M. High-pressure stability field of clinoenstatite and the orthoenstatite — clinoenstatite transition (abstract). Trans. Am. Geophys. Union, 45, 121, 1964.

Seki Y., Kennedy G. C. An experimental study on the leuciteseudoleucite problem. Am. Mineralogist, 49, 1267—1280, 1964.

Shand S. J. Eruptive Rocks. T. Murdy and Co., London, 2nd ed., rev., 1943.

Shand S. J. Coronas and coronotes. Bull. Geol. Soc. Am., 56, 247—266, 1945.

Shaw H. R. Comments on viscosity, crystal settling and convection in granitic magmas. Am. J. Sci., 263, 120—152, 1965.

Shaw H. R. Hydrogen osmosis in hydrothermal experiments. In Researches in Geochemistry, Vol. 2, edited by P. H. Abelson. John Wiley and Sons, Inc., New York, in press, 1966.

Skinner B. J. Physical properties of and-members of the garnet group. Am. Mineralogist, 41, 428—436, 1956.

Skinner B. J., Peck D. L. The solubility of sulfur in basic magmas (abstract). Econ. Geol., 61, 802, 1966.

Skvortsova K. V., Sidorenko G. A., Dara A. D., Silant'eva N. I., Medoeva M. M. Femolite a new molybdenum sulfide. Zap. Vses. Mineralog. Obshchestva, 96, 436—443, 1964.

Slemmons D. B. Determination of volcanic and plutonic plagioclases using a three- or four-axis universal stage. Geol. Soc. Am. Apec. Paper, 69, 64 pp., 1962.

Smalley R. G. The system NaAlSiO<sub>4</sub>—Ca<sub>2</sub>—Al<sub>2</sub>—SiO<sub>7</sub>. J. Geol., 55, 27—37, 1947.

Smith J. V. Reexamination of the crystal structure of melilite. Am. Mineralogist, 38, 643—661, 1953.

Smith J. R., Yoder H. S. Jr. Variations in X-ray powder diffraction patterns of plagioclase feldspar. Am. Mineralogist, 41, 632—647, 1956.

Smith J. V. X-ray-emission microanalysis of rock-forming minerals, I. Experimental technique. J. Geol., 73, 830—864, 1965.

Smith W. C. A review of some problems of African carbonatites. Quart. J. Geol. Soc. London, 112, 189—219, 1956.

Speers E. C. The age relations and origin of the Sudbury breccia. Ph. D. thesis. Queen's University, 1956.

Stephanovic S. P. Sur quelques mineraux de la Serbie. Ann. Geol. Penins. Balkan. Beograd, 7, 85—96, 1922, Mineral. Abstracts, 2, 116, 1923.

Susse C., Epain R., Vodar B. Mesure de la température du fusion du soufre par analyse thermique différentielle sous pression entre 20 et 60 kbar. Compt. Rend., 258, 4513—4516, 1964.

Swanson H. E., Fuyat R. K. Standard X-ray diffraction powder patterns. Natl. Bur. Stand. Circ., 539, vol. II, 1953.

Swanson H. E., Gilfrich N. T., Ugrinic G. M. Standard X-ray diffraction powder patterns. Natl. Bur. Stand. Circ., 539, vol. V, 1955.

Takeuchi H., Saito M., Kobayishi N. Study of shear velocity distribution in the upper mantle by mantle Rayleigh and Love waves. J. Geophys. Res. 67, 2831—2839, 1962.

Tammann G. Über die Grenzen des festen Zustandes III. Ann. Physik Chemie, 68, 553—583, 629—657, 1899.

Thompson J. B. Jr. The thermodynamic basis for the mineral facies concept. Am. J. Sci., 253, 65—103, 1955.

Tilley C. E. Density, refractivity, and composition relations of some natural glasses. Mineral. Mg., 19, 275—294, 1922.

Tilley C. E. Aluminous pyroxenes in metamorphosed limestones. Geol. Mag., 75, 81—86, 1938.

Tilley C. E. Kilauea magma 1959—60. Geol. Mag., 97, 494—497, 1960b.

