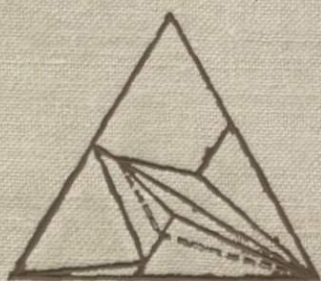

**ОЧЕРКИ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ
ПЕТРОЛОГИИ**



АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ МИНЕРАЛОГИИ

549 + 552.11

ОЧЕРКИ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ
ПЕТРОЛОГИИ

Выпуск IV

1383



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
МОСКВА 1974

УДК 549.0:552.113

Рассмотрены результаты экспериментального исследования минеральных равновесий в силикатных и рудных системах, биметасоматической зональности, термодинамического анализа флюидного режима Земли, T — P -равновесий с минералами переменного состава и особенностей строения водных силикатных расплавов. Освещены вопросы методики экспериментов.

Ответственные редакторы:

В. А. ЖАРИКОВ, В. Н. ЗЫРЯНОВ

0 0292—0780 603—74
042(02)—74

© Издательство «Наука», 1974 г.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Предлагаемый читателям сборник «Очерки физико-химической петрологии», вып. IV, представляет очередное издание трудов Института экспериментальной минералогии АН СССР. Публикуемые материалы могут быть объединены в несколько тематических групп. Среди них следует прежде всего выделить статьи, посвященные экспериментальному исследованию минеральных равновесий в силикатных и рудных системах: статья В. Ф. Гусынина по определению верхнего температурного предела устойчивости анальцима (при давлениях до 4000 кг/см^2); В. Н. Зырянова и П. И. Дорогокупца, исследовавших равновесия твердых растворов нефелина и щелочного полевого шпата при $T = 800\text{—}1000^\circ \text{C}$ (при атмосферном давлении) с целью геотермометрии; И. Я. Некрасова и Л. В. Сипавиной, в которой освещены фазовые равновесия в системе $\text{Sn—Fe—S—H}_2\text{O}$ при $T = 3000\text{—}500^\circ \text{C}$ (давление 1000 кг/см^2); В. И. Сорокина и А. В. Чичагова, посвященная определению равновесий в системе Zn—Fe—S— водный раствор при температуре 400°C (давление 1000 кг/см^2).

Синтез и кристаллохимические особенности цинкосиликатов рассмотрены в статье Б. Н. Литвина, О. С. Тарасенкова и Н. В. Белова.

В статье Г. П. Зарайского, В. А. Жарикова и Ф. М. Стоянской изложены результаты систематического экспериментального изучения условий и закономерностей формирования биметасоматической зональности.

Среди теоретических разработок общегеологическое значение имеет статья А. А. Маракушева и Л. Л. Перчука, посвященная рассмотрению флюидного режима в земной коре. Статья Л. Л. Перчука и В. В. Федькина освещает главные термодинамические особенности T — p -диаграмм для минералов переменного состава. Статья Л. П. Гуревич и Л. Д. Куршаковой посвящена физико-химическому анализу парагенезисов отдельных минеральных фаций, В. В. Федькина — рассмотрению закономерностей состава и изоморфных замещений ставролита, а статья И. Я. Некрасова и Т. А. Зиборово́й — изоморфизму и классификации боросиликатов.

Анализ данных по растворимости воды в силикатных расплавах и возможном кислотно-основном эффекте растворения приведен в статье М. Б. Эпельбаума.

Вопросам методики эксперимента посвящены статья В. И. Тихомировой и Т. М. Волковой, в которой рассмотрены способы приготовления гомоген-

ных многокомпонентных смесей, и статья В. И. Фонарева, в которой разбираются экспериментальные критерии равновесия при изучении гидротермальных систем с минералами постоянного состава.

В статье С. П. Қориковского, А. И. Гусевой и В. С. Федоровского рассмотрена метасоматическая зональность и перекристаллизация низкотемпературных высокоглиноземистых пород вблизи гранитоидов с «холодными» контактами.

Представленные в сборнике статьи не охватывают, естественно, всю тематику Института, но в какой-то мере характеризуют его главное направление: экспериментальные и теоретические исследования в области минеральных равновесий, термодинамики минералов, динамики и кинетики процессов минералообразования.

Авторы сборника надеются, что результаты их исследований окажутся интересными для широких кругов геологов, минералогов, петрологов, геохимиков и специалистов по минеральным месторождениям.

В. А. Жариков В. Н. Зырянов

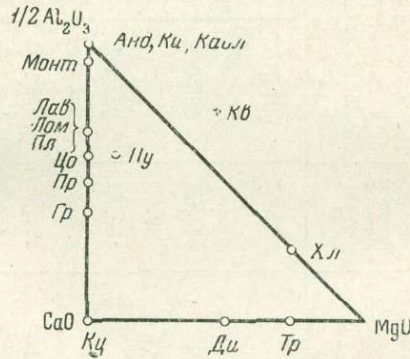
УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ ПАРАГЕНЕЗИСОВ ЦЕОЛИТОВОЙ И ПРЕНИТ-ПУМПЕЛЛИТОВОЙ ФАЦИЙ

В настоящее время накопилось много наблюдений и описаний парагенезисов зеленокаменно-измененных вулканогенных и вулканогенно-осадочных пород (Coombs, 1960; Coombs et al., 1970; Seki, 1957, 1961; Нечухин, 1969, и др.). Большинство исследователей рассматривают пренит-пумпеллитовую фацию в качестве промежуточной между цеолитовой, или пренит-ломонтитовой по Г. Ф. Винклеру (1969), и зеленосланцевой фациями, связывая обычную последовательность развития минеральных ассоциаций: актинолит + эпидот + хлорит → эпидот + хлорит → пумпеллит + хлорит → пренит + хлорит → ломонтит + пренит + хлорит → ломонтит с падением температуры и давления в ходе регрессивного регионального метаморфизма.

А. Л. Олби и Е. Зен (1969) полагают, что разнообразие минеральных ассоциаций в цеолитовой фации, к которой они относят и пумпеллитовые ассоциации с актинолитом и хлоритом, в изобарических и изотермических условиях полностью зависят от активности H_2O и CO_2 .

Для выявления закономерностей минералообразования в парагенезисах, с участием фаз сложного переменного состава, таких, как пумпеллит,

Рис. 1. Диаграмма составов минералов в системе $1/2 Al_2O_3 - CaO - MgO$ для пород с избытком кварца



хлорит, актинолит, большое значение имеет изучение простых частных систем крайне магнезиального или железистого состава. Такие исследования помогают определить возможные пределы развития тех или иных ассоциаций в зависимости от интенсивных параметров. Для маложелезистых парагенезисов в зеленокаменно-измененных метабазах ($f_{Акт}^1 \approx 20\%$, $f_{Пу} \approx 12 - 40\%$, $f_{Хл} \approx 25 - 50\%$; Гуревич, Нечухин, 1970; Добрецов, 1970) наибольший интерес представляет система $MgO - Al_2O_3 - CaO - SiO_2$, поскольку расчеты в этой системе дают оптимальные температурные пределы устойчивости рассматриваемых парагенезисов. На рис. 1

¹ Здесь и ниже приняты сокращения: f — относительная железистость минералов, *Акт* — актинолит, *Пу* — пумпеллит, *Хл* — хлорит, *Лом* — ломонтит, *Каол* — каолинит, *Кц* — кальцит, *Кв* — кварц, *Пр* — пренит, *Гр* — гроссуляр, *Цо* — цоизит, *Пла* — плагиоклаз, *Лав* — лавсонит, *Монт* — монтмориллонит, *Тр* — тремолит, *Ди* — диопсид, *Ждр* — жедрит, *Корд* — кордиерит, *Вол* — волластонит, *Вайр* — вайрацит, *Ки* — кианит, *Анд* — андалузит, *Ан* — анортит.

Таблица 1
Свободная энергия образования минералов из элементов

Минерал	Формула	Молекулярный объем, см ³	—Δ Z _T ⁰ , кал/моль						Литературный источник
			298,15° К	400	500	600	700	800	
Кварц	SiO ₂	26,66	204 646	200 197	195 830	191 486	187 176	182 905	Robie, Wald- baum (1968)
Кальцит	CaCO ₃	37	269 908	263 553	257 389	251 289	245 239	239 245	Там же
Кианит	Al ₂ SiO ₅	44,09	585 052	572 425	560 100	548 037	536 031	524 078	» »
Каолинит	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	99,39		891 447	862 731	833 761			Маракушев (1968)
Анортит	CaAl ₂ Si ₂ O ₈	100,73	955 626	937 460	919 188	901 214	883 317	865 506	Robie, Wald- baum (1968)
Цоизит	Ca ₂ Al ₃ Si ₃ O ₁₂ (OH)	136,8	1 544 438	1 513 124	1 482 424	1 451 724	1 421 084	1 390 324	Маракушев (1968)
Лавсонит	CaAl ₂ Si ₂ O ₇ (OH) ₂ H ₂ O	101,33	1 076 910	1 048 031	1 019 718	991 405	963 096	934 779	Robie, Wald- baum (1968)
Пренит	Ca ₂ Al ₂ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂	146,85	1 387 144	1 352 633	1 325 634	1 286 078	1 266 512		Карпов и др. (1968)
Ломонтит	CaAl ₂ Si ₄ O ₁₂ 4 H ₂ O	205,4	1 598 677	1 553 716	1 509 001	1 464 426			Там же
Монтмориллонит	Ca _{0,65} Al _{2,3} Si _{3,45} O ₁₀ (OH) ₂	143,6		1 286 094	1 251 440				Иванов, Гуревич (1973)
Гроссуляр	CaAl ₂ Si ₃ O ₁₂	125,6				1 399 202	1 378 505	1 354 925	Карпов и др. (1968)
Тремолит	Ca ₂ Mg ₅ Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂	272,92	2 779 137	2 719 647	2 661 239	2 603 034	2 545 161	2 487 580	Robie, Wald- baum (1968)
Клинохлор	Mg ₅ Al ₂ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₈	208,16			1 893 270	1 836 430	1 780 190	1 723 950	Карпов и др. (1968)
Пумпеллиит	Ca ₄ MgAl ₅ Si ₆ O ₂₃ (OH) ₃ 2H ₂ O	294,72	3 193 979	3 122 359	3 052 291	2 981 734	2 911 474	2 841 109	Там же
<i>Химические потенциалы воды и углекислоты (в кал/моль)</i>									
μ _{H₂O} (P _{H₂O} =1000 атм)				1800	3800	5968	8041	9905	Kennedy, Hol- ser (1966)
μ _{H₂O} (P _{H₂O} =2000 атм)				1890	4185	6566	8704	10660	Там же
μ _{CO₂} (P _{CO₂} =50 атм)				3106	3882	4658	5435	6211	» »

Таблица 2

Минеральные равновесия с пренитом, цоизитом, ломонитом и лавсонитом при $P_{H_2O} = 1000 \text{ атм}$

№ п/п	Минеральное равновесие	T, °C	$\Delta V_s, \text{ см}^3$	ΔV_{H_2O}	$\Delta V_{\text{общ}}$	dT/dP		Литературный источник
						$\frac{P_s}{P_{H_2O}}$	$\frac{P_s \neq}{P_{H_2O}}$	
1	$\text{Лом} = \text{Вайр} + 2 \text{ H}_2\text{O}$	255	-13,24	20,7	7,46	+25	-14,08	Liou (1971)
2	$\text{Лав} + 2 \text{ Кв} = \text{Вайр}$	270	+68,17		68,17	+297	+297	Там же
3	$\text{Вайр} = \text{Ан} + 2 \text{ Кв} + 2 \text{ H}_2\text{O}$	350	-49,47	22,86	26,61	+25	+13,45	» »
4	$5 \text{ Пр} = 2 \text{ Гр} + 2 \text{ Цо} + 3 \text{ Кв} + 4 \text{ H}_2\text{O}$	408	-71	106	35	-5	+2,5	Liou (1871 ₂)
5	$\text{Лом} = \text{Ан} + 2 \text{ Кв} + 4 \text{ H}_2\text{O}$	310	-59,35	87,5	28,1	+10	+4,75	Thompson (1970)
6	$2 \text{ Лав} = \text{Цо} + 0,5 \text{ Ку} + 0,5 \text{ Кв} + 3,5 \text{ H}_2\text{O}$	345	-32,49	45,15	12,66	+18	-7	Newton, Kennedy (1963)
7	$\text{Лав} = \text{Ан} + 2 \text{ H}_2\text{O}$	312	-0,6	43,7	43,1	+60	+0,5	Там же
8	$\text{Цо} + 0,5 \text{ Ку} + 0,5 \text{ Кв} = 2 \text{ Ан} + 0,5 \text{ H}_2\text{O}$	410	+31,29	9,4	40,69	+95	+12,35	» »
9	$4 \text{ Цо} + \text{Кв} = 5 \text{ Ан} + \text{Гр} + 2 \text{ H}_2\text{O}$	450	+58,95	58,4	117,35	+45	+89,59	Newton (1966)

где ΔZ_T^0 — изменение изобарного потенциала при стандартном давлении и температуре $T^\circ \text{ К}$, определяемое как разность свободных энергий продуктов реакций и исходных фаз; $\frac{\Delta V_s P_s}{41,293} = \Delta Z_{P_s}$ — изменение свободной энергии за счет объемного эффекта реакции ΔV_s под воздействием давления нагрузки P_s ; $\mu_{H_2O} = \int_1^P \Delta V_{H_2O} dP_{H_2O}$ — относительный химический потенциал воды при заданной температуре и давлении, рассчитанный по таблицам Писториуса и Шарпа (Pistorius, Scharp, 1960); $\mu_{CO_2} = \int_1^P \Delta V_{CO_2} dP_{CO_2}$ — относительный химический потенциал CO_2 , рассчитанный по данным Кеннеди и Холсера (Kennedy, Holser, 1966).

Фиксируя какие-либо два из четырех интенсивных параметров (например, μ_{H_2O} при $P_{H_2O} = 1000 \text{ атм}$ и μ_{CO_2} при $P_{CO_2} = 1 \text{ атм}$) и определяя в равновесных условиях взаимосвязь двух других параметров (P_s и T), находим положение равновесия в координатах P_s — T (давление нагрузки — температура).

Изобарно-изотермические потенциалы образования минералов из веществ в стандартных состояниях, необходимые для расчетов, были взяты из справочной литературы (Robie, Waldbaum, 1968), а для ломонита, пумпеллита, пренита, клинохлора и гроссуляра рассчитаны по формуле:

$$\Delta Z_T = \Delta Z_{298} - [\Delta S_{298}(T - 298) + \Delta aA_z + \Delta bB_z + \Delta cC_z]$$

с использованием значений ΔZ_{298}^0 , ΔS_{298}^0 и коэффициентов уравнения $C_p = a + bT \cdot 10^{-3} + cT^{-2} \cdot 10^5$ по справочным данным (Карпов и др., 1968). Сводка использованных в расчетах изобарных потенциалов с их температурной интерполяцией дана в табл. 1. Имеющиеся экспериментальные данные, позволяющие в первом приближении определить пределы устойчивости отдельных ассоциаций, представлены на рис. 2. Однако

Таблица 3

Реакции гидратации и карбонизации при
 $P_{H_2O} = 1000 \text{ атм (P)}$ и $P_{H_2O} = 2000 \text{ атм (P')}$

№ п/п	Реакция	$\Delta V_s,$ см ³	Давление	Т, °К				
				400	500	600	700	800
1	$Лом \rightleftharpoons Лав + 2 Кв + 2 H_2O$	-58,75	P'		+3 005	+2 800	+2 503	
2	$Лав + CO_2 =$ $= Ку + Кц$	+34,67	P'		+6 641	-2 540	-9 170	
3	$Лом + 0,44 CO_2 \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons 0,87 Монт +$ $+0,44 Кц + Кв +$ $+ 3,1 H_2O$	-41,29	P	-900	+355	+1 300		
4	$Лом + Кц \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons Пр + Кв +$ $+ CO_2 + H_2O$	-72,85	P		+3 873	-185	-3 503	
5	$3,3 Лом \rightleftharpoons Пр +$ $+ 2 Монт + 3,3$ $Кв + 10,2 H_2O$	-169	P	+3 669	+2 787	+1 604		
6	$Лом \rightleftharpoons Пл + 2 Кв +$ $+ 4 H_2O$	-59,35	P		+3 307	+114	-2 301	
			P'		+4 842	+2 403	-1 419	
7	$Пр + 2 Монт \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons 3,3 Пл + 3,3 Кв$ $+ 3 H_2O$	-28,26	P	+25 189	+12 150	-1 990		
8	$3,3 Лав + 3,3 Кв \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons Пр + 2 Монт$ $+ 3,3 H_2O$	+24,93	P		+3 705	+1 800	-50	
9	$Лав \rightleftharpoons Пл +$ $+ 2 H_2O$	-0,6	P		+144 326	-107 150	-372 000	
			P'		+194 946	-23 999		
10	$Пр + 1,44 CO_2 \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons 1,44 Кц + 0,87$ $Монт + 0,18 H_2O$	+31,4	P	+25 699	+8 781	-4 460		
11	$Лав + Кв +$ $+ 0,44 CO_2 \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons 0,87 Монт +$ $+ 0,44 Кц +$ $+ 1,1 H_2O$	+17,22	P	+15 935	+6 840	-2 009		
12	$Лав + Кц + Кв \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons Пр + H_2O +$ $+ CO_2$	-14,14	P	+38 910	+12 890	-4 530		
			P'	+38 483	+13 827	-1 580		
13	$1,5 Лав + 0,5 Кц \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons Цо + 0,5 CO_2 +$ $+ 2,5 H_2O$	-33,7	P	+17 005	+10 091	+2 853	-5 017	
			P'	+17 938	+9 047	+1 197	-7 694	
14	$2 Цо + CO_2 \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons 3 Пл + Кц +$ $+ H_2O$	+65,7	P	+2 480	+1 037	+167		
			P'	+2 730	+1 420	+255	-436	
15	$1,5 Пр + CO_2 \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons Цо + Кц +$ $+ 1,5 Кв + H_2O$	-13,45	P	+2 417	+10 474	+18 781		
			P'	+3 703	+12 474	+20 996		
16	$2 Лав \rightleftharpoons Цо +$ $+ 0,5 Ку + 0,5$ $Кв + 3,5 H_2O$	-32,49	P		+11 702	+4 078	-3 933	
			P'		+13 244	+6 677	-9 367	
17	$Цо + 0,5 Ку +$ $+ 0,5 Кв \rightleftharpoons 2 Пл$ $+ 0,5 H_2O$	+31,29	P		+1 791	+3 031	+4 730	+6 531
			P'			+2 800	+4 268	+5 600
18	$Пр + 2 Лав \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons 2 Цо + Кв + 4 H_2O$	-53,8	P			+7 895	+2 186	-3 919
			P'		+8 963	+4 000	-1 830	
19	$2 Цо + Кв \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons 2 Пл + Пр$	+52,72	P		+2 944	+2 824	+2 531	+2 257
20	$4 Цо + Кв \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons 5 Пл + Гр +$ $+ 2 H_2O$	+58,95	P			-771	+5 185	+11 944
			P'			-3 132	+3 172	+9 440

№ п/п	Реакция	ΔV_s , см ³	Давление	T, °K				
				400	500	600	700	800
21	2,5 <i>Пр</i> \rightleftharpoons <i>Гр</i> + + <i>Цо</i> + 1,5 <i>Кв</i> + + 2 <i>H₂O</i>	-71	<i>P</i> <i>P'</i>			+6 870 +7 470	+1 301 +2 054	-4 926 -2 862
22	<i>Пр</i> + <i>Кц</i> \rightleftharpoons <i>Гр</i> + + <i>H₂O</i> + <i>CO₂</i>	-58,5	<i>P</i> <i>P'</i>			+6 200 +6 431	-2 874 -2 366	-9 878 -9 205
23	2 <i>Пр</i> \rightleftharpoons <i>Гр</i> + <i>Пл</i> + <i>Кв</i> + 2 <i>H₂O</i>	-45	<i>P'</i> <i>P</i>			+10 153 +9 188	+1 436 + 306	-4 038 -5 501
24	5 <i>Кц</i> + 2 <i>Цо</i> + + 3 <i>Кв</i> \rightleftharpoons 3 <i>Гр</i> + + 5 <i>CO₂</i> + <i>H₂O</i>	-151,43	<i>P</i> <i>P'</i>			+5 341 +3 794	-5 516 -5 258	-13 980 -13 580
25	3 <i>Цо</i> \rightleftharpoons 2 <i>Гр</i> + + 0,5 <i>Кв</i> + 2,5 <i>Ки</i> + 1,5 <i>H₂O</i>	-37,6	<i>P</i> <i>P'</i>			+26 342 +26 342	+10 700 +11 788	+2 470 +4 260
26	3 <i>Пл</i> \rightleftharpoons <i>Гр</i> + 2 <i>Ки</i> + <i>Кв</i>	65,84	<i>P</i>			+9 560	+7 369	+6 590
27	2 <i>Пу</i> + 2,3 <i>Кв</i> \rightleftharpoons \rightleftharpoons 0,4 <i>Тр</i> + 3,9 <i>Пл</i> + 1,1 <i>Гр</i> + + 6,6 <i>H₂O</i>	-1,26	<i>P</i>			+255 645	-74 744	-454 676
28	<i>Пу</i> + 1,7 <i>Кв</i> \rightleftharpoons \rightleftharpoons 0,2 <i>Тр</i> + 1,4 <i>Пл</i> + 1,1 <i>Пр</i> + + 2,2 <i>H₂O</i>	-23,9	<i>P</i>		+3 600	+2 200	+740	
29	0,2 <i>Тр</i> + 3,9 <i>Пр</i> \rightleftharpoons \rightleftharpoons <i>Пу</i> + 1,4 <i>Гр</i> + + 3,1 <i>Кв</i> + 0,6 <i>H₂O</i>	-86,49	<i>P</i> <i>P</i>		+12 696 +12 765	+6 788 +6 864	+811 +990	
30	2,5 <i>Пу</i> + 1,9 <i>Кв</i> \rightleftharpoons \rightleftharpoons 0,5 <i>Тр</i> + 0,4 <i>Гр</i> + 3,9 <i>Цо</i> + + 6,3 <i>H₂O</i>	-60,6	<i>P</i> <i>P'</i>		+11 000 +13 108	+7 169 +10 180	+3 000 +7 194	
31	2 <i>Пу</i> + 7,8 <i>Кц</i> + + 8,2 <i>Кв</i> \rightleftharpoons 5 <i>Гр</i> + 0,4 <i>Тр</i> + 7,8 <i>CO₂</i> + 6,6 <i>H₂O</i>	-203,4	<i>P</i>		+13 778	+6 772	-719	
32	1,5 <i>Пу</i> + 0,9 <i>Кв</i> + + 0,4 <i>CO₂</i> \rightleftharpoons 0,4 <i>Кц</i> + 0,3 <i>Тр</i> + + 2,5 <i>Цо</i> + 3,7 <i>H₂O</i>	-23,8	<i>P</i> <i>P'</i>		+10 442 +12 280	+9 408 +11 944	+8 344 +11 051	
33	1,25 <i>Пу</i> + 0,1 <i>Хл</i> + + 1,45 <i>Кв</i> \rightleftharpoons 0,3 <i>Тр</i> + 2,15 <i>Цо</i> + + 3,35 <i>H₂O</i>	-32,4	<i>P</i> <i>P'</i>		+9 444 +10 948	+6 300 +8 670	+3 037 +5 817	
34	1,5 <i>Пу</i> + 1,4 <i>CO₂</i> \rightleftharpoons \rightleftharpoons 2,3 <i>Цо</i> + 0,3 <i>Хл</i> + 1,4 <i>Кц</i> + + 1,2 <i>Кв</i> + 2,9 <i>H₂O</i>	+15,1	<i>P</i> <i>P'</i>		+8 735 +5 551	-6 380 -11 045	-21 080 -26 026	
35	<i>Кц</i> + 0,3 <i>Хл</i> + + 2,1 <i>Кв</i> \rightleftharpoons 0,2 <i>Цо</i> + 0,3 <i>Тр</i> + + 0,8 <i>H₂O</i> + <i>CO₂</i>	-37,8	<i>P</i> <i>P'</i>		+9 600 -9 800	+2 754 +3 233	-3 750 -3 118	
36	2,8 <i>Лав</i> + <i>Пу</i> \rightleftharpoons \rightleftharpoons 3,4 <i>Цо</i> + 0,2 <i>Хл</i> + 0,8 <i>Кв</i> + + 6,6 <i>H₂O</i>	-53,6	<i>P</i> <i>P'</i>		+9 437 +10 774	+2 392 +4 397	-4 472 -987	

Окончание таблицы

№ п/п	Реакция	ΔV_s , см ³	Давление	Т, °К				
				400	500	600	700	800
37	2,3 Лав + 0,2 Хл + + 1,7 Кц + 0,8 Кв \rightleftharpoons Пу + 1,9 Н ₂ O + 1,7 СО ₂	-60,7	P		+9 170	-178	-9 250	
			P'		+ 9534	+602	-11 230	
38	0,2 Хл + 0,6 Лав + + 1,7 Пр \rightleftharpoons Пу + 0,9 Кв + 0,2 Н ₂ O	-36,9	P		+6 580	+2 664	-1 520	
			P'		+6 600	+2 760	-1 350	
39	Пу + 0,6 Кц + + 1,5 Кв \rightleftharpoons 2,3 Пр + 0,2 Хл + + 0,6 СО ₂ + 0,4 Н ₂ O	+28,5	P		+4 580	+2 664	+1 520	
40	0,2 Тр + 2,5 Пр + + 1,4 СО ₂ + 0,8 Н ₂ O \rightleftharpoons Пу + 1,4 Кц + 3,1 Кв	-4,94	P		-19 910	+16 963	+48 052	
			P'		-22 400	+12 922	+46 064	
41	Хл + 4 Кц + 8 Кв \rightleftharpoons Пр + Тр + 4 СО ₂ + 2 Н ₂ O	-117,6	P		+9 930	+2 206	-5 280	
			P'		+10 250	+2 620	-4 785	
42	Пу + 0,15 Тр + 0,3 Кв \rightleftharpoons 0,35 Хл + + 2,15 Пр + 0,1 Н ₂ O	+44,1	P		+7 000	+3 228	+808	
			P'		+6 870	+3 127	+735	
43	Пу + 0,9 Кв \rightleftharpoons \rightleftharpoons 0,1 Хл + 0,6 Пл + 1,7 Пр + + Н ₂ O	+36,6	P		+4 308	+2 820	+1 190	
			P'		+3 920	+2 160	+435	
44	3 Пр + Хл + + 4 Кв \rightleftharpoons Тр + + 4 Пл + 6 Н ₂ O	-63,5	P		+19 200	+7 630	-2 788	
45	3 Пу + 1,1 Хл + + 9,5 Кв \rightleftharpoons 17 Тр + 8,6 Пл + + 13,2 Н ₂ O	+2,1	P		-242 502	-7 800	+528 513	
			P'		-221 387	+376 480	+833 460	
46	Пу + 2,8 Пл \rightleftharpoons \rightleftharpoons 3,4 Цо + 0,2 Хл + 0,8 Кв + + Н ₂ O	-51,9	P		+1 530	+2 910	+3 374	
			P'		+1 840	+3 390	+4 910	
47	Пу + 0,8 Пл + + 0,6 Кв \rightleftharpoons 0,2 Тр + 2,2 Цо + + 2,2 Н ₂ O	-33,4	P		+1 790	+2 721	+3 640	
48	6 Цо + Хл + + 7 Кв \rightleftharpoons Тр + + 10 Пл + 6 Н ₂ O	+92,6	P		-6 390	-390	+5 713	
			P'		-7 426	-903	+3 817	
49	0,8 Цо + 0,1 Тр + + 0,7 Ки \rightleftharpoons \rightleftharpoons 0,1 Хл + 1,8 Пл + 0,1 Н ₂ O	+34,4	P			+6 124	+6 772	+7 668
			P'			+6 040	+6 600	+7 443
50	Цо + Хл + 4,5 Кв \rightleftharpoons Тр + 2,5 Ки + 3,5 Н ₂ O	-73,4	P		+14 470	+10 520	+6 334	+3 370
			P'		+15 210	+11 708	+7 990	+3 750

большинство экспериментальных работ проводится в условиях, когда давление на твердые фазы равно давлению воды, и положение равновесия определяется в координатах $P_{H_2O} - T$. Для сравнения этих данных с расчетными на основе экспериментальных данных была составлена схематическая диаграмма $P_s - T$ с применением методики, разработанной

А. А. Маракушевым (1968) и детально описанной В. В. Федькиным (1970). Пересчитанные таким образом экспериментальные равновесия приведены в табл. 2 и на рис. 3.

Экспериментальные определения T — P - кривых реакций фазовых превращений дают петрогенетическую схему для установления физических условий различных фаций низких ступеней метаморфизма. Для определения генетических взаимоотношений различных низкотемпературных метаморфических фаций важное значение приобретает установление стабильных взаимоотношений водных кальциевых алюмосиликатов.

Расчеты минеральных равновесий были выполнены при постоянном давлении воды $P_{H_2O} = 1000 \text{ атм}$ ($P_{CO_2} = 1 \text{ атм}$) и $P_{H_2O} = 2000 \text{ атм}$ ($P_{CO_2} = 1 \text{ атм}$), результаты расчетов приведены в табл. 3. Самая низкотемпературная часть диаграммы (рис. 4) представлена ломонтитсодержащими ассоциациями. Верхняя температурная граница устойчивого существования ломонтита, определяемая нами равновесием $Лом = Пл + 2 Кв + 4 Н_2О$, экспериментально изученным Томпсоном (Thompson, 1970), фиксируется им при $P_{H_2O} = 1000 \text{ атм}$ около $310 \pm 10^\circ \text{С}$, при $P_{H_2O} = 2000 \text{ атм}$ около $317 \pm 10^\circ \text{С}$, при $P_{H_2O} = 6000 \text{ атм}$ около 347°С . Положение равновесия $Лом \rightleftharpoons Лав + 2 Кв + 2Н_2О$ он определил при $P_{H_2O} = 2750 \text{ атм}$ около 250°С . Этими реакциями Томпсон ограничил поле устойчивости ломонтита. Экспериментальные данные Нитша (Nitsch, 1968) по ломонтит-лавсонитовому равновесию находятся в хорошем соответствии с приведенными выше результатами Томпсона.

Лиу (Liou, 1971₁) ограничивает поле устойчивости ломонтита равновесием $Лом \rightleftharpoons Вайр + 2 Н_2О$ и $Лом \rightleftharpoons Лав + 2Кв + 2Н_2О$. По его экспериментальным данным, ломонтит сменяется вайрацитом, начиная с $255 \pm 5^\circ \text{С}$ при $P_{H_2O} = P_s = 1 \text{ кбар}$, около $300 \pm 5^\circ \text{С}$ при $P_s = P_{H_2O} = 3 \text{ кбар}$. Ломонтит-лавсонитовое равновесие заключено в интервале температур 210°С при $P_{H_2O} = 3 \text{ кбар}$ и 275°С при $P_{H_2O} = 3,2 \text{ кбар}$. По сравнению с предыдущими исследователями поле устойчивости ломонтита, по его данным, ограничивается значительно более низкими температурами. Однако вайрацит описан только в активных термальных областях (Набоко, 1963; Seki, Oki, 1969; Nau, 1966, и др.). Обычная последовательность развития минералов в кварцсодержащих породах с увеличением глубины: анальцит + гейландит \rightarrow ломонтит + альбит \rightarrow пренит + альбит + пумпеллит, наблюдаемая в отложениях Тарингатура (Coombs, 1960), Пуэрто-Рико (Otaloga, 1964), Нового Южного Уэльса (Liou, 1971) и др., подтверждает, что цеолитизация в региональных условиях завершается ломонтитовой стадией, которая, в свою очередь, сменяется пренитовой.

Кумбс (Coombs et al., 1970), давая качественную оценку поля устойчивости ломонтита на диаграмме в координатах $\mu_{CO_2} - \mu_{H_2O}$, ограничивает его следующими равновесиями: $2 Лом \rightleftharpoons Каол + Пр + 3 Кв + 5Н_2О$ и $Лом + СО_2 \rightleftharpoons Каол + Кц + 2 Кв + 2 Н_2О$.

Экспериментальные данные относительно нижней границы устойчивости пренита в настоящее время отсутствуют. Лиу (Liou, 1971₂) экспериментально определил положение нижней границы устойчивости ассоциации пренита с кварцем и монтмориллонитом: $320 \pm 5^\circ \text{С}$ при $P_{H_2O} = 3000 \text{ атм}$, 350°С при $P_{H_2O} = 3500 \text{ атм}$ и 378°С при $P_{H_2O} = 4000 \text{ атм}$.

По нашим расчетным данным, нижняя граница устойчивости ассоциации пренита с кварцем расположена несколько ниже 300°С . Кумбс полагает, что переход ломонтита в пренит осуществляется при температуре около 300°С , что соответствует полевым наблюдениям в Новозеландской гессинклинали (Coombs et al., 1970). Тем не менее в ряде случаев было отмечено, что пренит образуется и при более низких температурах (Steiner, 1953).

Относительно верхней границы устойчивости пренита имеются экспериментальные данные Лиу (Liou, 1971₂) по равновесию $5Пр \rightleftharpoons 2Гр +$

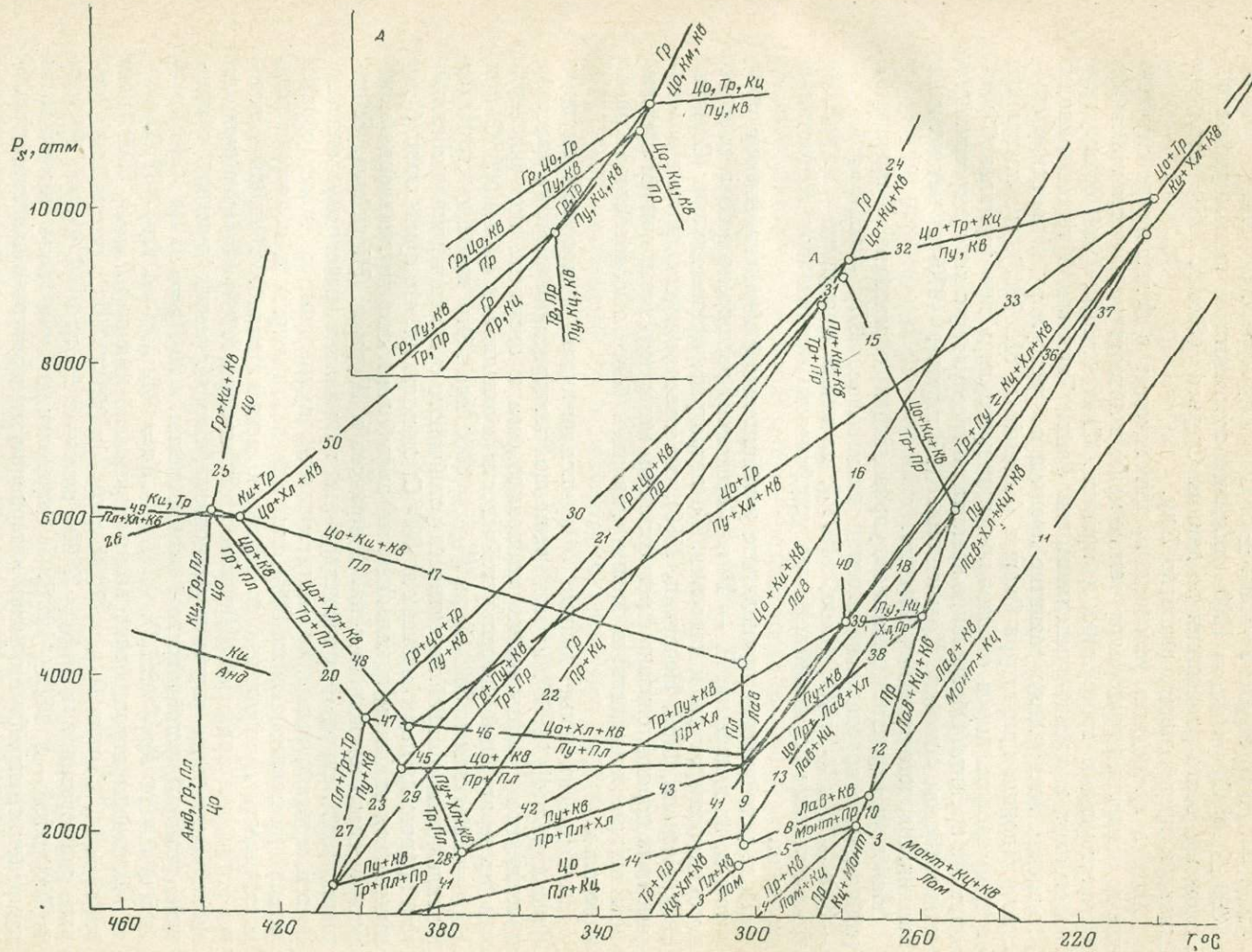


Рис. 4. Схематическая диаграмма P_s — T минеральных парагенезисов зеленокаменного метаморфизма при $P_{H_2O} = 1000$ атм и $P_{CO_2} = 1$ атм. Цифры — моновариантные равновесия (табл. 3)

+ 2Цо + 3Кв + 4Н₂О : T = 403 ± 5° С, P_{Н₂О} = 2000 атм; T = 399 ± 10° С, P_{Н₂О} = 1000 атм, что соответствует нашим расчетам. Положение этого равновесия по данным Стернса (Sterns, 1968) довольно близко к приведенному выше по Лиу.

Хотя в природных условиях пренит исчезает в большинстве случаев еще до появления гроссуляра, тем не менее в литературе имеются описания сосуществующих гроссуляра и пренита. Смит (Smith, 1969) обнаружил гидрогранат в пренит-пумпеллиитовой фации Тасманской геосинклинали (Восточная Австралия); развитие пренита по гроссуляру и диопсиду описано в Японии, префектура Окаяма (Hogoshi et al., 1965), что позволило авторам сделать вывод о возникновении гроссуляра при термальной диссоциации пренита. Образование пренита по гроссуляру в ходе регрессивного метаморфизма описано Холмквистом (Holmqvist, 1970) в метапелитах Биллингена, юго-западная Швеция.

Наиболее вероятной реакцией, управляющей образованием пренита в габброидных породах, является равновесие: 3Пр + 2СО₂ ⇌ 2Цо + 3Кв + 2Кц + 2Н₂О (Liou, 1971₂); на нашей диаграмме (см. рис. 4) это равновесие ограничивает поле устойчивости пренита при возрастании давления.

Поле устойчивости пумпеллиита в значительной мере совмещено с пренитовым, на диаграмме P_s — T оно несколько расширено в область более высоких температур и давления. По петрографическим данным (Coombs, 1960; Логинов, 1969; Нечехин, 1969), образование пумпеллиита в зеленокаменных породах связано с регрессивным метаморфизмом, причем пумпеллиит обычно предшествует прениту, являясь более высокотемпературным минералом.

Экспериментальные данные о пумпеллиитовых равновесиях скудны. Лэндис (Landis, 1968), изучая реакцию дегидратации маложелезистого пумпеллиита с образованием клинопироксена и анортита, получил верхний температурный предел устойчивости пумпеллиита около 500° С при P_{Н₂О} = 1000 атм и 530° С при P_{Н₂О} = 3000 атм. Это привело его далее к заключению о малой вероятности устойчивого существования пумпеллиита в природных парагенезисах до 500° С; он полагает, что пумпеллиит будет замещаться эпидотом и кальциевыми амфиболами еще до появления метаморфического клинопироксена. Хинрихсен и Шурман (Hinrichsen, Schurmann, 1968), синтезируя магниезиальный пумпеллиит из исходных окисных смесей, сделали вывод, что магниезиальный пумпеллиит не может образоваться при давлении ниже 5000 атм, а железо и марганец понижают поле устойчивости пумпеллиита по давлению незначительно. Несколько позднее этими же авторами (Hinrichsen, Schurmann, 1969) было выполнено экспериментальное изучение равновесий, определяющих верхнюю и нижнюю границы устойчивости пумпеллиита: 20 Пу ⇌ 16 Цо + 16 Гр + 5 Хл + 14 Кв + 42Н₂О, 2 Пу + Кв ⇌ 0,5 Хл + 4 Пр + Н₂О.

Положение первого равновесия определено ими при P_{Н₂О} = 5500 атм в 310 ± 10° С, при P_{Н₂О} = 7000 атм — в 325 ± 10° С; положение второго равновесия при P_{Н₂О} = 5500 атм — в 265 ± 10° С и при P_{Н₂О} = 7000 атм — в 250 ± 10° С. Определенное ими поле устойчивости пумпеллиита ограничено узким интервалом температуры и давления, превышающего 5000 атм. Лиу (Liou, 1971₁) справедливо считает эти данные заниженными в отношении температуры, поскольку поле стабильности пумпеллиита оказывается заключенным в интервале температуры, соответствующей устойчивости минералов цеолитовой фации, что не подтверждается геологическими наблюдениями.

Пренит-пумпеллиитовая ассоциация описана в кластических породах на глубине около 3 км (Otaloga, 1964), а кварц-альбит-пумпеллиит-хлоритовая ассоциация устойчива до глубины 16 км (Brown, 1961; Hay, 1966), что эквивалентно давлению нагрузки от 1000 до 4000 атм. Пренит-пумпеллиитовая фация в Маунт Олимпус, Вашингтон, оценивается температурным

рядом 300—380° С и давлением нагрузки 2000—3800 *атм* (Hawkins, 1967). Нитш (Nitsch, 1971) при экспериментальных исследованиях реальных парагенезисов зеленокаменных пород определил положение невариантной точки ассоциации пумпеллиит + актинолит + эпидот + пренит + хлорит + кварц при $P_s = P_{H_2O} = 2700$ *атм* и температуре 350° С. По его данным, парагенезис актинолит + хлорит + пумпеллиит + кварц устойчив при $P_{H_2O} = 7000$ *атм* — при 260° С, а при $P_{H_2O} = 2500$ *атм* — до 370° С; при давлении нагрузки меньше 2500 *атм* этот парагенезис, по его мнению, не встречается, что соответствует геологическим наблюдениям и нашим расчетным данным.

Поле устойчивого существования пумпеллиита с кварцем ограничено со всех сторон реакциями его разложения и на диаграмме $P_s - T$ представляет замкнутую площадь. Верхняя температурная граница устойчивости пумпеллиита с кварцем фиксируется реакцией его термической диссоциации на гроссуляр, цизит и тремолит при температуре 400° С ($P_s = 3000$ *атм*); в условиях более низкого давления нагрузки пумпеллиит с возрастанием температуры переходит в гроссуляр, плагиоклаз и тремолит. Парагенезис пумпеллиита с гроссуляром, плагиоклазом и тремолитом или хлоритом в зеленокаменных породах обычно не встречается, развиваясь в условиях более высокой температуры и низкого давления, характерных для метасоматических скарновых образований. В экзоконтактовых метасоматитах Норильска описан пумпеллиит, выполняющий небольшие полости выщелачивания и линзовидные прожилки совместно с гранатом, эпидотом, пренитом, хлоритом и кальцитом (Золотухин и др., 1967). В метасоматитах Ховуакинского месторождения пумпеллиит, альбит и пренит возникают при метасоматозе по пироксен-гранатовым скарнам (Рудашевский, Кузнецова, 1970).

В условиях низкой температуры (ниже 300° С) и высокого давления нагрузки область устойчивого существования пумпеллиита ограничена равновесиями с участием лавсонита. В литературе неоднократно подчеркивались признаки низкотемпературного образования лавсонита в ассоциации с хлоритом, пумпеллиитом, альбитом и пренитом (Landis, Coombs, 1967; Seki, 1957). Н. Л. Добрецов (1970) отмечает развитие маложелезистого пумпеллиита в лавсонит-глаукофановых сланцах Пенжинского хребта; в лавсонитовых сланцах Новой Зеландии устойчивы также пренит с хлоритом (эквивалентные по составу пумпеллииту). В области низких температуры и давления (около 2500 *атм*) пумпеллиит разлагается в присутствии кварца с неизменным участием пренита и хлорита, что соответствует наблюдаемой в природных условиях смене пренит-хлорит-пумпеллиитовых парагенезисов хлорит-пренит-кварцевыми.

Краткий обзор полей устойчивости рассмотренных парагенезисов был выполнен нами с учетом постоянного давления воды, равного 1000 *атм*; аналогичные расчеты проводились и для $P_{H_2O} = 2000$ *атм*. На диаграмме $P_s - T$ (рис. 5) в результате увеличения давления воды фиксируется резкое расширение полей устойчивого существования ломонтита до 350° С, пренита до 440° С, пумпеллиита до 480° С, а также резкое расширение температурного интервала поля стабильности лавсонита. Наблюдается частичное совмещение полей устойчивости ломонтита и цизита, чего нет в природных парагенезисах. Все это позволяет полагать, что давление воды 2000 *атм* не отвечает реальным природным условиям фаций зеленокаменного метаморфизма. По-видимому, в данном случае справедливо предположение А. А. Маракушева (1968) о том, что в условиях низкотемпературного зеленокаменного метаморфизма давление воды достигало 1000—1500 *атм*.

Приведенные расчетные и экспериментальные данные показывают, что границы поля устойчивости пренита и пумпеллиита с учетом давления только воды поднимаются до относительно высоких значений общего давления порядка 10 000 *атм*, в то время как в природных условиях они встре-

чаются, как правило, в малоглубинных комплексах, давление нагрузки в которых не превосходит 3000—5000 атм. В составе природного флюида отмечается целый ряд составляющих, понижающих активность воды. В составе жидких включений в метаморфических минералах обнаружены углекислота, водносолевой раствор, HCl, HF, азот и редкие газы, причем объем газов, растворенных в жидкой углекислоте, нередко превосходит объем CO₂ (Ермаков, Долгов, 1970). Интересно, что CO₂ присутствует во флюидной фазе даже метаморфических пород, бедных карбонатами. Исследования жидких включений показывают, что X_{CO₂} : X_{H₂O} может достигать единицы (Roedder, 1967). В природных водах из цеолитовых отложений содержание CO₂ очень низкое: X_{CO₂} ≈ 0,02 (Ellis, 1967).

На поле устойчивости кальциевых алюмосиликатов большое влияние оказывает содержание CO₂ во флюиде: увеличение парциального давления углекислоты вызывает сокращение полей стабильного существования ломонтита, пренита, лавсонита и замещение их ассоциацией кальцит + монтмориллонит при достижении определенного соотношения P_{CO₂} : P_{H₂O} вследствие как понижения химического потенциала воды, так и стабилизации кальция в карбонате. В условиях более высокого соотношения P_{CO₂} : P_{H₂O} существенно неметаморфизованные породы переходят непосредственно в зеленосланцевую фацию без образования цеолитов, как, например, в Западном Вермонте (Zen, 1959) и в нижнеделградских породах Шотландии (McNamee, 1966). А. Л. Олби и Е. Зен (1969) полагают, что в данном случае цеолитовая фация была подавлена высоким химическим потенциалом углекислоты в ходе метаморфизма. Это объясняет отсутствие ломонтита, пренита и пумпеллиита во многих миогеосинклинальных сериях, в которых доломит обычен и глинисто-карбонатные фации преобладают.

Расчеты равновесий с участием ломонтита, выполненные Томпсоном (Thompson, 1971), показывают, что ломонтит устойчив лишь при очень низком содержании углекислоты во флюиде: X_{CO₂} = 0,0075, а пренит начинает замещаться глинисто-карбонатной ассоциацией при несколько более высоком значении P_{CO₂} = 42 атм (P_s = P_t = 2000 атм). Нами выполнены расчеты рассмотренных выше равновесий при P_{CO₂} = 50 атм (P_{H₂O} = 1000 атм). В этих условиях пренит, ломонтит и лавсонит полностью вытесняются глинисто-карбонатными ассоциациями. Поле устойчивости цизита смещается в область давления, превышающего 3000 атм, в результате расширения поля стабильности ассоциации анортита с кальцитом. Нижняя граница устойчивости гроссуляра, определяемая равновесиями: Gr + 2CO₂ ⇌ Pl + 2Kc + Kв и 3Gr + H₂O + 5CO₂ ⇌ 5Kc + 2Цо + 3Кв, смещается в область более высокой температуры (470° С), в результате чего верхняя температурная граница устойчивости пумпеллиита, которая фиксируется равновесием (см. табл. 3, № 30), попадает в поле метастабильного существования гроссуляра. Кумбс (Coombs et al., 1970) считает, что присутствие гроссуляра в породах низкой степени метаморфизма предполагает низкое отношение μ_{CO₂} : μ_{H₂O}; это подтверждается нашими количественными расчетами. При более высоком отношении μ_{CO₂} : μ_{H₂O} верхняя температурная граница устойчивости пумпеллиита определяется равновесием: 0,9Пу + 0,7Кв ⇌ 0,4Ди + 1,5Цо + 0,1Тр + 2,3Н₂O (табл. 4). Развитие пумпеллиита низкой железистости в ассоциации с диопсидом, лабрадором, клинохлором описано в метасоматических телах, сопровождающих гипербазиты сарановского комплекса (Иванов, 1970); пумпеллиитпренитовая ассоциация, развивающаяся по клинопироксену, описана в метасоматитах Норильска (Золотухин и др., 1967). Парагенезис пумпеллиита с клинопироксеном характерен главным образом для метасоматических образований; в условиях зеленокаменного метафизма габброидных пород реакцией, управляющей образованием пумпеллиита, является равновесие: 1,5Пу + 0,4CO₂ + 0,9Кв ⇌ 0,4Кц + 0,3Тр + 2,5Цо + 3,7Н₂O.

Таблица 4

Реакции гидратации и карбонатизации
при $P_{CO_2} = 50$ атм и $P_{H_2O} = 1000$ атм

№ п/п	Реакции	$\Delta V_s,$ см ³	Давление	Т, °К			
				500	600	700	800
32	$1,5 \text{ Пу} + 0,9 \text{ Кв} + 0,4 \text{ CO}_2 \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons 0,4 \text{ Кц} + 0,3 \text{ Тр} + 2,5$ $\text{Цо} + 3,7 \text{ H}_2\text{O}$	-23,8	P	+7 070	+5 133	+3 527	
34	$1,5 \text{ Пу} + 1,4 \text{ CO}_2 \rightleftharpoons 2,3 \text{ Цо} +$ $+ 0,3 \text{ Хл} + 1,4 \text{ Кц} + 1,2$ $\text{Кв} + 2,9 \text{ H}_2\text{O}$	+14,05	P	+26 940	+12 400	+100	
35	$\text{Кц} + 0,3 \text{ Хл} + 2,1 \text{ Кв} \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons 0,2 \text{ Цо} + 0,3 \text{ Тр} + 0,8$ $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	-37,8	P	+13 700	+7 790	+2 228	
51	$3 \text{ Пу} + 3 \text{ Кв} + \text{Кц} \rightleftharpoons 3 \text{ Ду} +$ $+ 5 \text{ Цо} + 8 \text{ H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	-106,9	P	+9 374	+6 160	+2 676	
52	$0,9 \text{ Пу} + 0,7 \text{ Кв} \rightleftharpoons 0,7 \text{ Ду} +$ $+ 1,5 \text{ Цо} + 0,1 \text{ Тр} + 2,3$ H_2O	-20,5	P	+9 040	+6 270	+32 200	
53	$\text{Пу} + \text{Кв} \rightleftharpoons \text{Ду} + \text{Цо} +$ $+ \text{Пла} + 3 \text{ H}_2\text{O}$	-13,8	P	+15 770	+9 841	+1 953	
54	$0,2 \text{ Тр} + 1,2 \text{ Цо} + 0,4 \text{ Кв} \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons \text{Ду} + 1,8 \text{ Пла} + 0,8 \text{ H}_2\text{O}$	+19,6	P	-1 760	+1 543	+4 450	
55	$0,1 \text{ Тр} + 0,6 \text{ Пу} + 0,8 \text{ Кв} \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons 1,1 \text{ Ду} + 1,5 \text{ Пла} + 2,2$ H_2O	+1,55	P	-92 560	+36 020	+291 330	
56	$\text{Пу} + 0,5 \text{ CO}_2 + \text{Кв} \rightleftharpoons \text{Ду} +$ $+ 2,5 \text{ Пла} + 0,5 \text{ Кц} + 3,5$ H_2O	+19,0	P	-2 167	+1 067	+4 979	
57	$3 \text{ Кц} + \text{Тр} + 2 \text{ Кв} \rightleftharpoons 5 \text{ Ду}$ $+ 3 \text{ CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-98,7	P	+14 005	+8 250	+2 430	
58	$\text{Пу} + 1,1 \text{ CO}_2 + 0,6 \text{ Кв} \rightleftharpoons$ $0,2 \text{ Тр} + 2,5 \text{ Пла} + 1,1$ $\text{Кц} + 3,3 \text{ H}_2\text{O}$	+38,78	P	4 838	+4 030	+3 746	
59	$3 \text{ Кц} + \text{Хл} + 7 \text{ Кв} \rightleftharpoons \text{Тр} +$ $+ \text{Пла} + 3 \text{ CO}_2 + 3 \text{ H}_2\text{O}$	-104,1	P	+15 348	+8 650	+1 850	
60	$\text{Пу} + 1,7 \text{ CO}_2 \rightleftharpoons 2,3 \text{ Пла} +$ $+ 1,7 \text{ Кц} + 0,2 \text{ Хл} + 0,8$ $\text{Кв} + \text{H}_2\text{O}$	+59,6	P	+7 301	+5 183	+2 831	
61	$\text{Гр} + 2 \text{ CO}_2 \rightleftharpoons \text{Пла} + 2 \text{ Кц} +$ $+ \text{Кв}$	+50,3	P		+19 364	+3 073	-1 742
62	$1,5 \text{ Гр} + 0,5 \text{ H}_2\text{O} + 2,5$ $\text{CO}_2 \rightleftharpoons 2,5 \text{ Кц} + \text{Цо} + 1,5$ Кв	+75,4	P		+12 440	+3 458	+3 280
63	$2,5 \text{ Хл} + 8,6 \text{ Кц} + 16,9 \text{ Кв} \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons 2,3 \text{ Тр} + \text{Пу} + 4,2 \text{ H}_2\text{O} +$ $+ 8,6 \text{ CO}_2$	-299,1	P	+4 761	-9 626	-10 890	

Оно отражает обычное появление пумпеллита с кварцем в результате замещения эпидот-актинолитовой ассоциации с понижением температуры и давления. Положение этого равновесия в значительной мере определяется соотношением давления воды и углекислоты; при $P_{CO_2} = 50$ атм (рис. 6) оно опускается до давления нагрузки порядка 4000—5000 атм. В результате расширения полей устойчивости кальцитсодержащих ассоциаций замкнутое поле устойчивости пумпеллита с кварцем ограничено узким интервалом температуры 360—400° С и давления нагрузки 3500—4300 атм. При давлении углекислоты около 100 атм пумпеллит становится метастабильным. Таким образом, отношение $P_{CO_2} : P_{H_2O}$ наряду с тем-

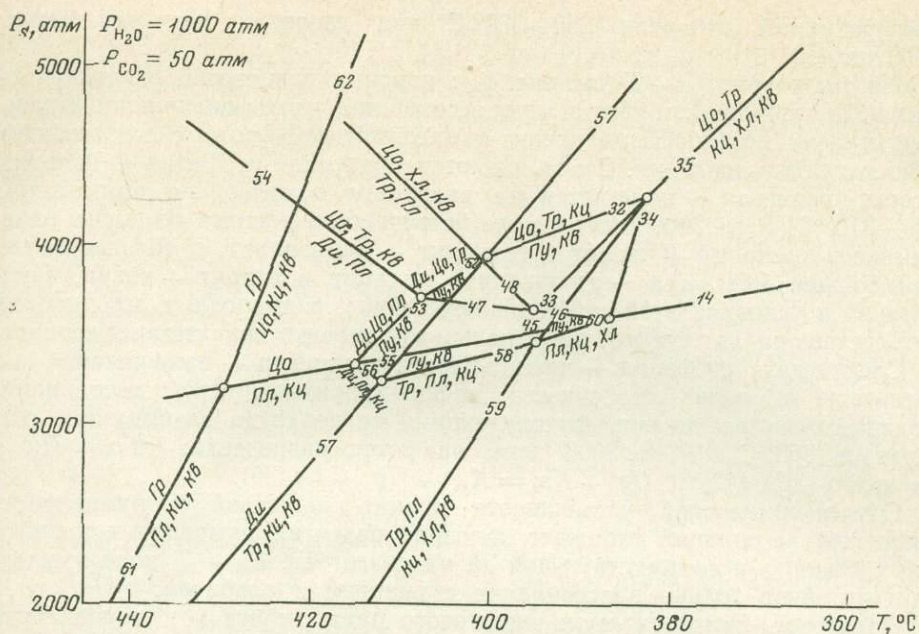


Рис. 6. Поле устойчивости пумпеллиита на диаграмме P_s — T при $P_{H_2O} = 1000$ атм и $P_{CO_2} = 50$ атм. Цифры — моновариантные равновесия (табл. 4)

пературой и давлением регулирует направление реакций минералообразования.

Экспериментальные и расчетные определения значений P_s — T для значительного числа реакций фазовых превращений показывают, что каждый минерал имеет определенное положение в поле P_s — T и каждое изменение минеральной зональности может быть выражено серией критических реакций, пересекающих поле P_s — T от низких значений к высоким. Любая зона в последовательной смене критических минеральных ассоциаций представляет собой одну из ступеней в петрогенетической схеме метаморфизма химически идентичных пород, а индекс-минералы отражают физико-химические условия среды отдельных метаморфических субфаций. Приведенная диаграмма P_s — T (см. рис. 4) отражает возможные границы субфаций для низких ступеней метаморфизма в вулканогенно-осадочных породах в условиях низких значений μ_{CO_2} .

Цеолитовая фация погружения, выделенная В. С. Файфом, Ф. Д. Тернером и Дж. Ферхугеном (1962) на основании работ Кумбса, получила название ломонит-пренит-кварцевой. Если начало цеолитовой фации определяется появлением ломонита в процессе дегидратации гейландита, то, судя по экспериментальным данным Нитша (Nitsch, 1968), началу ломонит-пренит-кварцевой фации отвечает температура $220 \pm 20^\circ C$ (Винклер, 1969). В качестве верхней границы цеолитовой фации, по Кумбсу (Coombs et al., 1970), принимается реакция $2\text{Лом} \rightleftharpoons \text{Пр} + \text{Монт} + 3\text{Кв} + 5\text{H}_2\text{O}$, по нашим расчетным данным, эта граница отвечает интервалу температуры $270\text{—}300 \pm 30^\circ C$ при давлении нагрузки $1000\text{—}3000$ атм. Переход ломонита в пренит определяет границу между цеолитовой и пренит-пумпеллиитовыми фациями. Г. Ф. Винклер (1969) считает, что этот переход происходит при температуре $350^\circ C$ и что пренит-пумпеллиитовая фация, развиваясь в узком диапазоне температуры, сменяется зеленосланцевой фацией при температуре около $400^\circ C$. С другой стороны, Лиу (Liou, 1971_{1,2}) на основе своих экспериментальных исследований полагает, что поле устойчивости пренит-пумпеллиитовой фации охватывает

температурный интервал 250—380° С при давлении нагрузки около 3000 атм.

На диаграмме $P_s - T$ (см. рис. 4) с помощью равновесий, ограничивающих поля стабильности критических ассоциаций, четко фиксируются отдельные ступени метаморфизма пренит-пумпеллитовой фации с возрастанием температуры и давления. Самая низкотемпературная субфация — кальцит-хлорит-кварцевая — намечается на диаграмме в интервале температуры 270—310° С ($P_s \geq 2000$ атм) в поле устойчивости пренита по смене парагенезисов тремолит + пренит и тремолит + пумпеллит, в области давления больше 4000 атм — ассоциацией кальцит + хлорит + кварц. Пумпеллит в условиях этой субфации неустойчив, в природных ассоциациях в ее составе наряду с хлоритом и кальцитом нередко присутствует серицит.

Следующая субфация — пренит-хлорит-кварцевая — намечается на диаграмме в поле устойчивости пренит-хлорит-кварцевой ассоциации. Критическими реакциями, фиксирующими ее верхнюю границу при температуре 350° С и $P_s \approx 3000$ атм, являются равновесия: $Tr + Py + Kв \rightleftharpoons Pr + Хл$ (42) и $Py + Kц \rightleftharpoons Хл + Pr + Kв$ (39).

Совмещение полей устойчивости пренит-хлоритовой и пумпеллит-кварцевой ассоциаций отражает условия развития пумпеллит-пренитовой субфации; в соответствующем ей на диаграмме $P_s - T$ поле пумпеллит устойчив только в ассоциации с кварцем и альбитом.

Появление актинолит-пумпеллитового парагенезиса при температуре выше 350° С определяет переход к пумпеллит-кварцевой субфации; на диаграмме $P_s - T$ ей соответствует поле стабильного развития ассоциации пумпеллита с хлоритом и кварцем. Последняя устойчива в интервале температуры 350—400° С, с ростом давления область устойчивости этого парагенезиса резко сокращается.

При температуре выше 400° С ассоциация пумпеллита с хлоритом неустойчива вследствие образования эпидот-актинолитового парагенезиса; таким образом, реакция $Цо + Tr \rightleftharpoons Py + Хл + Kв$ (33) является критической для пумпеллит-пренитовой фации и определяет переход к фации зеленых сланцев. Узкая зона совмещения поля устойчивости пумпеллита с полем развития эпидот-актинолитового парагенезиса представляет собой переходную зону между этими двумя фациями.

Пумпеллит-актинолит-хлоритовая ассоциация является критической для пумпеллит-актинолит-сланцевой фации по Хашимото (Hashimoto, 1965), соответствующей наиболее высокотемпературной субфации пренит-пумпеллитовой фации по Кумбсу (Coombs, 1960). В Японии и Новой Зеландии, характеризующихся промежуточным типом метаморфизма, пренит исчезает при первом появлении актинолита, в то время как пумпеллит сохраняется. В уральских зеленокаменных породах актинолит-пумпеллитовый парагенезис встречался неоднократно, в то время как сосуществующие пренит и актинолит нехарактерны (Логинов, 1969; Нечухин, 1969). Пумпеллит-актинолитовый парагенезис неустойчив в условиях низкого давления и высокой температуры, поэтому в районах с высоким термальным градиентом, как Танзава (Япония), пренит и пумпеллит исчезают одновременно при первом появлении актинолита (Seki et al., 1971).

Намеченные на диаграмме фациальные соотношения хорошо согласуются с геологическими условиями залегания зеленокаменных пород и петрографическими данными о взаимоотношениях минеральных ассоциаций. Тем не менее необходимо отметить некоторую условность их выделения на количественной основе, так как границы $P_s - T$ между природными минеральными ассоциациями изменяются вследствие присутствия компонентов-примесей в реагирующих фазах и могут быть смещены при изменении давления воды, вызванном добавками компонентов к флюидной фазе.

Литература

- Винклер Г. Ф. Генезис метаморфических пород. Изд-во «Мир», 1969.
- Гуревич Л. П., Нечеухин В. М. Сравнительное сопоставление продуктов региональных, локальных и окологорных изменений вулканогенных пород западной части Магнитогорского прогиба. — В кн.: «Магматические формации, метаморфизм, металлогения Урала». Т. 5. Свердловск, Изд-во УФ АН СССР, 1970.
- Добрецов Н. Л. Глаукофансланцевые и эклгит-глаукофансланцевые комплексы СССР и их генезис. Автореф. докт. дисс. Новосибирск, 1970.
- Ермаков Н. П., Долгов Ю. А. Перспективы приложения минералогической термобарометрии к решению петрологических проблем. — Изв. АН СССР, серия геол., 1970, № 5.
- Золотухин В. В., Васильев Ю. Р., Смекалин А. К., Бакуменко И. Т. Бабингтонит-прениит-пумпеллитовая парагенетическая ассоциация в метасоматитах Норильска. — В кн. «Материалы по генетической и экспериментальной минералогии». Т. 5. Новосибирск, изд-во «Наука», 1967.
- Иванов О. К. Ультраосновные пегматиты и связанные с ними образования в гипербазитах Сарановского комплекса. — В кн. «Ежегодник Ин-та геологии и геохимии УФ АН СССР». Свердловск, 1970.
- Иванов И. П., Гуревич Л. П. Новые экспериментальные данные для уточнения границ цеолитовой фации метаморфизма. — Изв. АН СССР, серия геол., 1973, № 3.
- Карпов И. К., Кашик С. А., Пампура В. Д. Константы веществ для термодинамических расчетов в геохимии и петрологии. Изд-во «Наука», 1968.
- Логинов В. П. Прениит-пумпеллитовая фация регионального метаморфизма в главной зеленокаменной полосе Среднего Урала. — В кн. «Труды 2-го Уральского петрографического совещания». Свердловск, 1969.
- Маракушев А. А. Термодинамика метаморфической гидратации минералов. Изд-во «Наука», 1968.
- Маракушев А. А., Куришакова Л. Д. Минеральные фации зеленокаменного метаморфизма. — В кн. «Труды 2-го Уральского петрографического совещания». Свердловск, 1969.
- Набоко С. И. Гидротермальный метаморфизм пород в вулканогенных областях. Изд-во АН СССР, 1963.
- Нечеухин В. М. Региональный зеленокаменный метаморфизм вулканогенных пород Баймакского района на Южном Урале. Изд-во «Наука», 1969.
- Олби А. Л., Зен Е. Зависимость фаций цеолитов от химических потенциалов CO_2 и H_2O . — В кн. «Очерки физико-химической петрологии». Вып. I. Изд-во «Наука», 1969.
- Рудашевский Н. С., Кузнецова Л. Г. Прениит-полевошпатовые метасоматиты Ховуакинского месторождения. — Записки Всес. мин. об-ва, 1970, 99, № 5.
- Файф В. С., Тернер Ф. Д., Ферхиген Дж. Метаморфические реакции и метаморфические фации. ИЛ, 1962.
- Федькин В. В. Анализ парагенезисов ставролита. — В кн. «Очерки физико-химической петрологии». Вып. II. Изд-во «Наука», 1970.
- Akella I., Winkler G. T. Orthorhombic amphibole in some metamorphic reactions. — Contr. Miner. Petrol., 1966, 12, № 1.
- Brown C. E. Prehnite-pumpellyite metagrawacke facies of Upper Triassic rocks, Aldrich mountain, Oregon. — U. S. Geol. Surv. Prof. Paper, 1961, 424-C.
- Coombs D. S. Lower grade mineral facies in New Zealand. — Proc. 21-st International Geol. Congress, sect. 13. Copenhagen, 1960.
- Coombs D. S., Horodyski R. J., Naylor R. S. Occurrence of prehnite-pumpellyite facies metamorphism in Northern Maine. — Amer. J. Sci., 1970, 268, № 2.
- Ellis A. J. The chemistry of some explored geothermal systems. — In: Barnes ed. «Geochemistry of hydrothermal ore deposits». New York, 1967.
- Hashimoto M. On the prehnite-pumpellyite metagrawacke facies. — Geol. Soc. Japan J., 1965, 72, № 6.
- Hay R. L. Zeolites and zeolitic reactions in sedimentary rocks. — Geol. Soc. Amer. Spec. Paper, 1966, № 85.
- Hawkins J. W. Prehnite-pumpellyite facies metamorphism of a grawacke shale series, Mount Olympus, Washington. — Amer. J. Sci., 1967, 265, № 6.
- Hinrichsen T., Schürmann K. Synthese und Bildungstedingungen des Pumpellyite. — Naturwissenschaften, 1968, 55, № 1.
- Hinrichsen T., Schürmann K. Untersuchungen zur Stabilität von Pumpellyit. — Neues Jahrb. Miner. Monatsh., 1969, № 10.
- Holmqvist A. Grossularite and prehnite at Billingen, South-Western Sweden. — Geol. Foren. Stocholm Forh., 1970, 92, № 542.
- Horocho M., Kyuibi K., Yishiharu U. On prehnite and some others from the Takase mine, Okayama Prefecture. — Geol. Rept. Hiroshima Univ., 1965, № 14.
- Kennedy G. C., Holser W. C. Pressure-volume-temperature and phase relations for water and carbon dioxide. — In: C. P. Clarke ed. «Handbook of Physical constants». Geol. Soc. Amer. Mem., 1966, 97.
- Landis C. A. Some experimental data on the stability of pumpellyite. — Amer. Miner., 1968, 53, № 5/6.
- Landis C. A., Coombs D. S. Metamorphic belts and orogenesis in Southern New Zealand. — Tectonophysics, 1967, 4, № 4—6.
- Liou J. G. P—T Stabilities of laumontite, wairakite, lawsonite and related minerals in the system $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$. — J. Petrol., 1971, 12, № 2.
- Liou J. G. Synthesis and stability relations of prehnite. — Amer. Miner., 1971, 56, № 3/4.
- McNamara M. J. Chlorite-biotite equilibrium reactions in a carbonate-free system. — J. Petrol., 1966, 7, № 2.
- Newton R. C. Some calc-silicate equilibrium relations. — Amer. J. Sci., 1966, 264, № 3.

- Newton R. C., Kennedy G. S.* Some equilibrium reactions in the join $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{—H}_2\text{O}$. — *J. Geophys. Research.*, 1963, **68**, № 8-9.
- Nitsch K. H.* Stabilität von Lawsonit. — *Naturwissenschaften*, 1968, **55**, № 8.
- Nitsch K. H.* Stabilitätsbeziehungen von Prehnite und Pumpellyithaltigen Paragenesen. — *Contr. Miner. Petrol.*, 1971, **30**, № 3.
- Otalora G.* Zeolites and related minerals in Cretaceous rocks of east-central Puerto Rico. — *Amer. J. Sci.*, 1964, **262**, № 6.
- Pistorius C. W., Scharp W. E.* Properties of water. Pt. VI. Entropy and Gibbs free energy of water in the range 10—1000°C and 1—25000 bars. — *Amer. J. Sci.*, 1960, **258**, № 5.
- Robie A. R., Waldbaum D. R.* Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298° 15 K (25,0°C) and one atmosphere (1,013 bars) pressure and at higher temperature. — *Geol. Surv. Amer. Bull.*, 1968, № 1259.
- Roedder E.* Fluid inclusions as samples of ore fluids. — In: Barnes ed. "Geochemistry of hydrothermal ore deposits". New York, 1967.
- Seki Y.* Lawsonite from the eastern part of the Kanto Mountain land. — *Sci. Rep. Saitama Univ.*, 1957, **2**, № 3.
- Seki Y.* Pumpellyite in low grade metamorphism. — *J. Petrol.*, 1961, **2**, № 3.
- Seki Y., Oki Y.* Wairakite-analcime solid solutions from low-grade metamorphic rocks of the Tanzawa Mountains, Central Japan. — *Miner. Mag.*, 1969, **6**, № 1/2.
- Seki Y., Oki Y., Odaka S., Onuki H.* Metamorphism and vein minerals of North Tanzawa Mountains, Central Japan. — *J. Japan. Association Miner. Petrol. Econ. Geol.*, 1971, **66**, № 1.
- Smith R. E.* Zones of progressive regional burial metamorphism in part of the Tasman geosynclina, Eastern Australia. — *J. Petrol.*, 1969, **10**, № 10.
- Steiner R.* Hydrothermal rock alteration at Wairakei, New Zealand. — *Econ. Geol.*, 1953, **48**, № 1.
- Sterns R. G.* Reconnaissance of the prehnite stability field. — *Miner. Mag.*, 1968, **36**, № 282.
- Thompson A. B.* Laumontite equilibria and the zeolite facies. — *Amer. J. Sci.*, 1970, **269**, № 3.
- Thompson A. B.* P_{CO_2} in low-grade metamorphism zeolite, carbonate, clay mineral, prehnite relations in the system $\text{CaO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$. — *Contr. Miner. Petrol.*, 1971, **33**, № 2.
- Winkler H. J., Nitsch K. H.* Zoisitbildung bei der experimentellen Metamorphose. — *Naturwissenschaften*, 1962, **49**, № 11.
- Zen E-An.* Clay mineral-carbonate relations in the sedimentary rocks. — *Amer. J. Sci.*, 1959, **257**, № 1.

ВЕРХНИЙ ПРЕДЕЛ УСТОЙЧИВОСТИ АНАЛЬЦИМА

В системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ стабильно равновесие $\text{An} - 0,5 \text{Ab} + 0,5 \text{He} + \text{H}_2\text{O}$, которое отвечает верхнему пределу устойчивости анальцима¹. Экспериментально это равновесие исследовалось неоднократно. Так, по данным Йодера (Yoder, 1950, 1954), верхний предел устойчивости анальцима равен 545°C при $P_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{общ}} = 1000 \text{ кг/см}^2$. По данным Занда, Роя и Осборна (Sand, et al., 1957), этот предел отвечает 525°C . Гринвуд (Greenwood, 1960) для этого равновесия определяет температуру 520°C при давлении 1000 атм . Саха (Saha, 1961) считает верхний предел устойчивости анальцима равным 530°C при давлении 1054 кг/см^2 . По экспериментальным данным Петерса и др. (Peters et al., 1966), этому равновесию соответствует 600°C при давлении 2000 бар (экстраполированное значение при давлении 1000 бар отвечает $565 - 570^\circ\text{C}$). Экстраполированное значение температуры этого равновесия, по данным Ньютона и Кеннеди (Newton, Kennedy, 1968), составляет около 400°C при давлении 1 кбар . Наконец, верхний предел устойчивости анальцима экспериментально изучался Маньяни (Maniagi, 1970). При давлении 2 кбар равновесная температура составляет 550°C (экстраполяция на 1000°C дает температуру 540°C).

Как видим, существуют значительные расхождения в положении $T - P$ границы равновесия. Они обусловлены главным образом различием и несовершенством методик, применяемых при изучении равновесия. Неопределенность в оценке $T - P$ границы данного равновесия может быть также результатом использования природных минералов, содержащих существенные примеси. Кроме того, расхождения могут быть связаны с недоучетом переменности состава анальцима.

В настоящей работе поставлена задача корректной экспериментальной проверки верхнего предела устойчивости анальцима с использованием более совершенной методики.

ТЕХНИКА И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Аппаратура. Опыты проводили по «ампульной» методике на механизированной экзоклавной установке, конструкция которой неоднократно описана ранее (Иванов, 1970). Ошибки измерений не превышали: по температуре $\pm 5^\circ\text{C}$, по давлению $\pm 20 \text{ кг/см}^2$. Исходные навески вводили в безградиентную (по температуре) зону реактора в золотых ампулах диаметром 3 и 5 мм , длиной 40 мм и с толщиной стенки $0,2 \text{ мм}$.

Исходные материалы. В качестве исходных материалов для изучения равновесия использовали смеси синтезированных кристаллических фаз: анальцима, нефелина, альбита.

Эти фазы синтезировали в автоклавах объемом $10-15 \text{ см}^3$ из нержавеющей стали марки 1Х18Н9Т и сплава ЭИ-437Б. Во избежание загрязнений синтез проводили в герметически закрытых платиновых и золотых

¹ Здесь и далее приняты сокращения: *An* — анальцит, *Ab* — альбит, *He* — нефелин.

ампулах диаметром 7 мм, длиной 40 мм и с толщиной стенки 0,2 мм, которые помещали в автоклавы. Закалку продуктов во всех опытах осуществляли холодной водой.

Сырьем для синтеза анальцима и альбита служили аморфные смеси стехиометрического состава. Методика приготовления смесей подробно описана ранее (Жариков и др., 1969).

Для синтеза нефелина применяли специально приготовленное стекло нефелинового стехиометрического состава, методика приготовления которого также описана ранее (Эпельбаум и др., 1970).

Анальцим и альбит синтезировали при температуре соответственно 440 и 550° С и давлении $P_{H_2O} = P_{общ} = 1000 \text{ кг/см}^2$ из смесей стехиометрического анальцимового и альбитового состава в водной среде. Нефелин синтезирован из стекла при температуре 550—600° С, давлении $P_{H_2O} = P_{общ} = 1000 \text{ кг/см}^2$ в дистиллированной воде.

Методика изучения равновесия. Для изучения равновесия реакций в качестве основного применяли кинетический метод «моновариантной ассоциации». Как известно, сущность этого метода заключается в том, что он позволяет фиксировать сдвиг реакции в ту или другую сторону от равновесия по изменениям количественных соотношений фаз в навеске после опыта по сравнению с соотношениями фаз в исходной (эталонной) навеске.

Изменения количественных соотношений фаз исследовали в зависимости от температуры опыта при постоянных давлении и времени эксперимента. Одним из достоинств этого метода, по сравнению с традиционным кинетическим методом выявления количества фазы в зависимости от времени при постоянной температуре, является значительное сокращение времени эксперимента.

Исходные навески для опытов представляли собой тщательно приготовленные смеси из чистых кристаллических фаз — участников моновариантной реакции, взятых в пропорциях согласно уравнению реакции. Вес каждой навески 20 мг.

Изменение соотношений фаз в навеске оценивали с помощью прецизионного рентгеновского анализа, разработанного в лаборатории физических методов Института экспериментальной минералогии АН СССР. Съемку проводили на аппарате ДРОН-1 с использованием специальной кюветы для малых навесок, на Fe-излучении с Мп-фильтром. Сдвиг реакции определяли по изменению интенсивностей характерных рефлексов фаз на дифрактограммах до и после опыта. Для повышения точности определений многократно снимали только эти характерные рефлексы фаз при максимальной чувствительности и находили их средние значения.

Положение равновесия оценивали несколькими независимыми способами.

1. Для каждой из серии опытов строили кинетические кривые в координатах температура — значение интенсивности характерного рефлекса фазы. В качестве величин интенсивностей фаз, как показал анализ построенных кривых, можно использовать в равной степени и максимальные, и интегральные значения интенсивностей. Для построения графиков использовали: а) максимальные линейные интенсивности фаз (J); б) максимальные интенсивности фаз, приведенные к исходным ($J_{оп/исх}$); в) относительные интенсивности двух фаз из левой и правой частей уравнения; г) отношения интенсивностей двух фаз, приведенные к аналогичным отношениям в исходной навеске. Последнее отношение довольно часто используется экспериментаторами для установления границ равновесия (Richardson et al., 1969; Жариков, Шмулович, 1969).

2. Для смеси минералов — участников моновариантной реакции предварительно строили эталонировочный график интенсивность фазы — весовое количество этой фазы в смеси (рис. 1). Для этого готовили серию исходных навесок с общим постоянным весом 20 мг. Минералы смешивали в стехиометрических соотношениях согласно уравнению реакции. Состав

навесок меняли относительно любой из половин реакции от 0 до 100 % через вес. %. Многократно снимали рентгеновские интенсивности характерных рефлексов фаз. Усредненные значения этих интенсивностей служили для построения графиков. В строго одинаковом режиме, используя для контроля стандарт, снимали и продукты опытов. Нанесением результатов опытов на градуировочный график устанавливали направление реакции. Такой способ определения положения равновесия удобен тем, что не надо для каждой серии опытов готовить свою серию эталонных навесок. Вторых, исходную навеску для опытов можно задавать любого состава. И, наконец, на одном графике можно сравнивать между собой опыты различной длительности.

3. Аналитический способ оценки границы равновесия основан на вычислении некоторой «константы» K , характеризующей величину количественного изменения твердых продуктов реакции в зависимости от температуры при постоянных давлении и времени эксперимента.

При изучении любого равновесия $A + B = C + D$ методом «моновариантной ассоциации» в опыт закладывают смесь минералов — участников реакции. Содержание каждой из фаз относительно общей (постоянной величины) навески можно выразить через исходные концентрации $A_{исх}$, $B_{исх}$, $C_{исх}$ и $D_{исх}$ (удобно задавать эти концентрации согласно стехиометрии реакции). В этом случае для исходных продуктов «константа» $K_{исх}$ равна:

$$K_{исх} = \frac{[C_{исх}][D_{исх}]}{[A_{исх}][B_{исх}]} \quad (1)$$

Для продуктов опыта с концентрациями $A_{оп}$, $B_{оп}$, $C_{оп}$, $D_{оп}$ «константа» $K_{оп}$ запишется в виде

$$K_{оп} = \frac{[C_{оп}][D_{оп}]}{[A_{оп}][B_{оп}]} \quad (2)$$

Вместо концентраций в выражениях (1) и (2) можно поставить пропорциональные этим концентрациям величины рентгеновских интенсивностей (I) фаз. Разделив выражение (2) на (1), получим:

$$K_{исх}/K_{оп} = \frac{I_{оп}^C/I_{исх}^C \cdot I_{оп}^D/I_{исх}^D}{I_{оп}^A/I_{исх}^A \cdot I_{оп}^B/I_{исх}^B} \quad (3)$$

Обозначим отношение $K_{исх}/K_{оп}$ через K , а отношение интенсивностей фаз в опытном и исходных образцах через проведенную интенсивность $I_{оп}$ и, логарифмируя выражение (3), получим:

$$\lg K = \lg \frac{I_{пр}^C \cdot I_{пр}^D}{I_{пр}^A \cdot I_{пр}^B} \quad (4)$$

Очевидно, что в положении равновесия $K = 1$, а $\lg K = 0$. Полученное выражение (4) служило для оценки границы равновесия.

При изучении равновесия применяли в качестве контрольного «изохронный» метод, недавно разработанный и примененный для изучения реак-

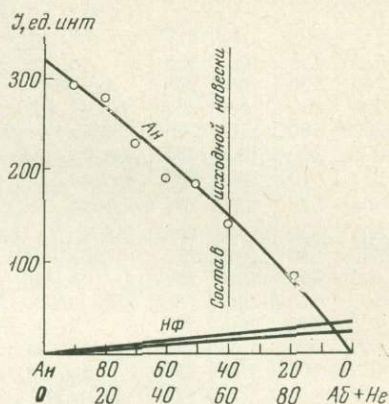


Рис. 1. Эталонировочный график: количество фазы в смеси (в вес. %) — рентгеновская интенсивность (I) — характерного рефлекса этой фазы в смеси

Результаты экспериментального изучения равновесий реакций $2An = Ab + He + H_2O$ методом «моновариантной ассоциации»

№ опыта	Условия опыта			Продукты опыта	I_{An}	K	lg K	Фазовое поле на градуировочном графике	Примечание
	T, °C	P, кг/см ²	τ, час						
776	300	1000	268	An, сл. He	153	∞	∞	An	
780	350	1000	268	An, сл. He	149	∞	∞	An	
784	400	1000	268	An, сл. He	114	∞	∞	An	Потеря материала опыта
788	450	1000	268	An, сл. He	171	∞	∞	An	
792	500	1000	268	An, He, сл. Ab	193	52,5	2,7284	An	Граница равновесия
796	550	1000	268	He + Ab, сл. An	9	0,035	2,5441	Ab + He	
800	480	1000	286	An	245			An	
801	500	1000	286	An, сл. Ab, сл. He	330	11,13	2,0463	An	
802	510	1000	286	An, сл. Ab, сл. He	173	4,60	1,6628	An	Граница равновесия
803	520	1000	286	Ab + He, сл. An	7	0,05	2,6990	Ab + He	
804	530	1000	286	Ab + He, сл. An	7	0,02	2,3010	Ab + He	
805	540	1000	286	Ab + He	—	0	—∞	Ab + He	
806	510	1000	286	An, сл. Ab, сл. He	140	2,65	1,4332	An	
807	520	1000	286	Ab + He	7	0	—∞	Ab + He	
808	530	1000	286	Ab + He	—	0	—∞	Ab + He	
821	520	1500	240	An, сл. Ab	248			An	
822	530	1500	240	An, сл. Ab	258	5,58	1,7466	An	
823	540	1500	240	Ab + He, сл. An	9	0,02	2,3010	Ab + He	
824	550	1500	240	Ab + He, сл. An	Сл.	0,01	$\frac{2}{2}$	Ab + He	
825	560	1500	240	Ab + He, сл. An	»	0,01	$\frac{2}{2}$	Ab + He	
826	570	1500	240	Ab + He, сл. An	»	0,01	$\frac{2}{2}$	Ab + He	
871	550	2000	168	An, Ab, He	185	19,75	1,2956	An	
874	570	2000	168	An, Ab, He	121	1,2	0,0792	An	Граница равновесия
877	590	2000	168	Ab, An	28	0,35	1,5441	Ab + He	
880	610	2000	168	Ab, He, An	10	0,002	3,3010	Ab + He	
845	610	3000	120	An, сл. Ab	208		∞	An	
846	630	3000	120	Ab + He сл. An	75	0,36	1,5563	Ab + He	Граница равновесия
837	570	4000	168	An, сл. Ab	156	∞	∞	An	Потеря материала опыта
838	570	4000	168	An, сл. Ab	223	∞	∞	An	
833	580	4000	76	An, сл. Ab	207	∞	∞	An	
834	580	4000	76	An, сл. Ab	187	∞	∞	An	
867	610	4000	160	An, сл. Ab	213	∞	∞	An	
848	620	4000	160	An, сл. Ab	178	∞	∞	An	
835	625	4000	76	An, сл. Ab	238	∞	∞	An	
836	625	4000	76	An, сл. Ab	201	∞	∞	An	
847	640	4000	160	An, Ab, He	133	6,6	0,8195	An	Граница равновесия
865	650	4000	150	Ab, He, An	63	0,29	1,4624	Ab + He	
869	660	4000	150	Ab, He	19	0,049	2,6902	Ab + He	

ций в системе $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ (Фонарев, 1968; Иванов, 1970; Жариков и др., 1973). Этот метод позволяет устанавливать стабильность либо метастабильность фаз и условия их равновесных взаимоотношений по характеру изменения количества фазы с температурой. В качестве исходного материала использовали аморфные реакционноспособные гели. Количественные фазовые соотношения оценивали рентгеновским методом. Стабильность фаз оценивали по кинетическим кривым, показывающим изменение количества фазы в зависимости от температуры при постоянном времени.

Точность наших экспериментов по равновесиям существенно зависела от способа приготовления исходных навесок из чистых синтетических минералов и рентгеновских определений. Специальные исследования показали, что при оценке изменений в фазовых соотношениях общая средне-квадратичная ошибка не превышала 10,6%.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

По экспериментальному исследованию равновесия $2An = Ab + He + 2H_2O$ проведено около 40 изобарических опытов различной продолжительности. Температура опытов варьировала от 300 до 660° С, давление от 1000 до 4000 кг/см². Опыты проводили сериями, по 6 опытов в каждой. Для каждой серии опытных навесок приготавливали серию эталонных навесок (не менее трех на каждую серию). Рентгеновскую съемку и опытных и эталонных образцов проводили одновременно в строго одинаковом режиме. Фазовые соотношения в навеске оценивали по величинам (линейные максимумы на дифрактограммах) характерных рефлексов фаз: (112) для анальцима, (001) для альбита и (0002) для нефелина. В таблице приведены результаты опытов вместе с данными их рентгеновской обработки и значения рентгеновской интенсивности анальцима, демонстрирующие контрастность и полноту прохождения реакции, а также значения «константы» K и логарифм этой «константы».

Положение равновесия, оцененное приведенными выше способами, при $P_{H_2O} = P_{общ} = 1000$ кг/см² отвечает — 515 ± 5° С, при 2000 кг/см² — 580 ± 10° С, при 3000 кг/см² — 620 ± 10° С, при 4000 кг/см² — 645 ± 5° С (рис. 2).

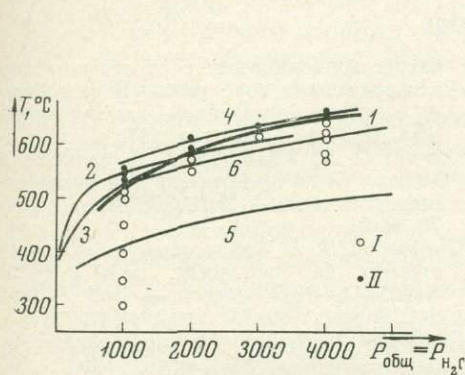


Рис. 2. Экспериментально изученная кривая равновесия $2An - Ab + He + 2H_2O$ I — данные автора; 2 — Yoder (1954); 3 — Greenwood (1960); 4 — Peters et al. (1966); 5 — Newton, Kennedy (1968). 6 — Mangnani (1970). I — поле анальцима; II — поле альбита с нефелином

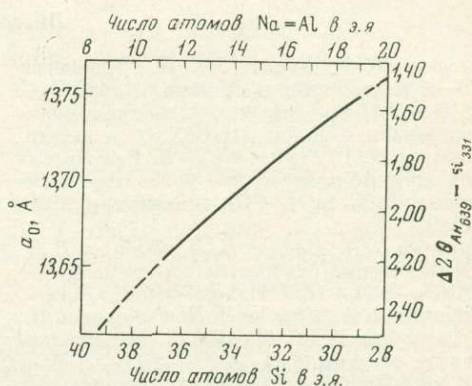


Рис. 3. Зависимость состава элементарной ячейки анальцима (в расчете на 96 атомов кислорода каркаса) от величины a_0 его кубической элементарной ячейки и $\Delta 2\theta_{An_{639} - Si_{331}}$ по Кумбсу и Веттону (Coombs, Whetton, 1967) и А. Г. Хундадзе и др. (1970)

При изучении равновесия $2An = Ab + He + 2H_2O$ «изохронным методом» в качестве исходных продуктов использовали аморфные гели трех составов, один из которых соответствует стехиометрическому составу анальцима, два других расположены на диаграмме составов $Ab - He$ слева и справа от анальцима. При давлении $P_{H_2O} = P_{общ} = 1000$ кг/см² равновесие отвечает температуре 520° С, что хорошо согласуется с температурой равновесия, полученной для этих условий методом «моновариантной ассоциации».

Полученная в настоящей работе температура дегидратации анальцима при низких давлениях, равных 1000 кг/см², на 40—50° С выше данных Ньютона и Кеннеди (Newton, Kennedy, 1968), Йодера (Yoder, 1950) и Петерса с соавторами (Peters et al., 1966), однако хорошо согласуется с данными Гринвуда (Greenwood, 1960). При давлении 4000 кг/см² наши данные существенно выше данных Ньютона и Кеннеди, а также Маньяни (Mangnani, 1970), но хорошо согласуются с данными Петерса с соавторами.

Следует отметить, что анальцит является фазой переменного состава. Отношение $SiO_2 : Al_2O_3$ при его кристаллизации зависит от состава ис-

ходной шихты, щелочности растворов и температуры (Saha, 1959, 1961; Coombs, Whetton, 1967; Хундадзе и др., 1970). Для нас важно знать зависимость состава An от температуры, так как состав исходной навески во всех опытах был постоянным и все опыты проводили в дистиллированной воде. Такой контроль осуществлен нами по методике Сахи (Saha, 1961).

Все навески опытов по равновесию были сняты на дифрактограммы с использованием Si в качестве внутреннего стандарта. С дифрактограмм снимали разность отражения 2θ аналцима (639) и кремния (331). Используя график (рис. 3), заимствованный из работы А. Г. Хундадзе с соавторами (1970), мы нашли, что первоначально взятый аналцит с идеальной стехиометрией в процессе опыта перекристаллизовывается, обогащаясь нефелиновым компонентом (или обедняется кремнекислотой, что одно и то же). Поэтому закладывая в ампулу аналцит, альбит и нефелин в стехиометрии реакции, мы в поле устойчивости аналцима получали его вместе с альбитом, нефелин же отсутствовал (см. таблицу). Температура перекристаллизации или перехода аналцима идеального состава в аналцит, обогащенный нефелиновым компонентом, по нашим данным соответствует $450^\circ C$ при $P_{H_2O} = 1000 \text{ кг/см}^2$, что несколько выше данных А. Г. Хундадзе с соавторами (1970).

Литература

- Гусынин В. Ф., Иванов И. П. Топология $T-P$ равновесий в системе $NaAlSiO_4-SiO_2-H_2O$ при высоких давлениях водяного пара. — Докл. АН СССР, в печати.
- Жариков В. А., Шмулов К. И. Высокотемпературные минеральные равновесия в системе $CaO-SiO_2-CO_2$. — Геохимия, 1969, № 9.
- Жариков В. А., Иванов И. П., Фонарев В. И. Минеральные равновесия в системе $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$. Изд-во «Наука», 1972.
- Жариков В. А., Иванов И. П., Фонарев В. И., Дюжикова Т. Н., Шмонов В. М. Исследование системы $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$. — В кн. «Проблемы геологии минеральных месторождений, петрологии и минералогии». Т. II. Изд-во «Наука», 1969.
- Иванов И. П. Проблемы экспериментально-геохимического изучения минеральных равновесий метаморфических и метасоматических процессов. — Труды ИФФТТ АН СССР, Москва, 1970.
- Иванов И. П., Гусынин В. Ф. Устойчивость парагонита в системе $SiO_2-NaAlSi_3O_8-Al_2O_3-H_2O$. — Геохимия, 1970, № 7.
- Сендеров Э. Э. Экспериментальное изучение кристаллизации натриевых цеолитов в связи с вопросами их происхождения и получения. Автореф. канд. дисс. М., ГЕОХИ АН СССР, 1957.
- Фонарев В. И. Экспериментальное и теоретическое изучение фазовых равновесий в системе $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$. Автореф. канд. дисс. М., ИГЕМ АН СССР, 1968.
- Хундадзе А. Г., Сендеров Э. Э., Хитаров Н. И. Экспериментальные данные по составам синтетических аналцитов. — Геохимия, 1970, № 5.
- Эпельбаум М. Б., Горбатый Ю. Е., Гусынин В. Ф., Иванов И. П. Исследование натриевых содалитов с различными внутрикаркасными анионами. — В кн. «Очерки физико-химической петрологии». Вып. II. Изд-во «Наука», 1970.
- Coombs D. S., Whetton J. T. Composition of analcime from sedimentary and burial metamorphic rocks. — Bull. Soc. Amer., 1967, 78, № 2.
- Greenwood H. J. Water pressure and total pressure in metamorphic rocks system $NaAlSi_2O_6-H_2O$ — argon. — Bull. Geol. Soc. Amer., 1960, 71, № 12, pt. 2.
- Mangnani M. H. Analcite-jadeite phase boundary. — Phys. Earth planet. Inter., 1970, 63.
- Newton M. S., Kennedy G. C. Jadeite, analcite, nepheline and albite at high temperatures and pressures. — Amer. J. Sci., 1968, 266, № 8.
- Peters Tj., Luth W. C., Tuttle O. F. The melting of analcite solid solutions in the system $NaAlSiO_4-NaAlSi_3O_8-H_2O$. — Amer. Miner., 1966, 51, № 5/6.
- Richardson S. W., Gilbert M. C., Bell P. M. Experimental determination of kyanite-andalusite and andalusite-sillimanite equilibria: the aluminium silicate triple point. — Amer. J. Sci., 1969, 267, № 3.
- Saha P. Geochemical and X-ray investigation of natural and synthetic analcites. — Amer. Miner., 1959, 44, № 3/4.
- Saha P. The system $NaAlSiO_4$ (nepheline) — $NaAlSi_3O_8$ (albite) — H_2O . — Amer. Miner., 1961, 46, № 7/8.
- Sand L. B., Roy R., Osborn E. F. Stability relations of some minerals in the $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ system. — Econ. Geol., 1957, 52, № 2.
- Yoder H. S. The Jadeite problems. 2. — Amer. J. Sci., 1950, 248, № 5.
- Yoder H. S. Zeolite — analcite. — Ann. Rep. Direct. Carneg. Inst., Year Book 53, 1954.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ
БИМЕТАСОМАТИЧЕСКОГО СКАРНООБРАЗОВАНИЯ.
ЧАСТЬ 1. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОКИСЛОВ
И КАРБОНАТОВ Ca И Mg С КВАРЦЕМ**

ВВЕДЕНИЕ

В скарнах, в ореолах контактового метаморфизма, в ритмично-слоистых толщах с многократной перемежаемостью карбонатных и алюмосиликатных прослоев, на контактах алюмосиликатных пород и гипербазитов, по периферии ксенолитов доломитов и мраморов в изверженных породах или кремнистых конкреций в карбонатных толщах весьма обычны контакто-реакционные явления, приводящие к возникновению серии зон различного состава между этими граничащими химически неравновесными породами.

Д. С. Коржинским (1945, 1947, 1948), теоретические исследования которого в этой области давно стали классическими, подобные процессы названы биметасоматическими. Этим термином обозначается явление, когда контактирующие контрастные по составу породы взаимодействуют друг с другом, обмениваясь компонентами, встречно диффундирующими через поровый раствор, и в зоне встречной диффузии происходит взаимный метасоматоз пород с возникновением реакционно-метасоматических зональных образований. В природе эти процессы особенно интенсивно и разнообразно проявлены на скарновых месторождениях, промышленное значение которых способствовало детальному изучению скарновой метасоматической зональности (Коржинский, 1945, 1947, 1948; Жариков, 1959, 1968, и др.).

Среди немногочисленных работ по экспериментальному моделированию метасоматических процессов также существенную часть составляют исследования по воспроизведению процессов контактово-реакционного взаимодействия и скарнообразования: И. А. Островский (1956); Л. Н. Овчинников и В. Г. Максенков (1962), Н. И. Хитаров и др. (1962); Винклер и Иоганнес (Winkler, Johannes, 1963); И. С. Делицин (1962); Видаль и Орвиль (Vidale, Orville, 1967; Vidale, 1969); Ф. В. Сыромятников и И. М. Воробьев (1969); В. С. Балицкий, С. С. Горохов и др. (1969); В. Н. Шарапов и др. (1970); Ф. А. Летников, В. Я. Медведев и др. (1972).

Большинство указанных работ посвящено качественному воспроизведению в экспериментальных условиях процессов контактово-реакционного взаимодействия карбонатных пород с расплавами, кварцем, гранитами. Во всех случаях в участках соприкосновения химических неравновесных сред получены новообразования контактово-реакционных минералов, некоторыми исследователями отмечается зональное строение реакционных кайм. Более обширная серия опытов по экспериментальному моделированию биметасоматического взаимодействия карбонатных и пелитовых пород при температуре 600°C и давлении 2000 бар в присутствии раствора $\text{KCl}(\pm\text{CO}_2)$ была проведена Видаль (Vidale, 1969; Vidale, Orville, 1967). В результате получено несколько разновидностей многоминеральных зональных колонок, образованных, по мнению исследователя, метасоматическим путем при диффузии компонентов через поровый раствор.

С 1970 г. нами проводится систематическое экспериментальное изучение процессов биметасоматического скарнообразования с целью получения разносторонней физико-химической характеристики условий, механизма и динамики этих процессов. При этом оказалось необходимым и целесообразным начать изучение с самых простейших моделей контактов с уча-

ствием двух, а затем трех главных порообразующих компонентов: кремния, кальция и магния (в виде смеси окислов или карбонатов) в присутствии раствора NaCl. Затем последовательно изменялся и усложнялся состав раствора, составы реагирующих сред вплоть до «природных моделей», которым в наших опытах ближе всего соответствовали контакты известняка или доломита с гранодиоритом в присутствии многокомпонентных растворов. Такое планомерное исследование позволило выявить и охарактеризовать многие важные стороны процесса биметасоматического скарнообразования.