- Tilley C. E. The facies classification of metamorphic rocks. *Geol. Mag.*, 61., 167—171, 1924.
- Tilley C. E. On melilite as a product of interaction of limestone and basaltic liquid. *Geol. Mag.*, 66, 347—353, 1929.
- Tilley C. E. The gabbro-limestone contact zone of Camas Mor, Muck, Inverness-shire. *Bull. Comm. Geol. Finlande*, no 140, 97—105, 1947.
- Tilley C. E. Some aspects of magmatic evolution. *Quart. J. Geol. Soc. London*, 106, 37—61, 1950.
- Tilley C. E. Problems of alkali rock genesis. *Quart. J. Geol. Soc. London*, 113, 323—360, 1958.
- Tilley C. E., Muir I. D. The Hebridean Plateau magma type. *Trans. Edinburgh Geol. Soc.*, 19, 208—215, 1962.
- Tilley C. E., Muir I. D. Intermediate members of the oceanic basalt-trachyte association. *Geol. Foren. Stockholm Forh.*, 85, 436—444, 1964.
- Tilley C. E., Henry N. F. M. Latiumite (sulphatic potassium—calcium—aluminium silicate), a new mineral from Albano, Latium, Italy. *Mineral. Mag.*, 30, 39—45, 1953.
- Todd S. S. Heat capacities at low temperatures and entropies at 298, 15° K of andalusite, kyanite and sillimanite. *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 4742—4743, 1950.
- Toulmin P., Barton P. B. A thermodynamic study of pyrite and pyrrhotite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 28, 641—671, 1964.
- Traube H. Zinkhaltiger Aragonit von Tarnowitz in Oberschlesien, *Z. Krist.*, 15, 410—412, 1889.
- Tschermak G. *Lehrbuch der Mineralogie*. Alfred Hoelder, Wien, 3rd ed., 1888.
- Turner F. J., Verhoogen J. *Igneous and Metamorphic Petrology*. McGraw—Hill Book Company, New York, 1951.
- Vallance T. G. Concerning spilites. *Proc. Linnean Soc. N. S. Wales*, 85, 8—52, 1960.
- Vander Veen R. W. *Mineralogy and Ore Deposition*. G. Naeff, The Hague, 1925.
- Van Hook H. J. The ternary system  $Ag_2S$ — $Bi_2S_3$ — $PbS$ . Ph. D. thesis. Pennsylvania State University, 1959, see also *Econ. Geol.*, 55, 759—788, 1960.
- Velde B. Experimental determination of muscovite polymorph stabilities. *Am. Mineralogist*, in press, 1964.
- Verhoogen J. Mechanics of ash formation. *Am. J. Sci.*, 249, 729—739, 1951.
- Verhoogen J. Petrological evidence on temperature distribution in the mantle of the earth. *Trans. Am. Geophys. Union*, 35, 85—92, 1954.
- Verma R. K. Elasticity of several high-density crystals. *J. Geophys. Res.*, 65, 757—766, 1960.
- Wager L. R., Vincent E. A., Smales A. A. Sulfides in the Skaergaard intrusion, East Greenland. *Econ. Geol.*, 52, 855—903, 1957.
- Walker F. Differentiation of the Palisade diabase, New Jersey. *Bull. Geol. Soc. Am.*, 51, 1059—1106, 1940.
- Walter L. S. Coesite discovered in tektites. *Science*, 147, 1029—1032, 1965.
- Wandke A., Hoffman R. A study of the Sudbury ore deposits. *Econ. Geol.*, 19, 169—204, 1924.
- Washington H. S. Petrology of the Hawaiian Islands, III, Kilauea and general petrology of Hawaii. *Am. J. Sci.*, 6, 338—367, 1923.
- Washington H. S. The Italite locality of Villa Senni. *Am. J. Sci.*, 14, 173—198, 1927.
- Weidner J. R., Tuttle O. F. Stability of siderite,  $FeCO_3$  (abstract). *Geol. Soc. Am. Spec. Paper* 82, 220, 1965.
- Wildervanck J. C., Jellinek F. Preparation and crystallinity of molybdenum and tungsten sulfides. *Z. Anorg. Chem.*, 328, 309—318, 1964.
- Wilkinson J. F. G. Clinopyroxenes of alkali olivine-basalt magma. *Am. Mineralogist*, 41, 728—743, 1956.
- Wilshire H. G., Binns R. A. Basic and ultrabasic xenoliths from volcanic rocks of New South Wales. *J. Petrol.*, 2, 185—208, 1961.
- Wilson H. D. B. Structure of lopoliths. *Bull. Geol. Soc. Am.*, 67, 289—300, 1956.
- Winchell H. Honolulu series, Cuhu, Hawaii. *Bull. Geol. Soc. Am.*, 58, 1—48, 1947.
- Winchell H. *Elements of optical Mineralogy*. John Wiley & Sons, New York, 3rd ed., 1933.