Результаты проведенных исследований частично докладывались нами на Международном геохимическом конгрессе (Жариков и др., 1971), на Всесоюзном метасоматическом совещании (Зарайский и др., 1972). Настоящая статья посвящена полному изложению и обсуждению проведенных исследований. Из-за большого объема она разделена на две части. В первой части, помещенной в настоящем сборнике, изложена методика экспериментов и рассмотрены результаты опытов по контактово-реакционному взаимодействию окислов или карбонатов кальция и магния с кварцем. Результаты экспериментов по моделированию зональности в контакте карбонатов с алюмосиликатами и горными породами, а также общее обсуждение полученных данных будут опубликованы во второй части работы, подготовленной для следующего выпуска «Очерков физико-химической петрологии».

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исходными веществами для опытов служили природные минералы, горные породы и стандартные химические реактивы. Данные по химическому составу использовавшихся минералов и горных пород приведены в табл. 1. Образцы кварца из месторождения Хрустального (Урал) практически не содержали никаких примесей. Химические реактивы имели марки х. ч. и ч. д. а.

Исходный материал в виде порошка, смоченного дистиллированной водой, плотно набивали в серебряные пробирки диаметром 5 или 6 мм и длиной 50 мм. Контакт двух реагирующих сред располагался на половине длины пробирки (25 мм) и маркировался серебряным ситом, разделяющим среды разного исходного состава (рис. 1, А). В некоторых опытах в качестве метки, фиксирующей положение исходного контакта, вместо сита применяли тонкое кольцо или просто узкую серебряную полоску (см. рис. 1, Б). Во избежание выброса части вещества пробирку сверху закрывали сетчатой серебряной крышкой. В большинстве опытов пробирка была открыта с одной стороны, но для выявления влияния на строение реакционной колонки положения источника раствора относительно контакта в автоклав одновременно помещали вторую пробирку с обратным

Таблица 1

Химический состав исходных минералов и горных пород

№ п/п	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O	CO ₂	П.п.п.	Сумма
1	68,85	—	18,25	0,05	—	0,27	0,95	11,10	0,34	0,04	—	0,21	100,06
2	67,4	—	17,30	—	—	0,22	0,63	2,02	12,6	0,14	—	0,26	100,57
3	65,90	0,80	15,60	—	2,80	2,20	4,00	3,78	3,50	—	—	1,16	99,74
4	—	—	—	0,02	—	—	56,0	0,07	0,04	—	44,0	—	100,13
5	2,11	—	0,31	0,27	—	23,12	33,51	0,13	0,08	—	39,63	—	99,16

1—2—альбит и микроклин из пегматитов, Алтай, Калба, месторождение Белая гора; 3—гранодиорит, Средняя Азия, месторождение Майхура; 4—известняк, Средняя Азия, долина р. Варзоб; 5—доломит Средняя Азия, месторождение Курганшикан. Анализы выполнены в химической лаборатории ИЭМ АН СССР. Аналитики Л. Е. Семин и Н. И. Мишина.

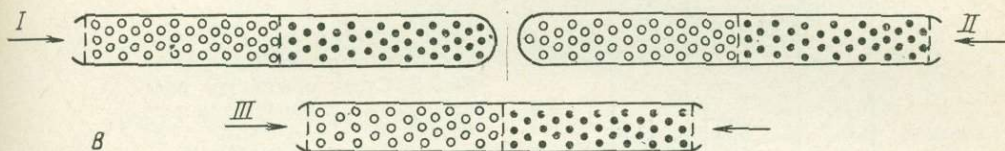
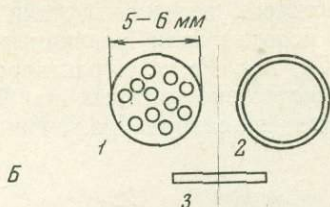
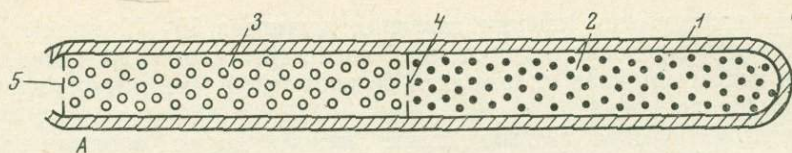


Рис. 1. Схема пробирки для опыта

А — снаряженная для опыта пробирка:

1 — серебряная пробирка;

2 — силикатная или алюмосиликатная часть извивки;

3 — окислы или карбонаты Са и Mg;

4 — серебряная метка, маркирующая контакт;

5 — сетчатая крышка.

Б — различные типы меток, маркирующих положение первоначального контакта в пробирке.

В — три схемы заполнения пробирки порошком. Стрелкой показано, откуда в пробирку мог проникать раствор

расположением сред (см. рис. 1, В, схемы I и II). В некоторых опытах пробирки были открыты с обоих концов (схема III).

Горные породы и минералы дробили и просеивали через сито с отверстиями 0,25 мм. Во избежание изменения валового состава породы в результате неодинаковой способности к измельчению для разных минералов образец дробили до тех пор, пока он весь не проходил сквозь сито. С этой же целью не отсеивали мелкие фракции, и поэтому в приготовленном порошке частицы имели разные размеры — от нескольких микрон до 0,25 мм. Химические реактивы использовали в виде готового порошка без дополнительного растирания. В целом они были более тонкозернистые и однородные, с размером частиц 0,005—0,01 мм. Перед каждым опытом окислы СаО и MgO предварительно прокаливали при 1200°С для удаления воды и углекислого газа. Столбик уплотненного порошка в пробирке имел высокую пористость: для горных пород и минералов — около 45%, а у порошка химических реактивов — 50%.

Снаряженную для опыта пробирку помещали на дно автоклава, в который наливали раствор (рис. 2). Эксперименты проводили в автоклавах, изготовленных из жаропрочного сплава ЭИ-437Б, футерованных внутри нержавеющей сталью. Для уменьшения влияния изменения состава раствора в течение опыта за счет взаимодействия с породой использовали автоклавы со сравнительно большой рабочей камерой (150—300 см³). Объем раствора в них превышал суммарный объем вещества в двух пробирках в 50—100 раз. Однако, как показали результаты, эта мера не обеспечивала постоянства pH раствора, иногда сильно изменявшегося в процессе опыта.

Автоклав помещали вертикально в печи сопротивления, конструкция которой и большая масса автоклава обеспечивали отсутствие температурного градиента в пределах рабочей камеры. Колебания температуры во время экспериментов не превышали $\pm 10^\circ\text{C}$. Давление устанавливали по коэффициенту заполнения с учетом поправки на растворенную в воде соль,

при этом погрешность оценки давления достигала 50—70 кг/см². После опыта закалку проводили в проточной воде непосредственно в печи. Из-за большой массы автоклав охлаждался до комнатной температуры довольно медленно (около 1 час).

Биметасоматическое взаимодействие между двумя слоями разного состава в пробирке осуществлялось путем диффузии компонентов в паровом растворе. В опытах использовали различные растворы, преимущественно хлориды Na, K, Ca, Mg, Fe, т. е. растворимые соли тех породобразующих элементов, присутствие которых наиболее вероятно в составе гидротермального флюида при скарнообразовании. Наряду с чистыми

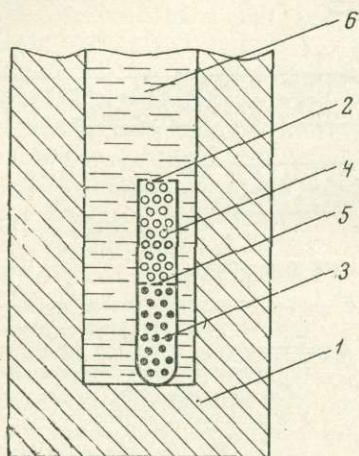


Рис. 2. Схема опыта по моделированию скарновой биметасоматической зональности

- 1 — корпус автоклава;
 2 — серебряная пробирка, закрытая сетчатой крышкой;
 3 — порошок силикатного или алюмосиликатного состава;
 4 — порошок окислов или карбонатов Ca и Mg;
 5 — разделяющее серебряное сито;
 6 — раствор

растворами, главным образом одномолярной концентрации, применяли смешанные растворы, в состав которых входили две-три соли, суммарная концентрация которых также сохранялась одномолярной. Составы всех использованных растворов и исходные значения их pH приведены в табл. 2. В некоторых опытах с раствором NaCl его кислотность намеренно изменяли, что достигалось добавлением HCl или NaOH до необходимого значения pH. Эксперименты с нейтральными и щелочными растворами проводили в автоклавах, футерованных нержавеющей сталью, а контрольные опыты — в герметизированных серебряных вкладышах. Для кислых растворов использовали плавающие вкладыши из титанового сплава BT-8 и платиновые пробирки вместо серебряных.

Таблица 2
 Состав и pH растворов, использовавшихся в экспериментах

Раствор	pH	Раствор	pH
1,0 M NaCl	6,5 и 7,5	1,0 M CaCl ₂	8,0
3,0 M NaCl	6,5	1,0 M MgCl ₂	7,3
1,0 M NaCl (+NaOH)	8,5 и 11,0	1,0 M FeCl ₂	2,9
1,0 M NaCl (+HCl)	3,0	0,5 M CaCl ₂ + 0,5 M NaCl	6,5
1,0 M NaF	7,0	0,1 M CaCl ₂ + 0,1 M MgCl ₂ + 0,8 M NaCl	6,5
1,0 M Na ₂ CO ₃	11,4	0,5 M FeCl ₂ + 0,5 M NaCl ₂	3,5
1,0 M KCl	6,1		

Гигроскопические соли CaCl_2 , MgCl_2 и FeCl_2 перед приготовлением растворов обезвоживали. Давление углекислого газа создавали введением в автоклав твердой углекислоты в виде «сухого льда», который опускали в раствор непосредственно перед герметизацией автоклава.

Все эксперименты проводили при постоянной температуре 600°C и давлении флюидной фазы 1000 кг/см^2 . Стандартная продолжительность опытов около 300 час; в специальных целях проводили и более длительные опыты — до 810 час.

После эксперимента тонкостенную пробирку разрезали вдоль, стенки ее разворачивали и биметасоматическую колонку извлекали для исследо-

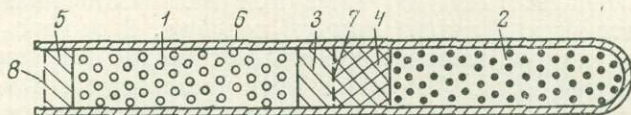


Рис. 3. Схематическое изображение пробирки с веществом после опыта

1 — окислы или карбонаты Са и Mg; 2 — силикатная или алюмосиликатная часть набивки; 3 — серия экзоконтактных реакционных зон; 4 — серия эндоконтактных реакционных зон; 5 — серия реакционных зон у отверстия пробирки; 6 — серебряная пробирка; 7 — серебряная метка, маркирующая положение исходного контакта; 8 — сетчатая крышка

вания. Следует заметить, что реакционная метасоматическая колонка обычно имела четкое зональное строение, когда реакционные зоны, возникшие по обе стороны от контакта по исходным породам, всегда хорошо отличались по облику от первоначальных веществ. В дальнейшем при описании строения колонок мы будем для краткости, как это и принято в теории скарнообразования, называть «эндоконтактовыми» реакционные зоны, образующиеся по силикатным или алюмосиликатным материалам и «экзоконтактовыми» — зоны, возникающие с другой стороны от исходного контакта, на месте окислов или карбонатов Са и Mg, не вкладывая в эти термины никакого дополнительного генетического смысла (рис. 3). Во многих опытах, наряду с зональной колонкой в области контакта, развивались реакционные зоны у внешнего отверстия пробирки. На схемах строения колонок, приводимых ниже, эти зоны не показаны, так как они не имеют отношения к контактовому взаимодействию, а образуются в результате поступления компонентов из соседней пробирки через раствор, заполняющий камеру автоклава. Обычно они мало отличаются от приконтактных зон, развивающихся по этой же части исходного материала.

Реакционные биметасоматические колонки тщательно исследовали оптически, рентгеновскими и химическими методами. В отдельных случаях использовали ИКС. Обычная обработка экспериментальных колонок состояла в следующем. После опыта колонку помещали на предметный столик бинокулярного стереоскопического микроскопа вместе с пробиркой, разрезанной вдоль и осторожно развернутой. Для удобства пробирку в горизонтальном положении прикрепляли к предметному стеклу пластилином. На первой стадии обработки колонку изучали под бинокуляром с одновременным просмотром материала в иммерсионных препаратах. В большинстве случаев выделение отдельных метасоматических зон не представляло труда, так как под микроскопом границы зон выглядят достаточно резко. Во избежание ошибок вдоль колонки отбирали точечные пробы с интервалом около 1 мм для исследования вещества в иммерсии под поляризационным микроскопом. За счет иных условий диффузии вдоль стенки пробирки на цилиндрической поверхности столбика колонки иногда возникала тонкая корочка (менее 0,1 мм), отличающаяся по составу от внутренней части столбика. Эту корочку просматривали отдельно, после чего колонку очищали от нее. Специальное внимание уделяли изучению границ между

зонами, для чего из колонки аккуратно извлекали и помещали в иммерсионный препарат небольшие кусочки (0,1—0,3 мм) с непосредственным контактом. Мощности зон и все другие расстояния измеряли под бинокляром при помощи окуляра со шкалой. Схему строения колонки зарисовывали в журнале, где вели систематическое подробное описание. После этого колонку расчленили по зонам на отдельные пробы. Механическое разделение сопровождалось определенными трудностями, так как мощности зон иногда не превышали 0,1—0,2 мм. Оно проводилось под бинокляром при помощи препаровочных игл, скальпелей, пинцетов и других приспособлений.

На втором этапе изучения колонки детально исследовали минеральный состав зон. Основными методами здесь были поляризационная микроскопия и рентгенометрический анализ методом порошка. В иммерсионных препаратах определяли все основные кристаллооптические константы и количественный фазовый состав. Так как обычно число фаз в зоне не превышало двух-трех, процентные соотношения устанавливали визуально без применения интеграционных методов. При достаточном навыке и контроле рентгеновским анализом такой способ обеспечивает точность около 10%, но дает значительную экономию во времени. Вещество каждой зоны обязательно исследовали рентгенометрически. Съёмки проводили порошковым методом на приборах ДРОН-1 и УРС-50-ИМ с записью дифрактограммы с помощью счетчика импульсов и самописца. Как правило, использовали медное излучение с Ni-фильтром и лишь для нескольких колонок (29, 52, 53, 54) с высоким содержанием железа применяли Fe-излучение и Mn-фильтр. Поляризационная микроскопия и рентгенометрия удачно дополняли и контролировали друг друга, обеспечивая надежную диагностику всех фаз, слагающих зону. Для более полной характеристики недостаточно изученных фаз, к которым, в первую очередь, относятся весьма распространенные в наших опытах гидросиликаты кальция, использовали ИК-спектроскопию. Для некоторых наиболее типичных колонок проводили химический анализ (аналитик В. И. Тихомирова, ИЭМ АН СССР) отдельно по зонам с применением ионообменного хроматографического фракционирования, которое позволяло определять 6—7 элементов из микронавески не более 30—40 мг (Калинина, 1971). К сожалению, неизбежное загрязнение пробы веществом соседних зон, обусловленное сложностью механического разделения зон мощностью менее 1 мм, снижало преимущества химического анализа, и основным источником информации о миграции компонентов в пределах реакционной колонки служил фазовый состав зон. Химический состав некоторых колонок был определен И. П. Лапутиной (ИГЕМ АН СССР) на рентгеновском микроанализаторе «Сатеса».

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ БИМЕТАСОМАТИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОКИСЛОВ И КАРБОНАТОВ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ С КВАРЦЕМ

Всего получено 60 экспериментальных метасоматических колонок, характеризующих реакционное взаимодействие окислов и карбонатов кальция и магния с кварцем при участии различных растворов. Ниже, в табл. 3 и 6, помещены схемы строения 30 колонок, полно отражающих весь диапазон исследований. Остальные колонки дублируют приведенные типы. Материал рассматривается в последовательности постепенного усложнения состава контактирующих сред и присутствующих растворов. Одновременно с изложением фактического материала обсуждаются особенности строения и механизма образования колонок, в то же время общие закономерности их формирования рассмотрены в специальном разделе.

Общая характеристика

Хлористый натрий является одной из основных составляющих природных гидротермальных растворов. Это устанавливается как по данным состава современных гидротерм, так и на основании анализа газово-жидких включений в минералах (Набоко, 1970; Арсанова, 1970; Эллис, 1970; Реддер, 1970). Немногочисленными исследованиями включений минералообразующих растворов в скарнах также обнаружены заметные количества натрия и хлора (Лесняк, 1957, 1961). Поэтому более половины наших опытов проведено при участии раствора NaCl . Немаловажным основанием для использования этого раствора служит также то, что ни натрий, ни хлор не входят в состав образующихся минералов и не осложняют, таким образом, картину биметасоматического взаимодействия исследуемых сред.

В качестве упрощенных модельных схем биметасоматоза изучали взаимодействие между кварцем и окислами или карбонатами кальция и магния, а также их смесями в присутствии одномолярного раствора хлористого натрия. Результаты этих опытов приведены в табл. 3 (символы фаз см. в табл. 4). Положение исходного контакта показано на схемах строения колонок пунктирной линией с короткими стрелками наверху. В большинстве опытов пробирка была открыта только с одной стороны, и лишь в колонках 1—4 и 13 она имела отверстие с обоих концов. Стрелками на схеме показано, с какой стороны в пробирку поступал раствор. В таблице представлены в основном результаты опытов, в которых раствор первоначально соприкасался с окислами и карбонатами, лишь для тех колонок, строение которых изменялось в зависимости от последовательности расположения сред, приведены парные опыты по обеим схемам снаряжения пробирок. Когда после опыта исходный материал изменялся на всем протяжении пробирки, он показан условно и отделен от остальной части колонки двумя параллельными линиями. Для удобства изображения границы зон нанесены с искажением масштаба, а их истинное расстояние от первоначального контакта указано цифрами (в *мм*). Отсутствие цифрового ограничения внешних зон означает, что они распространяются до конца пробирки, т. е. на 25 *мм* от контакта.

Как можно видеть из табл. 3, во всех случаях в области контакта возникает серия реакционных зон общей мощностью от 1 до 10 *мм*, и лишь в некоторых опытах биметасоматическая колонка настолько разрастается, что ее внешние границы выходят за пределы пробирки (колонки 4, 21, 22). Обычно реакционные зоны образуются по обе стороны от исходного контакта, но редко строение колонок оказывается симметричным. Как правило, суммарная мощность зон с одной стороны контакта больше, чем с другой. Зональное строение колонок не всегда хорошо видно невооруженным глазом, так как все новообразованные минералы бесцветны. Однако под биноклем отдельные зоны в большинстве случаев различаются достаточно отчетливо благодаря разной текстуре и морфологии кристаллов. Особенно четкая граница всегда наблюдается между реакционной частью колонки и неизменным кварцем (рис. 4). По ней легко образуется трещина, и кварц свободно отделяется от остальной части колонки, чему способствует нередкое наличие в области этого контакта небольших цепочечно расположенных пустот. Границы зон расположены в общем перпендикулярно стенкам пробирки, хотя почти всегда они несколько выпуклы в сторону первоначального контакта в осевой части столбика колонки. Это отклонение от плоскости, перпендикулярной осевой линии, непостоянно и может составлять от 0,1 до 1 *мм* редко больше. Оно, несомненно, связано с более свободной диффузией компонентов вдоль стенок пробирки по сравнению с ее центральной частью. После опыта исходный порошок в той или иной степени уплотняется и превращается в цилиндрический столбик, сохраняющий свою форму

Таблица 3

Строение биметасоматических колонок на контакте окислов и карбонатов кальция и магния с кварцем
в опытах с раствором NaCl ($T = 600^\circ \text{C}$, $\rho = 1000 \text{ кг/см}^3$)

№ колонки	№ опыта	Состав и концентрация раствора	рН раствора		Время, час		Схематическое строение полученных биметасоматических зональных колонок	
			исходного	после опыта				
1	97/1	1,0 М NaCl	6,5	3,8	288	→ CaO		
2	100/1	1,0 М NaCl	6,5	5,4	312	→ CaCO ₃		
3	97/2	1,0 М NaCl	6,5	3,8	288	→ MgO		
4	100/2	1,0 М NaCl	6,5	5,4	312	→ MgCO ₃		
5	109/1	1,0 М NaCl	6,5	11,7	267	→ CaO MgO		

6	103/1	1,0 M NaCl	6,5	4,5	356	CaO MgO	Птл Брс	Мтч	$C_8S_3H_3$	Рст	Вол	Кв	
								0,5	0	0,2	0,4	0,9	
7	106/1	1,0 M NaCl	6,5	7,5	810	CaO MgO	Ка Брс	Брс Мтч	Мтч	Спр Мтч	Дел	Вол	Кв
								1,4	0	0,4	2,4	2,5	2,6
8	98/1	3,0 M NaCl	6,5	8,6	140	CaO MgO	Брс Ка	Брс Мтч	Мтч	Мтч Спр	Рст Спр	Вол	Кв
								2,5	0	1,0	2,0	3,2	3,3
9	103/3	1,0 M NaCl	6,5	4,5	356	2CaO 1MgO	Птл Брс	Мтч $C_8S_3H_3$	$C_8S_3H_3$	Рст	Вол	Кв	
								1,0	0	0,5	0,7	1,0	
10	103/2	1,0 M NaCl	6,5	4,5	356	1CaO 2MgO	Птл Брс	Мтч	Мтч	Вол	Кв		
								0,5	0	4,8	5,0		
11	112/3	1,0 M NaCl + +NaOH	8,5	6,1	352	CaO MgO	Птл Брс	Мтч	Мтч $C_8S_3H_3$	Вол	Кв	SiO ₂ аморф.	
								0,5	0	3,4	3,5		

Окончание таблицы

№ колонки	№ опыта	Состав и концентрация раствора	рН раствора		Время, час		Схематическое строение полученных биметасоматических зональных колонок									
			исходного	после опыта												
12	113/1	1,0 M NaCl + NCl	3,0	7,5	336	CaO MgO										
13	91/3	1,0 M NaCl	7,5	6,3	288	CaO MgO										
14	114/1	1,0 M NaCl + NaOH	11,0	9,7	336	CaO MgO										
15	114/2	1,0 M NaCl + NaOH	11,0	9,7	336	CaO MgO										
16	111/1	1,0 M NaCl, P _{CO2} ≈ 50 кг/см ²	—	6,1	330	CaO MgO										
17	110/2	1,0 M NaCl	6,5	5,2	270	→ Дол										

18	107/1	1,0 M NaCl	6,5	4,3	810	→ Дол	← →	Ка Брс	Фор Ка	Мтч Ка	Ди Ка	Ди Вол	Ди Вол	Кв	3,1	1,5	0,6	0,4	0	0,2		
19	107/2	1,0 M NaCl	6,5	4,3	810	Дол	← →	Ка Брс	Ка Фор	Мтч	Ди	Вол Ди	Вол	Кв	2,2	1,0	0,2	0	0,3	0,7		
20	110/3	1,0 M NaCl	6,5	5,2	270	CaCO ₃ MgCO ₃	← →	Ка Брс	Фор Ка	Ди	Ди Трм	Ди	Пустота	Кв	12,0	11,2	5,0	1,7	0	2,5		
21	107/3	1,0 M NaCl	6,5	4,3	810	CaCO ₃ MgCO ₃	← →	Ка Фор Ди	Ди Фор Ка	Ди Вол	Ди	Ди Вол	Ди + Трм	Пустота	Кв	24,1	23,1	6,1	4,1	0	0,3	4,9
22	107/4	1,0 M NaCl	6,5	4,3	810	CaCO ₃ MgCO ₃	← →	Трм Ди	Ди	Вол Ди	Ди Вол	Ди Трм	Пустота	Кв	21,9	18,9	5,9	0	0,3	6,1		
23	111/2	1,0 M NaCl, P _{CO₂} ≈ ≈ 50 кг/см ²	6,5	6,1	330	→ Дол	← →	Дол	Фор Ка	Ди Ка	Ди Ка	Вол Ди (Ка)	Кв	4,5	2,5	0	0,5					

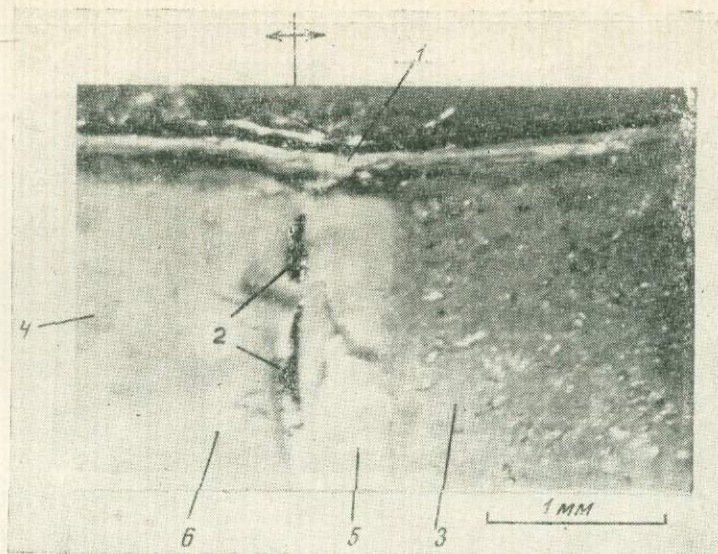


Рис. 4. Внешний вид приконтактной части экспериментальной колонки после опыта. Фото под биноклем

- 1 — разрезанная стенка серебряной пробирки;
- 2 — серебряное сито, маркирующее положение первоначального контакта;
- 3 — кварц;
- 4 — агрегат портландита и брусита, возникший в результате гидратации исходной смеси окислов Ca и Mg;
- 5 — часть реакционной колонки, образовавшаяся на месте исходного кварца;
- 6 — часть реакционной колонки, образовавшаяся по исходной смеси окислов CaO+MgO

после извлечения из пробирки. Вещество из участков наиболее рыхлых зон легко рассыпается при нажатии, но наряду с этим прочность некоторых других зон не уступает крепости горной породы.

Минеральный состав реакционных зон

Охарактеризуем минеральный состав реакционных зон. Из схем строения колонок видно, что общее число минералов в зонах равно одному-двум, и лишь в колонках 15, 16, 21 и 23 (см. табл. 3) наблюдаются трехминеральные ассоциации. Контактново-реакционные зоны и исходные вещества, претерпевшие изменение в процессе опытов, сложены кальцитом, доломитом, периклазом, бруситом, портландитом, кварцем, волластонитом, пектолитом, спурритом, кальциевыми водными силикатами ($5\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, $8\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, деллаитом и рустумитом), диопсидом, тремолитом, монтichelлитом, форстеритом, антофиллитом и тальком. В табл. 4 приведены символы, использованные для обозначения фаз на рисунках и в тексте. Кроме того, в ней представлены фазы, полученные в опытах с другими растворами, а также фазы, не синтезированные в наших экспериментах, но изображенные на некоторых диаграммах.

Кальцит CaCO_3 присутствует во всех опытах, где в исходных веществах или в растворе содержалась углекислота. Его кристаллы, развивающиеся на месте окиси кальция или образующиеся в результате перекристаллизации карбоната кальция (химического реактива), имеют малые размеры (0,01—0,013 мм). Зерна кальцита из реакционных зон, где они ассоциируются с форстеритом, монтichelлитом или диопсидом, такой же величины. Более крупнокристаллический кальцит (0,1—0,2 мм) выделяется совместно с бруситом при разложении исходного доломита. Для всех кристаллов новообразованного кальцита характерны изометрическая форма, большое

Таблица 4
Условные обозначения фаз

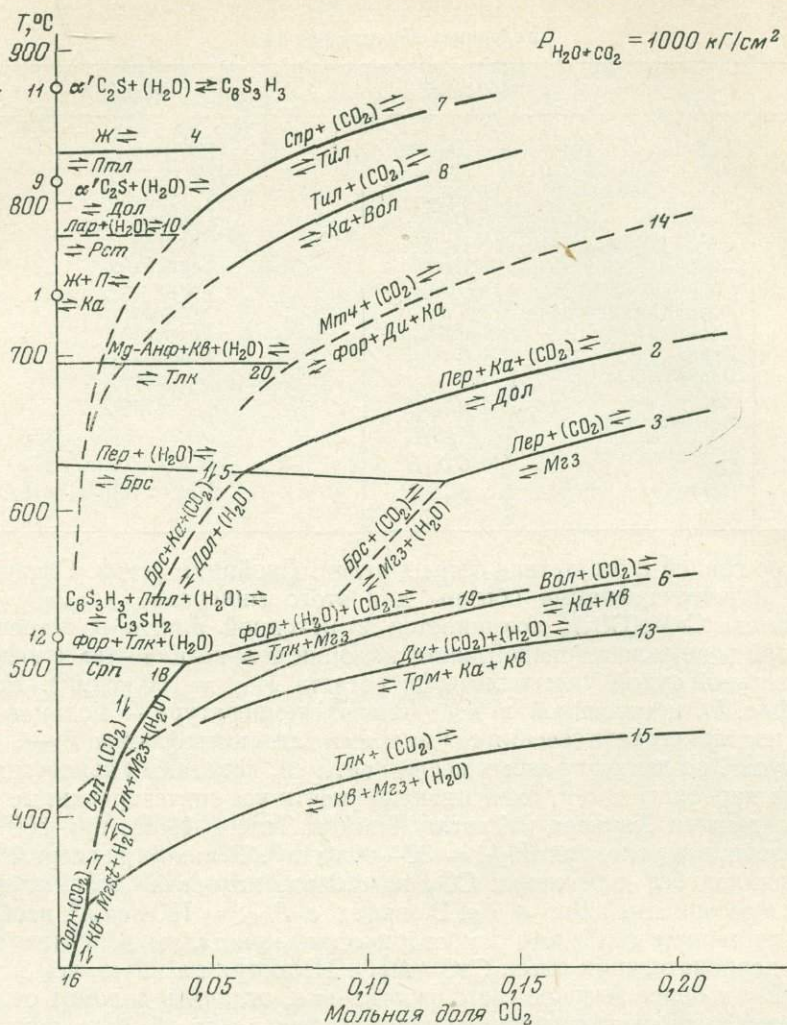
Символ	Фаза	Символ	Фаза
<i>Анф</i>	Антофиллит	<i>Пер</i>	Периклаз
<i>Брс</i>	Брусит	<i>Птл</i>	Портландит
<i>Вол</i>	Волластонит	<i>Рст</i>	Рустумит
<i>Гип</i>	Гиперстен	<i>Сал</i>	Салит
<i>Дел</i>	Деллаит	<i>Спр</i>	Спуррит
<i>Ди</i>	Диопсид	<i>Срп</i>	Серпентин
<i>Дол</i>	Доломит	<i>Тлк</i>	Тальк
<i>Ж</i>	Жидкость (расплав)	<i>Тил</i>	Тиллеит
<i>Ка</i>	Кальцит	<i>Трм</i>	Тремолит
<i>Кв</i>	Кварц	<i>Флр</i>	Флюорит
<i>Лар</i>	Ларнит	<i>Фор</i>	Форстерит
<i>Мгз</i>	Магнезит	α' - C_2S	α' - Ca_2SiO_4
<i>Мтч</i>	Монтчеллит	C_3SH_2	$3CaO \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O$
<i>Ол</i>	Оливин	C_2S_2H	$5CaO \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O$
<i>П</i>	Пар	$C_8S_3H_3$	$8CaO \cdot 3SiO_2 \cdot 3H_2O$
<i>Пек</i>	Пектолит		

количество граней и отсутствие острых углов. Двойники редки. Оптические свойства и рентгенограмма обычны для этого минерала.

Доломит $CaMg(CO_3)_2$ сохраняется в исходной шихте и встречается во внешней зоне экзокскариновой части колонки только в опытах с ведением дополнительной сухой углекислоты (из расчета $P_{CO_2} = 100 \text{ кг/см}^2$). На диаграмме (рис. 5), построенной в координатах температура — мольная доля CO_2 для изобарического сечения с суммарным давлением флюида $P_{H_2O+CO_2} = 1000 \text{ кг/см}^2$, по данным разных исследователей, показаны равновесия гидратации и карбонатизации, охватывающие почти все синтезированные минералы. По данным Харкера и Таттла (Harker, Tuttle, 1955), при $600^\circ C$ доломит устойчив в условиях $P_{CO_2} = 30\text{—}40 \text{ кг/см}^2$. В наших экспериментах, проводившихся без добавления CO_2 во флюид, исходный доломит всегда замещался ассоциацией *Брс* + *Ка*. В опытах с $P_{CO_2} = 100 \text{ кг/см}^2$, наоборот, образуются мелкие (0,02 мм) ромбоэдрические кристаллы доломита в результате карбонатизации смеси $CaO + MgO$. Несмотря на иную, чем у кальцита, форму и более высокое светопреломление, отличить доломит от кальцита в иммерсионных препаратах трудно, особенно если обе фазы находятся совместно в виде тонкозернистого агрегата. Наиболее надежна рентгенометрическая диагностика.

Кварц SiO_2 присутствует во всех колонках, поскольку он представляет одну из исходных контактирующих сред, а реакционные зоны распространяются в сторону эндоконтакта не далее чем на 6—7 мм. На остальном протяжении эндоконтактной части колонки сохраняется кварц, неправильные первоначальные осколки которого приобретают огранку, превращаются в короткопризматические и изометрические бипирамидальные кристаллы величиной 0,2—0,3 мм, образующие слабо скрепленный агрегат. Используемый в одном из опытов аморфный кремнезем также был замещен хорошо ограненными, более мелкими (0,01—0,03 мм) кристалликами кварца. У контакта с реакционными зонами зерна кварца обнаруживают признаки растворения, наиболее интенсивно проявленные в тех опытах, где в качестве карбонатов кальция и магния использовали химические реактивы. В этих случаях со стороны кварца возникают даже пустоты растворения (колонки 20—22). Примечательно, что кварц никогда не сохраняется в виде реликтов среди минералов реакционных зон.

Портландит $Ca(OH)_2$ возникает на месте CaO во всех опытах в отсутствие углекислоты в растворе. Образует прозрачные упругие чешуйки со стеклянным блеском. Иногда они гексагональные, но гораздо чаще неправильно округлые в плане с выступами и заливами. Диаметр их 0,1—0,2 мм



Ри . 5. Изобарические моновариантные кривые, отражающие условия стабильности синтезированных фаз на диаграмме $T-N_{CO_2}$ по данным различных авторов. Пунктиром показано предполагаемое и расчетное положение кривых

- | | | |
|-------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|
| 1, 4 — Wyllie, Tuttle (1960); | 7, 8 — Жариков, Шмулович (1969); | 13 — Metz, Trommsdorff (1968); |
| 2, 3 — Harker, Tuttle (1955); | 9, 11, 12 — Roy (1958); | 14 — Walter (1963); |
| 5 — Weber, Roy (1965); | 10 — Agrell (1965); | 15—19 — Johannes (1969); |
| 6 — Greenwood (1967); | | 20 — Greenwood (1963) |

при толщине 0,001—0,005 мм. Минерал одноосный, оптически отрицательный, $N_o = 1,573$, $N_e = 1,544$. Для его рентгенограммы характерны интенсивные отражения 4,94; 2,63; 1,93; 1,80, 1,69. Портландит стабилен в условиях экспериментов. При $P_{H_2O} = 1000 \text{ кг/см}^2$ он с повышением температуры вообще не дегидратируется, а конгруэнтно плавится при 835°C (Wyllie, Tuttle, 1960).

Брусит $Mg(OH)_2$ присутствует во всех опытах, где исходные вещества содержат магний. Он образуется на месте MgO и развивается совместно с кальцитом по доломиту. Представлен мелкими пластинчатыми чешуйками, одноосными, оптически положительными. Под микроскопом легко отличается от портландита по отрицательному удлинению и меньшему светопреломлению чешуек, лежащих на плоскости пинаконда: $N_o = 1,560$, $N_e = 1,579$. Наиболее интенсивные пики на дифрактограмме: 4,78; 2,36; 1,79; 1,57.

Таблица 5

Межплоскостные расстояния некоторых синтезированных минералов в сравнении с эталонными рентгенограммами картотеки AsTM

$d, \text{Å}$	l	$d, \text{Å}$	l	$d, \text{Å}$	l	$d, \text{Å}$	l
Волластонит				2,734	5	2,739	60
опыт 89/I				2,589	4	2,600	60
ASTM 10-487				2,442	1	2,430	50
7,708	4	7,7	40	2,330	2	2,338	50
4,214	1	4,05	10	2,294	7	2,298	60
3,834	9	3,85	80	2,224	1	2,227	20
3,509	8	3,52	80	2,182	2	2,191	60
3,419	1	3,40	5	2,169	1	2,166	
3,312	8	3,31	80	2,090	1	2,090	20
3,173	2	3,16	5	2,031	1	2,053	30
3,087	7	3,09	30	1,994	1	2,002	
2,978	10	2,97	100	1,943	1	1,945	20
2,816	1	2,80	10	1,914	2	1,926	40
2,721	3	2,72	10	1,878	1	1,877	40
2,555	5	2,55	30	1,828	1	1,831	40
2,476	4	2,47	60	1,781	1	1,781	30
2,343	4	2,33	40	1,748	2	1,752	60
2,300	5	2,29	40	1,716	1	1,716	60
2,183	4	2,18	60	1,691	2	1,675	20
2,090	1	2,08	5	1,656	2	1,661	40
2,021	2	2,01	20	1,602	1	1,603	40
1,982	3	1,98	20	1,566	1	1,570	20
1,918	3	1,91	20	1,548	1	1,554	
1,880	2	1,88	20	Спуррит			
1,853	1	1,86	10	опыт 87/I		ASTM 13-496	
1,830	2	1,83	60	6,970	8	6,93	16
1,810	2	1,80	5	6,059	4	6,03	14
1,797	2	1,79	5	5,161	4	5,14	18
1,756	3	1,75	40	5,044	1	5,02	10
1,719	4	1,72	60	4,637	4	4,62	14
1,605	2	1,602	40	3,818	5	3,81	30
1,534	2	1,531	10	3,480	7	3,47	25
1,522	1	1,515	5	3,361	1	3,352	10
1,480	2	1,478	20	3,202	4	3,180	16
1,457	3	1,455	30	3,104	3	3,085	14
Пектолит				3,028	4	3,019	65
опыт 97/I				2,708	10	2,701	100
ASTM 12-238				2,660	9	2,663	50
7,762	1	7,83	50	2,623	5	2,635	70
7,003	2	7,03	50	2,592	1	2,609	30
5,478	4	5,50	50	2,417	1	2,411	10
5,011	1	4,98	10	2,259	2	2,253	16
4,511	1	4,55	10	2,206	2	2,207	12
4,018	1	4,00	20	2,186	3	2,183	12
3,887	3	3,90	60	2,179	2	2,179	12
3,847	2	3,77	20	2,172	5	2,170	40
3,498	5	3,52	50	2,172	2	2,109	10
3,440	1	3,43	40	2,020	1	2,016	10
3,307	10	3,33	60	1,988	3	1,982	18
3,271	5	3,28		1,904	6	1,901	30
3,156	1	3,16	50	1,895	4	1,892	20
3,081	10	3,10	80	1,884	2	1,876	25
2,916	2	2,921	100	1,838	1	1,838	10
				1,622	1	1,623	12
				1,546	2	1,543	12

Продолжение таблицы

$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I
Деллант							
опыт 114/I		ASTM 14-35		2,874	10	2,89	90
				2,747	1	2,75	50
				2,661	4	2,63	50
6,841	2	6,85	30	2,512	4	2,52	70
6,667	2	6,68	20	2,376	2	2,37	25
5,609	1	5,61	20	2,291	2	2,29	50
5,143	1	5,16	10	2,210	1	2,20	15
4,966	2	4,97	10	2,165	1	2,16	5
4,750	2	4,76	10	2,092	1	2,10	5
4,651	2	4,67	10	2,026	1	2,03	5
4,580	3	4,59	30	1,973	2	1,968	5
4,254	3	4,25	30	1,898	4	1,907	70
3,870	6	3,87	20	1,850	2	1,855	5
3,834	2	3,82	10	1,760	4	1,752	70
3,636	1	3,66	10				
3,550	1	3,55	20	1,689	1	1,698	5
3,430	5	3,431	30	1,660	1	1,661	50
3,396	1	3,395	10				
3,336	4	3,338	30	1,606	2	1,613	50
3,264	9	3,25	30	1,541	1	1,548	5
3,189	1	3,193	10	1,510	1	1,515	5
				1,462	1	1,465	5
3,071	9	3,062	80	1,434	1	1,433	5
2,980	9	2,984	60	1,410	1	1,404	5
2,936	1	2,935	10				
				8 CaO · 3 SiO ₂ · 3 H ₂ O			
2,886	4	2,888	80				
2,860	3	2,858	80				
				опыт 97/1		ASTM 11-304	
2,812	10	2,822	100	8,489	5	8,45	25
2,773	1	2,775	10	5,444	5	5,435	70
—	—	2,735	10	4,362	1	4,351	20
2,722	6	2,714	40	4,238	4	4,220	60
2,631	4	2,630	40	4,026	2	4,020	20
2,585	7	2,587	20	3,840	4	3,832	35
2,556	9	2,554	50	3,717	1	3,708	10
2,470	3	2,475	30	3,351	7	3,346	55
2,424	1	2,427	20	3,153	1	3,143	5
2,400	1	2,400	10	3,048	7	3,043	65
2,373	2	2,372	10	2,946	4	2,950	35
2,288	9	2,291	80	2,921	10	2,920	60
2,269	2	2,269	30	2,821	4	2,815	25
2,236	2	2,241	40	2,787	5	2,781	45
2,197	1	2,200	10	2,718	3	2,716	60
2,020	1	2,002	10	2,582	3	2,582	25
1,713	2	1,716	25	2,565	6	2,561	35
1,634	1	1,635	2	2,533	3	2,526	30
				2,497	2	2,498	25
				2,483	1	2,481	10
				2,374	1	2,372	10
				2,327	1	2,326	10
				2,146	1	2,144	10
				2,103	1	2,110	5
				2,028	2	2,026	10
				1,912	7	1,914	55
				1,904	4	1,901	25
				1,886	1	1,875	5
				1,853	1	1,855	5
				1,828	1	1,829	15
				1,814	3	1,811	55
				1,785	1	1,783	5
				1,728	1	1,727	5
Рустумит							
опыт 80/2		ASTM 18-305					
7,092	1	6,90	25				
5,852	1	5,91	15				
—	—	5,46	15				
4,604	1	4,60	25				
4,392	1	4,36	25				
3,776	2	3,76	25				
3,182	5	3,19	80				
3,119	5	3,10	25				
3,046	7	3,03	100				

Продолжение таблицы

$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I
1,709	1	1,700	15	2,669	10	2,666	100
1,692	7	1,690	100	2,585	8	2,586	40
1,664	3	1,665	25	2,547	3	2,543	30
Диопсид				2,401	5	2,401	25
опыт 110/3		ASTM 17-318		2,356	3	2,355	7
4,462	1	4,462	6	2,210	3	2,209	5
4,450	1	4,407	2	1,919	3	1,916	15
3,351	1	3,660	4	1,818	10	1,818	30
3,341	1	3,343	12	1,779	1	1,777	10
3,246	8	3,231	30	1,750	2	1,751	7
2,996	9	2,992	100	1,721	3	1,721	15
2,952	10	2,951	30	1,705	1	1,704	5
2,896	3	2,894	40	1,688	2	1,687	5
2,821	2	2,838	4	1,596	4	1,600	15
2,566	2	2,566	25	1,510	1	1,508	5
—	—	2,524	65	1,388	1	1,390	5
2,518	4	2,518	65	Форстерит			
2,388	1	2,389	4	опыт 100/2		ASTM 4-0768	
2,305	2	2,301	16	5,102	4	5,11	26
2,215	1	2,215	14	3,883	8	3,88	69
2,197	1	2,198	14	3,723	5	3,73	25
2,156	5	2,156	12	3,488	5	3,487	21
2,136	2	2,133	18	2,996	3	3,000	17
2,108	3	2,108	10	2,765	8	2,768	53
2,077	1	2,075	2	2,510	9	2,513	73
2,041	2	2,042	20	2,455	10	2,458	100
2,014	1	2,014	14	2,346	2	2,348	9
2,006	1	2,006	10	2,316	2	2,316	9
1,971	—	1,968	8	2,266	6	2,268	59
—	—	1,860	4	2,250	4	2,250	33
1,838	4	1,833	10	2,160	4	2,161	15
1,828	1	1,831	10	2,031	1	2,034	5
1,817	1	1,813	4	1,944	1	1,945	4
—	—	1,774	2	1,875	1	1,878	5
1,754	8	1,754	14	1,808	1	1,811	2
1,719	1	1,720	2	1,793	1	1,792	3
1,684	1	1,684	2	1,743	8	1,748	60
1,673	1	1,673	6	1,670	2	1,670	13
—	—	1,658	6	1,634	2	1,636	12
1,626	3	1,624	35	1,617	2	1,618	15
1,618	3	1,617	35	1,588	1	1,589	2
1,588	2	1,586	2	1,568	1	1,572	10
1,563	4	1,562	4	1,531	1	1,531	1
1,550	2	1,550	6	1,514	1	1,514	10
1,524	1	1,529	4	1,495	3	1,497	27
Монтichelлит				1,478	2	1,479	30
опыт 81/2		ASTM 11-353		1,437	1	1,438	4
5,567	1	5,56	15	1,395	2	1,396	12
4,210	1	4,19	35	1,389	1	1,394	9
3,847	3	3,845	10	1,349	2	1,351	17
3,639	9	3,637	40	1,315	1	1,316	8
3,180	4	3,188	15	Оливин			
2,938	6	2,935	35	опыт 94		ASTM 7-164	
				5,215	1	5,25	20
				3,952	1	3,972	20

Окончание таблицы

$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I
3,811	1	3,784	10	1,839	1	1,842	5
3,545	4	3,558	30	1,834	1	1,834	10
3,068	1	3,075	5	1,776	6	1,778	30
3,048	1	3,047	10	1,772	5	1,770	10
2,822	10	2,831	100	1,699	1	1,703	10
2,630	1	2,634	20	1,682	1	1,679	10
2,614	3	2,621	20	1,653	1	1,650	10
2,559	6	2,566	50	1,619	1	1,626	10
2,512	2	2,501	70	1,607	1	1,606	10
2,414	1	2,416	5	1,538	1	1,539	5
2,403	1	2,408	20	1,532	1	1,533	5
2,351	1	2,350	5	1,522	2	1,523	20
2,316	1	2,313	20	1,511	1	1,516	20
2,295	1	2,303	30				
2,196	1	2,194	10				
2,070	1	2,071	5				

Примечание. Из рентгенограммы спуррита ASTM 13-496 исключены пики интенсивностью менее 1. Съемка рентгенограмм проводилась в лаборатории физических методов ИЭМ АН СССР аналитиками В. А. Левиневой и Е. И. Аветисян.

Совместно с бруситом нередко присутствует периклаз в виде изотропных зерен с высоким показателем преломления. Однако на схемах строения колонок всюду показан только брусит, так как, во-первых, он существенно преобладает количественно, а во-вторых, периклаз в условиях опытов метастабилен (см. рис. 5).

Волластонит CaSiO_3 почти всегда выделяется в виде длинных и тонких игольчатых или волокнистых кристаллов, образующих параллельные и лучистые сростки, ориентированные перпендикулярно к контактам зоны. Агрегат волластонита плотный, сплошной, очень тонковолокнистый у границы с кварцем и более крупнокристаллический, шелковистый со стороны кальцита. Оптические свойства и рентгенограмма минерала не отличаются от обычных.

Пектолит $\text{NaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH})$ встречается в эндоскарновой части колонки, где в контакте с кварцем образует плотный агрегат параллельно сростки белых длиннопризматических и игольчатых кристаллов, по внешнему виду не отличающихся от волластонита. Размеры кристаллов несколько возрастают с приближением к неизменному кварцу от $0,005 \times 0,05$ до $0,01 \times 0,15$ мм. Минерал имеет прямое угасание, положительное удлинение, сравнительно высокое двупреломление: $N_p = 1,596$, $N_g = 1,632$, $+2V$ около 60° , дисперсия оптических осей ($r > v$) слабая. Порошковая рентгенограмма пектолита из опыта 97/1 приведена в табл. 5, где помещены рентгенограммы и некоторых других фаз, синтезированных в наших опытах, преимущественно таких, которые относительно редкие и малоизученные.

Условия появления пектолита в реакционных колонках неясны. В подавляющем большинстве опытов со смесью $\text{CaO} + \text{MgO}$ или с карбонатами в аналогичной позиции у контакта с кварцем образовывался волластонит. И только в некоторых опытах возникал пектолит, как правило, совместно с волластонитом. Можно предположить, что появлению пектолита благоприятствует щелочная обстановка (колонки 14, 24), но он присутствует и в колонке 12, полученной при кислой реакции исходного раствора. Экспериментально пектолит изучен слабо. По одним данным, он неустойчив выше 400°C (Thilo, Funk, 1950), а по другим — теряет воду только при 780°C (Дир. и др., 1965). Не исключено, что в наших опытах пектолит возник как вторичный минерал по волластониту при охлаждении автоклавов во время закалки. Только в колонке 1 пектолит почти не имеет приме-

си волластонита, во всех остальных опытах, где есть пектолит, рентгенограммы содержат интенсивные линии как пектолита, так и волластонита. Возможно, пектолит способен образовывать изоморфные смеси с волластонитом (Peacock, 1935).

Спуррит $\text{Ca}_5\text{Si}_2\text{O}_8(\text{CO}_3)$ образует хорошо ограненные, сравнительно крупные кристаллы таблитчатой или короткопризматической формы. У границы с внутренней зоной (ближе к исходному контакту) спуррит более мелкозернистый — 0,03—0,05 мм, а с приближением к внешней границе его кристаллы укрупняются до 0,2—0,3 мм. По показателям преломления и высокому двупреломлению он похож на форстерит: $N_p = 1,637$, $N_g = 1,679$, $N_g - N_p = 0,038$, но отличается косым угасанием и небольшим положительным углом оптических осей ($+2V \sim 40^\circ$). Удлинение переменное. Приведенная в табл. 5 рентгенограмма спуррита близка к эталонной, на ней

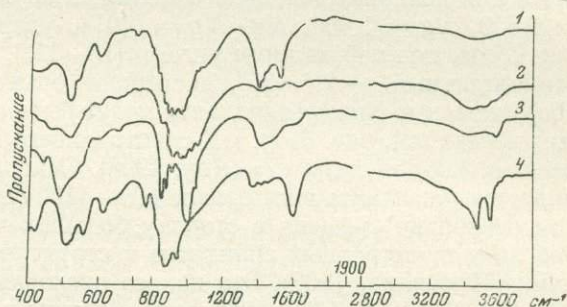


Рис. 6. Инфракрасные спектры поглощения спуррита и гидросиликатов кальция

- 1 — спуррит (опыт 81/2);
- 2 — деллаит (опыт 108/1);
- 3 — рустумит (опыт 80/2);
- 4 — $\text{C}_8\text{S}_3\text{H}_3$ (опыт 97/1)

отчетливо выражена типичная для этого минерала группа четырех сближенных пиков: 2,708; 2,660; 2,623; 2,592. Для спуррита, как и для некоторых других малоизученных соединений, синтезированных в наших опытах, были получены инфракрасные спектры поглощения в области 400—1900 и 2800—3800 см^{-1} на спектрометре ИК-10 методом прессования таблеток КВг (рис. 6, 1). Эти спектры очень близки к изученным Г. В. Бондаренко и К. И. Шмуловичем (1971) спектрам синтетического и природного спуррита. Два небольших дополнительных максимума поглощения на нашей диаграмме, отвечающие 594 и 968 см^{-1} , вероятно, объясняются некоторой примесью монтichelлита, для которого характерны эти полосы. Остальные полосы поглощения соответствуют спурриту. На диаграмме хорошо проявлены деформационные и валентные колебания тетраэдра SiO_4 , типичные для ортосиликатов и сохраняющиеся в спуррите благодаря аналогичному изолированному расположению кремнекислородных групп. Этими колебаниями могут быть объяснены максимумы поглощения 513, 535, 884, 910, 948 и 1000 см^{-1} . Присутствие в спуррите дополнительного аниона CO_3 выражается в появлении специфических полос, отвечающих деформационным и валентным колебаниям группы CO_3 : 704, 865, 1080, 1393 и 1515 см^{-1} .

Спуррит — высокотемпературный минерал зон контактового метаморфизма, и при 600° С он может существовать только в условиях очень низкого давления CO_2 (см. рис. 5). В наших экспериментах спуррит появлялся в опытах, где CO_2 в системе отсутствовала (если не считать содержания CO_2 в воздухе, занимающем около 60% объема автоклава). Возможным источником углерода могли служить стенки автоклава (в длительных опытах) или графитовая смазка затвора, случайно попавшая в рабочую камеру. В большинстве опытов спуррит не образуется, и его место в колонке между волластонитовой и монтichelлитовой зонами занимают гидросиликаты кальция: деллаит, рустумит и $\text{C}_8\text{S}_3\text{H}_3$, представляющие весьма распространенные фазы в экспериментах с окислами Ca и Mg при отсутствии CO_2 во флюиде.

Деллаит $\text{Ca}_{12}\text{Si}_6\text{O}_{22}(\text{OH})_4$ идентифицирован по почти точному совпадению рентгенограммы этого гидросиликата из наших опытов с рентгено-

граммой Глассера и др., использованной в картотеке ASTM в качестве эталонной (см. табл. 5). Впервые эта фаза была синтезирована наряду с другими гидросиликатами Деллой Рой (Roy, 1958), которая обозначила ее как фазу «Y» и привела формулу в окисной форме: $6\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Агреллом (Agrell, 1965) аналогичный минерал был обнаружен в зонах контактового метаморфизма известняков вблизи Килхоана, Шотландия, в ассоциации со спурритом и кальцитом и назван в честь Деллы Рой деллаитом. В реакционных зонах наших экспериментальных колонок деллаит выделяется в виде таблитчатых и пластинчатых кристаллов размером до $0,2 \times 0,4$ мм. У границы с волластонитовой зоной он образует крепкий тонковолокнистый сплошной агрегат, на волнистой поверхности которого нарастает щетка кристаллов волластонита. В иммерсионных препаратах отчетливо видна очень резкая граница между деллаитом и волластонитом. Показатель преломления деллаита довольно высокий, а двупреломление небольшое: $N_p = 1,650$, $N_g = 1,664$, $N_g - N_p = 0,014$, удлинение отрицательное, погасание косое, под небольшими углами ($15-17^\circ$), минерал двуосный, оптически отрицательный, $-2V = 30^\circ$, дисперсия оптических осей сильная ($r < v$). Инфракрасные спектры деллаита могут быть охарактеризованы лишь в общих чертах (см. рис. 6, 2). ИК-спектр нашего деллаита очень похож на полученный Рой для фазы «Y» (Roy, 1958). Основная область поглощения локализуется у деллаита в интервале $800-1100 \text{ см}^{-1}$ и по сравнению со спурритом несколько смещена в сторону больших частот, что служит признаком перехода от островных силикатов к структурам с более сложными радикалами (Плюснина, 1967). Эта полоса поглощения включает максимумы 875 , 903 , 934 , 947 , 968 , 1003 , 1045 см^{-1} , близкие к соответствующим максимумам спуррита, за исключением слабой полосы 934 см^{-1} . В интервале частот $400-700 \text{ см}^{-1}$ в спектре деллаита отмечается сильный максимум 515 см^{-1} и несколько средних и слабых полос: 425 , 457 , 564 , 588 , 645 см^{-1} . Последняя полоса, отсутствующая у спуррита, характерна для диортосиликатов (Лазарев, 1968). Присутствие воды в деллаите подтверждается наличием максимумов 1620 см^{-1} (деформационные колебания воды), 3430 см^{-1} (валентные колебания воды) и 3510 см^{-1} (колебания группы OH). Слабая интенсивность этих трех полос свидетельствует о сравнительно небольшом количестве воды, что согласуется с формулой минерала. Однако, кроме воды, спектрограмма деллаита обнаруживает присутствие углекислоты, проявляющееся в наличии дублета 1390 и 1510 см^{-1} , обусловленного расщеплением антисимметричного валентного колебания группы CO_3 . Рентгеновский анализ и микроскопическое исследование этого образца деллаита не обнаруживают в нем следов кальцита и спуррита. К тому же в спектре кальцита валентное колебание CO_3 не расщепляется, а дает один максимум поглощения 1440 см^{-1} . Таким образом, имеются основания для предположения о вхождении CO_2 в структуру деллаита, хотя нельзя исключать возможность присутствия в исследованном образце субмикроскопических выделений спуррита, содержание которого не превышает 10% и не обнаруживается рентгеновским анализом. Условия стабильности деллаита изучены недостаточно. Рой определила верхний предел его устойчивости, при $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1000 \text{ кг/см}^2$ соответствующий 815°C , выше которого деллаит дегидратируется согласно реакции: $\text{Ca}_{12}\text{Si}_6\text{O}_{22}(\text{OH})_4 \rightleftharpoons 6\text{Ca}_2\text{SiO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ (см. рис. 5). Деллаит, как и другие кальциевые гидросиликаты, очень чувствителен к повышению давления CO_2 , вызывающему замещение его спурритом или ассоциацией $\text{Vol} + \text{Ca}$.

Рустумит $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$ как и деллаит, образуется в эндоскарновой части колонки в опытах без CO_2 . Он слагает плотную серовато-белую зону, имеющую резкие границы с соседними более мягкими зонами, обычно сложенными $\text{C}_8\text{S}_3\text{H}_3$ и волластонитом. Рустумит, как известно, был обнаружен и описан Агреллом в районе Килхоана, там же, где и деллаит, и назван по имени Роя (Rustum Roy). В контактово-метаморфических породах Арднамурчана рустумит ассоциирует с килхоанитом, спурритом и ме-

лилитом; его кристаллы включают резорбированные реликты ларнита, мервинита, ранкинита. Агрегат рустумита из наших экспериментов выглядит стеклоподобным, но в иммерсионных препаратах видно, что он обладает тонким поперечно-волокнистым строением. В тех колонках, где рустумитовая зона имеет большую мощность, его кристаллы хорошо индивидуализированы и не образуют сростков. Однако и там они имеют призматический или игольчатый габитус. В тонких сростках ширина волокон не превышает 0,001—0,005 мм, максимальный размер индивидуализированных кристаллов 0,02×0,1 мм. Погасание прямое, удлинение отрицательное, светопреломление: $n_p = 1,632$, $n_g = 1,643$, что на 0,008 ниже, чем приводимое Агреллом. Рентгенограмма содержит все наиболее характерные линии рустумита: 3,182; 3,046; 2,874; 2,512; 1,898; 1,760, но по величине межплоскостных расстояний и соотношению интенсивностей также несколько отличается от опубликованной Агреллом (см. табл. 5). По составу рустумит отвечает ксупидину, в котором весь фтор замещен гидроксидом, однако, как отмечает Агрелл, структурно он ближе к тиллеиту — $\text{Ca}_5\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot (\text{CO}_3)_2$. Инфракрасная спектрограмма рустумита (по-видимому, публикуемая впервые) подтверждает его принадлежность к диортосиликатам и имеет общие черты с ИК-спектрами хорошо изученных ранкинита и тиллеита (см. рис. 6, 3). В области низких частот, отвечающих деформационным колебаниям Si—O и валентным колебаниям Ca—O, наблюдаются максимумы поглощения 438, 488, 527 и 545 см^{-1} , среди которых наиболее интенсивный 488 см^{-1} . В интервале валентных колебаний сдвоенных кремнекислородных тетраэдров находится большая группа интенсивных полос: 847, 855, 875, 905, 945, 1000 и 1042 см^{-1} . Из них максимумы 847, 905, 945 и 1000 см^{-1} встречаются и у ранкинита. Характерная особенность этой области поглощения на спектрограмме рустумита состоит в наличии двух очень сильных краевых максимумов 847 и 1000 см^{-1} , между которыми расположено относительно поднятое плечо кривой. Особенно интенсивна полоса в области 1000 см^{-1} , где поглощение достигает 92%. Как и у деллаита, в спектре рустумита имеет место слабый максимум 645 см^{-1} , характерный для радикала Si_2O_7 . Присутствие воды фиксируется слабыми средними максимумами, аналогичными обнаруживающимся у деллаита: 1590, 3430 и 3590 см^{-1} . Последний максимум, соответствующий колебанию группы OH, выражен сильнее, чем у деллаита. Валентное колебание CO_3 , проявленное в виде отчетливой асимметричной полосы 1420 см^{-1} , объясняется присутствием примеси кальцита. Рустумит никем ранее не синтезировался, и пределы его стабильности пока не изучены. На диаграмме (см. рис. 5) верхний предел его устойчивости показан условно, так как он обозначен Агреллом (Agrell, 1965). Сопоставляя составы деллаита и рустумита (по имеющимся предварительным данным), можно видеть, что соотношения Ca:Si в них одинаковы, но содержание воды в рустумите больше. Соответственно следует ожидать, что оба минерала не могут находиться в равновесии и деллаит является более высокотемпературной фазой.

Гидросиликат кальция $8\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ образуется, пожалуй, чаще других в опытах без CO_2 . Для краткости мы будем обозначать его $\text{C}_8\text{S}_3\text{H}_3$ как принято в литературе по силикатам. Эта фаза по своим свойствам отвечает фазе «X», синтезированной и изученной Рой (Рой, 1958). Состав ее определен Рой приблизительно, по соотношению компонентов в исходной шихте, а содержание воды установлено по потере веса. Автор высказывает предположение, что данная фаза является кальциевым аналогом хондродита. $\text{C}_8\text{S}_3\text{H}_3$ образует моно- и биминеральные зоны в эндоконтактной части экспериментальных колонок, но в отличие от деллаита и рустумита в некоторых опытах обнаруживается также со стороны экзоконтакта. Наиболее обычна его ассоциация с монтичеллитом. Оптические свойства этого соединения близки к установленным Рой. Кристаллы $\text{C}_8\text{S}_3\text{H}_3$ таблитчатые и короткостолбчатые, со средними размерами 0,02×0,04 мм и максимальными 0,08×0,16 мм, редко образуют параллельно-волокнистые сростки.

Удлинение (\pm), угасание косое до $20-25^\circ$, минерал двуосный, оптически положительный с небольшим $2V \approx 40^\circ$, дисперсия осей $v > r$, двупреломление низкое, светопреломление: $N_p = 1,630$, $N_g = 1,636$. Дифрактограмма почти полностью совпадает с рентгенограммой фазы «X», приведенной Рой (см. табл. 5), однако инфракрасная спектрограмма заметно отличается (см. рис. 6, 4). На ИК-спектре, приводимом Рой, в области валентных колебаний кремнекислородного аниона наблюдается единая широкая полоса, охватывающая весь интервал от 780 до 1100 см^{-1} . На нашей спектрограмме в этой области выделяются два интенсивных максимума поглощения 877 и 940 см^{-1} и три очень слабых уступа: 823 , 855 и 904 см^{-1} . Положение первой главной полосы силикатов в диапазоне сравнительно низких частот ($800-1000 \text{ см}^{-1}$) и ее сравнительно простое внутреннее строение позволяют предположить, что $C_8S_3H_3$ по структуре относится к ортосиликатам. В интервале $400-650 \text{ см}^{-1}$ проявлены несколько сильных максимумов деформационных колебаний тетраэдра SiO_4 , также близких к колебаниям, характерным для силикатов группы оливина: 505 , 518 , 555 , 622 см^{-1} . Максимум 420 см^{-1} , по-видимому, обусловлен совмещением колебаний SiO_4 -тетраэдра с колебаниями CaO_6 -октаэдра. Неясна причина появления в ИК-спектре $C_8S_3H_3$ отчетливой изолированно расположенной полосы 764 см^{-1} , обычно рассматривающейся в качестве отличительного признака кольцевых силикатов (Плюснина, 1967). Сравнение спектра $C_8S_3H_3$ со спектрами рустумита и деллаита обнаруживает в $C_8S_3H_3$ значительно более высокое содержание воды, выражающееся в наличии интенсивного дублета 3458 , 3540 см^{-1} , сильного максимума 1590 см^{-1} (деформационное колебание воды) и более слабого 3375 см^{-1} . По данным Рой, в условиях $P_{H_2O} = 1000 \text{ кг/см}^2$ гидросиликат кальция $C_8S_3H_3$ дегидратируется с образованием α^1-C_2S при температуре около 880°C , а ниже 520°C имеет место реакция: $C_8S_3H_3 + \text{Птл} + H_2O \rightleftharpoons C_3SH_2$ (см. рис. 5). Среди рассмотренных кальциевых гидросиликатов, по-видимому, $C_8S_3H_3$ наиболее чувствителен к повышению давления CO_2 . В некоторых колонках спуррит избирательно развивается на месте $C_8S_3H_3$, в то время как деллаит и рустумит сохраняются незамещенными (см. табл. 3, колонки 7, 8). Трудно с достаточной точностью оценить парциальное давление CO_2 в тех опытах, где появлялся спуррит. Все же можно полагать, что суммарное количество углерода, которое попадало в рабочую камеру автоклава в виде графитовой смазки и могло быть извлечено из стальных стенок автоклава, не превышало $100-150 \text{ мг}$. В таком случае расчет дает максимально возможное $P_{CO_2} \approx 3-5 \text{ кг/см}^2$. Следовательно, при 600°C и общем давлении 1000 кг/см^2 гидросиликат кальция может быть стабилен только в условиях парциального давления CO_2 ниже $3-5 \text{ кг/см}^2$.

В одном из опытов (колонка 15) в качестве примеси к монтичеллиту и бруситу присутствовала фаза, по рентгенограмме близкая к гидросиликату кальция состава $5CaO \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O$. Поскольку она обнаружена только по рентгенограмме смеси в единичном случае, более подробно охарактеризовать ее не представляется возможным.

Диопсид $CaMgSi_2O_6$ — характерный минерал реакционных колонок, образующихся на контакте кварца с карбонатами Ca и Mg. Величина и форма его кристаллов различны в разных условиях. В опытах с доломитом диопсид выделяется в виде мелких кристалликов, имеющих минимальные размеры в приконтактных зонах ($0,008 \times 0,03 \text{ мм}$) и укрупняющихся с удалением от контактов до $0,05 \times 0,1 \text{ мм}$. Соответственно изменяется и форма — вместо призматической она становится таблитчатой. В колонках на контакте кварца со смесью $CaCO_3 + MgCO_3$ диопсид имеет более крупные размеры. Но и здесь его кристаллы во внутренних зонах мельче и сильнее удлинены ($0,01 \times 0,1 \text{ мм}$), чем во внешних зонах, где иголки сменяются уплощенными призматическими и таблитчатыми кристаллами величиной $0,03 \times 0,1 \times 0,3 \text{ мм}$. Светопреломление диопсида, минимальное для этого минерала, соответствует чистой разновидности, не содержащей примесей

$N_p = 1,665$, $N_g = 1,695$. Остальные оптические свойства не отличаются от стандартных. Помещенная в табл. 5 рентгенограмма диопсида имеет несколько искаженные значения отдельных линий, видимо, вследствие ориентированного положения уплощенных кристаллов в препарате.

Тремолит $\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ синтезировался только в тех опытах, где Ca и Mg вводились в виде карбонатов — химических реактивов (колонки 20—22). В опытах с окислами и с природным доломитом тремолит не возникал. Во всех зонах, где присутствует тремолит, он ассоциирует с диопсидом. Тремолит выделяется в виде очень тонких и длинных кристаллов, собранных в параллельно-волокнистые агрегаты белого цвета со слегка голубоватым оттенком. Зоны, сложенные тремолитом, имеют войлокоподобный облик и отличаются упругостью. Волокна тремолита обладают прямым угасанием и положительным удлинением. Из-за очень малой толщины волокон (0,001—0,002 мм) показатели преломления определены приблизительно $N_p = 1,600$, $N_g = 1,620$. На рентгенограмме выделяются наиболее интенсивные пики: 3,39(6); 3,28(8); 3,15(9); 2,71(10); 2,58 (5); 2,52 (5); 2,33(6); 2,16(5), характерные для этого минерала.

Верхний температурный предел устойчивости тремолита и характер его реакций дегидратации экспериментально не изучены. В природных условиях тремолит обычно развивается как гистерогенный минерал по диопсиду. Постоянная ассоциация тремолита с диопсидом в экспериментальных колонках, нерегулярность появления тремолита в различных зонах биметасоматических колонок позволяют думать, что и в экспериментальных условиях он появляется как вторичная фаза по диопсиду.

Монтичеллит CaMgSiO_4 является типоморфным минералом для колонок, полученных в разных условиях на контакте смеси $\text{CaO} + \text{MgO}$ с кварцем при использовании раствора хлористого натрия. Он образуется в нейтральной, щелочной и кислой среде, при увеличении концентрации NaCl до 3,0 M, при изменении стехиометрического отношения $\text{CaO}:\text{MgO} = 1$ в исходной смеси. Присутствует монтичеллит и в опытах с исходным контактом кварца с доломитом. Монтичеллитовая зона почти всегда слабо уплотнена, легко рассыпается при нажатии, превращаясь в порошок, состоящий из мелких однородных по форме и размерам изотермических кристаллов со слабо развитыми гранями призмы и более тупыми, чем у форстерита, вершинами дипирамиды. Обычная величина кристаллов 0,01—0,02 мм, максимальные размеры 0,2—0,3 мм. Светопреломление и двупреломление на несколько тысячных ниже приводимого для монтичеллита в справочниках: $N_p = 1,638$, $N_g = 1,647$, однако рентгенограмма соответствует эталонной (см. табл. 5).

Форстерит Mg_2SiO_4 встречается в экзоконтактной части колонок с MgO , MgCO_3 и $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. Выделяется в виде хорошо ограненных короткостолбчатых кристаллов типичной формы, имеющих очень выдержанные размеры 0,01—0,02 мм. Форстеритовая зона обычно сыпучая, отдельные кристаллы в ней не скреплены. Минерал двусный, оптически положительный, $2V \sim 90^\circ$, погасание прямое, $N_p = 1,637$, $N_g = 1,669$. Судя по показателям преломления, это чисто магниевый форстерит, не содержащий железа. Порошковая рентгенограмма близка к эталонной (см. табл. 5).

Антофиллит $(\text{Mg}, \text{Fe})_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ встречен в чисто магниевых колонках 3, 4, где слагает резко очерченную эндоконтактную зону голубовато-белого цвета. Агрегат необычайно тонких волокон амфибола образует спутанно-волокнистую упругую массу, в которой отдельные волокна видны лишь при максимальном увеличении бинокля. Минерал имеет прямое погасание и положительное удлинение, показатель преломления $N_g = 1,640$, что указывает на содержание 15—20% железистой составляющей (Дир и др., 1965). По-видимому, антофиллит, обладающий высокой сидерофильностью, аккумулировал железо из раствора, незначительное количество которого извлекалось из стальных стенок автоклава. Чисто магниевый антофиллит в условиях $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1000 \text{ кг/см}^2$ стабилен

лишь при температуре выше 650°C , а с вхождением железа температура его образования быстро понижается (Хеллнер и др., 1967). Рентгенограмма, неотчетливая из-за крайне малых поперечных размеров кристаллов, лишь подтверждает структуру амфибола, но не позволяет определить минерал более точно.

Тальк $\text{Mg}_4\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ также встречен в магнезиальных колонках. Образует плотный белый агрегат, в котором различимы отдельные чешуйки величиной $0,1-0,5$ мм, имеющие изогнутую поверхность и характерный перламутрово-серебристый блеск. Оптические свойства и рентгенограмма обычные. Граница тальковой зоны с антофиллитовой резкая, а с форстеритовой — менее отчетливая, так как в некотором интервале среди талька присутствуют мелкие кристаллики форстерита. Поле стабильности талька довольно широкое. В области высоких температур оно ограничено реакцией гидратации, протекающей около 700°C и приводящей к разложению талька на антофиллит и кварц (см. рис. 5). В качестве нижнего предела стабильности талька служит реакция его гидратации с образованием магнезиального монтмориллонита, которая имеет место при температуре ниже 300°C . Однако в присутствии CO_2 тальк начинает разлагаться при более высокой температуре, замещаясь ассоциацией $\text{Kfs} + \text{Mgz}$ (см. рис. 5). Так, например, при мольной доле CO_2 во флюиде $0,1$ и общем давлении 1000 кг/см^2 карбонатизация талька начинается при температуре около 420°C .

Сопоставляя минеральный состав экспериментальных биметасоматических колонок с данными диаграммы рис. 5, нетрудно убедиться, что в подавляющем большинстве опытов экспериментальные колонки сложены равновесными минеральными ассоциациями, стабильными при данных T , p , N_{CO_2} , $N_{\text{H}_2\text{O}}$, m_{CaO} , m_{MgO} и m_{SiO_2} . Некоторая неопределенность остается лишь в отношении серии кальциевых силикатов, химический состав и поле стабильности которых изучены недостаточно. Как ни странно, полностью отсутствуют также экспериментальные данные по $T-p$ устойчивости тремолита, не определены при T ниже 700°C предельные P_{CO_2} , до которых стабилен монтichelлит.

Строение биметасоматических колонок

Простейшие контакты

Наиболее простые случаи контактово-реакционного взаимодействия изучены на примерах контакта кварца с чистыми окислами и карбонатами кальция и магния — поочередно с CaO , CaCO_3 , MgO , MgCO_3 . Соответствующие экспериментальные биметасоматические колонки 1—4 представлены в табл. 3.

В колонке 1 реакционные зоны образованы по обе стороны от исходного контакта. Кварц в приконтактной области заместился пектолитом, а по CaO превращенной в условиях опыта в портландит, образовался гидросиликат кальция $\text{C}_8\text{S}_3\text{N}_3$. В контакте кварца с карбонатом кальция (колонка 2) вследствие присутствия в растворе углекислоты гидросиликаты неустойчивы, и возникла только одна экзоконтактная реакционная зона, сложенная волластонитом.

Колонки, образованные в контакте кварца с MgO и MgCO_3 , имеют одинаковое строение: антофиллитовая эндоконтактная зона и две экзоконтактные: тальковая и форстеритовая (MgO в условиях опыта, естественно, превращен в брусит).

Колонки 1—4 представляют самый простейший тип опытов, но тем не менее уже в них проявляются многие важные особенности биметасоматического взаимодействия. Рассмотрим их несколько подробнее. Для этого на рис. 7 представлены схемы строения колонок 1 (контакт CaO и SiO_2) и 3 (контакт MgO и SiO_2), где показано изменение содержания SiO_2 и CaO или MgO соответственно по зонам (в мол. %), полученное расчетным путем по химическим формулам фаз с учетом их количественных соотношений в зо-

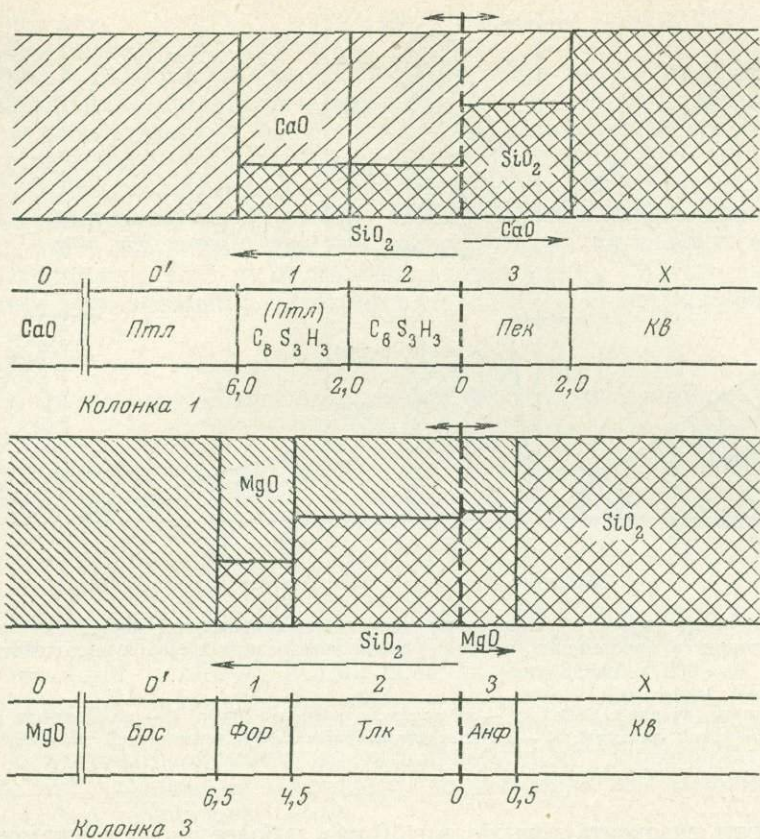


Рис. 7. Строение реакционных колонок в простейших случаях биметасоматического взаимодействия (пояснения в тексте)

нах. На схемах обозначены также расстояния от контакта до границ зон (мощности зон на графиках изображены не в масштабе), а также направление и расстояние (также не в масштабе) встречной миграции главных компонентов. Следует отметить, что в зоне (1) колонки 1, кроме $C_6S_3H_3$, присутствует портландит как реликтовый минерал, сохранившийся от замещения в осевой части колонки. На графике содержания CaO и SiO_2 портландит, естественно, не принимался во внимание.

Представленные графики позволяют наглядно рассмотреть главные особенности биметасоматоза. Все реакционные зоны сложены минералами, содержащими оба компонента. Если зон несколько, они расположены в последовательности убывания содержания одного компонента и возрастания второго.

На протяжении биметасоматической колонки происходит как бы «выравнивание» составов двух исходных сред путем встречной диффузии компонентов в поровом растворе. Состав и последовательность экспериментальных зон определяются закономерным изменением отношений активности $Ca:Si$ или $Mg:Si$ в растворе. Позиция антофиллитовой зоны также хорошо укладывается в эту схему, если учесть содержание в антофиллите 15–20% железистой молекулы.

Привлекает внимание асимметричность строения биметасоматических колонок: мощность экзоконтактных зон во всех колонках существенно больше мощности эндоконтактных зон. Миниатюрные размеры колонок не позволили нам сделать все определения, необходимые для подсчета баланса вещества. Однако некомпенсированное развитие экзоконтактных зон диффузионным путем достаточно очевидно и из рассмотрения колонок 3 и 4,

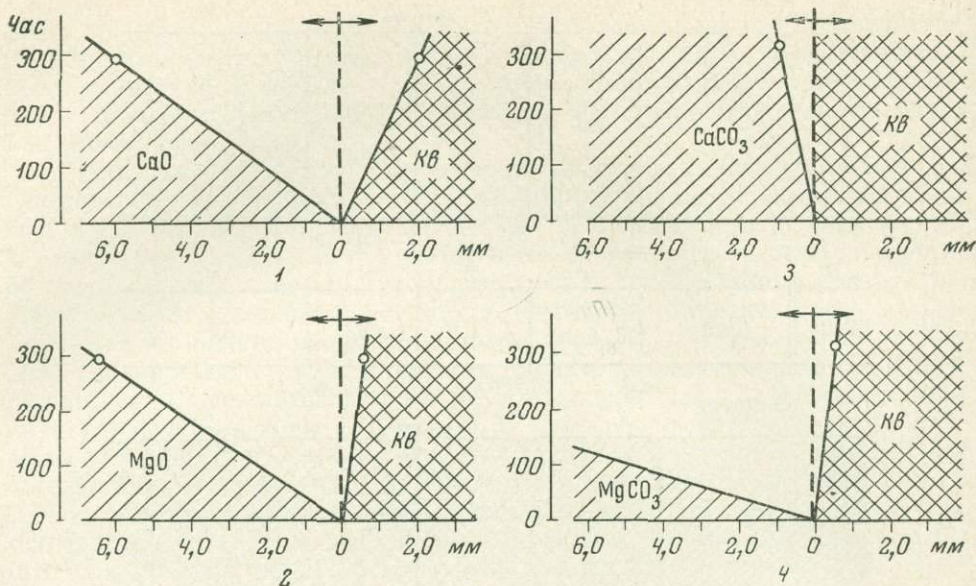


Рис. 8. Изменение скорости разрастания экзо- и эндоконтактной частей биметасоматических колонок в простейших случаях контактно-реакционного взаимодействия при $T=600^{\circ}\text{C}$, $P=1000\text{ кг/см}^2$, раствор — $1,0\text{ M NaCl}$

1 — на контакте кварца с CaO ; 2 — на контакте кварца с MgO ; 3 — на контакте кварца с CaCO_3 (химический реактив); 4 — на контакте кварца с MgCO_3 (химический реактив)

где мощность экзоконтактных зон в 10 раз и более превосходит мощность эндоконтактной зоны, и колонки 2, где образована только экзоконтактная зона.

Расстояние от исходного контакта до границ различных зон дает возможность оценить относительную миграционную способность, или, как лучше ее назвать, миграционную активность компонента. Расстояние от границы какой-либо зоны до исходного контакта только в известной мере отражает непосредственную диффузионную способность компонента, так как граница зоны возникает как граница замещения одной фазы или ассоциации другой. Эта реакция замещения зависит от многих факторов. Прежде всего она протекает выше равновесных активностей компонентов, которые различны для разных фаз. Превышение активности над равновесной определяется термодинамическими и кинетическими характеристиками и в общем случае также может быть различным. Вместе с тем основанные на экспериментальных данных суждения об относительной миграционной активности компонентов могут оказаться весьма полезными, особенно учитывая то обстоятельство, что миграционная способность компонентов в природных процессах также оценивается обычно по реакциям, фиксирующим эти компоненты в минералах.

Сопоставляя миграционную активность компонентов в простейших опытах путем сравнения колонок 1—4, можно видеть, что она у кремния выше, чем у кальция и магния: $\text{Si} > \text{Ca}$, $\text{Si} > \text{Mg}$.

Относительно термодинамической подвижности компонентов суждения по этой серии опытов остаются неопределенными. Действительно, согласно правилу фаз, в изобарических условиях число фаз равно числу инертных компонентов: $\bar{f} = k_i$. Одноминеральный состав зон показывает, что в каждой зоне колонок один из компонентов ведет себя как инертный, однако взаимосвязанное и противоположное изменение содержаний CaO и SiO_2 , MgO и SiO_2 в пределах реакционных зон не дает в этом случае достаточно

оснований для определения, какой из реакционных компонентов характеризуется инертным поведением.

На рис. 8 сопоставлены скорости разрастания зон простейших биметасоматических колонок, для чего построены графики время (в час, по оси ординат) — мощность зон (в мм, по оси абсцисс от положения исходного контакта, отмеченного вертикальной пунктирной линией). Тангенс угла, заключенного между вертикалью и линией контакта, проведенной через экспериментальные точки, отражает скорость разрастания колонки (что, конечно, очень усредненно, так как скорость движения диффузионной границы непостоянна, зависит от времени и расстояния). Однако даже по усредненным данным заметно существенное различие в скоростях разрастания зон.

*Строение реакционных колонок на контакте кварца
со смесью окислов CaO+MgO*

В стандартных условиях экспериментов (раствор 1,0 М NaCl, pH исходного раствора 6,5, продолжительность опытов до 360 час) в контакте кварца со смесью окислов CaO и MgO (в равном мольном отношении) возникли колонки типа колонки 5 (см. табл. 3), строение которой показано на рис. 9. Колонки этого типа характеризуются прежде всего широким развитием монтичеллита, образующего как экзо-, так и эндоконтактные зоны. В отличие от серии опытов, рассмотренных выше, в колонке 5 наряду с мономинеральными монтичеллитовой и волластонитовой зонами в середине эндоконтактной части колонки имеется биминеральная зона, сложенная монтичеллитом и гидросиликатом кальция состава $C_8S_3H_3$. В контакте этой зоны с волластонитовой можно заметить присутствие гидросиликата кальция типа деллаита. Однако малые размеры не позволили нам выделить в этом случае особую деллаитовую зону.

В табл. 3 приведена биметасоматическая колонка 7, возникающая в контакте смеси окислов CaO + MgO и кварца в результате более длительных опытов (810 час). Эта колонка, также представленная на рис. 9, отличается: а) образованием спуррита вместо гидросиликата $C_8S_3H_3$, что связано, как мы указывали выше, с незначительным повышением давления CO_2 в длительных опытах; б) присутствием между спуррит-монтичеллитовой и волластонитовой зонами дополнительной зоны, сложенной кальциевым силикатом — деллаитом.

Состав и строение рассматриваемых колонок обусловлены закономерным изменением соотношений активности и содержаний CaO, MgO и SiO_2 в зоне биметасоматического взаимодействия. На рис. 9 для колонки 5 показано изменение содержаний окислов по зонам (в мол. %), подсчитанное на основании количественного минерального состава зон. Для колонки 8 с целью сопоставления, наряду с расчетным изменением содержания компонентов по зонам (нижний график), приведены данные химического анализа (верхний график над схемой колонки 7). К сожалению, из-за малой мощности не удалось проанализировать каждую зону в отдельности и пришлось взять объединенные пробы зон (2)+(3) и (4)+(5). Кроме того, из-за трудностей механического разделения в пробы попала часть вещества из соседних зон, что снижает ценность химического анализа. Тем не менее оба графика различаются очень незначительно, если учесть некоторую нивелировку, неизбежную вследствие указанных причин при химическом анализе. Как можно видеть из графиков, содержание магния закономерно уменьшается от зоны к зоне в направлении от смеси окислов к кварцу. Противоположной тенденцией обладает кремнезем, хотя в зоне (3) обеих колонок он обнаруживает небольшие локальные минимумы, которые отражают принятый по необходимости способ расчета в мольных количествах (без учета изменения пористости). Наиболее нерегулярно ведет себя кальций: содержание его в экзоконтактной части колонки меньше, чем в эндоконтактной, вместе

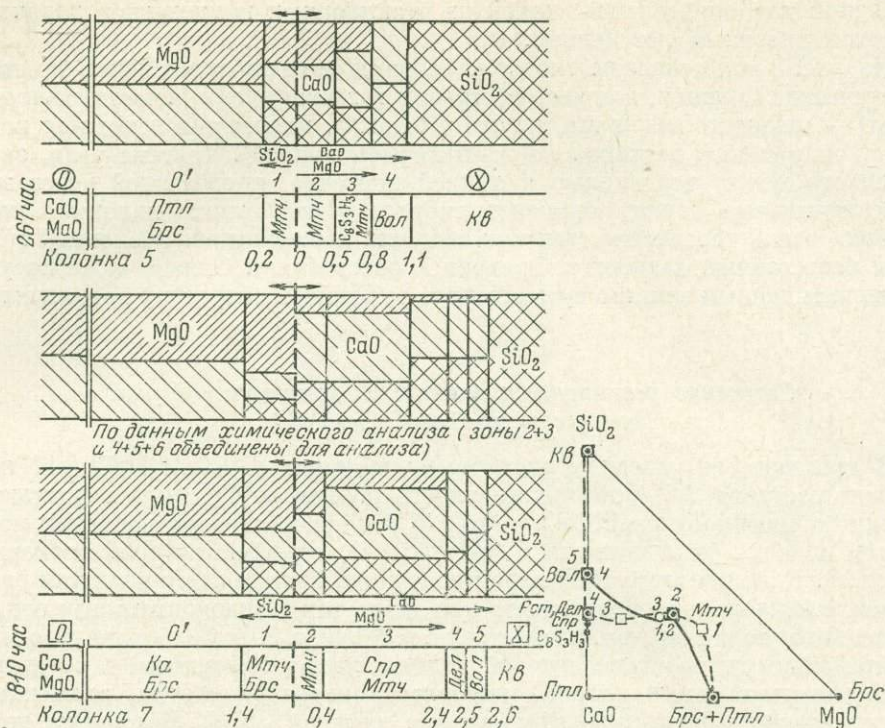


Рис. 9. Строение реакционных колонок на контакте кварца со смесью $\text{CaO} + \text{MgO}$ в опытах разной длительности

с тем в зонах, сложенных кальциевыми силикатами (зоны (4), (5) колонки 7), содержание его закономерно уменьшается в сторону кварца.

Рассмотренные соотношения наглядно отражены на треугольнике составов (см. рис. 9), где показано изменение состава по зонам колонок 5 и 7. Резкий изгиб линий, соединяющих точки составов зон, фиксирует границу между «магниево» частью колонки, зоны которой сложены магнезиальными и кальциевыми силикатами, и «кальциевой» частью, в которой магнезиальные минералы отсутствуют. Расхождение линий колонок 5 и 7 объясняется некоторой генерализацией схемы строения колонки 5, в которой из-за очень малой мощности не удалось выделить деллаитовую зону, хотя признаки ее существования отмечались.

Характерная особенность колонок состоит также в асимметричности их строения, причем в отличие от простейших типов в рассматриваемых колонках мощность эндоконтактных зон существенно больше мощности экзоконтактных. Так, в колонке 5 мощность эндоконтактных зон 1,1 мм, тогда как экзоконтактная зона составляет всего 0,2 мм, в колонке 7 — соответственно 2,6 и 1,0 мм. Асимметричность строения и существование в эндоконтакте колонки «магнезиальной» и «кальциевой» частей совершенно однозначно характеризуют различие в миграционной активности компонентов: $\text{Ca} > \text{Mg} > \text{Si}$ (отображено стрелками на рис. 9). Анализ термодинамического режима компонентов показывает, что кальций ведет себя как вполне подвижный компонент во всех реакционных зонах. Нерегулярность содержания его по зонам — решающий довод в пользу этого. Для биминеральных зон (зона (3) колонки 5, зоны (1) и (3) колонки 7) в соответствии с правилом фаз ($f = k_i$) устанавливается инертный режим и MgO , и SiO_2 . Для зон, сложенных кальциевыми силикатами, инертным компонентом является кремнезем. Для монтичеллитовой зоны несколько неопределенно, но, судя по реакции, протекающей на границе зон (1) и (2) колонки 7:

$Brc + (SiO_2, CaO) \rightleftharpoons Mnc + (MgO, H_2O)$, можно предполагать инертный режим кремнезема. Ряд подвижности компонентов: $Ca||Mg, Si$. Здесь и везде в дальнейшем компоненты в ряду подвижности перечислены в последовательности уменьшающейся термодинамической подвижности. Двойной вертикальной чертой отделены компоненты (расположены справа), обнаруживающие инертное поведение хотя бы в одной из реакционных зон колонки. Нетрудно видеть, что ряд подвижности компонентов в общем совпадает с рядом миграционной активности.

Существенные различия в миграционной активности кальция и магния приводят к несколько необычному строению эндоконтактной части колонки, когда одна из внутренних зон [зона (3)] сложена большим числом фаз, чем внешние (4), (5) зоны.

В табл. 3 приведена колонка 6, демонстрирующая некоторые отличия, вызванные изменением последовательности расположения исходных веществ в пробирке. Поступление раствора со стороны кварца приводит к частичному смещению серии реакционных зон в сторону окислов, что проявляется в расширении экзоконтактной зоны и уменьшении суммарной мощности эндоконтактной части колонки, при этом асимметричность колонки сохраняется, лишь несколько уменьшаясь. Вторая особенность колонки 6 — отсутствие магнезиальных минералов в эндоконтактных зонах, сложенных только гидросиликатами и силикатами кальция. Кроме того, вместо деллаита в аналогичной позиции образуется зона близкого по составу гидросиликата кальция (рустумита), отличающегося несколько большим содержанием воды. Все зоны колонки одноминеральны. Миграционная активность $Ca > Si \gg Mg$. Термодинамический режим компонентов остается неопределенным вследствие мономинерального состава зон и сопряженно-противоположного изменения содержания компонентов. Можно принять инертный режим кремнезема для всех зон.

Рассмотрим теперь влияние на стандартную зональность таких факторов, как изменение концентрации растворов, их кислотности и соотношений $CaO : MgO$ и введение в систему углекислоты.

Повышение концентрации исходного раствора до 3,0 М NaCl приводит к заметному увеличению скорости разрастания колонки. В опыте продолжительностью всего 140 час общая мощность серии реакционных зон достигает почти 6 мм, т. е. в 1,5 раза больше, чем в длительном опыте (810 час), но с раствором одномолярной концентрации (см. табл. 3, колонка 8). Состав и строение зон остаются практически прежними.

Влияние изменения отношения $CaO : MgO$ в исходной смеси на строение колонки показано на рис. 10. Во всех этих опытах пробирка была открыта со стороны кварца. Увеличение содержания CaO в 2 раза по отношению к MgO незначительно отражается на мощности, составе и последовательности зон колонки. Так же, как и при отношении 1:1, эндоконтактная часть колонки не содержит магния и представляет собой пример дополнительной зональности, когда число минералов во всех трех зонах одинаково (по одному) и разный фазовый состав определяется закономерным возрастанием отношения $SiO_2 : CaO$ при движении по направлению к кварцу. Избыток CaO в исходной смеси по сравнению со стехиометрией монтичеллита приводит к возникновению в эндоконтактной части колонки зоны, сложенной двумя фазами — монтичеллитом и $C_8S_3H_3$ (инертны MgO и SiO_2). Если же исходная смесь обогащена окисью магния, то строение эндоконтактных зон существенно изменяется (колонка 10). Их общая ширина возрастает в 5 раз за счет мощного развития монтичеллитовой зоны, образующейся на месте гидросиликатов кальция, отсутствующих в колонке 10. Это, очевидно, связано с интенсивной миграцией магния в область эндоконтакта. Линия колонки 10 на парагенетическом треугольнике более плавная, чем у колонки 9 и 6, она отражает меньшую контрастность между составами экзо- и эндоконтактных зон, обусловленную сближением миграционной способности кальция и магния.

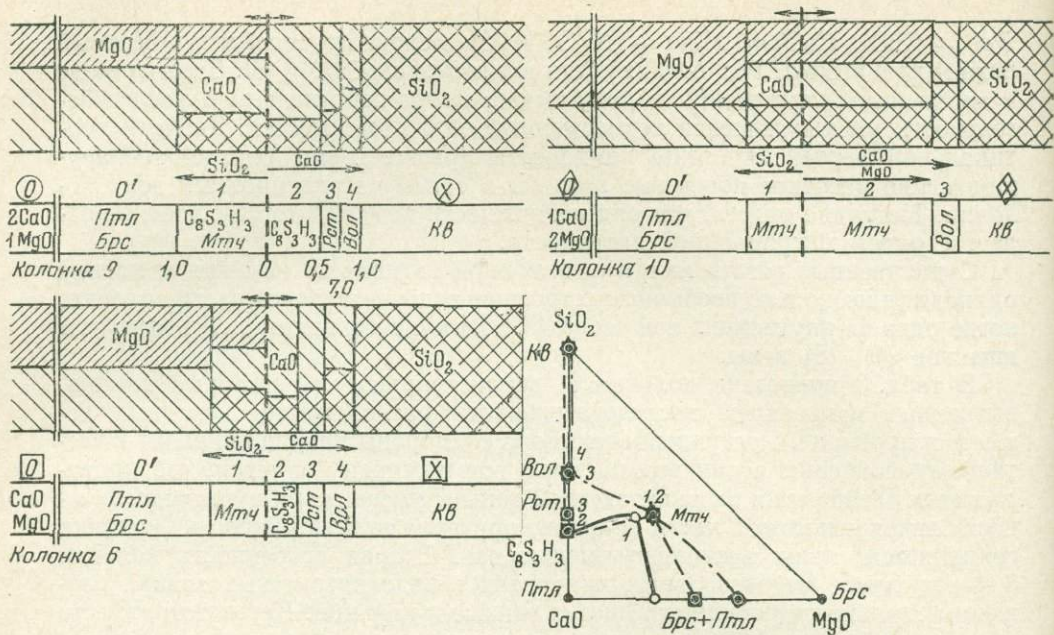


Рис. 10. Изменение строения колонок в зависимости от соотношения CaO/MgO в исходной смеси (2 : 1, 1 : 1 или 1 : 2)

Изменение кислотности исходного раствора отражается, главным образом, на соотношении мощностей экзо- и эндоконтактной частей колонки. К сожалению, в наших экспериментах pH раствора не сохранял исходное значение после опыта, а изменялся иногда даже на несколько единиц. Это связано с взаимодействием раствора со стенками автоклава и с исходным материалом. Малая буферная емкость раствора NaCl не обеспечивала стабилизацию pH при соотношении объемов твердой фазы и раствора 1:50. Поэтому для более строгого исследования влияния pH необходимы увеличение объема раствора и изоляция его от стенок автоклава. Но и проведенные эксперименты позволяют составить общее представление о роли pH. Увеличение кислотности раствора до pH=3,0 (рис. 11, колонка 12) почти не изменяет строения колонки и мощностей зон по сравнению со стандартными нейтральными условиями. Напротив, повышение щелочности (см. рис. 11, колонка 14) приводит к значительному увеличению мощности колонки (в 6 раз) и исчезновению асимметричности, что объясняется существенным возрастанием миграционной активности кремнезема, вызывающим интенсивный рост монтичеллитовой зоны в экзоконтактной части колонки. Вместе с тем основные особенности строения колонки сохраняются, что отражено в почти полном совпадении линий изменения составов зон колонок 12 и 14 на треугольной диаграмме. Если пробирка была открыта со стороны кварца, то в условиях щелочного исходного раствора миграционная способность кремнезема настолько возрастала, что преимущественно развивались экзоконтактные зоны и колонка приобретала обратную асимметричность (см. табл. 3, колонка 15). В этом случае ряд относительной миграционной активности становится иным, чем в стандартных условиях: Si > Ca > Mg. Несколько изменялись в этом случае составы зон (появление трехминеральных экзоконтактных зон) и термодинамическая подвижность компонентов: ||Ca, Mg, Si.

Замена природного кварца аморфным кремнеземом способствует разрастанию эндоскарной части колонки (см. табл. 3, колонка 11). В этом опыте, несмотря на щелочную реакцию раствора, мощность монтичеллитовой зоны,

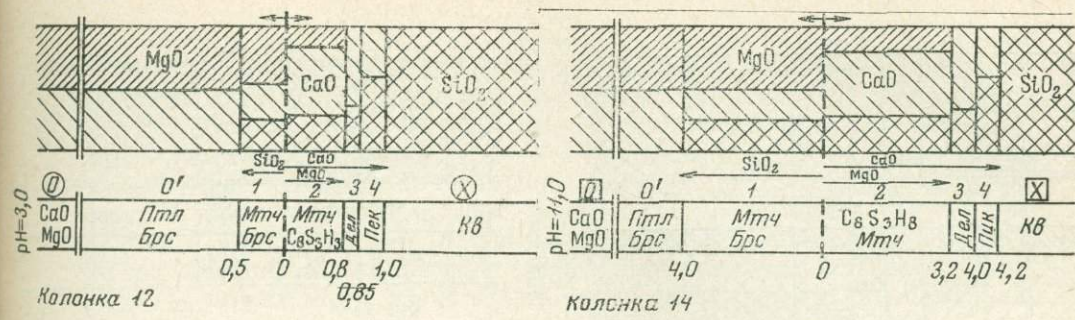


Рис. 11. Влияние рН исходного раствора на строение колонок

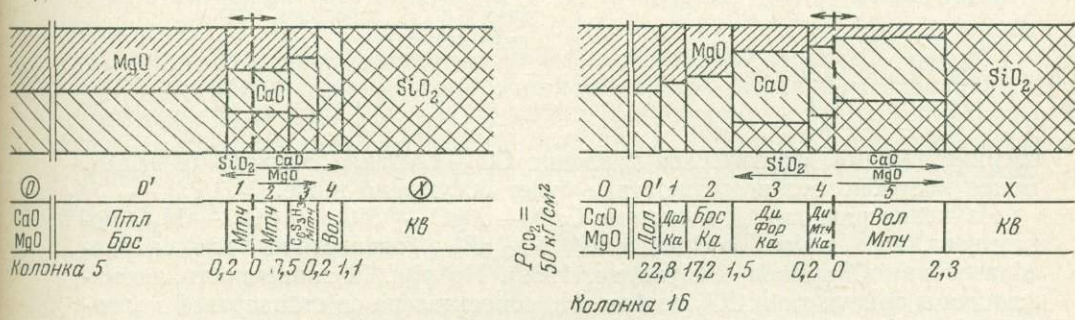
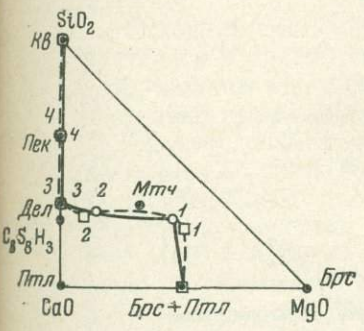
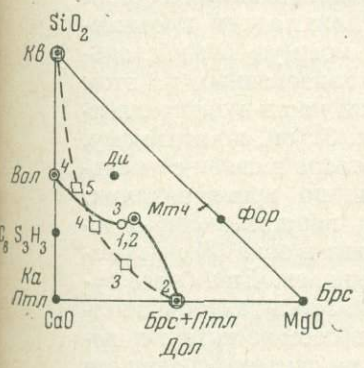


Рис. 12. Влияние давления CO₂ на строение колонки



развивающейся по смеси CaO + MgO, в 7 раз меньше, чем мощность остальной части колонки, формирующейся по другую сторону от контакта.

Введение CO₂ в систему в виде «сухого льда» совместно с раствором вызывает значительные изменения строения колонки (см. табл. 3, колонка 16). Для оценки влияния CO₂ на строение колонки проведен эксперимент с заданным по расчету парциальным давлением CO₂ = 100 кг/см² при прежнем общем давлении флюида, равном 1000 кг/см². Расчет производили без учета неидеальности смеси. Однако, насколько можно судить по происшедшим при этом реакциям минералообразования (условия которых изучены эк-

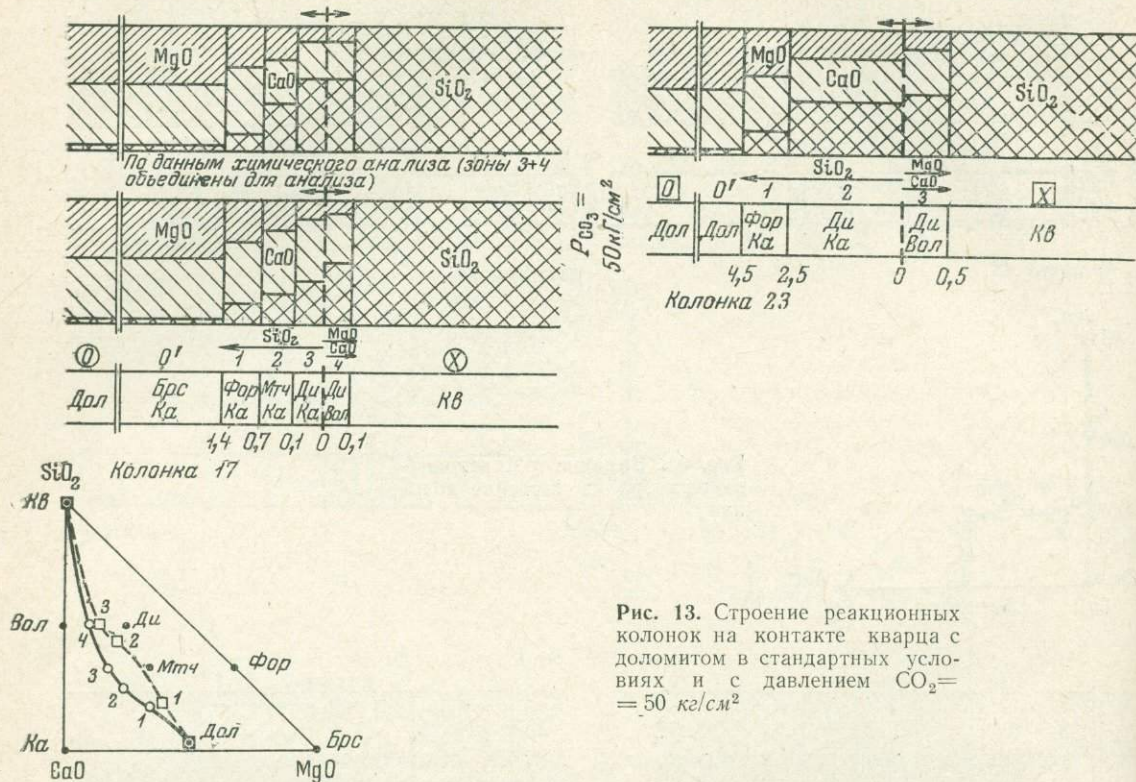


Рис. 13. Строение реакционных колонок на контакте кварца с доломитом в стандартных условиях и с давлением $CO_2 = 50 \text{ кг/см}^2$

спериментально), фактическое давление CO_2 составляло около 50 кг/см^2 . Более подробно это несоответствие будет обсуждено ниже.

Изучение равновесий в системе $CaO - MgO - SiO_2 - CO_2 - H_2O$ показывает, что такое соотношение $P_{CO_2} : P_{H_2O}$ оптимально для скарнообразования (Жариков, Шмулович, 1969). На рис. 12 зональность, возникающая в присутствии CO_2 во флюиде, сопоставлена со стандартной колонкой. Колонка 16 имеет совершенно иное строение. В эндоконтактовой части исчезают гидросиликаты кальция и спуррит, а монтичеллит на всем протяжении ассоциирует с волластонитом, слагая совместно мощную биминеральную зону, заменяющую несколько мелких зон, локализованных на этом интервале в стандартной колонке без CO_2 . В тыловой части монтичеллит-волластонитовой зоны присутствует кальцит (см. табл. 3); он, по-видимому, более поздний, кристаллизовавшийся из порового раствора в связи с уменьшением растворимости при понижении температуры во время закалки. Трудно иначе объяснить появление кальцита среди парагенезисов эндоконтактовой части колонки. Поэтому на рис. 12 кальцит в зоне (5) не показан и при расчете химического состава зоны не учитывался. Еще более существенно изменяется экзоконтактовая часть колонки. Здесь вместо единственной монтичеллитовой зоны образуются две зоны, в составе которых появляются такие минералы, как форстерит и диопсид, не синтезировавшиеся ни в одной из колонок на контакте кварца со смесью $CaO + MgO$ в экспериментах без CO_2 . В ассоциации с этими минералами присутствует кальцит. Отчетливо проявлена смена форстеритовых парагенезисов диопсидовыми и монтичеллитовыми; с приближением к исходному контакту мощность экзоконтактовой части колонки также существенно возрастает.

Если рассматривать миграцию компонентов, то основной особенностью колонки 16 является стремление к выравниванию миграционной активности кальция, магния и кремния на фоне возрастания ее абсолютных значений для всех трех компонентов. Это отражено в слабо проявленной асимметрич-

ности, в плавном и закономерном изменении состава при переходе от зоны к зоне, в увеличении суммарной мощности реакционной колонки по сравнению со стандартной. Ряд миграционной активности иной, чем в опытах без CO_2 : $\text{Ca} = \text{Mg} > \text{Si}$. На диаграмме составов последовательность зон колонки 16 отражает плавное изменение химизма с отчетливой тенденцией к обогащению кальцием по отношению к магнию, что выражается в отклонении ее влево от прямой, соединяющей фигуративную точку исходной смеси $\text{CaO} + \text{MgO}$ с кварцем. Вероятно, эта тенденция проявлена несколько слабее, чем показано на графике, так как некоторая часть кальцита в зонах (3) и (4), по-видимому, образовалась при закалке, как это отмечалось для зоны (5).

Исходная смесь окислов $\text{CaO} + \text{MgO}$ вблизи отверстия пробирки превратилась в чистый мономинеральный доломит, который по направлению к внутренним зонам сменяется ассоциацией брусит + кальцит, что в общем несколько неожиданно, поскольку линия равновесия брусит + кальцит + $(\text{CO}_2) \rightleftharpoons$ доломит + (H_2O) при температуре 600°C проходит на уровне давления CO_2 около 50 кг/см^2 (см. рис. 5). Не исключено, что в процессе опыта произошла некоторая утечка CO_2 в результате частичной разгерметизации автоклава, поскольку манометром давление не контролировалось. Равновесие $\text{Мтч} + (\text{CO}_2) \rightleftharpoons \text{Фор} + \text{Ди} + \text{Ка}$ не изучено в области температур ниже 700°C , однако, судя по наклону моновариантной линии на диаграмме 5 (см. рис. 5), при 600°C в условиях $P_{\text{CO}_2} = 100 \text{ кг/см}^2$ монтичеллит должен быть неустойчивым. Таким образом, присутствие монтичеллита в колонке 16 также свидетельствует о более низком давлении углекислоты. Вместе с тем это давление не могло опуститься ниже 50 кг/см^2 , так как несомненно образование доломита на месте смеси $\text{CaO} + \text{MgO}$.

Термодинамическая подвижность компонентов уверенно устанавливается для зоны (2), где инертны CaO и MgO , и для трехминеральных зон (3) и (4), где инертны все компоненты: CaO , MgO , SiO_2 . В зоне (5) один из этих компонентов вполне подвижный, какой именно — остается неопределенным.

Строение реакционных колонок на контакте кварца с карбонатами кальция и магния

В этой серии опытов исследовали взаимодействие кварца с природным доломитом и с эквивалентной смесью химических реактивов $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$, взятой в равном мольном соотношении. В отличие от колонок со смесью окислов здесь четко проявлено преимущественное развитие экзоконтактных

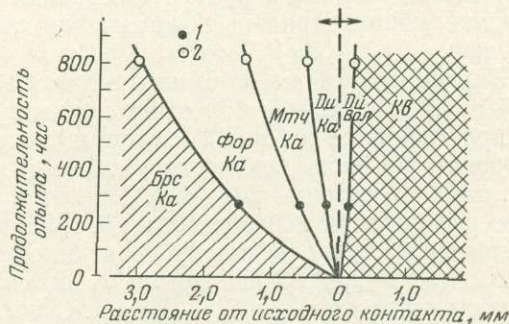


Рис. 14. Изменение во времени скорости продвижения границ реакционных зон, возникающих на контакте кварца с доломитом при длительности опыта
1 — 270 час;
2 — 810 час

реакционных зон, возникших на месте карбонатной части исходного материала.

В опытах с доломитом по кварцу образуется только одна узкая зона, состоящая из волластонита и диоксида (см. табл. 3, колонка 17; рис. 13). В основном зона сложена шелковистым, упругим агрегатом сильно вытянутых кристаллов волластонита, а мелкие короткопризматические кристал-

лики диопсида расположены между волокнами волластонита. Остальные три зоны реакционной колонки представляют ее экзоконтактовую часть. Все они содержат по два минерала, один из которых — кальцит. Силикатные минералы сменяют друг друга по направлению от доломита к кварцу в порядке возрастания в них содержания кремнезема по отношению к магнезию: форстерит → монтичеллит → диопсид. Диопсидовая зона сложена очень тонкозернистым агрегатом и сравнительно прочная, а монтичеллитовая и форстеритовая легко рассыпаются при нажатии. Исходный доломит превращается в смесь брусита и кальцита. Все границы между зонами очень резкие, отчетливо фиксируются под бинокуляром. В диопсидовой зоне наблюдаются редкие реликты крупных кристаллов монтичеллита, на месте которых развивается тонкозернистый агрегат многочисленных кристалликов диопсида. Это одно из доказательств разрастания колонки во времени с наступлением внутренних зон на внешние, расположенные дальше от исходного контакта.

Для более глубокого изучения этого типа зональности нами были проведены опыты различной длительности по оценке скорости разрастания биметасоматических колонок «скарнового типа». В табл. 3 представлена колонка 18, образованная в контакте доломита и кварца за 810 час. Строение ее тождественно колонке 17, отличается колонка 18 только большей мощностью зон. На рис. 14 приведен график, где показаны расстояния (абсцисса) от исходного контакта границ зон в зависимости от времени опыта (ордината). Графики построены по опытам 17 и 18 продолжительностью соответственно 270 и 810 час. Тангенс угла вертикали (ординаты) с касательной к любой из границ зон (сплошные линии) в любой точке представляет скорость перемещения фронта соответствующей зоны в данный момент. Нетрудно видеть, что, как и должно быть при диффузионном метасоматозе, скорость разрастания зон со временем уменьшается. Приведенные графики достаточно удовлетворительно описываются простейшим уравнением (Коржинский, 1952, 1969) разрастания диффузионной колонки: $x = k\sqrt{t}$, где x — расстояние от исходного контакта, k — некоторый постоянный для данного сечения коэффициент, отражающий его скорость перемещения, t — время. На основании экспериментальных данных подсчитаны усредненные скорости перемещения сечений: для внешней экзоконтактовой границы (фронт $Ka + For$ зоны) — $0,96 \text{ см/год}^{1/2}$, для внутренней экзоконтактовой границы (фронт $Ka + Ди$ зоны) — $0,14 \text{ см/год}^{1/2}$ и для эндоконтактовой границы (фронт $Ди + Вол$ зоны) — $0,07 \text{ см/год}^{1/2}$.

Колонка 19 получена в длительном опыте в условиях, когда раствор поступал со стороны кварца. Некоторое отличие состоит в появлении в этой колонке мономинеральных монтичеллитовой, диопсидовой и волластонитовой зон.

Замена природного доломита смесью $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$ (химические реактивы) приводит к еще более интенсивному развитию экзоконтактовых зон, распространяющихся на 12 мм при выдержке 270 час и охватывающих всю карбонатную часть исходного материала в опытах длительностью 810 час (см. табл. 3, колонки 20 — 22). При этом по другую сторону от контакта либо нет никаких новообразований, либо возникает очень узкая тремолит-диопсидовая зона в виде голубовато-белой пленки на поверхности серебряного сита. Кварц вблизи контакта интенсивно выносится с образованием пустоты на протяжении 2,5—5,8 мм. Строение экзоконтактовой части колонок также иное, чем в опытах с доломитом. Монтичеллита здесь нет совсем, а количество форстерита и кальцита сильно сокращается. Если пробирка открыта со стороны кварца, форстерит и кальцит также полностью исчезают. Основным минералом всех зон этих колонок является диопсид, с которым в отдельных зонах ассоциирует волластонит или тремолит. В каждой колонке наблюдается чередование зон, несколько обогащенных и несколько обедненных магнезией по отношению к кальцию, — диопсидовых, диопсид-тремолитовых и диопсид-волластонитовых. Определенная не-

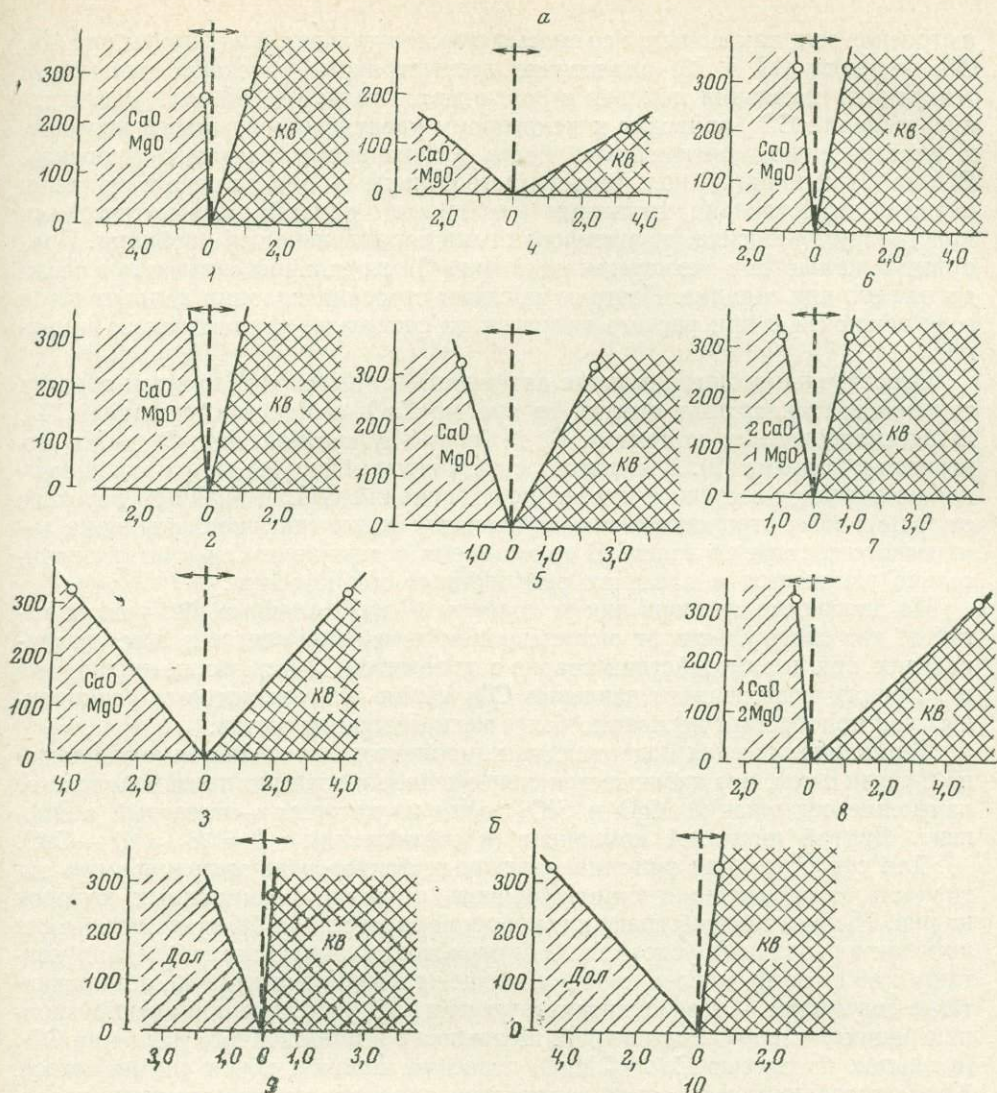


Рис. 15. Изменение скорости разрастания экзо- и эндоконтактной частей биметаллических колонок в зависимости от различных факторов при $T=600^{\circ}\text{C}$, $P=1000\text{кг/см}^2$ с раствором NaCl

a — на контакте кварца со смесью окислов $\text{CaO}+\text{MgO}$:

1 — 1,0 М NaCl $\text{pH}_{\text{исх}}$ 6,5;

2 — 1,0 М NaCl , $\text{pH}_{\text{исх}}$ 3,0;

3 — 1,0 М NaCl , $\text{pH}_{\text{исх}}$ 11,0;

4 — 3,0 М NaCl ;

5 — CO_2 во флюиде, $P_{\text{CO}_2}=50\text{ кг/см}^2$,

$P_{1,0\text{M NaCl}}=900\text{ кг/см}^2$;

6 — 1,0 М NaCl , $\text{CaO}:\text{MgO}=1:1$;

7 — 1,0 М NaCl , $\text{CaO}:\text{MgO}=2:1$;

8 — 1,0 М NaCl , $\text{CaO}:\text{MgO}=1:2$;

9 — на контакте кварца с доломитом;

10 — 1,0 М NaCl ;

10 — CO_2 во флюиде,

$P_{\text{CO}_2}=50\text{ кг/см}^2$,

$P_{1,0\text{M NaCl}}=900\text{ кг/см}^2$

регулярность появления тремолита и волластонита в экзоконтактной части колонок как будто указывает на неравновесные соотношения с диопсидом. Это дает основания полагать, что некоторые фазы в отдельных зонах колонок 20—22 развиваются метастабильно, поэтому строение этих колонок нуждается в дальнейшем уточнении.

Влияние давления углекислоты, вводимой в систему, изучалось в этих опытах на примере контакта кварца с доломитом. Сопоставляя строение колонки 23 (см. табл. 3) со стандартной колонкой 17, можно видеть, что в опытах с доломитом введение CO_2 во флюид не так разительно влияет на составы

и строение зон, как в опытах со смесью окислов кальция и магния (см. рис. 13). Обе колонки (17 и 23) аналогично асимметричны, обладают одинаковой тенденцией изменения химизма и различаются только в деталях. Возрастающее давление CO_2 приводит к некоторому увеличению мощности колонки, к исчезновению монтичеллита, более интенсивному развитию диопсида. В зоне (2) колонки 23 кальцита немного больше — 10%, а зона в основном сложена относительно крупными (до 0,6 мм длиной), призматическими кристаллами диопсида, ориентированными параллельно оси пробирки. Присутствие кальцита в экзоконтактной зоне (3) мы склонны связывать с осаждением его при закалке. Поэтому из схемы строения колонки кальцит в той зоне исключен и при расчете химического состава не принимался во внимание.

Относительная миграционная активность в опытах с доломитом обратной таковой в стандартных опытах со смесью $\text{CaO} + \text{MgO}$ в отсутствие CO_2 . В рассматриваемых колонках $\text{Si} > \text{Ca} \gg \text{Mg}$ (соотношение $\text{Ca} > \text{Mg}$ относится к колонке 19). В колонках с доломитом обнаруживается закономерное постепенное встречное изменение содержаний SiO_2 и MgO при переходе от зоны к зоне, отражающееся в ступенчатой форме графиков изменения химического состава по зонам. В то же время содержание кальция незначительно изменяется в пределах реакционных зон колонки.

На диаграмме составов линии колонок 17 и 23 плавные, без резких изгибов, что свидетельствует о постепенном изменении составов зон, возникающих при взаимодействии кварца с доломитом. Здесь также видно, что в условиях повышенного давления CO_2 серия экзоконтактных реакционных зон приобретает несколько более магниезильный состав.

Термодинамическая подвижность компонентов определяется неоднозначно в связи с тем, что наблюдается сопряженное и взаимно противоположное изменение содержаний MgO и SiO_2 , один из которых — инертный компонент. Другой инертный компонент (в соответствии с $f = k_i + 2$) — CaO .

Для сопоставления влияния различных факторов на миграционную активность компонентов и симметричность строения реакционных колонок на рис. 15 представлены графики скоростей разрастания биметасоматических колонок в различных условиях. Они отражают главную зависимость: в контактах со смесью окислов колонки смещены в эндоконтактную, а в контактах с доломитом — в экзоконтактную часть. В условиях повышенной концентрации раствора, повышенной щелочности и повышенного давления CO_2 (в опытах со смесью $\text{CaO} + \text{MgO}$) строение колонок почти симметричное. Кроме того, повышение этих параметров приводит к существенному возрастанию мощности (и скоростей роста) колонок.

ОПЫТЫ В РАСТВОРАХ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА

Для определения влияния состава раствора на строение биметасоматических колонок проведены эксперименты с растворами NaF , Na_2CO_3 , KCl , CaCl_2 , MgCl_2 и FeCl_2 одномолярной концентрации. По сложившимся представлениям, эти компоненты наряду с NaCl могут в значительной степени участвовать в природном скарнообразовании. В этой серии опытов исследовали пока только взаимодействие кварца со смесью окислов кальция и магния, а биметасоматоз в контакте кварца с карбонатами не рассматривали (табл. 6).

Минеральный состав реакционных зон

Общим отличием всех колонок, полученных в экспериментах с перечисленными растворами, является исчезновение гидросиликатов кальция и более обычный — «скарновый» состав реакционных зон. Кроме фаз, описанных ранее, в колонках этой серии появляется несколько новых минералов. В присутствии раствора FeCl_2 образуются оливин, гиперстен и магнетит;

Строение биметасоматических колонок на контакте смеси окислов кальция и магния с кварцем в опытах с растворами разного состава ($T=600^{\circ}\text{C}$, $P=1000\text{ кг/см}^2$)

№ колонки	№ опыта	Состав и концентрация раствора	рН раствора		Время, час	Схематическое строение полученных биметасоматических зональных колонок											
			исходного	после опыта													
24	82	1,0 М NaF	7,0	9,4	264	→	CaO MgO	← →	Фар Брс	Мтч Ди	Трм Вол	0	Пек	0,5	Кв		
									5,5	1,5							
25	86	1,0 М Na ₂ CO ₃	11,4	10,0	262	→	CaO MgO	← →	Мтч	Мтч Ди	Ди Вол	0		2,0	На-стекло		
									2,0								
26	92/1	1,0 М KCl	6,1	6,3	288	→	CaO MgO	← →	Брс Птл	Мтч	Ди Вол	0	Вол	0,3	0,6	Кв	
									2,2								
27	95	1,0 М CaCl ₂	8,0	10,8	288	→	CaO MgO	← →	(MgO+CaO) *	Фор Ди	Ди Вол	0	Вол	0,3	0,6	Кв	
									3,0								
28	101/1	1,0 М MgCl ₂	7,3	Не изме- рялся	291	→	CaO MgO	← →	(MgO+CaO) * сильный вынос вещества	Ол Птл	Сал Ол	0	Сал Гип	1,0	10,0	Кв	
									1,0								
29	94	1,0 М FeCl ₂	2,9	2,9	288	→	CaO MgO	← ←	(MgO+CaO) *	Мгт Фор (MgO+CaO) *	Фор Ди Мгт	0	Ол Гип	0,5	Гип	2,0	Кв
									2,0								
30	104/1	0,1 М CaCl ₂ 0,1 М MgCl ₂ 0,8 М NaCl	6,5	10,2	338	→	CaO MgO	← →	(MgO+CaO) *	Брс Мтч	Мтч	0	Рст	6,4	6,6	6,8	Кв
									1,2								

Примечание. Символ (MgO+CaO) * означает неопределимую массу, образующуюся на месте исходной смеси окислов в опытах с растворами CaCl₂, MgCl₂ и FeCl₂.

в опыте с $MgCl_2$ появляется салит, а введение в систему фтора (раствор NaF) приводит к возникновению флюорита.

Оливин $(Fe, Mg)_2SiO_4$, судя по оптическим свойствам, очень железистый, светопреломление у него высокое, $Np = 1,810$, $Ng = 1,850$, а отрицательный угол оптических осей относительно невелик — 60° , что соответствует содержанию около 85% железистой составляющей. Оливиновая зона хорошо выделяется по желтовато-зеленой окраске. Отдельные кристаллики короткостолбчатые, полупрозрачные, размером 0,1—0,2 мм. Рентгенограмма оливина из опыта 94 сильно отличается от форстеритовой и очень похожа на рентгенограмму чистого фаялита (см. табл. 5).

Гиперстен $(Mg, Fe)SiO_3$ выделяется в виде мелких (0,02—0,05 мм) призматических кристаллов светло-желтого цвета. В колонке 29 (см. ниже) наблюдается изменение состава гиперстена по зонам. В зоне (3) он более железистый, соответствующий эулиту, имеет высокое светопреломление и повышенное двупреломление: $Np = 1,730$, $Ng = 1,754$. В расположенной дальше от контакта зоне (4) показатели преломления заметно ниже, отвечают гиперстену — энстатиту. Странно, что косое угасание некоторых кристаллов достигает 10° . Но рентгенограмма соответствует ромбическому пироксену.

Магнетит Fe_3O_4 выделяется в виде агрегата мелких зерен (0,01—0,05 мм). На стенках небольших пустот встречаются хорошо ограненные блестящие октаэдрические кристаллы. Рентгенограмма и остальные свойства обычные.

Салит $Ca(Mg, Fe)Si_2O_6$ образует светло-желтые короткопризматические кристаллики величиной 0,01—0,05 мм. По оптическим свойствам он похож на диопсид, но отличается более высоким светопреломлением. В колонке 28 наблюдается увеличение железистости салита по мере приближения к исходному контакту, что отражается в возрастании показателя преломления от $Ng = 1,695$ (чистый диопсид) до 1,730 (железистый салит). Рентгенограмма близка к порошкограмме диопсида, приведенной в табл. 5.

Флюорит CaF_2 появляется в присутствии фторсодержащего раствора (колонка 24). Фтор связывает кальций исходной шихты во флюорит, который в этом случае занимает в колонке место портландита. Низкое светопреломление (1,434) и изотропный облик позволяют легко определять флюорит в иммерсионных препаратах. На дифрактограмме выделяются очень интенсивные пики 3,15; 1,93 и более слабое отражение 1,64.

Строение биметасоматических колонок

В присутствии растворов NaF , Na_2CO_3 , KCl формирование колонок происходит главным образом в экзоконтактной части со стороны смеси окислов $CaO + MgO$, что сближает их с колонками, полученными в растворе $NaCl$ со щелочной реакцией. Если не принимать во внимание отсутствие гидросиликатов кальция, основные особенности строения колонок также сохраняются. Как и в предыдущей серии опытов, здесь в контакте с бруситом и портландитом находится монтичеллитовая зона, а с кварцем граничат волластонит и пектолит. Промежуточное положение, которое в опытах с $NaCl$ принадлежало гидросиликатам кальция, в этих колонках занимает диопсид. В то же время область развития монтичеллита ограничена только экзоконтактной частью колонки. Изменение химического состава изображено графически на примере колонки 26, полученной в растворе KCl (рис. 16). На диаграмме составов линия, соединяющая составы зон этой колонки, образует менее резкий коленообразный изгиб, чем в экспериментах с $NaCl$, но сохраняет основную тенденцию к смене кальций-магнезиальных зон кальциевыми в эндоконтактной части. Эта тенденция относительного обогащения кальцием совсем слабо проявлена в колонке 25, образованной в растворе Na_2CO_3 , где миграционная способность Ca и Mg почти одинакова. Кремнезем во всех трех колонках наиболее мобилен, но

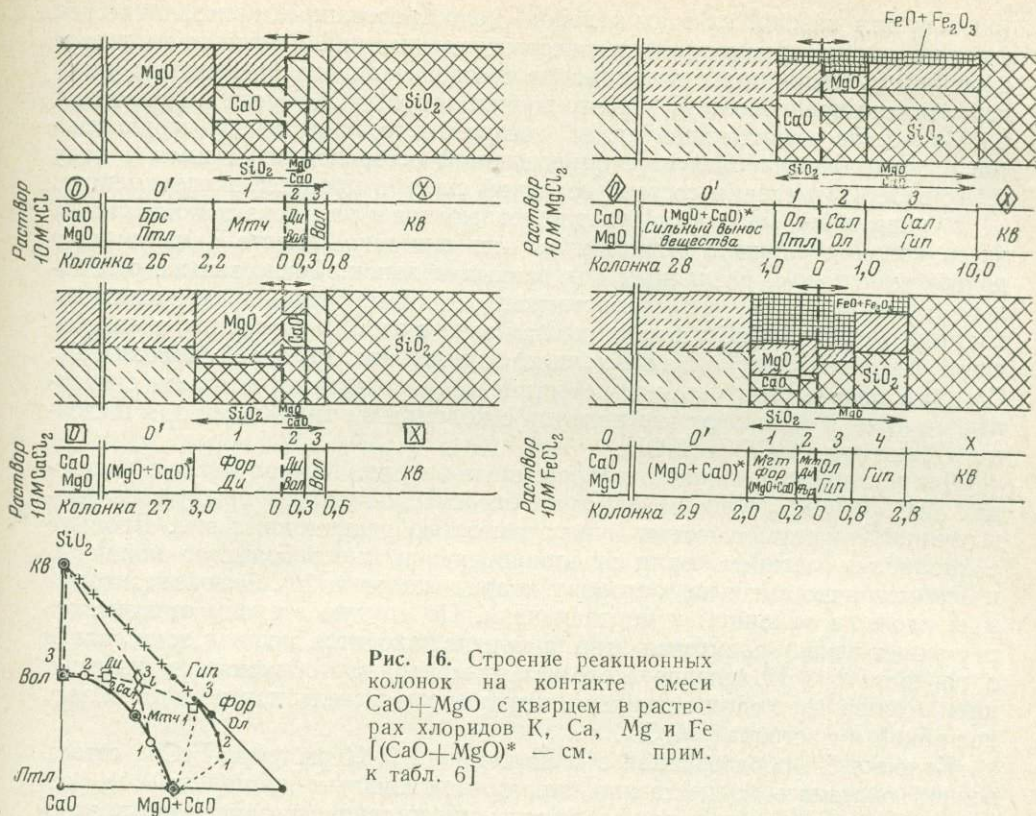


Рис. 16. Строение реакционных колонок на контакте смеси CaO+MgO с кварцем в растворах хлоридов К, Са, Mg и Fe [(CaO+MgO)* — см. прим. к табл. 6]

особенно интенсивно он мигрирует в область экзоконтакта в условиях высокой щелочности, создававшихся при использовании раствора Na₂CO₃. В колонке 25 вся экзоконтактовая часть вплоть до отверстия пробирки замещена монтичеллитом. Кварц в этом опыте превратился в зеленовато-белое прозрачное нерастворимое стекло, которое, судя по низкому показателю преломления, является натровым. Вещество остальных зон также пропитано Na-стеклом, все фазы крайне тонкокристаллические, в иммерсии неопределимы, диагностированы только рентгенометрически. Поэтому в приведенной схеме строения колонки 25 возможны некоторые неточности, но бесспорно наиболее интенсивное развитие ее экзоконтактовой части по сравнению со всеми другими колонками.

В эксперименте с NaF (колонка 24) примечательно превращение окиси кальция исходной смеси не в портландит, а во флюорит, что, впрочем, не препятствует развитию на контакте с кварцем биметасоматической колонки, не очень отличающейся от колонок остальных опытов, не содержащих фтористых минералов.

Миграционная активность компонентов в этой серии опытов Si > Ca > Mg сходна с таковой для зональности в опытах с карбонатами (в присутствии раствора NaCl) или в опытах со щелочными растворами (NaCl + NaOH). Термодинамическая подвижность неоднозначна, но, по видимому, не отличается от таковой в стандартных опытах: Ca || Mg, Si.

Иного типа колонки возникли в растворах хлоридов кальция, магния и железа (см. рис. 16, колонки 27—29). Общим для опытов с этими растворами является образование на месте смеси CaO + MgO тонкозернистой сильно гигроскопической массы, представляющей смесь кристаллической, чешуек и аморфного вещества. Отмечается также сильный вынос материала с возникновением пустот. По оптическим свойствам и рентгенограммам

(разным для каждой из трех колонок) новообразованные кристаллические фазы не похожи ни на одно из известных соединений. Учитывая их гигроскопичность и принимая во внимание состав исходного материала и раствора, можно предположить, что это водные хлориды Ca, Mg и Fe. Поскольку точный состав возникающей массы неизвестен, сравнивать эту серию опытов с предыдущими следует с определенной осторожностью, имея в виду возможность изменения состава исходной смеси в процессе экспериментов.

В указанных колонках отсутствует монтичеллит, и экзоконтактная часть колонок сложена форстеритом или оливином вместе с каким-либо другим минералом, различным для разных колонок. Точно так же различный состав имеют в разных растворах остальные зоны, примыкающие к кварцу. В опыте с CaCl_2 форстеритовая зона в этом направлении сменяется диопсид-волластонитовой, а затем чисто волластонитовой зоной (колонка 27). Сходная асимметричность и присутствие волластонита на контакте с кварцем несколько сближают эту колонку с колонками, типичными для щелочного раствора $\text{NaCl} + \text{NaOH}$.

Две последние колонки, изображенные на рис. 16, получены в растворах MgCl_2 и FeCl_2 . Они имеют другое строение, но сходны между собой повышенной магниальностью и железистостью реакционных зон. В опыте с хлористым магнием серия реакционных зон имеет большую мощность и асимметрично смещена в сторону кварца (колонка 28). Экзоконтактная зона сложена оливином и порландитом. По другую сторону от контакта ее сменяет оливин-салитовая зона, а дальше находится мощная зона салита с гиперстеном. Появление железистых минералов объясняется извлечением железа из стенок автоклава, нержавеющей сталь которого оказалась нестойкой в растворах MgCl_2 .

Колонка 29, образованная в присутствии 1,0 M раствора FeCl_2 , естественно, оказалась существенно железо-магниально-кремниевой по составу. Эндоконтактные зоны сложены гиперстеном и оливином, в экзоконтактных вместе с форстеритом и диопсидом присутствует магнетит. Экзоконтактная зона с магнетитом резко выделяется на светлом фоне колонки. Эта зона локализована непосредственно у первоначального контакта со стороны исходной смеси $\text{CaO} + \text{MgO}$. Контакты ее необычайно четкие, нет никаких признаков постепенного перехода через участки с рассеянной вкрапленностью магнетита. В соседних зонах (0) и (3) отсутствуют даже редкие кристаллики магнетита. На диаграмме, отражающей химический состав зон, видно, что содержание железа во внутренних зонах колонки (1), (2) и (3) примерно одинаковое. Но в зонах (1) и (2) все железо выделяется в виде магнетита, а в зоне (3), находящейся с противоположной стороны от исходного контакта, оно полностью связано в силикатах.

Основные черты строения колонок, полученных в опытах с растворами хлоридов Ca, Mg и Fe, отражены на треугольнике составов (см. рис. 16). Поскольку в состав фаз, слагающих реакционные зоны колонок 28 и 29, в значительном количестве входит железо, для изображения составов зон колонок использован треугольник с виртуальными компонентами SiO_2 , CaO и суммой $\text{MgO} + \text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ в качестве третьего компонента. Общим для колонок 28 и 29 является относительное обогащение парагенезисов реакционных зон магнием и железом, выражающееся в отклонении линии составов зон вправо, что особенно заметно при сравнении с колонками, образованными в растворе NaCl и KCl , в которых проявлена противоположная тенденция обогащения кальцием. Промежуточное положение занимает опыт с CaCl_2 , где экзоконтактная часть колонки характеризуется повышенной магниальностью, а эндоконтактная обогащена кальцием, в результате чего кривая изменения составов зон описывает четкий зигзаг, более резко выраженный, чем в опытах с NaCl . Накопление железа вблизи исходного контакта особенно хорошо выражено в колонке 29, когда железо специально вводилось в раствор. Но и в зонах колонки 28 отмечается не-

которая концентрация железа в околоконтактных зонах, хотя в этом опыте железо извлекалось раствором из стенок автоклава лишь в небольшом количестве. Салит в этой колонке в зоне (2) и в тыловой части зоны (3) более железистый, приближающийся к геденбергиту, а во внешней части зоны (3) его состав становится магнезиальным, близким к диопсиду.

Сопоставим теперь миграционную активность и термодинамическую подвижность компонентов в колонках с растворами CaCl_2 , MgCl_2 и FeCl_2 . Следует сразу подчеркнуть очевидное существенное влияние состава раствора на характер биметасоматоза. Так, в растворах CaCl_2 колонка асимметрична с преобладанием экзоконтактной части и характеризуется миграционной активностью $\text{Si} > \text{Ca} > \text{Mg}$. В растворах MgCl_2 также развивается асимметричная колонка, но с преобладанием эндоконтактной части и миграционной активностью $\text{Ca} = \text{Mg} > \text{Si}$. Весьма любопытны различия в термодинамической подвижности компонентов этих колонок. В присутствии растворов CaCl_2 ряд подвижности компонентов: $\text{Ca} \parallel \text{Mg}, \text{Si}$, что достаточно однозначно устанавливается (исходя из $f = k_1$) по крайне нерегулярному содержанию кальция в реакционных зонах (см. фиг. 16). В присутствии растворов MgCl_2 , напротив, магний обнаруживает вполне подвижное поведение и ряд подвижности таков: $\text{Mg} \parallel \text{Ca}, \text{Si}$ (также устанавливается на основании незакономерного изменения содержания магния по реакционным зонам).

В растворах FeCl_2 образуется симметричная колонка с миграционной активностью: $\text{Mg} \geq \text{Si} > \text{Ca}$. Эта колонка 29 (см. рис. 16) вследствие осаждения железа в виде магнетита выделяется несбычным (в сравнении с другими) режимом термодинамической подвижности компонентов: $\text{Ca}, \text{Mg} \parallel \text{Fe}, \text{Si}$.

Использование смешанного раствора, содержащего совместно CaCl_2 , MgCl_2 и NaCl при преобладании последнего (см. табл. 6, колонка 30), приводит к формированию колонки такого же типа, как и в присутствии чистого раствора NaCl . Состав зон и их последовательность одинаковы, но мощность серии реакционных зон увеличивается в несколько раз за счет интенсивного разрастания монтчеллитовой зоны, в то время как ширина зон гидросиликата кальция и волластонита остается примерно прежней.

ВЫВОДЫ

1. В результате проведенных исследований получило экспериментальное подтверждение и разностороннее обоснованное представление о биметасоматозе как процессе взаимодействия и взаимного реакционно-метасоматического замещения двух твердых химически неравновесных сред при участии гидротермальных растворов. Биметасоматоз осуществляется в зоне встречной диффузии компонентов, слагающих исходные, химически неравновесные твердые среды, и происходит вследствие изменения активностей диффундирующих компонентов. Это подтверждается всеми данными по строению биметасоматических колонок с закономерным изменением химического и фазового состава по зонам.

2. Экспериментальные биметасоматические колонки характеризуются всеми признаками, свидетельствующими о возникновении их в условиях равновесия или близких к ним. На это указывают однозначная зависимость фазового состава от температуры, давления, состава растворов и соотношения активностей виртуальных компонентов ($\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Si}$), явно выраженная тенденция к образованию резко отграниченных метасоматических зон и некоторые другие признаки.

3. Выявлен ряд новых особенностей биметасоматических образований. Это прежде всего асимметричность как, пожалуй, общее свойство биметасоматических колонок. Установлено, что на соотношение мощностей сопряженных эндо- и экзоконтактных зон влияют различные факторы, прежде всего составы исходных сред, состав и кислотность-щелочность гидротермальных растворов.

4. Количественно оценены скорость разрастания биметасоматических колонок, влияние различных факторов (состав и концентрация растворов, составы исходных сред) на скорость образования биметасоматических колонок, на миграционную активность и термодинамический режим компонентов.

5. Установлена зависимость минерального состава и строения колонок от различных факторов (прежде всего от состава растворов, давления CO_2), и вместе с тем обнаружена в определенных пределах конвергентность биметасоматической зональности, т. е. образование сходных колонок в различных условиях.

Мы не останавливаемся на подробном обсуждении отмеченных здесь и других интересных закономерностей экспериментального биметасоматоза, поскольку это сделано во второй части работы, после изложения всех результатов по моделированию биметасоматической зональности.

Литература

- Арсанова Г. А. Хлоридно-натровые перегретые воды молодых вулканических областей как первичные растворы. — В кн. «Современные минералообразующие растворы. Тезисы докл. симпозиума». Петропавловск-Камчатский, 1970.
- Балицкий В. С., Горохов С. С., Комова В. В., Литвин Л. Т. Взаимодействие гранитоидов и мраморов с гидротермальными щелочными кремнеземсодержащими растворами. — В кн. «Проблемы метасоматизма». Изд-во «Недра», 1969.
- Бондаренко Г. В., Шмулович К. И. Синтез и свойства минералов группы карбонато-силикатов. — В кн. «Труды VIII Совещания по экспериментальной и технической минералогии и петрографии». Изд-во «Наука», 1971.
- Делицин И. С. Опыт получения биметасоматической оторочки на контакте кварца с доломитом. — В кн. «Труды VI Совещания по экспериментальной и технической минералогии и петрографии». Изд-во АН СССР, 1962.
- Дир У. А., Хауи Р. А., Зусман Дж. Породообразующие минералы. Т. II. Изд-во «Мир», 1965.
- Жариков В. А. Геология и метасоматические явления скарново-полиметаллических месторождений Западного Карамазара. — Труды ИГЕМ АН СССР, 1959, вып. 14.
- Жариков В. А. Скарновые месторождения. — В кн. «Генезис эндогенных рудных месторождений». Изд-во «Недра», 1968.
- Жариков В. А., Омеляненко Б. И. Некоторые проблемы изучения изменений вмещающих пород в связи с металлогенетическими исследованиями. — В кн. «Изучение закономерностей размещения минерализации при металлогенетических исследованиях рудных районов». Изд-во «Недра», 1965.
- Жариков В. А., Шмулович К. И. Высокотемпературные минеральные равновесия в системе $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{CO}_2$. — Геохимия, 1969, № 9.
- Жариков В. А., Зарайский Г. П., Стояновская Ф. М. Экспериментальное моделирование биметасоматической скарновой зональности. — В кн. «Международный геохимический конгресс. Тезисы докладов». Т. II. М., 1971.
- Зарайский Г. П., Жариков В. А., Стояновская Ф. М. Экспериментальное исследование биметасоматического взаимодействия кальций-магнезиальных и силикатных пород. — В кн. «Метасоматизм и рудообразование. Тезисы докл. к конференций». Л., 1972.
- Калинина Н. Е. Разработка систематического хода анализа силикатов на основе ионообменной хроматографии из микронавесок. Автореф. канд. дисс. Л., 1971.
- Коржинский Д. С. Образование контактовых месторождений. — Изв. АН СССР, серия геол., 1945, № 3.
- Коржинский Д. С. Биметасоматические флюопитовые и лазуритовые месторождения архея Прибайкалья. — Труды ИГН АН СССР, 1947, вып. 29.
- Коржинский Д. С. Петрология Турьинских скарновых месторождений меди. — Труды ИГН АН СССР, 1948, вып. 68.
- Коржинский Д. С. Вывод уравнения простой диффузионной метасоматической зональности. — Докл. АН СССР, 1952, 84, № 4.
- Коржинский Д. С. Теория метасоматической зональности. Изд-во «Наука», 1969.
- Лазарев А. Н. Колебательные спектры и строение силикатов. Изд-во «Наука», 1968.
- Лесняк В. Ф. Опыт минералотермических исследований Тырны-Аузского скарнового рудного комплекса на Северном Кавказе. — Труды ВНИИП, 1957, 1, вып. 2.
- Лесняк В. Ф. О некоторых особенностях формирования скарнорудных комплексов. — Мин. сб. Львовск. геол. об-ва, 1961, № 15.
- Летников Ф. А., Медведев В. Я., Новиков В. Н., Головкин Г. А., Ущановская З. Ф. Экспериментальное исследование взаимодействия гранитного расплава с кальцитом. — Изв. АН СССР, серия геол., 1972, № 4.
- Набоко С. И. Две генетические группы вулканических вод и их минерало- и рудообразующее значение. — В кн. «Современные минералообразующие растворы». Петропавловск-Камчатский, 1970.
- Овчинников Л. Н., Максенов В. Г. Экспериментальное изучение контактовых процессов. — В кн. «Экспериментальные ис-

- следования в области глубинных процессов». Изд-во АН СССР, 1962.
- Островский И. А.* Исследования по минералообразованию в некоторых силикатных расплавах под давлением водяного пара и водорода. — Труды ИГЕМ АН СССР, 1956, вып. 1.
- Плюснина И. И.* Инфракрасные спектры силикатов. Изд-во МГУ, 1967.
- Реддер Э.* Флюидные включения как реликты рудообразующих флюидов. — В кн. «Геохимия гидротермальных рудных месторождений». Изд-во «Мир», 1970.
- Сыромятников Ф. В., Воробьев И. М.* Опыт экспериментального моделирования процесса образования известковых скарнов. — Докл. АН СССР, 1969, 184, № 3.
- Хеллнер Э., Хинриксен Т., Зейферт Ф.* Исследование смешанных кристаллов минералов метаморфических пород. — В кн. «Природа метаморфизма». Изд-во «Мир», 1967.
- Хитаров Н. И., Лебедев Е. Б., Лебедева Р. В.* Экспериментальные данные по характеристике образования скарнов, содержащих волластонит. — В кн. «Экспериментальные исследования в области глубинных процессов». Изд-во АН СССР, 1962.
- Шарапов В. Н., Голубев В. С., Калинин Д. В.* К вопросу о динамике формирования биметасоматических известковых скарнов. — Докл. АН СССР, 1970, 191, № 4.
- Эллис А. Дж.* Химия некоторых исследованных гидротермальных систем. — В кн. «Геохимия гидротермальных рудных месторождений». Изд-во «Мир», 1970.
- Agrell S. O.* Polithermal metamorphism of limestones at Kilhoan, Ardnamurchan. — Miner. Mag., 1965, 34, № 1.
- Greenwood H. J.* The synthesis and stability of anthophyllite. — J. Petrol., 1963, 4, № 3.
- Greenwood H. J.* Wollastonite stability in H_2O-CO_2 mixtures and occurrence in contact aureole near Saimo, British Columbia, Canada. — Amer. Miner., 1967, 52, № 11/12.
- Harker R. J., Tuttle O. F.* Studies in the System $CaO-MgO-CO_2$, Pt. 1. — Amer. J. Sci., 1955, 253, № 4.
- Johannes W.* An experimental investigation of the system $MgO-SiO_2-H_2O-CO_2$. — Amer. J. Sci., 1969, 267, № 9.
- Metz P., Trommsdorff V.* On phase equilibria in metamorphosed silicious dolomites. — Contr. Miner. Petrol., 1968, 18, № 4.
- Peacock M. A.* On pectolite. — Zeit. Krist., 1935, 90.
- Roy D. M.* Studies in the system $CaO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$. IV. Phase equilibria in the high-lime portion of the system $CaO-SiO_2-H_2O$. — Amer. Miner., 1958, 43, № 11/12.
- Thilo E., Funk H.* Über einige chemische Eigenschaften des Pektoliths, $Ca_2Na(HSi_3O_9)$, und seine Synthese. — Zeit. anorg. Chem., 1950, 262.
- Vidale R. J.* Metasomatism in a chemical gradient and the formation of calc-silicate bands. — Amer. J. Sci., 1969, 267, № 8.
- Vidale R. J., Orville P. M.* Calc-silicate bands and metasomatic transport in a chemical gradient. — Trans. Amer. Geoph. Union, 1967, 48, № 1.
- Walter L. S.* Experimental studies on Bowen's decarbonation series. I. $P-T$ univariant equilibria of the "monticellite" and "acermanite" reactions. — Amer. J. Sci., 1963, 261.
- Weber J. N., Roy R.* Complex stable metastable solid reactions illustrated with $Mg(OH)_2=MgO$ reaction. — Amer. J. Sci., 1965, 263, № 8.
- Winkler H., Johannes W.* Experimentelle Metasomatose an einem Granitcontact. — Naturwissenschaften, 1963, 24.
- Wyllie P. J., Tuttle O. F.* The system $CaO-CO_2-H_2O$ and the origin of carbonates. — J. Petrol., 1960, 1, № 1.

В. Н. ЗЫРЯНОВ, П. И. ДОРОГОКУПЕЦ

РАВНОВЕСИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НЕФЕЛИНА И ЩЕЛОЧНОГО ПОЛЕВОГО ШПАТА ПРИ $T=800-1000^{\circ}\text{C}$ В РАСПЛАВАХ ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧЕЙ

Исследование распределения компонентов между сосуществующими фазами широко используется для оценки температур их равновесий в природе. Экспериментальные данные, полученные по распределению щелочей между сосуществующими щелочными полевыми шпатами и водными растворами солей натрия и калия (Orville, 1963; Iiyama, 1966) и между нефелинами и аналогичными растворами (Debron, 1965) в интервале температур $500-700^{\circ}\text{C}$ при давлении 1000 атм , явились основой для построения диаграмм фазового соответствия нефелин — щелочной полевой шпат (Перчук, 1965; Перчук, Андрианова, 1968). Наиболее высокая температура, при которой экспериментально изучалось распределение щелочей между щелочным полевым шпатом и водносолевым раствором, была 800°C при $P = 1000\text{ атм}$ (Iiyama, 1966). В этих условиях для составов $Or_{18}-Or_{51}$ наблюдались явления плавления. По-видимому, в природных высокотемпературных парагенезисах, встречающихся в эффузивных аналогах нефелиновых сиенитов, имеют место более низкие давления флюида, а в условиях высоких давлений, характерных для нефелиновых гнейсов, парциальное давление воды значительно ниже общего давления. Поэтому данные по распределению щелочей между нефелином и щелочным полевым шпатом, экстраполированные в область температур $800-1000^{\circ}\text{C}$ при давлении флюида 1000 атм , вряд ли могут быть использованы при оценке температур природных парагенезисов.

В рассматриваемой системе область солидуса ограничена существованием эвтектики нефелин — альбит при $T = 1068^{\circ}\text{C}$ в сухой системе (Greig, Barth, 1938) или при $T = 835 \pm 5^{\circ}\text{C}$ при давлении воды 1000 атм (Edgar, 1964). Плавление природных нефелиновых сиенитов, детально изученное Мильхолленом (Millhollen, 1971), начинается при 740°C в чистой воде и при 855°C в случае равных содержаний воды и углекислоты во флюиде и общем давлении 1000 атм . Снижение общего давления вызывает резкое возрастание температуры плавления, превышающей 1000°C при общем давлении $100-150\text{ атм}$ и мольной доле воды во флюиде, изменяющейся в пределах $0,5-1$.

Изучение газово-жидких включений в нефелине (Базарова, 1969) показывает наличие в них незначительного количества углекислоты, влияние которой на температуру плавления, по-видимому, компенсируется присутствием хлора и фтора. Значения температур гомогенизации первичных газово-жидких включений в нефелине из нефелин-полевошпатовых парагенезисов интрузивных пород, определенные Т. Ю. Базаровой (1969), хорошо согласуются с экспериментальными данными Мильхоллена (Millhollen, 1971) по плавлению нефелинового сиенита, когда мольная доля воды во флюиде приближается к единице.

Приведенные данные определяют выбор условий, в первую очередь давления, при котором целесообразно экспериментальное изучение распределения компонентов в системе нефелин — щелочной полевой шпат в области субсолидуса.

Эксперименты в гидротермальных условиях при температуре $900-1000^{\circ}\text{C}$ связаны со значительными техническими трудностями, главным

образом с прочностными характеристиками сплавов, из которых изготовлены реакторы. Максимальное давление воды, равное общему давлению, при температуре 1000°С не вызывающее плавления в системе нефелин — щелочной полевой шпат, равно 100—150 атм. В природных процессах вода каталитически воздействует на реакции минералообразования и влияет через механизм инконгруэнтного растворения на явления упорядоченности в минералах, особенно ярко выраженные у щелчных полевых шпатов.

Исследование распределения компонентов в обменных реакциях при отсутствии воды позволяет оценить влияние температуры на распределение с учетом структурного состояния сосуществующих фаз, поскольку в равновесии с расплавами безводных солей при $T = 800\text{—}1000^\circ\text{C}$ могут находиться как метастабильные низкотемпературные упорядоченные, так и стабильные неупорядоченные высокотемпературные формы минералов.

Экспериментально изучено распределение калия и натрия между нефелином и щелочным полевым шпатом в условиях равновесия с безводными расплавами хлоридов щелочей при $T = 800\text{—}1000^\circ\text{C}$. Использование расплавленных солей значительно упрощает технику эксперимента. Обменные реакции в расплавах не сопровождаются изменениями кремний-алюминиевой упорядоченности в минералах, но протекают заметно медленнее по сравнению с реакциями в растворах. Это определило выбор температурных условий проведения экспериментов. Достижение равновесия между минералами и расплавом при температуре ниже 800°С практически неосуществимо. В наших экспериментах расплавы солей впервые использованы для изучения распределения между сосуществующими фазами. Известны случаи применения расплавов для получения серии низкий альбит — микроклин методом ионного обмена (Orville, 1967), а также для изучения пределов сольвуса этой же серии минералов (Bachinski, Müller, 1971). Главной причиной сравнительно ограниченного использования расплавов солей при изучении ионообменных равновесий является трудность отмывки минералов после опыта вследствие проникновения расплава в микротрещины. Только надежные физические методы определения составов сосуществующих фаз позволяют использовать расплавленные соли при изучении минеральных равновесий.

В качестве исходных материалов использовали природные минералы — альбит со степенью упорядоченности $\Delta 2\theta_{131-1\bar{3}1} = 1,12^\circ$ и нефелин с параметрами ячейки: $a = 9,996$, $c = 8,388$. Состав этих минералов следующий:

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Σ
Альбит	69,05	19,06	11,61	0,18	99,80
Нефелин	44,33	33,20	15,89	6,46	99,88

Из этих же минералов готовили высокотемпературные формы альбита и нефелина. Попытка разупорядочить альбит в гидротермальных условиях при $T = 800^\circ\text{C}$ и $P_{\text{H}_2\text{O}} = 500\text{ атм}$ не дала желаемых результатов. Величина $\Delta 2\theta_{131-1\bar{3}1} = 1,12^\circ$ после выдержки в течение 78 час оказалась равной 1,19°, т. е. практически не изменилась. Высокий альбит получен путем гидротермальной раскristаллизации стекла, переплавленного при $T = 1800^\circ\text{C}$. В течение 72 час при $T = 800^\circ\text{C}$ и $P_{\text{H}_2\text{O}} = 500\text{ атм}$ все стекло превратилось в высокий альбит с $\Delta 2\theta_{131-1\bar{3}1} = 1,90^\circ$. Параметры элементарной ячейки природного нефелина в результате сухого отжига в течение 48 час при $T = 1200^\circ\text{C}$ изменились до $a = 9,980$, $c = 8,367$, последующая гидротермальная обработка при $T = 800^\circ\text{C}$ и $P_{\text{H}_2\text{O}} = 500\text{ атм}$ в течение 48 час способствовала дальнейшему изменению параметров до $a = 9,976$, $c = 9,368$. Последние значения параметра a соответствуют данным Донней и др. (Donney et al., 1959), приводимым для высокотемпературного нефелина, а параметр c при этой обработке, напротив, обнаружил тенденцию к уменьшению, характерную для низкотемпературных форм

нефелина. Низкотемпературные (природные) и высокотемпературные минералы использовали в двух сериях опытов, проводимых по следующей методике. Навеску альбита, измельченного до 1—10 мк (50 мг), помещали на дно внешней кварцевой ампулы (высота 60 мм, диаметр 12 мм), затем в нее опускали открытый кварцевый тигель (высота 7 мм, диаметр 5 мм) с равным по весу количеством нефелина, после чего внешнюю ампулу заполняли смесью солей (10 г), изменяющейся по составу от NaCl до KCl. Подготовленные таким образом ампулы помещали в печь и выдерживали при $T = 500^\circ \text{C}$ в течение 10—12 час для полного удаления воды, а затем запаивали. Эксперименты проводили в силитовых печах марки КО-14 с автоматическим регулированием температуры по схеме «включено — выключено». Для уменьшения колебаний температуры ампулы помещали в большой алуновыи тигель с окисью алюминия, а оставшееся пространство печи заполняли огнеупорным кирпичом. Температуру измеряли прибором ПП-63 с платино-платинородиевыми термометрами. Точность регулирования температуры составляла $\pm 10^\circ \text{C}$. Продолжительность экспериментов определялась сериями кинетических опытов. После окончания эксперимента ампулы закачивали в проточной воде.

Содержание щелочей в расплавах солей определяли методом пламенной фотометрии, а калия и натрия в щелочном полевои шпате и нефелине — дифрактометрически с введением внутреннего стандарта. Съемку проводили на приборе ДРОН-1 при медном излучении с никелевым фильтром со скоростью сканирования $1/4$ град/мин.

Составы упорядоченных щелочных полевых шпатов определяли по кривой Орвила (Orville, 1967), а неупорядоченных — по нашей кривой (Зырянов, 1973), приведенным на рис. 1. Соответствующую кривую для определения состава выбирали на основании предварительной оценки степени упорядоченности крайних членов серии твердого раствора щелочного полевои шпата.

Определение составов твердого раствора нефелина неоднократно обсуждалось в литературе (Smith, Sahama, 1954; Smith, Tuttle, 1957; Donnay et al., 1959; Hamilton, Mackenzie, 1960). Приводимые этими авторами диаграммы состав — свойства несколько различаются, но это не может быть объяснено влиянием кремний-алюминиевой упорядоченности на состав по аналогии со щелочными полевыми шпатами. По данным Доннея, Шейрера и Доннея (Donnay et al., 1959), параметры элементарной ячейки высокотемпературного ($a = 9,971$, $c = 8,362$) и низкотемпературного ($a = 9,986$, $c = 8,330$) нефелина отличаются довольно незначительно. Несравненно больше на параметры элементарной ячейки влияет замещение натрия калием. Возможно, на основании этого Сахамы (Sahama, 1962) сделал вывод о существенном различии высоко- и низкотемпературных нефелинов, поскольку

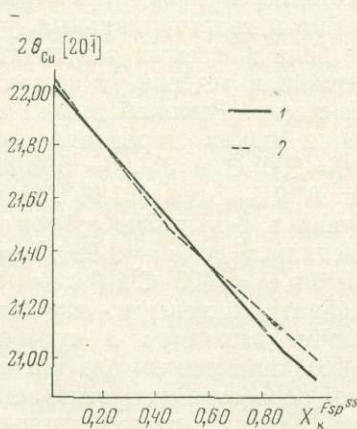


Рис. 1. Зависимость угла $2\theta_{Cu}$ ($\bar{2}01$) от состава щелочного полевои шпата

- 1 — для неупорядоченных кристаллов (Зырянов, 1973);
2 — для упорядоченных кристаллов (Orville, 1967)

Рис. 2. Зависимость угла $2\theta_{\text{Cu}}$ ($21\bar{3}0$) и $2\theta_{\text{Cu}}$ ($20\bar{2}2$) от состава твердого раствора нефелина

- 1 — данные Гамильтона и Маккензи (Hamilton, Mackenzie, 1960);
- 2 — данные Смита и Сахама (Smith, Sahara, 1954);
- 3 — составы природных нефелинов по И. В. Буссен и др. (1971) и В. А. Кононовой и др. (1965)

ку сравнивались разные по составу нефелины. Влияние температуры на Si — Al-упорядоченность можно оценить из сопоставления нефелинов близкого состава.

В двух образцах нефелина одинакового состава ($X_{\text{K}}^{\text{SS}} = 0,15$), полученных в результате обменных реакций с расплавом солей при $T = 800$ и 1000°C , параметры элементарной ячейки оказались равны соответственно: $a = 9,998$, $c = 8,383$ и $a = 9,990$, $c = 8,379$. Приведенные цифры подтверждают выводы Долласа и Пекора (Dollase, Peacor, 1971) о крайне незначительных различиях в структуре природных высоко- и низкотемпературных нефелинов.

Однако существуют заметные различия между структурами природных и синтетических нефелинов, вызванные влиянием избыточного кремнезема, всегда присутствующего в природных нефелинах. В результате ионного обмена щелочами с расплавом структура природного нефелина не изменяется. Определить составы таких нефелинов рентгеновским методом можно по кривой Гамильтона и Маккензи (Hamilton, Mackenzie, 1960), однако она позволяет установить содержание щелочей только до состава $X_{\text{K}}^{\text{SS}} = 0,33$. Экстраполяция ее в более калиевую область не дает удовлетворительной сходимости результатов, полученных химическими и дифрактометрическими методами. Для определения составов твердых растворов природных нефелинов и нефелинов, полученных в результате ионного обмена с расплавами солей, мы использовали экспериментальные данные Гамильтона и Маккензи (Hamilton, Mackenzie, 1960) и данные по природным нефелинам из работ В. А. Кононовой и Н. И. Органовой, Е. И. Ломейко (1965), И. В. Буссен, А. С. Сахарова, Е. И. Успенской (1971), Смита и Сахама

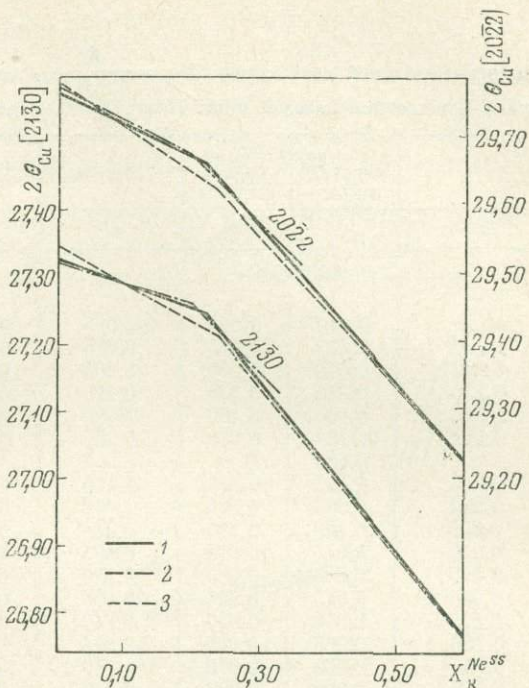


Рис. 3. Распределение К и Na между щелочными шпатами и расплавом при 800°C

- 1 — для неупорядоченных фаз;
- 2 — для упорядоченных фаз

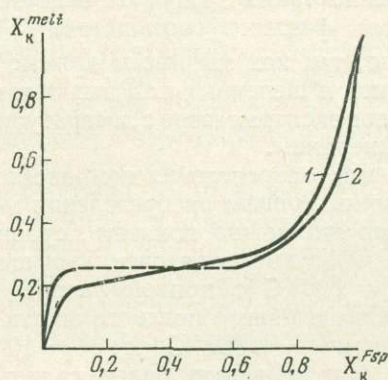


Таблица 1

Значение мольной доли калия ($X_K = \frac{K}{K+Na}$) в сосуществующих фазах системы нефелин (Ne) — щелочной полевой шпат (F_{sp}^I , F_{sp}^{II}) — расплав (K, Na) Cl^m при $T=800-1000^\circ C$.

Ne^{ss}	F_{sp}^I (неупорядоченный)	F_{sp}^{II} (неупорядоченный)	(K, Na) Cl^m	Ne^{ss}	F_{sp}^I (неупорядоченный)	F_{sp}^{II} (неупорядоченный)	(K, Na) Cl^m
1	2	3	4	1	2	3	4
800° C				1000° C			
0,120	0,010	0,045	0,095	0,100	0,025	0,075	0,100
0,190	0,023	0,055	0,175	0,135	0,045	0,125	0,150
0,200	0,040	0,200	0,205	0,170	0,060	0,225	0,215
0,210	0,045	0,320	0,225	0,180	0,120	0,275	0,230
0,215	0,050	0,400	0,235	0,186	0,175	0,430	0,260
0,222	0,110— 0,600	0,600	0,255	0,210	0,550	0,550	0,315
0,250	0,825	0,825	0,400	0,220	0,700	0,685	0,345
0,250	0,860	0,860	0,440	0,255	0,770	0,760	0,400
0,255	0,890	0,890	0,485	0,350	0,870	0,860	0,525
0,270	0,915	0,915	0,525	0,485	0,895	0,895	0,585
0,315	0,935	0,935	0,570	0,575	0,900	0,900	0,600
0,345	0,945	0,945	0,600	0,600	0,900	0,900	0,610
0,575	0,950	0,950	0,645	0,675	0,905	0,905	0,620
0,750	0,965	0,965	0,675	0,750	0,915	0,915	0,650
0,855	0,970	0,970	0,715	0,825	0,935	0,935	0,750
0,955	0,980	0,980	0,835	0,855	0,945	0,945	0,750

(Smith, Sahama, 1954). По использованным данным химических составов нефелинов и соответствующим величинам отражений ($21\bar{3}0$ и $20\bar{2}2$) методом наименьших квадратов был построен график, позволяющий определять широкий диапазон составов твердых растворов нефелина (рис. 2). Этот график почти не отличается от графика Гамильтона и Маккензи, но очень сильно не совпадает с кривой Смита и Сахама в области натровых составов. Расхождения достигают 4 мол. % в обе стороны и не могут быть учтены уравнениями регрессии, предлагаемыми этими авторами для определения составов природных нефелинов. В калиевой области отмеченные различия кривых постепенно уменьшаются параллельно с исчезновением избыточного кремнезема в формуле нефелина. Определение составов синтетических нефелинов лучше проводить по кривой Смита и Сахама (Smith, Sahama, 1954), а природных — по построенной нами кривой.

Результаты экспериментов в расплавах солей приведены в табл. 1. По ним построены графики (рис. 4—6, 9) в координатах мольная доля калия в расплаве (X_K^m) — мольная доля калия в минерале ($X_K^{F_{sp}}$, X_K^{Ne}). Построение таких диаграмм является промежуточным этапом при выводе диаграмм фазового соответствия в координатах ($X_K^{F_{sp}} - X_K^{Ne}$) и необязательно, так как мы имеем прямые данные по составам сосуществующих нефелинов и щелочных полевых шпатов; но они удобны для сравнения результатов экспериментов с литературными и расчетными данными по отдельным минералам.

Кривые распределения компонентов между расплавом соли и минералом аналогичны кривым распределения между раствором и минералом. Наиболее наглядно это можно показать, сравнивая кривые распределения калия и натрия между неупорядоченными щелочным полевым шпатом и расплавом при $T = 800^\circ C$ с кривой распределения, полученной Ииямой (Iiyama, 1966) для щелочного полевого шпата и 1 M водного раствора хлоридов щелочей при $T = 800^\circ C$ и $P = 1000$ атм. Давление флюида способствует формированию более калиевых конечных членов серии твердого

раствора щелочного полевого шпата и более натровых промежуточных. Возможной причиной этого является различная степень упорядоченности щелочных полевых шпатов, снижающаяся в условиях равновесия с водно-солевым раствором. Из экспериментальных данных известно, что калиевые полевые шпаты по сравнению с натровыми значительно легче разупорядочиваются в гидротермальных условиях. Это позволяет объяснить наиболее резкие различия кривых распределения в калиевой области и почти полное их совпадение в натровой.

Кривая распределения калия и натрия между упорядоченными щелочными полевыми шпатами и расплавом при $T = 800^\circ\text{C}$ существенно отличается от кривой для неупорядоченных щелочных полевых шпатов (рис. 3).

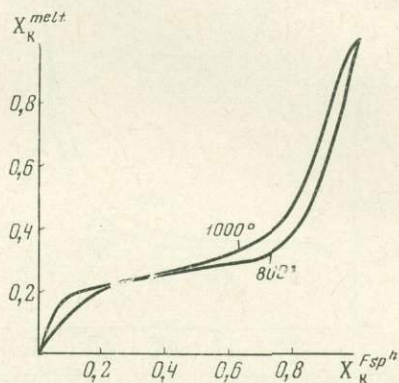
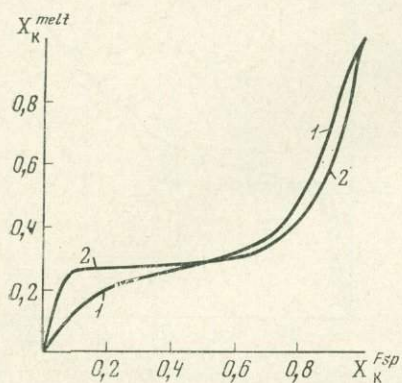


Рис. 4. Распределение К и Na между щелочными шпатами и расплавом при 1000°C

1 — для неупорядоченных фаз;
2 — для упорядоченных фаз

Рис. 5. Распределение К и Na между неупорядоченными щелочными шпатами и расплавом при 800 и 1000°C

В натровой области до состава Or_{55} , при котором происходит слияние кривых, упорядоченные щелочные полевые шпаты находятся в равновесии с более калиевым расплавом солей. Максимальное различие составов расплавов, сосуществующих с полевым шпатом Or_5 , достигает 12 мол. %.

Совпадение кривых распределения для составов щелочных полевых шпатов, более калиевых, чем Or_{65} , указывает на отсутствие зависимости распределения щелочей от структурного состояния в калиевой области при реакциях с расплавами. Наиболее характерным отличием изотермы 800°C для упорядоченных фаз является наличие области распада с пределами несместимости фаз $Or_{11}-Or_{60}$. Эти значения хорошо согласуются с данными Бачинского и Мюллера (Bachinski, Müller, 1971), построивших по данным экспериментов в аналогичных условиях кривую сольвуса для упорядоченных щелочных полевых шпатов.

При $T = 1000^\circ\text{C}$ (рис. 4) характер распределения калия и натрия между упорядоченными и неупорядоченными щелочными полевыми шпатами и расплавом солей аналогичен отмеченному выше при $T = 800^\circ\text{C}$. Здесь наблюдаются еще большее различие изотерм для упорядоченных и неупорядоченных фаз в области натровых составов и отсутствие области распада на изотерме для упорядоченных щелочных полевых шпатов, исчезающей, по данным Бачинского и Мюллера (Bachinski, Müller, 1971), при $T = 875^\circ\text{C}$.

Сравнение изотерм распределения компонентов между упорядоченными и неупорядоченными фазами и солевым расплавом свидетельствует о большем отклонении от идеального распределения компонентов в твердых растворах упорядоченных фаз. Ионный обмен щелочами с расплавом быстрее осуществляется у упорядоченных щелочных полевых шпатов. При

$T = 1000^{\circ}\text{C}$ время достижения равновесия между расплавом и упорядоченными фазами составляло 144 час, а неупорядоченные щелочные полевые шпаты достигли равновесия только через 600 час (рис. 5, 6).

Значительные различия изотерм распределения в зависимости от структурного состояния щелочных полевых шпатов позволяют использовать их для вывода геотермометра. Отложив на одной оси составы упорядоченных, а на другой — неупорядоченных щелочных полевых шпатов, сосуществующих с одними и теми же составами расплава солей, получим изотермы распределения щелочей между рядами ортоклаз — высокий альбит, микроклин — низкий альбит при $T = 800$ и 1000°C (рис. 7).

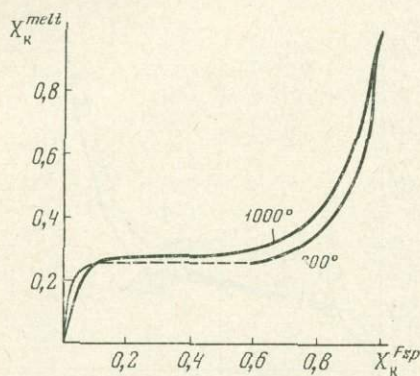


Рис. 6. Распределение К и Na между упорядоченными щелочными шпатами и расплавом при 800 и 1000°C

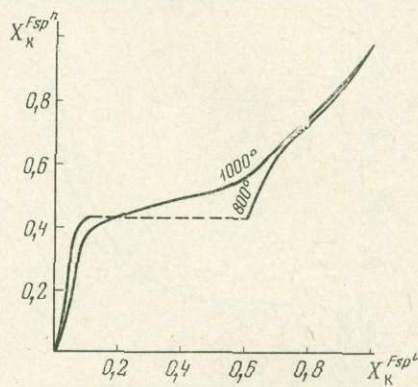


Рис. 7. Распределение К и Na между упорядоченными (Fsp^l) и неупорядоченными (Fsp^h) щелочными полевыми шпатами

Равновесие между щелочным полевым шпатом и солевым расплавом может быть изображено в виде обменной реакции соответственно для упорядоченных $Ab^l + KCl^m = Mi + NaCl^m + \Delta F_{ord}^0 + \Delta F_{ord}^E$ и неупорядоченных $Ab^h + KCl^m = San + NaCl^m + \Delta F_{dord}^0 + \Delta F_{dord}^E$, где Ab^l — низкий альбит, Ab^h — высокий альбит, Mi — микроклин, San — санидин, KCl^m , $NaCl^m$ — расплавы солей, ΔF_{ord}^0 , ΔF_{dord}^0 — изменение свободных энергий Гиббса для реакций с упорядоченными и неупорядоченными фазами, ΔF_{ord}^E , ΔF_{dord}^E — изменение избыточных парциальных молярных свободных энергий реагирующих веществ в случае упорядоченных и неупорядоченных фаз.

Значения свободных энергий реагирующих веществ, заимствованные из справочника Роби и Вальдбаума (Robie, Waldbaum, 1968), интерполированы до температуры 800 и 1000°C и приведены в табл. 2.

Таблица 2

Значения свободных энергий реагирующих веществ при 800 и 1000°C

Соединение	ΔF^0 , ккал	
	1073°K	1273°K
Расплав ($NaCl^m$)	-74,710	-70,038
Расплав (KCl^m)	-79,645	-73,081
Низкий альбит (Ab^l)	-743,713	-707,077
Высокий альбит (Ab^h)	-747,520	-711,059
Микроклин (Mi)	-752,280	-713,137
Санидин (San)	-755,203	-716,930

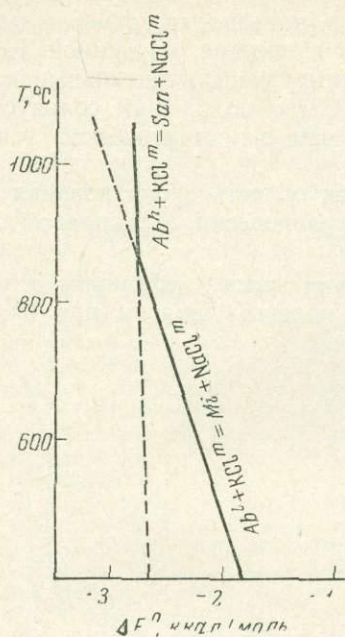
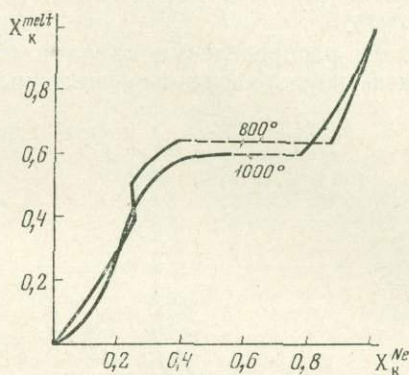


Рис. 8. Температурная зависимость свободной энергии Гиббса реакции упорядоченных и неупорядоченных щелочных полевых шпатов с расплавом хлоридов щелочей

Рис. 9. Распределение К и Na между нефелином и расплавом



Вычисленные значения изобарно-изотермических потенциалов обменных реакций при 800 и 1000° С: $\Delta F_{ord}^{800} = -2,632$, $\Delta F_{dord}^{800} = -2,748$, $\Delta F_{ord}^{1000} = -3,017$, $\Delta F_{dord}^{1000} = -2,828$ ккал/моль. По этим значениям построена диаграмма зависимости изменения свободной энергии реакции от температуры (рис. 8). Пересечение линий, отвечающих упорядоченным и неупорядоченным щелочным полевым шпатам при $T = 875^\circ \text{C}$, может интерпретироваться как температура фазового перехода между высокими и низкими щелочными полевыми шпатами. Пунктирные продолжения этих линий в таком случае соответствуют метастабильному существованию санидина и высокого альбита в области устойчивости микроклина и низкого альбита и наоборот.

Выразим уравнение приведенных выше обменных реакций через коэффициент распределения:

$$RT \ln K_D = RT \ln \frac{X_{Mi}^{Fsp} \cdot X_{NaCl}^m}{X_{Abh}^{Fsp} \cdot X_{KCl}^m} = \Delta F_{ord}^0 + \Delta F_{ord}^E,$$

$$RT \ln K_D = RT \ln \frac{X_{San}^{Fsp} \cdot X_{NaCl}^m}{X_{Abh}^{Fsp} \cdot X_{KCl}^m} = \Delta F_{dord}^0 + \Delta F_{dord}^E.$$

Вычитая из значения $RT \ln K_D$ соответствующие температуре и структурному состоянию значения ΔF^0 , получим значения избыточных парциальных молярных свободных энергий (ΔF^E), разница между которыми для реакций с упорядоченными и неупорядоченными щелочными полевыми шпатами будет отвечать энергии упорядочения. Последняя обуславливает положение изотерм распределения, приведенных на рис. 3—4. Случаи нахождения в породах одновременно ортоклаза и микроклина нередки. При наличии качественного рентгеновского определения составов щелочных полевых шпатов приведенные изотермы, после экстраполяции в область более низких температур, могут быть использованы для оценки температуры равновесия разноструктурных щелочных полевых шпатов.

Изотермы распределения щелочей между соевым расплавом и нефелином совпали для природных и термически обработанных нефелинов при $T = 800$ и 1000°C (рис. 9).

Характерной особенностью изотерм распределения является отсутствие на них областей несмесимости нефелина и кальсилита, отмечаемых при этих температурах для синтетических фаз в системе, изученной Таттлом и Смитом (Tuttle, Smith, 1958). Полученные экспериментальные данные подтверждают вывод Сахамы (Sahama, 1962) о положении сольвуса для природных минералов на 200°C ниже, чем в синтетической системе $\text{NaAlSiO}_4\text{—KAlSiO}_4$.

При $T = 800^{\circ}\text{C}$ на изотерме отмечается область существования нефелина «постоянного состава» ($\text{Ne}_{7,5}\text{Ks}_{2,5}$) в равновесии с расплавом $X_{\text{K}}^m = 0,38\text{—}0,45$.

Изотермы распределения калия и натрия между нефелином и упорядоченным и неупорядоченным щелочным полевым шпатом при $T = 800$

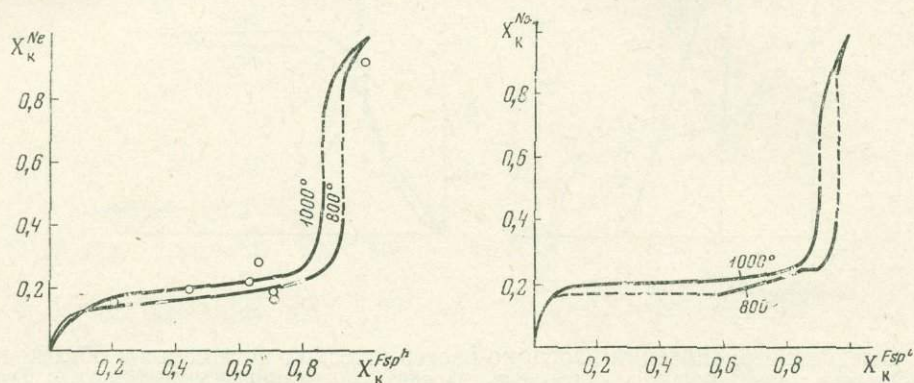


Рис. 10. Диаграмма фазового соответствия для неупорядоченных серий минералов

Рис. 11. Диаграмма фазового соответствия для упорядоченных серий минералов

и 1000°C приведены на рис. 10 и 11. Различие этих двух диаграмм фазового соответствия зависит, как было показано выше, только от структурного состояния щелочных полевых шпатов. Поэтому критерием выбора диаграммы при оценке температуры природных парагенезисов является непременно определение степени упорядоченности щелочного полевого шпата. Разница температур при составе Or_{40} в случае парагенезиса нефелина с ортоклазом или микроклином составляет около 200°C и постепенно уменьшается в сторону калиевых составов полевого шпата. Предлагаемые изотермы распределения щелочей между нефелином и щелочным полевым шпатом вряд ли могут претендовать на роль геотермометра. Обменные равновесия в природных объектах осуществляются в условиях давления флюида, существенно изменяющего положение кривых распределения. Полученные данные свидетельствуют о необходимости проведения гидротермальных экспериментов по распределению компонентов между равновесными фазами. Значения энергии упорядоченности, полученные при сравнении изотерм распределения различных структурных форм щелочного полевого шпата, могут быть использованы при оценке условий равновесия природных минералов по данным гидротермальных экспериментов с неупорядоченными формами.

Отсутствие области распада в системе нефелин — кальсилит, установленное в проведенных экспериментах с природными минералами при $T = 800$ и 1000°C , должно учитываться при построении диаграмм фазового соответствия на основании данных по синтетическим минералам.

Определенный петрологический интерес представляет доказанное экспериментально обогащение калием неупорядоченной формы щелочного полевого шпата, находящейся в равновесии с упорядоченной (см. рис. 7).

Разработка геотермометра, основанного на этом эффекте, позволит оценить температуру микроклин-ортоклазового перехода, часто наблюдаемого в природе.

Литература

- Базарова Т. Ю. Термодинамические условия формирования некоторых нефелинсодержащих пород. Изд-во «Наука», 1969.
- Буссен И. В., Сахаров А. С., Успенская Е. И. Породообразующий нефелин Ловозерского массива. — В кн. «Геохимия, петрология и минералогия щелочных пород». Изд-во «Наука», 1971.
- Зырянов В. Н. Рентгеновское определение составов щелочных полевых шпатов. — Записки Всес. мин. об-ва, 1973, в печати.
- Коновина В. А., Органова Н. И., Ломейко Е. И. О составе и температуре кристаллизации нефелина из пород ийолитово-мельтейгитовой серии. — Изв. АН СССР, серия геол., 1965, № 7.
- Перчук Л. Л. Фазовое соответствие в системе нефелин—щелочной полевой шпат—водный раствор. — В кн. «Метасоматизм и другие вопросы физико-химической петрологии». Изд-во «Наука», 1967.
- Перчук Л. Л., Андрианова З. С. Термодинамика равновесия щелочного полевого шпата (K, Na)AlSi₃O₈ с водным раствором (K, Na)Cl при 500—800°С и давлении 2000—1000 бар. — В кн. «Экспериментальные и теоретические исследования минеральных равновесий». Изд-во «Наука», 1968.
- Bachinski Sh. W., Müller G. Experimental determinations of the microcline-low albite solvus. — J. Petrol., 1971, 12, № 2.
- Debron G. Contribution à l'étude des réactions d'échange des ions alcaline et alcalinotereux dans feldspathoïdes. — Bull. Soc. Frans. Min. Crist., 1965, 88, № 1.
- Delbove F. Equilibre d'échange d'ions entre feldspaths alcalins et halogénures sodi-potassiques fondus. Application au calcul des propriétés thermodynamiques de la série des feldspathe alcalins. — Bull. Soc. Frans. Min. Crist., 1971, 94.
- Dollase W. A., Peacor D. R. Si—Al ordering in nephelines. — Contr. Miner. Petrol., 1971, 30, № 2.
- Donnay G., Schairer J. F., Donnay J. D. H. Nepheline solid solutions. — Miner. Mag., 1959, 32, № 245.
- Edgar A. D. Phase equilibrium relations in the system CaMgSi₂O₆—NaAlSiO₄—NaAlSi₃O₈—H₂O at 1000 kg/cm² water vapor pressure. — Amer. Miner., 1964, 49, № 2.
- Greig J. W., Barth T. F. W. The system Na₂O·Al₂O₃·2SiO₂ (nepheline, carnegietite) — Na₂O·Al₂O₃·6SiO₂ (albite). — Amer. J. Sci., 1938, 35, № 5.
- Hamilton D. L., Mackenzie W. S. Nepheline solid solution in the system NaAlSiO₄—KAlSiO₄—SiO₂. — J. Petrol., 1960, № 1.
- Iiyama J. T. Contribution à l'étude des équilibres sub-solidus du système ternaire orthose—albite—anorthite à l'aide des réactions d'échange d'ions Na—K au contact d'une solution hydrothermale. — Bull. Soc. Frans. Min. Crist., 1966, 89, № 4.
- Millhollen G. L. Melting of nepheline syenite with H₂O and H₂O+CO₂ and the effect of dilution of the aqueous phase on the beginning of melting. — Amer. J. Sci., 1971, 270, № 3.
- Orville Ph. M. Alkali ion exchange between vapour and feldspar phase. — Amer. J. Sci., 1963, 261, № 3.
- Orville Ph. M. Unit-cell parameters of the microcline-low albite and the sanidine-high albite solid solution series. — Amer. Miner., 1967, 52, № 1/2.
- Robie A. R., Waldbaum R. D. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298, 15° K (25,0° C) and one atmosphere (1,013 bars) pressure and at higher temperatures. — Geol. Surv. Amer. Bull., 1968, № 1259.
- Sahama Th. G. Order-disorder in natural nepheline solid solutions. — J. Petrol., 1962, 3, № 1.
- Smith J. V., Sahama Th. G. Determinations of the compositions of natural nephelines by an X-ray method. — Miner. Mag., 1954, 30.
- Smith J. V., Tuttle O. F. The nepheline-kalsilite system. I. X-ray data for the crystalline phases. — Amer. J. Sci., 1957, 255.
- Thompson G. A., Waldbaum D. R. Mixing properties of sanidine crystalline solutions. I. Calculations based on two-phase data. — Amer. Miner., 1969, 54.
- Tuttle O. F., Smith J. V. The nepheline-kalsilite system. II. Phase relations. — Amer. J. Sci., 1958, 256.

СТАБИЛЬНОСТЬ ФЕРРОАКСИНИТА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ХИМИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ ВОДЫ И КИСЛОРОДА

Как известно (Барсанов, 1951; Milton et al., 1953; Куршакова, 1967) состав аксинита колеблется от безмарганцовистого ферроаксинита до безжелезистого севергинита, далее до сравнительно слабокальциевого мангансевергинита и соответствует общей формуле $\text{Ca}(\text{Ca}, \text{Fe}, \text{Mn})\text{Al}_2\text{BO}_3\text{Si}_4\text{O}_{12}(\text{OH})$. Ферроаксиниты и близкие к ним по составу аксиниты, имеющие формулу $\text{Ca}_2(\text{Fe}, \text{Mn})\text{Al}_2\text{BO}_3\text{Si}_4(\text{OH})$, с содержанием до 3—4% MnO широко распространены в породах с различным типом минерализации: прожилковым, окolorудным и околоскарновым. Для околоскарнового генетического типа характерна связь с известковыми скарнами, в то время как в магнезиальных скарнах аксинит — более поздний и наложенный минерал (Перцев, 1971). Скарны с железистым аксинитом могут сопровождаться различным оруденением: железорудным, медным, полиметаллическим, оловорудным и др. Наиболее распространенной ассоциацией железистого аксинита в перечисленных типах известково-скарнового оруденения является ассоциация аксинит + эпидот + геденбергит + андрадит. Кварц и кальцит присутствуют почти всегда. К перечисленным минералам могут добавляться магнетит (Тельбесское железорудное месторождение — Клярский, 1953; скарново-железородное месторождение Хакусан — Watanabe, Yagi, 1953), волластонит (месторождение Тресбург — Gädeke, 1938), дадолит (Памир — Отрощенко, 1966; рудопоявление Сент-Готард — Gädeke, 1938), плагиоклаз (месторождения Юлия — Курбатов, 1941, и скарново-медное месторождение Саяк-3 — Кулкашев, 1961), железистая роговая обманка или железистый амфибол (месторождение Хакусан — Watanabe, Yagi, 1953; Девоншир — Chaudhry, Howie, 1969; месторождение Тастау — Кулкашев, 1961; рудопоявление Алайского хребта — Отрощенко, 1966; Гиссарский хребет — Юсупова и др., 1966, и т. д.).

В известковых скарнах, наложенных на магнезиальные, наблюдаются ассоциации вонсенита с кальциевыми известково-скарновыми силикатами, хотя «непосредственных стыков вонсенита с аксинитом встречено не было» (Перцев, 1971, стр. 33). Однако мы включили в расчеты ассоциации аксинита с вонсенитом, учитывая общую повышенную бороносность, а также с металлическим железом, которым определяется граница поля устойчивости ферроаксинита в крайне восстановительных условиях. В природных месторождениях ассоциации с железом неизвестны, получение их возможно в экспериментах при использовании таких восстановительных буферов, как $\text{MnO} - \text{Mn}$, $\text{SiO}_2 - \text{Si}$ и др.

Для выяснения зависимости состояния аксинитсодержащей части системы $\text{Al} - \text{Ca} - \text{Fe}$ от режима двух из вполне подвижных компонентов — H_2O и O_2 был использован метод диаграмм химических потенциалов (Коржинский, 1957). Диаграмма химических потенциалов воды и кислорода (рис. 1) построена на основе экспериментальных данных по давлению кислорода для некоторых минеральных равновесий (Куршакова, 1971) с количественным учетом относительного химического потенциала воды, результаты расчетов которого в зависимости от температуры и давления приведены А. А. Маракушевым (1968). Для определения поля стабиль-

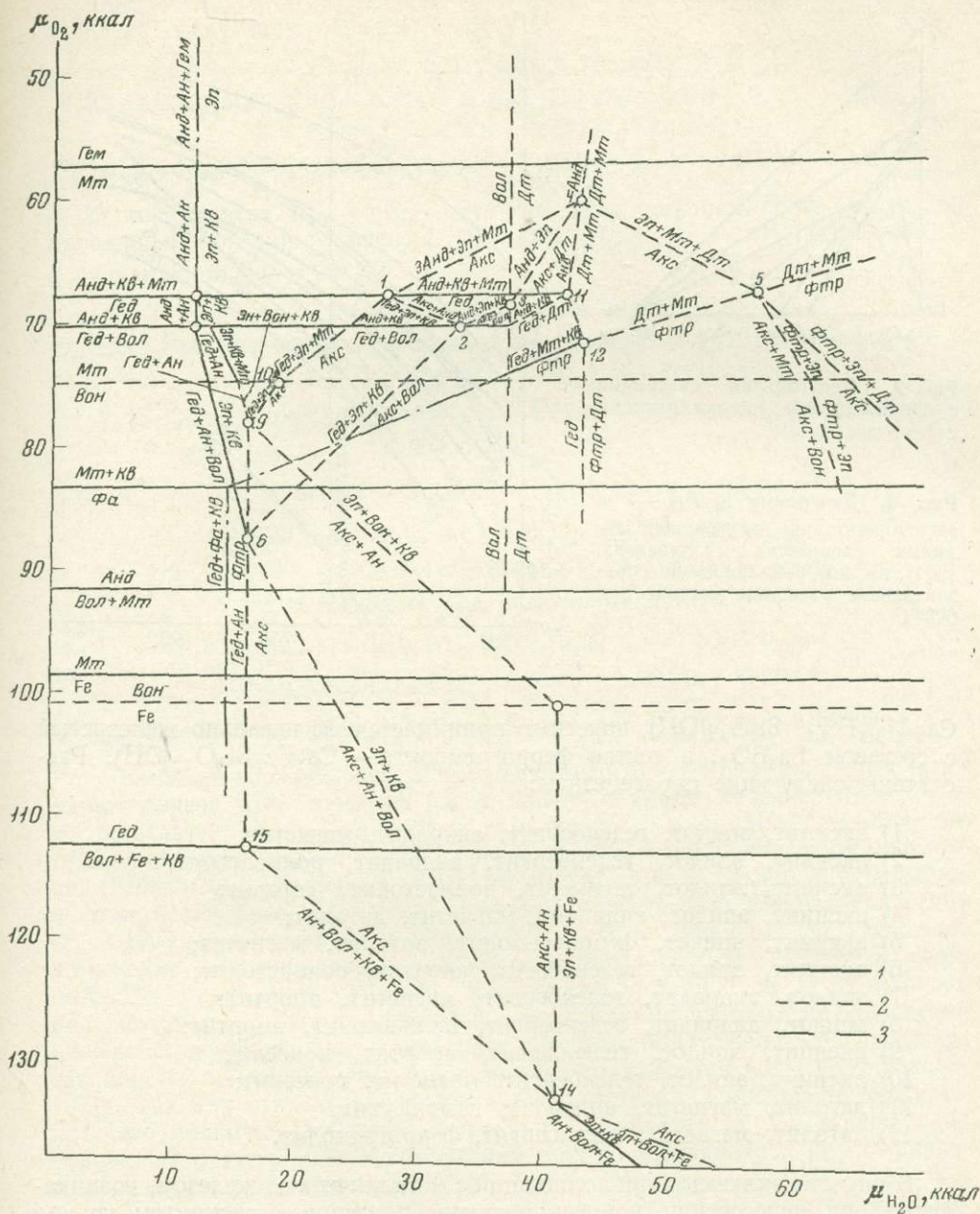


Рис. 1. Диаграмма химических потенциалов кислорода и воды с равновесиями аксинитсодержащих парагенезисов

1 — моновариантные равновесия, не содержащие борных минералов (для 600 °С);

2 — моновариантные равновесия с борными минералами;

3 — экспериментально изученные равновесия с эпидотом и ферротремолитом. Составы невариантных парагенезисов (1—15) см. в тексте.

ности железистого аксинита на диаграмме химических потенциалов O_2 и H_2O были рассчитаны реакции образования пятиминеральных ассоциаций, состоящих из следующих 11 фаз: аксинита, андрагита, геденбергита, волластонита, эпидота, анортита, магнетита, датолита, вонсенита, железа металлического; кварц во всех парагенезисах является избыточным минералом. Для расчетов принят стехиометрический состав ферроаксинита $Ca_2FeAlBO_3Si_4O_{12}(OH)$. Эпидот в этих парагенезисах близок к составу

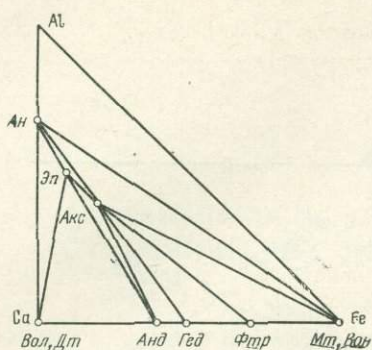


Рис. 2. Треугольная диаграмма с составами фаз, ассоциирующих с ферроаксинитом

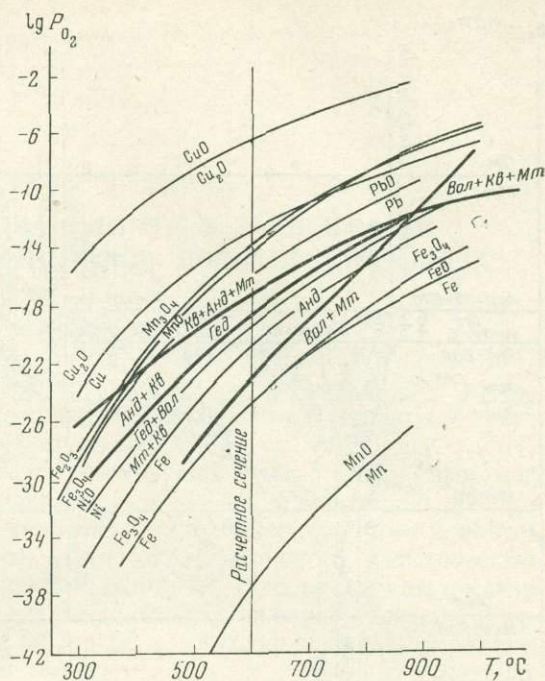


Рис. 3. Диаграмма $\lg PO_2 - T$ с экспериментально изученными линиями равновесия (Куршакова, 1971), на которой показано горизонтальное расчетное сечение при $600^\circ C$

$Ca_2Al_{2,5}Fe_{0,5}Si_3O_{12}(OH)$, вонсенит принимается за идеально железистый с составом Fe_3VO_5 , а состав ферротремолита — $Ca_2Fe_5Si_8O_{22}(OH)$. Рассчитаны следующие парагенезисы:

- 1) аксинит, эпидот, геденбергит, андрацит, магнетит;
- 2) аксинит, эпидот, геденбергит, андрацит, волластонит;
- 3) аксинит, эпидот, андрацит, волластонит, датолит;
- 4) аксинит, эпидот, андрацит, магнетит, датолит;
- 5) аксинит, эпидот, ферротремолит, датолит, магнетит;
- 6) аксинит, эпидот, геденбергит, анортит, волластонит;
- 7) эпидот, андрацит, геденбергит, магнетит, анортит;
- 8) эпидот, андрацит, геденбергит, волластонит, анортит;
- 9) аксинит, эпидот, геденбергит, анортит, вонсенит;
- 10) аксинит, эпидот, геденбергит, магнетит, вонсенит;
- 11) датолит, магнетит, андрацит, геденбергит;
- 12) датолит, магнетит, геденбергит, ферротремолит.