Wiseman J. D. H. Geological and mineralogical investigations: I. Basalts from the Carlsberg Ridge, Indian Ocean, John Murray Expedition, 1933-34. Scientific Reports, Vol. 3. British Museum (Natural History), London, 1940.

Wones D. R., Appleman D. E. Properties of synthetic triclinic  $\text{KFeSi}_3\text{O}_8$  iron-microcline, with some observations on the iron-microcline-iron-sanidine transition. *J. Petrol.*, 4, 131-137, 1963.

Wones D. R., Eugster H. P. Stability of biotite: Experiment, theory and application. *Am. Mineralogist*, 50, 1228-1272, 1965.

Yoder H. S. Jr. The  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  system and related metamorphic facies. *Am. J. Sci.*, Bowen Vol., 529-627, 1952.

Yoder H. S. Jr. Experimental studies on micas. A synthesis, Proc. Sixth Natl. Conf. Clays and Clay Minerals, pp. 42-60, 1959.

Yoder H. S. Jr. Stability relations of grossularite. *J. Geol.*, 58, 221-253, 1950a.

Yoder H. S. Jr. The  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  system and the related metamorphic facies. *Am. J. Sci.*, Bowen Vol., 569, 627, 1952b.

Yoder H. S. Jr., Sahama Th. G. Olivine X-ray determinative curve. *Am. Mineralogist*, 42, 475-491, 1957.

Yoder H. S. Jr., Eugster H. P. Synthetic and natural muscovites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 8, 225-280, 1955.

Yoder H. S. Jr., Tilley C. E., Origin of basalt magmas. An experimental study of natural and synthetic rock systems. *J. Petrol.*, 3, 342-532, 1962.

Yoder H. S. Jr., Weir C. E. Change of free energy with pressure of the reaction nepheline+albite=2 jadeite. *Am. J. Sci.*, 249, 683-694, 1951.

Yund R. A., Kullerud G. Thermal stability of assemblages in the Cu-Fe-S system. *J. Petrol.*, 7, 454-488, 1966.

Zen E.—an Metamorphism of the lower Palaeozoic rocks in the vicinity of the Taconia range in west-central Vermont. *Am. Mineralogist*, 45, 129-175, 1960.

Zies E. G. The fumarolic incrustations in the Valley of Ten Thousand Smokes. *Natl. Geographic Soc., Contrib. Tech. Papers, Katmai Series*, no 3, 159-179, 1924a.

Zies E. G. Hot springs of the Valley of Ten Thousand Smokes. *J. Geol.*, 32, 303-310, 1924b.

## СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
От редактора . . . . .	3
Сокращения, принятые в разделе «Экспериментальная петрология» . . . . .	4
<b>ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ПЕТРОЛОГИЯ</b>	
Кристаллическое состояние и плавление простых щелочных базальтов. <i>J. F. Schairer, H. S. Yoder</i> . . . . .	6
Ультращелочная остаточная система $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . <i>D. K. Bailey, J. F. Schairer</i> . . . . .	15
Соотношения при плавлении серий вулканических толеитов и щелочных пород. <i>C. E. Tilley, H. S. Yoder, Jr, J. F. Schairer</i> . . . . .	20
Натриевый меллитит. <i>H. S. Yoder, Jr</i> . . . . .	33
Система <i>Ak-Na-Mel</i> при давлении 20 кбар. <i>I. Kushiro</i> . . . . .	36
Соотношения меллититов в системе <i>Ge-Na-Mel-Ak</i> при давлении 1 атм. <i>J. F. Schairer, H. S. Yoder, Jr, C. E. Tilley</i> . . . . .	38
Синтетические меллититы в системе <i>Ge-Na-Mel-Ak</i> при высокой температуре. <i>J. T. Schairer, H. S. Yoder, Jr, C. E. Tilley</i> . . . . .	43
Разложение <i>Mo</i> и <i>Ak</i> при высоких давлениях. <i>I. Kushiro, H. S. Yoder, Jr</i> . . . . .	53
Инверсия <i>Wol-PWol</i> . <i>I. Kushiro</i> . . . . .	55
Поле устойчивости <i>Ak</i> . <i>I. Kushiro</i> . . . . .	56
Реакция между <i>Fo</i> и <i>An</i> при высоких давлениях. <i>I. Kushiro, H. S. Yoder, Jr</i> . . . . .	58
Система <i>Di-Sp</i> при атмосферном давлении и значение диопсид-шпинелевой ассоциации. <i>J. F. Schairer, I. Kushiro</i> . . . . .	63
Соотношения на поверхности ликвидуса в системах <i>Fo-CaAl<sub>2</sub>SiO<sub>6</sub>-SiO<sub>2</sub></i> и <i>Fo-Ne-SiO<sub>2</sub></i> при высоких давлениях. <i>I. Kushiro</i> . . . . .	66
Сосуществование <i>Ne</i> и <i>En</i> при высоких давлениях. <i>I. Kushiro</i> . . . . .	72
Экспериментальное изучение базальт-эклогитовой инверсии. <i>I. Kushiro, H. S. Yoder, Jr</i> . . . . .	75
Изотермические сечения пироксенового четырехугольника. <i>H. S. Yoder, Jr, C. E. Tilley, J. F. Schairer</i> . . . . .	81
Верхний предел стабильности магнезиальных хлоритов. <i>J. J. Fawcett</i> . . . . .	87
Ассоциация <i>Ms + Chl + Q</i> . <i>J. J. Fawcett</i> . . . . .	89
Верхний предел устойчивости <i>Ms</i> . <i>B. Velde</i> . . . . .	94
Диаграмма плавкости <i>Pl</i> при высоких давлениях. <i>D. H. Lindsley</i> . . . . .	95
Система <i>Ab-An-Fo</i> при давлении 1 атм. <i>J. F. Schairer, H. S. Yoder, Jr</i> . . . . .	96
Твердые растворы железо-магнезиальных оливинов. <i>R. A. Fischer</i> . . . . .	101
Соотношения в системе $\text{FeO}-\text{SiO}_2$ в зависимости от температуры и давления. <i>D. H. Lindsley</i> . . . . .	108
Система <i>Hd-Fs</i> при высоких <i>P</i> и <i>T</i> . <i>D. H. Lindsley</i> . . . . .	112
Акмит. <i>M. Gilbert</i> . . . . .	116
<i>P-T</i> диаграмма для части системы <i>Ks-SiO<sub>2</sub></i> . <i>D. H. Lindsley</i> . . . . .	119
Ставролит. <i>S. V. Richardson</i> . . . . .	122
Спилиты и серпентиниты. <i>H. S. Yoder, Jr</i> . . . . .	126
Эксперименты с кварцем и коэситом. <i>P. M. Bell, J. Simmons, D. F. Heys</i> . . . . .	136
Железо-титановые окислы. <i>D. H. Lindsley</i> . . . . .	138
Ферросилит. <i>D. H. Lindsley</i> . . . . .	142
Петрологическое строение верхней мантии. <i>A. E. Ringwood, I. D. MacGregor, F. R. Boyd</i> . . . . .	144

	Стр.
Ультраосновные породы. <i>F. R. Boyd, I. D. MacGregor</i> . . . . .	150
Реакция $4En + Sp \rightleftharpoons Fo + Py$ . <i>I. D. MacGregor</i> . . . . .	154
Система $En-Py$ . <i>F. R. Boyd, I. L. England</i> . . . . .	156
Природная система $En-Py$ . <i>I. D. MacGregor, A. E. Ringwood</i> . . . . .	159
Система $Di-Fo-Py$ при 40 кбар. <i>B. T. C. Davis</i> . . . . .	161
Глиноземистые энстатиты. <i>B. J. Skinner, F. R. Boyd</i> . . . . .	167
Соотношения при плавлении жадеитового состава при высоких давлениях. <i>R. M. Bell</i> . . . . .	469
Клинопироксеновые твердые растворы при высоких давлениях. <i>I. Kushiro</i> . . . . .	172
Инверсия ромбический энстатит — клиноэнстатит. <i>F. R. Boyd, I. L. England</i> . . . . .	177
Диаграмма $T-x$ системы $Di-Jd$ . <i>R. M. Bell, B. T. C. Davis</i> . . . . .	179
Соотношения при плавлении в системе $Di-Fo-Py$ при 40 кбар и атмосферном давлении. <i>B. T. C. Davis, J. F. Schairer</i> . . . . .	183
Поля устойчивости шпинелевого и гранатового перидотитов в синтетической системе $MgO-CaO-Al_2O_3-SiO_2$ . <i>I. D. MacGregor</i> . . . . .	187
Глиноземистые диопсиды в трехфазовой ассоциации $Di_{ss} + Fo + Sp$ . <i>I. D. MacGregor</i> . . . . .	193
Влияние давления на положение эвтектики в системе $MgO-SiO_2-TiO_2$ . <i>I. D. MacGregor</i> . . . . .	194
Фазовая диаграмма для системы $Ne-Q$ . <i>R. M. Bell, E. H. Roseboom</i> . . . . .	198
Система $Di-Fo-En$ при давлении 20 кбар. <i>I. Kushiro</i> . . . . .	200
Система $Di-Ak$ . <i>I. Kushiro, J. F. Schairer</i> . . . . .	208
Система известь — глинозем — кремнезем. <i>D. F. Heys</i> . . . . .	209
Изучение системы $Di-An-H_2O$ при давлениях 5 и 10 кбар, в связи с проблемами взрывного вулканизма. <i>H. S. Yoder, jr</i> . . . . .	215
Температура и состав флюида в карбонатах и кимберлитах. <i>D. K. Bailey</i> . . . . .	222
Влияние переменной активности кислорода на изогрядные реакции в пелитовых породах. <i>R. A. Fischer</i> . . . . .	225