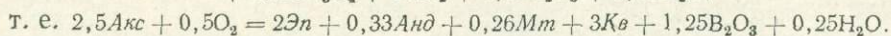
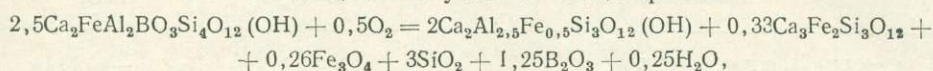
В расчеты включены три ассоциации с металлическим железом, возникающие при пересечении моновариантными линиями с аксинитом границ полей устойчивости вонсенита (магнетита) и геденбергита в восстановительных условиях:

- 13) аксинит, эпидот, анортит, вонсенит, железо металлическое;
- 14) аксинит, эпидот, анортит, волластонит, железо металлическое;
- 15) аксинит, геденбергит, волластонит, анортит, железо металлическое.

Перечисленные ассоциации и возможные реакции между составляющими их минералами для условий вполне подвижного поведения H_2O , O_2 и B_2O_3 можно представить из треугольной диаграммы составов в отношении к виртуальным инертным компонентам $Al - Ca - Fe$ (рис. 2). На диаграмме $\mu_{O_2} - \mu_{H_2O}$ при постоянных произвольных значениях $\mu_{B_2O_3}$, T , P неинвариантным точкам отвечают ассоциации из пяти минералов. Схема расчета каждого пятиминерального парагенезиса, на примере парагенезиса

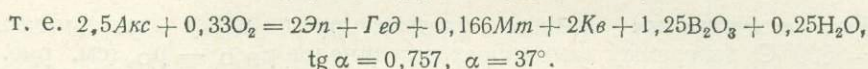
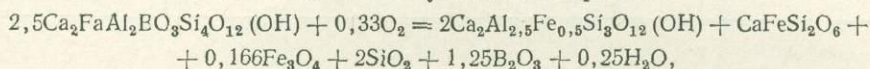
аксинит + эпидот + геденбергит + андрадит + магнетит, может быть представлена следующим образом ¹.

1. Реакция без участия геденбергита

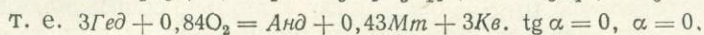
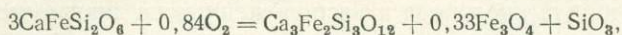


В координатах μ_{O_2} — $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$ тангенс угла наклона соответствующей моновариантной линии равен $(\mu_{\text{O}_2}/\mu_{\text{H}_2\text{O}})_{T,P,\mu_{\text{B}_2\text{O}_3}} = -\Delta n\text{H}_2\text{O}/\Delta n\text{O}_2 = 0,5$, а угол наклона $\alpha = 26^\circ 30'$.

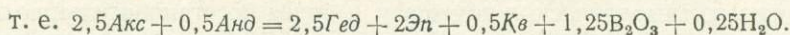
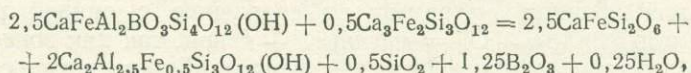
2. Реакция без участия андрадита



3. Реакция без участия аксинита и эпидота



4. Реакция без участия магнетита



Таким же образом рассчитаны реакции и других перечисленных выше парагенезисов. Некоторые из рассчитанных реакций: геденбергит + O_2 = андрадит + кварц + магнетит, геденбергит + волластонит + O_2 = андрадит + кварц, волластонит + магнетит + O_2 = андрадит, изученные экспериментально в различных условиях температуры и давления, используем в качестве опорных равновесий рассчитанной системы. На изобарическом ($P = 1000 \text{ атм}$) графике $\lg P_{\text{O}_2} - T$ (рис. 3; Куршакова, 1971) показано положение моновариантных линий как этих, так и буферных реакций. На упрощенном графике химических потенциалов воды и кислорода (см. рис. 1) экспериментально изученные моновариантные равновесия окислительно-восстановительных реакций имеют вид горизонтальных линий, так как их положение очень мало зависит от давления воды (Куршакова, 1971). Так как относительный химический потенциал кислорода представляет его молярную свободную энергию, то величины $\lg P_{\text{O}_2}$ можно пересчитать на относительный химический потенциал кислорода μ_{O_2} из равновесия $\mu_{\text{O}_2} = RT \ln P_{\text{O}_2} = RT \cdot 2,303 \lg P_{\text{O}_2}$ (Маракушев, 1968, стр. 61). Так, для равновесия геденбергит + O_2 = андрадит + кварц + магнетит для 600°C (873°K) давление кислорода ($\lg P_{\text{O}_2}$) равно -17 , а $\mu_{\text{O}_2} = 1,987 \times \times 873 \cdot 2,303 \cdot (-17) = -67 897 \text{ кал}$. Результаты расчета потенциалов кислорода для некоторых равновесий графика $\lg P_{\text{O}_2} - T$ при температуре 600°C (расчетное сечение на графике, см. рис. 3) приведены в таблице.

Для реакции $\text{Вол} + \text{Кв} + \text{Fe} + \text{O}_2 = \text{Гед}$ предварительно рассчитана величина $\lg P_{\text{O}_2}$ по термодинамическим константам минералов, входящих в реакцию. ΔZ волластонита и кварца взят из справочника Роби и Вальдбаума (Robie, Waldbaum, 1968), а ΔZ геденбергита — из экспериментальных данных (Куршакова, 1971).

¹ Символы минералов: Акс — аксинит, Ан — анортит, Вон — вонсенит, Гем — гематит, Фа — фаялит, Фтр — ферротремолит, Анд — андрадит, Дт — датолит, Кв — кварц, Эп — эпидот, Вол — волластонит, Гед — геденбергит, Мт — магнетит.

Величины химических потенциалов кислорода μ_{O_2} некоторых равновесий при $600^\circ C$ (в кал)

Равновесие	$\lg P_{O_2}$	μ_{O_2}
1. $2 Mm + 0,5 O_2 = 3 Gem$	-14,1	-56 714
2. $Ged + 2 O_2 = 3 Анд + 9 Kв + Mm$	-17	-67 897
3. $2 Ged + Вол + 0,5 O_2 = Анд + 2 Kв$	-17,6	-70 294
4. $3 Фа + O_2 = 2 Mm + 3 Kв$	-20,87	-83 354
5. $9 Вол + 2 MT + 0,5 O_2 = 3 Анд$	-23,0	-91 861
6. $3 Fe + 2 O_2 = Fe_3O_4$	-24,46	-97 692
7. $Вол + Fe + Kв + 0,5 O_2 = Ged$	-28,16	-112 470

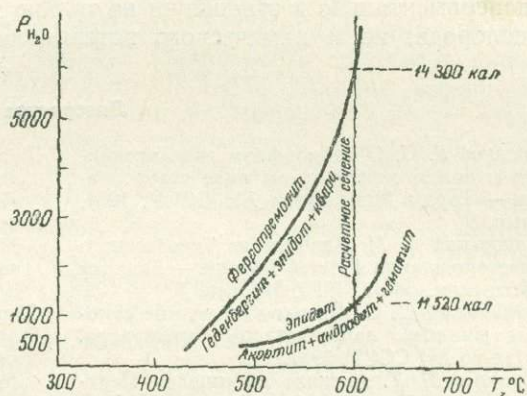
По рассчитанным данным разградуруем нашу изотермическую ($T = 600^\circ C$) диаграмму химических потенциалов $\mu_{H_2O} - \mu_{O_2}$ (см. рис. 1) в отношении μ_{O_2} и к ним привяжем равновесия рассчитанных 15 ассоциаций. При этом некоторые моновариантные линии с вонсенитом, зависящие лишь от потенциала кислорода и расположенные на диаграмме потенциалов параллельно ординате μ_{H_2O} , лишь приблизительно сопоставляются с экспериментальными равновесиями, так как данные для их расчета отсутствуют. Так, линию равновесия вонсенит + $O_2 =$ магнетит помещаем в более окислительной области диаграммы по сравнению с линией равновесия буферной смеси фаялит + $O_2 =$ магнетит + кварц, так как вонсенит имеет более высокую степень окисления, чем фаялит. Линию равновесия вонсенит = железо металлическое помещаем в более восстановительную область по сравнению с буферной линией магнетит = железо металлическое. Эти равновесные линии с борным минералом будут сдвигаться в зависимости от потенциала бора в растворах в ту или другую сторону, они показаны на диаграмме $\mu_{H_2O} - \mu_{O_2}$ (см. рис. 1) пунктиром, как и все другие моновариантные линии борных парагенезисов.

Каждая из 15 рассчитанных пятиминеральных ассоциаций нашей трехкомпонентной шестивариантной мультисистемы ($n + k + 2 - \phi = 3 + 2 - 11 = -6$) нонвариантна (Коржинский, 1957), и ей соответствует один из пучков диаграммы. Таких пучков на диаграмме $\mu_{H_2O} - \mu_{O_2}$ 15, так как мы выбрали из 462 теоретически возможных (Коржинский, 1957, стр. 165) только наиболее распространенные на месторождениях и вероятные в экспериментах ассоциации. Нанеся рассчитанные линии моновариантных равновесий на диаграмму химических потенциалов воды и кислорода с проградированной ординатой μ_{O_2} , получим значительное поле стабильности ферроаксинита, расположенное в пределах от -60 до -130 ккал μ_{O_2} . Как видно из расположения моновариантных линий разложения аксинита, последний устойчив также и при значительных вариациях химического потенциала воды. Самые водные парагенезисы (в правой части графика) включают ферротремолит и датолит, а менее гидратированные (в левой части графика) ограничены полем эпидот-кварцевой ассоциации.

Реакции устойчивости ферротремолита и эпидота изучены на диаграммах $P - T$, из которых можно рассчитать относительный химический потенциал H_2O . Так, по данным Винклера и Нитше (Маракушев, 1968), равновесие $2Ca_2Al_2FeSi_3O_{12}(OH) = 2CaAl_2Si_2O_8 + 0,667 Ca_3Fe_2Si_3O_{12} + 0,633 Fe_2O_3 + H_2O$, т. е. эпидот = анортит + андрадит + гематит, на $P - T$ -диаграмме находится в условиях: $P_{H_2O} = 500$ атм, $T = 503^\circ$; $P_{H_2O} = 1000$ атм, $T = 581^\circ$; $P_{H_2O} = 2000$ атм, $T = 620^\circ C$. Построив кривую равновесия по этим данным (рис. 4), определим, что при $600^\circ C$ $P_{H_2O} = 1300$ атм. По таблице величин относительного химического потенциала H_2O (Маракушев, 1968, стр. 22) определим, что для 1300 атм общего давления и $600^\circ C$ $\mu_{H_2O} = 11520$ кал.

Равновесие $\text{Ca}_2\text{Fe}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH}) = 2 \text{CaFeSi}_2\text{O}_6 + 1,5 \text{Fe}_2\text{SiO}_4 + 2,5 \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, т. е. ферротремолит = геденбергит + фаялит + кварц, изучено Эрнстом (Ernst, 1966) и находится на $P-T$ -диаграмме в следующих условиях (данные взяты с графика Эрнста): $P_{\text{H}_2\text{O}} = 500 \text{ атм}$, $T = 440^\circ \text{C}$; $P = 1000 \text{ атм}$, $T = 465^\circ$; $P = 2000 \text{ атм}$, $T = 506^\circ$; $P = 3000 \text{ атм}$, $T = 541^\circ$. Эти данные экстраполированы на графике $P-T$ (см. рис. 4) до температуры 600°C , при которой равновесное давление воды равно 6000 атм . По графику изменения химического потенциала воды ($\mu_{\text{H}_2\text{O}}$) в зависимости от температуры и давления (Маракушев, 1968, рис. 7) определяем, что для этих условий химический потенциал воды равен $14,3 \text{ ккал}$.

Рис. 4. Диаграмма $P-T$ для равновесий разложения эпидота по Винклеру и Нитше (Маракушев, 1968, стр. 140) и ферротремолита по Эрнсту (Ernst, 1966). В расчетном сечении при 600°C поставлены значения $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$, соответствующие определенному давлению воды



Оба эти равновесия показаны на нашей диаграмме химических потенциалов воды и кислорода (см. рис. 1) штрих-пунктирными линиями. Расчет дает приблизительное представление о порядке величины поля стабильности аксинита в отношении химического потенциала воды: оно на диаграмме расположено в пределах $15-60 \text{ ккал } \mu_{\text{H}_2\text{O}}$.

Все моновариантные линии с борными минералами на диаграмме (см. рис. 1) показаны пунктиром, так как их положение зависит от химического потенциала бора в растворах; с повышением последнего поля устойчивости борных минералов будут расширяться. Кроме поля стабильности аксинита, на диаграмме химических потенциалов воды и кислорода выделяется и поле стабильности эпидота с кварцем; они приблизительно совпадают, когда эпидот по составу является маложелезистым пистацитом. Однако с повышением окислительного потенциала поле аксинита, в отличие от поля эпидота с кварцем, начинает выклиниваться и не выходит за пределы устойчивости магнетита, в то время как парагенезисы эпидота с гематитом хорошо известны. Наибольший размах аксинитовая минерализация получает при сравнительно высоком химическом потенциале воды, в условиях повышенного потенциала бора, когда на месте безводного волластонита образуется датолит. В этом случае окислительно-восстановительные условия образования аксинита могут варьировать в наиболее широком диапазоне. Как с повышением, так и с понижением химического потенциала воды от некоторой средней величины поле стабильности аксинита в окислительных условиях сокращается, расширяясь в сторону более восстановительных условий, а ассоциации аксинита с андрацитом и магнетитом сменяются ассоциациями с ферротремолитом или с плагноклазом и волластонитом. Парагенезисы аксинита с вонсенитом возможны при значительных вариациях величин химического потенциала воды, но по величине химического потенциала кислорода ассоциация андрацит + геденбергит для них является верхним пределом. Аксинит-датолитовая ассоциация характеризуется сравнительно высокими химическими потенциалами воды и кислорода, однако не достигаются такие окислительные условия, когда возможно присутствие в этой

ассоциации гематита. На диаграмме также выделяется широкое поле ферротремолита, расположенное в области восстановительных условий при высокой и низкой степени гидратации минералов. Четко выделяется поле устойчивости геденбергита, ограниченное определенным химическим потенциалом кислорода в окислительной и восстановительной частях графика. Линии диаграммы рис. 1 с участием борсодержащих минералов должны смещаться с изменением химического потенциала бора в растворах. Все рассчитанные ассоциации бескальцитовые, при вхождении в них кальцита должны возникнуть более сложные соотношения.

Намеченные условия образования ферроаксинита и его главнейших парагенезисов предполагается в дальнейшем уточнить и конкретизировать экспериментально в отношении не только химических потенциалов воды и кислорода, но и химического потенциала бора.

Литература

- Барсанов Г. П. О изоморфном ряде аксинита и новом минеральном виде севергинита. — Труды Мин. музея АН СССР, 1951, вып. 3.
- Кляровский В. М. Аксинит из Тельбесского месторождения Горной Шории. — Записки Всес. мин. об-ва, 1953, 82, вып. 1.
- Коржинский Д. С. Физико-химические основы анализа парагенезисов минералов. Изд-во АН СССР, 1957.
- Кулкашев Н. Т. Аксинит в скарнах Центрального Казахстана. — Вестн. АН Каз. ССР, 1961, № 3.
- Курбатов С. М. Аксинит из рудника Юлия Хакасской области. — Докл. АН СССР, 1941, 30, № 5.
- Куршакова Л. Д. Состав и парагенезисы аксинита. — В кн. «Метасоматизм и другие вопросы физико-химической петрологии». Изд-во «Наука», 1967.
- Куршакова Л. Д. Влияние общего давления на поле стабильности геденбергита и андрадита в системе Ca—Fe—Si—O₂. — Геол. рудн. месторожд., 1971, № 3.
- Маракушев А. А. Термодинамика метаморфической гидратации минералов. Изд-во «Наука», 1968.
- Отроценко В. Д. Аксиниты из скарнов Средней Азии. — Труды САИГИМС, 1966, вып. 7.
- Перцев Н. Н. Парагенезисы борных минералов в магнезиальных скарнах. Изд-во «Наука», 1971.
- Юсупова С. М., Хасанова А. Х., Файзи-ев А. Р., Дусматов В. Д., Кривошекова Н. И. Об аксинитах Таджикистана. — Докл. АН Тадж. ССР, 1966, 9, № 8.
- Chaudhry M. N., Howie R. Axinites from the contact skarns of the Meldon aplite Devonshire, England. — Miner. Mag., 1969, 37, № 285.
- Ernst W. G. Synthesis and stability relations of ferrotremolite. — Amer. J. Sci., 1966, 264, № 1.
- Gädeke R. Die gesetzmäßiger Zusammenhänge und Anomalien in der Vesuviangruppe und einigen anderen Kalksilicaten. — Chemie der Erde, 1938, 11, 592—636.
- Milton C., Mildebrand F. A., Sherwood A. M. The identity of tinzenite with manganooxianite. — Amer. Miner., 1953, 38, № 11/12.
- Robie R. A., Waldbaum D. R. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298, 15° K (25,0° C) and one atmosphere (1,013 bars) pressure and higher temperatures. — Geol. Amer. Surv. Bull., 1968, № 1259.
- Watanabe M., Yagi K. Paragenesis of axinite and hastingsite hornblende from Kannon-Jama, Iwate Prefecture, Japan. — Sci. Rep. Tohoku Univ., 3 ser, 1953, 4, № 3.

СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СОЕДИНЕНИЙ В СИСТЕМЕ $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ $400^\circ-500^\circ\text{C}$

Исследование кристаллизации в многокомпонентных системах в гидротермальных условиях открывает широкие возможности получения новых соединений, способствует разработке рациональных способов выращивания монокристаллов, выявляет механизм их зародышеобразования. Важным этапом таких исследований является установление мономинеральных областей кристаллизации, а также выяснение условий конгруэнтного растворения. Особый интерес, прежде всего для технологии цемента и на более высоком уровне — для получения люминофоров, кристаллических матриц для лазеров, магнитооптических кристаллов и др. представляют силикатные системы. Основные затруднения при их исследовании создаются склонностью силикатов переходить в стеклоподобное состояние, образовывать несмешивающиеся жидкости («тяжелая фаза» в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$; Morey, Hesselgesser, 1952) и растворяться инконгруэнтно. Последнее обстоятельство связано со сложным строением силикатов, в которых кремнекислородные радикалы образуют «гигантские молекулы», необратимо разрушающиеся при растворении.

Нами были начаты исследования силикатных систем типа $\text{Na}_2\text{O}-\text{Me}_x\text{O}_y-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$. Некоторые данные для систем с MnO , BaO и TR_2O_3 были опубликованы раньше (Пушаровский и др., 1970; Литвин, Мельников, 1969; Филипенко, 1971; Максимов и др., 1969). В настоящей статье подытожены работы по изучению системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ при $400-500^\circ\text{C}$. Опыты проводили в условиях температурного градиента и при $\Delta T = 0$ в обычных автоклавах объемом $160-180\text{ см}^3$ и объемом $6-8\text{ см}^3$, футерованных медью (реже серебром) со стандартным конусным самоуплотняющим затвором. Медь в условиях эксперимента частично растворялась и перекристаллизовывалась в виде металлической меди и куприта. Однако в состав синтезируемых фаз медь не входила даже в виде примеси (спектральный анализ), и поэтому футеровка считалась инертной по отношению к нашей системе. Контрольные опыты в автоклавах с серебряной футеровкой подтвердили это.

В разбираемой серии опытов смесь окиси цинка (химический реактив марки ос. ч.) и кремнезема (рентгеноаморфный, марки ч. д. а.) или кварца помещали в нижнюю часть автоклава с предварительно залитым водным раствором определенной концентрации NaOH . Последнюю контролировали измерением плотности при комнатной температуре. В опытах с концентрацией NaOH выше 40 вес. % в автоклав вводили сухую «навеску» NaOH . Из-за захвата воды щелочью точность не превышала $\pm 2,5\%$. Заряженный автоклав герметизировали, нагревали в печи до заданной температуры, которую поддерживали с точностью $\pm 5^\circ\text{C}$. За $120-240$ час реакция проходила до конца, т. е. из сферы реакции полностью исчезал один компонент шихты — ZnO или SiO_2 .

Результаты опытов при $\Delta T = 0$ представлены в табл. 1. Для четырехкомпонентной системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ полное описание при постоянных P и T возможно лишь в фазовом тетраэдре (рис. 1). При постоянном содержании воды в системе (60—70%, сечение $ABC-A'B'C'$) фазовые отношения можно представить на треугольнике $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZnO}-$

Т а б л и ц а 1

Экспериментальные данные по кристаллизации в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{ZnO} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$

№ опыта	ZnO, г	SiO ₂ , г	Na ₂ O, г	H ₂ O, мл	C _{NaOH} , %	H ₂ O, %	Фаза
1	2	3	4	5	6	7	8
48	3,7	0,4	0,6	8,5	6	63	$\text{Na}_2\text{Zn}_2\text{Si}_2\text{O}_8$; Zn_2SiO_4
49	3,7	0,5	0,7	8,5	8	62	$\text{Na}_2\text{Zn}_3\text{Si}_2\text{O}_8$
50	3,5	0,6	0,7	8,5	8	64	$\text{Na}_2\text{Zn}_3\text{Si}_2\text{O}_8$
51	3,2	0,7	1,0	8,5	11	64	$\text{Na}_2\text{Zn}_3\text{Si}_2\text{O}_8$
52	2,8	0,8	1,3	8,5	15	64	$\text{Na}_2\text{Zn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$
53	2,6	0,7	1,7	8,5	20	63	$\text{Na}_2\text{Zn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$
54	3,0	1,2	0,71	8,5	8	64	$\text{Na}_2\text{Zn}_3\text{Si}_2\text{O}_8$
55	2,8	1,4	0,71	8,5	8	64	$\text{Na}_2\text{Zn}_3\text{Si}_2\text{O}_8$
56	2,7	1,2	1,0	8,5	11	64	$\text{Na}_2\text{Zn}_3\text{Si}_2\text{O}_8$
57	2,6	1,2	1,2	8,0	15	62	$\text{Na}_2\text{Zn}_3\text{Si}_2\text{O}_8$; $\text{Na}_2\text{Zn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$
58	2,5	1,7	0,7	8,5	8	64	$\text{Na}_2\text{Zn}_3\text{Si}_2\text{O}_8$; Zn_2SiO_4
59	2,2	1,7	1,0	8,5	11	64	$\text{Na}_2\text{Zn}_3\text{Si}_2\text{O}_8$; $\text{Na}_2\text{Zn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$
60	17,2	12,8	10,0	90	11	69	$\text{Na}_2\text{Zn}_3\text{Si}_2\text{O}_8$; $\text{Na}_2\text{Zn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$
61	16,0	12,0	12,0	80	15	67	$\text{Na}_2\text{Zn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$
62	15,2	10,8	13,6	80	18	67	$\text{Na}_2\text{Zn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$
63	14,4	10,4	15,2	80	18	67	$\text{Na}_2\text{Zn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$
64	14,0	10,0	16,0	80	20	67	$\text{Na}_2\text{Zn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$
65	12,0	14,0	14,4	80	18	67	$\text{Na}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_6$
66	10,0	16,0	14,0	78	18	66	$\text{Na}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_6$
67	6,8	18,8	14,0	78	18	66	$\text{Na}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_6$
68	4,0	22,0	14,0	78	18	66	$\text{Na}_2\text{ZnSi}_3\text{O}_8$
69	2,4	26,0	11,2	80	14	67	$\text{Na}_2\text{ZnSi}_3\text{O}_8$
70	4,0	24,8	11,2	80	14	67	$\text{Na}_2\text{ZnSi}_3\text{O}_8$
71	2,4	28,4	9,6	80	12	67	$\text{Na}_2\text{ZnSi}_3\text{O}_8$
72	4,8	24,0	6,8	80	8,5	69	$\text{Na}_2\text{ZnSi}_3\text{O}_8$; SiO_2
73	8,0	20,0	12,0	80	15	67	$\text{Na}_2\text{ZnSi}_3\text{O}_8$
74	10,4	18,0	12,4	84	15	67	$\text{Na}_2\text{ZnSi}_3\text{O}_8$
75	17,2	16,8	6,0	74	8	65	$\text{Na}_2\text{Zn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$; Zn_2SiO_4
76	16,0	16,0	8,0	74	11	65	$\text{Na}_2\text{Zn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$
77	15,6	15,6	9,6	74	15	65	$\text{Na}_2\text{Zn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$
79	14,0	13,6	12,8	80	16	67	$\text{Na}_2\text{Zn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$
80	14,0	20,0	6,0	78	8	66	$\text{Na}_2\text{ZnSi}_3\text{O}_8$; Zn_2SiO_4
81	12,8	22,0	4,8	80	6	67	$\text{Na}_2\text{ZnSi}_3\text{O}_8$; Zn_2SiO_4
82	11,2	23,2	5,2	80	6,5	67	$\text{Na}_2\text{ZnSi}_3\text{O}_8$; Zn_2SiO_4
83	8,4	26,0	5,2	80	6,5	67	$\text{Na}_2\text{ZnSi}_3\text{O}_8$; SiO_2
84	11	16	21	90	23	65	$\text{Na}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_6$
85	12	15	23	90	25	64	$\text{Na}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_6$
86	10	17	23,5	90	25	64	$\text{Na}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_6$
87	7,5	22,5	20,0	90	22	64	$\text{Na}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_6$
88	5,0	25	20	90	22	64	Жидкость
89	2,3	0,7	2,0	8,5	23	63	$\text{Na}_2\text{Zn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$
90	2,1	0,8	2,0	8,5	23	63	$\text{Na}_2\text{Zn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$
91	2,0	1,0	2,0	8,5	23	63	$\text{Na}_2\text{Zn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$
92	2,0	0,8	2,3	9,5	24	65	$\text{Na}_2\text{Zn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$
93	2,0	0,7	2,7	9,5	28	64	$\text{Na}_2\text{Zn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$
94	1,5	1,2	2,2	8,5	26	63	$\text{Na}_2\text{Zn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$
95	1,3	1,1	2,4	8,5	28	63	$\text{Na}_2\text{Zn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$
96	1,2	1,2	2,5	8,5	29	63	$\text{Na}_2\text{Zn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$
97	5	20	25	82	31	62	Жидкость

№ опыта	ZnO, г	SiO ₂ , г	Na ₂ O, г	H ₂ O, мл	C NaOH, %	H ₂ O, %	Фаза
1	2	3	4	5	6	7	8
98	2,5	20	27	80	34	62	»
99	2,5	18	30	80	37	61	»
100	1,5	7,5	27	80	34	50	Na ₂ ZnSiO ₄
101	14	6,0	30	80	38	61	Na ₂ ZnSiO ₄
102	12,5	5,0	32	78	41	61	Na ₂ ZnSiO ₄
103	11	12	24	82	29	63,5	Na ₂ ZnSiO ₄ ; Na ₂ Zn ₂ Si ₂ O ₇
104	10	10	30	80	38	61	Na ₂ ZnSiO ₄
105	10	7,5	33	82	40	62	Na ₂ ZnSiO ₄
106	7,5	7,5	35	82	43	62	Na ₂ ZnSiO ₄
107	5	5	40	75	53	60	Жидкость
108	20	10	3	90	3,3	73	Zn ₂ SiO ₄
109	14	18	3	90	3,3	72	Zn ₂ SiO ₄
110	11	20	2	90	2,2	73	Zn ₂ SiO ₄ ; SiO ₂
111	12	22	1,6	90	1,8	72	Zn ₂ SiO ₄ ; SiO ₂
112	10	22	1,8	90	2,0	73	Zn ₂ SiO ₄ ; SiO ₂
113	7,5	12,5	30	80	38	61	Na ₂ ZnSiO ₄
114	4,5	7,5	33	80	41	64	Жидкость
115	2,5	7,5	35	82	43	65	»
116	14	25	10	85	12	63	Na ₂ ZnSi ₃ O ₈
117	11	30	8,5	85	10	64	Na ₂ ZnSiO ₃ O ₈
118	3,6	1,2	—	9,0	—	65	Zn ₂ SiO ₄
119	3,5	1,5	—	9,0	—	64	Zn ₂ SiO ₄
120	3,5	1,5	0,5	8,5	5,9	60	Zn ₂ SiO ₄
121	1,9	2,0	—	9,0	—	75	Zn ₂ SiO ₄
122	1,7	2,1	—	9,0	—	70	Zn ₂ SiO ₄
123	1,7	2,3	—	9,0	—	69	Zn ₂ SiO ₄
124	1,5	3,5	—	8,5	—	63	Zn ₂ SiO ₄ ; SiO ₂
125	10	—	40	80	50	61	Жидкость
126	6	4,0	40	70	57	58	»
127	5	10	35	75	47	60	Na ₂ ZnSiO ₄
128	7,5	—	43	75	57	60	ZnO

SiO₂ (рис. 2, диаграмма составов) с выделенными полями синтеза (устойчивости). Прежде чем перейти к подробному анализу фазовых отношений в тетраэдре, рассмотрим граничные трехкомпонентные системы.

Na₂O — ZnO — H₂O. Здесь выделены две кристаллические фазы — ZnO и Zn(OH)₂, переход между которыми зависит в основном от температуры (рис. 3), и, следовательно, в заданных условиях ($T = 400-500^\circ \text{C}$) устойчивой будет только окись цинка.

Na₂O — SiO₂ — H₂O. Эта система исследована достаточно подробно (Morey, Hesselgesser, 1952; Tuttle, Friedman, 1948) в связи с проблемой получения монокристаллического кварца. В ее фазовых отношениях большую роль играет существование области с двумя несмешивающимися жидкостями.

ZnO — SiO₂ — H₂O. В этой системе выделены три кристаллические фазы: цинкит ZnO, кварц SiO₂ и виллемит Zn₂SiO₄. Вода не входит в состав образующихся фаз, и фазовые отношения регулируются исключительно стехиометрией исходных компонентов, что характерно и для бинарной системы ZnO — SiO₂. Мономинеральный синтез виллемита возможен только из шихты строго стехиометрического состава. Весьма узкий предел

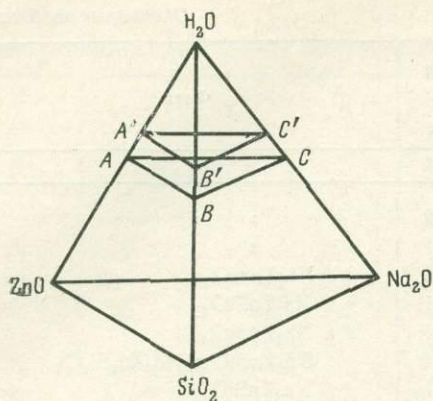


Рис. 1. Фазовый тетраэдр четырехкомпонентной системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$

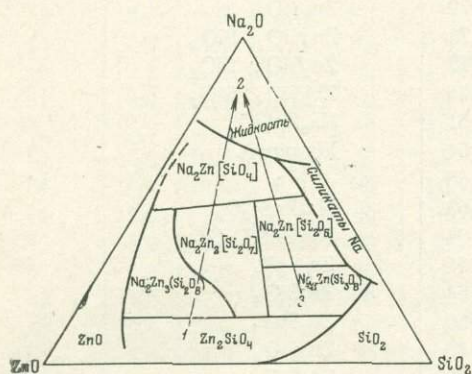


Рис. 2. Диаграмма составов (состав шихты—состав кристаллизующихся фаз)

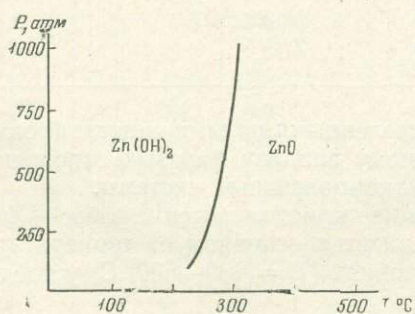


Рис. 3. $P-T$ -диаграмма системы $\text{ZnO}-\text{H}_2\text{O}$

Диаграмма составов не приспособлена для использования в технологических целях, поэтому параметры (P , T , C и ΔT) получения соединений в виде монокристаллических образцов обычно определяют по $N-C$ -диаграмме, где N — отношение плохорстворимых компонентов системы, в нашем случае ZnO и SiO_2 , C — концентрация растворителя NaOH в вес. %. Соответствующая диаграмма для системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ приведена на рис. 4. Хотя она не относится к классическим фазо-

мономинерального синтеза в тройной системе сильно затрудняет разработку методики получения кристаллов виллемита, так как он не позволяет создать достаточно широкую метастабильную зону, где был бы возможен рост только на затравку или разрашивание нескольких спонтанно возникших кристаллов.

$\text{Na}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$. В этой тройной «сухой» системе (Эйтель, 1962) предположительно отмечена возможность существования соединения $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{ZnO}\cdot\text{SiO}_2$. В подавляющем большинстве опытов в пределах этого треугольника возникают стеклообразные продукты, а при малом содержании Na_2O — виллемит. Картина резко меняется в присутствии воды, т. е. в четырехкомпонентной системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$.

В пределах 10%-ного сечения (содержание H_2O 62—72%, см. рис. 1) выделены поля устойчивости шести цинкосиликатов (см. рис. 2): виллемит $\text{Zn}_2(\text{SiO}_4)$, $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{Si}_3\text{O}_8)$, $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{Si}_2\text{O}_6)$, $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SiO}_4)$, $\text{Na}_2\text{Zn}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)$ и $\text{Na}_2\text{Zn}_3(\text{Si}_2\text{O}_8)$, из которых пять синтезированы впервые. Отмечено образование кристаллов окиси цинка (цинкита) и силикатов натрия в области, примыкающей к стороне $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, а также кварца (в оп. 72, 83, 110—124). Химический состав полученных фаз представлен в табл. 2.

Для всех перечисленных фаз выделены мономинеральные области синтеза, в пределах которых при наличии температурного градиента наблюдается перекристаллизация в холодную зону автоклава, т. е. возникает конгруэнтная растворимость перечисленных соединений в водных растворах, остающихся с ними в равновесии в пределах мономинеральных областей.

Таблица 2
Химический состав цинкосиликатных фаз

№ п/п	Оксиды	Zn_3SiO_4	$Na_2Zn(Si_3O_8)$	$Na_2Zn_2(Si_2O_7)$	$Na_2Zn(Si_2O_6)$	$Na_2Zn_3(SiO_4)_2$	$Na_2Zn(SiO_4)$
1	Na_2O	—	18,20	18,65	23,30	14,25	28,00
2	ZnO	27,0	25,87	45,65	31,10	58,84	39,74
3	SiO_2	72,6	55,30	34,17	44,67	26,65	28,35
4	TiO_2	—	—	—	0,03	—	—
5	H_2O	—	1,00	0,50	1,50	0,35	3,30
Сумма . . .		99,6	100,37	98,97	100,60	100,09	99,39

Аналитик В. С. Быкова.

вым диаграммам, но все же является их производной, ибо это — «вырезка» в треугольном сечении фазового тетраэдра (рис. 5, участок, соответствующий $N-C$ -диаграмме, заштрихован). На $N-C$ -диаграмме мы имеем поля кристаллизации, потому что она строится на основании данных, полученных в условиях температурного градиента, причем объемы шихты и растворителя изменяются незначительно от опыта к опыту. Но тогда, естественно, изменяется содержание воды в экспериментах; однако вода не входит в состав кристаллизующихся продуктов, и ею можно в какой-то мере пренебречь. Чтобы понять, какой смысл мы вкладываем в название «поля кристаллизации», рассмотрим, как наносятся экспериментальные точки при построении полей кристаллизации. Смесь окислов помещают в нижней зоне автоклава с температурой T_1 , а в верхней зоне автоклава задают более низкую температуру T_2 ($T_1 - T_2 = \Delta T$). Весь процесс укладывается в схему: растворение \rightarrow перенос \rightarrow кристаллизация (растворение носит

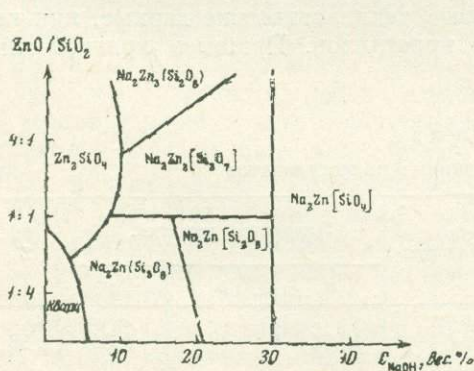


Рис. 4. $N-C$ -диаграмма системы $Na_2O-ZnO-SiO_2-H_2O$

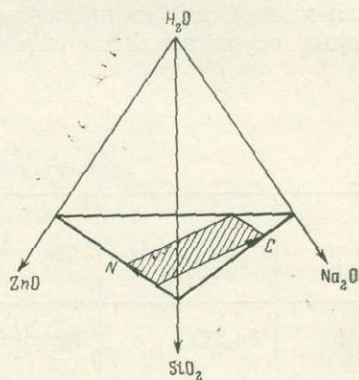


Рис. 5. Положение $N-C$ -диаграммы в фазовом тетраэдре $Na_2O-ZnO-SiO_2-H_2O$

конгруэнтный характер). Для смеси окислов ($ZnO + SiO_2$) это значит, что существует какой-то интервал отношений, когда оба окисла растворяются без образования каких-либо других фаз, кроме той, которая выкристаллизовывается в верхней части автоклава. Состав кристаллической фазы, образующейся в верхней зоне автоклава, наносится на $N-C$ -диаграмму. Таким образом, под полем кристаллизации мы понимаем такую область на диаграмме, где соединение образуется за счет простого измене-

Т а б л и ц а 3
Условия получения монокристаллов Na—Zn-силикатов

Na—Zn-силикат	Концентрация растворителя NaOH, %	T°, C	ΔT° , C	P, атм	Средняя скорость роста
Zn ₂ SiO ₄	4—6	400—450	5—8	800—1200	0,8—1,0 мм/сут в направлении оси C. Скорость роста призмы равна нулю
Na ₂ Zn ₃ (Si ₂ O ₇)	15—18	450	4—6	400—600	0,1—0,2 мм/сут в направлении (001)
Na ₂ Zn(Si ₃ O ₈)	10 + насыщ. раствор	380—400	5—8	400—600	0,08 мм/сут в направлении (001)
Na ₂ Zn ₃ (SiO ₄) ₂	10	380—400	5—8	400—600	0,1 мм/сут
Na ₂ Zn(Si ₂ O ₆)	23—25	450	5—8	800—1200	0,1 мм/сут
Na ₂ Zn(SiO ₄)	30—35	450	4—6	400—600	0,1—0,2 мм/сут в направлении (001)

ния пересыщения раствора путем изменения температуры. А так как в этом случае процесс обратим, т. е. соединение начнет растворяться при повышении температуры, то поля кристаллизации являются равновесными. Если при $\Delta T > 0$ не происходит кристаллизации в верхней зоне автоклава ($T_1 > T_2$ и знак температурного коэффициента растворения учитывается), то процесс уже подчиняется схеме: растворение → синтез. В этом случае мы будем иметь диаграмму полей (областей) синтеза (устойчивости) соответствующей системы. Число полей синтеза больше или равно числу полей кристаллизации.

Возвращаясь к *N* — *C*-диаграмме полей кристаллизации системы Na₂O — ZnO — SiO₂ — H₂O, подчеркиваем конгруэнтный характер растворимости виллемита и Na — Zn-силикатов в пределах этих полей. В табл. 3 для каждой из фаз приведены основные технологические данные, при которых осуществлялось выращивание кристаллов. Приведем краткое опи-

Т а б л и ц а 4
Рентгенографические данные цинкосиликатов

№ п/п	Соединение	Сингония	Пространственная группа	Параметры решетки, Å			Z
				a	b	c	
1	Zn ₂ SiO ₄	Тригональная	$R\bar{3}$	13,94	—	9,34	18
2	Na ₂ ZnSi ₃ O ₈	Моноклинная		6,5	8,8	6,7	
3	Na ₂ Zn ₂ Si ₂ O ₇	Ромбическая	<i>C2cm</i>	5,17	9,41	13,73	4
4	Na ₂ Zn ₃ Si ₂ O ₈	Ромбическая		5,05	14,9	10,2	
5	Na ₂ ZnSi ₂ O ₆	Ромбическая	<i>Fdd2</i>	21,503	7,120	7,400	8
6*	Na ₂ ZnSiO ₄	Моноклинная	<i>Pa</i>	8,75	5,48	5,33	2

* Угол $\beta = 127^\circ$.

Т а б л и ц а 5
Физические свойства цинкосиликатов

№ п/п	Соединение	Показатели преломления			$n_g - n_p$	Твердость	Уд. вес	Спайность	Люминесценция	Пьезоэффект
		n_g'	n_m	n_p'						
1	Zn_2SiO_4	1,726	—	1,690	0,036	5,5	3,8	Несовершенная	531	Не обнаружен
2	$Na_2ZnSi_3O_8$	1,582	1,571	1,558	0,024	5	3,0	Отсутствует	558	Наблюдается
3	$Na_2Zn_2Si_2O_7$	1,633	1,615	1,614	0,019	4,5	3,8	Совершенная по (100) и средняя по (101)	525	Наблюдается
4	$Na_2Zn_3Si_2O_8$	1,654	1,640	1,633	0,021	4,5	3,5	Отсутствует	—	Не обнаружен
5	$Na_2ZnSi_2O_6$	1,574	1,565	1,562	0,012	5,0	3,1	»	560	Не обнаружен
6	Na_2ZnSiO_4	1,663	1,655	1,640	0,023	4,0	3,4	Совершенная (110)	518	Наблюдается

сание полученных цинкосиликатов. Их рентгенографические данные и некоторые физические свойства представлены в табл. 4 и 5.

$Zn_2[SiO_4]$ — соединение виллемитового состава, образуется в чистой воде и в водных растворах NaOH концентрации до 10%. При $ZnO : SiO_2 = 1 : 1$ в чистой воде совместно с виллемитом выпадает заметное количество кварца. Область синтеза виллемита расширяется в сторону увеличения в шихте кремнезема по мере повышения концентрации NaOH, и в 10%-ных растворах граничное отношение $ZnO : SiO_2 \sim 1 : 2$. Если считать, что в образовании виллемита принимают участие группы $Si(OH)_4$ ($SiO_2 - H_2O$), то появление виллемита в области с избытком кремнезема объясняется просто переходом этого избытка в хорошо растворимый силикат-ион, который не участвует в реакции образования виллемита.

Виллемит в исследованных условиях растворяется конгруэнтно и при наличии температурного градиента переносится и кристаллизуется в верхней зоне автоклава в виде бесцветных, прозрачных, хорошо образованных кристаллов (рис. 6). Они имеют форму удлиненных гексагональных призм $\{1\bar{1}20\}$ в комбинации с ромбоэдром $\{1231\}$, с совершенной спайностью по (0001). Кристаллы виллемита, активированные Mn^{2+} , хорошо известны как прекрасные кристаллофосфоры (см. табл. 5).

Для структуры характерны метацепочки $[Zn_2O_6]_\infty$, инкрустированные изолированными Si-тетраэдрами, т. е. при классификации по кремнекислородному радикалу виллемит будет ортосиликатом. Если в структуре тетраэдры не «раскрашивать», то получим каркасную структуру с формулой $(Zn, Si)_3O_4$, в которой имеются каналы диаметром $\sim 5,5 \text{ \AA}$ (Чинь Хан, 1969).

$Na_2Zn_3(Si_2O_8)$. Фаза такого состава образуется в широком интервале концентрации NaOH (8—27%) и отношений $ZnO : SiO_2 = (9 : 1) - (2 : 1)$, но всегда при избытке окиси цинка. В растворах с концентрацией NaOH $> 15\%$ интервал отношений $ZnO : SiO_2$ быстро уменьшается до $(9 : 1) - (7 : 1)$ (см. рис. 5). У таблитчатых кристаллов $Na_2Zn_3(Si_2O_8)$ (рис. 7) основные грани $\{100\}$, $\{010\}$, $\{110\}$, $\{011\}$, $\{101\}$, $\{111\}$, $\{121\}$, $\{201\}$, $\{012\}$, $\{120\}$; несколько реже встречаются грани $\{001\}$, $\{401\}$, $\{301\}$, $\{320\}$, $\{211\}$, $\{311\}$, $\{122\}$ и совсем редко $\{411\}$ и $\{843\}$. Кристаллы бесцветные, прозрачные, блеск стеклянный, спайность отсутствует, излом



Рис. 6. Кристаллы
виллемита Zn_2SiO_4 .
Увел. 5

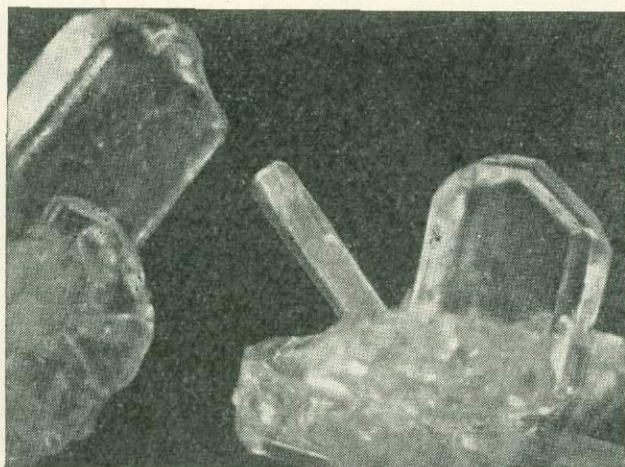


Рис. 7. Кристаллы
 $Na_2Zn_3(SiO_4)_2$. Увел. 10

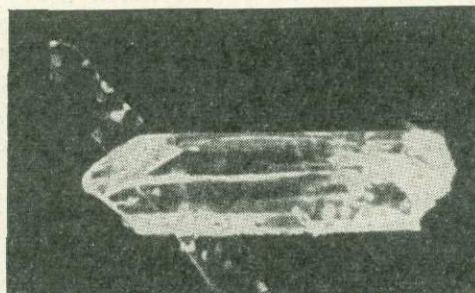


Рис. 8. Кристаллы
 $Na_2Zn(Si_3O_8)$.
Увел. 10

раковистый. Характерны двойники. Сингония ромбическая¹. ИК-спектроскопические исследования достаточно четко указывают на ортогруппы $[SiO_4]$ и на высокую степень конденсации цинккислородных радикалов. В развернутом виде вероятная формула этого цинкосиликата $Na_2Zn_3(SiO_4)_2$. $Na_2Zn(Si_3O_8)$. Поле 100%-ного выхода $Na_2Zn(Si_3O_8)$ расположено в области, обогащенной кремнеземом. Кристаллизуется часто совместно

¹ В настоящее время структура расшифровывается на кафедре кристаллографии и кристаллохимии геологического факультета МГУ.

с виллемитом, но, как правило, пространственно они разобщены: $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{Si}_3\text{O}_8)$ в горячей зоне автоклава, $\text{Zn}_2(\text{SiO}_4)$ — в холодной. Однако по мере увеличения концентрации Na_2O , а особенно SiO_2 , $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{Si}_3\text{O}_8)$ начинает конгруэнтно растворяться и перекристаллизовываться в верхней части автоклава. Карбонат-ион (Na_2CO_3) благоприятствует кристаллизации и увеличению размеров спонтанных кристаллов. Для $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{Si}_3\text{O}_8)$ характерны короткостолбчатые, часто уплощенные друзы кристаллов или заостренные с одной стороны «зерна» (рис. 8). Они явно гемиморфны в направлении оси столбчатости; их пьезоэффект сравним с эффектом кварца. Развита грани $\{100\}$, $\{110\}$, $\{001\}$, $\{01\bar{1}\}$ и $\{00\bar{1}\}$. Кристаллы бесцветные, прозрачные, блеск стеклянный, спайность отсутствует, оптически отрицательны, угол погасания 29° . Кристаллы, активированные Mn^{2+} , люминесцируют желтым цветом (см. табл. 5). ИК-спектр позволяет предположить высококонденсированные кремнекислородные радикалы¹.

$\text{Na}_2\text{Zn}[\text{Si}_2\text{O}_6]$. Для его образования требуется более высокая, но умеренная концентрация Na_2O — 12—18%. В опытах с отношением $\text{ZnO} : \text{SiO}_2 = 1 : 1$ кристаллизуется часто совместно с $\text{Na}_2\text{Zn}[\text{Si}_2\text{O}_7]$. Избыток кремнезема явно благоприятствует кристаллизации и переносу кристаллов в холодную зону автоклава. Кристаллы изометрические, реже длиннопризматические (рис. 9). Основные формы: $\{010\}$, $\{110\}$, $\{013\}$, $\{011\}$ и $\{310\}$. Спайность отсутствует, излом раковистый. Сингония ромбическая. Основная особенность структуры $\text{Na}_2\text{Zn}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ заключается в метасиликатных цепочках $[\text{Si}_2\text{O}_6]_\infty$ (близких к пироксеновым), между которыми расположены крупные ортотетраэдры $[\text{ZnO}_4]$ (Белоконева и др., 1969).

$\text{Na}_2\text{Zn}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$. Кристаллизуется в 10—25%-ных растворах NaOH при $\text{ZnO} : \text{SiO}_2 > 1 : 1$. При очень большом избытке окиси цинка эта фаза становится неустойчивой и переходит в $\text{Na}_2\text{Zn}_3(\text{Si}_2\text{O}_8)$. Кристаллы легко получаются со 100%-ным выходом по всей полости автоклава. Кристаллы тонкопластинчатые при отношении $\text{ZnO} : \text{SiO}_2 = (2 : 1) - (1 : 1)$; с повышением доли кремнезема толщина пластинок увеличивается, и на границе с $\text{Na}_2\text{Zn}_3(\text{Si}_2\text{O}_8)$ появляются почти изометрические кристаллы (рис. 10). Для пластинчатых кристаллов характерны грани $\{100\}$, $\{010\}$ и $\{101\}$, для изометрических — $\{100\}$, $\{010\}$, $\{210\}$, $\{110\}$, $\{101\}$ и $\{111\}$. Кристаллы бесцветные, прозрачные, блеск стеклянный. Спайность совершенная по $\{100\}$ и средняя по $\{101\}$. При активации Mn^{2+} люминесцируют зеленым цветом (см. табл. 5). Кристаллы обладают пьезоэффектом. Описание расшифрованной ромбической структуры приведено в работе С. Т. Амирова (1967). Бесконечные полярные метацепочки $[\text{Zn}_2\text{O}_6]$ (вдоль короткой оси a) инкрустированы ортотетраэдрами $[\text{SiO}_4]$, которые спариваются с аналогичными из соседних цепочек в диорогруппы $[\text{Si}_2\text{O}_7]$. Последние связывают Zn -метацепочки в трехмерный каркас. Как и в виллемите, на одном атоме O сходятся по три тетраэдра ($2 \text{Zn} + 1 \text{Si}$). Катионный мотив представляет трельяжную сетку из Na -полиэдров, Na_1 — закрученный томсоновский куб, Na_2 — псевдоромбическая пирамида.

$\text{Na}_2\text{Zn}[\text{SiO}_4]$. Кристаллизуется в водных растворах $\text{NaOH} > 30\%$ практически независимо от отношения компонентов в шихте. Соединение $\text{Na}_2\text{Zn}[\text{SiO}_4]$ растворяется конгруэнтно, и в условиях температурного градиента переносится и кристаллизуется в холодной зоне автоклава. Кристаллы таблитчатые, реже изометрические и пирамидальные с основными формами $\{100\}$, $\{001\}$, $\{110\}$ и $\{011\}$. Характерны двойники с плоскостью двойникования $\{001\}$ (рис. 11). Кристаллы бесцветные, прозрачные, часто с включениями. Спайность совершенная по $\{011\}$. При активации

¹ В настоящее время структура $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{Si}_3\text{O}_8)$ расшифровывается на кафедре кристаллографии и кристаллохимии геологического факультета МГУ.

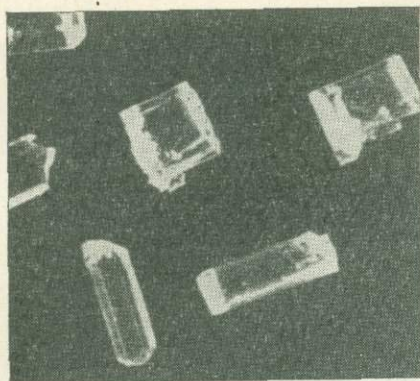


Рис. 9. Кристаллы $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{Si}_2\text{O}_6)$.
Увел. 10

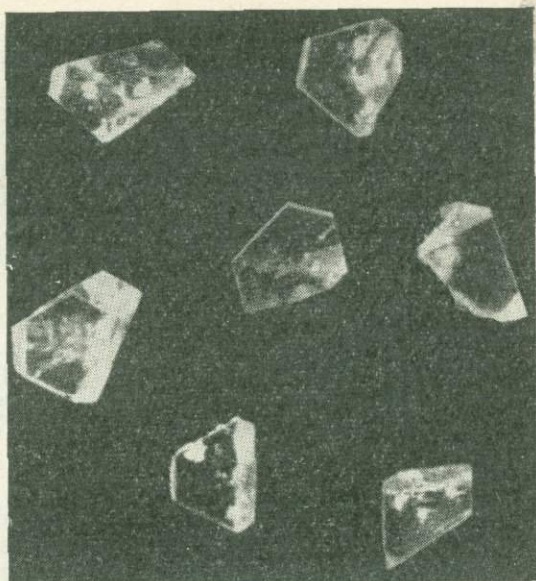


Рис. 10. Кристаллы $\text{Na}_2\text{Zn}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)$.
Увел. 10

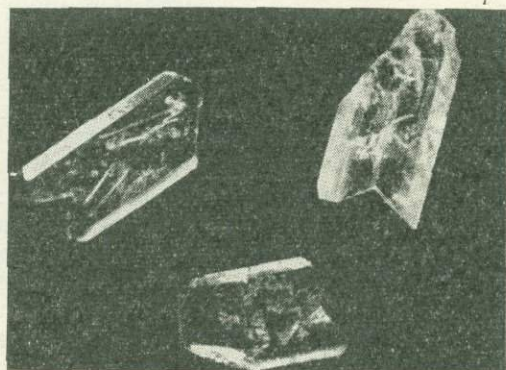


Рис. 11. Кристаллы $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SiO}_4)$.
Увел. 3

Mn^{2+} люминесцируют зеленым цветом (см. табл. 5). Наблюдается значительный пьезоэффект. Моноклинная структура $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SiO}_4)$ среди синтезированных $\text{Na} - \text{Zn}$ -силикатов была расшифрована первой и описана ранее (Илюхин и др., 1966). В основе структуры лежат чередующиеся $[\text{ZnO}_4]$ и $[\text{SiO}_4]$, связанные через общие O в трехмерный каркас с каналами (параллельно оси Z), где по стенкам расположены катионы Na. В катионном мотиве полиэдры двух сортов: Na_1 -полиэдр в виде сильно искаженного октаэдра и Na_2 -полиэдр в виде искаженной тригональной бипирамиды.

Условия кристаллизации цинкосиликатов зафиксированы достаточно строго, что позволяет проследить за изменением структурных особенностей синтезированных фаз в зависимости от этих условий. На диаграмме составов видно, какие морфотропные переходы происходят в структурных мотивах цинкосиликатов при изменении условий кристаллизации (P и T const), например, по направлению $1 \rightarrow 2$ и $3 \rightarrow 2$ (см. рис. 2).

По линии $1 \rightarrow 2$, где в опытах был избыток окиси цинка ($\text{ZnO} : \text{SiO}_2 \sim 2 : 1$), по мере увеличения отношения $\text{Na}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O}$ происходят следующие переходы в цинкоокислородных радикалах: $[\text{Zn}_2\text{O}_6]_\infty$ (метацепочка) \rightarrow \rightarrow (цепочка) $\rightarrow [\text{Zn}_2\text{O}_6]$ (дискретные метацепочки) $\rightarrow [\text{ZnO}_4]$ (ортогруппы).

¹ В структуре $\text{Na}_2\text{Zn}_3[\text{SiO}_4]_2$ предполагаются цепочки, близкие к виллемитовым.

Морфотропные переходы сопровождаются силификацией фаз (табл. 6) — $Zn : Si$ уменьшается ($2 : 1 \rightarrow 1,6 : 1 \rightarrow 1 : 1$) при параллельном увеличении отношения $Na : (Zn + Si) = 1 : 2,5 \rightarrow 1 : 2 \rightarrow 1 : 1$.

Если в структуре $Na_2Zn_2 [Si_2O_7]$ кремнекислородный радикал (группы $[SiO_4]$) рассматривать по отношению к одной (дискретной) цепочке, т. е. выделять орто-, а не диортогруппу, тогда фазовые переходы $Zn_2SiO_4 \rightarrow Na_2Zn_3 [SiO_4]_2 \rightarrow Na_2Zn_2 [Si_2O_7] \rightarrow Na_2Zn [SiO_4]$ по линии $1 \rightarrow 2$ не сопровождаются изменением степени конденсации кремнекислородных радикалов: кремнекислородный радикал остается во всех фазах в виде ортогруппы $[SiO_4]$. В области с повышенным содержанием окиси цинка изменение отношения $Na_2O : H_2O$ сопровождается морфотропными переходами в цинкокислородных радикалах без изменения в кремнекислородных радикалах (низкий потенциал кремнезема).

В направлении $3 \rightarrow 2$ в области с избытком кремнезема в шихте (ZnO) : $SiO_2 \approx 1 : 2$) морфотропные переходы в кремнекислородных радикалах по мере увеличения отношения $Na_2O : H_2O$ можно представить как смену радикалов $[Si_3O_8]$ (лента) $\rightarrow [Si_2O_6]$ (метацепочка) $\rightarrow [SiO_4]$ (ортогруппа) с четким уменьшением силифицирования фаз (см. табл. 6) — $1 : 3 \rightarrow 1 : 2 \rightarrow 1 : 1$. Параллельно увеличивается отношение $Na : (Zn + Si) = 1 : 2 \rightarrow 1 : 1,5 \rightarrow 1 : 1$. Цинкокислородные радикалы при смене фаз остаются полностью деконденсированными до ортогрупп $[ZnO_4]$ (низкий потенциал окиси цинка).

Таким образом, вырисовывается тенденция: в водных растворах с повышенным содержанием окиси цинка морфотропные переходы свойственны прежде всего цинкокислородным радикалам, степень конденсации которых контролируется отношением $Na_2O : H_2O$.

В растворах с повышенным содержанием кремнезема морфотропно изменяются только кремнекислородные радикалы, степень конденсации которых также контролируется отношением $Na_2O : H_2O$.

Т а б л и ц а 6
Кристаллохимическая характеристика Na—Zn-силикатов

Соединение	Концентрация растворителя NaOH, %	Si:O	Zn:Si	$\frac{Na}{(Zn+Si)}$	$\frac{(Zn+Si)}{O}$	Zn-кислородный радикал	Si-кислородный радикал
I. $Zn_2 (SiO_4)$	0—10	1:4	2:1	—	1:1,3	(Zn_2O_6)	(SiO_4)
$Na_2Zn_3 (SiO_4)_2$	8—27	1:4	1,5:1	1:2,5	1:1,6	Цепочки	Вероятно (SiO_4)
$Na_2Zn_2 (Si_2O_7)$	10—25	1:3,5	1:1	1:2	1:1,75	(Zn_2O_6)	(SiO_4)
II. $Na_2Zn (Si_3O_8)$	10	1:2,66	1:3	1:2	1:2	Вероятно (ZnO_4)	Вероятно лента
$Na_2Zn (Si_2O_6)$	12—18	1:3	1:2	1:1,5	1:2	(ZnO_4)	(Si_2O_6)
$Na_2Zn (SiO_4)$	30—35	1:4	1:1	1:1	1:2	(ZnO_4)	(SiO_4)

Этот вывод иллюстрирует схема на рис. 12, где по оси ординат изменяется отношение $Na_2O : H_2O$, а по горизонтали отложено отношение $ZnO : SiO_2$ в растворе, определенное на основании экспериментальных данных, приведенных в табл. 1.

На схеме нашло отражение изменение Zn- и Si-кислородных мотивов в кристаллизующихся фазах в зависимости от отношения $ZnO : SiO_2$ при $Na_2O : H_2O = const$. В высококонцентрированных растворах NaOH ($> 30\%$)

¹ ИК-спектр $Na_2Zn_3 [SiO_4]_2$ позволяет предполагать наличие в структуре кремнекислородных радикалов в виде лент (слоев).

при изменении отношения ZnO к SiO_2 в широких пределах [(8:1) — (1:20)] образуется только $Na_2Zn [SiO_4]$ с полностью деконденсированными до ортогрупп Zn - и Si -кислородными радикалами.

В опытах с концентрацией $NaOH$ ниже 30% проходит граница фазового перехода $Na_2Zn_2 [Si_2O_7] \rightleftharpoons Na_2Zn [Si_2O_6]$, что соответствует морфотропным переходам¹: $[Zn_2O_6] [SiO_4] \rightarrow [ZnO_4] [Si_2O_6]_{\infty}$.

Стремление цинка к тетраэдрическому окружению объясняется «поляризационным эффектом» (Белов, 1953), влияние которого, вероятно, усиливается в присутствии элементов с малым значением электроотрицательности. Поэтому мы вправе ожидать тетраэдрическую координацию у цинка и в водных растворах гидроокиси натрия (в виде $[Zn(OH)_4]^{2-}$). Во всех синтезированных цинкосиликатах цинк имеет координационное число 4, что, по-видимому, хорошо отражает природу существующих в растворе радикалов цинка.

В табл. 7 приведены расстояния $Zn-O$ в соединениях с тетраэдрической координацией цинка. Они варьируют в пределах 1,89—2,17 Å со средним значением 1,98 Å (у цинкита среднее $Zn-O = 1,978$ Å). Самая короткая связь $Zn-O = 1,72$ Å выявлена в $Na_4ZnCd (Si_2O_6)_2$, а самая длинная — 2,17 Å в $Na_2Zn [GeO_4]$. Для октаэдрического цинка расстояние $Zn-O$ изменяется в пределах 1,93—2,35 Å при среднем 2,14 Å, что составляет 8% против 6% предписываемых кристаллохимией при переходе от к. ч. = 4 к 6 (влияние «поляризационного эффекта»).

Если приравнять в первом приближении кристаллохимическую роль Zn и Si тогда для I группы цинкосиликатов (см. табл. 7) характерна не кварцевая формула ZnO_{2-x} за счет того, что на одном кислороде сходится больше, чем два тетраэдра. Во II группе отношение $(Zn + Si) : O$ остается одинаковым и равно 1:2 (в кварце $Si : O = 1 : 2$).

Таким образом, среди синтезированных цинкосиликатов выделяются две структурно-генетические группы, в пределах которых изменение цинко-

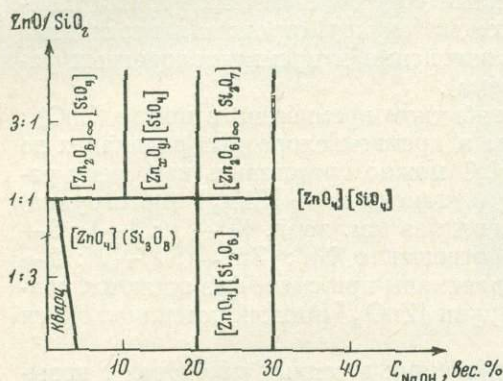


Рис. 12. Схема морфотропных переходов в цинкосиликатах

Т а б л и ц а 7

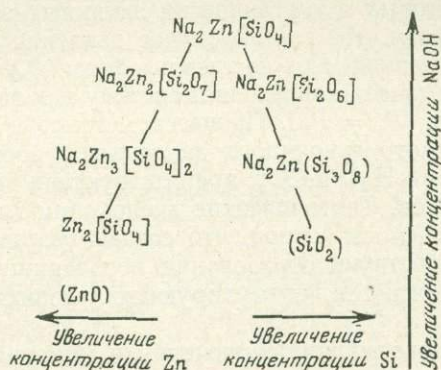
Расстояние $Zn-O$ в силикатах и германатах

Соединение	Расстояние $Zn-O$, Å	Среднее	Литературный источник
$K_2Mn_2Zn_4 (Si_3O_{11})$	1,90—2,14	1,99	Пушаровский и др. (1969)
$Zn_2 (SiO_4)$	1,90—2,02	1,97	Чнь Хан (1969)
$Zn_2 (GeO_4)$	1,89—2,02	1,97	Там же
$Na_2Zn_2 (Si_2O_7)$	1,94—2,06	1,99	Амиров (1967)
$Na_2Zn (GeO_4)$	1,89—2,17	2,03	Кузьмин (1968)
$Na_2Zn (SiO_4)$	1,93—2,08	2,00	Илюхин и др. (1966)
$Na_4ZnCd (Si_2O_6)_2$	1,78—2,07	1,925	Симонов, Белов (1965)
$Zn_2Mn (SiO_4) (OH)_2$	1,80—2,10	1,95	Соловьева, Белов (1963)

¹ Кремнезем считаем на одну цепочку, хотя формально в структуре $Na_2Zn_2 [Si_2O_7]$ надо считать Si -инкремент в виде диортогруппы $[Si_2O_7]$.

кремнекислородных мотивов связано с изменением отношения $\text{Na}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O}$ (см. табл. 6). Первая группа (бедная кремнеземом — $\text{Zn} : \text{Si} \geq 1 : 1$) характеризуется присутствием кремнезема в виде изолированных орто (диорто) групп $[(\text{Si} : \text{O} = (1 : 4) - (1 : 3,5)]$. Ведущая архитектурная деталь цинкокислородного мотива — метацепочка $[\text{Zn}_2\text{O}_6]$ легко прослеживается в этой группе (начиная с цинкита ZnO) за исключением $\text{Na}_2\text{Zn}[\text{SiO}_4]$, который образуется в условиях высокой концентрации NaOH , когда связь $\text{Zn} - \text{O} - \text{Zn}$ становится неустойчивой. Приравнивая кристаллохимическую роль Zn и Si , для первой группы получим некарцевую формулу ZO_{2-x} (кроме $\text{Na}_2\text{Zn}[\text{SiO}_4]$), т. е. на одном O сходится более двух тетраэдров.

Во второй группе цинкосиликатов, богатых кремнеземом ($\text{Zn} : \text{Si} \leq 1 : 1$) цинк присутствует в виде дискретных групп $[\text{ZnO}_4]$. Приравнивая роль $[\text{ZnO}_4]$ и $[\text{SiO}_4]$, для второй группы получим отношение $(\text{Zn} + \text{Si}) : \text{O} = 1 : 2$ и кварцевую формулу ZO_2 . Соединение $\text{NaZn}[\text{SiO}_4]$ занимает промежуточное положение, возглавляя своеобразную «вилку»:



Литература

- Амиров С. Т. Кристаллические структуры природного цеолита—ломонтита и синтетического цинкосиликата $\text{Na}_2\text{Zn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Автореф. канд. дисс. Ин-т кристаллографии АН СССР, 1967.
- Белов Н. В. Очерки по структурной минералогии. — Мин. сб. Львовск. гос. ун-та, 1953, № 7.
- Белоконева Е. Л., Егоров-Тисменко Ю. К., Симонов М. А., Белов Н. В. Кристаллическая структура Zn -чаловита $\text{Na}_2\text{Zn}[\text{Si}_2\text{O}_6]$. — Кристаллография, 1969, 14, 825.
- Илюхин В. В., Никитин А. В. Белов Н. В. Кристаллическая структура синтетического Na -цинкосиликата $\text{Na}_2\text{Zn}[\text{SiO}_4]$. — Докл. АН СССР, 1966, 176, № 6.
- Кузьмин Э. А. Расшифровка функции Патерсона по сильным скратным пикам. Кристаллические структуры $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{ZnGeO}_4$, $\text{La}(\text{Sm})_{4,87}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$. Автореф. канд. дисс. Ин-т кристаллографии АН СССР, 1968.
- Литвин Б. Н., Мельников О. К. Кристаллизация в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$. — Кристаллография, 1969, 14, 101.
- Максимов Б. А., Литвин Б. Н., Илюхин В. В., Белов Н. В. Синтез кристаллов V -силикатов. — Кристаллография, 1969, 14, 498.
- Пушаровский Д. Ю., Литвин Б. Н., Победимская Е. А. Исследование системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{MnO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ в области, обогащенной кремнеземом. — Кристаллография, 1970, 15, 1239.
- Пушаровский Д. Ю., Победимская Е. А., Белов Н. В. Кристаллическая структура $\text{K}_2\text{Mn}_2\text{Si}_4\text{Si}_4\text{O}_{15}$. — Докл. АН СССР, 1969, 185, № 5.
- Симонов М. А., Белов Н. В. Кристаллическая структура Na -, Cd -, Zn -метасиликата. — Докл. АН СССР, 1965, 164, № 2.
- Соловьева Л. П., Белов Н. В. Кристаллическая структура хочкинсонинита $\text{Zn}_2\text{Mn}_2(\text{SiO}_4)(\text{OH})_2$. — Докл. АН СССР, 1963, 152, 327.
- Филипенко О. С. Гидротермальный синтез и кристаллохимические исследования систем $\text{BaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$. Автореф. канд. дисс. МГУ, 1971.
- Чинь Хан. Кристаллическая структура рамзанита, виллемита и его германиевого аналога. Автореф. канд. дисс. МГУ, 1969.
- Эйтель В. Физическая химия силикатов. ИЛ, 1962.
- Morey G. W., Hesselgesser J. M. The system $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ at 400°C . — Amer. J. Sci., Bowen vol., 1952.
- Tuttle O. F., Friedman J. J. Liquid immiscibility in system $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$. — J. Amer. Chem. Soc., 1948, 70, 919.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ФЛЮИДНОГО РЕЖИМА ЗЕМЛИ*

Петрологические исследования приводят к представлению о неизменной связи магматизма и метаморфизма с дислокациями (разломами глубинного заложения и складчатостью). При отсутствии дислокаций метаморфизм осадочных толщ не происходит даже при погружении их на глубины порядка 20—25 км (Косминская, 1961). При таком погружении осадков в условиях нормального градиента вероятно достижение таких значений температуры и давления, при которых в тектонически активных зонах происходит интенсивный метаморфизм. Но в этом случае давление вышележащих пород распространяется в равной мере на твердые фазы (P_s) и на газовый флюид (P_F), что термодинамически определяет систему как закрытую в отношении летучих компонентов ($P_s = P_F$). Процессы метаморфизма в ней затруднены вследствие высокого флюидного давления и соответственно высоких парциальных давлений H_2O и CO_2 , препятствующих дегидратации и декарбонатизации минералов. Тектонические дислокации глубинного заложения увеличивают проницаемость пород, что создает условия неравного давления ($P_s > P_F$) и способствуют образованию восходящих флюидных потоков подкорового происхождения, стимулирующих развитие магматизма и метаморфизма.

Исследования газовой-жидких включений в минералах показывают, что природные флюиды сложны по составу. Они содержат большое количество растворенных солей ($NaCl$, Na_2CO_3 и др.) и представляют сложную смесь газовых компонентов: H_2O , CO_2 , CO , H_2 , CH_4 , N_2 , H_2S , S_2 , SO_2 , F_2 , Cl_2 , O_2 и др. В первом приближении можно рассмотреть ювенильный флюид как смесь «водородного» ($H_2O + H_2$), «углеродного» ($CO_2 + CO$) и «углеводородного» (CH_4) компонентов. Соотношение мольных долей газов ($N_{H_2O} : N_{H_2}$, $N_{CO_2} : N_{CO}$ и др.) определяется температурой и фугитивностью кислорода ($f_{O_2} \approx P_{O_2}$) в соответствии с реакциями типа: $H_2O = H_2 + 0,5 O_2$, $CO_2 = CO + 0,5 O_2$. Константы равновесий этих реакций могут быть раскрыты следующим образом:

$$\ln \frac{f'_{H_2O}}{f_{H_2}} \approx \frac{\Delta Z_T^0}{RT} + 0,5 \ln P_{O_2},$$

$$\ln \frac{f'_{CO_2}}{f_{CO}} \approx \frac{\Delta Z_T^0}{RT} + 0,5 \ln P_{O_2}.$$

Они показывают, что с понижением P_{O_2} ($T = \text{const}$) величины парциального термодинамического давления H_2O и CO_2 (фугитивности f_{H_2O} и f_{CO_2}) должны снижаться относительно давления восстановленных форм f_{H_2} и f_{CO} .

Перейдем к термодинамическому расчету этих зависимостей, важных для выяснения флюидного режима. При этом примем во внимание также реакции с графитом: $CO = C + 0,5 O_2$ и $CO_2 = C + O_2$. Необходимые данные для этого и последующих расчетов приведены в табл. 1. Частью они заимствованы из справочника (Robie, Waldbaum, 1968), частью вычислены из

* Статья представляет расширенный вариант доклада авторов (Маракушев, Перчук, 1971) на Международном Геохимическом конгрессе в Москве.

Таблица 2

Расчет равновесного термодинамического давления кислорода (отрицательный логарифм $\ln P_{O_2}$) газовых реакций и равновесий газов с графитом (С)

Реакция	P_s , бар	f_i/f_j	Температура, °К							
			298	400	600	800	1000	1200	1400	1600
$H_2O = H_2 + 0,5 O_2, \ln (f_{H_2O}/f_{H_2}) =$ $= 0,5 \ln P_{O_2} + \Delta Z_T/RT$		0,0001	202,996	153,052	104,250	79,610	64,762	54,790	47,652	42,274
		0,01	193,786	143,842	95,040	70,400	55,552	45,580	38,442	33,064
		1,00	184,576	134,632	85,830	61,190	46,342	36,370	29,232	23,854
		100	175,355	125,422	76,620	51,980	37,132	27,160	20,022	14,644
		10 000	166,156	116,212	67,410	42,770	27,922	17,950	10,812	5,434
$CO_2 = CO + 0,5 O_2, \ln (f_{CO_2}/f_{CO}) =$ $= 0,5 \ln P_{O_2} + \Delta Z_T/RT$		0,0001	226,108	167,734	110,932	82,482	65,480	54,154	46,102	40,076
		0,01	216,898	158,524	101,722	73,272	56,270	44,944	36,892	30,866
		1,0	207,688	149,314	92,512	64,062	47,060	35,734	27,682	21,656
		100	198,478	140,104	83,302	54,852	37,850	26,524	18,472	12,446
		10 000	189,268	130,894	74,092	45,642	28,640	17,314	9,262	3,236
$CO = C + 0,5 O_2, \Delta V_s = 5,3 \text{ см}^3,$ $\ln f_{CO} = 0,5 \ln P_{O_2} + \Delta Z_T/RT +$ $+ \Delta V_s P_s/41,838 RT$	1	0,0001	129,166	106,402	84,372	73,274	66,588	62,062	58,810	56,330
		0,01	119,956	97,192	75,162	64,064	57,378	52,852	49,600	47,120
		1,00	110,746	87,982	65,952	54,854	48,168	43,642	40,390	37,910
	1000	0,01	120,386	97,512	75,376	64,226	57,508	52,960	49,694	47,202
		1	111,174	88,300	66,164	55,014	48,296	43,748	40,482	37,990
		1 000	97,356	74,482	52,346	41,196	34,478	29,930	26,664	24,172
	10 000	1	115,026	91,168	68,078	56,448	49,444	44,700	41,300	38,706
		1 000	101,208	77,350	54,260	42,630	35,626	30,886	27,482	24,888
		10 000	96,602	72,744	49,654	38,024	31,020	26,280	22,876	20,282

Окончание таблицы

Реакция	P, бар	f _i /f _j	Температура, °K							
			298	400	600	800	1000	1200	1400	1600
$\text{CO}_2 = \text{C} + \text{O}_2, \Delta V_s = 5,3 \text{ см}^3, \ln f_{\text{CO}_2} =$ $= \ln P_{\text{O}_2} + \Delta Z_T/RT + \Delta V_s P_s/41,838 RT$	1	0,0001	168,428	127,861	88,444	68,670	56,826	48,900	43,248	38,995
		0,01	163,822	123,255	83,838	64,064	52,220	44,294	38,642	34,389
			159,218	118,649	79,232	59,458	47,614	39,688	34,036	29,783
	1000	0,01	164,038	123,414	83,944	64,144	52,284	44,347	38,688	34,429
		1	159,432	118,808	79,338	59,538	47,678	39,471	34,082	29,823
		1 000	152,523	111,899	72,429	52,629	40,769	32,832	27,173	22,914
	10 000	0,0001	170,570	129,454	89,507	69,467	57,464	49,431	43,703	39,393
		0,01	165,964	124,848	84,901	64,861	52,858	44,825	39,097	34,787
		1	161,358	120,242	80,295	60,255	48,252	40,219	34,491	30,181
		1 000	154,449	113,333	73,386	53,346	41,342	33,310	27,582	23,272
		10 000	152,146	111,030	71,083	51,043	39,040	31,007	25,279	20,969
	$0,5 \text{ C} + \text{H}_2\text{O} = 0,5 \text{ CH}_4 + 0,5 \text{ O}_2, \Delta V_s =$ $= + 5,3 \text{ см}^3, \ln (f_{\text{H}_2\text{O}}/f_{0,5\text{CH}_4}) = 0,5 \ln P_{\text{O}_2} +$ $+ \Delta Z_T/RT + \Delta V_s P_s/41,838 RT$	1	0,01	173,306	131,210	90,454	70,082	57,894	49,740	43,920
1			164,094	121,998	81,242	60,870	48,682	40,528	34,708	30,316
10 000		0,01	169,026	128,024	88,328	68,488	56,618	48,678	43,010	38,732
		1 000	159,814	118,812	79,116	59,276	47,406	39,466	33,798	29,520
		1 000	145,996	104,994	65,298	45,458	33,588	25,648	19,980	15,702
		10 000	141,390	100,388	60,692	40,852	28,982	21,042	15,374	11,096

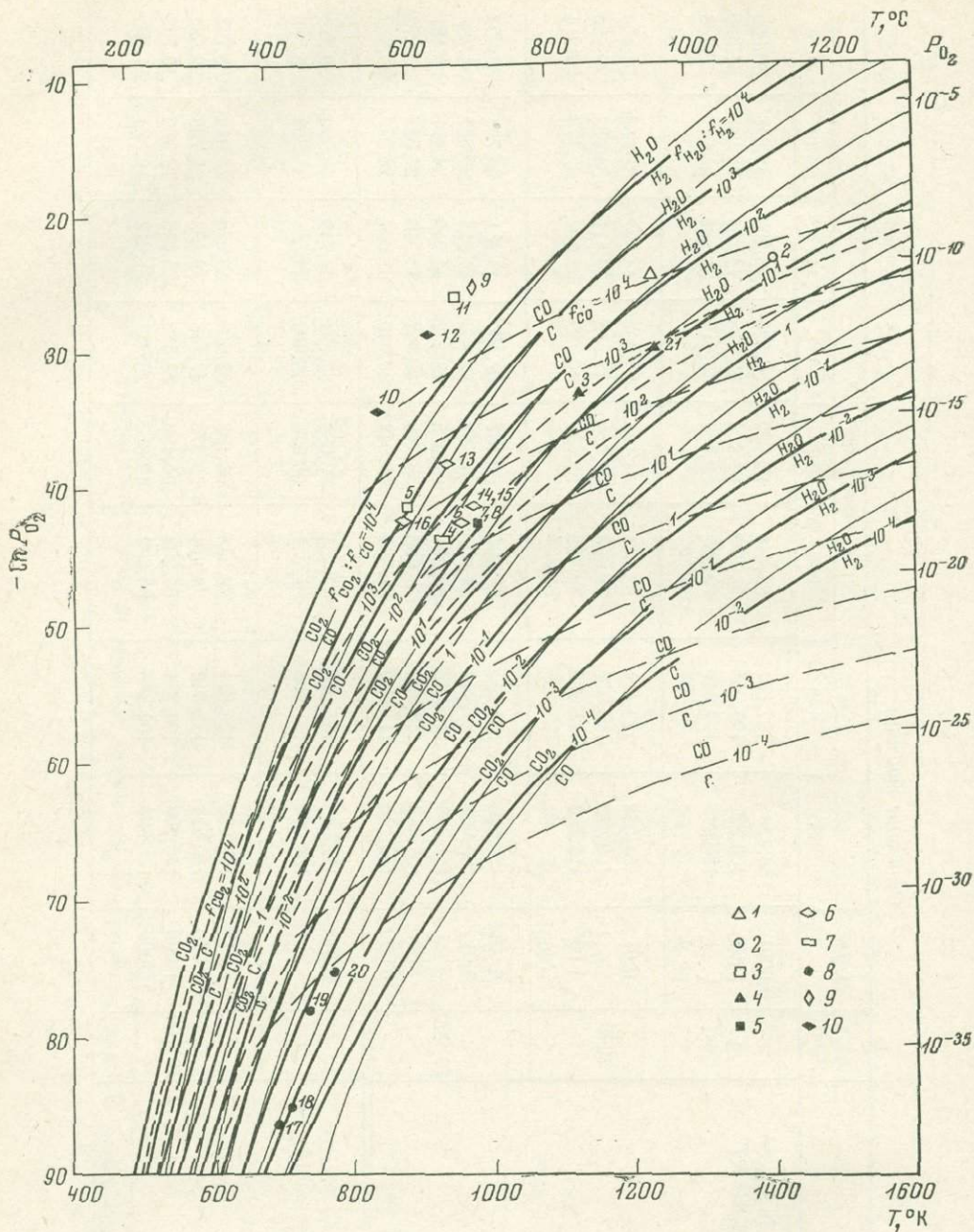
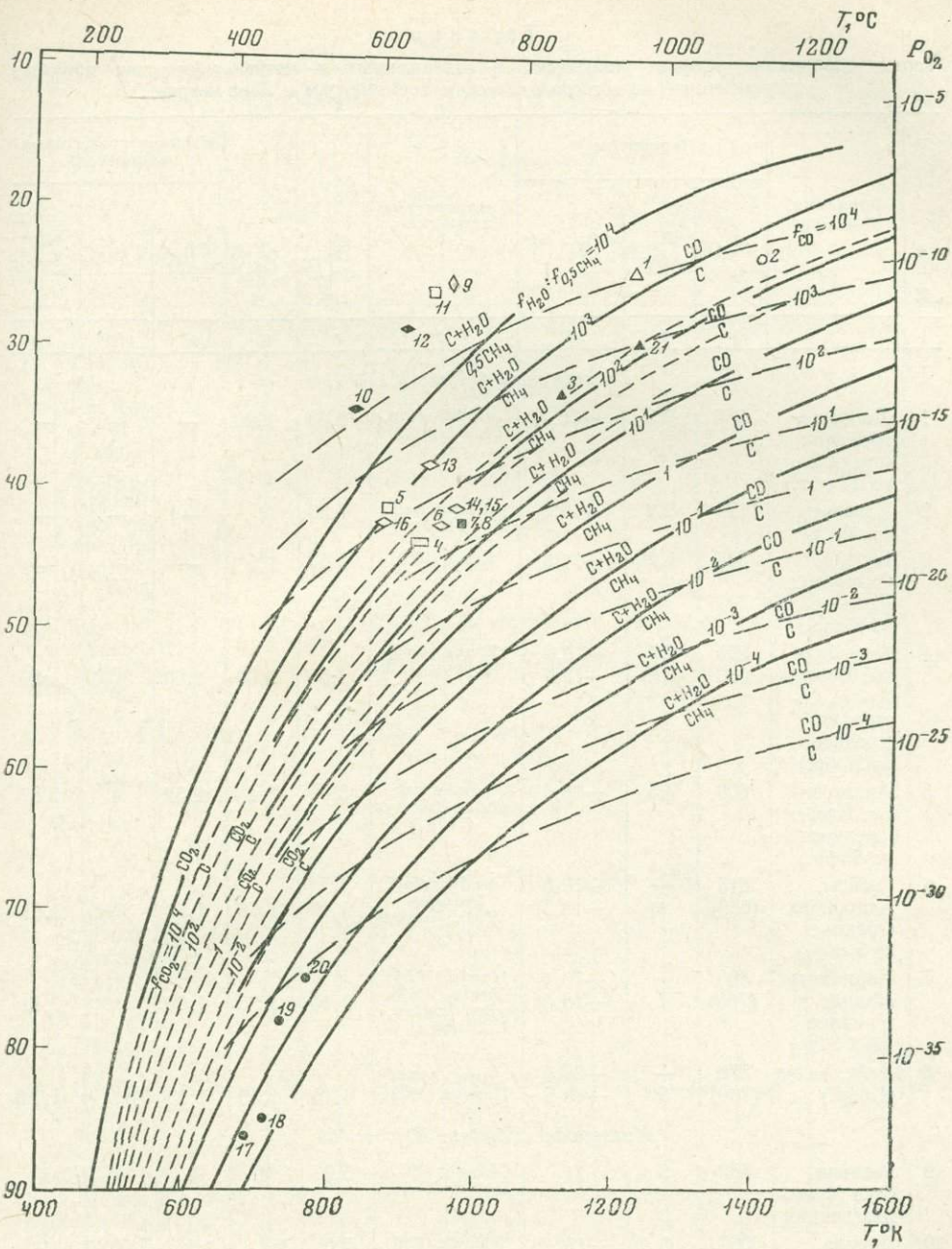


Рис. 1. Термодинамические параметры флюидного режима

I — отношения величин термодинамического давления (фугитивностей $-f_i$) $H_2O : H_2$; $CO_2 : CO$; $CO : C$; $CO_2 : C$ во флюидах в зависимости от температуры и давления кислорода P_{O_2} (по данным табл. 2). Точки отвечают конкретным породам (см. табл. 3)

1 — андезиты, дациты и обсидианы;
 2 — базальты;
 3 — мончикиты;
 4 — габбро и шонкниты;

5 — анортозиты, нориты и чарнокиты;
 6 — гнейсы гранулитовой фации;
 7 — амфиболиты;
 8 — эклогиты из глаукофан-сланцевых комплексов;
 9 — кордиерит-гранатовые роговики;
 10 — породы из докембрийских железорудных формаций.
 II — равновесия газов с графитом ($H_2O : CH_4$ и др.); точки соответствуют породам левой диаграммы



экспериментальных данных (альмандин, Fe-кордиерит, Fe_2SiO_4 шпинелевой структуры, ферросилит). Результаты расчетов приведены на графике рис. 1 и в табл. 2. На этот график нанесены точки, соответствующие условиям образования некоторых кристаллических комплексов или формаций (табл. 3). Термодинамические параметры минеральных равновесий в этих комплексах оценивались различными способами.

При исследовании некоторых образцов (с *Mt* и *Il*) использовалось равновесие магнетит — ильменит (Lindsley, 1963; Buddington, Lindsley, 1963), которое описывается двумя реакциями: $3\text{Fe}_2\text{TiO}_4 + 0,5\text{O}_2 = \text{Fe}_3\text{O}_4 + 3\text{FeTiO}_3$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{TiO}_4 = \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{FeTiO}_3$. Благодаря этому парагенезис ильменита с магнетитом служит индикатором давления кислорода и температуры, достигавшихся при образовании изверженных и метаморфических пород.

Таблица 3

Термодинамические условия равновесий в изверженных и метаморфических породах, определенные по минералогическим термометрам и барометрам

№ п/п	Формация, комплекс	Параметры			Литературный источник	$\frac{f_{H_2O}}{f_{H_2}}$	$\frac{f_{CO_2}}{f_{CO}}$	Условия графитовых равновесий		
		t, C	$P_s, \text{кбар}$	$\lg f_{O_2}, \text{бар}$				$\lg f_{CO}$	$\lg f_{CO_2}$	$\frac{f_{H_2O}}{f_{0,5CH_4}}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
<i>Кислородный буфер: Mt + Il</i>										
1	Дациты и андезиты (средние из 13 обр.)	950	0,2	-10,7	Buddington, Lindsley (1964)	2,35	2,20	—	—	—
2	Базальты (1 обр.)	1125	0,2	-10,0	Carmichael (1967)	1,30	1	—	—	—
3	Габбро, Скаергард (среднее из 5 обр.)	845	1,2	-14,3	Kretz (1963)	1,50	1,5	—	—	—
4	Амфиболиты, Брокен Хилл, Австралия (среднее из 2 обр.)	650 650	4,7 (5,9)	-19,0 -19,0	Binns (1965), Перчук (1970 ₁)	1,65	2,00	1,60	3,54	1,76
5	Анортозиты, Квебек (среднее из 4 обр.)	600	7,5	-18,0	Anderson (1966), Перчук (1970 ₁)	3,09	3,4	2,52	4	2,87
6	Гнейсы, Адирондак (среднее из 5 обр.)	615 (680)	— 8	-18,0 (-18,5)	Buddington, Lindsley (1964), Перчук (1970 ₁)	1,48	1,75	1,70	3,45	1,61
7	Чарнокиты, Мадрас (среднее из 2 обр.)	580 (700)	— 7	-19,4 (-18,5)	Howie (1955), Kretz (1963), Buddington, Lindsley (1964)	1,15	1,35	1,65	3,0	1,42
8	Гнейс, Алдан (1 обр.)	570 (700)	— 9	-20,0 -18,5	Лутц (1967), Перчук (1969)	1,15	1,35	1,65	3,0	1,38
<i>Кислородный буфер: Нет + Mt</i>										
9	Роговик, Глен Муин, Шотландия	690	3	11	Chinner (1962), Перчук (1970 ₁)	5,0	4	4	4	>4
10	Порода, Атол-Лайк Канада (1 обр.)	560	5	-15	Kranck (1961), Перчук (1970)	5,0	>4	>4	>4	4
11	Мончикит, Хибины (1 обр.)	670	1,5	-11,2	Лупанова (1934)	5,0	>4	—	—	—
12	Породы из Гагановской формации, Квебек, Канада (среднее из 3 обр.)	630	4	-12,5	Перчук (1968), Butler (1969)	5,0	>4	>4	4	—

Окончание таблицы

№ п/п	Формация, комплекс	Параметры			Литературный источник	$\lg \frac{f_{H_2O}}{f_{H_2}}$	$\lg \frac{f_{CO_2}}{f_{CO}}$	Условия графитовых равновесий		
		t°, C	$P_{\text{бар}}$	$\lg f_{O_2}, \text{ бар}$				$\lg f_{CO}$	$\lg f_{CO_2}$	$\lg \frac{f_{H_2O}}{f_{0,15 CH_4}}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11

Кислородные буфера: $Q + Fs + Mt$ и $Q + Mt + Fa$

13	Гнейсы, Кривой Рог (среднее из 4 обр.)	660	4	-16,6	По материалам Р. И. Сироштана (Перчук, 1970.)	2,75	3	2,64	4	2,88
14	Эвлизит, Ханкайский массив, Приморье (1 обр.)	700	5	-18	Мишкин (1968), Перчук (1970.)	1,45	1,65	1,75	3,4	1,74
15	Эвлизит, Корсак-Могилы, Украина (1 обр.)	700	5	-18,0	Половинкина (1962), Перчук (1970)	1,45	1,65	1,75	3,4	1,74
16	Гранит, Калифорния Сьерра-Невада (1 обр.)	600	—	-18,4	Larsen, Drainsin (1950), Перчук (1970)	2,88	—	—	—	—

Кислородный буфер: $Alm + Ky + Qz + (Fe)$

17	Эклогиты Максютковского комплекса, Южный Урал (среднее из 6 обр.)	415	11,8	37,5	Ленных (1966), Перчук (1967)	2,80	-2	-4	-4	-3,5
18	Глаукофановый сланец, Сикокку, Япония (1 обр.)	435	12,8	-37	Iwasaki (1963), Перчук (1967)	-3,15	-2,4	-4	-4	-4
19	То же, Новая Каледония (1 обр.)	460	10	-34	Coleman et al (1965), Перчук (1967)	-2,25	-1,6	-4	-4	-3
20	То же, Францисканская формация, Калифорния (3 обр.)	495	9,2	-32,7	Bloxem (1959), Borg (1956), Coleman et al. (1965), Перчук (1967)	-2,40	-1,8	-4	-4	-3

Комбинация кислородных буферов ($Net + Mt + Q + Fay + Mt$)

21	Шонкиниты, Монтана, США (5 обр.)	955	0,38	-12,9	Nach, Wilkinson (1970)	1,20	1	2,90	3,90	2,19
----	----------------------------------	-----	------	-------	------------------------	------	---	------	------	------

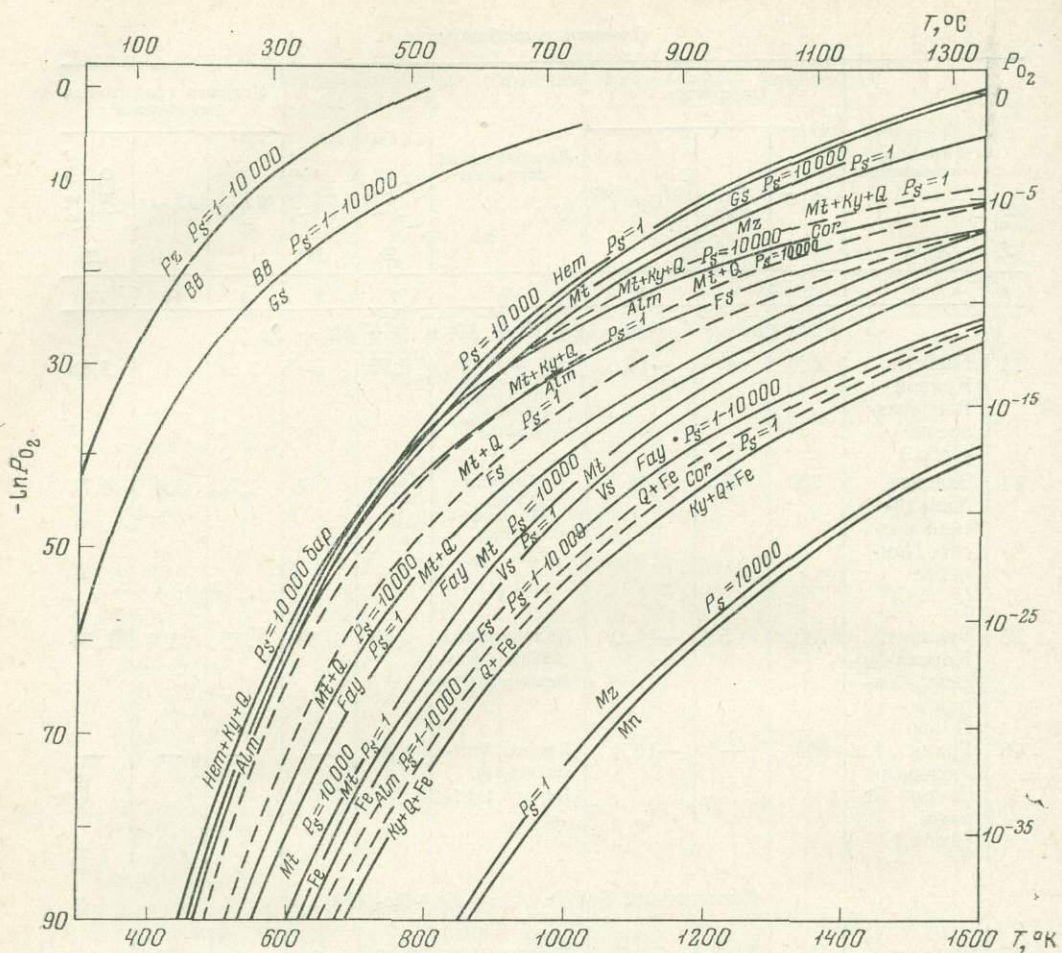


Рис. 2. «Буферные» окислительно-восстановительные реакции в зависимости от давления кислорода, температуры и литостатического давления на твердые фазы (P_s). Условные обозначения минералов см. в табл. 1

Термодинамические условия равновесия указанных реакций определены экспериментально. Но вычисляемые по ним значения температуры ниже значений, полученных по другим минералогическим термометрам (в табл. 3 последние значения заключены в скобки). Расхождение объясняется, вероятно, большой сложностью состава природных минералов, равновесия которых лишь приблизительно соответствуют экспериментально изученным равновесиям твердых растворов.

Термодинамические данные по другим окислительно-восстановительным («буферным») реакциям рассчитаны для широких интервалов температуры и давления (рис. 2). Устойчивость алмандина распространяется в восстановительную область за пределы устойчивости магнетита (алмандиновая фация без магнетита). С возрастанием кислородного потенциала возникает парагенезис алмандина с магнетитом. В высокотемпературных условиях алмандин разлагается на ассоциацию магнетита, кварца и силлиманита (кианита). В средне- и низкотемпературной областях поле магнетита нацело перекрывается полем алмандина, и возникает ассоциация алмандина с гематитом. По графику рис. 2 с учетом температуры равновесий определяются значения парциального давления кислорода для пород, содержащих данный «буферный» парагенезис.

Оценки глубинности (литостатического давления) формирования Скаергаардской интрузии и мадрасского чарнокитового комплекса приведены в ра-

боте Кретца (Kretz, 1963). Глубинность становления Хибинского массива около 1,5 кбар (~5 км). При использовании кислородного буфера гематит + магнетит температуру равновесий определяли по составам сосуществующих $Bi + Gr$ и (или) $Am + Cpx$ (Перчук, 1968, 1970₁). Значение P_{O_2} снималось с диаграммы рис. 1 при каждом данном значении t°, C . Давление для роговика из Глен-Муина определено по кордиерит-гранатовому барометру (Перчук, 1970₂). В остальных случаях оценка P еще более приближительна.

Буферы ферросилит + кварц + магнетит и фаялит + кварц + магнетит использовали для оценок f_{O_2} в соответствующих парагенезисах, в которых магнезиальность силикатов не превышает 0,3. Эти значения представляют верхний предел стабильности данной ассоциации по давлению кислорода. Температуру в них определяли по биотит-гранатовому и биотит-ортопироксеновому термометрам, а давление — по парагенезису $Orx + Gr$ (Перчук, 1968, 1969).

Для оценки f_{O_2} в эклогитах из глаукофан-сланцевых комплексов непосредственных буферов нет. Но в этих породах отсутствует магнетит и содержится альмандин, магнезиальность которого колеблется от 0,1 до 0,25. Следовательно, верхним пределом по давлению кислорода является равновесие $Mt = 3 Fe + 2 O_2$, а нижним — равновесие $Alm = Ky + 3Fe + 2Q + 1,5O_2$. Нижний предел должен несколько снижаться за счет примеси в гранатах пиропового компонента. $T - P$ -условия равновесий в эклогитах из глаукофан-сланцевых комплексов установлены по диаграммам фазового соответствия для парагенезиса гранат + клинопироксен ± амфибол (Перчук, 1967, 1970₁). Оценки величин P для этой группы пород основываются на экспериментальных данных по равновесию альбит = жадеит + кварц (Birch, Le Comte, 1960; Kushiro, 1965). Не исключена возможность, что эти значения завышены.

В табл. 3 приведены разнообразные кристаллические комплексы, что определяет основные характеристики флюидного режима в земной коре: f_{H_2O}/f_{H_2} , f_{CO_2}/f_{CO} , $f_{H_2O}/f_{0,5CH_4}$ и т. д. Перейдем к анализу этих данных.

Прежде всего привлекает внимание, что в глубинных комплексах P_{H_2O} значительно меньше P_s . Это связано не только со сложностью состава флюида, но и с эффектом восстановления воды ($H_2O \rightarrow H_2$). В формации эклогитовых комплексов, подчиненных альпинотипным орогеническим зонам, этот эффект особенно велик, чем объясняется устойчивость безводных минералов и их ассоциаций (альмандин, жадеитовый пироксен и др.) до относительно низких значений температуры (300—500°). В условиях гранулитового метаморфизма давление кислорода более высокое (устойчив магнетит) и влияние восстановительного эффекта менее значительно (за счет только восстановленности флюидов парциальное давление воды снижается в 1,5—2,0 раза, см. табл. 3, № 6—8).

Диаграмма рис. 1 характеризует также режим CO_2 и CO при наличии графита ($C + CO$, $C + CO_2$) и при его отсутствии ($CO + CO_2$). Степень окисленности воды и углекислоты во флюидах примерно одинакова (отношения фугитивностей f_{H_2O}/f_{H_2} и f_{CO_2}/f_{CO} близки друг другу). При равном количестве водного и углекислого компонентов и 50%-ной их окисленности фугитивность каждой из главных составных частей флюидов H_2O , H_2 , CO_2 , CO должна быть близка $1/4$ литостатического давления. Но в природных флюидах соотношения водного и углекислого компонентов варьируют в очень широких пределах — от чисто углекислого состава (Roedder, 1965) до существенно водного. Вопрос усложняется также тем, что в системах глубинного минералообразования общее давление флюидов (P_f) ниже литостатического ($P_s > P_f$).

Данные о температуре и окислительно-восстановительных условиях метаморфизма позволяют количественно рассчитать фугитивности CO_2 и CO при наличии в породах графита — обычного минерала альпинотипных эклогитов и глубинных гранулитов (см. табл. 3). Они использованы в приводимом ниже расчете наиболее важного флюидного показателя — термо-

динамического давления H_2O при метаморфизме. Для его оценки необходимо привлекать также эмпирический материал по метаморфическим комплексам (их геологической позиции и эволюции во времени). Прежде всего остановимся на формационной систематике метаморфических пород. Она основана на рассмотрении метаморфизма в связи с развитием геосинклинальных систем (Маракушев, 1965, 1968; Маракушев и др., 1971).

В качестве структур, аналогичных зародышевым формам эвгеосинклиналей, многие авторы склонны рассматривать срединно-океанические хребты, к которым приурочены офиолитовые формации (перидотиты дунит-гарцбургитовой формации, спилиты, кремнистые радиоляриевые сланцы и т. д.) — типичные образования начальных стадий эвгеосинклинального развития. Эти океанические структуры связаны с мировой системой рифта, т. е. являются глобальными образованиями. Как и в нормальных эвгеосинклиналях на начальных стадиях их развития, к ним приурочен интенсивный зеленокаменный метаморфизм натрового характера (альбит-хлоритовые и альбит-хлорит-цеолитовые сланцы, спилиты, актинолитовые и тальковые сланцы, серпентиниты). Привлекает внимание низкотемпературный характер этого метаморфизма (хлорит, серпентин, цеолиты) в частях метаморфических зон, вскрытых современной эрозией. В срединно-океанических хребтах метаморфизм распространен не только в верхних частях земной коры, но и на значительную глубину, с чем связано разуплотнение под этими структурами земной коры и мантии (скорость прохождения сейсмических волн в мантии снижается под хребтами с 8,1 до 7,5 км/сек).

Срединноокеанические хребты, как правило, удалены от областей сноса терригенного материала, и поэтому они не перерастают в нормальные геосинклинали, признаком которых является также мощное осадконакопление.

В типичных геосинклинальных системах типа островных дуг выделяются структуры начальных этапов развития (протогеосинклинали), прилегающие к глубоководным желобам. Геоантиклинальные поднятия соответствуют более поздним стадиям развития, на которых развиваются гранитоидный магматизм и связанный с ним метаморфизм. Протогеосинклинальные структуры, как и структуры типа океанических хребтов, характеризуются развитием офиолитовой формации (альпинотипные гипербазиты, спилиты, кремнистые глубоководные осадки, проявления метаморфизма натрового профиля), но отличаются большей мощностью основных вулканитов и кремнисто-вулканогенных отложений, которые вверх по разрезу вытесняются граувакковыми толщами и затем флишем.

Своеобразие этих структур было подчеркнуто Н. А. Богдановым (1969), описавшим их под названием талассогеосинклиналей в качестве типичных образований внешней (океанической) зоны Тихоокеанского кольца: Новая Зеландия, Новая Каледония, Новая Гвинея, Филиппины, Японские о-ва, Сахалин, Камчатка, Корьякское Нагорье, Калифорния. Вариант структурного взаимоотношения их с нормальными эвгеосинклинальными формациями геосинклинальных зон, в которых развит гранитоидный магматизм, показан на рис. 3. Протогеосинклинали закладываются непосредственно на базальтовом основании, в связи с системами глубинных разломов. Эти структуры как бы предшествуют типичным эвгеосинклиналям с более терригенным составом осадков, являясь по отношению к ним первичными (протоструктурами). Термин «протогеосинклиналь» принято относить в указанном смысле к докембрийским формациям: древние «зеленокаменные ядра», слагающие основания платформ (Павловский, Марков, 1963). Но нам кажется правильнее рассматривать их безотносительно к возрасту. Как в древних, так и в молодых протогеосинклинальных образованиях очень четко проявляется натровый по геохимическому профилю метаморфизм ранних (догранитных) стадий развития складчатых комплексов (формации спилитов и альбит-хлоритовых сланцев, эклогитов и глаукофановых сланцев, амфиболитов и железистых кварцитов с проявлениями натрового метаморфизма). К этой стадии, по-видимому, относится серпентинизация альпинотипных ультрабазитов в резко

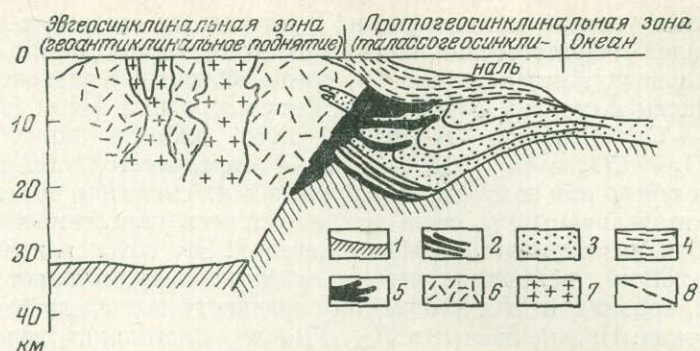


Рис. 3. Вариант структурного взаимоотношения «нормальной» эвгеосинклинали с развитым гранитоидным магматизмом (геоантиклинального поднятия) с протогеосинклинали (талассогеосинклинали) по Н. А. Богданову, 1969)

- | | |
|---------------------------------------|---|
| 1 — базальтовый слой; | 6 — «метаморфический» слой и мелководные отложения; |
| 2 — кремнисто-вулканогенная формация; | 7 — граниты; |
| 3 — кремнисто-граувакковая формация; | 8 — тектонический шов |
| 4 — флишевая формация; | |
| 5 — ультрабазиты; | |

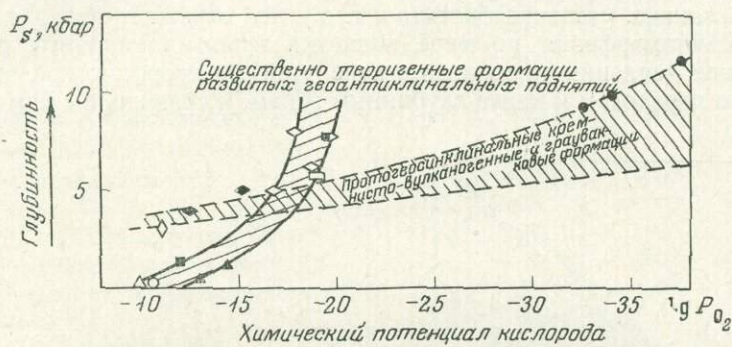


Рис. 4. Диаграмма корреляции литостатического давления (глубинности) и режима кислорода при формировании метаморфических комплексов различного типа (точки соответствуют различным типам пород в табл. 3 и на рис. 1)

восстановительных условиях (нижняя по f_{O_2} граница стабильности магнетита) и при $T = 500^\circ C$.

Метаморфизм ранних стадий эвгеосинклинали развития геохимически резко отличается от последующего метаморфизма эпохи гранитизации. Особенно ярко последний проявляется в формациях достаточно развитых геоантиклинальных структур (кали-натровые и калиевые метаморфические формации). Различен и флюидный режим метаморфизма этих двух типов структур, отвечающих ранней и зрелой стадиям эвгеосинклинали развития.

Догранитный метаморфизм отличается от последующего окислительно-восстановительными условиями. Это наглядно выражено на графике рис. 4, где приводится соотношение P_{O_2} и P_s для комплексов, относящихся к разным геосинклинали стадиям развития (данные см. в табл. 3). Четко намечаются две корреляции этих параметров, соответствующие двум режимам изменения давления кислорода с глубиной метаморфизма. На диаграмме видно, что более крутой наклон корреляционной зависимости отвечает комплексам в геоантиклинальных поднятиях, особенно таких, первичный состав которых существенно терригенный. Более пологая корреляция намечается при сравнении точек эклогитов из глаукофан-сланцевых комплексов и пород из докембрийских железорудных формаций.

Различный режим изменения кислородного потенциала с глубиной в разных геоструктурных зонах может быть интерпретирован с точки зрения

температурных условий метаморфизма. В начальную стадию развития эвгеосинклиналей («протогеосинклинальный» этап) метаморфизм осуществляется в условиях восстановительной среды. Флюидные равновесия здесь сильно смещены в сторону образования бескислородных форм: $H_2O \rightarrow H_2$, $CO_2 \rightarrow CO \rightarrow C$. Величина экзотермического эффекта таких реакций ($CO + 0,5 O_2 = CO_2$ и $H_2 + 0,5 O_2 = H_2O$) определяется степенью окисленности углерода или водорода, т. е. степенью их смещения вправо. В данных условиях величины P_{O_2} , P_{H_2O} и t благоприятствуют образованию алмандиновых эклогитов, типичных для этих альпинотипных структур. Последующее их развитие (воздымание структурных блоков) сопровождается снижением давления (P_s) и некоторым возрастанием парциального давления воды и фугитивности кислорода во флюиде (см. рис. 4). Это способствует реакциям гидратации минералов: последовательно возникают глаукофан, эпидот, хлорит, лавсонит и ломонтит. Натровый профиль метаморфизма постепенно изменяется в сторону повышения химической активности калия в метаморфизующих растворах (мусковитизация эклогитов и глаукофановых сланцев, развитие биотита и т. д.), что отражает общую тенденцию эволюции метаморфизма по мере развития геосинклиналий. Возрастание давления кислорода в ходе этой метаморфической эволюции, особенно с переходом к менее глубинным зонам, и связанное с ним увеличе-

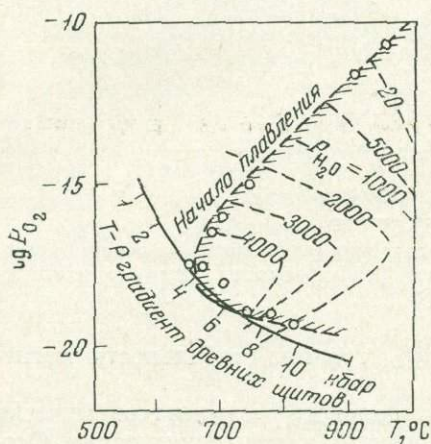


Рис. 5. Схема флюидного режима в геосинклиналиях поднятиях (поздние стадии геосинклиналий развития). Точки соответствуют различным типам пород в табл. 3. Штриховкой намечена приближительная граница появления гранитных расплавов

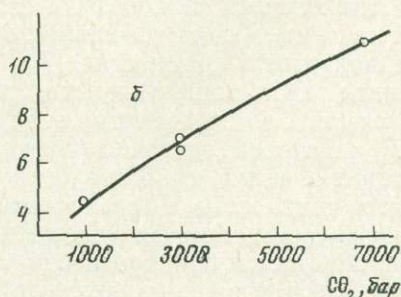
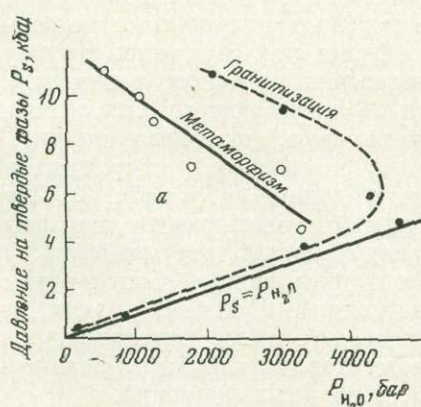


Рис. 6. Режим воды (а) и углекислоты (б) при метаморфизме и гранитизации глубинных толщ (данные — в табл. 4 и 5)

Таблица 4

Термодинамические условия метаморфизма некоторых глубинных толщ (Перчук, 1973)

Комплекс	$t, ^\circ\text{C}$	$P_s, \text{бар}$	$P_{\text{H}_2\text{O}}, \text{бар}$	$P_{\text{CO}_2}, \text{бар}$
Сутамский, Восточная Сибирь	820	11000	500	6800
Канадский щит	720	10000	1000	—
Кольский	735	9000	1200	—
Памирский	675	6600	1750	—
Гималайский (Дарджилинг)	665	6500	3000	3000
Ладожский	665	4300	3300	1000
Алданский	700	7000	—	3000

Таблица 5

Обобщенные данные по термодинамическим условиям кристаллизации гранитов на различных глубинах

№ п/п	Комплекс	$t, ^\circ\text{C}$	$\lg P_{\text{O}_2}, \text{бар}$	$P_s, \text{бар}$	$P_{\text{H}_2\text{O}}, \text{бар}$
1	Риодациты, дациты	950	-10,7	20,0	18,0
2	Кислые стекла (пепловые потоки)	900	-11,7	10	9
2а	То же (нижняя часть потоков)	700	-16,0	200	170
3	Граниты, комплекс Бен Невис	750	-14,6	1000	800
	<i>Мигматиты кольской серии</i>				
4	переходная зона	650	-17,5	5000	4800
5	» »	700	-18	6000	4200
6	гранулитовая зона	735	-19	9000	4900
7	Гранито-гнейсы Алданского щита	775	-19	9500	3000
8	Сутамский комплекс (мигматиты)	820	-19,3	11000	2000
9	Рапакиви	590	-25 (?)		
10	Ладожская формация	670	-17,5	4000	3300
11	Пемзы Японии	740	-15,0	?	1800
12	Кислые стекла, Невада	700	-13,0	?	2000

ние окисления H_2 и CO приводят к разогреву флюидов и появлению относительно высокотемпературных фаций метаморфических пород (гранатовых и пироксеновых амфиболитов и др.). Эта эволюция метаморфических поясов направлена к развитию гранитоидного магматизма в геосинклинальных поднятиях, термодинамический и флюидный режим которых отражен на схемах (рис. 5 и 6). Развитию гранитоидного магматизма и связанного с ним метаморфизма особенно способствует наличие в вулканогенно-осадочных формациях мощных толщ терригенных отложений. В этих толщах преобладают пелитовые осадки с сорбированным кислородом, захороненными морскими водами и минералами элементов, обладающих высшей степенью окисления (Mn^{3+} , Fe^{3+} и др.). Это благоприятствует реакциям окисления восходящих глубинных флюидов ($\text{H}_2\text{O} + 0,5 \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}_2$; $\text{CO} + 0,5 \text{O}_2 = \text{CO}_2$) их разогреву с одновременным снижением температуры плавления пород под влиянием возрастающего давления H_2O и, как следствие, — развитию регионального метаморфизма и гранитоидного магматизма (мигматизации и т. д.).

Диаграмма (см. рис. 5) характеризует особенности водного режима при метаморфизме этого типа. Давление H_2O с глубиной постепенно повышается, достигает максимума в зонах средней глубинности и затем последовательно понижается с переходом к глубинной гранулитовой фации, что уже отмечалось ранее (Маракушев, 1965; Перчук, 1970₂; Добрецов и др., 1970). Данные, подтверждающие это положение, приведены в табл. 4 и 5 и на диаграмме рис. 6.

В расчетах, приведенных выше, температуру равновесий определяли по биотит-гранатовому термометру, а давление (P_s) — по гранат-ортопироксеновому барометру (комплексы 1, 2 и 6) и полиморфным переходам $And \rightarrow Sil$ и $Sil \rightarrow Ky$ (комплексы 3—5). Давление воды оценивали по равновесию $Mu + Q = Al_2SiO_5 + Or + H_2O$. Эта моновариантная ассоциация полностью присутствует в ладожском и гималайском комплексах. В алданском и кольском комплексах P_{H_2O} определяли по водным изобарам плавления пелитовых гнейсов (гранитов) при данных T и P на соответствующих диаграммах (Перчук, 1970₂). Все параметры для каждого комплекса оценивали как среднеарифметические из нескольких значений (в зависимости от числа образцов).

Давление воды, как известно, в значительной мере определяет поле устойчивости гранитного расплава. Вместе с тем влияние P_{CO_2} на температуру плавления гранита сравнительно невелико (Wyllie, Tuttle, 1959). На диаграмме рис. 5, составленной с использованием экспериментальных данных, видно, что именно благодаря особому флюидному режиму условия средней глубинности (с максимальным давлением H_2O) наиболее благоприятны для проявления гранитизации. В областях как малых, так и больших глубин гранитизация затухает. Снижение парциального давления воды с переходом к абиссальным зонам коррелируется с повышением устойчивости карбонатов (Коржинский, 1940, 1968), что позволяет связать этот эффект с повышением во флюидах соотношения $CO_2 : H_2O$ с ростом глубинности регионального метаморфизма (см. рис. 6).

Представление о величинах парциального давления CO_2 в глубинных зонах гранулитового метаморфизма дает расчет равновесий CO_2 и CO с графитом (см. табл. 2 и 3, № 6—8). Термодинамическое давление CO_2 достигает при гранулитовом метаморфизме нескольких килобар, превышая давление H_2O . Графит обычен в глубинных гранулитах, что делает эти расчеты вполне представительными. В этом отношении гранулитовые комплексы древних щитов и других развитых геосинклинальных областей принципиально отличаются от протогеосинклинальных формаций. В глубинных зонах этих формаций формируются графитоносные альмандиновые эклогиты (например, максютовский комплекс на Южном Урале) при крайне низком давлении CO_2 (см. табл. 3, № 17—20).

Графит при метаморфизме играет роль буфера, определяя верхний предел давления CO_2 (Miyashiro, 1964). Если в альпинотипных эклогитах он очень низок, то в условиях гранулитовой фации метаморфизма он значительно возрастает (при сравнительно повышенном P_{O_2}). В более окислительной обстановке (например, в магнетит-гематитовых ассоциациях) термодинамическое давление CO_2 графитовых равновесий настолько высоко, что устойчивость графита при метаморфизме исключается.

Таким образом, основу предлагаемой термодинамической модели флюидного режима земной коры составляют по крайней мере два типа изменения давления кислорода с глубиной — «протогеосинклинальный» и «геосинклинальный» режимы (см. рис. 4). С этим связана специфика метаморфизма и магматизма при участии первично восстановленных флюидов, которые окисляются по мере проникновения в верхние структурные зоны земной коры. Реакции окисления CO и особенно водорода характеризуются большими экзотермическими эффектами. Интенсивность их протекания обуславливает особенности теплового режима различных геоструктурных областей. Повышенный геотермический градиент в геосинклинальных поднятиях по сравнению со смежными геосинклинальными прогибами, выявленный по палеотемпературам, прослеживается и в современных геосинклинальных системах Тихоокеанского подвижного пояса; данные по Курильской геосинклинальной системе приводятся М. С. Марковым.

Восходящие флюидные потоки связаны с общими процессами дегазации глубоких частей мантии Земли. Они прослеживаются как в «разогретых» геосинклинальных структурах (поствулканические явления), так и в окай-

мляющих поясах. В последних, согласно П. Н. Кропоткину, возможны «холодные» процессы, которые приводят к образованию соленых сероводородно-метановых вод» (Кропоткин, Шахварстова, 1965, стр. 330).

Детальные исследования горных пород и многих рудных образований неизменно показывают наличие в них сильно восстановленных газов (углеводороды, CO , H_2 и др.). Высокое содержание углеводородных газов установлено в щелочных горных породах, которые образуются в результате кристаллизации магм особо глубокого происхождения.

Генезис этих газов различными исследователями объясняется по-разному. Нам представляется наиболее убедительной точка зрения И. А. Петерсилье и его сотрудников, основанная на тщательном изучении этого вопроса. Согласно этой точке зрения, углеводородные газы и битумы являются ювенильными по своему происхождению. Они сингенетичны щелочным горным породам (Петерсилье, 1962). Доказательством этого служит зависимость содержания газов от состава горных пород и минералов. Например, в хибинитах среднее содержание углеводородных газов составляет $50,3 \text{ см}^3/\text{кг}$, в фойяитах — $20,5$, в рихсчорритах — $10,2$, в апатит-нефелиновых породах — $4,3 \text{ см}^3/\text{кг}$. Минералы также содержат неодинаковое количество газов, например в ийолит-уртитовых пегматитах Хибинского массива: нефелин — $35,0 \text{ см}^3/\text{кг}$, сфен — $15,2$, полевой шпат — $14,4$, эгирин — $9,8$, эвдиалит — $7,14$, апатит — $4,0 \text{ см}^3/\text{кг}$. Присутствие битумов не только в межминеральных порах, но и в полостях минералов, несомненно, свидетельствует о том, что они образовались в процессе кристаллизации пород. Материал, собранный по щелочным массивам, определенно доказывает неорганический путь образования в них сильно восстановленных углеводородных газов и битумов (Петерсилье и др., 1965). Особенно богаты углеводородными газами магматические (первичные) минералы щелочных изверженных пород. В процессах наложенного метасоматического изменения пород в газовой-жидких включениях «заметно снижается количество углеводородов» (Петерсилье и др., 1965, стр. 672). Это можно связать с различным флюидным давлением, обусловленным неодинаковой глубиной развития этих процессов.

Магматическая кристаллизация начинается в глубоких условиях высокого флюидного давления, способствующего образованию во флюидах метана и его гомологов, которыми особенно обогащены минералы ранней (глубинной) кристаллизации (нефелин, сфен, полевые шпаты). Минералы поздней магматической и постмагматической кристаллизации в верхних структурных этажах земной коры, образованные в условиях более низкого флюидного давления, относительно обеднены углеводородами (apatит и др.). Эта связь состава флюидов с давлением и температурой иллюстрируется графиками (рис. 7). Они показывают, что с ростом температуры состав флюидов упрощается: сложные соединения типа CH_4 , C_2H_6 , CO_2 , H_2O вытесняются газами более простого состава: H_2 и CO , но давление оказывает обратное влияние, способствуя образованию углеводородов во флюидах (CH_4 ,

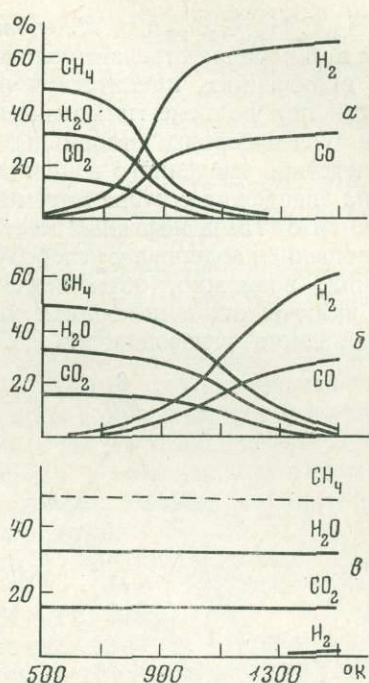


Рис. 7. Изменение объемных соотношений газов в равновесных смесях в зависимости от температуры и давления
 а — 1 атм; б — 100 атм, в — 5000 атм
 (Каржавин, 1972)

C_2H_6 , C_3H_8 , C_4C_{10} и др.) Следовательно, возникновение углеводородных газов в минералах отвечает условиям высокого давления, которое сохраняется во включениях, препятствуя их разложению на более простые составные части при подъеме магматических масс в верхние горизонты земной коры, где углеводороды стабильны только в низкотемпературных условиях, вследствие умеренного и низкого газового давления. Вероятно, с этим связана специфика состава битумов из включений в минералах, которые отличаются от газов нефтяных месторождений и каустобиолитов более высоким отношением водорода к углероду (рис. 8). Режимом высокого флюидного давления, возможно, объясняется сохранность углеводородных соединений во включениях в минералах углистых метеоритов (хондритов), в которых содержание углеводородов достигает 5%.

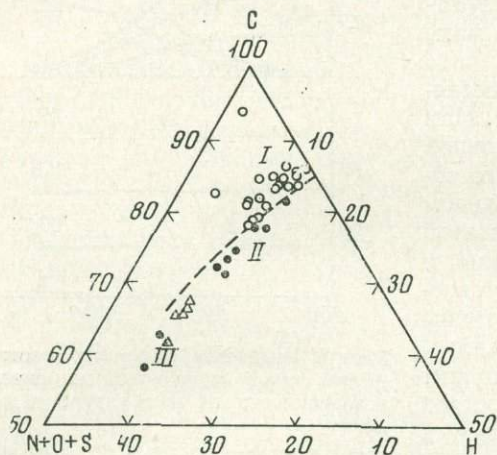


Рис. 8. Элементарный состав битумов

- I — в нефтях и каустобиолитах;
- II — в щелочных изверженных породах Ловозерского, Хибинского и Ковдорского массивов;
- III — в метаморфических гнейсах и хлоритовых сланцах (Каржавин, 1972)

Согласно спектроскопическим исследованиям, углеводороды представлены метаном и его гомологами CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 и др. Большинство исследователей склоняются к представлению о первичном (внеземном) происхождении углеводородов в метеоритах. «В лучших исследованиях принимались тщательные меры по сохранению образцов в стерильных условиях и пробы отбирались из их внутренних частей» (Каула, 1971, стр. 394). Как подчеркивалось в цитируемом обзоре У. Каулы, находки углеводородов накладывают наиболее сильные ограничения на температуры, воздействию которых могли подвергаться метеориты, так как они устойчивы только при температурах ниже $300-500^\circ C$ (при давлении ниже атмосферного). Эти ограничения можно снять, если связать происхождение какой-то части метеоритов с условиями высокого газового давления, которые могли осуществляться в недрах достаточно больших по размеру космических (родительских) тел. Высоким давлением обусловлено присутствие в метеоритах алмазов, муассанита (SiC), когенита (Fe_3C). Наряду с этим в метеоритах обнаружены минералы малой плотности, такие как магнезиальный кордиерит, тридимит, которые могли возникнуть только при давлении ниже 10 кбар.

Метеориты — разнообразные по генезису образования, но предполагаемая рядом авторов аналогия их с веществом внутренних частей Земли (мантии) кажется оправданной для тех метеоритов, в которых обнаружены признаки высокого давления.

Сочетание условий высокого давления и сильно восстановленной обстановки характерно для мантии Земли. Об этом можно судить, в частности, по находкам карбидов металлов в горных породах и рудах, происхождение которых связано с особо глубинными (мантийными) геосферами, — в кимберлитах и других ультраосновных породах, габбро-долеритах повышенной целочности (в отношении калия) и в медно-никелевых сульфидных рудах норильского типа. Происхождение их рассматривалось в специальной статье (Маракушев, Генкин, 1972). Карбиды представлены муассанитом (SiC),

когениом (Fe_3C) и карбидом вольфрама (WC). Это минералы очень плотной структуры, и образованию их в результате реакций соответствующих металлов с углеродом способствует повышение давления. Однако и в области очень высокого давления эти минералы стабильны только в сильно восстановительных условиях, в которых парциальное давление восстановленных форм во флюидах H_2 , CO , CH_4 , H_2S значительно превышает давление окисленных форм H_2O , CO_2 и др.

Происхождение флюидов, сопровождающих развитие магматизма и метаморфизма в земной коре и мантии, относится к глубинным геосферам и связано с общим процессом дегазации Земли (Виноградов, 1959).

Некоторые исследователи обуславливают появление газовой фазы реакциями между минералами, идущими «в открытой системе, поскольку происходит миграция газов на земную поверхность» (Соколов, 1971, стр. 210). Условия этой миграции во многом неясны. Но несомненна ее связь с зонами разуплотнения (глобальными рифтовыми и другими геотектоническими зонами) в мантии. Термическая или гравитационная неустойчивость в этих зонах обуславливает снижение давления, что, как мы полагаем, стимулирует реакции между минералами, сопровождающиеся освобождением газовой фазы и увеличением объема остающихся твердых фаз. Прежде всего это реакции с участием окислов, сульфидов, гидридов щелочных (Cs , Rb , K , Na , Li) и некоторых щелочноземельных металлов (Ba , Sr , Ca). Плотность их соединений с летучими компонентами выше плотности соответствующих металлов: $2Li_2O = 4Li + (O_2)$; $\Delta V_s = +22 \text{ см}^3$, $2LiH = 2Li + (H_2)$, $\Delta V_s = +32 \text{ см}^3$ и т. д. Давление оказывает стабилизирующее влияние на соединения металлов этого типа с летучими компонентами, а снижение давления способствует их дегазации. В этом отношении щелочные металлы отличаются от других металлов, объем которых всегда меньше объема соединений их с летучими компонентами: $2MgO = 2Mg + (O_2)$; $\Delta V_s = -5,5 \text{ см}^3$, $MgH_2 = Mg + (H_2)$, $\Delta V_s = -4 \text{ см}^3$ и т. д. Это различие металлов по отношению к давлению на твердые фазы особенно наглядно выявляется путем термодинамического расчета равновесий металлов с их окислами, гидридами, сульфидами, фторидами и хлоридами; они приведены на диаграммах рис. 9 и отвечают постоянной температуре ($T = 1000^\circ \text{ K}$).

Они рассчитаны следующим образом. Обозначим металл Me , а газ G_2 . Тогда эти реакции можно представить в общем виде:



Константа этой реакции при $P = 1 \text{ бар}$ связана с ее свободной энергией соотношением:

$$RT \ln K = \frac{n}{2} RT \ln f_{G_2} = -\Delta Z_{P=1}^T, \quad (2)$$

а при переменном давлении

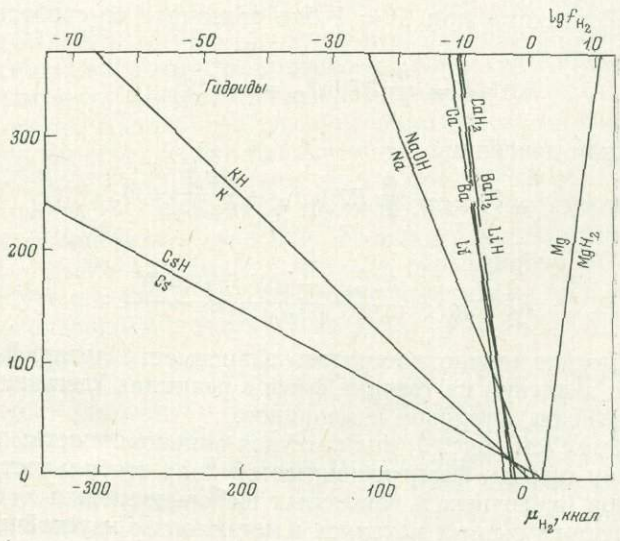
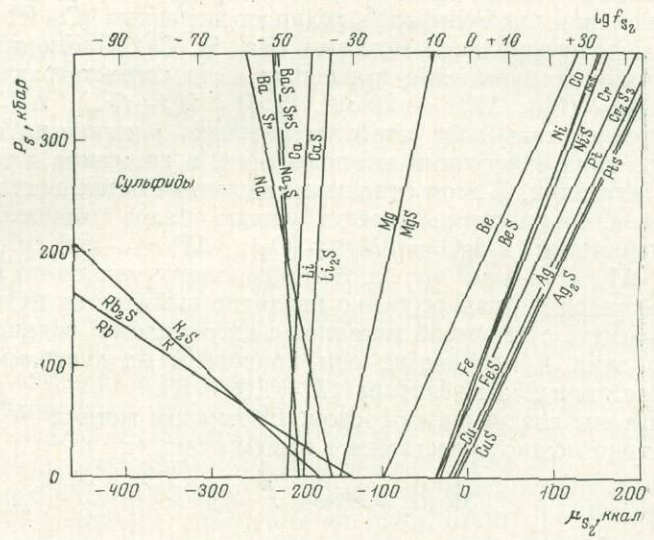
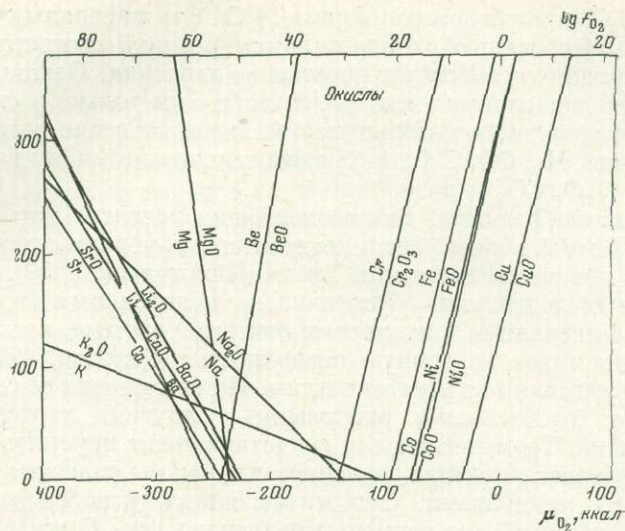
$$\Delta Z_{P=1}^T + \frac{n}{2} RT \ln f_{G_2} + \frac{\Delta V_s P}{41,837} = 0, \quad (3)$$

откуда

$$RT \ln f_{G_2} = \frac{\Delta Z_{P=1}^T - (\Delta V_s P / 41,837)}{0,5n \cdot 4,575T}. \quad (4)$$

По этой формуле можно рассчитать зависимости логарифмов фугитивностей газов от давления на твердые фазы в реакциях «дегазации» окислов, гидридов, сульфидов, фторидов и хлоридов.

На диаграммах (см. рис. 9) видна общая закономерность: при возрастании давления на твердые фазы расширяются поля стабильности соединений легких металлов (щелочных и некоторых щелочноземельных) с газами; наоборот, соединения тяжелых металлов и металлоидов неустойчивы, происходит их «металлизация». Возрастание температуры усиливает этот эффект.



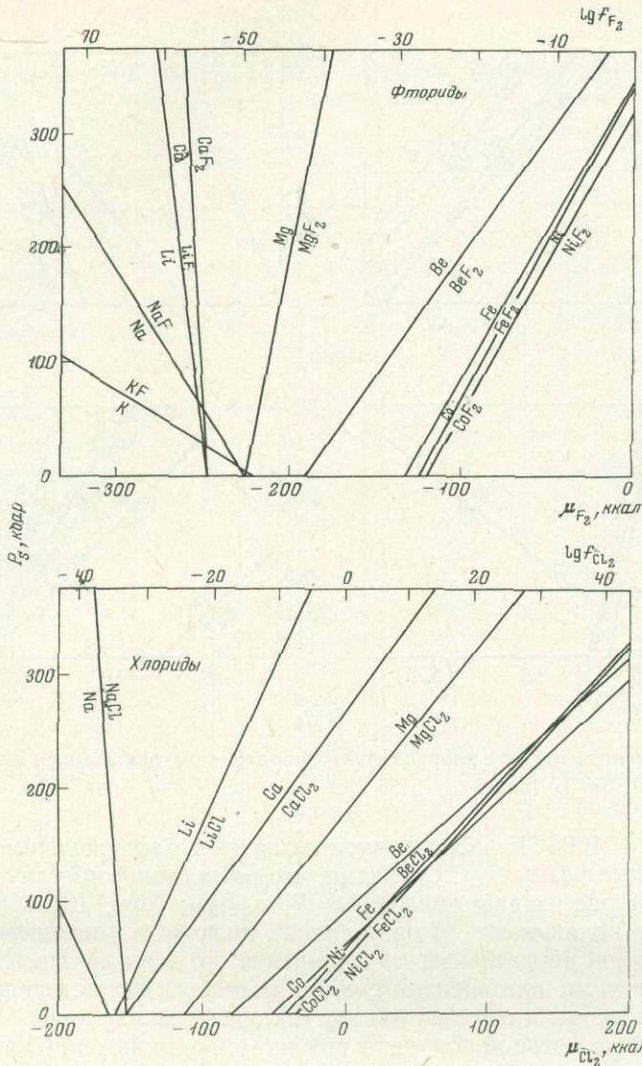
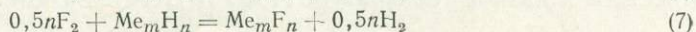
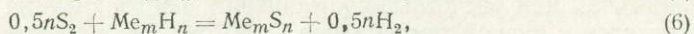
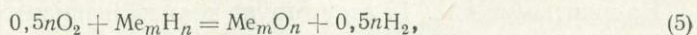


Рис. 9. Равновесия некоторых металлов с их окислами, сульфидами, гидридами, фторидами и хлоридами в зависимости от давления P_3 и фугитивностей соответствующих газов при $T = 1000^\circ \text{K}$, $\Delta V_3 = \text{const}$, $\Delta Z T_i = \Delta Z_{298} \left(\frac{T}{298} \right) + \Delta H_{298} \left(1 - \frac{T}{298} \right)$, $\mu_i = RT \ln f_i$

Таким образом, увеличение общего давления приводит к реакциям возникновения газосодержащих соединений легких металлов и к дегазации (металлизации) соединений промежуточных и тяжелых металлов. По-видимому, в мантии, на глубинах более 200 км, устойчивы соединения летучих компонентов со щелочными металлами в парагенезисах с другими металлами в самородном состоянии.

Расчеты проведены без учета зависимости объемных эффектов от давления (данные по изотермической сжимаемости фаз при сверхвысоких давлениях отсутствуют). Но, по-видимому, введение, этих данных в расчет принципиально не изменяет общие закономерности, так как при этом знаки объемных эффектов сохраняются. Перейдем к рассмотрению отношений гидридов металлов к их окислам, сульфидам, хлоридам и фторидам, для чего рассчитаем обменные равновесия типа:



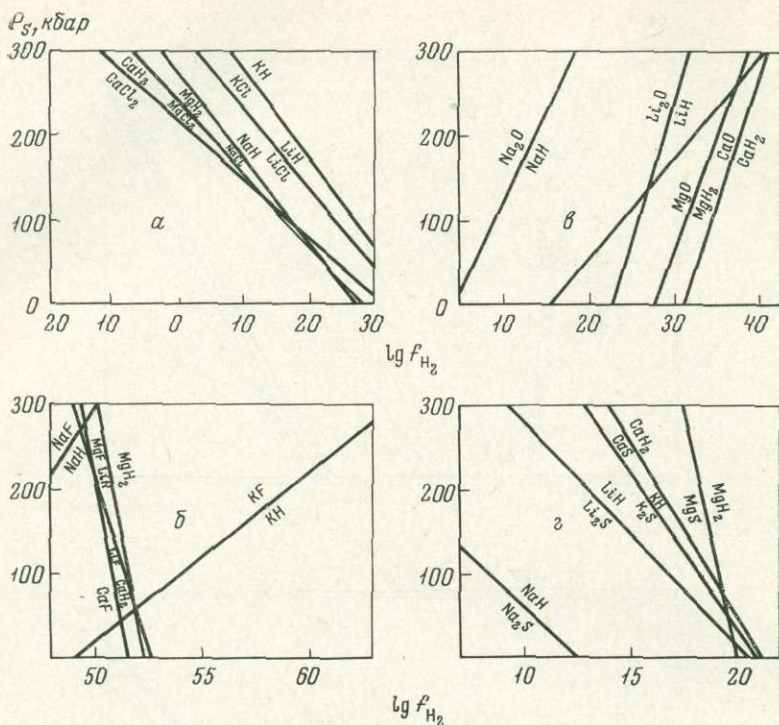


Рис. 10. Равновесия гидридов с хлоридами (а), фторидами (б), оксидами (в) и сульфидами (г) в зависимости от P_s и $\lg f_{H_2}$.

и т. п. при $T = 1000^\circ \text{K}$ и фугитивностях газов 1 бар в зависимости от давления на твердые фазы и f_{H_2} . Очевидно, что расчетная формула (4) не изменится. По ней рассчитаны диаграммы $P_s - \lg f_{H_2}$ (рис. 10).

Диаграммы показывают, что в условиях низкого и умеренного давления гидриды металлов неустойчивы по отношению ко всем другим соединениям металлов с летучими компонентами, чем объясняется отсутствие их в горных породах земной коры и верхней мантии (включая начало зоны стабильности алмаза, данные по которой получены при изучении включений алмазонасных пород в кимберлитах). Однако давление стабилизирует гидриды щелочных металлов (калия и др.), и в глубинных геосферах образование их во многих случаях становится вероятнее, чем образование соединений металлов со многими другими летучими компонентами. Водород в глубинных геосферах находится в соединениях со щелочными металлами.

Для выявления общей картины распределения различных соединений металлов по глубинным геосферам, рассчитаем схематическую диаграмму $P_s - \mu_{O_2}$ ($\lg P_{O_2}$) для температуры 1000°K по данным, приведенным в табл. 6.

Расчеты при сохранении оговоренных выше допущений (постоянство ΔV_s и стандартных парциальных давлений летучих компонентов и др.), приведены в табл. 7 и 8. На основании их построена схематическая диаграмма (рис. 11), которая позволяет составить некоторые представления о последовательности смены минеральных парагенезисов с переходом к глубинным геосферам, т. е. в направлении возрастания давления и понижения парциального давления кислорода. Эти параметры (P_s и P_{O_2}) в глобальном аспекте связаны обратной зависимостью, вариант которой показан на рис. 12 пунктирной линией.

На диаграмме рис. 12 отсутствует количественная градация шкалы давления, так как расчетные соотношения, показанные на диаграмме (рис. 1), относятся к низкой температуре (1000°K). Это не соответствует более высо-

Таблица 6

Термодинамические свойства окислов, карбидов, гидридов и силикатов некоторых металлов

Соединение	S_{298}^0 , ккал	V_S , см ³	$-\Delta H_{298}$, ккал	$-\Delta Z_{298}$, ккал
1	2	3	4	5
Si (металл)	4,50	12,056	—	—
SiO ₂ (кварц)	9,88	22,69	217,650	204,646
SiO ₂ (коэсит)	9,65	20,641	216,440	203,367
SiO ₂ (стишовит)	6,64	14,014	205,860	191,890
SiC	3,95	12,52	12,400	12,300
Fe (металл)	6,52	7,09	—	—
FeO (вюстит)	13,76	12,00	63,640	58,599
Fe ₂ O ₃ (гематит)	20,89	30,27	197,300	177,728
Fe ₃ O ₄ (магнетит)	36,03	44,52	267,400	243,094
Fe ₃ C (когенит)	24,96	23,23	-5,960	-4,759
Mg (металл)	7,81	13,996	—	—
MgO (периклаз)	6,44	11,25	143,8	136,087
MgC ₂	13,0	31,10	-21,0	-20,27
MgH ₂	7,50	18,16	19,1	9,708
Ca	9,95	26,19	—	—
CaO	9,50	16,76	151,790	144,352
CaC ₂	16,8	32,06	14,100	15,324
CaH ₂	9,9	22,13	45,1	36,066
Li	6,95	13,017	—	—
Li ₂ O	8,98	14,76	143,100	134,329
Li ₂ C ₂	14,0	22,97	14,200	13,415
LiH	4,788	10,24	21,34	16,096
C (графит)	1,372	5,298	—	—
C (алмаз)	0,568	3,417	-0,453	-0,693
CH ₄ (газ)	44,49	—	17,895	12,145
C ₂ H ₂ (газ)	48,00	—	-54,190	-49,993
CO (газ)	47,22	—	26,416	32,781
CO ₂ (газ)	51,06	—	94,051	94,257
H ₂ O (газ)	45,10	—	57,796	54,635
S ₂ (газ)	54,51	—	30,840	19,120
SO ₃ (газ)	61,34	—	94,580	88,690
NaH	11,40	17,19	13,487	8,570
Na ₂ O	17,99	27,20	99,400	90,161
KN	14,90	28,05	13,820	8,997
K ₂ O	22,50	40,38	86,800	76,974
Na	—	23,81	—	—
K	—	45,36	—	—
Ca ₂ SiO ₄ (ларнит)	30,50	51,60	551,420	524,022
MgSiO ₃ (клиноэнстатит)	16,22	31,47	370,140	349,394
Fe ₂ SiO ₄ (фаялит)	35,45	46,39	353,544	329,668
Al ₂ SiO ₅ (кианит)	20,02	44,09	619,930	584,000
Al ₂ O ₃ (корунд)	12,18	25,575	400,400	378,082
NaAlSi ₂ O ₆ (жадеит)	31,90	60,40	719,871	677,206
Al (металл)	6,77	9,9993	—	—

котемпературным глубинным геосферам, где температура находится в сложной зависимости и от глубинности. Так же, как и давление флюидных компонентов, учесть эти зависимости невозможно. Однако последовательность реакций, намечаемая диаграммой рис. 11, в общих чертах, по-видимому, должна сохраниться.

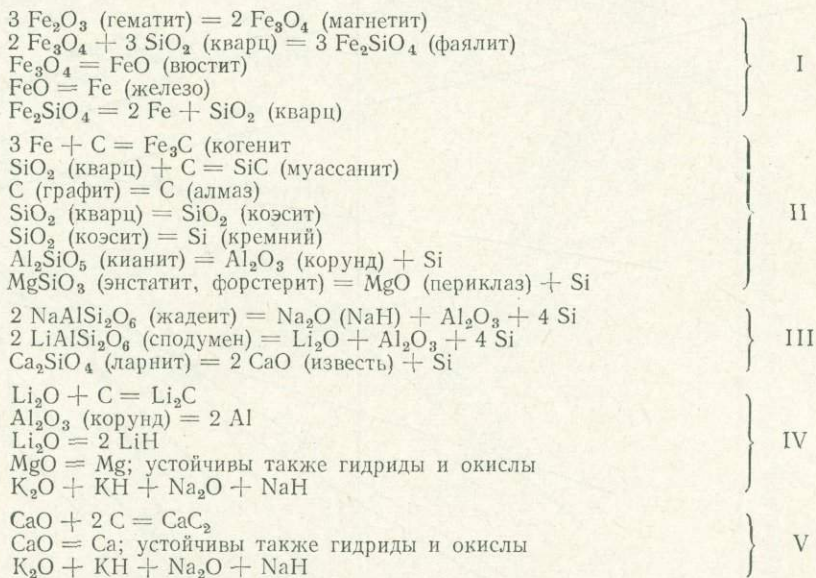
Т а б л и ц а 7
Равновесие силикатов, окислов, карбидов и гидридов металлов

Реакция	$\Delta V_s, \text{ см}^3$	$-\Delta H_{298}, \text{ ккал}$	$\mu_{\text{O}_2} = -\Delta Z_T, \text{ ккал}$			
			298°K		1000°K	
			$P_s=1 \text{ бар}$	$P_s=300 \text{ кбар}$	$P_s=1 \text{ бар}$	$P_s=300 \text{ кбар}$
1	2	3	4	5	6	7
$4 \text{ Li} + \text{O}_2 = 2 \text{ Li}_2\text{O}$	-22,548	268,200	268,658	430,358	227,687	389,387
$4 \text{ Na} + \text{O}_2 = 2 \text{ Na}_2\text{O}$	-40,84	198,800	180,322	473,122	136,793	429,593
$4 \text{ K} + \text{O}_2 = 2 \text{ K}_2\text{O}$	-100,68	173,600	153,948	875,748	107,654	829,454
$4 \text{ LiH} + \text{O}_2 = 2 \text{ Li}_2\text{O} + 2 \text{ H}_2$	-11,44	200,840	204,274	285,324	212,294	294,344
$4 \text{ NaH} + \text{O}_2 = 2 \text{ Na}_2\text{O} + 2 \text{ H}_2$	-14,36	144,852	146,042	248,942	148,845	251,745
$4 \text{ KH} + \text{O}_2 = 2 \text{ K}_2\text{O} + 2 \text{ H}_2$	-31,44	118,320	117,960	343,560	117,112	342,712
$2 \text{ Li}_2\text{C}_2 + \text{O}_2 = 2 \text{ Li}_2\text{O} + 4 \text{ C}$	-2,74	255,988	239,216	258,866	200,043	219,693
$2 \text{ Li}_2\text{C}_2 + \text{O}_2 = 2 \text{ Li}_2\text{O} + 4 \text{ C}$ (графит)	+4,87	258,000	241,828	206,908	204,056	169,136
$\text{C (графит)} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$	-5,30	94,051	94,257	132,357	94,738	132,838
$\text{C (алмаз)} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$	-3,417	94,504	94,950	119,451	95,991	120,501
$2 \text{ C (графит)} + \text{O}_2 = 2 \text{ CO}$	-10,596	52,832	65,562	141,462	95,295	171,195
$2 \text{ C (алмаз)} + \text{O}_2 = 2 \text{ CO}$	-6,833	53,738	66,948	115,843	97,807	146,702
$2 \text{ CO} + \text{O}_2 = 2 \text{ CO}_2$	—	135,270	122,952	—	93,934	—
$4 \text{ H} + \text{O}_2 = 2 \text{ H}_2\text{O}$	—	115,592	109,270	—	94,504	—
$2 \text{ Ca} + \text{O}_2 = 2 \text{ CaO}$	-18,852	303,580	288,704	423,884	253,960	389,140
$2 \text{ CaC}_2 = 2 \text{ CaO} + 4 \text{ C (графит)}$	-9,389	275,380	258,056	325,376	217,594	284,914
$2 \text{ CaC}_2 + \text{O}_2 = 2 \text{ CaO} + 4 \text{ C}$ (алмаз)	-16,916	273,568	255,284	376,574	212,647	333,937
$2 \text{ CaH}_2 + \text{O}_2 = 2 \text{ CaO} + 2 \text{ H}_2$	-10,738	213,380	216,572	293,672	224,028	301,128
$2 \text{ Mg} + \text{O}_2 = 2 \text{ MgO}$	-5,496	287,600	272,174	311,594	236,145	275,565
$2 \text{ MgC}_2 + \text{O}_2 = 2 \text{ MgO} + 4 \text{ C}$	-18,519	329,600	312,714	445,524	273,275	406,085
$2 \text{ MgH}_2 + \text{O}_2 = 2 \text{ MgO} + 2 \text{ H}_2$	-13,820	249,400	252,758	351,878	260,601	359,721
$\text{Si} + \text{O}_2 = \text{SiO}_2 \text{ (кварц)}$	+10,634	217,650	204,646	128,386	174,012	97,752
$\text{Si} + \text{O}_2 = \text{SiO}_2 \text{ (кзэсит)}$	+8,585	216,440	203,367	141,807	172,571	111,011
$\text{Si} + \text{O}_2 = \text{SiO}_2 \text{ (стишовит)}$	+1,958	205,860	191,890	177,850	158,981	144,941
$\text{SiC} + \text{O}_2 = \text{SiO}_2 \text{ (кварц)} + \text{C}$ (графит)	+15,468	205,250	192,346	81,436	161,948	51,038
$\text{SiC} + \text{O}_2 = \text{SiO}_2 \text{ (кварц)} + \text{C}$ (алмаз)	+13,587	204,797	191,653	94,213	160,690	63,250
$\text{SiC} + \text{O}_2 = \text{SiO}_2 \text{ (кзэсит)} + \text{C}$ (алмаз)	+11,538	203,587	190,374	107,634	159,248	76,508
$\text{SiC} + \text{O}_2 = \text{SiO}_2 \text{ (стишовит)} + \text{C}$ (алмаз)	+4,911	193,007	178,897	143,677	145,658	110,438
$2/3 \text{ SiC} + \text{O}_2 = 2/3 \text{ SiO}_2 \text{ (стишовит)} + 2/3 \text{ CO}$	+0,996	146,657	141,651	134,511	129,858	122,718
$2 \text{ Fe} + \text{O}_2 = 2 \text{ FeO}$	+9,816	127,280	117,180	46,800	93,591	23,211
$1,5 \text{ Fe} + \text{O}_2 = 0,5 \text{ Fe}_3\text{O}_4$	+11,623	133,700	121,547	38,177	93,162	9,792
$6 \text{ FeO} + \text{O}_2 = 2 \text{ Fe}_3\text{O}_4$	+16,548	152,960	134,648	15,968	91,879	+26,801
$4 \text{ FeO} + \text{O}_2 = 2 \text{ Fe}_2\text{O}_3$	+12,548	140,040	121,096	31,096	76,851	+13,149
$4 \text{ Fe}_3\text{O}_4 + \text{O}_2 = 6 \text{ Fe}_2\text{O}_3$	+3,548	116,000	93,992	68,552	42,590	17,150
$2 \text{ Fe}_3\text{C} + \text{O}_2 = 6 \text{ Fe} + 2 \text{ CO}$	-3,908	64,752	74,680	102,700	98,067	126,087
$2 \text{ CH}_4 + \text{O}_2 = 2 \text{ CO} + 4 \text{ H}_2$	—	17,042	41,272	—	97,864	—
$2/3 \text{ C}_2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 1/3 \text{ CH}_4 + \text{CO}$	—	137,023	140,319	—	148,017	—
$2 \text{ CaO} + \text{Si} + \text{O}_2 = \text{Ca}_2\text{SiO}_4$	+6,016	247,910	235,376	192,236	206,101	162,961
$\text{MgO} + \text{Si} + \text{O}_2 = \text{MgSiO}_3$	+8,166	226,340	213,307	154,750	182,867	124,310
$2 \text{ Fe} + \text{SiO}_2 + \text{O}_2 = \text{Fe}_2\text{SiO}_4$	+18,196	147,684	137,778	7,302	114,442	-16,034
$2 \text{ Fe} + \text{SiO}_2 + \text{O}_2 = \text{Fe}_2\text{SiO}_4$	+11,569	137,104	126,301	43,345	100,852	17,896

Окончание таблицы

Реакция	$\Delta V_s, \text{ см}^3$	$-\Delta H_{298}, \text{ ккал}$	$\mu_{\text{O}_2} = -\Delta Z_T, \text{ ккал}$			
			298°K		1000°K	
			$P_s = 1 \text{ бар}$	$P_s = 300 \text{ кбар}$	$P_s = 1 \text{ бар}$	$P_s = 300 \text{ кбар}$
1	2	3	4	5	6	7
$2 \text{ Fe} + \text{SiO}_2 + \text{O}_2 = \text{Fe}_2\text{SiO}_4$	+9,520	135,894	125,022	56,760	99,411	31,149
$4/3 \text{ Al} + \text{O}_2 = 2/3 \text{ Al}_2\text{O}_3$	+3,730	267,067	252,181	225,436	217,114	190,369
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Si} + \text{O}_2 = \text{Al}_2\text{SiO}_5$	+6,459	219,530	205,918	159,604	173,852	127,538
$1/4 \text{ Na}_2\text{O} + 1/4 \text{ Al}_2\text{O}_3 + \text{Si} + \text{O}_2 = 1/2 \text{ NaAlSi}_2\text{O}_6$	+4,950	234,986	221,542	186,049	189,872	154,379
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Na} + \text{Si} + \text{O}_2 = \text{NaAlSi}_2\text{O}_6$	-0,138	230,965	216,962	217,952	183,975	184,965

Эта вероятная последовательность изменения с глубиной парагенезисов минералов (в пределах рассматриваемой системы элементов), возникающих в результате реакций последовательного восстановления металлов и образования их модификаций и парагенезисов, обладающих все более плотной структурой, представляется в следующем виде:



Римскими цифрами обозначены крупные минеральные фации, намеченные по нижним пределам устойчивости специфических минералов: I — Fe_2SiO_4 , II — Mg_2SiO_4 (MgSiO_3), III — Ca_2SiO_4 , IV — MgO , V — CaO .

Фация I характеризует условия земной коры и области, переходной к мантии. Фация II, предел которой определяется стабильностью железомagneзиальных силикатов, устойчивых в ассоциации с самородным железом, соответствует условиям, господствующим в верхней мантии (в мантийных породах, по данным включений в алмазонасных кимберлитах и в метеоритах, повсеместно устойчив форстерит и другие магнезиальные силикаты).

Фация III характеризует условия перехода к геосферам, в которых силикаты становятся полностью неустойчивы. Положение ее трудно определить, так как она намечается по минералам, богатым кальцием и щелочными металлами (метеориты соответствующего состава отсутствуют).

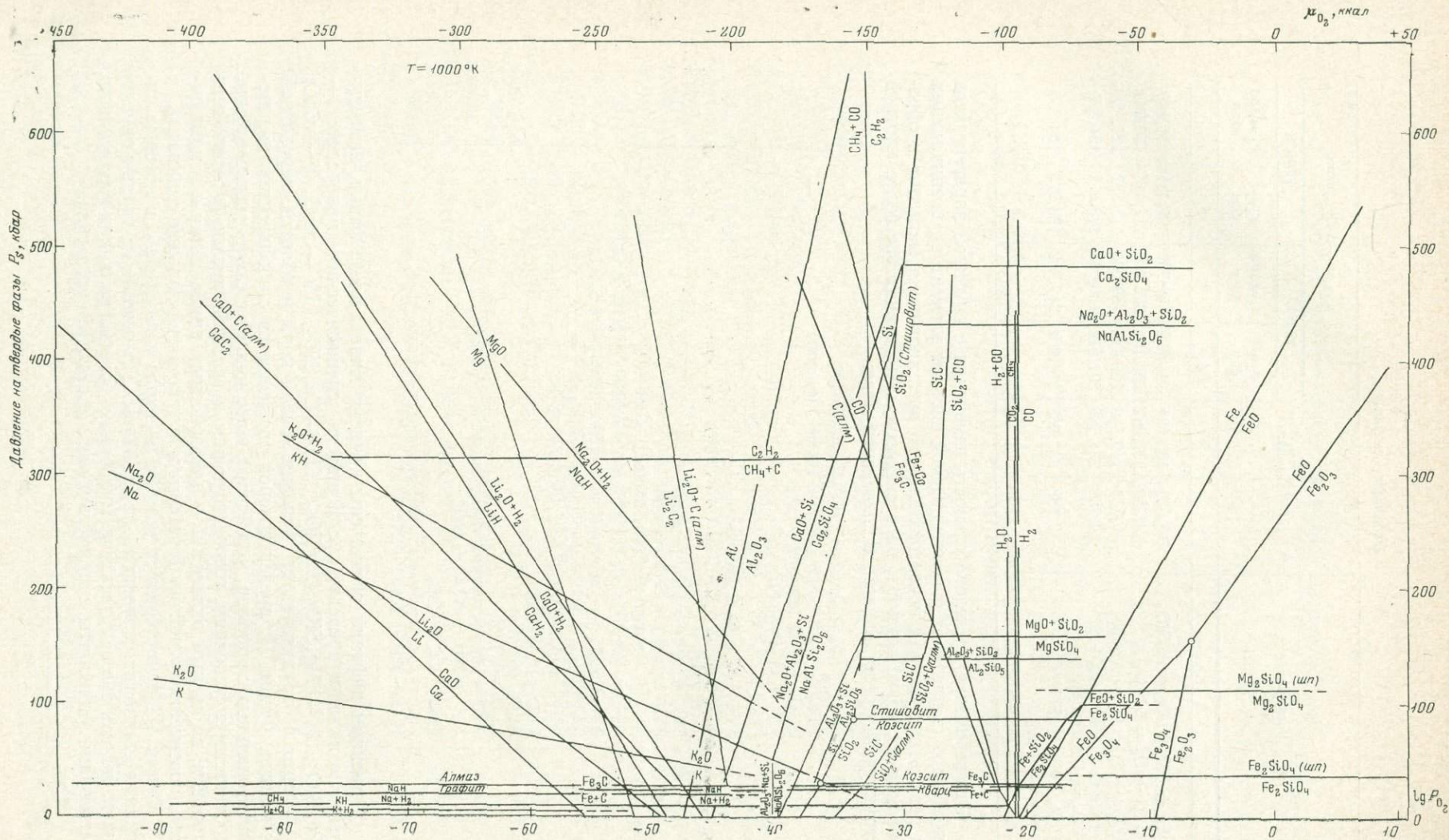


Рис. 11. Диаграмма минеральных фаций P_s — $\lg P_{\text{O}_2}$ при $T=1000^{\circ}\text{C}$ и единичных фугитивностях газовых компонентов (H_2 , S_2 , CH_4 , C_2H_2 , H_2O , H_2S) флюида

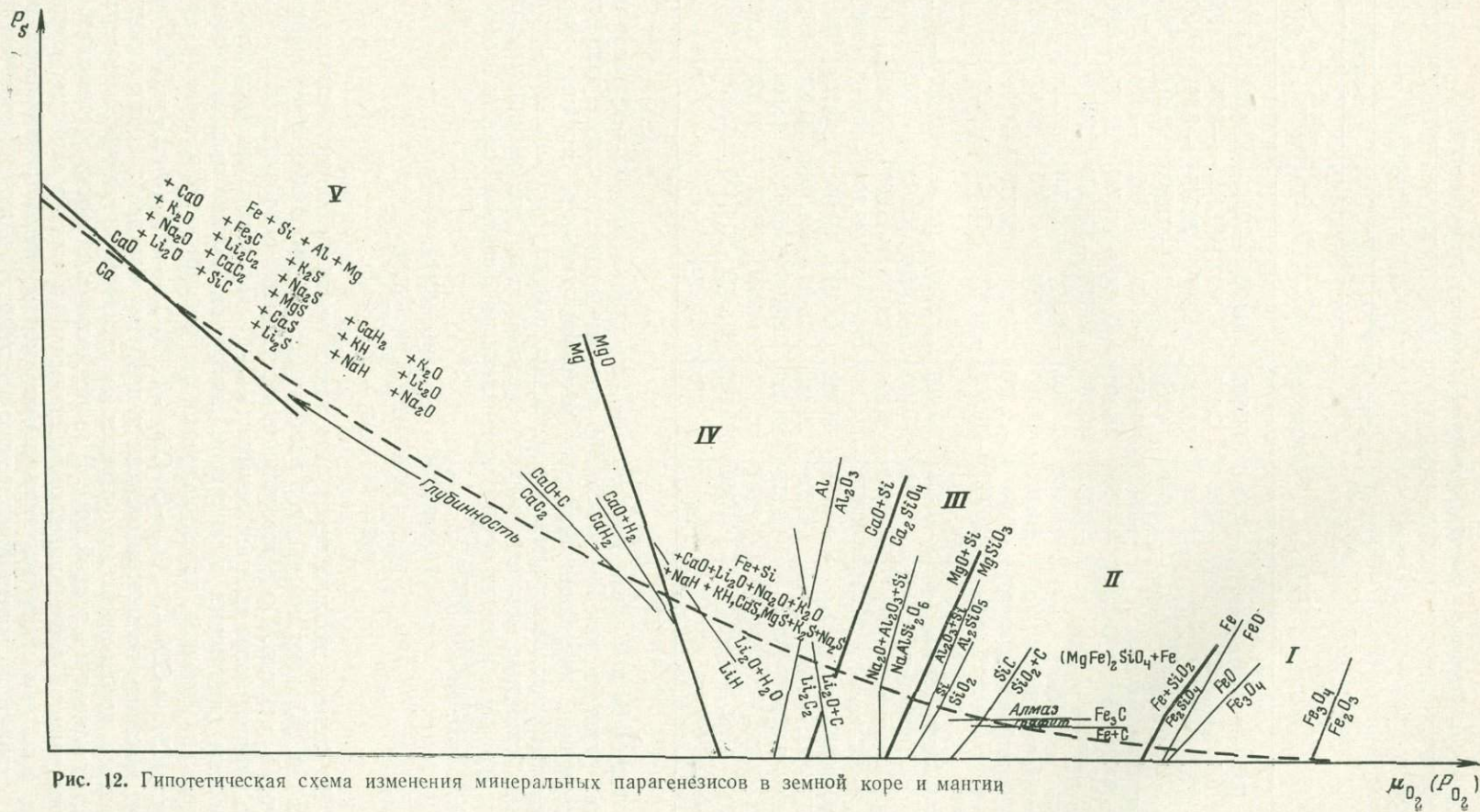


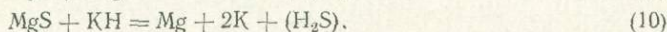
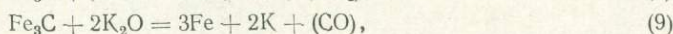
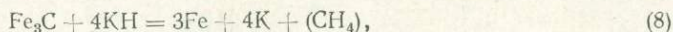
Рис. 12. Гипотетическая схема изменения минеральных парагенезисов в земной коре и мантии

Таблица 8

Равновесия силикатов, окислов, карбидов и гидридов металлов

Равновесие	$\Delta V_s, \text{ см}^3$	$-\Delta H_{298}, \text{ ккал}$	$\mu_{\text{O}_2}, \text{ ккал}$			
			298, °K		1000°K	
			$-\Delta Z, \text{ ккал}$	$P_s, \text{ кбар}$	$-\Delta Z, \text{ ккал}$	$P_s, \text{ кбар}$
$\text{Li} + 0,5 \text{H}_2 = \text{LiH}$	-2,78	21,340	16,096	-242,3	3,848	-57,910
$\text{Na} + 0,5 \text{H}_2 = \text{NaN}$	-6,62	13,487	8,570	-54,162	-3,013	19,042
$\text{K} + 0,5 \text{H}_2 = \text{KH}$	-17,31	13,820	8,997	-21,746	-2,364	5,714
$2 \text{Li} + 2 \text{C} (\text{графит}) = \text{Li}_2\text{C}_2$	-13,660	14,200	13,415	-41,840	11,815	-36,190
$\text{C} (\text{графит}) = \text{C} (\text{алмаз})$	-1,882	-0,453	-0,693	15,435	-1,254	27,870
$\text{Ca} + 2 \text{C} (\text{графит}) = \text{CaC}_2$	-4,731	14,100	15,324	-133,720	18,183	-160,920
$\text{Ca} + \text{H}_2 = \text{CaH}_2$	-4,057	45,100	36,066	-371,100	14,996	-154,300
$\text{Mg} + 2 \text{C} = \text{MgC}_2$	+6,508	-21,000	-20,270	-130,190	18,565	-119,240
$\text{Mg} + \text{H}_2 = \text{MgH}_2$	+4,162	19,100	9,708	97,670	12,228	-123,100
$\text{SiO}_2 (\text{кварц}) = \text{SiO}_2 (\text{коэзит})$	-2,049	-1,210	-1,279	26,116	-1,442	29,444
$\text{SiO}_2 (\text{коэзит}) = \text{SiO}_2 (\text{стишовит})$	-6,627	-10,580	-11,477	72,454	-13,590	85,794
$\text{Si} + \text{C} (\text{графит}) = \text{SiC}$	-4,834	12,400	12,300	-106,410	12,067	-104,390
$3 \text{Fe} + \text{C} (\text{графит}) = \text{Fe}_3\text{C}$	-3,344	-5,960	-4,759	59,570	-1,953	24,460
$2 \text{H}_2 + \text{C} (\text{графит}) = \text{CH}_4$	-5,298	17,895	12,145	-95,630	-1,285	10,119
$\text{CH}_4 + 3 \text{C} (\text{алмаз}) = 2 \text{C}_2\text{H}_2$	-10,250	-124,916	-110,052	449,200	-76,963	314,140
$2 \text{CaO} + \text{SiO}_2 = \text{Ca}_2\text{SiO}_4$	+4,058	42,050	43,486	448,40	46,840	482,900
$\text{MgO} + \text{SiO}_2 = \text{MgSiO}_3$	+6,208	20,480	21,417	144,320	23,606	159,080
$2 \text{FeO} + \text{SiO}_2 = \text{Fe}_2\text{SiO}_4$	+8,376	20,630	20,610	102,95	20,564	102,72
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 = \text{Al}_2\text{SiO}_5$	+4,504	13,670	14,028	130,307	14,871	138,138
$\text{Na}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3 + 4 \text{SiO}_2 = 2 \text{NaAlSi}_2\text{O}_6$	+11,969	116,502	118,609	414,598	123,572	431,946

Фашии IV и V также гипотетичны. Они характеризуются ассоциациями таких металлов, как Fe, Ni, Si, Mg, и их карбидов с окислами, гидридами сульфидами, нитридами щелочных металлов, кальция, стронция, бария. Эти специфические парагенезисы устойчивы только при очень высоком давлении, снижение которого в связи с глобальными дислокациями должно стимулировать реакции между перечисленными фазами с освобождением газовой (флюидной) фазы:



Во флюиды должна переходить также часть щелочных металлов, так как они обладают повышенной растворимостью, что сообщает флюидам щелочную реакцию. Последовательное перемещение освобождающихся флюидов в фашии более верхних геосфер (V → I), характеризующихся все более высоким химическим потенциалом кислорода, должно вызывать реакции окисления флюидов, характеризующиеся большим экзотермическим эффектом: $(\text{CH}_4 + \text{CO}) + 3 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$; $-\Delta H_{298}^0 = \Delta Q = 259,5 \text{ ккал}$. Этот механизм во многом разрешает проблему как энергии, так и генезиса флюидов, необходимых для развития магматизма и метаморфизма в верхних частях мантии и в земной коре. В зависимости от скорости подъема флюидов (определяемой геотектонической обстановкой) и состава слоистых комплексов, в которые поступают ювенильные флюиды, рассмотренная выше реакция, характеризующая окислительно-восстановительное состояние флюидов,

может быть смещена вправо в различной степени, и энергетический эффект флюидного окисления будет различным (соответственно неодинаковым будет и разогрев флюидов). Этим объясняется различие температурного режима метаморфизма в различных типах рассмотренных выше геоструктурных поясов, которое хорошо коррелируется с различием геохимических особенностей флюидного режима.

Литература

- Богданов Н. А. Талассогеосинклинали Тихоокеанского кольца. — Геотектоника, 1969, № 3.
- Бондаренко Л. Н., Дагелайский В. Б. Геология и метаморфизм пород архея Центральной части Кольского полуострова. Изд-во «Наука», 1968.
- Виноградов А. П. Химическая эволюция Земли. Изд-во АН СССР, 1959.
- Виноградов А. П. Происхождение оболочек Земли. — Изв. АН СССР, серия геол., 1962, № 11.
- Добрецов Н. Л., Ревердатто В. В., Соболев В. С., Соболев Н. В., Хлестов В. С. Фации метаморфизма. Изд-во «Недра», 1970.
- Зотов И. А. Давление воды (РН₂O) при метаморфизме пород кристаллического комплекса Юго-Западного Памира. — Изв. АН СССР, серия геол., 1972, № 7.
- Каржавин В. К. Термодинамическое исследование условий существования и генезиса газов магматических щелочных пород. Автореф. канд. дисс. Апатиты, 1972.
- Каула У. Введение в физику планет земной группы. Изд-во «Мир», 1971.
- Коржинский Д. С. Факторы минеральных равновесий и минералогические фации глубинности. — Труды Ин-та геол. наук АН СССР, 1940, вып. 12.
- Коржинский Д. С. Трансмагматические потоки растворов подкорового происхождения и их роль в магматизме и метаморфизме. — В кн. «Кора и верхняя мантия». Изд-во «Наука», 1968.
- Косминская И. П. Строение земной коры глубоководных впадин Черного, Каспийского, Японского, Охотского и Берингова моря. — Бюлл. МОИП, отд. геол., 1961, № 6.
- Краускопф К. Б. Определение состава магматической газовой фазы по равновесным расчетам. — В кн. «Геохимические исследования». ИЛ, 1961.
- Кропоткин Н. П., Шахварстова К. А. Геологическое строение Тихоокеанского подвижного пояса. Изд-во «Наука», 1965.
- Лебедев В. И. Гранаты и биотиты пород Ладужской формации и их петрологическое значение. — В кн. «Вопросы магматизма и метаморфизма». Т. II. Изд-во ЛГУ, 1964.
- Ленных В. И. Путеводитель Урал-Таусской экскурсии. Второе Уральское петрограф. совещание. Уфа — Свердловск, 1966.
- Лупанова Н. П. Базальтическая роговая обманка и авгит из мончикита Хибинских гор. — Труды Ин-та геол. наук АН СССР, 1934, вып. 6.
- Лутц Б. Г. К вопросу о термометрировании и барометрировании геологических процессов по сосуществующим минералам. — В кн. «Редкие элементы в породах различных метаморфических фаций». Изд-во «Наука», 1967.
- Маракушев А. А. Проблемы минеральных фаций метаморфических и метасоматических горных пород. Изд-во «Наука», 1965.
- Маракушев А. А. Термодинамика метаморфической гидратации минералов. Изд-во «Наука», 1968.
- Маракушев А. А., Генкин А. Д. Термодинамические условия образования карбидов металлов в связи с их нахождением в основных и ультраосновных породах и в медно-никелевых рудах. — Вестн. МГУ, геология, 1972, № 5.
- Маракушев А. А., Мишкин М. А., Тарарин И. А. Метаморфизм Тихоокеанского пояса. Изд-во «Наука», 1971.
- Маракушев А. А., Перчук Л. Л. Происхождение и эволюция трансмагматических и метаморфических флюидов. Тезисы докл. на I Межд. Геохимическом Конгрессе. М., 1971.
- Мишкин М. А. Петрология докембрийских метаморфических комплексов Ханкайского массива Приморья. Изд-во «Наука», 1968.
- Павловский Е. В., Марков М. С. Некоторые общие вопросы геотектоники (о необратимости развития земной коры). — В кн. «Структура докембрия и связь магматизма с тектоникой». Изд-во АН СССР, 1963.
- Перчук Л. Л. Пироксен-гранатовое равновесие и фации глубинности эколгитов. — Изв. АН СССР, серия геол., 1967, № 11.
- Перчук Л. Л. Принцип влияния температуры и давления на равновесия природных железо-магнезиальных минералов. Изв. АН СССР, серия геол., 1968, № 12.
- Перчук Л. Л. Парагенезис ромбического пироксена с гранатом в метаморфических породах. — В кн. «Очерки физико-химической петрологии». Вып. I. Изд-во «Наука», 1969.
- Перчук Л. Л. Равновесия порообразующих минералов. Изд-во «Наука», 1970.
- Перчук Л. Л. Термодинамические условия гранитизации метapelитовых толщ. — В кн. «Очерки физико-химической петрологии». Вып. II. Изд-во «Наука», 1970.
- Перчук Л. Л. Минеральные равновесия и проблемы термо- и барометрии. — Записки Всес. мин. об-ва, 1971, 100, вып. 1.
- Перчук Л. Л. Термодинамический режим глубинного петрогенеза. Изд-во «Наука», 1973.
- Петерсилье И. А. О происхождении углеводородных газов и рассеянных битумов Хибинского щелочного массива. — Геохимия, 1962, № 1.
- Петерсилье И. А., Андреева Е. Д., Свешникова Е. В. Углеводородные газы и дис-

- персные битумы в горных породах некоторых щелочных массивов Сибири. — Докл. АН СССР, 1965, 161, № 3.
- Половинкина Ю. И.* О гиперстенитах Корсака-Могила и Каменной Могила в Западном Приазовье. — Труды ВСЕГЕИ, 1962, вып. 73, петр. сб. 4.
- Соколов В. А.* Геохимия природных газов. Изд-во «Недра», 1971.
- Anderson A. T.* Mineralogy of the Labrieville anorthosite, Quebec. — Amer. Miner., 1966, 51, № 11/12.
- Binns R. A.* The mineralogy of metamorphosed basic rocks from the Willyama Complex, N. S. W. Pt. I. Hornblendes. — Miner. Mag., 1965, 35, № 270.
- Birch F., Le Comte P.* Temperature-pressure plane for albite composition. — Amer. J. Sci., 1960, 258, 209—217.
- Bloxam T. W.* Glaucophane-schists and associated rocks near Valley Ford, California. — Amer. J. Sci., 1959, 257, № 2.
- Borg J. V.* Glaucophane schists and eclogites near Healdsburg, California. — Bull. Geol. Soc. Amer., 1956, 67, № 12, pt. 1.
- Buddington A. F., Lindsley D. H.* Iron-titanium oxide minerals and synthetic equivalents. — J. Petrol., 1964, 5, № 2.
- Butler P.* Mineral compositions and equilibria in the metamorphosed iron formation of the Gagnon region, Quebec, Canada. — J. Petrol., 1969, 10, № 1.
- Carmichael I. S. E.* The iron-titanium oxides of salic volcanic rocks and their associated ferromagnesian silicates. — Contr. Miner. Petrol., 1967, 14, № 1.
- Chinner G. A.* Almandine in thermal aureoles. — J. Petrol., 1962, 3, № 2.
- Coleman R. G., Lee D. E., Beatty L. B., Brannock W. W.* Eclogites and eclogites: their differences and similarities. — Bull. Geol. Soc. Amer., 1965, 76, № 5.
- Ellis A. J.* Chemical equilibrium in magmatic gases. — Amer. J. Sci., 1957, 255, № 6.
- Howie R. A.* The geochemistry of the charnokite series of Madras, India. — Trans. Roy. Soc. Edinb., 1955, 62, pt. 3.
- Iwasaki M.* Metamorphic rocks of the Kōtubizan area, eastern Sikoku. — J. Fak. Sci. Univ. Tokyo, sec. II, 1963, 15, pt. 1.
- Kranck S. H.* A study of phase equilibria in a metamorphic iron formation. — J. Petrol., 1961, 2, pt. 2.
- Kretz R.* Distribution of magnesium and iron between orthopyroxenes and calcic pyroxene in natural assemblages. — J. Geol., 1963, 71, № 6.
- Kushiro I.* Clinopyroxene solid solutions at high pressure. — Ann. Rep. Direct. Carneg. Inst., Year Book 64, 1965.
- Larsen E. S., Draisin W. M.* Composition of the minerals in the rocks of the southern California batholith. — Rep. 18-th sess. Intern. Geol. Congr., sec. A, 1950, pt. II.
- Lindsley D. H.* Fe—Ti oxides in rocks as thermometers and oxygen barometers. — Ann. Rep. Direct. Geoph. Labor. Carneg. Inst., Year Book 62, 1963.
- Matsue S.* Establishment of chemical equilibrium in the volcanic gas obtained of Kilauea, Hawaii. — Bull. Volcanol., 1962, 24.
- Miyashiro A.* Oxidation and reduction in the Earth's crust with special reference to the role of graphite. — Geochim. et Cosmochim. Acta, 1964, 25, № 5.
- Nash W. P., Wilkinson J. F. G.* Shonkin sag laccolith, Montana. I. Mafic minerals and estimates of temperature, pressure, oxygen fugacity and silica activity. — Contr. Miner. Petrol., 1970, 25, № 4.
- Petersilie J. A., Sørensen H.* Hydrocarbon gases and bituminous substances in rocks from the Ilimaussag alkaline intrusion, South Greenland. — Lithos, 1970, № 3.
- Robie R. A., Waldbaum D. R.* Thermodynamic properties of mineral and related substances at 298, 15° K (25,0° C) and one atmosphere (1,013 bars) pressure and at higher temperatures. — Geol. Surv. Amer. Bull., 1968, № 1259.
- Roedder E.* Lignid CO₂ inclusions in olivine-bearing nodules and phenocrysts from basalts. — Amer. Miner., 1965, 50, № 10.
- Sen S. R., Chakraborty K. R.* Magnesium-iron exchange equilibrium in garnet-biotite and metamorphic grade. — Neues Jahrb. Miner. Abh., 1968, 108, № 2.
- Wyllie P. I., Tuttle O. F.* Effect of carbon dioxide on the melting of granite and feldspars. — Amer. J. Sci., 1959, 257, № 9.
- Yoder H. S., Tilley C. E.* Origin of basaltic magmas. — J. Petrol., 1962, 3, № 3.

И. Я. НЕКРАСОВ, Т. А. ЗИБОРОВА

ОБ ИЗОМОРФИЗМЕ И СИСТЕМАТИКЕ БОРОСИЛИКАТОВ

В настоящее время известны более 30 боросиликатов, большинство которых изучены очень слабо: химические формулы их установлены с недостаточной точностью, а кристаллические структуры с разной степенью достоверности выведены только для десяти соединений. Это обусловлено сложностью состава и метамиктностью многих минералов. Значительная часть боросиликатов мало распространена в природе, и находки некоторых из них пока единичны.

Сравнительно немногочисленные данные о химическом составе, физических свойствах и структуре боросиликатов находятся в работах многих авторов, и каких-либо обобщающих сводных работ по боросиликатам нет ни в советской, ни в зарубежной литературе. Поэтому в настоящей работе мы считаем целесообразным привести основные данные о составе и физических свойствах важнейших боросиликатов. Эти данные обобщены нами в табл. 1; в табл. 2 по рентгеноструктурным данным и на основании ИК-спектрографии указаны типы радикалов бора и кремния в соединении.

Из химических анализов следует, что в большинстве боросиликатов кремний резко преобладает над бором, чем, вероятно, и обусловлено большее сходство их структур и свойств с силикатами, чем с боратами. Исключение составляет пока лишь говлит, в котором ведущим является борный, а не кремнекислородный анион.

С обширным классом боратов боросиликаты сближает присутствие в их структуре бора в тройной или четверной координации. Как и в боратах, здесь вокруг атома бора могут размещаться ионы как кислорода, так и гидроксила.

Во многих боросиликатах хорошо проявился изоморфизм в катионной части: между Fe и Mn, Mn и Ca в минералах группы аксинита, между Fe, Mg и Li в турмалинах, между Ca и TR в редкоземельных боросиликатах группы стилуэллита и т. д. Что же касается изоморфизма в анионной части, то этот вопрос до настоящего времени все еще дискуссионный.

ОБ ИЗОМОРФИЗМЕ В АНИОННОЙ ЧАСТИ БОРОСИЛИКАТОВ И ПРИНЦИПАХ ИХ СИСТЕМАТИКИ

Во всех справочниках и учебных пособиях по минералогии боросиликаты рассматриваются обычно как силикаты с добавочными анионами (борными, гидроксильными и др.). Вопрос о том, как входят эти добавочные борные анионные группы в структуру соединений, т. е. изоморфно или нет, долгое время дискутировался в отечественной литературе (Барсуков, 1957, 1961; Белов, 1960, 1961; Лебедев, 1960, 1961 и др.).

Идея об изоморфизме B и Si путем замещения тетраэдров кремния на тетраэдры бора в боросиликатах возникла (Барсуков, 1957) и поддерживается до сих пор (Дусматов и др., 1970) на основе предпосылок о кристаллохимическом сходстве как самих элементов (B и Si), так и их структурных

группировок (SiO_4 и BO_4). Соседство В и Si в таблице Менделеева (5-й номер в третьей группе второго периода и 14-й номер в четвертой группе третьего периода соответственно) предопределило близость многих физических и химических свойств этих элементов. Так, оба элемента проявляют высокую способность к образованию изополикислот и высокое сродство к кислороду. Близки также их теплоты образования и температуры плавления. Наконец, сравнительно сопоставимы (около 10%) и размеры тетраэдров бора и кремния: для Si-тетраэдров расстояние Si — O равно 1,6 Å, а в В-тетраэдрах расстояние В — O варьирует в пределах 1,47—1,52 Å.

Так как разница в размерах тетраэдров В и Si все же значительна, В. Л. Барсуков (1957, 1960) допускает возможность изоморфного вхождения бора в некоторые разности граната, плагиоклазов и других силикатов путем геометрической компенсации двумя тетраэдрами (BO_4 и AlO_4) двух тетраэдров SiO_4 . Используя кристаллоэнергетические представления В. И. Лебедева (1960, 1961), несколько позднее он рассмотрел также вариант вхождения бора в некоторые ортосиликаты непосредственно в виде тетраэдра BO_3OH .

В противоположность этой точке зрения Н. В. Белов (1960, 1961), исходя из рентгеноструктурного анализа некоторых боросиликатов (в частности данбурита), отрицает возможность взаимной замены тетраэдров SiO_4 и BO_4 в боросиликатах и силикатах. Он подчеркивает, что это тетраэдры по существу «двух сортов», т. е. каждый из них в структуре минералов (например, данбурита) занимает свою строго определенную позицию. Эти представления Н. В. Белова в настоящее время, когда расшифрованы структуры уже десяти боросиликатов, полностью подтверждаются.

На рис. 1—3 приведены схемы расшифрованных структур боросиликатов, чтобы наглядно показать, что радикалы Si и В в них занимают свои определенные позиции. В соединениях, структуры которых помещены на рис. 1 (турмалин, грандидьерит, дюмортьерит), бор присутствует в тройной координации. Позиция каждой структурной группы (BO_3 и SiO_4) здесь совершенно определенная, и вопрос об изоморфизме В и Si даже не возникает. И в минералах с тетраэдрической координацией бора (см. рис. 2 и 3) замена тетраэдров кремния на тетраэдры бора не может быть осуществлена потому, что тетраэдры BO_4 расположены не статистически, а в строго определенных узлах кристаллической решетки.

Статистическое распределение борных тетраэдров повлекло бы за собой образование совершенно новых структурных элементов. Рассмотрим это на примере структур двух минералов (см. рис. 2 и 3): данбурита и стилуэллита. Структура данбурита (см. рис. 3, б), на которую ссылаются в своих работах, посвященных дискуссии об изоморфизме В и Si, все авторы (Барсуков, 1957, 1960, 1961; Лебедев, 1960, 1961; Белов, 1960, 1961 и др.), представляет собой каркас из вязи диортогрупп Si_2O_7 и B_2O_7 (см. рис. 3). Нетрудно представить себе, что если мысленно заменить любой из тетраэдров кремния тетраэдром бора, то получится совершенно новый структурный элемент — зигзагообразная цепь (или обрывок такой цепи) либо четырехчленное кольцо. Точно так же, например, замена Si-тетраэдров на В-тетраэдры в структуре стилуэллита ($\text{TRB SiO}_4\text{O}$) привела бы к образованию трехчленных колец и т. д.

Для понимания особенностей строения боросиликатов и соотношения их с силикатами важное значение имеют работы Эплмана и Кларка (Clark, Appleman, 1960; Appleman, Clark, 1965), в которых обсуждается структура ридмержнерита ($\text{NaB Si}_3\text{O}_8$). Этот минерал является изоструктурным аналогом низкого альбита, и в ряде справочников по минералогии высказаны предположения о возможности существования изоморфных рядов между боросиликатами и полевыми шпатами: альбитом — ридмержнеритом, калишпатом и соединением типа $\text{KB Si}_3\text{O}_8$, кальсилитом и KB SiO_4 и т. д. Однако попытка синтезировать соединения, промежуточные по составу

Таблица 1
Химический состав и физические свойства боросиликатов

Минерал	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TR ₂ O ₃	FeO	MgO	MnO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Li ₂ O	BaO	H ₂ O-	H ₂ O+	B ₂ O ₃	$\frac{F}{F_2-0}$	Сумма	<i>N_g</i>	<i>N_m</i>	<i>N_p</i>	2 <i>V</i> , %	Уд. вес. г/см ³	Местонахождение	Литературный источник						
Дюмортьерит (Al, Fe) ₇ (BO ₃)(SiO ₄) ₃ O ₃	30,28	0,08	60,30	1,49	—	0,71	0,63	0,03	0,91	Сл.	Сл.	—	—	—	1,27	5,18	—	100,88	1,686—1,692	1,689—1,691	1,659—1,670	$2VN_p = 20-40$	3,31	Месторождение Кутна	Сердюченко (1958)						
Грандидьерит (Mg, Fe) Al ₃ SiBO ₉	20,39	0,13	52,12	0,80	—	2,87	12,04	0,04	—	0,04	0,09	—	—	—	—	11,57	—	100,09	1,623 1,725	1,618	1,590	—30	2,99	Месторождение Скун	Stephenson, Moore (1968)						
Серендибит Ca ₄ (Mg, Fe) ₆ (Al, Fe) ₉ B ₃ Si ₆ O ₄₀	25,02	0,26	32,46	2,32	—	4,02	12,50	0,16	15,22	—	—	—	—	—	1,09	6,55	—	99,96	—	—	1,719	+90	Не опр.	Южная Якутия (Алдан)	Перцев, Никитина (1959)						
Меланоцерит Ca ₂ TR ₅ BSi ₃ O ₁₅ (F, OH) ₄ H ₂ O	14,73	0,63	0,93	1,50	38,89	—	0,59	0,12	12,66	2,54	—	UO ₂ =0,17	—	2,55	—	4,37	$\frac{9,10}{3,86}$	104,64 3,86 100,78	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	ThO ₂ 12,39%, SrO — 0,48%, P ₂ O ₅ — 2,85%, Бурпала (Восточная Сибирь)	Портнов и др. (1969)	
Карноцерит Ca ₂ (Th, TR) ₅ BSi ₃ O ₁₅ (F, OH) ₄ ·nH ₂ O	12,97	0,47	0,87	1,36	43,74	—	0,7	0,66	7,37	1,42	—	ThO ₂ = 13,64	—	4,77	—	4,70	$\frac{5,63}{2,00}$	102,90 2,00 100,00	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	P ₂ O ₅ — 0,86%, CO ₂ — 0,35%	Борнеман-Старынкевич (1968)	
Харкерит H ₃ Ca ₄ Mg ₁₆ (CO ₃) ₁₈ (BO ₃) ₁₅ × (AlSi ₄ O ₁₆) ₄ Cl ₂ (OH) ₉	12,74	—	2,51	—	—	0,87	11,32	Не опр.	46,31	Не опр.	—	—	Не опр.	—	1,92	920	Не опр.	100,03	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	CO ₂ — 13,90, Cl — 1,26, О-в Скай	Островская (1971)
Шерл NaFe ₃ Al ₆ (BO ₃) ₃ (Si ₆ O ₁₈)(OH) ₄	33,80	0,21	29,74	1,27	—	18,34	0,43	0,15	Сл.	2,26	0,08	0,014	—	0,6	2,92	16,32	$\frac{0,40}{0,17}$	100,08 0,17 99,91	—	1,668	1,639	—	» »	3,16	Забайкалье	Доломанова (коллекция)					
Дравит NaMg ₃ Al ₆ (BO ₃) ₃ (Si ₆ O ₁₈)(OH) ₄	36,60	1,00	32,32	0,25	—	0,49	12,30	Не опр.	2,61	1,44	0,04	Не обн.	—	Не обн.	2,67	16,50	$\frac{0,10}{0,04}$	100,32 0,04 100,28	1,650	1,628	—	—	» »	3,05	»	Доломанова (коллекция)					
Эльбаит Na(Li, Al) ₃ Al ₆ (BO ₃) ₃ (Si ₆ O ₁₈)·(OH) ₄	37,34	0,02	43,70	0,08	—	0,04	0,26	0,54	0,29	2,41	0,15	1,43	—	—	2,12	16,80	$\frac{0,88}{0,37}$	100,06 0,37 99,69	—	—	—	—	» »	3,06	»	Доломанова (коллекция)					
Датолит CaBSiO ₄ (OH)	37,69	—	0,30	0,02	—	—	—	—	35,02	0,27	—	—	—	—	5,51	2179	—	100,60	1,666—1,670	1,649—1,653	1,621—1,626	2 <i>VN_p</i> = 74	2,99	Дальний Восток	Мозгова, Мельницкий (1962)						
Бакерит Ca ₄ B ₄ (SiO ₄) ₃ (BO ₃ OH)(OH)	27,90	—	0,65	—	—	—	—	—	35,14	—	—	—	—	0,30	8,60	2150	—	100,17	—	1,624±0,002	1,651±0,002	—	Не опр.	2,885	»	Там же					
Таджикит Ca ₃ TR ₂ TiB ₄ Si ₄ O ₂₀	24,70	6,53	—	1,32	32,43	—	0,42	0,09	18,31	1,17	—	ThO ₂ = 0,50	—	—	—	1270	—	99,76	<i>ng'</i> = 1,772	—	—	—	—	—	—	—	—	Nb ₂ O ₅ — 0,75%, SrO — 0,04%, Южный Тянь-Шань	Ефимов и др. (1968)		

Окончание таблицы

Минерал	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TR ₂ O ₃	FeO	MgO	MnO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Li ₂ O	BaO	H ₂ O ⁻	H ₂ O ⁺	B ₂ O ₃	$\frac{F}{F_3=0}$	Сумма	<i>N_g</i>	<i>N_m</i>	<i>N_p</i>	2 <i>V</i> , °	Уд. вес. g/cm ³	Местонахождение	Литературный источник	
Аксинит Ca ₂ FeAl ₂ BSi ₄ O ₁₅ (OH)	41,28	—	16,99	2,01	—	7,18	0,27	7,08	19,70	—	—	—	—	—	0,26	5,06	—	99,83	1,688±0,001	1,684±0,01	1,681±0,001	(—) 72—76	3,2	Хребет Эзоп (При- морье)	Куршакова (1967)	
Севергенит Ca ₂ MnAl ₂ BSi ₄ O ₁₅ (OH)	42,84	—	16,50	2,82	—	He обн.	0,66	14,79	16,96	—	—	—	—	—	0,69	4,66	—	99,92	1,698	—	1,687	(—) 72—81	3,2	Южный Урал	Там же	
Корнерупин (Mg, Fe, Al) ₄ (Al, B) ₆ [(O, OH) ₅₋₆ · (SiO ₄) ₄]	29,3	—	40,00	—	—	5,0	21,0	—	—	0,1	0,6	—	—	—	—	2,5	—	98,5	471,6	1,673	1,661	3—30	3,37	Шри-Ланка	Heu et al. (1941)	
Лейкосфенит Na ₄ BaTi ₂ (B ₂ Si ₁₀ O ₂₈) O ₂	54,13	13,92	He обн.	0,28	—	—	0,15	Сл.	He обн.	10,70	0,79	—	13,0	He обн.	6,36	—	—	99,63	1,691	1,664	1,648	78	3,09	Nb ₂ O ₅ — 0,1%, SrO — 0,03%	Ефимов, Катаева (1959)	
Сирлезит NaBSi ₂ O ₅ (OH) ₂	55,88	—	0,04	0,04	—	—	0,03	—	—	15,31	—	—	—	—	8,90	16,95	—	100,15	γ1,535	β1,531	α1,516	He опр.	—	—	Фаhey (1950)	
Данбурит CaB ₂ Si ₂ O ₈	48,90	—	0,20	0,53	—	—	0,56	—	22,74	—	0,40	—	—	—	—	26,43	0,10	99,86	<i>n_g'</i> = 1,633	—	<i>n_p'</i> = 1,630	87	2,96	—	Мозгова, Мельниц- кий (1962)	
Тяньшанит Na ₂ BaMnTiB ₂ Si ₆ O ₂₀	43,24	6,90	—	1,00	—	—	—	7,80	1,95	5,93	2,12	—	18,00	—	—	7,50	—	99,42	<i>n_g'</i> = 1,666	—	<i>n_p'</i> = 1,653	—0	3,29	Nb ₂ O ₅ — 4,14%, Ta ₂ O ₅ — 0,84% Южный Тянь-Шань	Дусматов и др. (1967)	
Ридмержнерит NaBSi ₃ O ₈	68,63	—	0,90	—	—	—	2,20	—	0,70	10,11	0,10	—	—	—	0,98	16,80	0,09	100,59	1,572	1,565	1,558	(—) 74—81	He опр.	R ₂ O ₅ — 0,08% Южный Тянь-Шань	Там же	
Стилуэллит CeB (SiO ₄) O	23,02	—	—	0,18	60,13	—	—	—	2,93	—	—	—	—	—	—	13,0	—	99,73	1,787	1,778	—	—	4,7	Якутия	Дусматов и др. (1963)	
Говлит Ca ₄ Si ₂ B ₁₀ O ₂₃ · 5H ₂ O	15,02	—	R ₂ O ₃ = 0,10	—	—	—	0,18	—	28,95	0,25	0,04	—	—	11,98	—	43,42	—	99,94	1,606±0,002	—	1,586±0,002	Большой	He опр.	Европейская часть СССР	Воронова (1962)	
Спенсит CaTR ₂ AlB ₂ Si ₃ O ₁₄ (OH, F) · 4H ₂ O (?)	24,89	0,27	3,87	3,22	33,80	—	0,50	0,60	7,81	0,11	0,01	ThO ₂ = 2,44	—	11,75	10,04	—	—	99,99	—	—	—	—	3,05	Cl — 0,45%, Онта- рио	Бориман-Старып- кевич (1968)	
Тритомит (Ca, TR, Th) ₅ (B, Si) ₄ (O, F, OH) ₁₅ · xH ₂ O	13,54	1,09	1,18	1,67	46,62	—	—	0,67	7,04	1,40	—	ThO ₂ = 9,51	—	6,40	7,31	4,28	—	100,72	—	—	—	» »	—	—	—	Там же
Каппеленит BaY ₆ B ₆ Si ₃ O ₁₄ (OH, F) · 4H ₂ O	14,21	—	—	—	56,82	—	—	—	0,67	0,25	0,20	ThO ₂ = 0,80	—	—	—	17,16	—	99,94	—	1,76	—	—	He опр.	4,407	Норвегия	Семенов (1963)
Гелландит Ca ₃ (Y, Yb) ₄ B ₄ Si ₆ O ₂ · xH ₂ O	26,65	0,38	2,88	3,07	37,27	0,07	0,60	0,41	11,51	—	—	ThO ₂ = 1,46	—	1,85	3,75	10,50	—	100,11	—	1,749	—	90	—	—	—	Дусматов и др. (1970)

между этими крайними членами, т. е. силикатами и боросиликатами, не увенчалась успехом (Eugster, Mciver, 1959). Были получены только крайние члены этих гипотетических «изоморфных рядов».

Иначе и не могло быть, так как сопоставление рентгеноструктурных данных ридмержнерита и низкого альбита (Appleman, Clark, 1965) показывает, что несмотря на близость их структур ридмержнерит не имеет разупорядоченной разновидности, в отличие от низкого альбита. Это следует из сопоставления рентгеновских данных по отклонению В- и Si-тетраэдров от правильности. В- и Si-тетраэдры, как и Al-тетраэдры, не дают больших отклонений от правильности и не могут занимать статистические позиции.