## РУДНЫЕ МИНЕРАЛЫ

Исследование вмещающих пород района Сёдбери. <i>A. J. Naldrett, G. Kullerud</i> . . . . .	229
Исследование медно-никелевых руд и вмещающих пород района Сёдбери. <i>A. J. Naldrett, G. Kullerud</i> . . . . .	243
Ограниченная растворимость твердых растворов $Fe_{1-x}S-Ni_{1-x}S$ между 600 и 250° С. <i>A. J. Naldrett, G. Kullerud</i> . . . . .	264
Парциальное давление серы в паре, сосуществующем с твердыми растворами $Fe_{1-x}S-Ni_{1-x}S$ при 600° С. <i>A. J. Naldrett</i> . . . . .	269
Взаимоотношения пирит — пентландит. <i>J. R. Craig</i> . . . . .	271
Состав пентландита. <i>J. R. Craig</i> . . . . .	272
Система $Cu-Fe-Ni-S$ . <i>J. R. Craig, G. Kullerud</i> . . . . .	272
Образование фаз в процессе остывания медно-никелевых руд, обогащенных пирротинном. <i>J. R. Craig</i> . . . . .	278
Система $Bi-Mo-S$ . <i>M. Stemprok</i> . . . . .	280
Система $Fe-Mo-S$ . <i>G. Kullerud</i> . . . . .	282
Система $Hg-S$ . <i>G. Kullerud</i> . . . . .	285
Система $Pb-S$ . <i>G. Kullerud</i> . . . . .	287
Система $Cu-Pb-S$ . <i>J. R. Craig, G. Kullerud</i> . . . . .	289
Система $Cu-Fe-Pb-S$ . <i>J. R. Craig, G. Kullerud</i> . . . . .	291
Система $Fe-S-O-H$ . <i>G. Kullerud</i> . . . . .	300
Сульфидно-карбонатные реакции. <i>G. Kullerud</i> . . . . .	302
Сульфидно-силикатные взаимоотношения. <i>G. Kullerud, H. S. Yoder, jr</i> . . . . .	306
Дифференциальный термический анализ сульфидов при высоких давлениях. <i>G. Kullerud, R. M. Bell, I. L. England</i> . . . . .	307
Дифференциальный термический анализ серы при высоких давлениях. <i>R. M. Bell, I. L. England, G. Kullerud</i> . . . . .	310
Сульфидно-окисные отношения. <i>G. Kullerud, G. Donnay</i> . . . . .	312
Литература . . . . .	314

—Коллектив авторов

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ПЕТРОЛОГИЯ И МИНЕРАЛОГИЯ

Редактор издательства *В. И. Максеев*  
Технические редакторы *В. Л. Прозоровская,*  
*А. Г. Иванова*  
Переплет художника *Г. А. Петрога*  
Корректор *Т. Ю. Шульц*

Сдано в набор 15/IV 1971 г.  
Подписано в печать 29/VII 1971 г.  
Формат 70×100<sup>1/16</sup>. Печ. л. 20,5.  
Усл. печ. л. 26,65. Уч.-изд. л. 26,15.  
Бумага № 2. Индекс 2—4—1. Заказ 379/3618—1.  
Тираж 1500 экз. Цена 2 р. 76 к.

Издательство «Недра». Москва, К-12,  
Третьяковский проезд, 1/19.  
Ленинградская типография № 14  
«Красный Печатник» Главполиграфпрома  
Комитета по печати при Совете Министров СССР.  
Московский пр., 91.

2 р. 76 н.

46

НЕДРА · 1971