Таким образом, из рентгеноструктурных данных следует, что боросиликаты являются соединениями, упорядоченными относительно бора и кремния, и оба эти элемента принимают равноправное участие в строении их кристаллических структур. Исходя из современных представлений об изоморфизме как явлении неупорядоченного размещения атомов двух или нескольких компонентов по точкам единой правильной системы какой-то пространственной группы, лежащей в основе кристаллической постройки, мы можем считать, что в боросиликатах нет изоморфного замещения кремния бором.

Это является предпосылкой для создания рациональной систематики боросиликатов, основанной прежде всего на данных о их кристаллической структуре. Как мы показали выше, основу структуры боросиликатов составляют радикалы бора и кремния определенных типов. Первая попытка систематизировать боросиликаты была предпринята И. В. Островской (1969). Однако в основу ее систематики был положен иной принцип, чем мы предлагаем. И. В. Островская попыталась каждому боросиликату найти соответствующий силикат, «мысленно заменяя в нем все атомы бора на кремний и уменьшая соответственно валентность катионной части». Эта систематика подверглась серьезной критике, ибо принцип, положенный в ее основу, ни в коей мере не отражал действительное строение боросиликатов. Вследствие этого структурно различные боросиликаты попадали в классификацию И. В. Островской (1969) в одну группу.

Схематическая классификация боросиликатов, основанная на структурном типе радикалов бора и кремния в них, представлена в табл. 2. В ней по горизонтали мы расположили анионы кремния в порядке увеличения степени полимеризации Si-тетраэдров от ортотетраэдров (SiO_4)⁴⁻ до слоистых анионов с радикалами типа (Si_2O_5)²⁻ и (Si_6O_8). По вертикали размещены анионы бора, также по степени усложнения их строения: от ортотугольников (BO_3) до цепей, состоящих из тетраэдров BO_4 и радикалов, содержащих бор в обеих координациях.

При таком структурном подходе все известные сейчас боросиликаты разделяются на три крупные группы:

- 1) боросиликаты с бором в тройной координации;
- 2) боросиликаты с бором в тетраэдрической координации;
- 3) боросиликаты с бором как в тройной, так и в четверной координации.

Группа боросиликатов с бором в тройной координации наиболее обширная по числу входящих в нее минералов (см. табл. 2). Для трех минералов группы расшифрованы структуры, а для остальных по данным ИК-спектроскопии определен лишь тип радикала бора и кремния.

В *дюмортьерите* (Al, Fe)₇(BO_3)(SiO_4)₃ O_3 рентгеноструктурным анализом (Белов, 1965; Головастиков, 1965) установлено, что вдоль гексагональной оси C_3 тянутся бесконечные, узкие (в один октаэдр) колонки из Al-октаэдров, укладываемых один на другой общей гранью. Эти колонки окружены, по закону оси C_3 , ортотетраэдрами SiO_4 . В свою очередь, этот центральный мотив по гексагональному закону окружен шестью зигзагообраз-

Таблица 2
Схема классификации боросиликатов

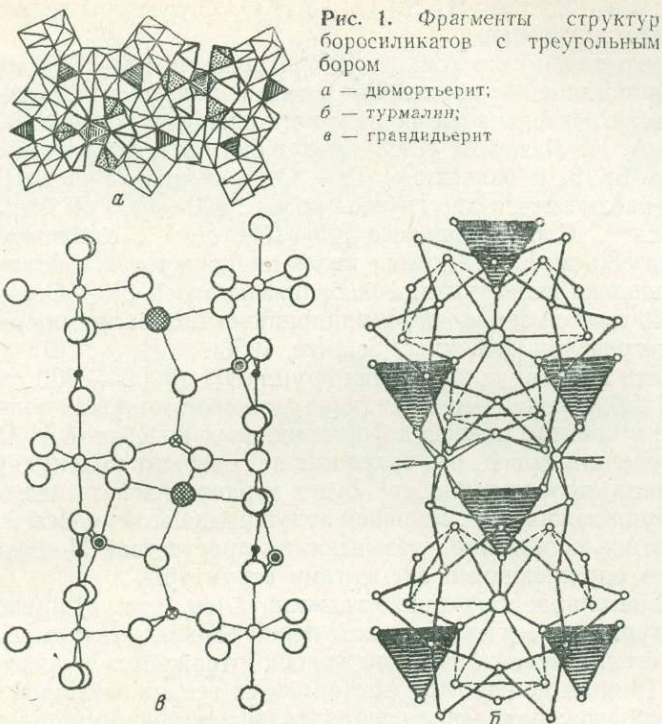
Тип анионов В \ Тип анионов Si	Ортотетраэдры SiO ₄	Диортогруппы Si ₂ O ₇	Кольца Si ₆ O ₁₈	Слон
Ортотреугольник и BO ₃	Дюмортьерит Грандидьерит Меланоцерит Серендибит Кариоцерит Харкерит		Турмалин	
Ортотетраэдры BO ₄	Датолит Таджикит	Аксинит Корнерупин Тяньшанит		Лейкосфенит Сирлезит
Диортогруппы B ₂ O ₇		Данбурит Ридмерджерит		
Более сложные островные группы из тетраэдров BO ₄	Бакерит Гаррельсит			
Цепи из тетраэдров BO ₄	Стилуэллит			
Кольца [B ₃ O ₃ (OH) ₆] ²⁻ (два тетраэдра, один треугольник)	Говлит			

ными лентами из двояных Al-октаэдров (рис. 1, а). Между лентами из Al-октаэдров вокруг осей C₃ размещаются ортотреугольники BO₃.

Структура *грандидьерита* (Mg, Fe) Al₃ Si BO₉ (см. рис. 1, в), согласно Стефенсону и Муру (Stephenson, Moore, 1968), состоит из вязи четырех кислородных полиэдров: В-треугольников, Si-тетраэдров, искаженных Mg- и Al-бипирамид и Al-октаэдров. Атомы Al, занимая краевые октаэдры ячейки, образуют вдоль оси С два типа неэквивалентных цепей. Эти цепи вдоль оси а соединены между собой борными треугольниками, а вдоль оси b тригональными Mg-бипирамидами и Si-тетраэдрами.

Турмалин (Na, K) (Fe, Mg, Li) Al₆ (BO₃)₃ (Si₆O₁₈) (OH)₄ — наиболее широко распространенный и изученный боросиликат. По данным рентгеноструктурного анализа (Белов, Белова, 1950; Donnay, Buerger, 1950), основой его структуры являются шестичленные кольца Si₆O₁₈, состоящие из тетраэдров с вершинами, обращенными в одну сторону. Группы из трех октаэдров (Li, Fe, Mg) чередуются вдоль тройных осей с кремнекислородными кольцами. Октаэдры соединены между собой борными треугольниками.

Для остальных минералов, отнесенных к этой группе, имеются лишь данные ИК-спектроскопии. Так, для *серендибита* Ca₄(Mg, Fe²⁺, Al)₆ × (Al, Fe³⁺) (Si, Al)₆ O₂₄ (BO₃)₃ O₁₃ по ИК-спектру (Плюснина, Харитонов, 1963) достоверно установлен трехкоординатный бор и высказано предположение об отнесении серендибита по типу радикала Si к ортосиликатам. В структуре *харкерита* (Островская, 1971) установлено присутствие изолированных групп BO₃, CO₃ и SiO₄-тетраэдров. Наконец, в *меланоцерите* Ca₂ TR₅ · (BO₃) (Si₃O₁₂) (F, OH) · n H₂O и его Th-аналоге (*кариоцерите*) по ИК-спектру, полученному одним из авторов (Портнов и др., 1969), установлены изолированные SiO₄-тетраэдры и треугольные группы BO₃.



Все это послужило основанием для отнесения кратко охарактеризованных семи боросиликатов к первой группе (см. табл. 2).

Вторая группа боросиликатов (с бором в тетраэдрической координации) объединяет наиболее широко распространенные в природных образованиях (скарнах, пегматитах и жильных месторождениях) минералы: датолит, данбурит, аксинит, лейкосфенит, сирлезит, корнерупин, стилуэллит и т. д. (см. табл. 2). Только для некоторых из них уже расшифрованы структуры. Для включения остальных боросиликатов в эту группу основанием служили данные, полученные нами из ИК-спектров.

Для минералов этой группы характерно наличие в их структуре как простых ортотетраэдров бора и кремния, так и более сложных их группировок. Однако преобладают боросиликаты с орто- и диортогруппами бора и кремния в структуре. Число боросиликатов со сложными слоистыми и цепочечными радикалами В и Si невелико (сирлезит, лейкосфенит, стилуэллит). Любопытно, что в этих соединениях сложные слоистые или цепочечные анионы одного элемента сочетаются лишь с простыми анионами другого. Вследствие этого все клетки правого нижнего угла табл. 2 свободны, в то время как ее левая верхняя часть, где простые радикалы В сочетаются с простыми радикалами Si, «густо заселена» боросиликатами. Поэтому мы вправе предполагать, что и в дальнейшем по мере открытия новых боросиликатов будут заполняться клетки прежде всего нижней и верхней левой частей нашей таблицы и ее верхнего правого угла.

В отличие от боросиликатов первой группы (с трехкоординационным бором) в структуре минералов с бором в тетраэдрической координации всегда существует связь Si — О — В. Ниже мы кратко рассмотрим известные структуры боросиликатов с тетраэдрическим бором и данные, полученные при изучении ИК-спектров боросиликатов с нерасшифрованными структурами.

Таджикит Ca₃ TR₂ (Ti, Al, Fe) B₄Si₄O₂₂ рассмотрен в работе В. Д. Дусматова и др. (1970), где он описан как боросиликат редких земель из группы

гелландита $\text{Ca}_3(\text{Y; Yb})_4\text{B}_4\text{Si}_6\text{O}_{27} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Структуры гелландита и таджикита не расшифрованы.

ИК-спектр таджикита (см. рис. 5) в области $400\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ характеризуется широкими, но достаточно четкими полосами поглощения средней интенсивности. Интенсивные полосы поглощения в области $400\text{--}550\text{ см}^{-1}$, по данным А. Н. Лазарева (1968), могут быть отнесены к деформационным колебаниям SiOSi и валентным Ti—O . В основной части спектра $700\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ наблюдаются две группы полос: $700\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ и широкая полоса 1160 см^{-1} . Сложная полоса $700\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ с основным максимумом поглощения 880 см^{-1} , вследствие столь низкочастотного положения, может быть обусловлена валентными колебаниями связей Si—O ортотетраэдров. Полоса 1160 см^{-1} вызвана деформационными колебаниями связей B—OH в борных тетраэдрах (Brückner, Scholze, 1958).

В области валентных колебаний групп OH ($3000\text{--}3700\text{ см}^{-1}$) в спектре таджикита наблюдается асимметричная, довольно широкая полоса 3400 см^{-1} . Отсутствие в спектре полосы деформационных колебаний H_2O (1630 см^{-1}) позволяет сделать вывод, что таджикит не содержит молекулярной воды, и, следовательно, полоса 3400 см^{-1} будет характеризовать валентные колебания OH -групп таджикита. Большая полуширина этой полосы и относительно низкочастотное положение указывают на присутствие H -связи между OH -группами и окружающими элементами структуры.

Последовательное нагревание таджикита (см. рис. 5) приводит, начиная с температуры 200° , к постепенной перестройке структуры с образованием новой кристаллической фазы, что хорошо отражается в спектрах нагретых образцов. Появление новой фазы становится весьма заметным уже в спектре 300° -ного образца: появление дополнительного максимума на борной полосе (1160 см^{-1}). В дальнейшем усиливается расщепление борной полосы, и при температуре 600° перегруппировка заканчивается. Силикатная полоса остается практически неизменной, борная по своей форме становится очень похожей на борную полосу в спектре данбурита, в котором, как известно, борные анионы имеют вид диортогрупп B_2O_7 . Гидроксильная полоса 3400 см^{-1} становится более локализованной и менее интенсивной по сравнению с исходной.

Таким образом, перестройка структуры захватывает в основном борные группы. Форма борной полосы 600° -ного образца позволяет предположить, что эта перестройка заключается в объединении одиночных тетраэдров BO_3OH в группы B_2O_7 , подобные данбуритовым, с потерей гидроксила, как и в нагретом до 300° говлите (см. ниже).

На основании изложенных данных мы поместили таджикит в группу с ортотетраэдрами кремния и бора. К этой же группе нами отнесен датолит $\text{Ca B SiO}_4(\text{OH})$ со связанными в слой ортотетраэдрами бора и кремния. Однако характер спектров датолита (см. рис. 3) и таджикита (см. рис. 5) довольно различен в области проявления силикатных полос, что вероятно обусловлено спецификой структур этих минералов. В таджиките не должно быть таких слоев из ортотетраэдров бора и кремния, как в датолите. Кроме того, оригинальный катионный состав таджикита (присутствие большого количества редких земель, титана и других катионов), в отличие от датолита, безусловно, должен сказываться на характере ИК-спектра.

Структура датолита $\text{Ca B SiO}_4(\text{OH})$ (Ito, Mori, 1953): содержит, как уже упоминалось, изолированные группы SiO_4 и BO_4 , которые, сочленяясь, образуют борокремнекислородный слой из восьмерных и четверных колец (рис. 2, а). Соседние слои соединены атомами Ca вдоль (001).

Два интересных в структурном отношении, но редко встречающихся боросиликата — бакерит $\text{Ca}_4\text{B}_4(\text{SiO}_4)_3(\text{BO}_3\text{OH})(\text{OH})_4$ и гаррельсит $(\text{Ba}, \text{Ca})_2[(\text{SiO}_4)(\text{B}_3\text{O}_3)(\text{OH})_3]$ впервые детально изучались Фронделем (Christ, 1959). На основании рентгенометрических данных (сопоставление порошкограмм), он пришел к выводу о родстве структур этих минералов и структуры датолита (см. рис. 2, а), что позднее подтвердили:

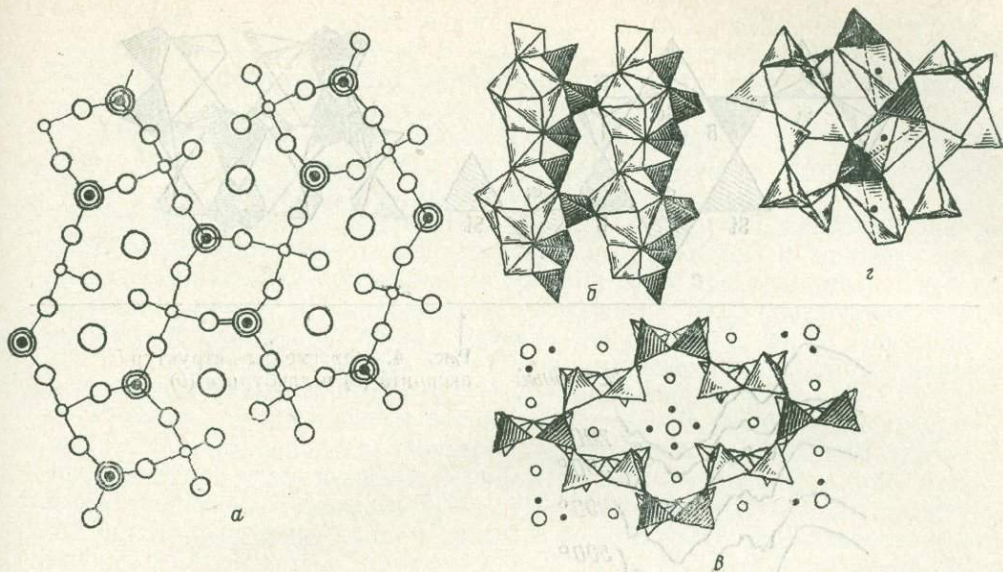


Рис. 2. Фрагменты структур боросиликатов с тетраэдрическим бором

а — датолит;
 б — стилуэллит;
 в — лейкосфенит;
 г — сирлезит

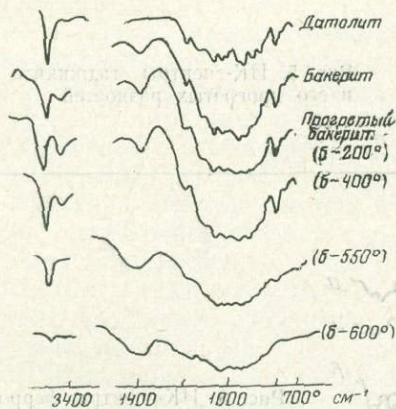


Рис. 3. ИК-спектры датолита, бакерита и его прогретых разновидностей

Мильтон, Аскельрод и Гримальди (Milton et al., 1955). По их представлениям, структуры бакерита и гаррельсита могут быть выведены из структуры датолита (Pant, Guickhank, 1967) путем замены $1/4$ (в бакерите) и $1/2$ (в гаррельсита) тетраэдров SiO_4 на тетраэдры BO_4 . Крайст (Christ, 1959) считает, что тетраэдры SiO_4 вероятней всего, замещены в этих минералах тетраэдрами типа BO_3OH .

Полученный нами ИК-спектр бакерита (рис. 3) в области $400-1200 \text{ см}^{-1}$ и в области валентных колебаний ОН-группы ($3000-3800 \text{ см}^{-1}$) близок спектру датолита. Однако полосы в его спектре более диффузны, чем в спектре датолита, что указывает на значительные изменения в структуре вследствие замены SiO_4 на BO_3OH . При такой замене неизбежно должна возникнуть связь $\text{B}-\text{O}-\text{B}$ между основаниями пирамид, что нашло бы свое подтверждение в спектре. Действительно, в спектре бакерита, в отличие от датолита, присутствует полоса 1375 см^{-1} , которую можно отнести к валентным колебаниям $\text{B}-\text{O}-\text{B}$ (Gelliman, Proctor, 1955; Vorelli et al., 1963); причем высокочастотное положение этой полосы свидетельствует о том, что четверная связь $\text{B}-\text{OH}$ крайне слаба. Практически это должны быть очень вытянутые пирамиды с расстояниями $\text{B}-\text{O}$, равными $1,39$ и $1,78 \text{ \AA}$, как в боратах группы борацита и стассфуртита, в каркасе которых соединены пирамиды BO_3OH и тетраэдры BO_4 . Такие расстояния свидетельствуют о том,

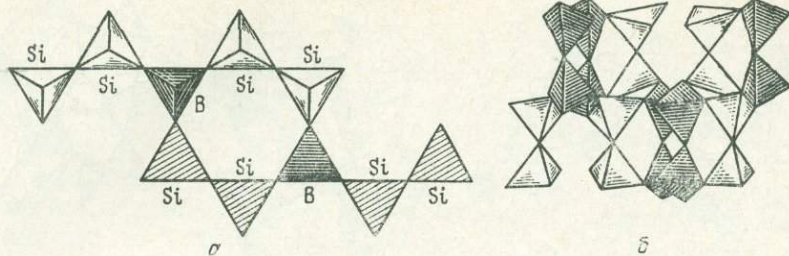


Рис. 4. Фрагменты структур аксинита (а) и данбурита (б)

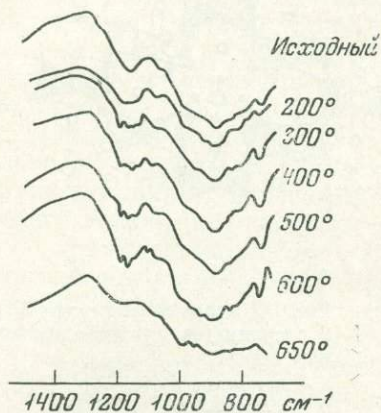


Рис. 5. ИК-спектры таджикита и его прогретых разновидностей

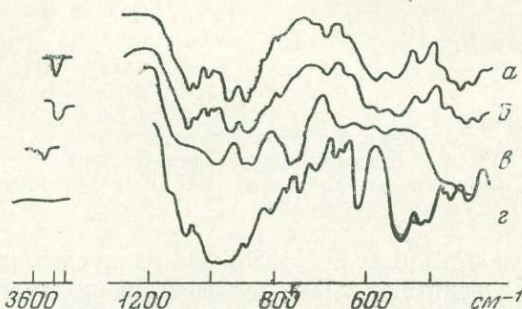


Рис. 6. ИК-спектры ферроаксинита (а), севергенита (б), корнерупина (в) и тяньшанита (з)

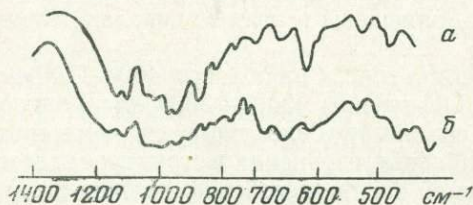


Рис. 7. ИК-спектры данбурита (а) и ридмержерита (б)

что бор сильно приближен к основанию пирамиды и находится практически в тройной координации. Сопоставление спектров бакерита и борацита подтверждает наше предположение.

Характер изменения ИК-спектра бакерита при нагревании (см. рис.3) указывает на то, что в структуре бакерита присутствуют два типа ОН-групп: ОН-группы, связанные с В-тетраэдрами (3420 см^{-1}), и ОН-группы, расположенные в вершинах Са-полиэдров (3490 см^{-1}).

Пример бакерита наглядно демонстрирует, что происходит со структурой при замене Si-тетраэдров на В-тетраэдры: появляются новые структурные элементы — обрывки цепей, триплеты или более сложные элементы островного характера.

Это послужило основанием для помещения бакерита и гаррельсита в табл. 2 в самостоятельную клетку с изолированными тетраэдрами SiO_4 и сложными анионами бора островного характера.

Аксинит $\text{Ca}_2(\text{Fe}, \text{Mn})\text{Al}_2\text{B Si}_4\text{O}_{15}\text{OH}$ — один из наиболее широко распространенных минералов пегматитовых, скарновых и жильных месторождений. Попытка расшифровать его структуру предпринималась неоднократно. В 1952 г. Ито и Такеучи (Ito, Takeuchi, 1952) предложили первый вариант структуры аксинита. Однако уже в 1963 г. И. И. Плюснина и Ю. А. Харитонов на основании ИК-спектров впервые указали на наличие в структуре аксинита бора в тетраэдрической координации.

Сопоставляя ИК-спектры аксинитов с данными, опубликованными Ито и Такеучи, мы пришли к выводу о недостоверности структуры аксинита, предложенной этими авторами. Анализ ИК-спектров аксинитов (рис. 6, а, б) в основной области спектров $400\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ показывает, что для структуры аксинита характерны, кроме тетраэдров BO_4 (скорее всего изолированных), группы Si_2O_7 с углом $\text{SiOSi} = 145 \pm 10^\circ$ (Зиборова, 1971), а не четверное кольцо Si_4O_{12} , как предполагают Ито и Такеучи. Сравнение спектров баотита (кольца Si_4O_{12}) и аксинита показало их резкую разницу. В то же время спектры аксинита хорошо соответствуют спектрам диортосиликатов, что еще раз подтвердило наше предположение.

По недавно опубликованным данным (Белов, 1971), основной чертой структуры аксинита надо считать островной боркремнекислородный радикал, состоящий из четырех групп Si_2O_7 и двух тетраэдров BO_4 (см. рис. 4, а).

В структуре *корнерупина* $(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})_4(\text{Al}, \text{B})_6(\text{O}, \text{OH})_{5-6}(\text{SiO}_4)_4$ достоверно установлены диортогруппы Si_2O_7 , образующие тетраэдрические триплеты $[(\text{Al}, \text{Si})_2\text{SiO}_{10}]$. Хотя структура корнерупина уже рассматривалась (Bart, 1965; Moog, Bennet, 1968), положение бора и тип его координации до настоящего времени неясны. На полученном нами ИК-спектре корнерупина из Шри Ланка (см. рис. 6, в) отсутствуют полосы в области трехкоординационного бора ($1200\text{--}1400\text{ см}^{-1}$) и хорошо разрешена интенсивная, но диффузная полоса в области 1100 см^{-1} (со слабым изгибом около 1150 см^{-1}). Наличие этой полосы в ИК-спектре корнерупина указывает на вхождение бора в его структуру в виде ортотетраэдров BO_4 .

Недавно найденный в СССР боросиликат *тяньшанит* $\text{Na}_2\text{BaMnTiB}_2\text{Si}_6\text{O}_{20}$, включенный во вторую группу нашей систематики, изучен слабо (Ефимов и др., 1958). Его структура не расшифрована. ИК-спектр тяньшанита приведен в работе А. С. Поваренных и В. Д. Дусматова (1970).

Рассмотрение ИК-спектра тяньшанита, полученного нами (см. рис. 6, г), показывает, что он, вероятно всего, близок к минералам, имеющим в структуре диортогруппы Si_2O_7 (данбурит, аксинит и др.). Простая по форме и относительно низкочастотная (ниже 1100 см^{-1}) борная полоса указывает на присутствие в структуре предположительно ортотетраэдров BO_4 . В связи с этим мы поместили тяньшанит в одну группу с аксинитом.

Вследствие сложности состава тяньшанита его ИК-спектр содержит много диффузных полос, особенно в области $400\text{--}800\text{ см}^{-1}$, как и на ИК-спектрах титансодержащих минералов (Лазарев, 1968).

Впервые структура *данбурита* $\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ была предложена Данбаром и Махачки (Dunbar, Machatschki, 1930). Позднее В. В. Бакакин, В. Б. Кравченко и Н. В. Белов (1959) подтвердили и уточнили ее. В данбурите бор и кремний имеют радикалы в виде диортогрупп B_2O_7 и Si_2O_7 , связанных через общие кислороды в непрерывный каркас (см. рис. 4, б, 7, а).

Характер ИК-спектра *ридмерджерита* $\text{NaB Si}_3\text{O}_7$ (см. рис. 7, б), являющегося изоструктурным аналогом низкого альбита, позволил нам поместить его в табл. 2 в одной клетке с данбуритом — борным аналогом

анорита. Как уже отмечалось выше, бор в структуре ридмержерита ($\text{NaB Si}_3\text{O}_8$) занимает ту же позицию, что и Al в альбите (Appleman, Clark, 1965).

Лейкосфенит $\text{Na}_8\text{Ba}_2\text{Ti}_4\text{O}_4 (\text{B}_4\text{Si}_{20}\text{O}_{56})$ помещен нами в правую часть таблицы, вместе с ортотетраэдрами В и слоистыми анионами Si. Структура лейкосфенита (см. рис. 2, в) расшифрована И. Г. Шумяцкой, А. П. Воронковым и Ю. А. Пятенко (1968) и характеризуется двойным бесконечным слоем $(\text{B}_4\text{Si}_2\text{O}_{56})^{-20}$. Слой образован двумя подобными сетками из 14-членных колец; $\frac{1}{3}$ тетраэдров одной из сеток занята бором. Вторая сетка нацело кремнекислородная. Центры 14-членных колец заняты атомами Ba и Ti, которые связывают трансляционно идентичные борокремнекислородные слои вдоль (001).

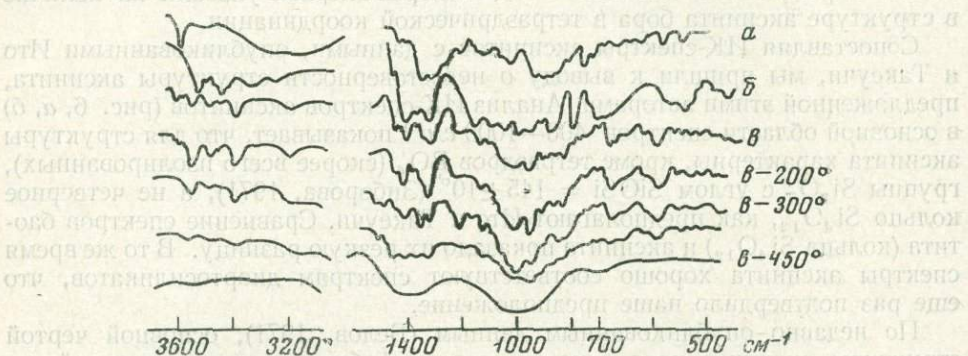


Рис. 8. ИК-спектры колеманита (а), иньойта (б), говлита (в) и его прогретых разностей

Сирлезит $\text{NaB Si}_2\text{O}_5$ попадает в ту же клетку, что и лейкосфенит. Особенностью структуры сирлезита (Кравченко, Бокий, 1962) является также наличие кремнекислородных слоев, параллельных (001), но с шестичленными кольцами. Бор связан со свободными вершинами двух противоположных тетраэдров SiO_4 в кольце. Координация В до тетраэдрической дополняется двумя группами OH. Атомы Na образуют бесконечные колонки из нанизанных на двойные винтовые оси искаженных октаэдров.

Боросиликаты с трех- и четырехкоординатым бором в их структуре пока весьма немногочисленны. По химическому составу они существенно отличаются от минералов двух предшествующих групп вследствие преобладания бора (до 43%) над кремнием (порядка 15%). По существу их следовало бы называть не борсиликатами, а силикатоборатами, как это делают многие исследователи для фосфатов, богатых кремнием, выделяя силикофосфаты. Единственным представителем этой группы является пока *говлит* $\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{B}_{10}\text{O}_{23} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, на рассмотрении особенностей структуры которого мы остановимся детально. Предварительные структурные сведения о говлите приведены в кратком сообщении Финнея и др. (Finney et al., 1969), авторы которого считают, что ведущим борным анионом являются цепи из триборатных колец $\text{B}_3\text{O}_4 (\text{OH})_3^{2-}$ колеманитового типа (два тетраэдра, один треугольник) и силикоборатные спирали.

ИК-спектр говлита исключительно сложный, особенно в области 400—1200 cm^{-1} (рис. 8, в). Здесь имеет место взаимное наложение полос поглощения В- и Si-тетраэдров, вследствие этого многие полосы широкие, но слабо интенсивные. В области 1300—1400 cm^{-1} , где проявлены колебания связей бора в тройной координации ($\text{B}_{\text{III}} - \text{O}$), полосы поглощения индивидуализированные и достаточно четкие. Рассмотрение совокупности полос поглощения этой части ИК-спектра указывает на наличие в структуре говлита изолированных триборатных колец $\text{B}_3\text{O}_3 (\text{OH})_5$ (два тетраэдра и один треугольник) такого же типа, как и в структуре иньойта.

Интересно изменение ИК-спектра говлита по мере его нагревания. При нагревании говлита до 300° С его ИК-спектр практически не изменяется, но при 300° С форма полос поглощения, соответствующих триборатному кольцу, приобретает иные очертания. ИК-спектр становится сходным со спектром колеманита (см. рис. 8, а), в структуре которого, как известно, кольца полимеризованы в цепочку. Одновременно в области валентных колебаний ОН-групп значительно уменьшается интенсивность полос поглощения. Это указывает на потерю, при нагревании минерала до 300° С части ОН-групп, что и ведет к объединению иньоитовых колец $V_3O_3(OH)_5$ (см. рис. 8, б) в цепи типа $V_3O_4(OH)_3$ (колеманитовые цепочки).

На объединение изолированных колец (иньоитового типа) в бесконечные цепи (колеманит) в результате уменьшения содержания воды при нагревании уже указывали А. В. Николаев (1947), В. Б. Кравченко (1965) и другие исследователи водных баратов.

Полученные нами по ИК-спектрам говлита данные позволяют сделать важный вывод о том, что основным структурным элементом этого силикооборота третьей группы являются не колеманитовые цепи с радикалом $V_3O_3(OH)_3^{2-}$, как предполагают Финней и др. (Finney et al., 1969), а изолированные кольца типа иньоитовых $V_3O_3(OH)^{-2/5}$.

ИЗОМОРФИЗМ В КАТИОННОЙ ЧАСТИ БОРОСИЛИКАТОВ

Общеизвестно, что в таких боросиликатах переменного состава, как турмалин, аксинит, стилуэллит и др., хорошо проявлен изо- и гетеровалентный изоморфизм в катионной части. Любопытно, что изоморфизм в катионной части наиболее полно проявлен в боросиликатах первой группы нашей систематики, т. е. в соединениях с трехкоординационным бором.

Наиболее детально изоморфизм изучен для минералов группы турмалина, где известны два изоморфных ряда: шерлит-дравитовый и шерлит-эльбаитовый. Первый из них обусловлен изовалентным изоморфизмом между Fe^{2+} и Mg, а второй — гетеровалентным изоморфизмом $Fe^{2+} — (Li, Al)$. В то же время между дравитами и эльбаитами не существует изоморфного ряда, несмотря на то, что Mg и Li в таблице Менделеева расположены по закону диагональных рядов. Иными словами, в группе турмалина имеет место разрыв смесимости на границе дравит — эльбаит, и в природе нет Mg-турмалинов, содержащих литий, и Li-турмалинов, обогащенных магнием (табл. 3).

Т а б л и ц а 3
Содержание FeO, MgO и Li₂O в изученных нами турмалинах

№ обр.	Группа	Компоненты, вес. %			Автор коллекции	
		FeO	MgO	Li ₂ O		
34-ж	Дравиты	0,49	12,30	Не обн.	И. А. Зотов	
34-ж		1,10	11,58	»	»	
175		1,10	9,37	-	Л. И. Шабын и	
340	Шерл-дравиты	9,74	5,35	0,019	Е. И. Долманова	
71-ш		9,68	4,87	Не обн.	»	
66	Шерлы	14,13	Не обн.	—	»	
561		15,87	0,79	Не обн.	»	
91		18,34	0,43	0,014	»	
614		Шерл-эльбаиты	2,14	1,84	1,25	»
605			1,74	0,65	1,56	»
1/3	Эльбаиты	0,04	0,26	1,43	»	
2018		Не обн.	0,05	1,64	М. Г. Руб	

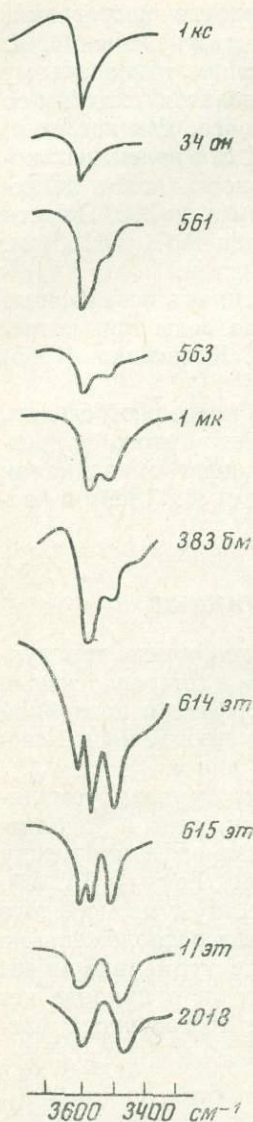


Рис. 9. ИК-спектры турмалинов в области валентных колебаний группы $(OH)^-$

соответствует дравиту с содержанием FeO до 1,2%, неравенство $1,00 \leq I_{560} : I_{580} < 1,20$ соответствует минералам переходного ряда; случай $I_{560} : I_{580} > 1,20$ отвечает шерлам (до 2,89% MgO). Это дает возможность приблизительно определять состав железо-магниевого турмалинов по ИК-спектрам, не прибегая к выполнению трудоемкого химического анализа.

Так как в турмалинах OH -группы образуют связи с катионом $Me - OH$, то в зависимости от типа катиона частота валентных колебаний групп OH^- должна изменяться. Действительно, это изменение проявляется на ИК-спектрах (рис. 8) в области поглощения $3200-3700 \text{ см}^{-1}$, где хорошо выражены полосы $3480, 3570$ и 3600 см^{-1} . Число, интенсивность и положение этих полос поглощения, как видно из рис. 8, меняются в зависимости от количества и качества катионов, что также можно использовать для приблизительной оценки состава турмалинов по ИК-спектрам.

В то же время изоморфизм между Fe^{2+} и Mg в ряде шерл — дравит практически полный, поскольку в природе широко развиты как разности, промежуточные между крайними членами ряда, так и чисто железистые или чисто магниевые турмалины (Сливко, 1962). Менее распространены, но все же часто встречаются разности турмалина, содержащие одновременно Fe^{2+} и Li , т. е. намечается существование шерл-эльбаитового ряда (см. табл. 3). В этом случае вхождение Li может осуществляться по схеме $2 Fe^{2+} \rightarrow (Li + Al)$. Поскольку Li и Fe^{2+} имеют различные валентности, то с помощью Al осуществляется компенсация валентности при замене Fe^{2+} на Li .

Такой изоморфизм осуществляется, по-видимому, следующим образом. В структуре турмалина Al занимает два положения: 1) в искаженных алюмоокислородных октаэдрах, связывающих кольца в плоскости, перпендикулярной оси третьего порядка; 2) в алюмоокислородных октаэдрах структурного кольца. Если предположить, что общее увеличение содержания Al_2O_3 в шерлитах и эльбаитах происходит путем замещения Fe^{2+} в октаэдрах структурного кольца на Al^{3+} , то избыток положительных зарядов, образующихся при этом, может быть скомпенсирован заменой оставшегося закисного железа в том же кольце на Li . Это подтверждается отсутствием FeO в конечных членах этого ряда — эльбаитах.

Несмотря на то что возможности метода ИКС при изучении изоморфизма в минералах ограничены (Ахманова и др., 1971), при исследовании турмалинов нами был отмечен ряд особенностей в ИК-спектрах, обусловленных изо- и гетеровалентным изоморфизмом в этих минералах (рис. 9). Спектры минералов изоморфного ряда шерлит — дравит содержат слабые, но достаточно четкие и обособленные для крайних членов этого ряда полосы 560 см^{-1} (шерлы) и $580-585 \text{ см}^{-1}$ (дравиты). Эти полосы, вероятно, вызваны деформационными колебаниями связей $Si - O - Fe$ в шерлитах и $Si - O - Mg$ в дравитах.

Отношения интенсивностей этих частот ($I_{560} : I_{580}$), вычисленные по методу Райта (Леконт, 1958), оказались прямо пропорциональными отношениям содержания $FeO : MgO$ в минералах по данным химического анализа (табл. 4). Отношение $I_{560} : I_{580} < 1,0$

Т а б л и ц а 4

Изменение отношения интенсивностей полос поглощения 560 и 580 см^{-1} от соотношения FeO и MgO в шерл-дравитах

Группа	Компоненты, вес. %		FeO:MgO	$I_{560}:I_{580}$
	FeO	MgO		
Дравиты	0,49	12,30	0,04	0,81
	1,21	10,72	0,11	0,92
	1,10	9,37	0,12	0,26
Шерл-дравиты	9,74	5,35	1,82	1,07
	9,68	4,87	1,98	1,08
	10,64	5,26	2,05	1,10
Шерлы	11,66	2,76	4,2	1,20
	14,27	1,39	10,03	1,22
	12,07	0,95	12,7	1,22
	15,87	0,79	20,0	1,25
	18,34	0,43	42,6	1,33

Минералы группы аксинита также служат примером широкого изовалентного изоморфизма в катионной части между Fe^{2+} — Mn — Ca (Куршакова, 1967; Ozaki, 1969). Для аксинитов, как и для турмалинов, имеются два изоморфных ряда: 1) ферроаксинит $\text{Ca}_2\text{FeAl}_2\text{BO}_3(\text{Si}_4\text{O}_{12})(\text{OH})$ — севергенит $\text{Ca}_2\text{MnAl}_2\text{BO}_3(\text{Si}_4\text{O}_{12})(\text{OH})$; 2) севергенит — мангансевергенит $\text{CaMn}_2\text{Al}_2\text{BO}_3(\text{Si}_4\text{O}_{12})(\text{OH})$. В первом ряду содержание Ca постоянное, и изоморфны между собой Fe^{2+} и Mn, в то время как во втором ряду имеет место изоморфизм между Ca и Mn.

В настоящее время опубликовано свыше 100 химических анализов аксинитов, большинство которых приведено в работах Л. Д. Куршаковой (1967) и Осаки (Ozaki, 1969). Из них следует, что в природе существуют практически чисто железистые разновидности (Ozaki, 1970), содержащие до 0,2% Mn-ферроаксинита, и разновидности, практически стерильные в отношении Fe-севергенита. Все это свидетельствует о полном изоморфизме между Fe^{2+} и Mn в минералах ферроаксинит-севергенитового ряда. Однако нельзя не отметить, что изоморфизм между Ca и Mn в ряду севергенит—мангансевергенит ограничен.

Вследствие близости кристаллохимических свойств Mn, Fe и Ca замена Fe^{2+} на Mn или части Ca на Mn лишь незначительно влияет на характер межзатомных связей и локальную симметрию аксинитовой структуры. Поэтому ИК-спектры аксинитов разного состава почти идентичны (см. рис. 5). Аналогичный случай был отмечен Дьюком при исследовании синтетических оливинов.

Примером проявления изовалентного изоморфизма в катионной части боросиликатов служит ряд синтетических редкоземельных стилуэллитов, в которых Ce и La полностью замещаются Pr и Nd (Некрасов, Некрасова, 1971). В спектрах этих стилуэллитов наблюдается сравнительно небольшой сдвиг (максимум на 20 см^{-1}) всех полос поглощения от La до Sm-разности.

Таким образом, используя рентгеноструктурные данные и данные ИКС, мы рассмотрели изоморфизм в катионной и анионной частях боросиликатов и привели доказательства, свидетельствующие об отсутствии изоморфизма между бором и кремнием в боросиликатах. Это дает основание предложить систематику боросиликатов, в основу которой положено строение радикалов бора и кремния в соединениях: от ортотетраэдров до слоев для кремния и от ортотреугольников до цепей из тетраэдров — для бора. Представляется возможным выделить боросиликаты в самостоятельный подкласс класса силикатов, как это сделано для сульфосолей в классе сульфидов.

- Ахманова М. В., Алехина Л. Г. Исследование изоморфизма в минералах методом ИК-спектроскопии. — В кн. «Проблема изоморфных замещений атомов в кристаллах». Изд-во «Наука», 1971.
- Бакакин В. В., Кравченко В. Б., Белов Н. В. Кристаллические структуры данбурита $\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ и херлбутита $\text{CaBe}_2\text{P}_2\text{O}_8$. — Докл. АН СССР, 1959, 129, № 2.
- Барсуков В. Л. Об изоморфизме бора в силикатах. — Геохимия, 1957, № 7.
- Барсуков В. Л. О минералах-индикаторах бороносных скарнов. — Геохимия, 1960, № 5.
- Барсуков В. Л. Некоторые вопросы геохимии бора. — Геохимия, 1961, № 7.
- Белов Н. В. Кристаллические рамки рассмотрения изоморфного вхождения бора в силикаты. — Геохимия, 1960, № 6.
- Белов Н. В. О специфизме изоморфного вхождения в чужие решетки малых элементов, в частности бора. — Геохимия, 1961, № 10.
- Белов Н. В. Очерки по структурной минералогии XVI. О геометрическом изоморфизме (изоструктурности) между минералами с анионами — ортотреугольниками и диортотетраэдрами. — Мин. сб. Львовск. гос. ун-та, 1965, вып. 4, № 19.
- Белов Н. В. Очерки по структурной минералогии. Аксинит. — Мин. сб. Львовск. гос. ун-та, 1971, вып. 1, № 25.
- Белов Н. В., Белова Е. Н. О структуре турмалина. — Докл. АН СССР, 1950, 75, № 6.
- Борнеман-Старынкевич И. Д. К уточнению формулы спенсита и формул минералов группы меланоцерита. — Записки Всес. мин. об-ва, 1968, 97, вып. 2.
- Воронова М. Л. Говлит в пермских соленосных породах Европейской части СССР. — Инф. сб. ВСЕГЕИ, 1962, № 55.
- Головастиков Н. И. Кристаллическая структура дюмортьерита. — Докл. АН СССР, 1965, 162, № 6.
- Дусматов В. Д., Ефимов А. Ф., Семенов Е. И. О первой находке стиллвеллита в СССР. — Докл. АН СССР, 1963, 153, № 4.
- Дусматов В. Д., Попова И. А., Кабанова Л. К. О первой находке ридмерджерита. — Докл. АН Тадж. ССР, 1967, 10, № 10.
- Дусматов В. Д., Ефимов А. Ф., Алхазов В. Ю., Пудовкина З. Т., Казакова М. Е. Таджикиит — новый боросиликат редких земель из группы гелландита. — Докл. АН СССР, 1970, 195, № 5.
- Ефимов А. Ф., Катаева З. Т. Первая находка лейкофенита в СССР. — Докл. АН СССР, 1959, 129, № 4.
- Ефимов А. Ф., Дусматов В. Д., Алхазов В. Ю., Казакова М. Е., Шумяцкая М. Г. Тяньшанит — новый минерал. — Докл. АН СССР, 1968, 177, № 3.
- Зиборова Т. А. ИК-спектры аксинитов. — В кн. «Авторефераты работ сотрудников ИГЕМ за 1970 г.» ИГЕМ АН СССР, 1971.
- Кравченко В. Б. Некоторые кристаллохимические особенности боратов. — Ж. струк. хим., 1965, 6, № 1.
- Кравченко В. Б., Бокий Г. Б. Кристаллическая структура сирлезита $\text{NaBSi}_2\text{O}_6(\text{OH}_3)$. — Докл. АН СССР, 1962, 143, № 3.
- Куришкова Л. Д. Состав и парагенезис аксинита. — В кн. «Метасоматизм и другие вопросы физико-химической петрологии». Изд-во «Наука», 1967.
- Лазарев А. Н. Колебательные спектры и строение силикатов. Л., изд-во «Наука», 1968.
- Лебедев В. И. Об изоморфизме бора в силикатах. — Геохимия, 1960, № 6.
- Лебедев В. И. К дискуссии об изоморфизме бора в силикатах. — Геохимия, 1961, № 10.
- Леконт Ж. Инфракрасное излучение. Физматгиз, 1958.
- Мозгова Н. Н., Мельницкий В. В. Об аксинитах и датолите скарново-полиметаллических месторождений Дальнего Востока. — Изв. АН СССР, серия геол., 1962, № 4.
- Некрасов И. Я., Некрасова Р. А. Условия образования Lp -стилуэллитов. — Докл. АН СССР, 1971, 201, № 5.
- Николаев А. В. Физико-химическое изучение природных боратов. Изд-во АН СССР, 1947.
- Островская И. В. Соотношение строения борокислородных анионов и состава минералов бора. Автореф. канд. дисс. М., 1969.
- Островская И. В. О кристаллических структурах сахайта и харкерита. — Труды Мин. музея АН СССР, 1971, вып. 19.
- Плюснина И. И., Харитонов Ю. А. Кристаллохимические особенности и инфракрасные спектры поглощения боратов и боросиликатов. — Ж. струк. хим., 1963, 4, № 4.
- Поваренных А. С., Дусматов В. Д. Инфракрасные спектры поглощения новых минералов из щелочных пегматитов. — В кн. Конституция и свойства минералов». Киев, изд-во «Наукова Думка», 1970.
- Портнов А. М., Сидоренко Г. А., Дубинчук В. Т., Кузнецова В. В., Зиборова Т. А. Меланоцерит из Северного Прибайкалья. — Докл. АН СССР, 1969, 185, № 4.
- Семенов Е. И. Минералогия редких земель. Изд-во АН СССР, 1963.
- Сердюченко Д. А. О составе и генезисе дюмортьерита. — Изв. АН СССР, серия геол., 1958, № 2.
- Сливко М. М. Особливості хімічного складу турмалінів шерліт-дравітового ряду. — Вістник Львівск. ун-ту, сер. геол., 1962, № 1.
- Шумяцкая И. Г., Воронков А. П., Пятенко Ю. А. Об атомной структуре лейкофенита $\text{Na}_2\text{Ba}_2\text{Ti}_4\text{O}_4\text{B}_4\text{SiO}_2\text{O}_{56}$. — Кристаллография, 1968, 13, вып. 1.
- Appleman D. E., Clark J. R. Crystal structure of reedmergerite, a boron albite and its relation to feldspar crystal chemistry. — Amer. Miner., 1965, 50, № 11/12.
- Bartl H. Zur Kornerupinstructur. — Neues Jarb. Monatsh., 1965, 5, 151.
- Borelli N. F., Noswain B. D., Goug-Jen S. The infra-red spectra of vitreous boron oxide and sodium borate glasses. — Phys. Chem. Glasses, 1963, 4, № 1.

- Brückner R., Scholze H. Über Ultrarotbänden von frischhergestellten und verwitterten B₂O₃-Glass. — *Glastechn. Ber.*, 1958, **31**, 417—422.
- Christ C. L. Garrelsite and the datolite structure group. — *Amer. Miner.*, 1959, **44**, № 1/2.
- Clark J. R., Appleman D. E. Crystal structure refinement of reedmergnerite, the boron analog of albite. — *Science*, 1960, **132**, 1837.
- Donnay J. E., Buerger M. J. The determination of the crystal structure of tourmaline. — *Acta Cryst.*, 1950, **3**, pt. 5.
- Duke D. A., Stephens I. D. Infrared investigation of the olivine group minerals. — *Amer. Miner.*, 1964, **49**, № 9/10.
- Dunbar C., Machatschki E. Die Kristallstruktur des Dunburit. — *Zeit. Krist.*, 1930, **76**, 133.
- Eugster H. P., Mciver N. L. Boron analogues of alkali feldspars and related silicates. — *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 1959, **70**, № 12, pt. II.
- Fahey J. J. Searlesite from the Green River formation of Wyoming. With X-ray notes by J. M. Axelrod. — *Amer. Miner.*, 1950, **35**, № 11/12.
- Finney J. J., Kumbasar J., Clark J. R. Crystal structure of howlite, Ca₂SiB₅O₉(OH)₅. — *Naturwissenschaften*, 1969, **56**, № 1.
- Gelliman P. E., Proctor J. P. Infrared reflection spectra of glasses. — *J. Soc. Glass. Techn.*, 1955, **39**, 173.
- Hey M. H., Anderson B. W., Payne C. J. Some new data concerning kornerupine and its chemistry. — *Miner. Mag.*, 1941, **26**, 119—130.
- Ito T., Mori H. The crystal structure of datolite. — *Acta Cryst.*, 1953, **6**, 24.
- Ito T., Takeuchi Y. The crystal structure of axinite. — *Acta Cryst.*, 1952, № 5.
- Milton C., Axelrod J., Grimaldi F. New minerals, garrelsite. — *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 1955, **66**, № 12.
- Moor P., Bennet M. The crystal structure of kornerupine. — *Science*, 1968, **159**, № 3814.
- Ozaki M. Notes on the chemical composition of axinite. — *Sci. Rept. Fac. Sci. Kyushu Univer., Geol.*, 1969, **9**, 129—142.
- Ozaki M. Manganese-poor axinite from Hata, Moji, Fukuoka prefecture, Japan. — *Mem. Fac. Sci., Kyushu Univer.*, 1970, **20**, № 2.
- Pant A. K., Cruickhank D. W. J. A reconsideration of the structure of datolite, CaBSiO₄(OH). — *Zeit. Krist.*, 1967, **125**, 280—297.
- Stephenson D. A., Moore P. B. The crystal structure of grandidierite (Mg, Fe)Al₃SiBO₃. — *Acta Cryst.*, 1968, **B-24**, 1515—1522.

ФАЗОВЫЕ СООТНОШЕНИЯ СУЛЬФИДОВ И ОКИСЛОВ ОЛОВА И ЖЕЛЕЗА ПРИ 300—500° С

В рудах месторождений касситерит-сульфидной формации преобладают пирит и пирротин, в парагенезисе с которыми отлагаются и простые сульфиды олова — герценбергит (SnS), оттеманит (Sn_2S_3) и берндтит (SnS_2), а также станнын. Во многих оловоносных скарнах обычна и ассоциация касситерита с магнетитом. В связи с этим большое значение имеют исследования фазовых соотношений сульфидов и окислов железа и олова в условиях, близких к природным.

Ранее система $\text{Fe} - \text{Sn} - \text{S} - \text{H}_2\text{O}$ никем не изучалась. В сухих условиях Мо (Moh, 1963) получил данные о фазовых соотношениях в системе $\text{Fe} - \text{Sn} - \text{S}$ только для частного сечения при 600° С. В этом сечении стабильными оказались: пирит (FeS_2), пирротин (Fe_{1-x}S), герценбергит (SnS), оттеманит (Sn_2S_3), берндтит (SnS_2), твердый раствор $\alpha\text{-Fe}$ с 6 атмн. % Sn, сплав FeSn и жидкость состава $\text{Fe} - \text{Sn}$. Между FeS_2 и SnS_2 , а также между Fe_{1-x}S и SnS установлены твердые растворы с ограниченной (<1,7%) взаимной растворимостью при 600° С.

В гидротермальных условиях устойчивость сульфидов и окислов металлов является функцией T , a_{S_2} и a_{O_2} (или P_{S_2} и P_{O_2} соответственно). Влияние этих параметров на поля устойчивости сульфидов и окислов железа и олова в системе $\text{Fe} - \text{Sn} - \text{S} - \text{O}$ показано на рис. 1, а — в. Исходные уравнения для расчета этих диаграмм приведены в табл. 1.

Из рассмотрения диаграмм на рис. 1 следует, что границы полей устойчивости сульфидов и окислов железа и олова существенно изменяются в зависимости от T . В условиях низкой температуры (см. рис. 1, а) сульфиды олова и железа образуются при низком парциальном давлении кислорода P_{O_2} . При этом парциальное давление S_2 также относительно невысоко. С увеличением температуры для отложения сульфидов олова требуется все более высокое парциальное давление S_2 (см. рис. 1, б, в).

Из сопоставления диаграмм на рис. 1 следует также и другой важный вывод: сроство к кислороду у олова неизмеримо большее, чем у железа. Вследствие этого касситерит (SnO_2) легко образуется в природе в парагене-

Таблица 1

Уравнения ΔG реакции образования сульфидов и окислов железа

Реакция	$\Delta G_{\text{реакц}} = A + BT$	ккал/моль	Интервал T	Литературный источник
$2 \text{Fe} + \text{S}_2 = 2 \text{FeS}$	$-74\,320 + 31,18 T$	1	25—138	Richardson, Jeffes (1952)
$2 \text{Fe} + \text{S}_2 = 2 \text{FeS}$	$-71\,820 + 25,12 T$	1	138—988	Там же
$2 \text{FeS} + \text{S}_2 = 2 \text{FeS}_2$	$-70\,790 + 69,04 T$	1	300—742	> >
$3/2 \text{Fe} + \text{O}_2 = \text{Fe}_3\text{O}_4$	$-133\,900 + 41,10 T$	1	298—833	Richardson, Jeffes (1948)
$4 \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{O}_2 = 6 \text{Fe}_2\text{O}_3$	$-119\,200 + 67,2 T$	5	300—1200	Там же
$2 \text{Sn} + \text{S}_2 = 2 \text{SnS}$	$-81\,200 + 42,2 T$	2	300—1000	Richardson (1955)
$2 \text{Sn} + \text{S}_2 = 2 \text{SnS}$	$-79\,400 + 41,30 T$	2	232—800	Там же
$2 \text{SnS} + \text{S}_2 = 2 \text{SnS}_2$	$-60\,800 + 49,4 T$	6	300—1000	> >
$\text{Sn} + \text{O}_2 = \text{SnO}_2$	$-138\,800 + 48,8 T$	1	300—1000	< >

зисе не только с окислами, но и с сульфидами железа, в частности с пиритом и пирротин. С ростом температуры это различие в поведении железа и олова несколько уменьшается: поля устойчивости ассоциаций касситерит + пирротин, касситерит + пирит и особенно касситерит + магнетит сужаются, а нижние границы устойчивости этих соединений смещаются в сторону увеличения P_{S_2} и P_{O_2} в системе. Значительно более высоким средством олова к кислороду, чем к сере, объясняется также постоянное присутствие касситерита (в виде избыточной фазы) в продуктах наших опытов с системе Sn — S — H₂O, проведенных даже в умеренно восстановительных условиях (Некрасов и др., 1971). Высокое сродство Sn к кислороду создает определенную методическую трудность и при изучении фазовых соотношений в системе Fe — Sn — S — H₂O. Мы должны были подобрать такие условия, при которых Sn в растворах, содержащих серу, не вступало бы в реакцию с кислородом. В связи с этим изучению фазовых равновесий предшествовали работы по гидротермальному синтезу сульфидов олова (Некрасов и др., 1971) и кинетике некоторых реакций в системе Fe — Sn — S — H₂O.

СООТНОШЕНИЕ СУЛЬФИДОВ И ОКИСЛОВ ОЛОВА И ЖЕЛЕЗА В ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРАХ ПРИ 400° С

Опыты по изучению фазовых соотношений в системе Fe — Sn — S — H₂O при 400° С проводили в 10 %-ных растворах NH₄Cl и HCl. Предварительно (Некрасов и др., 1971) было установлено, что в солянокислом растворе (10 %-ная NH₄Cl + 0,1 н. HCl с pH 1,9) или 1 н. HCl (pH 0,8) и восстановительных условиях, создаваемых использованием металлического Sn и металлического Fe, хорошо кристаллизуются сульфиды олова и железа. При этом удается избежать примеси SnO₂, как это имеет место при использовании в качестве растворителя только 10 %-ной NH₄Cl. Для получения всех возможных соединений, стабильных в системе Fe — Sn — S — H₂O при $T = 400^\circ \text{C}$, опыты проведены при одинаковом объеме раствора и различном мольном соотношении трех других компонентов. Объем раствора задавался с таким расчетом, чтобы $P_{\text{общ}}$ в системе в соответствии с РТФС-диаграммой для системы NH₄Cl — H₂O составляло 1000 атм (Икорникова и др., 1970). Точность оценки $P_{\text{общ}} \pm 50 \text{ атм}$. Суммарная масса трех других компонентов (Sn, Fe и S) также была постоянной: $m_k = m_{\text{Fe}} + m_{\text{Sn}} + m_{\text{S}} = 1200 \text{ мг}$. Точность взвешивания $\pm 1 \text{ мг}$, а точность измерения температуры $\pm 5^\circ \text{C}$. Опыты проведены в титановых автоклавах в безградиентных условиях.

Исходное соотношение трех компонентов в системе (железа и олова металлического и элементарной серы) показаны на схеме рис. 2, представляющей собой треугольное сечение тетраэдра, в углах которого размещены Sn, Fe, S и H₂O. Весовое отношение раствора m_p к сумме твердых компонентов m_k равно 7,65, т. е. сечение расположено вблизи вершины тетраэдра с координатой H₂O.

При $T = 400^\circ \text{C}$ и $P_{\text{общ}} = 1000 \text{ атм}$ (см. рис. 2) стабильны касситерит, магнетит, герценберgit, оттеманит, берндтит, пирротин и ромбическая сера. Эти соединения на диаграмме образуют одно-, двух- или трехфазные поля. Размер мономинеральных полей устойчивости обусловлен пределами взаимной растворимости соединений железа и олова.

Ограниченная растворимость олова установлена в магнетите, пирротине и пирите, а железа — в касситерите и сульфидах олова. Растворимость серы в соединениях олова и железа, как и этих металлов в ромбической сере, нами не определялась, но по данным Мо (Moh, 1969) она настолько мала, что обычными методами (химическим и спектральным анализами) не устанавливается.

Примесь Fe (до 2,5% Fe₂O₃) характерна для касситерита большинства оловорудных месторождений. При электронно-микроскопическом исследовании в касситерите нередко обнаруживаются включения сульфидов или

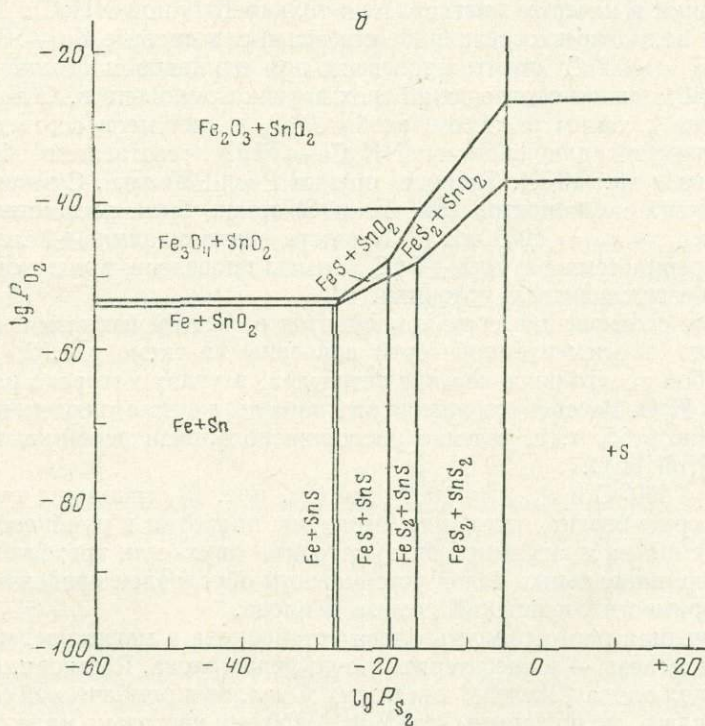
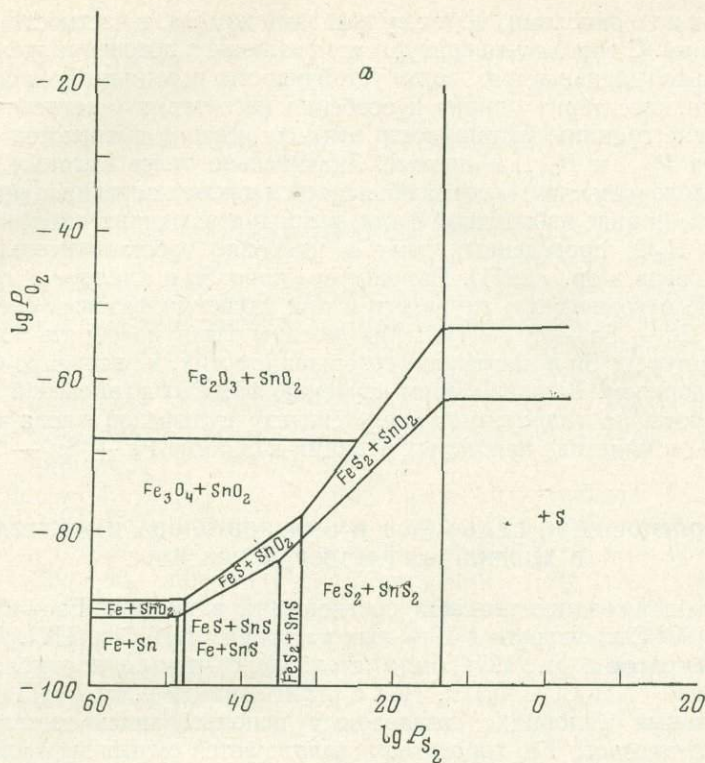
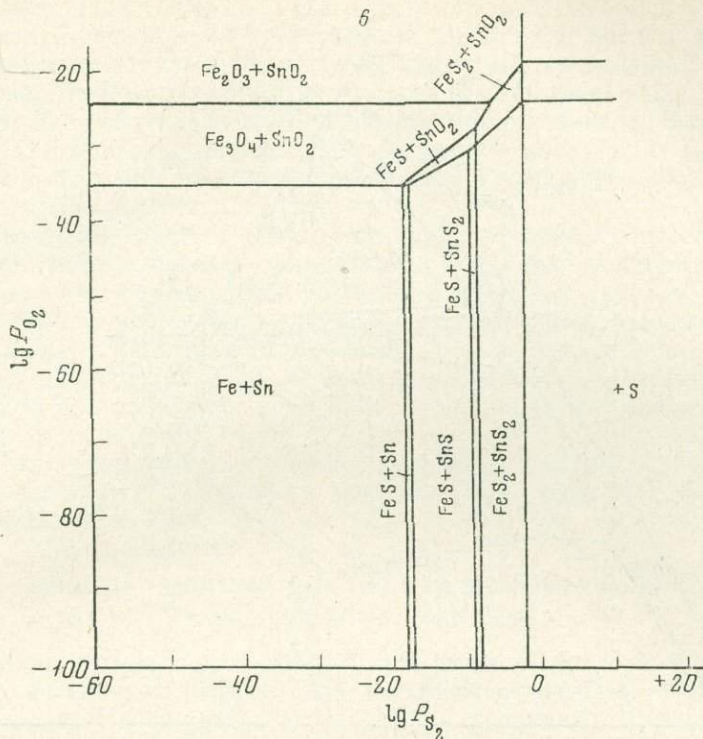


Рис. 1. Равновесные соотношения сульфидов и окислов олова и железа в зависимости от P_{S_2} и P_{O_2}
 а — при 400° С; б — 200° С; в — при 200° С



магнетита. Наличием мелких (менее 0,01 мм) включений магнетита обусловлена повышенная магнитность касситерита.

По мнению ряда исследователей, магнетит в касситерите образовался вследствие распада твердого раствора, соответствующего составу (SnFe_3O_3) либо SnFe_3O_4 (Гришин, Плотников, 1970; Crubb, Hannaford, 1966; Desborough, Sainsbury, 1970; Greaves et al., 1971 и др.). Следует отметить, что в скарновых месторождениях часто встречается магнетит, содержащий до 0,5% Sn (Некрасов, 1962). При этом в нем обнаруживаются мелкие (<0,001 мм) включения касситерита, образовавшиеся, на наш взгляд, при распаде твердого раствора типа SnFe_3O_4 .

В наших опытах получены как оловосодержащий магнетит, так и Fe-касситерит. Количество Sn, вовлеченного в магнетит при $T = 400^\circ\text{C}$, зависит от исходной его концентрации в растворе. Максимальное содержание олова (2,5%) установлено в магнетите, который отложился из 10%-ного раствора NH_4Cl с концентрацией Sn в нем около 160 мг/л. В полированном шлiffe Sn-магнетита механическая примесь SnO_2 не установлена, т. е. в данном случае твердый раствор еще не распался. Предел вхождения железа в касситерит нами не определялся, но по данным анализов в отдельных образцах содержание Fe_2O_3 достигает 3% (при концентрации Fe в исходном растворе около 280 мг/л). Эти концентрации Sn и Fe в исходном растворе, вероятно, и являются предельными для образования твердых растворов. Дальнейшее увеличение содержания олова и железа в растворе приводит к образованию обширного поля совместной кристаллизации магнетита и касситерита, которое показано на диаграмме рис. 2.

Точно так же вследствие ограниченной растворимости олова в сульфидах железа, а железа — в сульфидах олова поля устойчивости Fe_{1-x}S , FeS_2 , SnS , Sn_2S_3 , SnS_2 на диаграмме рис. 2 относительно невелики. Нами установлено, что при 400°C в пирротин может быть вовлечено до 1,7% Sn из раствора с концентрацией Sn 45 мг/л, а в пирит — до 2,6% Sn из раствора с концентрацией Sn 95 мг/л. При более высокой концентрации оло-

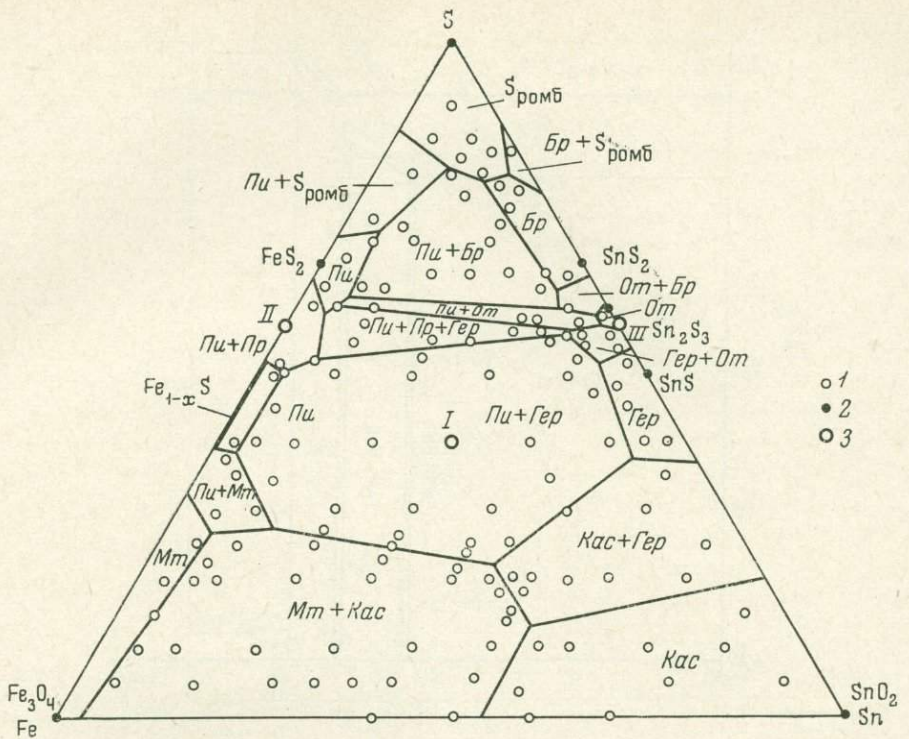


Рис. 2. Частное сечение диаграммы фазовых соотношений в системе Fe—Sn—S—H₂O при 400°С

1 — точки, в которых проведены опыты; 2 — фигуративные точки стабильных фаз; 3 — точки (I—III), соотношения компонентов в которых использованы при проведении опытов на кинетику. Индексы фаз: Br — беридтит; Ger — герценбертит, Kas — касситерит, Mm — магнетит, Om — отtemanит, Pu — пирит, Pr — пирротин, S_{ромб} — сера ромбическая

ва в равновесном растворе наряду с оловосодержащим пиритом и пирротин начинают кристаллизоваться сульфиды олова; на диаграмме рис. 2 они образуют двух- и трехфазные поля. Распределение олова между равновесными пиритом и пирротин изучалось нами специально (Безмен и др., 1973) при температуре 325, 400 и 500°С. Было установлено, что с увеличением температуры олово перераспределяется из моносульфидной в дисульфидную фазу. Коэффициент распределения олова K между пиритом (Pu) и пирротин (Pr) для каждого значения температуры близок к

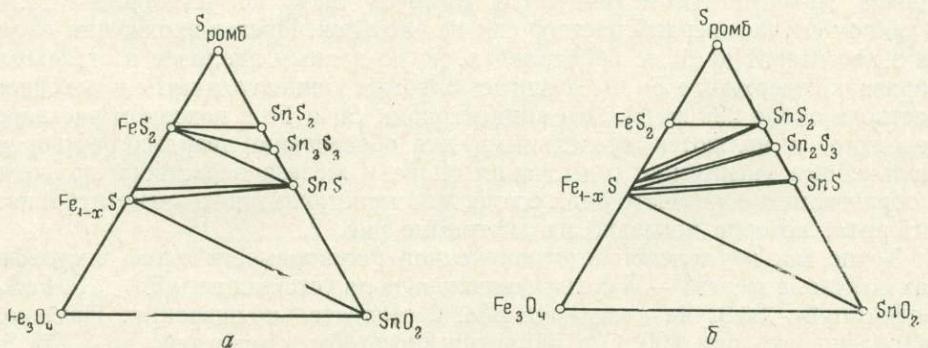


Рис. 3. Диаграммы состав — парагенезис в системе Fe—Sn—S
а — при 400°С; б — при 600°С

постоянному (0,910; 0,550 и 0,330 соответственно при 325, 400 и 500° С). Это позволяет использовать полученные данные для оценки температуры образования этих сульфидов в оловорудных месторождениях.

Наконец, небезынтересно отметить, что все сульфиды олова, стабильные в системе Fe — Sn — S — H₂O, содержат примесь железа. В герценбергит при 400° С может входить до 2,0 %, в берндтит — до 1,5 % Fe. Предел вхождения Fe в оттеманит нами не определялся, но в отдельных образцах Sn₂S₃ его содержание достигало 1,2 вес. %.

В заключение целесообразно сопоставить фазовые соотношения в исследуемой системе при 600 (данные Мо) и 400° С (наши данные).

Из рассмотрения диаграмм состав — парагенезис (рис. 3) следует, что при $T = 400^{\circ}\text{C}$ все сульфиды олова кристаллизуются в ассоциации с пиритом. С пирротинном при этой температуре может отлагаться только герценбергит. В условиях высокой температуры (600° С), наоборот, все сульфиды олова ассоциируют с пирротинном, и только берндтит может отлагаться также и с пиритом.

Эти экспериментальные данные хорошо согласуются с природными парагенезисами сульфидов олова и железа (Moh, 1963; Moh, Berndt, 1964; Clark, 1969; Yoshikazu, 1971 и др.).

КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ СУЛЬФИДОВ ОЛОВА И ЖЕЛЕЗА В ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРАХ

Изучению фазовых соотношений сульфидов олова и железа с использованием различных буферов для построения диаграмм $T - a_{S_2}$ предшествовали опыты по кинетике реакций в хлоридных растворах. Прежде всего мы изучили кинетику реакций образования герценбергита и пирротина из смеси Fe, Sn и элементарной серы. Поскольку она оказалась довольно сложной, мы попытались затем изучить кинетику более простых реакций: образования оттеманита и герценбергита, а также пирита и пирротина в системах Sn — S — H₂O и Fe — S — H₂O.

Направленность реакций образования сульфидов в зависимости от экспозиции опыта оценивали по изменению соотношения соединений в продуктах синтеза и содержания Sn (IV) и Fe (III) в растворе. Количественное определение олова и железа в растворах выполнено В. П. Косоговой. Олово определяли фотоколориметрическим методом с фенилфлюороном по специально разработанной методике (Хализова, Алексеева, 1970). Отношения соединений в продуктах синтеза оценивали визуально под микроскопом и уточняли по дифрактограммам.

Кинетику реакции образования SnS и Fe_{1-x}S из железа, олова и элементарной серы, взятых в соотношениях, соответствующих точке I на диаграмме рис. 2, мы изучали в растворах 10 %-ной NH₄Cl (рН_{нач} 4,7), 10 %-ной NH₄Cl + 0,1 н. HCl (рН_{нач} 1,9) и 1 н. HCl (рН_{нач} 0,8). После опытов, продолжительность которых варьировала в пределах 1—24 суток, «закалочные» растворы анализировали на Sn (IV) и Fe (III). В конечных продуктах опытов определяли соотношение герценбергита к касситериту и пирротина к гидроокиси железа.

Данные анализов растворов нанесены на графики (рис. 4—6), из которых видно, что хотя время достижения равновесия в растворах разной кислотности примерно одинаковое (20—24 суток), направленность реакций образования стабильных соединений в них различна. На рис. 7—9 показано изменение соотношения соединений в продуктах синтеза в зависимости от экспозиции опыта.

Рассмотрим кинетику реакций образования соединений в точке I (см. рис. 2) в слабокислых растворах (рН 4,7). Сразу же отметим, что аналогичная направленность реакций имеет место и в слабощелочных условиях. Уже в течение первых суток около 40 % олова успевает прореагировать с серой с образованием герценбергита (оп. 265). За это же время все железо

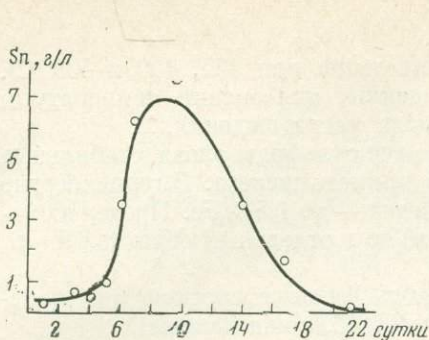


Рис. 4. Изменение концентрации Sn в закалочном растворе (10% NH_4Cl) от длительности опытов

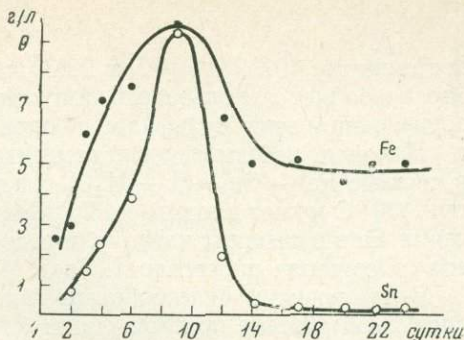


Рис. 5. Изменение концентрации Fe и Sn в закалочном растворе (10% NH_4Cl +0,1 н. HCl) от длительности опытов

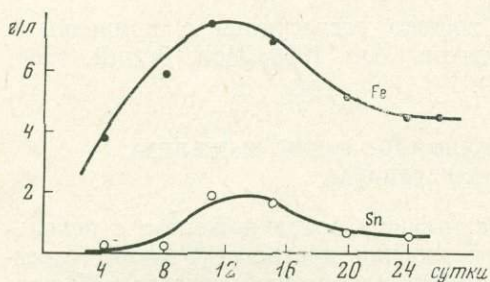


Рис. 6. Изменение концентрации Sn и Fe в за алочном растворе (1 н. HCl) от длительности опытов

Рис. 7. Изменение отношения количества герценбергита (Гер) к касситериту (Кас) от длительности опыта в растворе 10% NH_4Cl (система Fe—Sn—S— H_2O)

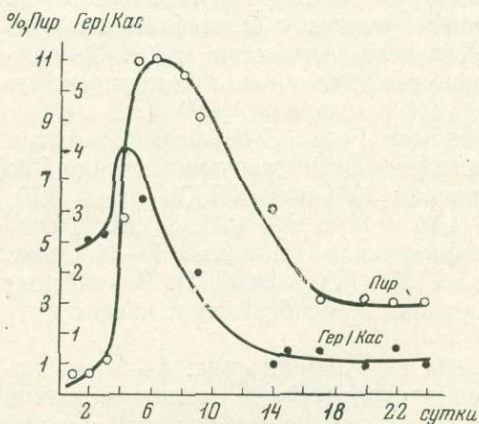
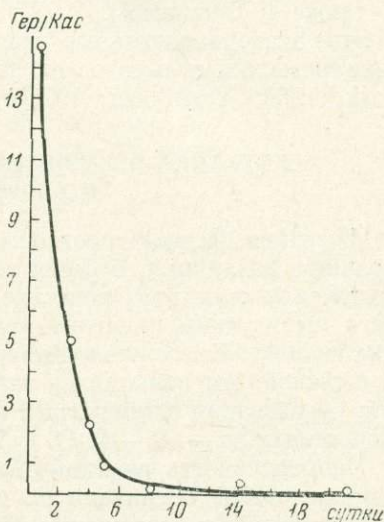


Рис. 8. Изменение содержание пирротина (в %) в продуктах опытов и отношения герценбергита к касситериту от длительности опыта (в растворе 10% NH_4Cl +0,1 н. HCl)

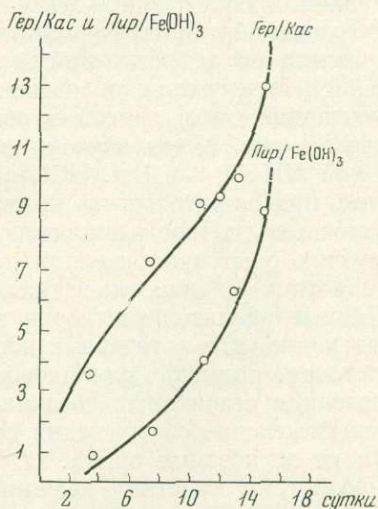
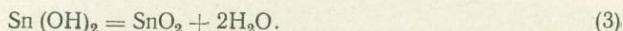
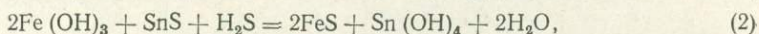
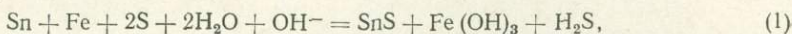


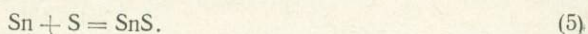
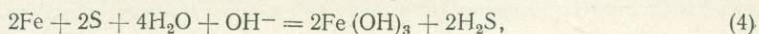
Рис. 9. Изменение отношения количества герценбергита к касситериту и пирротина к Fe (OH) $_3$ в зависимости от длительности опыта в растворах 10% NH_4Cl +0,1н. HCl (система Fe—Sn—S— H_2O)

переходит в раствор и затем частично выпадает при фильтровании в виде $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Через 4—5 суток около 50% SnS снова растворяется и переходит сначала в $\text{Sn}(\text{OH})_4$, а затем в касситерит. На графике рис. 4 это проявляется в резком увеличении содержания Sn (IV) в растворе, максимум которого (до 9 г/л) достигается через 8—9 суток. В последующий период из слабокислых и слабощелочных растворов интенсивно осаждается касситерит. При длительности опыта 20—22 суток (см. рис. 7) образуется только SnO_2 с примесью $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и небольшого количества пирротина (до 10 г/л).

Таким образом, в растворах, близких к нейтральным, происходит сложная трехступенчатая реакция образования конечных стабильных соединений из Sn , Fe и S по схеме:



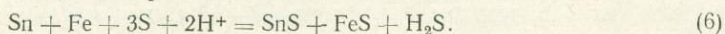
Из этой схемы видно, что первоначально в системе идут по существу две параллельные реакции с различными скоростями:



Скорость образования $\text{Fe}(\text{OH})_3$ намного превышает скорость образования герценбергита SnS вследствие более быстрого растворения металлического железа в растворе NH_4Cl , чем олова. Точно так же скорость реакции образования SnO_2 и Fe_{1-x}S определяется интенсивностью растворения метастабильных SnS и $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Поэтому кристаллизация SnO_2 завершается раньше, чем Fe_{1-x}S , в слабокислых и щелочных растворах, которые явно неблагоприятны для образования сульфидов олова и железа.

В растворе 10%-ной $\text{NH}_4\text{Cl} + 1$ н. HCl (рН 1,9) растворение SnS и образование за счет него SnO_2 не завершается даже через 24 суток, т. е. оба эти соединения стабильны в кислых растворах, хотя реакция уже завершается (см. рис. 5). Резко увеличивается в этих условиях и количество пирротина, который возникает за счет $\text{Fe}(\text{OH})_3$ уже через 4—5 суток (см. рис. 8). Следовательно, увеличение кислотности раствора является благоприятным фактором для образования сульфидов железа и олова. Однако даже при рН 1,9 мы не смогли полностью избавиться от касситерита (см. рис. 8).

Поэтому нами проведена серия опытов в растворе 1 н. HCl (рН 0,8). В сильнокислых растворах параллельные реакции образования SnS и FeS идут, вероятней всего, по простой схеме:



Образование SnS и FeS в солянокислом растворе особенно легко протекает при небольшом избытке S против стехиометрии в точке I (см. рис. 2). Ход реакции в растворе 1 н. HCl хорошо виден на графиках рис. 6 и 9, где показано изменение концентрации Sn и Fe в растворе и $\text{SnS} : \text{SnO}_2$ и $\text{Fe}_{1-x}\text{S} : \text{Fe}(\text{OH})_3$ в зависимости от продолжительности опытов. Через 15 суток реакция образования SnS и Fe_{1-x}S в очень кислых растворах завершается, и только эти два соединения стабильны. Касситерит в солянокислых растворах неустойчив (см. рис. 9).

Интересным представлялось изучение кинетики реакций образования сульфидов железа и олова из компонентов в соотношениях, соответствующих точкам II и III на рис. 2. Характер изменения отношения суммарного количества сульфидов олова (герценбергита, оттеманита, а иногда и беридтита) к касситериту в зависимости от длительности опыта показан на рис. 10; кислые хлоридные растворы, начальная величина рН 1,9. При отсутствии в растворе Fe реакция образования Sn_2S_3 завершается полностью через 22 суток. Касситерит при этом не образуется. Следовательно,

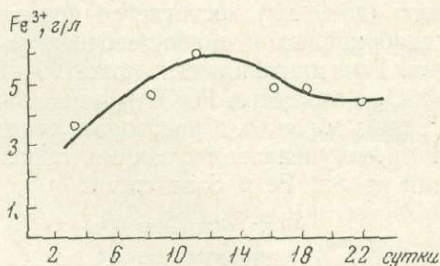
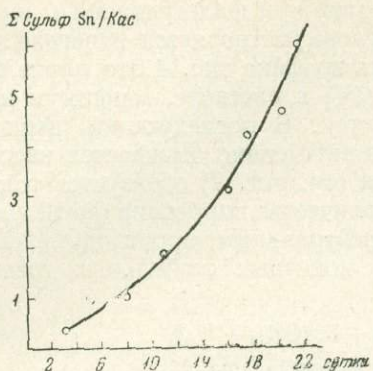


Рис. 10. Изменение отношения количества простых сульфидов олова к касситериту в зависимости от длительности опыта в растворах 10% $\text{NH}_4\text{Cl} + 0,1 \text{ н. HCl}$ (система $\text{Sn}-\text{S}-\text{H}_2\text{O}$)

Рис. 11. Изменение концентрации Fe^{3+} в растворе 10% $\text{NH}_4\text{Cl} + 0,1 \text{ н. HCl}$ от продолжительности опыта в ходе реакции образования пирита + пирротина (система $\text{Fe}-\text{S}-\text{H}_2\text{O}$)

присутствие в системе соединений Fe в рассмотренных ранее условиях является неблагоприятным фактором для отложения сульфидов олова. Железо способствует кристаллизации SnO_2 вследствие протекания окислительно-восстановительных реакций с раствором. Точно так же и в природных условиях, где всегда в растворах присутствует железо, окислительно-восстановительные реакции регулируются отношением $\text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+}$. Для данного случая отметим также, что кристаллизация стабильного сульфида олова Sn_2S_3 протекает через образование двух промежуточных соединений: сначала через 1—2 суток легко образуется смесь $\text{SnS} + \text{SnS}_2$, затем весь SnS_2 переходит (через 6—8 суток) в SnS , а последний замещается Sn_2S_3 (через 15—22 суток).

На графике рис. 11 показано изменение содержания Fe^{3+} в растворе в зависимости от длительности опытов для реакции образования смеси Fe_{1-x}S и FeS_2 в растворах 10%-ной $\text{NH}_4\text{Cl} + 0,1 \text{ н. HCl}$ (рН 1,9). Равновесие в системе $\text{Fe}-\text{S}-\text{H}_2\text{O}$ при рН 1,9 наступает через 20—22 суток. При этом образуется смесь Fe_{1-x}S (50%) + FeS_2 (50%). Реакция образования сульфидов олова протекает с образованием $\text{Fe}(\text{OH})_3$, количество которого достигает максимума уже через сутки. Затем содержание $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в течение следующих 6—7 суток снижается вследствие растворения этого метастабильного (при рН 1,9) соединения. Вместо него интенсивно образуется Fe_{1-x}S , который затем на 12—14 сутки частично преобразуется в FeS_2 .

Таким образом, для достижения равновесия в системе $\text{Fe}-\text{Sn}-\text{S}-\text{H}_2\text{O}$ при 400°C требуется 20—24 суток. При этом реакция образования стабильных фаз многоступенчатая, и она в значительной мере регулируется концентрацией ионов H^+ и OH^- в растворе. При совместном нахождении в растворах Sn и Fe для кристаллизации сульфидов благоприятна только кислая среда (рН ~ 0,5—2). В растворах, близких к нейтральным, вместо сульфидов олова легко кристаллизуется касситерит.

СООТНОШЕНИЯ СУЛЬФИДОВ ОЛОВА ПРИ $T=300-500^\circ\text{C}$ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ a_{S_2}

Наряду с температурой летучесть или активность серы (f_{S_2} или a_{S_2}) наиболее важные параметры сульфидообразования. Поэтому для изображения равновесных соотношений простых сульфидов олова мы избрали диаграмму с координатами a_{S_2} и $T, ^\circ\text{K}$ (или величина, обратная $T, ^\circ\text{K}$). Трудность построения диаграмм этого типа состоит в отсутствии прямых

методов измерения активности ионов сульфидной серы в растворе. Слабо разработана и методика оценки a_{S_2} косвенным путем с использованием индикаторов и сульфидных буферов в сухих системах. В гидротермальных условиях парциальное давление серы над раствором или ее активность в растворе в действительности складывается из P_{S_2} , $P_{S^{\circ}}$, P_{S_8} и P_{S_8} (или a_{S_2} , $a_{S^{\circ}}$, a_{S_8} и a_{S_8}). Однако резко преобладающей формой существования серы в растворах является только S_2 (Barnes, Kullerud, 1971), что и позволяет нам использовать термодимические и экспериментальные данные по определению a_{S_2} в сухих системах при оценке активности S_2 в сульфидных системах, содержащих H_2O .

Из общеизвестных индикаторов мы воспользовались лишь пирротинным, который был предложен Тулминым и Бартоном (Barton, Toulmin, 1964), так как в поле устойчивости $Fe_{1-x}S$ при $500^{\circ}C$ и выше расположена моновариантная линия равновесия $SnS - SnS_2$. Состав $Fe_{1-x}S$ является функцией активности серы. Он легко может быть определен рентгенометрически (Арнольд, 1966). Газовую фазу или флюид, активность S_2 в которых нужно определять, в процессе опыта приводят в равновесие с пирротинном. Затем герметическую капсулу из золота, с находящимся в ней образцом, быстро закалывают холодной проточной водой и, определяя состав $Fe_{1-x}S$, находят активность S_2 в системе. С пирротинным индикатором мы проводили опыты в золотых ампулах на модифицированной установке УВД, конструкции Сыромятникова. При этом все исходные продукты (сульфиды олова, сера и пирротин) помещали в одну ампулу, куда добавляли затем хлоридный раствор или бидистиллированную воду. Ампулу герметизировали электросваркой.

Кроме пирротина в качестве индикатора мы попытались использовать содалит, который под воздействием сульфидной серы приобретает голубую или фиолетовую окраску. Кристаллохимическими исследованиями ряда авторов (Бершов, Мартиросян, 1969; Платонов и др., 1969; Williams et al., 1969 и др.) было доказано, что интенсивность окраски кристаллического содалита обусловлена вхождением в его решетку ионов S_2^{2-} , которые замещают ионы Cl^- . Сущность нашего метода оценки a_{S_2} по содалитовому индикатору состояла в следующем. Исследуемые сульфиды ($SnS + Sn_2S_3$, $SnS + SnS_2$ или $Sn_2S_3 + SnS_2$) и элементарную серу в разных количествах помещали в золотую ампулу диаметром 5 мм. В нее же добавляли H_2O или раствор NH_4Cl или HCl . Содалит (30 мг) загрузжали в платиновую ампулу диаметром 3 мм, которую затем в открытом виде помещали в золотую ампулу, последнюю герметизировали электросваркой. После достижения равновесия с сульфидами содалит окрашивался в синий цвет (в ассоциации с SnS), в темно-синий (с Sn_2S_3) или густой фиолетовый (с SnS_2). Однако окраска его зерен (размером 0,5 мм) была очень неравномерной, что и помешало нам проградировать ее интенсивность на спектрофотометре. Этот метод, следовательно, неточен.

Кроме этих двух индикаторов, для определения a_{S_2} в равновесии с сульфидами олова мы использовали следующие буферы: пирит-пирротинный, $Co_9S_8 - Co_{1-x}S$, $Co_{1-x}S - Co_3S_4$, $Co_3S_4 - CoS_2$, $Ni_{1-x}S - NiS_2$ и $PtS - PtS_2$. Выбор именно этих сульфидных буферов обусловлен тем, что олово образует с Pt и Fe соединения с ограниченной растворимостью, а с Ni и Co практически не реагирует. При этом вхождение в сульфиды железа до 1,5% Sn практически не влияет на положение линий отражения на дифрактограммах. Это особенно важно для пирротина, состав которого определяется по дифрактограммам. Существенно также, что для выбранных буферных сульфидных равновесий положение моновариантных линий в зависимости от T и a_{S_2} уже определено прямыми методами или с использованием термодимических данных. Для кобальтсодержащих буферов реакции равновесий $\frac{9}{4}Co + S_2 = \frac{1}{4}Co_9S_8$, $\frac{8}{3}Co + S_2 = \frac{2}{3}Co_3S_4$, $\frac{1}{2}Co_9S_8 + S_2 = \frac{3}{2}Co_3S_4$, $Co_3S_4 + S_2 = 3CoS_2$ определены Розенквистом (Ro-

Т а б л и ц а 2

Условия постановки и результаты опытов по изучению фазовых соотношений сульфидов олова с буферами

№ опыта	T, °C	Раствор, мл			Исходные компоненты, мг					Результаты опытов
		H ₂ O	HCl, н	10% NH ₄ Cl	сульфиды Sn			S	буферы и индикаторы, мг	
					SnS	Sn ₂ S ₃	SnS ₂			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
25	300	0,43	—	—	31,6	—	—	—	FeS (18,4)	SnS, Fe _{0,945} S, SnO ₂
26	300	0,43	—	—	31,6	—	—	1,4	FeS (18,4)	SnS, Fe _{0,940} S, SnO ₂
27	300	0,43	—	—	31,6	—	—	2,8	FeS (18,4)	SnS, Fe _{0,938} S, SnO ₂
28	300	0,43	—	—	31,6	—	—	4,2	FeS (18,4)	SnS, Fe _{0,935} S, SnO ₂
46	300	0,30	—	—	26,7	1	38,3	—	FeS (15,5); FeS ₂ (25,4)	SnS, FeS ₂
47	300	—	0,3 (0,5)	—	26,7	—	38,3	—	FeS ₂ (25,4)	SnS, Sn ₂ S ₃ , FeS ₂
48	300	—	0,3 (0,5)	—	26,7	—	38,3	9,6	FeS (15,5); FeS ₂ (25,4)	SnS, Sn ₂ S ₃ , FeS ₂
49	300	—	0,3 (0,5)	—	39,1	30,8	—	—	FeS (11,4); FeS ₂ (18,7)	SnS, FeS ₂
50	300	—	0,3 (0,5)	—	39,1	30,8	—	9,6	FeS (11,4); FeS ₂ (18,7)	Sn ₂ S ₃ , SnS ₂ , FeS ₂
51	300	—	0,3 (0,5)	—	—	28,5	43,8	—	FeS (10,5); FeS ₂ (17,2)	Sn ₂ S ₃ , SnS ₂ , FeS ₂
52	300	—	0,3 (0,5)	—	—	28,5	43,8	9,6	FeS (10,5); FeS ₂ (17,2)	SnS ₂ , FeS ₂
79	300	—	0,3 (0,5)	—	39,1	30,8	—	10,9	Co (15,0)	SnS, Sn ₂ S ₃ , Co ₃ S ₄
80	300	—	0,3 (0,5)	—	39,1	30,8	—	13,8	Co (15,0)	Sn ₂ S ₃ , Co ₃ S ₄ , CoS ₂
81	300	—	0,3 (0,5)	—	39,1	30,8	—	15,7	Co (15,0)	Sn ₂ S ₃ , CoS ₂
82	300	—	0,3 (0,5)	—	—	28,5	43,8	13,8	Co (15,0)	Sn ₂ S ₃ , SnS ₂ , CoS ₂
83	300	—	0,3 (0,5)	—	—	28,5	43,8	15,7	Co (15,0)	SnS ₂ , CoS ₂
84	300	—	0,3 (0,5)	—	—	28,5	43,8	10,9	Ni (15,0)	SnS ₂ , Sn ₂ S ₃ , Ni ₃ S ₄
85	300	—	0,3 (0,5)	—	—	28,5	43,8	13,8	Ni (15,0)	SnS ₂ , Ni ₃ S ₄
86	300	—	0,3 (0,5)	—	—	28,5	43,8	4,5	Pt (10,0)	SnS ₂ , PtS
87	300	—	0,3 (0,5)	—	—	28,5	43,8	6,4	Pt (10,0)	SnS ₂ , PtS
17	400	0,38	—	—	31,6	—	—	—	FeS (18,4)	SnS, Fe _{0,930} S, SnO ₂
18	400	0,38	—	—	31,6	—	—	1,2	FeS (18,4)	SnS, Fe _{0,925} S, SnO ₂
20	400	0,38	—	—	31,6	—	—	12,2	FeS (18,4)	Sn ₂ S ₃ , SnS ₂ , Fe _{0,915} S,
88	400	—	0,3 (0,5)	—	31,6	—	—	6,1	FeS (18,4)	SnS, Sn ₂ S ₃ , Fe _{0,920} S
89	400	—	0,3 (0,5)	—	20,9	44,2	—	4,8	FeS (18,4)	Sn ₂ S ₃ , Fe _{0,915} S
90	400	—	0,3 (0,5)	—	—	44,2	—	6,1	FeS (18,4)	Sn ₂ S ₃ , Fe _{0,910} S
91	400	—	0,3 (0,5)	—	—	28,5	43,8	9,6	FeS (18,4)	SnS ₂ , FeS ₂
92	400	—	0,3 (0,5)	—	—	28,5	43,8	—	FeS (11,7); FeS ₂ (25,4)	SnS ₂ , FeS ₂
93	400	—	0,3 (0,5)	—	—	—	43,8	—	FeS (10,5); FeS ₂ (17,2)	SnS ₂ , FeS ₂
5	400	0,40	—	—	54,5	—	—	19,8	Co (25,7)	SnS ₂ , Sn ₂ S ₃ , Co ₃ S ₄
7	400	0,40	—	—	—	—	33,1	4,1	Co (12,9)	SnS, Co ₃ S ₄
8	400	0,40	—	—	27,3	—	—	9,9	Co (12,9)	SnS, Co ₃ S ₄ , Co ₉ S ₈
65	400	—	—	0,2	31,6	—	—	2,0	FeS (36,8)	SnS, Fe _{0,920} S
67	400	—	—	0,2	31,6	—	—	6,0	FeS (36,8)	SnS, Sn ₂ S ₃ , Fe _{0,923} S
68	400	—	—	0,2	31,6	—	—	8,0	FeS (36,8)	Sn ₂ S ₃ , Fe _{0,910} S
69	400	—	—	0,2	31,6	—	—	10,0	FeS (36,8)	SnS, Sn ₂ S ₃ , Fe _{0,925} S
71	400	—	—	0,2	31,6	—	—	12,0	FeS (36,8)	SnS ₂ , FeS ₂
70	450	—	—	0,2	—	30,0	—	—	FeS (36,8)	SnS, Fe _{0,930} S

Окончание таблицы

№ опыта	T°, C	Раствор, мл			Исходные компоненты, мг					Результаты опытов
		H ₂ O	HCl, н.	10% NH ₄ Cl	сульфиды Sn			S	буферы и индикаторы, мг	
					SnS	Sn ₂ S ₃	SnS ₂			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
72	450	—	—	0,2	—	30,0	—	3,2	FeS (36,8)	Sn ₂ S ₃ , SnS ₂ , Fe _{0,920} S
73	475	—	—	0,2	—	30,0	—	—	FeS (36,8)	SnS, Fe _{0,915} S
74	475	—	—	0,2	—	30,0	—	6,4	FeS (36,8)	Sn ₂ S ₃ , SnS ₂ , Fe _{0,910} S
21	500	0,25	—	—	31,6	—	—	4,1	FeS (18,4)	Fe _{0,920} S, SnO ₂
22	500	0,25	—	—	31,6	—	—	1,2	FeS (18,4)	Fe _{0,928} S, SnO ₂
23	500	0,25	—	—	31,6	—	—	6,1	FeS (18,4)	Fe _{0,905} S, SnO ₂
24	500	0,25	—	—	31,6	—	—	12,2	FeS (18,4)	FeS ₂ , SnO ₂
38	500	0,25	—	—	31,6	—	—	24,4	FeS (18,4)	SnS, SnS ₂ , Fe _{0,890} S
40	500	—	0,2 (0,1)	—	31,6	—	—	13,4	FeS (18,4)	SnS ₂ , FeS ₂
42	500	—	0,2 (0,5)	—	31,6	—	—	20,1	FeS (18,4)	SnS ₂ , FeS ₂
94	500	—	0,2 (0,5)	—	31,6	—	—	6,1	FeS (18,4)	SnS, Fe _{0,915} S
95	500	—	0,2 (0,5)	—	31,6	—	—	12,2	FeS (18,4)	SnS, SnS ₂ , Fe _{0,890} S
75	500	—	—	0,2	31,6	—	—	18,0	FeS (36,8)	SnS ₂ , Fe _{0,895} S
76	500	—	—	0,2	31,6	—	—	20,0	FeS (36,8)	SnS ₂ , Fe _{0,895} S

Примечание. Длительность опытов при 300°C—2 месяца, при 400°C—3 недели и 500°C—2 недели. Этого времени достаточно для достижения равновесия, что подтверждается неизменностью состава конечных продуктов при разной экспозиции опытов (3 месяца при 300°C, 5 недель—при 400°C и 3 недели—при 500°C)

senquist, 1954). Для реакций с участием Ni они изучены Г. Куллерудом и Х. Йодером (1966), а для Pt рассчитаны из термохимических данных Ричардсоном и Джеффесом (Richardson, Jeffes, 1952). Сульфидные буферы и исходную смесь сульфидов олова и серы помещали в одну ампулу. Затем в нее добавляли бидистиллированную H₂O и HCl определенной концентрации. Соотношения исходных компонентов и состав фаз в продуктах опытов с пирротинным индикатором и сульфидными буферами показаны в табл. 2.

Использованные в опытах сульфиды железа и олова были синтезированы нами гидротермальным путем и в сухих условиях из смеси металлического Sn (марки о.в. ч.), Fe (марки о.с. ч.) и серы (марки о.с. ч.). Метод приготовления пирита и пирротина в сухих условиях описан ранее (Тулмин и Бартон, 1969). Условия гидротермального синтеза сульфидов олова также были рассмотрены ранее в нашей работе (Некрасов и др., 1971).

В сухих условиях сульфиды олова (SnS, Sn₂S₃, SnS₂) мы приготавливали из навесок, взятых в стехиометрическом отношении в эвакуированных кварцевых ампулах. Однородное вещество получалось из навески не более 5 г. Сульфиды олова синтезировали следующим образом. В течение 1,5—2 час температура достигала 400° С. За это время сера успевала в основном прореагировать с оловом, но вместо какого-либо одного сульфида образовывалась смесь двух или трех сульфидов. Затем температуру ампул повышали через каждые 100° С и сохраняли неизменной в течение двух суток. После этого доводили опыт до постоянной температуры: при синтезе SnS—до 870° С, при синтезе Sn₂S₃—до 750 и при синтезе SnS₂—до 855° С. При этой температуре ампулы выдерживали 3—5 суток и затем закаливали. Полученное соединение подвергалось затем химическому и рентгенометрическому анализу. Следует отметить, что SnS и SnS₂ легко образуются в виде мономинеральных однородных продуктов из смеси Sn и S, взятых в стехиометрическом соотношении. Сульфид Sn₂S₃ из Sn и S в стехиометрическом отношении образуется только в смеси с SnS или с

SnS_2 . При этом происходит отчетливое разобшение продуктов синтеза: в верхней части ампулы образуется слой, состоящий из кристаллов чистого Sn_2S_3 , в нижней — слой из смеси SnS с Sn_2S_3 или Sn_2S_3 и SnS_2 . В данном случае имеет место явление типа ликвации рудного вещества.

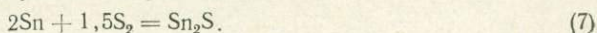
Синтез сульфидов кобальта, никеля и платины, служащих буферами, мы не осуществляли. Их получали в опытах непосредственно из смеси Co (марки о.с.ч.), Pt , Ni (марки (о.с.ч.) и серы, которую помещали в золотые ампулы вместе с сульфидами олова. На примере использования металлического железа вместо FeS и FeS_2 было установлено, что независимо от выбора исходного компонента (железа или его сульфида) при достижении равновесия в определенных условиях (P , T и соотношения компонентов) всегда образуются одни и те же конечные продукты. Это позволило нам упростить методику, отказавшись от предварительного трудоемкого синтеза сульфидов Co , Ni и Pt .

На диаграмме рис. 12 на основании опытов с пирротинным индикатором и сульфидными буферами показаны фазовые соотношения трех простых сульфидов олова в зависимости от a_{S_2} для интервала температур 300—500° С.

Положение линии моновариантного равновесия реакции $2\text{SnS} + \frac{1}{2}\text{S}_2 = \text{Sn}_2\text{S}_3$ при температуре 300 и 400° С определяется активностью S_2 , равной $10^{-10,8}$ и $10^{-8,1}$ соответственно. Она расположена при 400° С немного выше пирит-пирротиновой линии равновесия, и потому в отдельных опытах (см. табл. 3) в продуктах синтеза присутствуют одновременно четыре фазы: Fe_{1-x}S , FeS_2 , SnS и Sn_2S_3 . При 300° С эта линия лежит выше пирит-пирротинового равновесия, между $\text{FeS} - \text{FeS}_2$ и $\text{Co}_3\text{S}_4 - \text{CoS}_2$ линиями. Герценбергит на рис. 12 занимает обширное поле устойчивости по активности S_2 и T , перекрывая поля устойчивости Co_9S_8 и в значительной мере линнеита Co_3S_4 , а также Fe_{1-x}S (состав от $\text{Fe}_{0,94}$ до $\text{Fe}_{0,92}\text{S}$ при 300° С и от $\text{Fe}_{0,93}\text{S}$ до $\text{Fe}_{0,91}\text{S}$ при 400° С). Так как при 500° С отtemanит нестабилен, а при 450 и 475° С все еще устойчив, линию равновесия герценбергит — отtemanит мы интерполировали до $485 \pm 5^\circ \text{C}$.

Определить положение моновариантного равновесия реакции $2\text{SnS} + \text{S}_2 = 2\text{SnS}_2$ при 500° С не представляет трудности, так как ассоциация герценбергит — берндтит стабильна в поле пирротина (оп. 38) состава $\text{Fe}_{0,920}\text{S} - \text{Fe}_{0,896}\text{S}$. Наконец, положение линии равновесия реакции $2\text{Sn}_2\text{S}_3 + \text{S}_2 = 4\text{SnS}_2$ соответствует активности S_2 , равной $10^{-9,7}$ при 300° и $10^{-7,9}$ при 400° С. При 300° С она проведена между $\text{Co}_3\text{S}_4 - \text{CoS}_2$ и полидимит (Ni_3S_4)-вахитовым буферами, а при 400° С — между пирит-пирротинным и $\text{Co}_{1-x}\text{S} - \text{CoS}_2$ буферами. Поле устойчивости отtemanита, таким образом, даже при низкой температуре относительно узкое по координате a_{S_2} в растворе, в то время как поле стабильности SnS_2 при 300° С перекрывает линию равновесия куперит- PtS_2 буфера.

Экспериментальные данные (см. рис. 12) позволяют вычислить стандартную свободную энергию образования отtemanита Sn_2S_3 , для которого еще нет каких-либо термодимических данных. Уравнение для расчета $\Delta G_{\text{Sn}_2\text{S}_3}$ в зависимости от a_{S_2} и T для элементарной серы и металлического олова может быть получено из реакции:



Оно имеет вид

$$\Delta G'_T = 1,5RT \ln a'_{\text{S}_2}. \quad (8)$$

Рис. 12. Диаграмма фазовых соотношений сульфидов олова, определенных:

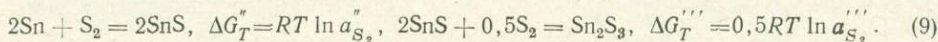
a — пирротинным индикатором; b — с помощью Fe , Ni , Co и Pt сульфидных буферов. Точками показаны опорные опыты

Таблица 3

Свободная энергия образования оттеманита и герценбергита из элементов и Sn_2S_3 по условиям фазового равновесия [в ккал/моль]

T, °K	$2\text{Sn} + 1,5\text{S} = \text{Sn}_2\text{S}_3$		$2\text{Sn} + \text{S}_2 = 2\text{SnS}$		$2\text{SnS} + 0,5\text{S}_2 = \text{Sn}_2\text{S}_3$	
	$-\Delta G'$	$\lg a_{\text{S}_2}$	$-\Delta G''$	$\lg a_{\text{S}_2}$	$-\Delta G'''$	$\lg a_{\text{S}_2}$
473	75,9	-23,4	59,8	-27,9	16,2	-14,6
523	72,9	-20,4	57,8	-24,2	15,1	-12,4
573	69,7	-17,7	55,6	-21,2	14,2	-10,6
623	66,6	-15,6	53,6	-18,8	13,1	-9,2
673	63,6	-13,8	51,6	-16,8	11,9	-7,9

Однако в действительности эта реакция метастабильна. Из условий фазового равновесия $G_{\text{Sn}_2\text{S}_3}$ может быть вычислена на основе следующих двух стабильных реакций:



Для реакции (8) зависимость ΔG_T от T , °K описывается уравнением (Richardson, 1955):

$$\Delta G_T'' = 79\,400 + 41,3T.$$

Для реакции (8) $\Delta G_T'''$ может быть определена из наших экспериментальных данных. Величина a_{S_2}''' для интервала температуры 300—500° C может быть снята с графика рис. 12. Результаты расчета стандартной свободной энергии Гиббса для реакции (9) приведены в табл. 3 и на рис. 13. Из рис. 13 видно, что зависимость $\Delta G_{\text{Sn}_2\text{S}_3}$ от температуры описывается уравнением $\Delta G_T''' = -23\,650 + 16,2T$.

Наконец, суммируя $\Delta G_T''$ и $\Delta G_T'''$, мы можем вычислить ΔG образования Sn_2S_3 из элементарной серы и металлического олова:

$$\Delta G = \Delta G_T'' - \Delta G_T''' = RT \ln [(a_{\text{S}_2}'')(a_{\text{S}_2}''')^{1/2}].$$

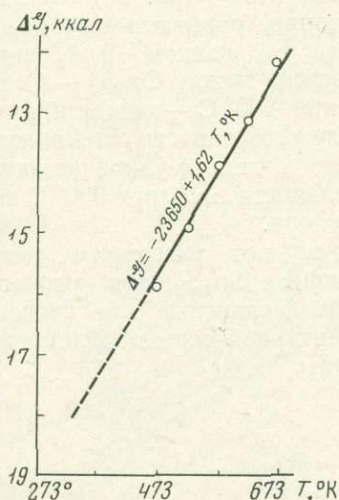


Рис. 13. График зависимости стандартной свободной энергии образования оттеманита Sn_2S_3 от температуры (из условий фазового равновесия)

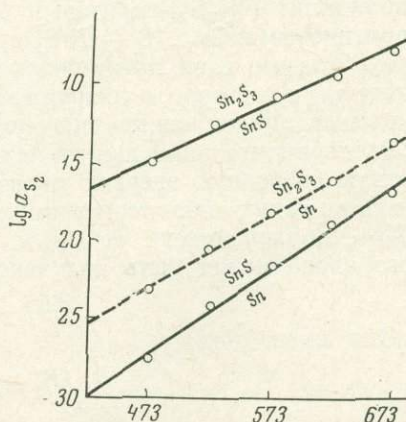


Рис. 14. Диаграмма $a_{\text{S}_2} - T$, °K для реакций образования SnS и Sn_2S_3 из элементов; Sn_2S_3 — из SnS и серы элементарной

Расчет ΔG и a_{S_2} для реакции образования Sn_2S_3 из элементов также приведен в табл. 3. На диаграмме рис. 14 показано положение линий моновариантного равновесия трех рассмотренных реакций, из которых реакция (7) метастабильна.

Полученные данные о фазовых соотношениях простых сульфидов олова имеют важное значение для определения стабильности обширной группы сульфостаннатов, станина и моусонита. В частности, пары сульфидов $SnS - Sn_2S_3$, $Sn_2S_3 - SnS_2$ и $SnS - SnS_2$ могут быть использованы в качестве новых сульфидных буферов. Бесспорно значение этих данных для оценки касситерит-сульфидных месторождений, в которых, кроме SnO_2 , значительная часть олова заключена в сульфидах олова или в ассоциирующих с ними пирите, пирротине и арсенопирите.

Литература

- Арнольд Р. Равновесные отношения между пирротинном и пиритом при температурах от 325 до 743° С. — В кн. «Проблемы эндогенных месторождений». Вып. 3. Изд-во «Мир», 1966.
- Безмен Н. И., Некрасов И. Я., Сипавина Л. В. Распределение олова между пирритом и пирротинном при температуре 325—500° С. — Геол. рудн. месторожд., 1973, № 1.
- Бершов Л. В., Мартиросян В. О. Исследование стабильных радикалов в монокристаллах содалита. — Изв. АН СССР, серия неорг. мат., 1969, 5, № 10.
- Гришин М. А., Плотников Л. В. О находке магнитного касситерита в россыпях Депутатского рудного узла. — В кн. «Материалы по геологии и полезным ископаемым Якутской АССР». Вып. XVI. Якутск, 1970.
- Икорникова Н. Ю., Егоров В. М., Васенин А. Р. Экспериментальные РТРС-диаграммы водных растворов хлоридов аммония. — Докл. АН СССР, 1970, 192, № 2.
- Коллеруд Г., Йодер Х. Стабильные отношения пирита в системе Fe—S. — В кн. «Проблемы эндогенных месторождений». Вып. 3. Изд-во «Мир», 1966.
- Некрасов И. Я. Магматизм и рудоносность северо-западной части Верхояно-Чукотской складчатой области. Изд-во АН СССР, 1962.
- Некрасов И. Я., Сипавина Л. В., Куприянов В. Н. Гидротермальный синтез простых сульфидов олова. — Докл. АН СССР, 1971, 190, № 4.
- Платонов А. Н., Таращан А. Н., Беличенко В. П., Поваренных А. С. О природе электронно-колебательных спектров люминесценции некоторых серосодержащих каркасных алюмосиликатов. — Мин. сб. Львовск. гос. ун-та, 1969, вып. 3, № 23.
- Тулмин П., Бортон Л. Б. Термодинамическое исследование пирита и пирротина. — В кн. «Термодинамика постмагматических процессов». Изд-во «Мир», 1968.
- Хализова В. А., Алексеева А. Я. Изучение ионнообменного отделения олова при анализе минерального сырья. Фотометрический метод определения олова. — Ж. аналит. хим., 1970, 25, вып. 8.
- Barnes H. L., Kullerud G. Equilibrium in sulfur-containing aqueous solutions in the system Fe—S—O, and their correlation during ore deposition. — Econ. Geol., 1961, 56, № 4.
- Barton P. B. jr., Toulmin P. The electrometallurgical method for the determination of the fugacity of sulfur in laboratory sulfide system. — Geochim. et Cosmochim. Acta, 1964, 28.
- Clark A. H. A second occurrence of berndtite: Jagares-do-Estanho, Queiriga, Viseu, Portugal. — Neues Jahrb. Miner. Monatsh., 1969, № 9.
- Desborough G. A., Sainsbury C. L. Cassiterite as an exsolution product in magnetite, Last River tin mine, Alaska. — Econ. Geol., 1970, 65, № 8.
- Greaves G., Stevenson B. G., Taylor R. G. Magnetic cassiterites from Herberton, North Queensland, Australia. — Econ. Geol., 1971, 66, № 3.
- Grubb P. L. S., Hannaford P. Ferromagnetism and colour zoning in some Malayan cassiterites. — Nature, 1966, 209, № 5024.
- Moh G. H. Sulfide systems containing Sn. — Ann. Rep. Direct. Geoph. Labor. Carneg. Inst., Year Book 62, 1963.
- Moh G. H. The tin-sulfur system and related minerals. — Neues Jahrb. Miner. Abh., 1969, 111, № 3.
- Moh G. H., Berndt F. Two new natural tin sulfides Sn_2S_3 and SnS_2 . — Neues Jahrb. Miner. Monatsh., 1964, № 3.
- Richards A. W. The heat and free energy of formation and vaporization of stannous sulfide. — Trans. Faraday Soc., 1955, 51.
- Richardson F. D., Jeffes J. H. E. The thermodynamics of substances of interest in iron and steel making from O to 2400°C I oxides. — J. Iron. and Steel Inst., 1948, 160.
- Richardson F. D., Jeffes J. H. E. The thermodynamics of substances of interest in iron and steel making, III sulfides. — J. Iron and Steel Inst., 1952, 171.
- Rosenquist T. A thermodynamic study of the iron, cobalt and nickel sulfides. — J. Iron and Steel Inst., 1954, 176.
- Williams E. F., Hodgson W. G., Briken J. S. Synthetic photochromic sodalite. — J. Amer. Ceram. Soc., 1969, 52, № 3.
- Yoshikazu A. Herzenbergite from mine Sinkiura, prefectura Oita, Japan. — J. Jap. Assoc. Miner. Petrol. Econ. Geol., 1971, 65, № 5.

ВЫВОД P — T -ДИАГРАММ ДЛЯ РАВНОВЕСИЙ МИНЕРАЛОВ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА

I. ДИАГРАММЫ С ИЗОЛИНИЯМИ КОЭФФИЦИЕНТОВ РАЗДЕЛЕНИЯ

Качественные петрогенетические схемы типа $P_s - \mu_{H_2O}$, $\mu_{H_2O} - \mu_{CO_2}$, $P_s - \mu_{O_2}$ и др. в настоящее время широко используются при парагенетическом анализе. Однако они позволяют выявить лишь общие закономерности изменения парагенезисов и химического состава сосуществующих минералов в зависимости от интенсивных параметров. Количественная сторона проблемы пока еще не решена.

Первые попытки в этом направлении заключаются в использовании в петрологических построениях термодинамических расчетов, результатов экспериментального изучения минеральных равновесий и данных минералогической термо- и барометрии (Маракушев, 1968, 1973; Перчук, 1970, 1971₁, 1973; Федькин, 1970, 1971₂). Как показывает опыт, перевод качественных петрогенетических схем с участием минералов переменного состава на количественную основу сопряжен с рядом нерешенных задач. Анализ некоторых из них и посвящена данная статья.

Диаграммы $P_s - \mu_{H_2O}$, предложенные А. А. Маракушевым (1965) в качестве заменителя $P - T$ -диаграмм, отличаются наглядностью и простотой построения. Использование их в качестве аналога $P - T$ -диаграмм основано на том, что с ростом температуры химический потенциал воды снижается и обычно все реакции с ее выделением имеют эндотермический эффект (Коржинский, 1957). Таким образом, оси μ_{H_2O} и T направлены в противоположные стороны, а диаграмма $P_s - \mu_{H_2O}$ отражает те же закономерности смены парагенезисов минералов, что и диаграмма $P_s - T$.

Однако в процессах метаморфизма температура, давление и химический потенциал воды являются независимыми переменными. Связь этих факторов описывается уравнением смещенного равновесия:

$$-\Delta SdT + \Delta VdP - \Delta n_{H_2O}^{\text{смещ}} d\mu_{H_2O} = 0. \quad (1)$$

Поэтому при строгом подходе диаграммы $P_s - \mu_{H_2O}$ представляют собой изотермические сечения трехмерного блока $P_s - T - \mu_{H_2O}$.

Равновесия минералов переменного состава описываются двумя типами реакций — обменными и смещенными (Перчук, 1970). Эти реакции протекают сопряженно, и потому необходимо учитывать при расчете $P - T$ -диаграмм эффекты, связанные с этими реакциями (Перчук, 1971_{1,2}). Напомним, что обменные реакции типа

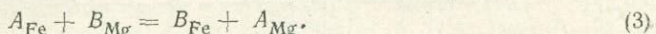
$$A_1 + B_2 = A_2 + B_1 \quad (2)$$

моделируют перераспределение изоморфных компонентов 1 и 2 между фазами (минералами) A и B под влиянием температуры и давления. Степень этого перераспределения определяется энтропийным и объемным эффектами реакции (2). Опыт показал, что величины ΔV реакций типа (2) невелики в подавляющей массе обменных равновесий, благодаря чему влиянием давления на них можно пренебречь. Напротив, влияние температуры на обменные равновесия природных минералов в общем случае оказалось существенным, так как перераспределение изоморфных компонентов в ряде случаев весьма эффективно. Степень этого перераспределения определяется общим правилом (Перчук, 1970, 1971_{1,2}), учитывающим кислотно-

основные свойства обменивающихся компонентов и алюмосиликатных каркасов минералов, а также категорию их симметрии. Чем больше различия двух сравниваемых минералов в отношении этих характеристик, тем больше эффект влияния температуры на перераспределение изоморфных компонентов. Графическим отражением рассматриваемых равновесий являются диаграммы фазового соответствия, используемые ныне в качестве минералогических термометров.

Равновесие типа (2) моделирует обмен лишь двумя компонентами между двумя фазами. Но природные минералы — поликомпонентные твердые растворы. И под влиянием температуры должно происходить перераспределение между ними всех изоморфных компонентов в соответствии с упомянутым выше правилом (Перчук, 1968, 1970). Результирующий энтропийный эффект реакции типа (2) при этом окажется значительно большим, чем в случае двухкомпонентных твердых растворов (Перчук, 1971₁). Иначе говоря, эффект перераспределения компонентов 1 и 2 усиливается перераспределением всех прочих компонентов между порообразующими минералами. На этом и основаны многочисленные минералогические термометры.

Пусть в равновесии находятся два железо-магнезиальных минерала *A* и *B*, обладающих свойствами идеальных твердых растворов:

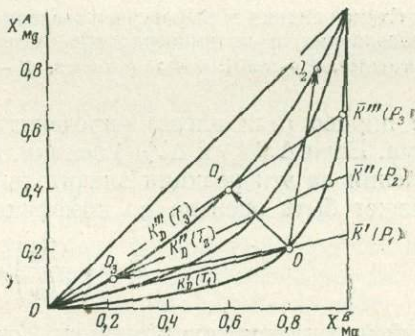


Коэффициент распределения Fe и Mg между этими минералами при данном условии в случае постоянства *T* и *P* есть величина постоянная и равная:

$$K_D = \left(\frac{X_{Mg}}{1 - X_{Mg}} \right)^B \cdot \left(\frac{1 - X_{Mg}}{X_{Mg}} \right)^A = \exp \left(\frac{\Delta G_D}{RT} \right), \quad (4)$$

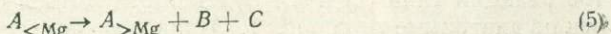
где X_{Mg} — мольная доля магния в фазах *A* или *B*, а ΔG — изменение свободной энергии в реакции (3) в расчете на обменивающийся атом (приведенный изобарный потенциал реакции). Пусть температура возрастет от T_1 до T_3 . Если в равновесии остаются всего два минерала *A* и *B*, то их магнезиальности изменяются в направлении $O \rightarrow O_1$, как показано стрелкой на диаграмме рис. 1. Количественные соотношения минералов при этом не изменяются.

Рис. 1. Диаграмма фазового соответствия, иллюстрирующая влияние *T* и *P* на распределение изоморфных компонентов в минеральных ассоциациях



Подавляющая масса метаморфических и изверженных горных пород представлена полиминеральными парагенезисами. С изменением *T* и *P* между минералами произойдут реакции как обменного, так и смещенного типов.

Смещенные реакции типа



также определяются температурой, давлением и составом системы. Если же они протекают с выделением газовой фазы, то будут зависеть еще и от фугитивностей летучих компонентов. Рассмотрим пока случай, когда реакции типа (5) идут без выделения или поглощения летучих. Степень их сме-

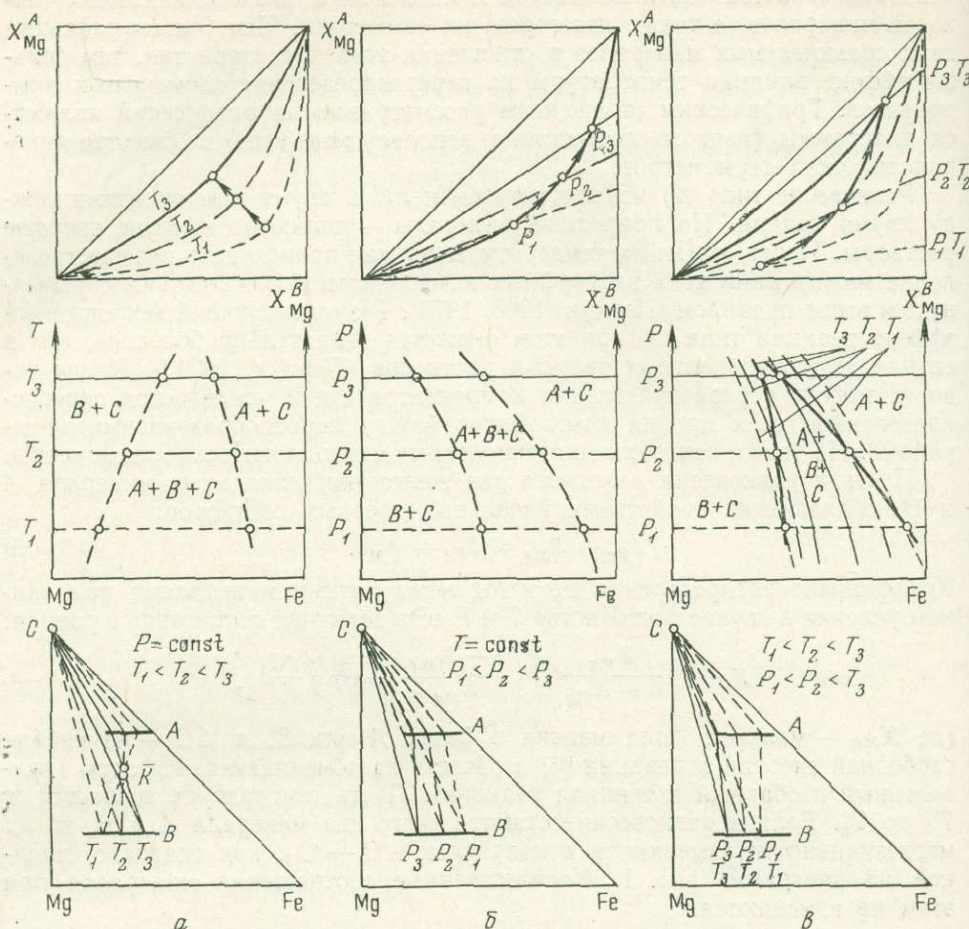


Рис. 2. Схема влияния температуры и давления на распределение изоморфных компонентов в биминеральных и полиминеральных ассоциациях

а — T меняется, P — const; б — P меняется, T — const; в — меняются T и P

щения вправо (или влево) определяется объемными и энтропийными эффектами. Если $\Delta S_{(5)}$ и $\Delta V_{(5)}$ велики, влияние соответственно температуры и давления на эти реакции значительно. Степень смещенности таких реакций может быть оценена по коэффициенту разделения

$$\bar{K} = \left(\frac{X_{Mg}^A}{X_{Mg}^B} \right) = \frac{\Delta G_{(5)}}{RT} \quad (6)$$

который изменяется под влиянием T и (или) P (см. фиг. 1: $O \rightarrow O_2$ и $O \rightarrow O_3$). В уравнении (6) $\Delta G_{(5)}$ — приведенный изобарный потенциал реакции (5). Можно также показать (Перчук, 1973), что степень смещенности такой реакции оценивается и по средней мольной доле Mg в фазах: $\bar{X}_{Mg} = \frac{1}{2} (X_{Mg}^A + X_{Mg}^B)$.

Таким образом, соотношениями энтропийных и (или) объемных эффектов реакций типа (3) и (5) будет определяться смещение фигуративных точек на диаграмме типа рис. 1. Однако фазовые соотношения могут быть представлены в координатах $T - X_{Mg}$ и $P - X_{Mg}$, а также с помощью диаграмм состав — парагенезис. Очевидно, что возможны различные случаи смещения фигуративных точек на этих диаграммах. Рассмотрим простейшие из них.

Первый случай. $P_s = \text{const}$, $\Delta V_{(3)} \approx 0$, $\Delta S_{(5)} \approx 0$, температура переменна и $\Delta S_{(3)}$ — значительный, между Fe—Mg-минералами A и B про-

изоидет простой обмен катионами без изменения количественно-минеральных соотношений. На диаграмме фазового соответствия точка сместится в сторону сближения составов минералов (верхняя диаграмма на рис. 2, а). Диаграмма $T - X$ будет напоминать кривую распада твердого раствора, а на диаграмме состав — парагенезис эффект влияния температуры выразится в изменении угла наклона коннод, соединяющих точки равновесных составов фаз (см. рис. 2, а); конноды пересекутся, изменятся величины K_D и \bar{K} .

Второй случай. $T - \text{const}$, $\Delta V_{(3)} \approx 0$, $\Delta V_{(5)}$ — значительный, давление перемененно. При идеальном распределении величина K_D не изменится, а фигуративная точка на диаграмме фазового соответствия при изменении давления от P_2 до P_1 сместится вдоль изотермы, т. е. изменится предел стабильности фаз A и B данного состава. При этом изменятся и количественно-минеральные соотношения в пользу более плотной фазы (или ассоциации фаз). На треугольнике составов фаз наклон коннод изменится, но они не пересекутся. Эти превращения иллюстрируются диаграммами на рис. 2, б.

Третий случай. T и P — переменны, объемный и энтропийный эффекты реакции (5) значительны; $\Delta S_{(3)}$ — значительно; температура и давление смещают реакцию (5) вправо, составы фаз A и B выравниваются. При этом изменяются величины K_D и \bar{K} , количественно-минеральные соотношения и вид фазовых диаграмм (см. диаграммы рис. 2, в).

Из анализа изотермических сечений диаграммы $P - X_{Mg}$ следует, что при изменении T и P постоянным может оставаться состав лишь одной фазы, тогда как состав другой сосуществующей фазы непрерывно изменяется. Это следует также из правила фаз. По условию число компонентов и фаз равно: $k = 3$, $\phi = 3$; число интенсивных переменных параметров (T и P) равно двум. Система останется моновариантной лишь при условии, когда концентрация одного из компонентов определяет концентрацию другого: $X_{Mg} + X_{Fe} = 1$. Если $X_{Mg}^A = \text{const}$, то правило фаз запишется в таком виде: $k + 2 - \phi = 1$, где $k = 2$, из которых один изоморфный, а число фаз $\phi = 3$. В этом рассматриваемая система аналогична системам с вполне подвижным компонентом, подчиняющимся правилу фаз Коржинского — Гиббса. Таким образом, на диаграмме $T - P$ можно рассчитать линии постоянного состава лишь одной из фаз, ассоциирующей с данными минералами. Вдоль этой линии состав другой фазы будет непрерывно меняться, что может быть отражено секущей системой линий постоянного состава этой фазы. Примером может служить равновесие $Cor_{<Mg} \rightarrow Cor_{>Mg} + Gr + Q + Al_2SiO_5^1$, $P - T$ -диаграмма для которого выведена на основе построения изотермических сечений $P - X_{Mg}$ (Перчук, 1971₁, 1973). Подобным расчетам будет посвящена вторая часть этой работы.

Полиминеральные равновесия с участием фаз переменного состава могут быть также отображены на $P - T$ -диаграммах линиями равных значений коэффициентов разделения K в пределах стабильности данных ассоциаций. Расчет этих изолиний возможен на основе данных по минералогической термо- и барометрии конкретных равновесий в метаморфических породах, как это предпринималось ранее (Перчук, 1971₂) для парагенезиса $Cor + Gr + Q + Al_2SiO_5$. Здесь мы рассмотрим более сложное равновесие: $Sta + Mu + Q = Gr + Bi + Al_2SiO_5 + H_2O$.

Парагенезис $Sta + Gr + Bi + Mu + Q + Al_2SiO_5$ является в настоящее время одним из наиболее хорошо изученных в среднетемпературных, бедных кальцием, метаморфических комплексах. Имеющийся фак-

¹ Здесь и далее приняты следующие условные сокращения: *Sta* — ставролит, *Cor* — кордиерит, *Gr* — гранат, *Bi* — биотит, *Ky* — кьянит, *Sill* — силлиманит, *And* — андалузит, *Fsp* — калиевый полевой шпат, *Mu* — мусковит, *Q* — кварц, *BG* — биотит-гранатовый термометр (Перчук, 1967), *SG* — ставролит-гранатовый термометр (Перчук, 1969). Цифра у символа означает общую магнезиальность минерала (в %): $X_{Mg} = Mg / (Mg + Fe + Mn)$, %.

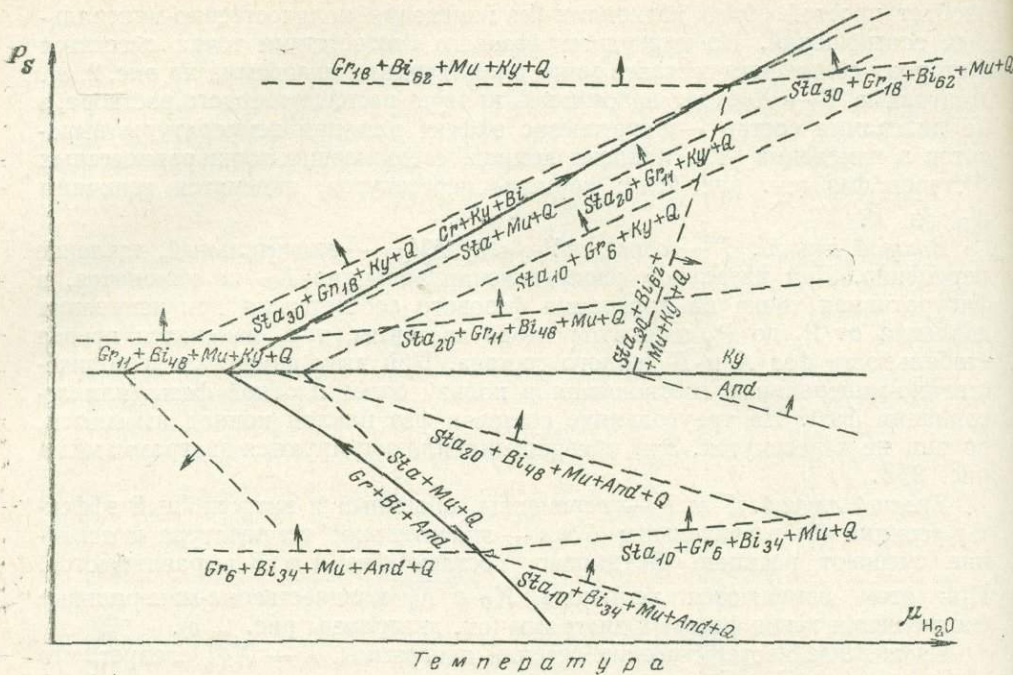
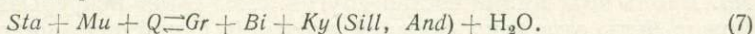


Рис. 3. P_s — μ_{H_2O} -диаграмма устойчивости ставролита с мусковитом и кварцем. Стрелки — направление увеличения общей магнезиальности минералов в конкретных парагенезисах

тический материал о химическом составе минералов позволяет выполнить необходимые расчеты для получения количественной информации о температуре и давлении при стабилизации равновесия в конкретных образцах.

В системе из пяти виртуальных инертных компонентов (K_2O , FeO , MgO , Al_2O_3 , SiO_2) при переменных P_s , μ_{H_2O} и T данная ассоциация обладает двумя степенями свободы, и на диаграммах P_s — μ_{H_2O} (при $T = const$) и P_s — T (при $\mu_{H_2O} = const$) она стабильна вдоль линии моновариантного равновесия (табл. 1, рис. 3):



Состав железо-магнезиальных минералов в каждой точке моновариантной линии строго фиксирован и закономерно меняется вдоль нее. В дивариантных полях в большинстве пятиминеральных парагенезисов магнезиальность сосуществующих Fe—Mg-силикатов увеличивается с ростом давления на твердые фазы. Наклон линий постоянного состава неодинаков для разных наборов минеральных фаз, что позволяет выбрать наиболее перспективные из них для использования в качестве минералогических барометров.

Как было отмечено выше, для построения количественной P — T -диаграммы устойчивости парагенезиса $Sta + Gr + Bi + Mu + Al_2SiO_5 + Q$ необходимо определить в P — T -координатах положение линий равных значений коэффициента разделения магния между Fe—Mg-минералами.

Присутствие в рассматриваемой ассоциации трех железо-магнезиальных силикатов (Bi , Gr , Sta) позволяет относительно точно определить температуру образования конкретных образцов путем применения одновременно двух минералогических термометров (BG и SG). Биотит-гранатовый термометр (Перчук, 1967) выведен на основе большого фактического материала и обладает достаточной точностью для определения температуры минералообразования. По ставролит-гранатовым парагенезисам в настоящее время получены дополнительные данные о составе сосуществующих ставролита, граната и биотита (Лутц, 1973; Московченко, 1969; Федькин, 1971₂;

Т а б л и ц а 1

Наклон линии моновариантного равновесия $Sta + Mu + Q \rightleftharpoons Gr + Bi + Ky$ (*Sill*, *And*) + H_2O в координатах $P_s - \mu_{H_2O}$

Равновесие	$\Delta V_s, \text{ см}^3$			$\text{tg } \alpha = 18 \cdot \Delta n_{H_2O} / \Delta V_s, \text{ г/см}^3$		
	<i>Ky</i>	<i>Sill</i>	<i>And</i>	<i>Ky</i>	<i>Sill</i>	<i>And</i>
$2 Sta_{30} + 0,225 Mu +$ $+ 2,827 Q = 0,98 Gr_{18} +$ $+ 0,225 Bi_{62} +$ $+ 8,167 Al_2SiO_5 + H_2O$	-29,216	+18,234	+31,546	+0,616	-0,987	-0,571
$2 Sta_{20} + 0,201 Mu +$ $+ 2,917 Q = 1,02 Gr_{11} +$ $+ 0,201 Bi_{48} + 8,12 Al_2SiO_5$ $+ H_2O$	-32,136	+15,052	+28,291	+0,560	-1,196	-0,636
$2 Sta_{10} + 0,104 Mu +$ $+ 3,28 Q = 1,17 Gr_6 +$ $+ 0,104 Bi_{34} +$ $+ 7,917 Al_2SiO_5 + H_2O$	-37,926	+7,982	+20,861	+0,475	-2,256	-0,863

П р и м е ч а н и е. В расчетах использованы следующие молекулярные объемы минералов переменного состава (в см^3): ставролит— $H(\text{Fe}, \text{Mg})_2\text{Al}_3\text{Si}_4\text{O}_{24}$, $V=226,25$ (Sta_0), $V=220,75$ (Sta_{30}); гранат (альмандин-пироп)— $(\text{Fe}, \text{Mg})_3\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{12}$, $V=115,28$ (Gr_0), $V=114,78$ (Gr_{25}); биотит (сидерофиллит-истонит)— $H_4K_2(\text{Fe}, \text{Mg})_5\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{24}$, $V=311$ (Bi_0), $V=299$ (Bi_{100}); мусковит (с 30% фенгитовой молекулы)— $H_4K_2(\text{Fe}, \text{Mg})_{0,3}\text{Al}_{5,4}\text{Si}_{6,3}\text{O}_{24}$, $V=287$; кианит— Al_2SiO_5 , $V=44,09$; силлиманит— Al_2SiO_5 , $V=49,9$; андалузит— Al_2SiO_5 , $V=51,53$; кварц— SiO_2 , $V=22,688$. Связь составов сосуществующих граната, ставролита и биотита соответствует среднетемпературной ($\sim 500^\circ\text{C}$) корреляции железистости минералов (Федькин, 1970).

Card, 1964; Nietanen, 1969), которые позволяют уточнить известную (Перчук, 1969) зависимость распределения железа и магния между ставролитом и гранатом, выведенную ранее по тринадцати образцам. Необходимые расчеты приведены в табл. 2, а на рис. 4 показана зависимость константы распределения магния в паре $Sta + Gr$ от температуры.

Как видно из гистограммы отклонений T_2 от T_1 , сходимость значений температур, полученных для одних и тех же образцов по двум термометрам, вполне удовлетворительная, и в большинстве случаев ошибка не превышает 5%.

Для определения равновесного давления образования конкретных образцов ассоциации $Sta + Gr + Bi + Mu + Al_2SiO_5 + Q$ привлекаются, с одной стороны, сведения о присутствии в парагенезисе той или иной полиморфной модификации Al_2SiO_5 , а с другой — косвенные данные о величинах P_s , полученные с помощью минералогических барометров для близких по минеральному составу парагенезисов. Для рассматриваемого равновесия наиболее приемлем биотит-гранатовый барометр, выведенный для ассоциации $Gr + Bi + Al_2SiO_5 + Mu + Q$ (рис. 5). Линии постоянной магнезиальности минералов этого парагенезиса непосредственно примыкают к моновариантному равновесию (7) и на диаграмме $P_s - \mu_{H_2O}$ расположены параллельно оси μ_{H_2O} (см. рис. 3). В табл. 3 приведены данные о составах сосуществующих гранатов, ставролитов и биотитов из парагенезиса $Sta + Gr + Bi + Mu + Al_2SiO_5 + Q$ и о физико-химических условиях образования этой ассоциации. В обр. 1—10 проанализированы все три железо-магнезиальных минерала, в остальных — только гранат и биотит. Значения X_{Mg}^{Sta} в этих образцах вычисляли по величинам X_{Mg}^{Gr} и температурной корреляции составов ставролита и граната (см. рис. 4). При этом температуре образования парагенезиса определяли по BG термометру. В некоторых парагенезисах табл. 3 отсутствует мусковит (обр. 8, 11) или кианит (обр. 3), в других — равновесность мусковита ставится под сомнение (обр. 6, 7). Эти образцы рассматриваются условно.

Для обр. 1—10 (см. табл. 3) величины равновесного давления и температуры найдены по рис. 4 и 5 с учетом биотит-гранатового термометра

Таблица 2

Магнезиальность ($X_{Mg} = Mg/(Mg + Fe + Mn)$) сосуществующих биотитов, гранатов и ставролитов

№ п/п	№ обр.	X_{Mg}^{Bi}	X_{Mg}^{Gr}	X_{Mg}^{Sta}	T_1 (°C)	K_D^{SG}	T_2 (°C)	$T_1 - T_2$	Литературный источник
1	Б-35	0,545	0,177	0,195	590	0,880	615	-25	Кориковский (1967)
2	44	0,428	0,091	0,185	510	0,440	465	+45	Лебедев (1964)
3	042	0,392	0,095	0,143	550	0,630	540	+10	Лутц (1967)
4	121	0,520	0,126	0,207	520	0,550	515	+5	Лутц (1973)
5	130	0,686	0,254	0,388	570	0,537	510	+60	Московченко (1969)
6	Ф-7-6	0,551	0,101	0,206	450	0,430	460	-10	Федькин (1971 ₂)
7	К-22-5	0,343	0,063	0,108	500	0,555	520	-20	Там же
8	К-23	0,400	0,111	0,155	600	0,681	570	+30	» »
9	К-28	0,381	0,084	0,140	540	0,563	520	+20	» »
10	В-62-в	0,485	0,088	0,189	465	0,417	455	+10	» »
11	Ф-10	0,761	0,306	0,370	565	0,750	570	-15	» »
11*	Ф-10	0,761	0,306	0,355	565	0,805	595	-30	» »
12	Ф-13	0,718	0,261	0,416	550	0,496	490	+60	» »
12*	Ф-13	0,718	0,261	0,361	550	0,625	545	+5	» »
13	Ф-14в	0,699	0,345	0,386	650	0,838	600	+50	» »
13*	Ф-14в	0,699	0,345	0,294	650	1,265	670	-20	» »
14	Ф-152-2	0,471	0,103	0,200	505	0,460	475	+30	» »
15	Ф-198-5	0,499	0,137	0,212	550	0,590	530	+20	» »
16	Ф-239	0,567	0,152	0,235	530	0,584	525	+5	» »
17	Ф-280	0,435	0,085	0,126	500	0,644	545	-45	» »
18	Ф-285	0,471	0,194	0,200	645	0,972	625	+20	» »
19	SA-1	0,508	0,109	0,183	500	0,549	515	-15	Card (1964)
20	C-64	0,536	0,116	0,214	500	0,482	485	+15	Там же
21	SS-1	0,538	0,114	0,209	490	0,489	490	0	» »
22	C-57	0,547	0,109	0,184	470	0,541	515	-45	» »
23	20-в	0,533	0,132	0,216	525	0,552	520	+5	Chinner (1965)
24	ER-101-в	0,478	0,115	0,228	530	0,440	465	+65	Grean (1963)
25	Д-2	0,467	0,123	0,171	560	0,680	560	0	Там же
26	143	0,495	0,108	0,176	505	0,567	520	-15	Hietanen (1969)
26*	143	0,495	0,108	0,169	505	0,593	530	-25	Там же
27	2096	0,578	0,148	0,206	520	0,678	560	-30	Hounslow, Moore (1967)
28	2A	0,377	0,070	0,129	500	0,505	500	0	Там же
29	7a	0,667	0,169	0,294	500	0,488	490	+10	» »
30	7в	0,686	0,163	0,306	470	0,443	470	0	» »
31	7с	0,645	0,157	0,275	490	0,480	490	0	» »
32	8	0,561	0,126	0,224	500	0,514	500	0	» »
33	9в	0,547	0,135	0,206	520	0,602	535	-15	» »
34	10	0,552	0,139	0,178	525	0,746	575	-50	» »

* Рассчитано с учетом содержания цинка в ставролите: $X_{Mg}^{Sta} = Mg/(Fe + Mg + Mn + Zn)$.

и присутствия в породе полиморфных модификаций Al_2SiO_5 . Полученные данные о физико-химических условиях образования парагенезиса $Sta + Gr + Bi + Mu + Al_2SiO_5 + Q$ позволяют вывести изотермические и изобарические зависимости коэффициента разделения магния в минеральных парах от P и T . На рис. 6 и 7 представлены такие диаграммы для ставролит-гранатовой пары из рассматриваемой ассоциации с кванитом, а на рис. 8 — зависимость \bar{K}^{SG} от температуры и давления. Изотермы, изобары и изолинии \bar{K}^{SG} на рис. 6—8 для равновесия (7) с андалузитом и силлиманитом намечены весьма приближенно. Гистограмма на рис. 6 свидетельствует о том, что относительная точность диаграмм составляет $\pm 10\%$ от значения давления, определяемого по барометру (см. рис. 5).

Сходимость значений P_s , полученных по графикам рис. 5 и 8 для обр. 11—20 (см. табл. 3), для которых не был выполнен химический анализ ставролита, значительно хуже, особенно при небольших значениях $lg \bar{K}^{SG}$.

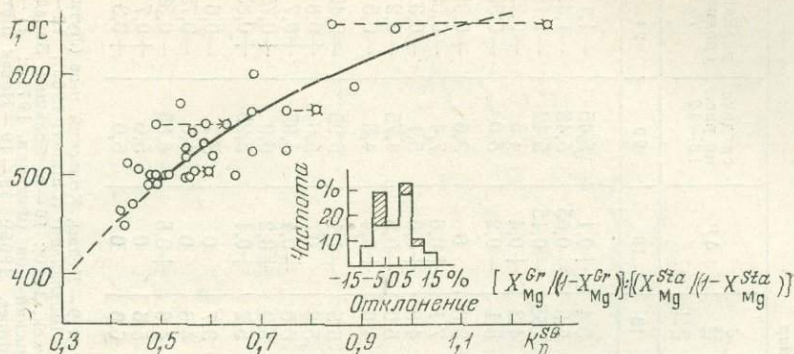
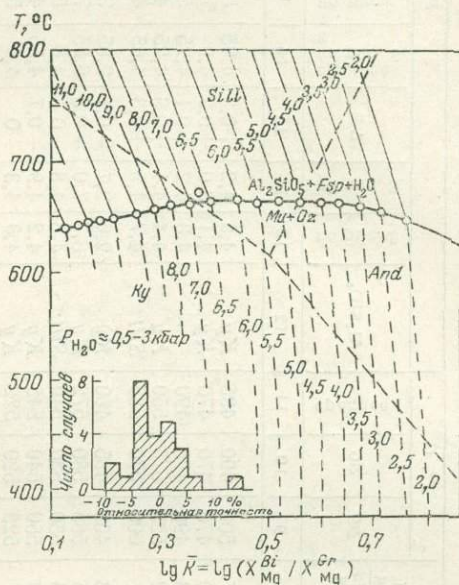


Рис. 4. Зависимость константы распределения магния и железа между ставролитом и гранатом от температуры (SG -термометр). Крестиком отмечены образцы с повышенным содержанием Zn в ставролите (см. табл. 2). Внизу показана гистограмма отклонений значений T_1 (BG) от T_2 (SG). Заштрихованные участки соответствуют парам с $Zn-Sta$

Рис. 5. Приближенные изобарические зависимости $\lg \bar{K}$ от температуры (Перчук, 1973) в парагенезисах $Bi + Gr + Fsp + Al_2SiO_5 + Q + Pl$ (сплошные линии) и $Bi + Gr + Al_2SiO_5 + Q + Pl + Mu$ (пунктирные линии)



Естественно, в высокотемпературной области наклон изолиний \bar{K}^{SG} на диаграмме фазового соответствия рис. 2 приближается к линии равных составов ставролита и граната, и в этих условиях особенно важно, чтобы температура равновесия определялась именно по SG -термометру либо по двум (BG и SG) термометрам.

Тем не менее для петрологического исследования относительная точность диаграмм рис. 6—8 вполне удовлетворительна. О реальности полученных значений T и P можно судить по диаграмме рис. 9, отражающей закономерное увеличение магниальностей сосуществующих Sta и Gr из данного парагенезиса с ростом давления в относительно узких температурных интервалах, а также по оценке возможных величин парциального давления воды для рассматриваемой ассоциации (Перчук, 1973).

Диаграммы рис. 6—8 иллюстрируют характер влияния температуры и давления на распределение магния между ставролитом и гранатом в парагенезисе $Sta + Gr + Fsp + Al_2SiO_5 + Q + Pl$.

Подобные графики можно построить и для других пар железо-магнезиальных силикатов из данной ассоциации. Наклон линий равных значений $\lg \bar{K}^{SG}$ на них может существенно отличаться от наклона линий на рис. 8. Ниже это будет показано.

Вдоль линий $\lg \bar{K}$ магниальность сосуществующих силикатов не остается постоянной. Она может меняться произвольно при постоянстве соот-

Таблица 3

Термодинамические условия образования парагенезиса $Sta + Gr + Bi + Mu + Al_2SiO_5 + Q \pm Pl$

№ п/п	№ обр.	Mg/(Mg+Fe+Mn)			$\lg \frac{X_{Mg}^{Bi}}{X_{Mg}^{Gr}}$	$\lg \frac{X_{Mg}^{Sta}}{X_{Mg}^{Gr}}$	$\lg \frac{X_{Mg}^{Bi}}{X_{Mg}^{Sta}}$	T°, C			P _g , кбар									
		Bi	Gr	Sta				BG	SG	среднее	Al ₂ SiO ₅	по рис. 5	по рис. 8	ΔP	среднее по рис. 5, 8	по рис. 10, 11	по рис. 12	ΔP	среднее по рис. 10-12	разница средних P
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
1	7A	0,667	0,169	0,294	0,597	0,240	0,357	500	490	495	Ky	4,5	4,2	+0,3	4,35	5,5	5,4	+0,1	5,45	-1,1
2	7B	0,686	0,163	0,306	0,624	0,274	0,350	470	470	470	Ky	4,1	3,9	+0,2	4,0	5,45	5,5	-0,05	5,48	-1,48
3	7C	0,645	0,157	0,275	0,612	0,244	0,368	490	490	490	—	4,3	4,2	+0,1	4,25	5,4	5,55	-0,15	5,42	-1,17
4	10	0,552	0,139	0,178	0,600	0,202*	0,492	525	575	550	Ky	4,4	4,1	+0,3	4,25	4,7	4,3	+0,4	4,5	-0,25
5	K-23	0,400	0,111	0,155	0,557	0,146	0,411	600	570	585	Sill	4,7	4,5	+0,3	4,65	4,9	5,1	-0,2	5,0	-0,35
6	B-62 ^B	0,485	0,088	0,189	0,471	0,333	0,408	465	455	460	Ky	2,6	2,7	-0,1	2,65	3,6	3,6	0	3,6	-0,95
7	Ф-10	0,761	0,306	0,370	0,398	0,083	0,315	565	580	572	Ky	6,7	7,0	-0,3	6,85	7,7	7,1	+0,6	7,4	-0,55
8	Ф-198-5	0,499	0,137	0,212	0,563	0,190	0,373	550	530	540	Sill	4,8	4,8	0	4,8	5,4	4,8	+0,6	5,1	-0,3
9	042	0,392	0,095	0,143	0,616	0,178	0,438	550	540	545	Ky	4,2	4,9	-0,7	4,55	4,5	5,0	-0,5	4,75	-0,2
10	20-в	0,523	0,132	0,216	0,606	0,215	0,391	525	520	522	Ky	4,3	4,3	0	4,3	5,0	4,6	+0,4	4,8	-0,5
11	41	0,507	0,146	0,190	0,539	0,114	0,425	570	—	570	Ky	5,0	6,0	-0,1	5,5	5,4	6,5	-1,1	5,95	-0,45
12	156-A	0,460	0,153	0,168	0,478	0,042	0,436	615	—	615	Ky	5,7	7,1	-1,4	6,4	5,6	5,6	0	5,6	+0,8
13	232-B	0,446	0,154	0,162	0,462	0,025	0,437	620	—	620	Ky	5,8	7,5	-1,7	6,65	5,9	6,0	-0,1	5,95	+0,7
14	79	0,452	0,160	0,168	0,450	0,022	0,428	620	—	620	Ky+Sill	6,0	7,5	-1,5	6,75	6,1	5,9	+0,2	6,0	+0,75
15	78	0,471	0,144	0,164	0,516	0,058	0,458	605	—	605	Ky+Sill	5,2	7,0	-1,8	6,1	5,3	5,2	+0,1	5,25	+0,85
16	Ф-104	0,452	0,091	0,164	0,695	0,256	0,439	500	—	500	And	3,1	3,1	0	3,1	3,7	3,7	0	3,7	-0,6
17	44	0,506	0,113	0,198	0,650	0,246	0,404	500	—	500	Ky	3,8	3,9	-0,1	3,85	4,6	4,6	0	4,6	-0,75
18	SP-106	0,529	0,133	0,217	0,600	0,215	0,385	520	—	520	Ky	4,4	4,2	+0,2	4,3	5,1	4,6	+0,5	4,85	-0,55
19	SP-109a	0,455	0,150	0,158	0,482	0,022	0,460	620	—	620	Ky	5,1	7,5	-2,4	6,3	5,6	5,6	0	5,6	+0,7
20	268	0,518	0,147	0,201	0,473	0,065	0,408	600	—	600	Ky	5,8	6,8	-1,0	6,3	6,0	6,0	0	6,0	+0,3

* В обр. 10 аналитические данные по ставролиту неточны: определены лишь TiO₂—0,59, FeO—9,9 и MgO—1,2%. Сопоставление с анализами других ставролитов из той же зоны показывает, что в данном образце занижено содержание магния. Этим же объясняется значительное различие в T°, C по BG- и SG-термометрам. В связи с этим мы скорректировали магnezияльность ставролита с помощью рис. 4

при T=525°C и определили $X_{Mg}^{Sta}=0,221$. Это дало $\lg \left(\frac{X_{Mg}^{Sta}}{X_{Mg}^{Gr}} \right) = 0,202$.
1—4—Онтарио, Канада (Hounslow, Moore, 1967); 5—Камчатка (Федькин, 1971₂); 6—Северо-Западный Сангилен, Тува (Федькин, 1971₂); 7—Карелия (Федькин, 1971₂); 8—р. Титовжа, Кольский п-ов

(Федькин, 1971₂); 9—Кейвы, Кольский п-ов (Лутц, 1967); 10—11—Шотландия (Chinner, 1965); 12—15—Канада (Kwak, 1970); 16—р. Большая Западная Лица, Кольский п-ов (Федькин, 1971₂); 17—Шотландия (Chinner, 1965); 18—19—Новая Шотландия, Канада (Phinney, 1963); 20—Кукас-озеро (Московченко, 1969).

Рис. 6. Приближенные изобарические зависимости $\lg \bar{K}_{Mg}^{SG}$ от температуры для равновесия $Sta + Mu + Q \rightleftharpoons Bi + Gr + Al_2SiO_5 + H_2O$ при произвольном давлении воды. Точки и гистограмма — по данным табл. 3 (обр. 1—10). Сплошные линии — стабильные ассоциации пунктирные — метастабильные

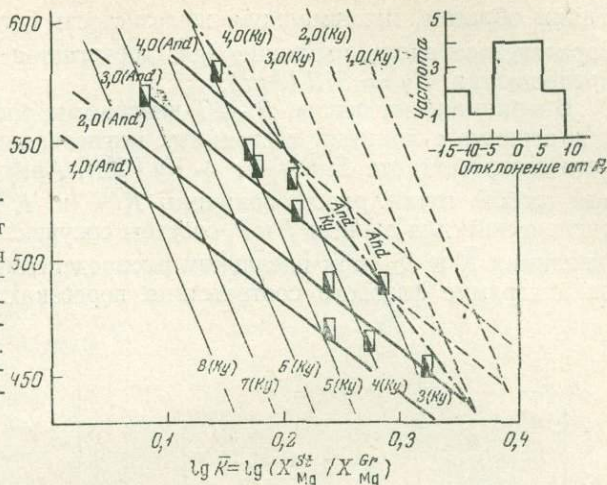


Рис. 7. Приближенные изотермические зависимости $\lg \bar{K}_{Mg}^{SG}$ от давления для парагенезиса $Sta + Gr + Bi + Mu + Al_2SiO_5 + Q$ при произвольном парциальном давлении воды

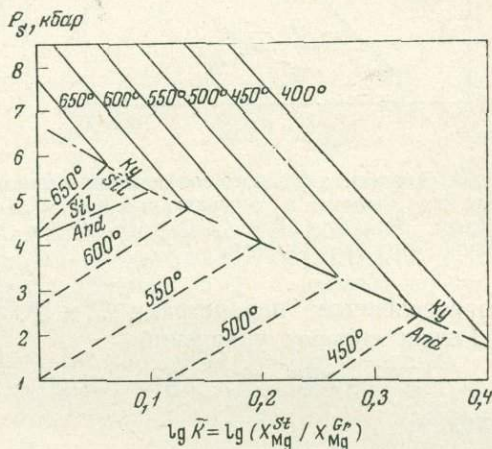
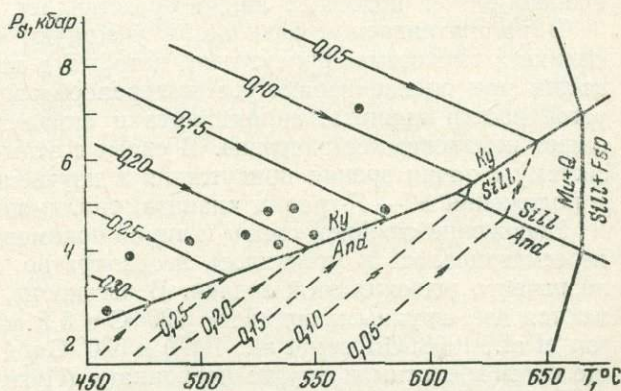


Рис. 8. Приближенная зависимость константы разделения магния в паре $Sta + Gr$ из парагенезиса $Sta + Mu + Bi + Gr + Al_2SiO_5 + Q$ от температуры и давления на твердые фазы (по данным табл. 3). Стрелки — направление роста железистости сосуществующих минералов. Цифры на линиях: $\lg \bar{K}_{Mg}^{SG} = \lg (X_{Mg}^{Sta} / X_{Mg}^{Gr})$



ношения $X_{Mg}^{Sta} / X_{Mg}^{Gr}$. На рис. 2 видно, что изолинии \bar{K} секут изотермы, и при одинаковом значении коэффициента разделения более магнезиальные ставролит и гранат должны образовываться при более низких температурах (см. рис. 2 и 8). С другой стороны, при постоянной температуре увеличение значений \bar{K} означает снижение магнезиальности равновесных фаз.

Таким образом, максимальная железистость силикатов в рассматриваемом парагенезисе вдоль изолинии $\lg \bar{K}$ достигается на границе полиморфного превращения $Ky \rightleftharpoons Sill (And)$.

В принципе на основе $P - T$ -диаграммы рис. 8 может быть построена и диаграмма с линиями постоянных магнезиальностей ставролита или граната в парагенезисе $Sta + Gr + Ky (Sill, And) + Q$. Действительно, зная для любой точки рис. 8 величины \bar{K}^{SG} и K_D^{SG} , нетрудно определить и равновесные для данных T и P_s составы сосуществующих Fe—Mg-силикатов (изолинии \bar{K} и K_D при идеальном распределении изоморфных компонентов на диаграмме фазового соответствия пересекаются только в одной точке

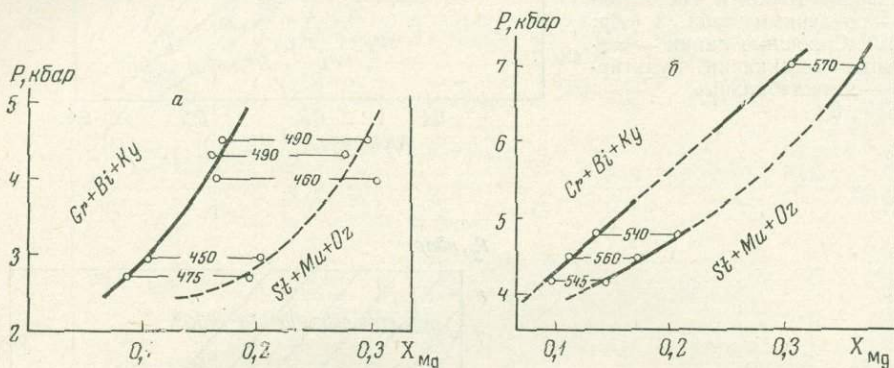


Рис. 9. Диаграмма фазового соответствия магнезиальностей ставролита и граната в зависимости от давления в температурных интервалах 450—490 (а) и 540—570° С (б) для парагенезиса $Sta + Gr + Al_2SiO_5 + Bi + Mu + Q$ (по данным табл. 3). P_{H_2O} — произвольное, заданное при метаморфизме

с определенными параметрами T и P , (см. рис. 2).

Решая систему уравнений

$$\bar{K}^{SG} = X_{Mg}^{Sta} / X_{Mg}^{Gr}, \quad K_D^{SG} = (X_{Mg}/1 - X_{Mg})^{Gr} : (X_{Mg}/1 - X_{Mg})^{Sta}, \quad (8)$$

находим:

$$X_{Mg}^{Sta} = (K_D^{SG} \cdot \bar{K}^{SG} - 1) : (K_D^{SG} - 1), \quad X_{Mg}^{Gr} = (K_D^{SG} \cdot \bar{K}^{SG} - 1) : \bar{K}^{SG} (K_D^{SG} - 1). \quad (9)$$

Однако расчет подобных линий представляет самостоятельную задачу.

В рассматриваемом равновесии участвуют полиморфные модификации силиката глинозема, присутствие которых в конкретных образцах учитывается при оценке параметров минералообразования. Поэтому данные об устойчивости кианита, силлиманита и андалузита в $P - T$ -координатах имеют немаловажное значение. В связи с этим следует проанализировать систему с точки зрения присутствия в изучаемых образцах фазы Al_2SiO_5 и положения $P - T$ -границ кианита, силлиманита и андалузита.

Положение «тройной точки» и линий полиморфных превращений Al_2SiO_5 пересматривалось и уточнялось неоднократно, однако до сих пор нет однозначного решения этой задачи. В частности, для «тройной точки» намечаются две «группы координат»: 620° С и 5,5 кбар (Перчук, 1967; Richardson et al., 1968; Gilbert et al., 1968) и 520° С и 4 кбар (Newton, 1966). Вместе с тем известны и другие координаты (Пугин, Хитаров, 1970; Карпов, 1967; Holdaway, 1971; Anderson, Kleppa, 1969; Althaus, 1969 и др.). Не останавливаясь на причинах столь существенных расхождений, рассмотрим влияние выбора той или иной диаграммы $P - T$ для Al_2SiO_5 на рассматриваемое полиминеральное равновесие. Это важно, так как расчет коэффициентов разделения в зависимости от T и P во многом базируется на опорных образцах, где сосуществуют две и даже три полиморфные разновидности Al_2SiO_5 .

Все предыдущие расчеты, в том числе и *BG*-барометр (см. рис. 5) были выполнены, исходя из положения тройной точки Al_2SiO_5 на *P* — *T*-диаграмме в соответствии с данными Л. Л. Перчука (1967, 1973): $P = 5,3$ кбар, $T = 620^\circ$ С. Используя экспериментальные данные Ньютона (Newton, 1966) и сведения о присутствии в конкретных образцах парагенезиса (7) той или иной полиморфной разновидности силиката глинозема, повторим вывод диаграмм зависимости константы разделения магния в ставролит-гранатовой паре от температуры и давления. Для этого заново был выведен биотит-гранатовый барометр (см. рис. 5). Диаграмма на рис. 10 построена по данным табл. 3 (все образцы) для парагенезиса $Sta + Gr + Bi + Mu + Q + Al_2SiO_5$, и полученная зависимость $lg \bar{K}_{Mg}^{BG} = f(T, P)$ применима непосредственно к равновесию (7). Положение линий полиморфных превращений $Ky \rightleftharpoons Sill$ и $Ky \rightleftharpoons And$ определялось наличием в образцах той или иной модификации Al_2SiO_5 , а градуировка их по давлению осуществлялась в соответствии с положением границ андалузита, силлиманита и кианита, принятых по данным Ньютона. Наклон изобар в соответствующих полях Al_2SiO_5 намечен приблизительно (Федькин, 1970, 1971₂). На рис. 11 зависимость $lg \bar{K}_{Mg}^{BG}$ от *T* и *P* показана в проекции на плоскость *P* — *T*, а на рис. 12 приведена подобная диаграмма для ставролит-гранатовой пары из этого же парагенезиса. Как видно из гистограммы на рис. 12, сходимость величин P_s вполне удовлетворительная, и разница в значениях равновесного давления, полученных по *BG*- и *SG*-барометрам (см. рис. 11, 12), не превышает $\pm 10\%$ от заданных величин P_s .

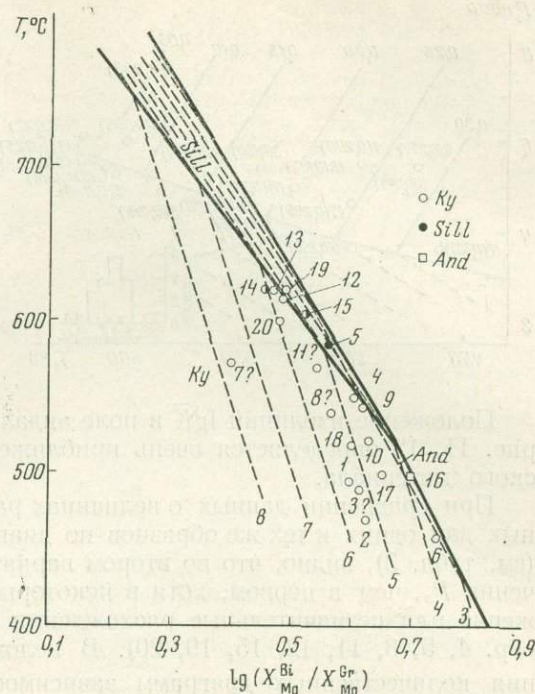
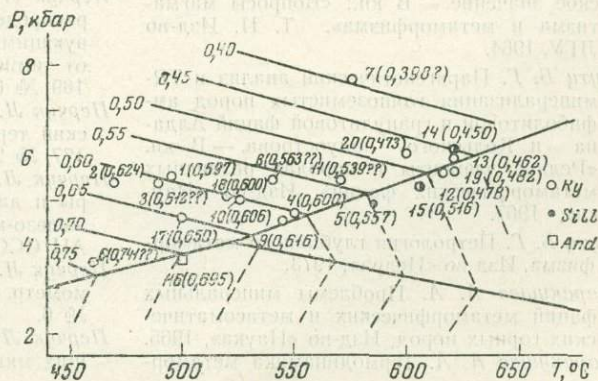


Рис. 10. Приближенная изобарическая зависимость $lg \bar{K}_{Mg}^{BG}$ в парагенезисе $Sta + Gr + Al_2SiO_5 + Bi + Mu + Q$ от температуры с учетом положения тройной точки полиморфных модификаций Al_2SiO_5 по Ньютону (Newton, 1966). Составлено по данным табл. 3

Положение линий полиморфных превращений $Ky \rightleftharpoons Sill$ и $Ky \rightleftharpoons And$ определялось наличием в образцах той или иной модификации Al_2SiO_5 , а градуировка их по давлению осуществлялась в соответствии с положением границ андалузита, силлиманита и кианита, принятых по данным Ньютона. Наклон изобар в соответствующих полях Al_2SiO_5 намечен приблизительно (Федькин, 1970, 1971₂). На рис. 11 зависимость $lg \bar{K}_{Mg}^{BG}$ от *T* и *P* показана в проекции на плоскость *P* — *T*, а на рис. 12 приведена подобная диаграмма для ставролит-гранатовой пары из этого же парагенезиса. Как видно из гистограммы на рис. 12, сходимость величин P_s вполне удовлетворительная, и разница в значениях равновесного давления, полученных по *BG*- и *SG*-барометрам (см. рис. 11, 12), не превышает $\pm 10\%$ от заданных величин P_s .

Рис. 11. Зависимость логарифма коэффициента разделения магния в биотит-гранатовой паре парагенезиса $Sta + Gr + Bi + Mu + Al_2SiO_5 + Q$ от температуры и давления (по данным табл. 3). Цифры на линиях и в скобках: $lg \bar{K}_{Mg}^{BG} = lg (X_{Mg}^{Bi} / X_{Mg}^{Gr})$



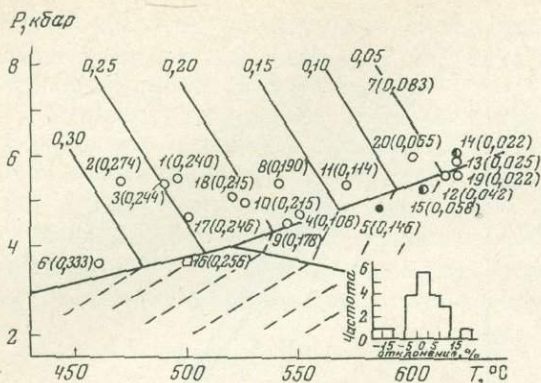


Рис. 12. Зависимость логарифма коэффициента разделения магния в ставролит-гранатовой паре парагенезиса $Sta + Gr + Bi + Mu + Al_2SiO_5 + Q$ от температуры и давления при произвольном давлении воды (по данным табл. 3). Цифры соответствуют: $\lg \bar{K}_{Mg}^{SG} = \lg (X_{Mg}^{Sta} / X_{Mg}^{Gr})$. Условные обозначения те же, что на рис. 11

Положение изолиний $\lg \bar{K}$ в поле андалузита и силлиманита на графиках рис. 11, 12 определяется очень приблизительно из-за недостатка аналитического материала.

При сравнении данных о величинах равновесного давления, рассчитанных для одних и тех же образцов по диаграммам рис. 5—8 и рис. 10—12 (см. табл. 3), видно, что во втором варианте получены более высокие значения P_s , чем в первом, хотя в некоторых случаях наблюдается их сближение или незначительные расхождения обратного порядка (см. табл. 3, обр. 4, 5, 8, 11, 12, 15, 19, 20). В целом предложенный метод построения количественных диаграмм зависимости \bar{K} от T и P_s дает хорошую ($\pm 10\%$) сходимость в значениях равновесного давления, полученных по разным минеральным парам, независимо от принятой схемы устойчивости полиморфных разновидностей силиката глинозема. Последний фактор, по видимому, может повлиять в какой-то степени на абсолютные величины P_s , но относительная оценка давления для разных метаморфических комплексов сохраняется. Таким образом, рассмотренный метод позволяет количественно сравнивать термодинамические параметры формирования отдельных комплексов.

Литература

- Карпов И. К. Термодинамический расчет P — T -диаграммы полиморфных модификаций Al_2SiO_5 и муллита. — Докл. АН СССР, 1967, 174, № 2.
- Коржинский Д. С. Физико-химические основы анализа парагенезисов минералов. Изд-во АН СССР, 1957.
- Кориковский С. П. Метаморфизм, гранитизация и постмагматические процессы в докембрии Удокано-Становой зоны. Изд-во «Наука», 1967.
- Лебедев В. И. Гранаты и биотиты пород Ладужской формации и их петрологическое значение. — В кн.: «Вопросы магматизма и метаморфизма». Т. II. Изд-во ЛГУ, 1964.
- Лутц Б. Г. Парагенетический анализ и TR-минерализация глиноземистых пород амфиболитовой и гранулитовой фаций Алдана и Кольского полуострова. — В кн.: «Редкие элементы в породах различных метаморфических фаций». Изд-во «Наука», 1967.
- Лутц Б. Г. Петрология глубинного метаморфизма. Изд-во «Недра», 1973.
- Маракушев А. А. Проблемы минеральных фаций метаморфических и метасоматических горных пород. Изд-во «Наука», 1965.
- Маракушев А. А. Термодинамика метаморфической гидратации минералов. Изд-во «Наука», 1968.
- Маракушев А. А. Метаморфическая петрология. Изд-во МГУ, 1973.
- Московченко Н. И. Эволюция процессов метаморфизма Северо-Карельского складчатого пояса. Автореф. канд. дисс. М., ИГЕМ АН СССР, 1969.
- Перчук Л. Л. Парагенезис нефелина со щелочным полевым шпатом как показатель термодинамических условий минерального равновесия. — Докл. АН СССР, 1965, 161, № 4.
- Перчук Л. Л. Зависимость коэффициента распределения кальция между сосуществующими амфиболами и плагиоклазами от температуры. — Докл. АН СССР, 1966, 169, № 6.
- Перчук Л. Л. Биотит-гранатовый геологический термометр. — Докл. АН СССР, 1967, 177, № 2.
- Перчук Л. Л. Принцип влияния температуры и давления на равновесия природных железо-магнезиальных минералов. — Изв. АН СССР, серия геол., 1968, № 12.
- Перчук Л. Л. Ставролит-гранатовый геотермометр. — Докл. АН СССР, 1969, 186, № 6.
- Перчук Л. Л. Равновесия породообразующих минералов. Изд-во «Наука», 1970.

- Перчук Л. Л. Минеральные равновесия и проблемы термо- и барометрии. — Записки Всес. мин. об-ва, 1971, 100, вып. 1.
- Перчук Л. Л. Кристаллохимические проблемы в теории фазового соответствия. — Геохимия, 1971, № 1.
- Перчук Л. Л. Термодинамический режим глубинного петрогенеза. Изд-во «Наука», 1973.
- Пугин В. А., Хитаров Н. И. О равновесиях в системе $Al_2O_3-SiO_2$. — Геохимия, 1970, № 7.
- Федькин В. В. Анализ парагенезисов ставролита. — В кн. «Очерки физико-химической петрологии». Вып. II. Изд-во «Наука», 1970.
- Федькин В. В. Устойчивость минералов в системе $FeO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O-O_2$. — Изв. АН СССР, серия геол., 1971, № 6.
- Федькин В. В. Ставролит. Состав, свойства, парагенезисы и условия образования. Автореф. канд. дисс. МГУ, 1971₂.
- Althaus E. Das System $Al_2O_3-SiO_2-H_2O$. Experimentelle Untersuchungen und Folgerungen für die Petrogenese der metamorphen Gesteine. Teil II. Die Stabilität sbeziehungen zwischen den Aluminium-silikaten mit der Zusammensetzung Al_2SiO_5 . — Neues (Jahrb.) Miner. Abh., 1969, III, № 2. †
- Anderson P. A. M., Kleppa O. J. The thermochemistry of the kyanitesillimanite equilibrium. — Amer. J. Sci., 1969, 267, № 3.
- Card K. D. Metamorphism in the Agnew Lake area, Sudbury district, Ontario, Canada. — Bull. Geol. Soc. Amer., 1964, 75, № 10.
- Chinner G. A. The kyanite isograd in Glen Clova, Angus, Scotland. — Miner. Mag., 1965, 34 (Tilley vol.), № 268.
- Gilbert M. C., Bell P. M., Richardson S. W. The andalusite-sillimanite transition and the aluminium silicate triple point. — Ann. Rep. Direct. Geoph. Labor. Carneg. Inst., Year Book 67, 1968.
- Green T. C. High-level metamorphism of pelitic rock in Northern New Hampshire. — Amer. Miner., 1963, 49, № 9/10.
- Hietanen A. Distribution of Fe and Mg between garnet, staurolite and biotite in aluminium-rich schist invariant metamorphic zones north of Idaho batholith. — Amer. J. Sci., 1969, 267, 422—456.
- Holdaway M. J. Stability of andalusite and aluminium silicate phase diagram. — Amer. J. Sci., 1971, 271, № 2.
- Hounslow A. W., Moore J. M., jr. Chemical petrology of Grenville aschists near Ferndale, Ontario. — J. Petrol., 1967, 8, № 1.
- Kwak T. A. P. An attempt to correlate non-predicted variations of distribution coefficients with mineralgrain internal inhomogeneity, using a field example studied near Sudbury, Ontario. — Contr. Miner. Petrol., 1970, 26, 199—224.
- Newton R. C. Kyanite-andalusite equilibrium from 700 — to 800° C. — Science, 1966, 153, 170—173.
- Phinney W. C. Phase equilibria in the metamorphic rocks of St. Paul island and Cape North, Nova Scotia. — J. Petrol., 1963, 4, № 1.
- Richardson S. W., Bell P. M., Gilbert M. C. Kyanite-sillimanite equilibrium between 700° and 1500°. — Amer. J. Sci., 1968, 266, № 7.

**СУЛЬФИДЫ СИСТЕМЫ $Zn-Fe-S$ В РАВНОВЕСИИ
С ВОДНЫМ РАСТВОРОМ NH_4Cl ПРИ $400^\circ C$ И 1000 кг/см^2**

Наиболее полно твердофазовые отношения в системе $Zn-Fe-S$ изучены П. Б. Бартоном и П. Тулмином (1968) в «сухих» условиях, при небольших давлениях по обычной методике в вакуумированных кварцевых ампулах, при контролируемом давлении паров серы. Их данные, охватывающие интервал температур $580-850^\circ C$, весьма полны и надежны. Однако при более низкой температуре скорость реакции резко замедляется, что делает эксперимент в сухой системе практически невыполнимым. По словам тех же авторов, при $850^\circ C$ за два или три дня равновесие достигалось в такой же степени, в какой при $580^\circ C$ оно достигалось за год или два. Это обстоятельство заставляло искать другие пути для исследования области температур ниже $600^\circ C$. Система $Zn-Fe-S$ является одной из самых важных с точки зрения геологии сульфидных гидротермальных месторождений, а гидротермальное минералообразование происходит именно при температуре ниже $550-600^\circ C$. В последние годы сделано несколько таких попыток, однако результаты настолько сильно расходятся между собой, что требуют пересмотра. Так, например, сфалерит, находящийся в равновесии с пирротинитом и пиритом при $450^\circ C$, содержит в соответствии с экстраполяцией П. Б. Бартона и П. Тулмина (1968) примерно 18 мол. % FeS , по

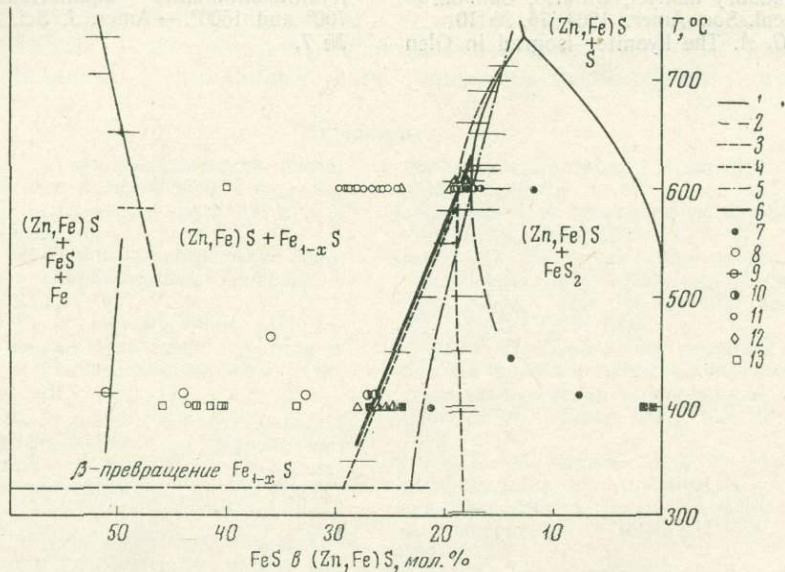


Рис. 1. Состав сфалерита в равновесии с другими фазами системы $Zn-Fe-S$, $P=1000 \text{ кг/см}^2$

- 1 — по П. Б. Бартону и П. Тулмину (1968);
- 2 — экстраполяция по данным тех же авторов;
- 3 — по Бурману (Boogman, 1967);
- 4 — по Л. В. Чернышеву и др. (1968);
- 5 — по Эйнаути (Einaudi, 1968);
- 6 — наши данные;
- 7-10 — наши опыты в условиях транспортной реакции; (черные значки — сфа-

- лелит в ассоциации с пиритом, белые — с пирротинитом, черно-белые с пиритом и пирротинитом)
- 11-13 — опыты в изотермических условиях, где в качестве исходных материалов применялись: 11 — $ZnS+FeS$, 12 — $ZnS+FeS_2+Fe$, 13 — $Zn+Fe+S$

результатам исследований Бурмана (Boogman, 1967), выполненных в расплавах $KCl - LiCl$, — 20,8 мол. % FeS . Л. В. Чернышевым, В. Н. Анфиловым и др. (1968) для той же температуры приводится цифра 24 мол. % FeS в сфалеритах, полученных методом транспортной реакции в водных растворах хлорида аммония, а А. А. Годовиковым и А. Б. Птицыным (1966) для ассоциации сфалерит — пирит при том же методе исследований — 32 мол. % FeS (рис. 1). Все величины даются для 1000 кг/см^2 . Разброс значений очень велик, и совершенно очевидно, что результаты разных исследователей противоречивы, в то время как для 600°C данные, если исключить стоящие особняком результаты А. А. Годовикова и А. Б. Птицына (1966), совпадают вполне удовлетворительно. Видимо, решение вопроса определяется степенью акселерации реакции или выбором схемы реакции, наиболее удобной с этой точки зрения. Максимальной должна быть скорость транспортной реакции. Этот метод удобен еще и тем, что дает возможность получить достаточно крупнокристаллические образцы и в значительных количествах, а также тем, что позволяет вести реакции в условиях, близких к природным, моделирующим процесс гидротермального минералообразования. С этой точки зрения малоинтересен метод, примененный Бурманом (Boogman, 1967). Однако при использовании метода транспортной реакции трудно доказать факт достижения равновесия, вследствие чего возможны грубые ошибки. Наглядной иллюстрацией этого служит разница результатов опытов Л. В. Чернышева и др. (1968), А. А. Годовикова и А. Б. Птицына (1966), Скотта и Барнса (Scott, Barnes, 1971), в последнем исследовании установлено существование в продуктах опытов одновременно двух сфалеритовых фаз с различным содержанием железа, что, естественно, ставит под сомнение равновесное состояние системы. Гетерогенность сфалерита, полученного Л. В. Чернышевым и др. (1968), отмечается также в работе Бурмана и др. (Boogman et al., 1971).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Опыты проводили двумя различными методами: методом транспортной реакции (табл. 1) в 1 М раствора NH_4Cl (Сорокин и др., 1968) и в изотермических условиях (табл. 2). В первом случае эксперимент выполняли в автоклавах объемом 70 см^3 с плавающим титановым вкладышем при перепаде температур $5-70^\circ \text{C}$, температуре кристаллизации $410-462^\circ \text{C}$ и температуре растворения $450-500^\circ \text{C}$. Давление определяли по коэффициенту заполнения в соответствии с PVT H_2O и PVT 1 М раствора NH_4Cl . Исходные материалы: $ZnS \cdot nH_2O$ (для люминофоров), в отдельных случаях природный клейофан, а также FeS синтетический и реактив FeS (для лабораторных целей). Нагрев проводили в электрических печах сопротивления. Температуру в автоклавах измеряли и регулировали с точностью не менее $\pm 5^\circ \text{C}$. Длительность опытов 4—7 суток. По окончании опыта проводили закалку в воде. В качестве транспортной среды применяли 1 М раствор хлорида аммония. Раствор освобождали от кислорода кипячением и последующей продувкой чистым азотом. Все операции по зарядке автоклавов также вели в атмосфере азота.

Эксперимент в изотермических условиях проводили в герметически заваренных золотых ампулах объемом $0,76 \text{ см}^3$, помещенных в автоклав объемом $5-6 \text{ см}^3$ или в реактор экзоклава конструкции Ф. В. Сыромятникова (табл. 2). Во втором случае давление измеряли манометром Бурдона, в первом определяли по коэффициенту заполнения автоклава. Градиент температур вдоль ампулы не превышал $2-3^\circ \text{C}$. Нагрев проводили в печах сопротивления, температуру в которых поддерживали с точностью $\pm 5^\circ \text{C}$. Длительность опытов 72—1080 час. По окончании опыта проводили закалку в воде. Исходные материалы: ZnS аморфный, полученный осаждением сероводородом из раствора хлористого цинка (последний приготовляли

растворением цинка высокой чистоты в соляной кислоте); Fe карбонильное, особо чистое; сера марки ос. ч; FeS, полученный реакцией между элементами в вакуумированных кварцевых ампулах по обычной методике (Kullerud, 1953), и FeS₂, приготовленный методом транспортной реакции в растворах NH₄Cl из элементов с той же характеристикой. В качестве реакционной среды был выбран 1 M водный раствор хлористого аммония как один из наиболее сильных растворителей (Laudise et al., 1965; Сорокин и др., 1968). Все операции по подготовке опытов и зарядке ампул вели в атмосфере чистого аргона.

МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Содержание железа в сфалерите, полученном методом температурного перепада, определяли химико-аналитически, весовым методом в тщательно отобранном материале (аналитик Н. Р. Гаспарьянц; Сорокин и др., 1968). Кроме того, три образца (К-2, К-15 и К-35) исследовали с помощью рентгеновского микроанализатора «Самеса». Изучение показало гомогенность сфалерита и однородность его состава. Колебания содержания железа в отдельных частях кристаллов не превышают 1—1,4 вес. %. Общее же содержание железа на 1—2 вес. % ниже по сравнению с данными химических анализов. В табл. 1 приведены усредненные данные по обоим видам анализов.

Для сфалеритов, полученных в изотермических условиях, состав определяли по изменению параметра a_0 ячейки в соответствии с установленной ранее зависимостью (Сорокин и др., 1968): $a_0 = 5,4090 \pm 0,000394 \times xA$, где x — содержание FeS в сфалерите, в мол. %. Параметр элементарной ячейки каждого образца сфалерита рассчитывали из измерений углового положения центра тяжести пика (531) с корректировкой по угловому положению центра тяжести пика (531) CaF₂ в качестве внутреннего стандарта. Параметр ячейки флюорита рассчитывали из измерений углового положения центра тяжести пика (531) с корректировкой по угловому положению пика (531) кремния в качестве внутреннего стандарта. За a_0 кремния принята величина $5,43053 \pm 5 \cdot 10^{-5} \text{ \AA}$ (Зевин, Хейкер, 1965). Все измерения выполнены на аппарате ДРОН-1 (СоК-излучение, Fe-фильтр) с записью пиков на диаграммную ленту со скоростью движения счетчика $1/4 \text{ град/мин}$. Максимальная случайная ошибка измерений параметра не превышает $0,00025 \text{ \AA}$. Учитывая ошибки химических анализов при опре-

Т а б л и ц а 1

Характеристика опытов, проводившихся методом транспортной реакции при $P=1000 \text{ кг/см}^2$

№ опыта	Температура раcтворения, °С	Температура кристаллизации, °С	P , кг/см ²	Состав сфалерита, мол. % FeS	Состав пирротина, атомн. %	Длительность опыта, сутки	Фазовый состав кристаллизующегося материала
К-2	450	410	600	51,4	50,0	5	Сфалерит, пирротин (магнетит)
К-4	450	410	600	44,2	48,6	5	Сфалерит, пирротин
К-15	450	410	700	7,8		5	Сфалерит, пирит
К-30	500	462	700	35,8	47,82	7	Сфалерит, пирротин
К-35	485	410	700	32,8	47,36	7	» »
К-8	450	445	700	14,0		4	Сфалерит, пирит
К-37	480	410	700	26,6	46,92	7	Сфалерит, пирротин, пирит
К-38	480	410	700	27,0	46,92	7	» »

Таблица 2

Характеристика опытов, проводившихся в изотермических условиях, $T=400^{\circ}\text{C}$,
 $P=1000\text{ кг/см}^2$

№ опыта	Время опыта, час	Исходный состав шихты	Состав сфалерита, мол. % FeS	Состав пирротина, мол. % Fe	Фазовый состав конечных продуктов реакции
B-1	1080	ZnS, Fe, S	32,8	48,28	Сфалерит, пирротин,
B-2	1080	ZnS, Fe, S	41,6	49,22	» »
B-3	1080	ZnS, Fe, S	27,0	47,05	» »
B-4	1080	ZnS, Fe, S	24,2		Сфалерит, пирит, (магнетит)
B-17	476	ZnS, FeS ₂ , Fe	26,0	47,2	Сфалерит, пирит, пирротин
B-18	480	ZnS, FeS ₂ , Fe	24,2	47,1	Сфалерит, пирротин, пирит
B-19	480	ZnS, FeS ₂ , Fe	25,5	47,1	» » »
B-20	240	ZnS, Fe, S	40,5	49,18	Сфалерит, пирротин
B-21	72	ZnS, Fe, S	40,7	48,80	Сфалерит, пирротин, (магнетит)
B-22	350	ZnS, Fe, S	42,0	49,85	Сфалерит, пирротин
B-24	478	ZnS, Fe, S	1,7		Сфалерит, пирит
B-25	478	ZnS, Fe, S	1,2		» »
B-26	820	ZnS, FeS	21,2		» »
B-31	839	ZnS, FeS ₂ , Fe	28,0	47,1	Сфалерит, пирротин, пирит
B-32	839	ZnS, Fe, S	46,0	49,8	Сфалерит, пирротин, (магнетит)
B-33	426	ZnS, Fe, S	42,6	49,5	» » »

делении зависимости состав — a_0 и другие факторы, общая ошибка измерения состава (Zn, Fe)S оценивается нами $\pm 1,5$ мол. % FeS. Состав пирротина определяли по методу Арнольда (Arnold, 1962). Рефлекс (102) пирротина сравнивали с рефлексом (220) CaF₂, применявшегося в качестве внутреннего стандарта. Чистоту исходных материалов специально мы не исследовали. Конечные же продукты опытов подвергали количественному спектральному анализу. Содержание примесей, в том числе тяжелых металлов Co, Ni, Cd, Mn, Cu, Pb, во всех фазах для каждого не превышает 0,03 %.

ВРЕМЯ УСТАНОВЛЕНИЯ РАВНОВЕСИЯ

Ранее нами исследовались изменения состава сфалеритов и пирротинов как функция времени при 600°C в таких же условиях (Сорокин, Безмен, 1973). Кривые изменения составов фаз (рис. 2) в том случае, когда в качестве исходных материалов использованы кристаллические ZnS и FeS, весьма характерны. Состав пирротина меняется со временем в одном направлении, плавно приближаясь к некоторому равновесному минимуму содержания железа. Сфалерит же весьма быстро насыщается железом, и кривая изменения его состава проходит через максимум в области 100—150 час, а затем так же достаточно быстро уменьшается, стабилизируясь примерно в одно время со стабилизацией состава пирротина. Подобная картина, вероятно, объясняется большей, по сравнению с пирротинном, скоростью изменения состава сфалерита, в результате чего состав сфалерита приходит в соответствие с промежуточными неравновесными составами пирротина. По-видимому, именно скорость изменения состава пирротина определяет время установления равновесия в системе. Так как это время довольно значительно, даже и при 600°C , и составляет для растворов NH₄Cl 300—350 час, то в опытах при 400°C мы отказались от FeS как исходного материала. Чтобы свести к минимуму диапазон изменения состава пирротина, при 400°C в состав шихты включали помимо аморфного ZnS элементарные железо и серу или пирит и железо. Кривые изменения составов пирротина и сфалерита во времени в двухфазовой области системы представлены на рис. 3, А. Опыты, на основании которых построена диаграмма, не

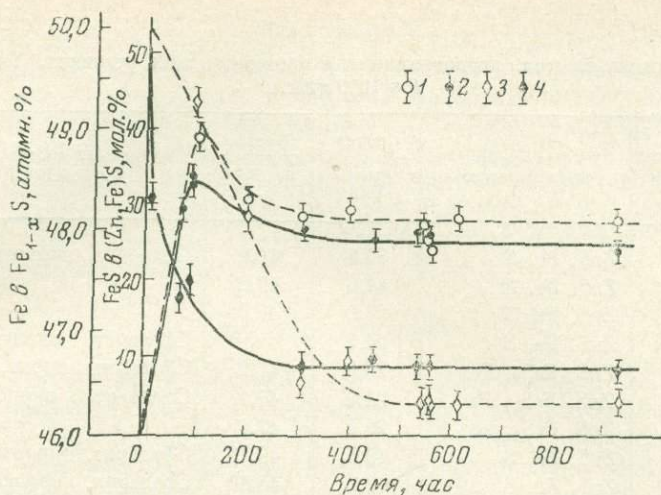


Рис. 2. Изменение состава фаз со временем (при 600° С)

Состав сфалерита: 1 — в растворах NaCl, 2 — в растворах NH₄Cl; состав пирротина: 3 — в растворах NaCl, 4 — в растворах NH₄Cl

сколько отличались по исходному составу шихты, что является причиной общего изгиба кривой, однако линии изменения составов сфалерита и пирротина во всех случаях после 300 час параллельны. Как установлено ранее, закон распределения Fe по фазам в двухфазной области пирротин + сфалерит выражается прямой зависимостью и на диаграмме Fe (в сфалерите) — Fe (в пирротине) представлен практически прямой линией. Следовательно, чтобы скорректировать разницу в исходном составе шихты, можно воспользоваться этой зависимостью для оценки равновесия, взяв отношения содержаний железа в пирротине и сфалерите. На рис. 3, Б приведен подобный график в сравнении с данными для 600° С (Сорокин и др., 1968), из чего следует, что в пределах ошибок измерений распределение железа между пирротинном и сфалеритом не меняется со временем. На рис. 3, В даны графики изменения составов сфалерита и пирротина со временем для трехфазовой ассоциации сфалерит + пирротин + пирит для опытов с исходными смесями ZnS + Fe + S и ZnS + FeS₂ + Fe. В пределах ошибок измерений составы фаз остаются неизменными при выдержке 400—1080 час.

Равновесие определяли только со стороны насыщения сфалерита железом. Расположение сфалерита более железистого на менее железистый и сульфиды железа не проводили вследствие описанных выше особенностей поведения сфалерита, в результате которых эта схема практически и осуществлялась в каждом опыте.

ФАЗОВЫЕ ОТНОШЕНИЯ В СИСТЕМЕ Zn—Fe—S ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 600 И 400° С

Фазовые отношения в системе рассматриваются в интервале температур 325—600° С, т. е. выше температуры β-превращения пирротина. Описания твердых фаз: сфалерита, гексагонального пирротина, троилита, пирита и магнетита даны нами ранее (Сорокин и др., 1968) и здесь не приводятся.

Прежде чем перейти к изложению результатов эксперимента, необходимо сделать несколько замечаний относительно правомерности применения наших данных к системе ZnS — Fe — FeS — FeS₂, поскольку в действительности исследовалась система ZnS — Fe — FeS — FeS₂ — NH₄Cl — H₂O. Ни вода, ни другие компоненты раствора в условиях опытов не об-

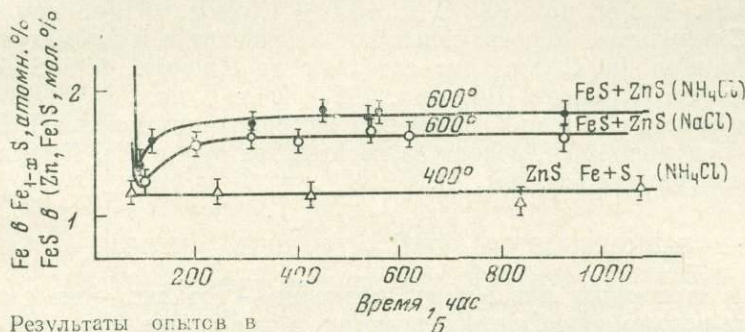
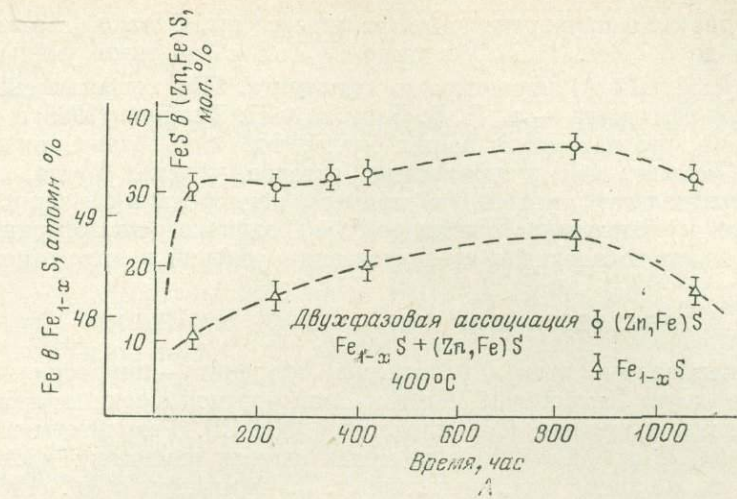
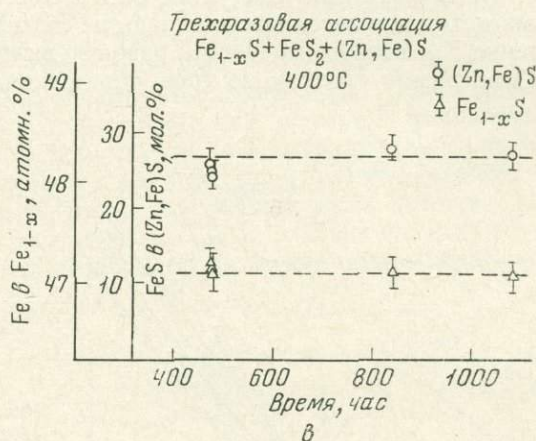


Рис. 3. Результаты опытов в системе пирит + пирротин + +сфалерит

- А — изменение состава фаз со временем при 400° С в зависимости от длительности опытов в двухфазовой области пирротин + сфалерит;
 Б — изменение распределения железа между пирротинном и сфалеритом в зависимости от длительности опытов при 400 и 600° С в двухфазовой области пирротин + сфалерит;
 В — изменение составов сфалерита и пирротина в зависимости от времени опытов в трехфазной ассоциации сфалерит + +пирротин + пирит при 400° С



разуют самостоятельных твердых фаз и не входят в состав твердых фаз железа и цинка и, следовательно, не оказывают принципиального влияния на их равновесные отношения. Из твердых фаз, принадлежащих к другим системам, помимо ZnS — Fe — FeS — FeS₂, присутствует только магнетит. Для данной системы какие-либо заметные содержания цинка в магнетите, как и в железе, пирротине, троилите и пирите, не установлены. Магнетит может присутствовать в ассоциации со всеми твердыми фазами системы и представляет собой, с этой точки зрения, избыточную фазу за счет избыточного компонента — воды. Какие-либо заметные содержания ки-

слорода в пирите и пирротине также не определены. Однако известен факт вхождения до 0,7 вес. % ZnO в решетку ZnS с заметным уменьшением при этом (на 0,0023 Å) параметра a_0 сфалерита. При сопоставлении графиков состав сфалерита — a_0 П. Б. Бартона и П. Тулмина (1968) и нашего можно видеть, что параметры наших сфалеритов при одном их составе несколько меньше, чем у указанных авторов, что как будто не позволяет предполагать некоторую примесь кислорода в сфалерите. Поэтому при подготовке растворов и зарядке атмосферный кислород нами исключался для стандартизации условий в этом отношении.

РАВНОВЕСИЕ СФАЛЕРИТ — ПИРРОТИН — ПИРИТ

Как указывалось выше, равновесие сфалерит — пирротин — пирит определяли двумя способами: методом транспортной реакции и методом изотермической выдержки (оба в растворе NH_4Cl). Результаты двух методов для 400°C и 1000 кг/см^2 в пределах ошибок измерения идентичны, совпадая в то же время с результатами Л. В. Чернышева и др. (1968). Состав сфалерита в ассоциации с пирротинном изменяется при 1000 кг/см^2 от $27 \pm 1,5$ мол. % FeS при 400°C до $18,5 \pm 1,5$ мол. % FeS при 600°C . При 600°C результаты хорошо совпадают с данными всех предыдущих исследований; при 400°C сфалерит содержит на 8,5 мол. % FeS больше, чем приводится Бурманом (Boogman, 1967), и на 5 мол. % FeS больше, чем дается Эйнауди (Einaudi, 1968) при экстраполяции данных П. Б. Бартона и П. Тулмина (1968), исходя из постоянства a_{FeS} в $(\text{Zn, Fe})\text{S}$ при изменении температуры (см. рис. 1).

РАВНОВЕСИЕ СФАЛЕРИТ — ТРОИЛИТ — ЖЕЛЕЗО

Оценить положение равновесия сфалерит — троилит — железо удалось только методом транспортной реакции, в том случае, когда титановый плавающий вкладыш был заменен железным из АРМКО — опыт К-2 (см. табл. 1). В конечных продуктах опыта вместе с сульфидами присутствовал магнетит, а в автоклаве и вкладыше создалось значительное избыточное давление H_2 , которое привело к разрыву вкладыша при вскрытии автоклава. Сфалерит (в среднем по трем определениям: одному химическому ана-

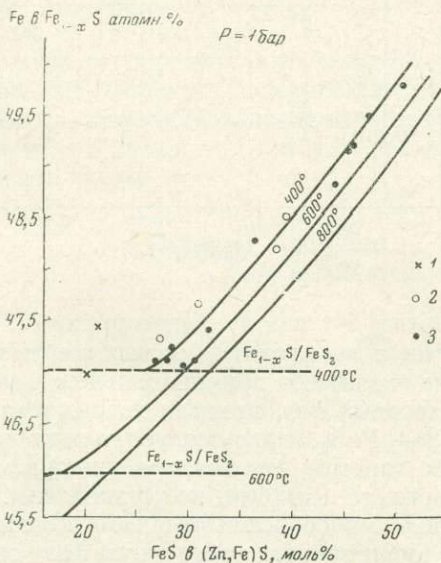


Рис. 4. Распределение железа между пирротинном и сфалеритом при температурах 600 и 800°C по результатам определений П. Б. Бартона и П. Тулмина (1968) и нашим данным и при 400°C по результатам определений:
1 — Бурмана (Boogman, 1967);
2 — Скотта и Барнса (Scott, Barnes, 1971);
3 — нашим данным

лизу и двум определениям на рентгеновском микроанализаторе) содержит $51,4 \pm 1,5$ мол. % FeS и находится в ассоциации с троилитом, имеющим 50,0 атомн. % Fe.

РАВНОВЕСИЕ СФАЛЕРИТ — ПИРРОТИН

Распределение железа между пирротином и сфалеритом характеризуется почти линейной зависимостью на большей части двухфазной области. Однако температурная зависимость распределения ранее не определялась или даже отрицалась. Мы статистически обобщили все имеющиеся результаты для температуры 800, 600 и 400° С (Бартон, Тулмин, 1968; Voogman, 1967; Scott, Barnes, 1971; Сорокин, Безмен, 1973) за исключением данных Л. В. Чернышева и др. (1968) из-за их дискуссионности (Voogman et al., 1971) и наших данных, полученных при использовании той же методики (транспортная реакция). Все результаты пересчитаны для давления 1 бар по методике П. Б. Бартона и П. Тулмина (1968). Результаты отдельных опытов показаны значками лишь для 400° С (рис. 4). Кривые получены машинной аппроксимацией результатов методом наименьших квадратов. Общее положение и поведение изотерм позволяет с большей вероятностью принять данные Л. В. Чернышева и др. (1968) для положения равновесия сфалерит — пирротин — пирит, чем Бурмана (Voogman, 1967) или Скотта и Барнса (Scott, Barnes, 1971), вследствие резкого, в последнем случае, изменения направления изотермы 400° С. Температурная зависимость распределения мала. Для диапазона в 400° С она не превышает двойной ошибки опыта и, видимо, вряд ли может быть использована для геотермометрии.

ВЫВОДЫ

1. В настоящее время имеются два варианта диаграммы равновесия сфалерит — пирротин — пирит при температуре ниже 600° С. Оба подтверждены по крайней мере двумя экспериментальными исследованиями, выполненными разными авторами и различными методами, причем разница между ними намного превышает возможные ошибки определений. В первом варианте температурная зависимость состава сфалерита на линии указанного равновесия отсутствует (Voogman, 1967; Scott, Barnes, 1971), во втором — она достаточно велика (Чернышев и др., 1968; наши данные). Это может объясняться прежде всего кинетическими факторами и отсутствием равновесия в каком-либо случае. Очень трудно доказать достижение равновесия при использовании метода транспортной реакции, и поэтому неудивительно, что сфалериты, полученные этим методом, гетерогенны (Voogman et al., 1971; Scott, Barnes, 1971). В наших опытах наблюдавшееся пересыщение сфалерита железом также может подтверждать сомни-

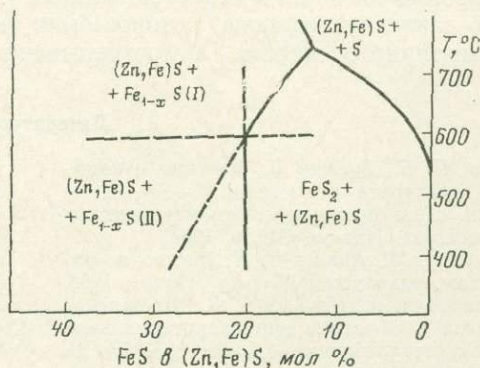


Рис. 5. Предполагаемые фазовые отношения в части системы Zn—Fe—S в случае, когда температурная зависимость состава сфалерита в ассоциации сфалерит + пирротин + пирит отсутствует и предполагается фазовый переход в пирротине

тельность достижения равновесия. Опыты Бурмана и др. (Boogman et al., 1971) по разложению высокожелезистых сфалеритов с получением вокруг его зерен каемки менее железистого сфалерита также не привели к образованию гомогенных образцов. К тому же температура 450°С и более несколько неудачна для установления положения линии, поскольку при этой температуре разница между двумя вариантами еще невелика.

Таким образом, практически все эксперименты в отношении равновесности небезупречны, и, по-видимому, положение границы сфалерит — пирротин—пирит пока не может быть окончательно установлено. С другой стороны, интересно, что экспериментально обнаруживается существование двух вариантов, а не статистический разброс данных, что заставляет предполагать более сложные, чем сейчас считается, фазовые отношения в системе. Первое предположение было сделано Скоттом и Барнсом (Scott, Barnes, 1971), которые стабильным ниже 600°С считают вариант с неизменным составом сфалерита, а другой вариант — метастабильным продолжением высокотемпературной (выше 600°С) зависимости. В этом случае резкое изменение наклона кривой равновесия позволяет предполагать существование фазового перехода, например в пирротине в области 550°С (рис. 5). Может существовать и обратная ситуация с метастабильным структурно индивидуализированным соединением постоянного состава, например Zn_4FeS_5 , а также другие варианты.

2. Обработка данных разных авторов позволяет выявить в двухфазном поле системы (сфалерит + пирротин) отчетливую температурную зависимость концентрационного распределения железа по фазам, которая ранее отрицалась (Чернышев и др., 1968).

3. Предельное содержание железа в сфалерите, находящемся в ассоциации с троилитом и железом, определенное методом транспортной реакции в растворе NH_4Cl при 400°С, составляет 51,4 мол. % FeS . Это несколько больше, чем можно было бы получить при линейной экстраполяции данных П. Б. Бартона и П. Тулмина (1968). По-видимому, кривая равновесия пирротин + сфалерит \rightleftharpoons троилит + железо + сфалерит на диаграмме составов сфалерита (см. рис. 1) претерпевает изгиб, и меняет знак температурной зависимости в области 600—500°С. Однако данных для твердой уверенности в этом, на наш взгляд, недостаточно. Интересно отметить, что температурный интервал этого изгиба, если он существует, одинаков с температурным интервалом для изгиба на кривой равновесия сфалерит — пирротин—пирит Бурмана (Boogman, 1967; Boogman et al., 1971) и Скотта и Барнеса (Scott, Barnes, 1971). Условия опыта, в котором получен троилит, свидетельствуют о резком сдвиге реакции $3Fe + 4H_2O \rightleftharpoons Fe_3O_4 + 4H_2$ в этих условиях в сторону образования водорода, что следует и из теоретических расчетов (Гаррелс, Крайст, 1968). Редкость троилита и соответственно — высокожелезистого сфалерита в месторождениях, которым приписывается гидротермальный генезис, объясняется скорее всего этим обстоятельством — редкостью создания в гидротермальных условиях столь высокого парциального давления водорода, которое было бы достаточным для существования элементарного железа, а соответственно, и троилита.

Литература

- Бартон П. Б., Тулмин П. Фазовые отношения сфалерита в системе $Fe-Zn-S$. — В кн. «Термодинамика постмагматических процессов». Изд-во «Мир», 1968.
- Гаррелс Р. М., Крайст Ч. Л. Растворы, минералы, равновесия. Изд-во «Мир», 1968.
- Годовиков А. А., Птицын А. Б. Вхождение железа в сфалерит при гидротермальной перекристаллизации. — Докл. АН СССР, 1966, 166, № 1.
- Зевин Л. С., Хейкер Д. М. Рентгеновские методы исследований строительных материалов. Стройиздат, 1965.
- Сорокин В. И., Безмен Н. И. Сульфиды системы $Zn-Fe-S$ в равновесии с растворами хлоридов при 600°С и 1000 kg/cm^2 . — В кн. «Очерки физико-химической петрологии». Вып. III. Изд-во «Наука», 1973.
- Сорокин В. И., Груздев В. С., Шорыгин В. А. Изменение параметра a_0 сфалерита, полученного в гидротермальных условиях, в зависимости от содержания в нем желе-

за. — В кн. «Экспериментальные и теоретические исследования минеральных равновесий». Изд-во «Наука», 1968.

Чернышев Л. В., Анфилогов В. Н., Пастушкова Т. М., Сутурина Т. А. Исследование системы Zn—Fe—S в гидротермальных условиях. — Геол. рудн. месторожд., 1968, 10, № 3.

Arnold R. C. Equilibrium relations between pyrrhotite and pyrite from 325° to 743° C. — Econ. Geol., 1962, 57, № 1.

Boorman R. S. Subsolidus studies in the ZnS—FeS—FeS₂ system. — Econ. Geol., 1967, 62, № 5.

Boorman R. S., Sutherland J. K., Chernyshev L. V. New data on the sphalerite-pyr-

rotite-pyrite solvus. — Econ. Geol., 1971, 66, № 4.

Eunaudi M. C. Sphalerite-pyrrhotite-pyrite equilibria — A reevaluation. — Econ. Geol., 1968, 63, № 7.

Kullerud G. The FeS—ZnS system: a geological thermometer. — Norsk. Geol. Tidsskr., 1953, 32, 41—147.

Laudise R. A., Kolb E. D., De Neufville J. P. Hydrothermal solubility and growth of sphalerite. — Amer. Miner., 1965, 50, № 3/4.

Scott S. D., Barnes H. L. Sphalerite geothermometry and geobarometry. — Econ. Geol., 1971, 66, № 4.

Skinner B. J., Barton P. B. Recent work on sphalerite: its bearing on the sphalerite geothermometer. — Geol. Soc. Amer. Bull., 1958, 69, pt. 2.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ГОМОГЕННЫХ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ, АНАЛОГИЧНЫХ ПО СОСТАВУ БИОТИТАМ И ГРАНАТАМ

В практике работы экспериментальных минералогических лабораторий принят метод приготовления гомогенных смесей, описанный в работах Гамильтона и Гендерсона (Hamilton, Henderson, 1968). Однако эти исследователи ограничивались приготовлением четырех- и шестикомпонентных смесей, не вводя в них такие элементы, как Ti, Mn, F. Между тем природные гранаты содержат до 7% MnO, а биотиты — до 4% TiO₂ и до десятых долей процента фтора. Методика введения этих компонентов и удержание их в гомогенном виде в ходе всего процесса приготовления смесей требует отдельной разработки.

Введение титана в кислый азотнокислый раствор недопустимо, так как при выпаривании азотнокислого раствора досуха четырехвалентный титан в первую очередь выпадает в виде метатитановой кислоты, нерастворимой при дальнейшей обработке. Этим нарушается гомогенность, необходимая в ходе всего процесса приготовления смесей. После рассмотрения свойств доступных соединений титана было решено вводить титан в виде перекисной надтитановой кислоты, устойчивость которой позволяет получить ее даже в кристаллическом виде TiO₃ · 2H₂O после сушки ацетоном (Реми, 1966). Образуется она лучше всего в кислом растворе с интенсивным оранжевым окрашиванием. Из достаточно концентрированных растворов водный раствор аммиака осаждает перекисные гидраты, кислотные свойства которых усиливаются настолько, что их соли в растворе устойчивы и не подвергаются гидролизу. Таким образом, необходимо отдельно приготовить раствор надтитановой кислоты, которая будет находиться в растворе до стадии осаждения аммиаком, и, по-видимому, разрушится только при прокаливании смеси.

За исходное соединение был взят металлический титан чистоты 99,6%. Навеску титана разлагают в большой платиновой чашке смесью соляной и плавиковой кислот, которая способствует быстрому, иногда со вспениванием переводению титана в раствор в виде комплексной соли. Раствор упаривают 3—4 раза с добавлением нескольких миллилитров соляной кислоты (1,19) до влажных солей, чтобы максимально удалить ион фтора и перевести титан в солянокислую соль. Перекись водорода прибавляют в кислом растворе, где соль титана находится в сиропообразном состоянии, раствор окрашивается в интенсивно оранжевый цвет; далее его немного разбавляют водой и упаривают для удаления основного количества хлор-иона. В перекисном растворе титан не гидролизует и не осаждается при внесении в кислый раствор азотнокислых солей остальных компонентов смеси, приготовленной заранее.

Многочисленными исследованиями в области химии фтора установлено, что фтор-ион из кислой среды при нагревании раствора улетучивается в виде фтористого водорода. Более того, в присутствии двуокиси кремния образуется летучий тетрафторид кремния, что может привести к потерям кремнезема и нарушить заранее заданный химический состав. Поэтому вводить фтор надо с особой осторожностью и на определенном этапе приготовления смеси.

В качестве исходного соединения нами был выбран фтористый аммоний (ос. ч.). При введении в водный раствор фторид аммония подвергается гидролизу: $2(\text{NH}_4\text{F}) = \text{NH}_4^+ + \text{HF}_2^- + \text{NH}_3$. При выпаривании смешан-

ных растворов аммиака и фтористого водорода аммиак улетучивается, а выкристаллизовывается бифторид аммония $(\text{NH}_4)\text{HF}_2$ (Реми, 1963). Существует обширная литература, посвященная исследованию потерь фтора при выпаривании растворов с фторид-ионом, обобщенная Ф. Элвингом, Ч. Хортоном, Х. Уиллардом в монографии (1956). Авторы приходят к выводу, что выпаривание щелочных растворов, содержащих фтор-ион, если и приводит к потерям фтора больше, чем 1—5%, то только из-за адсорбции фтора стенками сосудов из стекла или механических потерь. Следует принять все меры предосторожности против механических потерь и вести выпаривание в тефлоновых или платиновых сосудах; и выпаривание, и последующее прокаливание смеси необходимо вести в присутствии фиксатора фтора. С проблемой фиксации фтора аналитики столкнулись при необходимости проводить анализ на фтор в объектах органического происхождения, в которых анализу предшествовала стадия озоления органических компонентов.

Для минералогических целей интересны в качестве фиксаторов следующие реагенты:

1) окись кальция, прокаливание с которой можно проводить при 600—700° даже в течение 12—24 час;

2) гидроокись кальция оказывается менее эффективна, так как она позволяет прокалывать образцы без заметных потерь фтора при 450—500° только в течение непродолжительного времени;

3) перекись кальция рекомендована при прокаливании образцов с высоким содержанием силикатов;

4) из соединений магния рекомендуется ацетат магния или перекись магния; однако прокаливание почв в их присутствии при 500 и 900° С неблагоприятно сказывается на последующем извлечении фтора для анализа.

Для экспериментальных минералогических целей наиболее эффективно применение нитрата алюминия в качестве фиксатора фтора. Необходимым условием является его достаточное количество для связывания всего фтора; смесь рекомендовано в этом случае прокалывать при 600—650° С. При применении смеси силиката алюминия и больших количеств гидроокиси кальция потери фтора отмечались только при температуре прокалывания выше 900° С. Учитывая изложенное, можно считать, что в гомогенных смесях, аналогичных по составу биотитам, количество гидроокиси кальция и соли алюминия вполне достаточно, чтобы зафиксировать десятые доли процента фтора. При правильном введении солей фтора и прокаливании при температуре не выше 600° С можно ожидать, что фтор не улетучится из смеси. В природных условиях фиксаторами фтора должны выступать те же элементы.

Марганец в виде водной азотнокислой соли надо вводить быстро из-за большой ее гигроскопичности.

Далее приводится методика приготовления отдельных частей и порядок сливания растворов, необходимых для приготовления многокомпонентной смеси. Для приготовления смесей окислов элементов последние вводили в виде следующих химических реагентов:

Al, Fe, Ti — металлические порошки или стружка возможно высшей квалификации;

Ca — карбонат (ч. д. а.);

Mg — окись (ос. ч., свежeproкаленная);

Na, K — карбонат (ч. д. а.) с содержанием H_2O (потери при прокаливании) — 1%;

Mn — $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, для правильного взятия навески необходимо перекристаллизовать реактив с добавлением HNO_3 и высушить в эксикаторе над NaOH ;

F — NH_4F (ос. ч.);

Si — тетраэтилоксисиликат (т. э. о. с.).

МЕТОДИКА ПРИГОТОВЛЕНИЯ ГОМОГЕННОЙ СМЕСИ

1. В тефлоновый стакан отвешивают (с точностью 0,2 мг) необходимое количество металлического алюминия, который растворяют на водяной бане в концентрированной HNO_3 . В зависимости от общего необходимого веса смеси этот процесс занимает несколько дней.

2. В растворенную соль азотнокислого алюминия с избытком азотной кислоты осторожно вносят порошок железа, который растворяется сначала спокойно, а потом процесс окисления резко ускоряется, и раствор может выплеснуться из стакана. Поэтому первые порции железа надо вводить в холодный раствор, так как затем за счет экзотермичности реакции смесь саморазогревается. Замечено также, что процесс идет спокойно, если сначала ввести MgO .

3. Растворение солей марганца, кальция и щелочных металлов трудностей не представляет.

4. Раствор азотнокислых солей металлов упаривают до влажного состояния для удаления избытка азотной кислоты, остаток полностью растворяют в небольшом объеме воды.

5. После первого упаривания общей смеси вводят предварительно подготовленный, как описано выше, раствор надтитановой кислоты. Осадок при этом не должен выпадать.

6. Необходимое количество т. э. о. с. быстро отвешивают в платиновую чашку и смывают в общий стакан этиловым спиртом, количество спирта должно быть равно объему тетраэтилортосиликата.

7. NH_4F отвешивают в тефлоновой чашке, растворяют в небольшом количестве воды и вводят на этом этапе в общий раствор, pH которого после введения спирта близок к 5.

8. После перемешивания раствора все компоненты в нем находятся в нужном соотношении, и далее при непрерывном перемешивании добавляют аммиак (уд. вес 0,88) для образования геля кремневой кислоты и гомогенного соосаждения с ней остальных компонентов. Получающийся гель должен иметь вид плотной каши без раствора над ним.

9. Гель оставляют на ночь для полного осаждения, затем высушивают на водяной бане и далее в сушильном шкафу при 110°C .

10. Высушенный гель растирают в порошок в агатовой ступке и переносят в большую платиновую чашку, в которой смесь прокалывают в печи

Таблица 1

Пересчет химического состава биотита на безводную смесь

Компоненты	Состав, вес. %			
	задано	пересчет всего железа в окись		безводная смесь
SiO_2	37,13	37,13	36,34	37,65
TiO_2	3,72	3,72	3,64	3,77
Al_2O_3	16,96	16,96	16,60	17,19
Fe_2O_3	2,27	18,35	17,96	18,60
FeO	13,91	—	—	—
MgO	12,68	12,68	12,41	12,86
MnO	0,06	0,06	0,06	0,06
CaO	0,35	0,35	0,34	0,35
Na_2O	0,34	0,34	0,33	0,34
K_2O	8,87	8,87	8,68	8,99
H_2O^+	3,60	3,60	3,52	—
F	0,11	0,11	0,11	0,11
Σ	100,0	102,17	99,95	99,92

Таблица 2

Сопоставление заданных и проанализированных составов смесей, аналогичных биотитам и гранатам

Компоненты	Биотит		Гранат		Биотит		Гранат	
	задано, вес. %	анализ, вес. %	задано, вес. %	анализ, вес. %	задано, вес. %	анализ, вес. %	задано, вес. %	анализ, вес. %
SiO ₂	37,64	37,51	37,57	37,89	36,55	37,10	36,83	36,57
TiO ₂	3,77	3,79	0,19	0,42	1,80	1,76	0,31	0,47
Al ₂ O ₃	17,19	17,08	22,04	22,31	19,07	18,86	19,76	19,83
Fe ₂ O ₃	18,60	18,77	29,17	29,23	24,06	23,30	32,58	33,45
MgO	12,86	12,88	8,84	8,22	9,02	9,43	2,43	2,48
MnO	0,06	0,05	0,63	0,58	0,21	0,20	3,29	3,06
CaO	0,35	0,41	1,50	1,47	0,19	0,30	4,74	4,07
Na ₂ O	0,34	0,50	0,04	0,06	0,38	0,55	0,02	0,06
K ₂ O	8,99	8,37	0,02	0,03	8,52	8,40	0,05	0,06
F	0,11	0,30			0,10	0,11		
O=F		(-0,12)				(-0,05)		
Сумма	99,91	99,54	100,0	100,21	99,90	99,96	100,01	100,05

Примечание. Анализ смесей проводили по методике микроанализа силикатов, предложенной Н. Е. Калининной и др. (1966), а фтор-ион определялся по реакции с ализаринкомплексом, являющимся единственным органическим реактивом для прямого определения фтора (Ассортимент реактивов на фтор, 1970).

для разложения нитратов при 800° С. Для биотитов, когда в пробу вводят фтор, прокалывание лучше вести при 600—650° С.

Описанным методом были приготовлены смеси, состав которых был задан Л. Л. Перчуком (1971) и является среднестатистическим из анализов природных биотитов и гранатов метаморфических пород при данной температуре их образования. Предлагаемая методика не учитывает наличия разновалентного железа в природных биотитах и гранатах, так как в процессе приготовления смесей железо полностью окисляется до трехвалентного. Для приготовления правильного состава необходимо сделать пересчет на разницу в кислороде FeO и Fe₂O₃ и вводить компоненты в расчете на безводную смесь. Пример такого пересчета указан в табл. 1.

В табл. 2 приведены результаты анализа нескольких смесей. Сопоставлялись данные, полученные после пересчета на сухую пробу.

Сравнение анализированных составов с заданными показывает, что приготовление многокомпонентных смесей по разработанной методике обеспечивает хорошее соответствие заданному составу.

Литература

- Калинина Н. Е., Гилева К. Г., Хомутова Е. Г. Микроанализ силикатов. — В кн. «Исследование природного и технического минералообразования». Изд-во «Наука», 1966.
- Муштафин И. С., Фрумина Н. С., Интеллегатор М. Д., Трусова М. И. Органические реактивы для определения неорганических ионов. — Ассортимент реактивов на фтор (ИРЕА). НИИТЕХИМ, 1970.
- Перчук Л. Л. Сосуществующие минералы. Изд-во «Недра», 1971.
- Ремп Г. Курс неорганической химии. Т. I, II. Изд-во «Мир», 1963, 1966.
- Эльвинг Ф., Хортон Ч., Уиллард Х. Аналитическая химия фтора и фторсодержащих соединений. — В кн. «Фтор и его соединения». Т. 2. ИЛ, 1956.
- Hamilton D. L., Henderson C. M. B. The preparation of silicate compositions by a gelling method. — *Miner. Mag.*, 1968, 36, 282.

ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И ИЗОМОРФНЫХ ЗАМЕЩЕНИЙ АТОМОВ В СТАВРОЛИТЕ

Ставролит — теоретическая формула $\text{H}(\text{Fe}, \text{Mg})_2\text{Al}_9\text{Si}_4\text{O}_{24}$ — минерал сложного переменного состава с широким проявлением изо- и гетеровалентного изоморфизма. Первые химические анализы, опубликованные в конце XVIII в. (Juurinen, 1956), отличаются значительными колебаниями содержания отдельных элементов и особенно кремния, что объясняется большим количеством микроскопических включений и вростков кварца и других минералов в ставролите и трудностью отбора чистого материала. Поэтому и эмпирические формулы этого минерала, предлагаемые различными исследователями в разное время, сильно различаются по соотношению атомов. В 1915 г. Хорнер (Hörner, 1915) пришел к выводу, что ставролит имеет состав $4\text{Al}_2\text{SiO}_5 \cdot \text{AlOOH} \cdot 2\text{FeO}$. В дальнейшем это предположение неоднократно пересматривалось, но в настоящее время не вызывает сомнения, что элементарная ячейка имеет такой состав ($Z = 2$).

СТРУКТУРА СТАВРОЛИТА

Структура ставролита впервые была изучена Нарай-Сабо (Náray-Szabó, 1929). Она основана на кубической плотнейшей упаковке 48 атомов кислорода. Автор выдвинул предположение, что кремнекислородные тетраэдры и октаэдрические группы вокруг Al образуют цепи параллельно оси Z аналогично расположению атомов в кианите, а двухвалентное железо и группы (OH) образуют слои состава $\text{Fe}(\text{OH})_2$, расположенные параллельно плоскости (010) и чередующиеся со слоями кианитового состава.

В соответствии с этим формула ставролита имела вид $\text{H}_2\text{FeAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{12}$ ($Z = 4$). Позже Скерл и Банистер (Skerl, Bannister, 1934), исследуя кобальтовый ставролит (люссакит), пришли к выводу, что элементарная ячейка минерала содержит не 16, а 18 атомов алюминия — $\text{H}_2\text{Fe}_4\text{Al}_{18}\text{Si}_8\text{O}_{48}$. Такого же мнения придерживается Юуринен (Juurinen, 1956).

В 1958 г. Нарай-Сабо совместно с Сасвари (Náray-Szabó, Sasvari, 1958) повторно исследовал структуру ставролита и пересмотрел свои позиции. В состав слоев, чередующихся с кианитовыми цепочками, были введены дополнительные атомы алюминия — $\text{Al}_2\text{Fe}_4\text{O}_8\text{H}_2$, и содержание элементарной ячейки стало выражаться формулой $\text{H}_2\text{Fe}_4\text{Al}_{18}\text{Si}_8\text{O}_{48}$.

Детальное исследование химического состава ставролита, проведенное Юуриненом (Juurinen, 1956), показало, что при пересчете анализов на 48 (O, OH) обычно получался некоторый избыток атомов водорода по сравнению с теоретическими значениями. В соответствии с этим формула ставролита имела вид $\text{H}_4\text{Fe}_4\text{Al}_{18}\text{Si}_8\text{O}_{48}$. Но в этом случае она не сбалансирована по валентности и не может быть признана удовлетворительной. По мнению Шрейера и Чиннера (Schreyer, Chinner, 1966), высокое содержание воды в ставролите вызвано изоморфизмом $4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Si}^{4+}$. Ниже будет показано, что для такого предположения нет достаточных оснований.

Долгое время ставролит считали орторомбическим (Cardoso, 1928; Náray-Szabó, 1929; Skerl, Bannister, 1934; Juurinen, 1956). В 1956 г. Хурст с соавторами (Hurst et al., 1956) на основании изучения морфологии,

двойникования и оптических свойств ставролита сделали вывод о его моноклинной симметрии ($\beta = 90^\circ \pm 3'$), хотя рентгеновские данные полностью соответствуют ромбической симметрии (пространственная группа *C₂mm*). В результате специальной проверки Хурстом были обнаружены отражения *Ok_l* с нечетным *l* и показано, что пространственная группа *C₂mm* является псевдогруппой.

Последние структурные исследования Смита (Smith, 1968) подтверждают эти выводы. По его данным, в элементарной ячейке ставролита пять октаэдрических позиций, заполненных главным образом алюминием, и две тетраэдрические, заполненные: одна — кремнием с небольшой примесью алюминия, а другая — железом, титаном и алюминием. Кроме того, обнаружены две новые слабо заполненные (главным образом железом и марганцем) позиции — *U* (1) и *U* (2). Отмечается, что в изученном образце возможны различные варианты расположения атомов по позициям и что пока нет веских аргументов для того, чтобы отдать предпочтение какому-либо из них. Это свидетельствует о сложности структурного строения ставролита.

В настоящее время накопился большой фактический материал о химическом составе ставролита. В табл. 1 приведены анализы этого силиката, заимствованные из различных литературных источников, а также 28 новых химических анализов ставролита из разных метаморфических комплексов.

В образцах, анализированных в лабораториях ИМГРЭ и ОГУ, обнаружено повышенное содержание трехвалентного железа. При подготовке проб к анализу минерал растирали в агатовой ступке на открытом воздухе, в результате чего, по-видимому, произошло частичное окисление железа. Для проверки этого предположения несколько образцов ставролита было изучено методом ядерной гамма-резонансной спектроскопии и сделана предварительная оценка соотношения в них Fe^{2+} и Fe^{3+} . Полученные данные позволяют сделать вывод о низкой концентрации окисного железа в ставролите (не более 10% всего количества Fe) и об увеличении его содержания при растирании материала на открытом воздухе.

В обр. 45 (см. табл. 1) обнаружена повышенная концентрация цинка (2,45 вес. %, в пересчете на ZnO 3,05 вес. %). Содержание цинка было определено в центральной химической лаборатории ИГЕМ АН СССР Г. Г. Волченковой, а остальных элементов — в лаборатории ИМГРЭ Т. Г. Пронкиной. Для контроля образец был проанализирован дважды. Повторный анализ дал следующие результаты (в вес. %): SiO_2 — 30,0; TiO_2 — 0,55; Al_2O_3 — 50,53; Fe_2O_3 — 11,05; FeO — 0,50 (все Fe в форме Fe_2O_3 — 11,61); MgO — 4,00; CaO — 0,1; Na_2O — 0,11; K_2O — 0,16; P_2O_5 — 0,03; H_2O^+ — 1,18; H_2O^- — 0,18; $\Sigma = 98,29$ (без ZnO). Отклонения в содержании отдельных окислов находятся в пределах точности метода.

В нашем распоряжении имеются анализы 136 образцов ставролита, восемь из них — неполные, во многих пробах все железо определено как FeO или Fe_2O_3 . Из этих данных видно, что, кроме главных компонентов — Si, Al, Fe, Mg, H, O, в ставролит могут входить Ti, Fe^{3+} , Mn, Ca, Zn, Na, K. Описана кобальтовая разновидность — люсакит (обр. 126; Skerl, Bannister, 1934), в составе которого также присутствует никель. Имеются несколько образцов, содержащих литий (обр. 81), фосфор (обр. 7, 38, 55, 56 и др.), серу (обр. 5, 123), фтор (обр. № 5, 33, 35, 52). Во внешних зонах кристалла ставролита с хиастолитовой структурой Холлистером и Бенсом (Hollister, Wence, 1967) обнаружен хром.

Для выявления характера изоморфизма в ставролите и определения реальных пределов колебания его состава химические анализы нанесены на треугольные диаграммы составов (неполные анализы не учитывались). На наиболее характерных диаграммах (рис. 1—4) наблюдается значительный разброс точек. В одних случаях основной рой их концентрируется вблизи фигуративной точки (линии) теоретического состава ставролита

Таблица 1

Результаты химического анализа ставролита

№ п/п	1	2	3	4	5	6	7*	8	9	10	11	12	13	14	15
№ обр.	—	С-622-2	П-438-1	—	Ю-294	Ю-209	27/15	Б-35	Ж-080/10	Ж-041/6	Е-1112/9	Ж-0387а/2	П-2084	44	249
SiO ₂	28,53	29,18	29,80	30,03	28,39	30,64	37,52	26,35	30,20	30,63	31,37	32,65	29,40	28,70	25,69
TiO ₂	0,62	1,02	0,92	0,68	1,16	2,32	0,60	0,93	0,75	0,58	0,53	0,68	0,38	0,10	0,65
Al ₂ O ₃	53,20	52,84	51,34	52,99	51,42	45,30	44,56	53,53	51,00	48,10	48,30	47,3	50,46	54,60	54,59
Fe ₂ O ₃	5,7	0,94	1,26	0,94	4,50	5,50	12,44	4,52	—	—	—	—	—	—	4,07
FeO	8,08	12,24	12,67	12,75	9,16	7,89	—	10,59	14,13	14,76	14,02	13,61	14,89	13,84	12,48
MgO	1,10	2,30	0,62	1,60	1,88	2,43	0,97	1,99	1,93	3,77	3,66	3,41	2,63	1,80	1,66
MnO	0,08	0,04	0,11	0,02	—	0,24	0,30	0,01	He обн.	He обн.	0,17	H. O	0,30	0,27	0,22
CaO	0,65	0,38	1,30	0,11	0,21	0,34	0,78	0,65	»	0,40	0,56	0,50	0,41	0,75	0,28
ZnO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
CoO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
NiO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Na ₂ O	—	—	—	—	—	—	0,24	He обн.	He обн.	He обн.	—	—	—	—	0,10
K ₂ O	—	—	—	—	0,20	0,73	0,48	»	»	»	»	»	—	—	0,20
P ₂ O ₅	—	—	—	—	—	—	0,35	—	—	—	—	—	—	—	0,02
H ₂ O ⁺	1,63	—	—	—	2,43	3,07	} 0,18	1,09	2,31	1,00	1,50	1,40	1,04	—	—
H ₂ O ⁻	0,63	0,13	—	0,11	—	0,16		He обн.	He обн.	—	—	—	—	—	—
П. п. п.	—	0,76	1,56	0,85	—	—	0,61	—	—	—	—	—	—	—	—
F	—	—	—	—	0,21	1,37	—	—	—	—	—	—	—	—	—
S ²⁻	—	—	—	—	0,03	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Σ'	100,22	99,83	99,58	100,08	99,59	99,99	99,03	99,66	100,32	99,24	100,11	99,55	99,51	100,26	99,76
—F ₂ =O	—	—	—	—	0,09	0,58	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Σ	100,22	99,83	99,58	100,08	99,50	99,41	99,03	99,66	100,32	99,24	100,11	99,55	99,51	100,26	99,76
Fe															
Fe+Mg, %	87,26	76,15	92,75	82,53	79,65	74,79	86,62	80,71	80,41	68,79	68,18	68,98	76,10	81,10	84,53

* Для образцов, в которых FeO и Fe₂O₃ раздельно не определялись, в соответствующих графах стоят прочерки. В обр. 7 все железо определено как Fe₂O₃.

Таблица 1 (продолжение)

№ п/п	6	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
№ обр.	20-1	3449	042	N-109	121	215-N	215-E	216	303Б	303-E	618	277д	170	285/8	192/8
SiO ₂	35,80	29,50	26,4	37,87	37,38	27,98	27,39	27,85	30,43	29,63	34,40	28,88	31,06	34,62	30,64
TiO ₂	1,33	0,51	0,32	0,92	0,75	0,55	0,55	0,54	0,49	0,50	0,38	0,73	0,91	0,57	0,76
Al ₂ O ₃	44,18	49,54	53,7	44,54	45,81	53,60	53,50	53,12	51,03	52,46	48,54	54,39	51,21	49,75	53,98
Fe ₂ O ₃	1,3	0,60	4,65	—	—	1,90	2,33	1,13	—	1,25	1,35	0,24	1,38	0,52	0,92
FeO	10,83	13,43	11,22	12,99	12,87	12,29	12,07	13,16	13,49	12,15	9,90	12,00	11,84	11,49	11,13
MgO	1,71	2,82	1,45	0,50	1,88	1,88	2,03	1,87	1,81	2,01	4,00	3,14	2,42	1,78	1,60
MnO	0,11	—	0,10	0,06	0,07	0,08	0,15	0,05	0,11	0,11	0,07	0,04	0,10	—	0,04
CaO	0,38	3,64	0,77	0,46	0,59	—	—	—	0,24	0,21	1,40	0,20	0,22	0,9	0,70
ZnO	—	—	—	—	—	0,33	0,36	0,37	—	—	—	—	—	—	—
CoO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
NiO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Na ₂ O	0,39	—	0,05	0,43	0,12	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
K ₂ O	0,31	0,12	0,02	0,70	0,26	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
P ₂ O ₅	—	—	—	—	—	—	—	—	0,02	0,02	—	—	—	—	—
H ₂ O ⁺	1,06	—	1,20	1,54	0,75	1,63	1,67	1,99	2,31	1,77	—	—	—	—	—
H ₂ O ⁻	0,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,08	—	—
П. п. п.	—	0,32	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,64	—	—
F	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
S ²⁻	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Σ'	97,90	100,48	99,88	100,01	100,48	100,24	100,05	100,08	99,93	100,11	100,04	99,62	99,86	99,63	99,77
-F ₂ =O	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Σ	97,90	100,48	99,88	100,01	100,48	100,24	100,05	100,08	99,93	100,11	100,04	99,62	99,86	99,63	99,77
$\frac{Fe}{Fe+Mg}, \%$	87,81	73,58	85,60	93,79	79,21	80,91	79,67	81,07	80,69	78,73	61,02	68,55	75,62	79,17	80,58

Таблица 1 (продолжение)

№ п/п	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46
№ обр.	198/2	Ф-285	А-2	Ф-7-6	К-22-1	К-22-5	К-23	К-24	К-28	В-62в	В-74	В-91	Ф-10	Ф-286	Ф-13	Ф-14в
SiO ₂	30,82	34,24	36,70	34,00	33,20	32,45	34,00	39,00	38,55	30,12	28,80	28,56	31,09	29,97	30,18	29,25
TiO ₂	0,60	0,76	1,10	0,79	0,78	0,79	0,71	0,59	0,89	0,81	1,05	1,17	0,62	0,84	0,55	0,62
Al ₂ O ₃	52,34	50,15	44,89	48,84	47,21	47,82	48,33	43,08	43,46	49,48	51,04	51,16	48,9	49,50	50,32	50,40
Fe ₂ O ₃	1,14	—	12,65	—	12,48	13,84	12,70	13,00	12,25	—	—	—	—	—	10,85	—
FeO	12,72	12,06	0,76	13,07	1,30	1,30	1,26	1,08	1,63	15,11	14,17	13,52	12,55	12,49	0,50	12,40
MgO	1,24	1,72	2,16	1,92	1,22	0,94	1,31	1,34	1,03	1,98	2,41	3,04	4,16	4,40	4,10	4,40
MnO	—	0,18	0,08	0,09	0,12	0,04	0,01	0,03	0,08	He обн.	0,47	0,64	0,09	0,09	He обн.	0,09
CaO	0,24	He обн.	1,04	0,36	1,18	1,31	0,36	0,16	0,18	0,28	0,72	0,08	0,42	0,65	» »	0,56
ZnO	—	0,14	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,85	0,80	3,05	1,25
CoO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
NiO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Na ₂ O	—	—	0,08	0,01	0,23	0,20	0,50	0,20	0,24	0,18	0,17	0,07	—	—	0,11	—
K ₂ O	—	—	0,20	0,08	0,30	0,20	0,13	0,16	0,11	0,022	0,04	0,04	—	—	0,16	—
P ₂ O ₅	—	—	—	—	—	—	0,06	0,10	—	—	—	—	—	—	0,03	—
H ₂ O ⁺	—	0,53	0,65	1,49	1,10	0,27	0,68	0,82	0,98	1,63	1,59	1,94	1,43	1,27	—	1,18
H ₂ O ⁻	0,66	He обн.	He обн.	He обн.	He обн.	He обн.	He обн.	He обн.	He обн.	He обн.	He обн.	He обн.	He обн.	He обн.	0,18	He обн.
П. п. п.	—	—	0,31	—	0,10	0,67	0,30	0,46	0,25	—	—	—	—	—	0,73	—
F	—	—	0,12	—	0,04	He обн.	—	—	He обн.	—	—	—	—	—	—	—
S ²⁻	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Σ'	100,76	99,78	100,74	100,65	99,26	99,83	100,35	100,02	100,75	99,61	100,46	100,22	100,11	100,01	100,76	100,15
-F ₂ =O	—	—	0,05	—	0,02	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Σ	100,76	99,78	100,69	100,65	99,24	99,83	100,35	100,02	100,75	99,61	100,46	100,22	100,11	100,01	100,76	100,15
$\frac{Fe}{Fe+Mg}\%$	86,10	79,75	75,93	79,14	85,21	89,14	84,46	84,26	87,33	81,09	76,66	71,48	62,88	61,48	58,37	61,35

Таблица 1 (продолжение)

№ п/п	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62
№ обр.	Ф-152-2	Ф-198-1	Ф-198-5	Ф-198-7	Ф-229	Ф-230	Ф-328а	Ф-328б	Ф-232	Ф-239	Ф-264	Ф-280	Ф-313	—	SA-1	C-64
SiO ₂	31,80	29,14	30,00	29,80	35,50	37,70	38,65	31,20	35,20	29,60	32,35	37,45	30,30	37,74	—	—
TiO ₂	1,11	1,11	1,00	1,02	0,71	1,01	0,90	0,68	1,02	1,00	0,62	0,60	0,37	1,18	0,53	0,51
Al ₂ O ₃	48,34	50,86	49,55	50,80	47,30	42,85	42,28	50,08	46,50	50,73	49,27	43,92	48,22	} 60,28		—
Fe ₂ O ₃	14,10	13,34	14,21	13,00	12,41	13,51	11,44	11,47	12,75	14,40	13,59	12,82	16,93	} 10,6*		10,3*
FeO	1,00	1,15	1,10	1,20	0,55	1,20	1,96	1,52	0,73	0,66	0,98	1,14	1,08	—	13,6	13,2
MgO	1,92	2,90	2,10	2,10	2,20	1,32	1,13	1,22	2,37	2,35	1,22	1,03	0,74	0,42	1,72	2,03
MnO	0,04	0,02	0,02	0,02	He обн.	0,06	0,14	0,15	0,02	0,01	0,14	0,08	0,20	0,17	0,05	0,05
CaO	He обн.	He обн.	0,11	0,11	0,11	1,04	1,31	1,31	0,13	He обн.	1,18	1,44	1,31	0,10	0,10	0,07
ZnO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
CoO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
NiO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Na ₂ O	0,10	0,17	0,14	0,18	0,08	0,13	0,15	0,14	0,21	0,07	0,10	0,14	0,15	—	0,09	0,07
K ₂ O	0,11	0,14	0,16	0,13	0,09	0,17	0,48	0,23	0,09	0,10	0,15	0,16	0,17	—	0,16	0,08
P ₂ O ₅	0,06	0,03	0,05	0,04	0,03	—	—	—	0,07	0,06	—	—	—	—	—	—
H ₂ O ⁺	—	—	—	—	—	1,53	1,30	1,78	—	—	1,01	0,92	1,25	—	—	—
H ₂ O ⁻	0,22	0,20	He обн.	0,10	0,24	He обн.	He обн.	H. O	0,04	0,12	He обн.	He обн.	He обн.	—	—	—
П. п. п.	0,21	0,60	0,56	0,50	0,22	0,32	0,66	—	0,60	0,48	0,09	0,13	—	—	—	—
F	—	—	—	—	—	0,02	He обн.	—	—	—	He обн.	0,009	—	—	—	—
S ²⁻	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Σ'	99,01	99,66	99,00	99,00	99,44	100,86	100,40	99,78	99,73	99,58	100,70	99,84	100,72	99,89	—	—
-F ₂ =O	—	—	—	—	—	0,01	—	—	—	—	—	0,004	—	—	—	—
Σ	99,01	99,66	99,00	99,00	99,44	100,85	100,40	99,78	99,73	99,58	100,70	99,84	100,72	99,89	—	—
Fe																
Fe+Mg, %	79,92	71,76	78,78	77,59	74,77	85,02	85,88	84,49	74,24	76,52	85,86	87,35	92,52	—	81,47	78,64

* Все железо определено как металлическое Fe.

Таблица 1 (продолжение)

№ п/п	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77
№ обр.	SS-1	SA-2	C-57	1	20-B	ER-101в	Д-2	О-С-3	О-С-38	О-С-41	О-С-44	О-Ж-66	О-К-57	О-Ж-73	О-Ж-60
SiO ₂	—	—	—	28,89	30,13	28,11	28,18	26,69	27,34	27,50	24,47	27,43	25,99	27,45	27,01
TiO ₂	0,52	0,52	0,54	0,81	0,80	0,67	0,75	0,56	0,61	0,60	0,64	0,58	0,59	0,63	0,49
Al ₂ O ₃	—	—	—	52,61	51,64	53,56	52,98	54,72	55,18	54,07	54,35	54,53	54,74	55,18	55,37
Fe ₂ O ₃	10,6*	10,4*	11,6*	2,95	2,90	1,89	2,89	—	—	—	—	—	—	—	—
FeO	13,6	13,4	14,9	10,78	10,58	10,78	11,16	14,31	13,60	14,78	14,92	14,70	14,95	13,29	12,83
MgO	2,02	1,74	1,9	2,09	2,06	2,10	1,60	1,26	1,24	1,26	1,24	1,25	1,16	1,19	1,15
MnO	0,06	0,09	0,08	0,09	0,09	0,20	0,09	0,21	0,27	0,18	0,14	0,18	0,11	0,32	0,28
CaO	0,04	0,08	0,05	—	—	0,19	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ZnO	—	—	—	—	—	—	—	0,48	0,24	0,30	0,36	0,21	0,31	0,66	1,43
CoO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
NiO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Na ₂ O	—	0,04	0,09	—	—	0,32	0,08	—	—	—	—	—	—	—	—
K ₂ O	0,04	0,06	0,07	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
P ₂ O ₅	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
H ₂ O ⁺	—	—	—	1,78	} 1,75	1,60	1,78	1,75**	1,51**	1,30**	0,86**	1,09**	1,13**	1,26**	1,41**
H ₂ O ⁻	—	—	—	—	—	0,29	0,32	—	—	—	—	—	—	—	—
П. п. п.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
F	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
S ²	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Σ'	—	—	—	100,0	99,95	99,71	99,83	100,0	99,99	99,99	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
-F ₂ =O	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Σ	—	—	—	100,00	99,95	99,71	99,83	100,0	99,99	99,99	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Fe	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Fe+Mg, %	79,08	81,22	81,50	78,24	78,30	76,99	82,68	86,48	84,92	86,82	86,03	86,72	87,78	85,05	86,28

* Все железо определено как металлическое Fe.

** Обр. 70—80 (Guidotti, 1970) анализировали с помощью микрозонда. Содержание H₂O⁺ приравнивали к числу единиц, недостающих до 100 вес. %.

Таблица 1 (продолжение)

№ п/п	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92
№ обр.	О-К-46	О-Ж-63	О-Ж-55	143	2096	1	2	3	2А	7А	7В	7с	8	9в	10
SiO ₂	27,74	27,77	27,72	27,98	29,34	25,96	27,66	27,50	30,30	—	27,8	29,3	27,3	28,1	—
TiO ₂	0,52	0,58	0,52	0,59	0,62	0,32	0,64	0,46	0,51	1,9	0,6	0,52	0,61	0,69	0,59
Al ₂ O ₃	54,72	54,62	55,38	53,18	52,3	55,93	53,57	53,82	53,10	—	55,4	54,7	54,9	55,1	—
Fe ₂ O ₃	—	—	—	—	0,25	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
FeO	11,78	11,89	12,08	13,75	13,4	14,07	13,98	13,84	14,4	10,3	11,8	12,2	13,9	13,6	9,9
MgO	0,90	0,89	0,92	1,65	2,0	1,99	2,11	2,13	1,20	2,5	3,1	2,7	2,3	2,0	1,2
MnO	0,13	0,11	0,12	0,04	0,13	0,19	1,17	0,16	0,01	0,38	0,81	0,46	0,30	0,13	—
CaO	—	—	—	0,27	0,07	—	—	—	0,04	0,07	0,06	—	0,08	0,01	—
ZnO	2,65	2,74	2,14	0,75	—	0,20	0,20	0,20	—	—	—	—	—	—	—
CoO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
NiO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Na ₂ O	—	—	—	0,10 (Li ₂ O)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
K ₂ O	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
P ₂ O ₅	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
H ₂ O ⁺	1,55**	1,39**	1,12**	1,70	1,75	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
H ₂ O ⁻	—	—	—	—	0,04	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
П. л. п.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
F	—	—	—	—	0,02	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
S ²⁻	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Σ'	100,0	100,0	100,0	100,01	99,92	98,66	98,33	98,11	99,56	—	99,57	99,88	99,39	99,63	—
-F ₂ =O	—	—	—	—	0,01	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Σ	100,0	100,0	100,0	100,01	99,91	98,66	98,33	98,11	99,56	—	99,57	99,88	99,39	99,63	—
$\frac{Fe}{Fe+Mg}, \%$	88,01	88,09	86,89	82,41	79,08	80,00	78,95	78,46	86,96	69,76	68,05	71,73	77,21	79,08	82,15

Таблица 1 (продолжение)

№ п/п	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106	107
№ обр.	1(29)***	3(29)	5(29)	6(29)	2(29)	4(29)	2(24)	4(24)	1(24)	3(24)	5(24)	6(24)	8(24)	9(24)	10(24)
SiO ₂	27,45	27,22	26,93	28,64	27,46	28,30	27,68	27,84	28,08	27,73	27,81	27,70	28,82	27,12	28,15
TiO ₂	1,10	0,56	0,55	0,56	0,58	0,54	0,77	—	0,73	—	—	—	0,84	—	—
Al ₂ O ₃	53,57	54,16	53,35	50,14	53,94	53,06	53,37	54,46	51,90	53,29	54,09	53,22	49,21	45,92	52,17
Fe ₂ O ₃	1,11	1,47	0,90	0,84	1,16	1,20	2,33	2,83	1,80	2,83	2,76	4,82	9,51	8,64	1,70
FeO	11,38	12,31	13,90	7,18	12,22	13,02	12,69	10,60	13,39	11,21	12,48	9,72	—	6,90	13,84
MgO	3,17	2,34	2,11	3,44	2,24	2,45	1,78	1,85	2,08	1,81	1,92	2,66	3,22	4,41	2,54
MnO	0,20	0,23	0,42	0,16	0,18	0,05	сл.	0,59	—	0,53	—	0,34	0,15	0,53	—
CaO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3,67	—
ZnO	—	—	—	7,44	—	—	—	—	—	—	—	—	7,13	—	—
CoO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
NiO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Na ₂ O	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
K ₂ O	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
P ₂ O ₅	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
H ₂ O ⁺	2,44	1,98	2,11	1,92	2,37	1,75	1,46	} 2,24	1,62	} 2,19	} 1,70	} 1,97	} 1,47	} 2,88	} 1,63
H ₂ O ⁻	—	—	—	—	—	—	0,13	0,11							
П. п. п.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
F	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,09	—
S ²⁻	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Σ'	100,42	100,27	100,27	100,32	100,15	100,37	100,21	100,41	99,71	99,59	100,76	100,43	100,35	100,16	100,03
-F ₂ =O	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,04	—
Σ	100,42	100,27	100,27	100,32	100,15	100,37	100,21	100,41	99,71	99,59	100,76	100,43	100,35	100,12	100,03
$\frac{Fe}{Fe+Mg}, \%$	68,65	76,52	79,87	56,41	76,76	76,36	82,33	80,0	80,0	81,00	81,40	74,71	59,60	65,18	77,26

*** В обр. 93—122 в скобках указан номер страницы в работе Юуринена (Juurinen, 1956).

Таблица 1 (продолжение)

№ п/п	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118	119	120	121	122
№ обр.	11(24)	12(24)	13(24)	14(24)	15(24)	16(24)	17(24)	18(24)	19(25)	20(25)	21(25)	22(25)	23(25)	24(25)	25(25)
Si ₂ O	28,19	27,50	30,10	29,55	30,12	29,44	30,56	30,08	27,83	27,68	27,24	27,32	27,75	27,33	28,68
TiO ₂	—	0,90	—	0,21	—	0,11	—	0,90	0,88	0,81	0,74	0,82	0,55	0,61	0,68
Al ₂ O ₃	52,15	49,89	50,10	49,89	50,44	48,46	50,91	49,94	54,76	53,66	52,20	51,94	53,87	52,64	41,30
Fe ₂ O ₃	1,59	6,16	2,08	1,61	1,73	2,89	0,81	1,56	—	—	—	—	—	—	11,44
FeO	14,12	11,14	11,22	14,11	12,90	14,75	12,76	12,98	13,43	13,69	14,72	13,74	12,43	10,22	6,51
MgO	2,42	2,13	3,12	1,72	2,72	1,64	2,85	1,54	2,80	2,45	2,61	2,83	2,57	2,90	2,30
MnO	—	0,29	0,64	—	0,07	сл.	0,14	0,42	0,12	0,10	0,09	0,12	0,09	0,09	0,04
CaO	—	0,10	0,07	0,39	0,05	—	—	0,38	—	—	—	—	—	—	5,20
ZnO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
CoO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
NiO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Na ₂ O	—	—	—	—	—	—	—	0,14	0,35	0,41	0,20	0,64	0,91	3,19	—
K ₂ O	—	—	—	—	—	—	—	0,06	0,04	0,11	0,18	0,13	0,16	0,24	—
P ₂ O ₅	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
H ₂ O ⁺	} 1,59	1,95	} 2,33	} 2,26	} 2,20	} 2,65	} 2,17	} 1,92	}	1,21	2,19	2,61	1,69	2,85	4,11
H ₂ O ⁻										—	—	—	—	—	0,13
П. п. п.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
F	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
S ²⁻	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Σ'	100,06	100,06	99,66	99,74	100,23	99,94	100,20	99,92	100,21	100,12	100,17	100,15	100,02	100,07	100,48
-F ₂ =O	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Σ	100,06	100,06	99,66	99,74	100,23	99,94	100,20	99,92	100,21	100,12	100,17	100,15	100,02	100,07	100,48
$\frac{Fe}{Fe+Mg}, \%$	78,26	81,40	70,27	83,40	74,81	85,51	72,59	84,03	73,05	75,80	75,93	73,19	72,90	66,36	80,34

Таблица 1 (окончание)

№ п/п	123	124	125	126	127	128	129	130	131	132	133	134	135	136
№ обр.	5	АМ-521025-9в	А-360	7	—	2	К-62051301	350F-Д-1	350 F-Д-2	350F-Д-3	69-1	68-44	1-534	—
SiO ₂	27,36	26,45	27,40	27,23	26,97	28,33	27,15	25,63	27,53	27,58	28,13	28,18	28,27	27,81
TiO ₂	0,73	1,25	0,57	0,50	0,72	0,86	1,01	0,33	0,72	0,42	0,27	0,36	0,35	—
Al ₂ O ₃	52,12	53,17	54,77	50,72	54,53	52,85	55,27	56,83	54,30	54,69	55,16	55,40	55,86	54,97
Fe ₂ O ₃	1,11	—	2,58	4,96	1,12	3,41	—	—	—	—	—	—	—	2,16
FeO	13,09	14,31	11,52	3,42	11,81	10,92	13,70	13,65	13,64	13,50	13,78	13,30	13,35	12,67
MgO	2,44	2,27	1,80	2,56	1,91	2,13	0,58	2,01	2,27	2,24	0,34	0,49	0,39	0,23
MnO	0,10	0,20	0,21	0,08	0,27	0,04	0,11	0,21	0,18	0,18	0,01	0,08	0,22	0,31
CaO	0,29	сл.	—	—	—	0,22	0,22	—	—	—	0,0	0,0	0,0	0,12
ZnO	—	—	—	—	—	—	—	0,25	0,25	0,25	0,09	—	—	—
CoO	—	—	—	8,48	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
NiO	—	—	—	0,89	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Na ₂ O	0,10	0,62	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
K ₂ O	0,34	0,11	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
P ₂ O ₅	0,10	0,04	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
H ₂ O ⁺	2,47	0,57	1,55	1,19	2,37	1,91	2,48	1,03	1,07	1,09	—	—	—	1,57
H ₂ O ⁻	—	0,03	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
П. п. п.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
F	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
S ²⁻	0,01	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Σ'	100,26	99,02	100,40	100,03	99,70	100,67	100,52	99,94	99,96	99,95	97,78	97,81	98,44	99,84
—F ₂ =O	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Σ	100,26	99,02	100,40	100,03	99,70	100,67	100,52	99,94	99,96	99,95	97,78	97,81	98,44	99,84
$\frac{Fe}{Fe+Mg}$, %	76,56	78,04	81,01	63,01	79,12	78,54	92,99	79,21	77,13	77,18	95,91	93,77	95,17	97,27

1 — гранат-биотит-ставролитовый сланец, Кейвы, Кольский п-ов (Бельков, 1963); 2—4 — Северо-Байкальское нагорье (Великославинский, Петров, 1964); 2 — гранат-биотит-ставролитовый сланец, 3 — гранат-биотит-хлоритоид-ставролитовый сланец, 4 — гранат-ставролит-мусковитовый сланец; 5—8 — ставролитовый сланец: 5—6 — Карпаты (Данилович, 1965), 7 — р. Зоярчицк, Центральный Памир (Дюфур и др., 1970), 8 — Становой хребет (Кориковский, 1967); 9 — биотит-кордиерит-ставролитовый сланец, хребет Кодар, Восточная Сибирь (Кориковский, 1970); 10—11 — кордиерит-гранат-ставролитовый сланец, хребт Кодар, Восточная Сибирь (Кориковский, Телешова, 1970₁); 12—13 — ставролит-хлоритовый сланец, хребт Кодар, Восточная Сибирь (Кориковский, Телешова, 1970₂); 14—15 — ставролитовый сланец, Приладожье (В. И. Лебедев, 1964); 16 — ставролит-гранат-биотит-роговообманковый сланец, р. Озерная, Камчатка (М. М. Лебедев, 1968); 17 — биотит-ставролитовый сланец, р. Степановская, Камчатка (М. М. Лебедев, 1968); 18 — ставролит-гранатовый гнейс, Кейвы, Кольский п-ов (Лутц, 1967); 19 — ставролитовый сланец, Восточные Кейвы, Кольский п-ов (Лутц, 1973); 20 — биотит-гранат-ставролитовый сланец, гора Миас, Урал (Лутц, 1973); 21—23 — андалузит-гранат-биотит-ставролитовый сланец, р. Левая Коль, Камчатка (Lebedev et al., 1967); 24—25 — ставролитовый сланец, р. Дукук, Камчатка (Маракушев и др., 1971); 26 — сланец (метасоматит), Кукас-озеро, Карелия (Московченко, 1969); 27 — сланец, Кукас-озеро, Карелия (Московченко, 1969); 28 — гранат-ставролитовый гнейс, Порос-озеро, Кольский п-ов

(Прияткина, Дагелайский, 1963); 29—32 — биотит-гранат-ставролитовый сланец: 29—31 — Северо-Байкальское нагорье (Соколов, 1965), 32 — Ляпцясюръя, Приладожье (обр. 32—59 из материалов автора, аналитик А. И. Гусева); 33 — ставролит-мусковитовый сланец, Кейвы, Кольский п-ов; 34 — биотит-гранат-ставролитовый сланец, дер. Кундровы, Урал; 35—39 — ставролитовый сланец, р. Дукук, Камчатка; 40—42 — биотит-ставролитовый сланец, Северо-Западный Саугилен, Тува; 43—44 — ставролит-гранат-жедритовая порода, месторождение Шуерецкое, Карелия; 45—46 — ставролитовый сланец, месторождение Шуерецкое, Карелия; 47 — ставролит-гранат-биотитовый сланец, Зеленый мыс, Кольский п-ов; 48—50 — ставролит-биотит-гранатовый гнейс, р. Печенга, Кольский п-ов; 51—52 — биотит-гранат-ставролитовый сланец, оз. Воронье, Карелия; 53—56 — ставролит-биотитовый сланец: 53—54 — о-в Мякисало, Ладожское оз., 55—56 — оз. Воронье, Карелия; 57—58 — ставролитовый сланец, Ляпцясюръя, Приладожье; 59 — биотит-гранат-ставролитовый сланец, Харлу, Приладожье; аналитики: обр. 33, 35, 36, 39, 52—54, 57—59 — Е. А. Булдакова (ОГУ), обр. 34, 40—42 — А. И. Гусева, Е. Л. Бородина (ИГЕМ), обр. 43, 44, 46 — Р. Л. Телешова, Л. С. Абрамова (ИГЕМ), обр. 37—38 — П. И. Ферштатер (ИМГРЭ), обр. 45, 47—51, 55, 56 — Т. Г. Пронкина (ИМГРЭ); 60 — сланец, Северо-Восточный Плизант, Нью-Йорк, США (Barth, 1936); 61—65 — метапелит, район Сёдбери, Онтарио, Канада (Card, 1964); 66 — сланец, Глен-Клова, Ангус, Шотландия (Chinner, 1958, цит. по Дир и др., 1965); 67 — ставролитовый сланец, Глен-Клова, Ангус, Шотландия (Chinner,

1965); 68—69 — сланец, Нью-Гэмпшир, США (Green, 1963); 70—80 — ставролит-биотитовый сланец, Ок-воссок, Мэн, США (Guidotti, 1970); 81—82 — биотит-ставролит-гранатовый сланец, Айдахо, Калифорния, США (Hietanen, 1969); 83—85 — биотит-ставролит-гранат-хлоритовый сланец, район Квойек, Британская Колумбия, анализы секторов 001, 010, 110 одного кристалла ставролита (Hollister, Bence, 1967); 86—92 — ставролитовый сланец, Онтарио, Канада (Hounslow, Moore, 1967); 93—122 — анализы заимствованы из работы Юуринена (Juurinen, 1956); 93 — хлоритовый сланец, Глен-Аркарт, Шотландия; 94 — ставролитовый сланец, Виндхам-мейн, США; 95 — гранат-слюдистый сланец, Спарикоски, Соденкила, Финляндия; 96 — ставролит, округ Чероки Джорджия, США; 123 — сланец, округ Риввил-Чарл, Голуэй (Leake, 1958, цит. по Дир и др., 1965); 124 — ставролитовый сланец, Центральный Вермонт, США (Miyashiro, 1958); 125 — ставролитовый сланец (кварцит?), Рио Ариба, Нью-Мехико (Schreyer, Chinner, 1966); 126 — кобальтовый ставролит из кварц-магнетитовой породы, Люсака, Северная Родезия (Skerl, Bannister, 1934, цит. по Дир и др., 1965); 127 — сланец, Сент-Готтард, Швейцария (Smith, 1968); 128 — ставролит-биотитовый гнейс, Глен-Аилс, Формаршир, Шотландия (Snelling, 1957, цит. по Дир и др. 1965); 129 — ставролит-герцинитовая порода, Абакума, Киогами, Япония (Urano, Kanisawa, 1965); 130—132 — секторы кристалла ставролита (001), (010), (110) (Hollister, 1970); 133—135 — кварцит, Нью-Гэмпшир, США (Rumble, 1970); 136 — кианит-гранат-слюдистый сланец, Неллоре, Индия (Jayaraman, 1945).

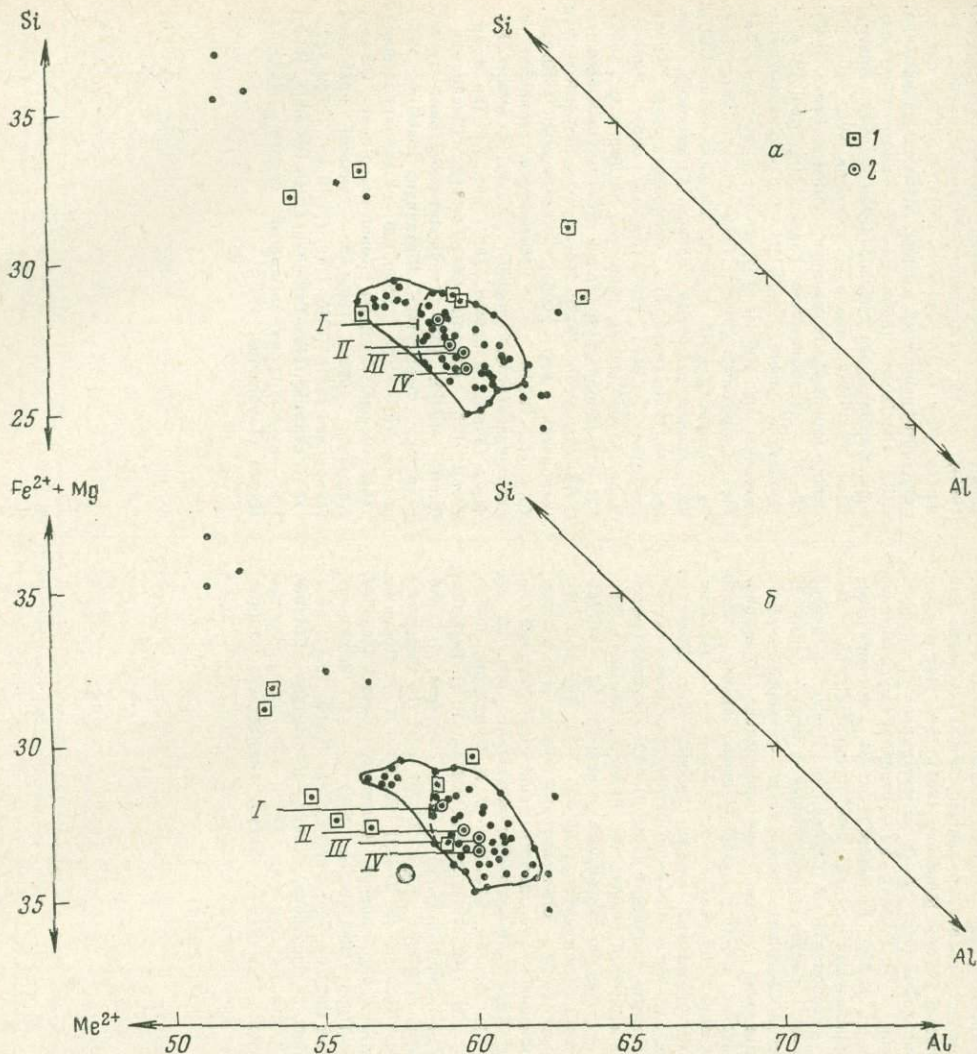


Рис. 1. Колебания состава ставролита в отношении содержания:

a — $(Fe^{2+} + Mg) - Si - Al$; *б* — $Me^{2+} - Si - Al$;

1 — образцы с повышенным содержанием Ca, Zn, Co;

2 — средние составы ставролита;

I — с учетом всех анализов,

II — для большого ряда точек (сплошной контур),

III — для малого ряда точек (пунктирный контур),

IV — теоретический состав ставролита

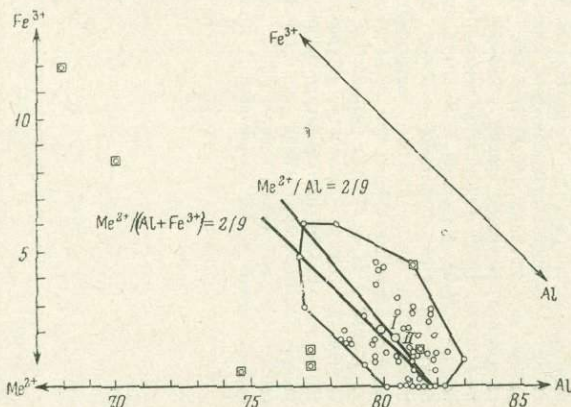


Рис. 2. Соотношение Me^{2+} , Fe^{3+} и Al в ставролитах

I — среднее из 67 анализов;

II — среднее из 60 анализов.

В квадратах — анализы ставролитов с повышенным содержанием Ca, Zn и Co

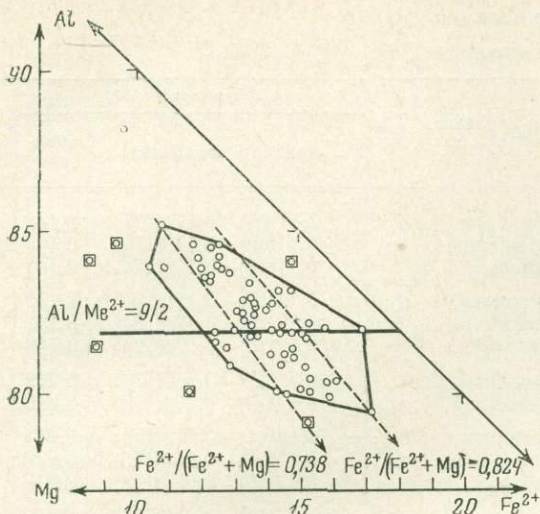


Рис. 3. Соотношений Mg, Fe²⁺ и Al в ставролитах
Обр. 105 (Zn—Sta) и обр. 126 (Co—Sta) на диаграмму не нанесены. В квадратах — образцы с повышенным содержанием Ca и Zn

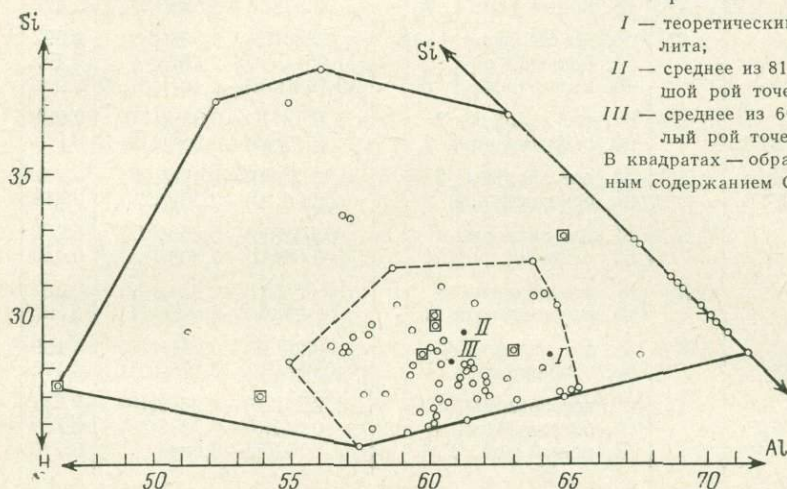


Рис. 4. Соотношение H, Si и Al в ставролитах

I — теоретический состав ставролита;
II — среднее из 81 анализа (большой рой точек);
III — среднее из 60 анализов (малый рой точек).
В квадратах — образцы с повышенным содержанием Ca, Zn, Co

(см. рис. 2, 3), в других — отмечается некоторое смещение главного ряда от точки, соответствующей формуле минерала (см. рис. 1, 4).

Для оценки пределов колебания состава ставролита в отношении отдельных элементов или групп элементов и для выбора признаков, по которым можно объединить катионы, тяготеющие к определенным структурным позициям, сравним некоторые параметры состава минерала с его теоретической формулой. В качестве таких параметров могут быть использованы наиболее важные отношения атомных (формульных) количеств элементов или групп элементов — A/B .

Отклонение реальных параметров состава от их теоретического значения выражается в процентах. Для этого по величине A/B (например, $A/B = (Fe + Mg)/(Al + Si) = 0,143$) рассчитывают формульные коэффициенты катионов групп A и B. $A = (Fe + Mg) = 1,877$, $B = (Si + Al) = 13,123$. Расчет ведется при условии, что сумма коэффициентов $A + B$ в формуле ставролита равна теоретической ($A + B = Fe + Mg + Al + Si = 15$). Разница между полученными коэффициентами A или B и соответствующими

Таблица 2
Колебания состава ставролита $H(Fe, Mg)_2Al_9Si_4O_{24}$

№ п/п	Параметры состава A/B	Теоретическое значение	Число анализов, рой, точек, рис.	Параметры A/B	
				пределы колебания	среднее
1	$\frac{Fe^{2+} + Mg}{Al + Si}$	0,154	68, все анализы, 1, а	0,055(105)—0,176(17)	0,143
			54, большой рой, 1, а	0,118(5)—0,176(17)	0,149
			44, малый рой, 1, а	0,118(5)—0,172(124)	0,147
2	$\frac{Me^{2+}}{Al + Si}$	0,154	68, все анализы, 1, б	0,101(1)—0,220(17)	0,152
			55, большой рой, 1, б	0,121(5)—0,174(124)	0,151
			46, малый рой, 1, б	0,121(5)—0,174(124)	0,148
3	$\frac{Fe^{2+} + Mg}{Al}$	0,222	67, все анализы, 4	0,083(105)—0,165(17)	0,212
			54, большой рой, 1, а	0,174(5)—0,260(113)	0,218
4	$\frac{Me^{2+}}{Al}$	0,222	68, все анализы, 1, б	0,146(1)—0,332(17)	0,224
			55, большой рой, 1, б	0,177(5)—0,260(113)	0,220
			46, малый рой, 1, б	0,177(5)—0,250(108)	0,215
5	$\frac{Fe^{2+} + Mg}{Si}$	0,5	68, все анализы, 1, а	0,167(105)—0,580(124)	0,442
			54, большой рой, 1, а	0,370(5)—0,580(124)	0,470
			44, малый рой, 1, а	0,370(5)—0,580(124)	0,458
6	$\frac{Me^{2+}}{Si}$	0,5	68, все анализы, 1 б	0,321(19)—0,614(106)	0,470
			55, большой рой, 1, б	0,378(5)—0,586(124)	0,478
			46, малый рой, 1, б	0,378(5)—0,586(124)	0,477
7	$\frac{Al}{Si}$	2,25	68, все анализы, 1, б	1,386(19)—2,505(15)	2,092
			55, большой рой, 1, б	1,961(114)—2,407(18)	2,172
			46, малый рой, 1, б	2,194(126)—2,407(18)	2,216
8	$\frac{Me^{2+}}{Al + Fe^{3+}}$	0,222	68, все анализы, 2	0,137(1)—0,329(17)	0,220
			61, основной рой, 2	0,168(5)—0,250(113)	0,217
9	$\frac{Me^{2+} + Fe^{3+}}{Al}$	0,222	68, все анализы, 2	0,206(30)—0,471(122)	0,252
			61, основной рой, 2	0,206(30)—0,301(126)	0,244
10	$\frac{H}{Al}$	0,111	81, все анализы, 4	0,032(36)—0,563(122)	0,162
			60, основной рой, 4	0,60(32)—0,309(113)	0,185
11	$\frac{H}{Si}$	0,25	81, все анализы, 4	0,055(36)—0,954(122)	0,337
			60, основной рой, 4	0,103(32)—0,696(121)	0,397
12	$\frac{H}{Al + Si}$	0,077	81, все анализы, 4	0,020(36)—0,261(122)	0,109
			60, основной рой, 4	0,038(32)—0,175(121)	0,126
13	$\frac{Fe^{2+}}{Fe^{2+} + Mg}$		68, все анализы, 3	0,422(126)—0,9379(19)	0,741
			60, большой рой, 3	0,647(6)—0,9379(19)	0,769
			47, малый рой, 3	0,738—0,824	0,776

* Пределы колебания коэффициента числителя (Fe^{2+}).

** Коэффициент Fe^{2+} при среднем значении параметра.

*** Отклонения от среднего состава (в %).

щей формульной величиной, отнесенная к сумме $A + B$ и выраженная в процентах, является мерой отклонения состава изучаемого образца ставролита от теоретического в отношении данных компонентов. В рассматриваемом случае она равна $0,123 \times 100 : 15 = 0,82\%$.

Зная пределы колебаний состава минерала относительно этих катионов и определив степень отклонения его от идеального, в каждом предельном случае можно оценить весь интервал изменения данного параметра:

пределы колебания параметра $A/B = (Fe + Mg)/(Si + Al) : 0,055 - 0,176$;

значение коэффициентов группы $B (Si + Al) : 14,218 - 12,755$;

значение коэффициентов группы $A (Fe + Mg) : 0,782 - 2,245$;

отклонение от теоретической величины (13 или 2) : $(\pm 1,218) - (\mp 0,245)$;

то же, в % к сумме $A + B : (\pm 8,12) - (\mp 1,63)$;

интервал колебания параметра состава $K = 9,75\%$.

Коэффициент катиона группы В		Отклонение от теоретического состава, %		Разброс, точек, К, %
пределы колебания	среднее	пределы колебания	среднее	
14,218—12,755	13,123	(+8,12)—(-1,63)	+0,82	9,75
13,417—12,775	13,055	(+2,78)—(-1,63)	+0,055	4,41
13,417—12,799	13,078	(+2,78)—(-1,34)	+0,078	4,12
13,624—12,295	13,021	(+4,16)—(-4,70)	+0,14	8,86
13,381—12,777	13,032	(+2,54)—(-1,55)	+0,21	4,09
13,381—12,777	13,066	(+2,54)—(-1,55)	+0,44	4,09
10,157—8,696	9,076	(+10,52)—(-2,76)	+0,69	13,28
9,370—8,730	9,031	(+3,36)—(-2,45)	+0,28	5,81
3,599—8,258	8,987	(+5,44)—(-6,74)	-0,12	12,18
9,346—8,730	9,016	(+3,14)—(-2,45)	+0,14	5,59
9,346—8,800	9,053	(+3,14)—(-1,82)	+0,48	4,96
5,141—3,798	4,161	(+19,02)—(-3,37)	+2,68	22,39
4,380—3,798	4,082	(+6,33)—(-3,37)	+1,37	9,70
4,380+3,798	4,115	(+6,33)—(-3,37)	+1,92	9,70
4,542—3,718	4,082	(+9,03)—(-4,70)	+1,37	13,73
4,354—3,783	4,060	(+5,90)—(-3,62)	+1,00	9,52
4,354—3,783	4,062	(+5,90)—(-3,62)	+1,93	9,52
5,449—3,709	4,205	(11,15)—(-2,24)	+1,58	13,39
4,391—3,816	4,099	(+3,01)—(-1,42)	+0,76	4,43
4,070—3,816	4,043	(+0,54)—(-1,42)	+0,33	1,96
9,675—7,277	9,016	(+6,14)—(-6,57)	+0,14	12,71
9,418—8,801	9,039	(+3,80)—(-1,81)	+0,35	5,61
9,122—7,478	8,78	(+1,11)—(-13,84)	-1,94	14,95
9,122—8,456	8,84	(+1,11)—(-4,94)	-1,43	6,05
9,69—6,378	8,60	(+6,90)—(-26,22)	-4,0	33,12
9,43—9,337	8,439	(+4,30)—(-1,36)	-5,61	5,66
4,74—2,559	3,740	(+14,80)—(-28,82)	-5,2	43,62
4,53—2,948	3,579	(+10,06)—(-21,04)	-8,42	31,10
13,72—11,102	12,624	(+5,18)—(-13,56)	-2,68	18,74
13,49—11,915	12,433	(+3,48)—(-7,75)	-4,05	11,23
0,844—1,876*	1,482 ^{2*}	(-31,9)—(+19,7) ^{3*}	0	51,6
1,294—1,876*	1,538 ^{2*}	(-14,4)—(+16,9) ^{3*}	0	31,3
1,476—1,648*	1,552 ^{2*}	(-3,8)—(+4,8) ^{3*}	0	8,6

Величина K отражает степень «подвижности» состава ставролита в отношении катионов $Fe + Mg$ и $Si + Al$ и может служить сравнительной характеристикой при выявлении особенностей изоморфизма и его пределов. В табл. 2 приведены результаты подобных расчетов для наиболее важных параметров состава ставролита. Вычислены как предельные значения A/B , так и их средние величины для каждого конкретного ряда точек. При расчетах не использованы анализы, в которых были допущены какие-либо неточности в определении содержания FeO , Fe_2O_3 и H_2O . В табл. 2 приведены величины коэффициентов и отклонения их от теоретического значения лишь для элементов знаменателя (B). Как видно из приведенного выше примера, отклонения суммарного коэффициента элементов числителя отличаются только по знаку и дают то же значение коэффициента K . В скобках указан номер анализа в табл. 1. Из данных табл. 2 видно, что максимальная «переменность» состава ставролита наблюдается в отношении его железистости — 51,6%, затем идут параметры с участием воды

и кремния (см. табл. 2, № 11, 10, 5) и наиболее стабильны отношения группы двухвалентных катионов к алюминию или к сумме $Al + Si$ (см. табл. 1, № 4, 2). Рассмотрим с этих позиций некоторые особенности изоморфизма ставролита.

ИЗОМОРФНЫЕ ЗАМЕЩЕНИЯ АТОМОВ В СТАВРОЛИТЕ

Как показывают структурные исследования и анализ фактического материала о составе ставролита (см. рис. 1—4), изоморфизм этого силиката отличается большим разнообразием и сложностью. На графике рис. 1 основная масса точек, за исключением нескольких образцов с явно аномальным составом, в виде относительно изометричного роя находится вблизи точки, соответствующей теоретической формуле — $HMe_2^{2+}Al_9Si_4O_{24}$. Если отбросить анализы с явно завышенным содержанием кремния, можно предположить существование изоморфизма $Si \rightleftharpoons Al$ в переделах $Al_{8,6}Si_{4,4}$ — $Al_{9,2}Si_{3,8}$. Замещение кремния в кремнекислородных тетраэдрах алюминием общеизвестно. Такой изоморфизм обнаружен также и в ставролите (Smith, 1968), но структурное положение избыточных (сверх четырех) атомов кремния неясно. По последним данным Смита (Smith, 1968), в структуре ставролита имеются две тетраэдрические позиции, в которых может размещаться кремний. В изученном автором образце из Сент-Готарда, Швейцария, одна тетраэдрическая вакансия заполнена кремнием с незначительным (6%) замещением его алюминием, а вторая — железом (64%), алюминием (32%) и титаном (4%). Можно предположить, что в высококремнистых ставролитах дополнительные атомы кремния размещаются во второй позиции. Однако такой сложный гетеровалентный изоморфизм должен привести к сильному искажению структуры ставролита, и потому кажется маловероятным.

Известно, что природный ставролит почти всегда содержит большую примесь кварца в виде многочисленных микроскопических вростков, часто образующих пойкилитовую структуру. Иногда эти включения настолько мелкие, что их удается выявить только при большом увеличении, и при подготовке материала к химическому анализу избавиться от примеси кварца очень трудно, а иногда почти невозможно. Юуринен (Juurinen, 1956) для этого центрифугировал тонкоизмельченный (до 700 μ) порошок ставролита в разбавленной жидкости Клеричи с удельным весом, незначительно отличающимся от удельного веса минерала. После такой обработки число атомов кремния в кристаллохимических формулах обычно не превышало четырех (см. табл. 1, обр. 93—98). Поэтому избыточное количество кремния рассматривается нами как механическая примесь кварца.

Из данных табл. 2 следует, что объединение двухвалентных катионов в одну группу приводит к сближению среднего состава минерала с теоретическим и к уменьшению разброса точек на диаграммах типа рис. 1. Следовательно, Mn, Ca, Zn, Co и другие элементы изоморфно замещают железо и магний и могут быть объединены в одну группу.

Считается, что в силикатах трехвалентное железо обычно замещает алюминий в одной из его позиций, а также присутствует в виде небольшой примеси в группе Me^{2+} . На рис. 2 основной рой точек расположен вдоль линии $Me^{2+}/Al = 2/9$, т. е. содержание Fe^{3+} не влияет на величину этого отношения, и предпочтения какому-либо замещению ($Fe^{3+} \rightarrow Al$ или $Fe^{3+} \rightarrow Me^{2+}$) не наблюдается. Однако объединение окисного железа с алюминием сближает средние составы ставролита с теоретическим, в то время как включение Fe^{3+} в группу Me^{2+} , наоборот, приводит к увеличению разницы параметров состава (см. табл. 2, № 4, 8 и 9).

По данным Смита (Smith, 1968), алюминий в шестерной координации замещается магнием. На диаграмме $Fe^{2+} - Mg - Al$ (см. рис. 3) основная масса точек расположена вдоль линии равной железистости. Это свидетель-

ствует о том, что в позиции Al^{VI} вместе с магнием может находиться и двухвалентное железо. На рис. 3 видно, что наряду с изменением железистости, в ставролите отмечается значительное колебание глиноземистости, особенно в его среднежелезистых разностях в интервале $F = 73,8-82,4\%$.

Структурное положение воды и щелочей в ставролите не определено. Высказывались предположения о возможном изоморфизме $4H^+ \rightleftharpoons Si^{4+}$ (Schreyer, Chinner, 1966) и $(Fe^{2+} + OH) \rightleftharpoons (Fe^{3+} + Al)$ (Yoder, 1957). Большие колебания в содержании воды (см. рис. 4) и низкая точность аналитического метода ее определения, особенно соотношения H_2O^+ и H_2O^- на основе имеющегося фактического материала, не дают возможности сделать какие-либо выводы. Содержание Na_2O , K_2O , CaO , а также P_2O_5 , S , F , Cl , Li_2O и других окислов и элементов в ставролите обычно не превышает десятых долей процента, и их присутствие может быть объяснено незначительным загрязнением материала другими минералами (апатитом, слюдами, полевыми шпатами).

РАСЧЕТ КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИХ ФОРМУЛ СТАВРОЛИТА

Кристаллохимические формулы ставролита обычно рассчитывают по кислородному методу на 24 (48) атома кислорода (Дир и др., 1965; Juchner, 1956 и др.). При широком проявлении гетеровалентного изоморфизма этот метод неудобен. Поэтому нами предпринята попытка выяснить соотношение главных компонентов в ставролите — H , Fe , Mg , Al , Si — для расчета кристаллохимических формул по катионному методу. Как уже отмечалось выше, в составе ставролита наиболее постоянны отношения $(Me^{2+}/Al$ и $Me^{2+}/Al + Si)$. Для этих же параметров характерны минимальные (не более десятых долей процента) отклонения средних составов от теоретической формулы ставролита (см. табл. 2).

В соответствии с этим кристаллохимические формулы анализированных ставролитов предлагается рассчитывать на 15 катионов, в число которых, кроме суммы $Me^{2+} + Al + Si$, включать также титан и трехвалентное железо. Но этот метод применим лишь для анализов образцов, не содержащих механическую примесь кварца, и для половины случаев (65 анализов из 128) непригоден. Поэтому формулы ставролитов с повышенным содержанием кремнезема лучше рассчитывать на 11 катионов ($Al + Ti + Fe^{3+} + Me^{2+}$). Избыточное (сверх четырех ед.) количество кремния пересчитывается на весовые проценты кварца (по отношению к загрязненному образцу) и может быть вычтено из общего количества SiO_2 .

Следует иметь в виду, что рассчитанное таким образом содержание кварца в монофракции ставролита может не соответствовать действительному значению механической примеси SiO_2 : оно может оказаться больше полученной величины (при замещении части кремния в кремнекислородном тетраэдре алюминием, т. е. когда действительное число атомов кремния в формуле ставролита меньше четырех) или меньше ее (если справедливо предположение о вхождении кремния во вторую тетраэдрическую позицию, т. е. когда действительное число атомов кремния в формуле ставролита больше четырех). Для точного определения содержания примеси кварца в минерале следовало бы применять независимые методы (рентгенфазовый анализ и т. п.). Даже при относительно низкой точности рентгенфазового анализа использование его для корректировки результатов химического анализа ставролитов, по-видимому, может быть полезным при расчете кристаллохимических формул минерала. Такие исследования в настоящее время ведутся в лаборатории физических методов исследования Института экспериментальной минералогии АН СССР, и результаты их будут опубликованы.

В табл. 3 приведены кристаллохимические формулы ставролитов (см. табл. 1), рассчитанные по катионному методу на 11 или 15 катионов.

Таблица 3

Кристаллохимические формулы ставролита

№ п/п	№ обр.	$(\text{Me}^{2+} + \text{Fe}^{3+} + \text{Ti})_2$						$(\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+} + \text{AlVI})_3$			$(\text{AlIV} + \text{Si})_4$		Прочие элементы				$(\text{OH})_1$		O_{23}	ОН**	Примесь Q	
		Fe ²⁺	Mg	Mn	Ca	Fe ³⁺	Ti	Fe ²⁺	Fe ³⁺	AlVI	AlIV	Si	14	15	16	OH	O	19	K _{Si}		вес. %	
																				3		4
1	—	0,973	0,232	0,009	0,103	0,613	0,069	—	0,007	8,993	—	4,000	—	—	—	0,251	23,749	1,559	0,083	0,6		
2	C-622-2	1,370	0,485	—	0,034	—	0,110	0,076	0,102	8,822	—	4,000	—	—	—	0,858	23,142	0,715	0,192	1,4		
3	П-438-1	1,550	0,132	0,009	0,202	0,010	0,097	—	0,131	8,869	—	4,000	—	—	—	0,796	23,204	1,524	0,368	2,55		
4	—	1,521	0,344	—	0,017	0,041	0,077	—	0,062	8,938	—	4,000	—	—	—	0,805	23,195	0,808	0,288	2,0		
5	Ю-294	1,118	0,411	—	0,035	0,305	0,131	—	0,184	8,816	—	4,000	0,035(K)	0,096(F)	0,009(S)	0,398	23,545	2,397	0,133	0,9		
6	Ю-309	1,040	0,567	0,028	0,087	0,035	0,274	—	0,608	8,392	—	4,000	0,152(K)	—	—	0,263	23,737	3,228	0,820	5,5		
7	27/15	1,029	0,244	0,041	0,142	0,462*	0,081	—	0,098*	8,902	—	4,000	0,071(Na)	0,102(K)	0,041(P)	1,000	23,000	0,204	2,356	14,1		
8	Б-35	1,256	0,416	—	0,102	0,188	0,102	—	0,296	8,704	0,218	3,718	—	—	—	0,954	23,046	1,027	—	—		
9	Ж-080/10	1,492	0,421	—	—	—	0,088	0,235	—	8,765	—	4,000	—	—	—	1,057	22,943	2,244	0,409	2,8		
10	Ж-041/6	1,062	0,815	—	0,061	—	0,061	0,120	0,615*	8,265	—	4,000	—	—	—	1,000	23,000	0,964	0,470	3,3		
11	Е-1112/9	1,033	0,800	0,018	0,088	—	0,062	0,126	0,554	8,320	—	4,000	—	—	—	1,000	23,000	1,450	0,586	4,0		
12	Ж-0387a/2	1,071	0,766	—	0,081	—	0,081	0,160	0,473*	8,367	—	4,000	—	—	—	1,000	23,000	1,398	0,905	6,0		
13	П-2084	1,303	0,559	0,034	0,060	—	0,043	0,084	0,395*	8,521	—	4,000	—	—	—	1,000	23,000	0,988	0,209	1,5		
14	44	1,477	0,374	0,033	0,108	—	0,008	0,126	—	8,874	0,030	3,970	0,042(Na, K)	—	—	1,098	22,902	—	—	—		
15	249	1,457	0,345	0,025	0,042	0,064	0,067	—	0,366	8,634	0,395	3,605	0,027(Na)	0,004(K)	—	1,166	22,834	—	—	—		
16	20-1	1,347	0,415	0,010	0,059	—	0,168	0,137	0,277	8,586	—	4,000	0,119(Na)	0,059(K)	—	0,625	23,275	1,187	1,895	11,8		
17	3449	0,813	0,589	—	0,547	—	0,050	0,761	0,067	8,172	—	4,000	0,021(K)	—	—	1,442	22,558	0,302	0,132	0,3		
18	042	1,330	0,307	0,008	0,111	0,210	0,034	—	0,284	8,716	0,267	3,773	0,014(Na)	—	—	0,975	23,025	1,142	—	—		
19	И-109	1,666	0,121	0,010	0,081	—	0,121	0,166	—	8,834	—	4,000	0,101(K)	0,101(P)	—	0,320	23,680	1,720	2,375	14,3		
20	121	1,347	0,452	0,010	0,106	—	0,086	0,373	—	8,627	—	4,000	0,034(Na)	0,054(K)	—	1,111	22,889	0,797	1,976	12,3		
21	215-Н	1,448	0,390	0,008	—	0,060	0,059	—	0,145	8,857	0,053	3,947	0,034(Zn)	—	—	0,877	23,123	1,533	—	—		
22	215-Е	1,428	0,423	0,017	—	0,037	0,060	—	0,201	8,799	0,125	3,875	0,034(Zn)	—	—	0,970	23,030	1,572	—	—		

23	216	1,506	0,392	—	—	—	0,060	0,053	0,119	8,828	0,048	3,952	0,042(Zn)	—	—	0,981	23,019	1,882	—	—
24	303-Б	1,505	0,398	0,009	0,035	—	0,053	0,156	—	8,844	—	4,000	—	—	—	1,050	22,950	2,262	0,471	2,2
25	303-Е	1,457	0,431	0,009	0,034	0,017	0,052	—	0,121	8,879	—	4,000	—	—	—	0,879	23,121	1,690	0,250	1,8
26	618	0,845	0,880	0,009	0,222	—	0,044	0,381	0,151	8,468	—	4,000	—	—	—	1,293	22,707	—	1,082	7,2
27	277д	1,184	0,644	—	0,033	—	0,074	0,194	0,025	8,871	0,031	3,969	—	—	—	1,207	22,793	—	—	—
28	170	1,346	0,514	0,009	0,035	—	0,096	0,092	0,157	8,751	—	4,000	—	—	—	0,900	23,100	0,619	0,506	3,5
29	285/8	1,391	0,400	—	0,146	—	0,064	0,065	0,064	8,871	—	4,000	—	—	—	0,935	23,065	—	1,241	8,2
30	192/8	1,316	0,342	—	0,102	0,102	0,081	—	—	9,056	—	4,000	—	—	—	0,682	23,318	—	0,349	2,4
31	198/2	1,543	0,270	—	0,035	0,083	0,070	—	0,048	8,952	—	4,000	—	—	—	0,745	23,225	0,592	0,471	3,3
32	Ф-285	1,486	0,388	0,023	—	—	0,086	0,042	—	8,958	—	4,000	0,016(Zn)	—	—	0,872	23,128	0,536	1,189	7,8
33	A-2	1,158	0,523	0,010	0,174	—	0,136	0,339	0,139*	8,521	—	4,000	0,029(Na)	0,039(K)	0,068(F)	1,000	22,966	0,698	1,916	12,0
34	Ф-7-6	1,406	0,438	0,009	0,055	—	0,091	0,255	—	8,745	—	4,000	0,004(Na)	0,014(K)	—	1,057	22,943	1,488	1,167	7,7
35	K-22-1	1,403	0,284	0,019	0,199	—	0,095	0,143	0,099	8,758	—	4,000	0,066(Na)	0,057(K)	0,019(F)	1,000	22,990	1,150	1,230	8,1
36	K-22-5	1,358	0,211	0,009	0,211	—	0,092	0,038	0,356	8,606	—	4,000	0,055(Na)	0,037(K)	—	1,000	23,000	0,273	0,954	6,4
37	K-23	1,553	0,305	0,001	0,056	—	0,084	0,104	—	8,896	—	4,000	0,150(Na)	0,028(K)	0,009(P)	0,715	23,285	0,704	1,311	8,5
38	K-24	1,550	0,343	0,004	0,031	—	0,072	0,284	—	8,716	—	4,000	0,062(Na)	0,031(K)	0,010(P)	0,997	23,003	0,939	2,694	16,0
39	K-28	1,393	0,263	0,010	0,212	—	0,121	0,341	0,045*	8,614	—	4,000	0,081(Na)	0,020(K)	—	1,157	22,843	1,10	2,491	14,9
40	B-62B	1,431	0,433	—	0,044	—	—	0,269	0,157*	8,577	—	4,000	0,052(Na)	0,040(K)	—	1,000	23,000	1,600	0,430	2,9
41	B-74	1,207	0,512	0,060	0,102	—	0,119	0,290	0,133*	8,527	—	4,000	0,046(Na)	0,006(K)	—	1,000	23,000	1,509	0,084	0,6
42	B-91	1,149	0,638	0,077	0,008	—	0,128	0,280	0,172*	8,548	—	4,000	0,018(Na)	0,006(K)	—	1,000	23,000	1,830	0,044	0,3
43	Ф-10	0,872	0,896	0,099	0,065	—	0,070	0,144	0,502*	8,354	—	4,000	0,090(Zn)	—	—	1,000	23,000	1,384	0,508	3,5
44	Ф-286	0,785	0,932	0,009	0,099	—	0,086	0,166	0,537*	8,297	—	4,000	0,086(Zn)	—	—	1,000	23,000	1,206	0,260	1,8
45	Ф-13	0,748	0,880	—	—	—	0,060	—	0,485	8,515	—	4,000	0,034(Na)	0,026(K)	0,310(Zn)	1,997	22,003	0,699	0,331	3,2
46	Ф-14B	0,793	0,919	0,009	0,084	—	0,067	0,138	0,528*	8,334	—	4,000	0,130(Zn)	—	—	1,000	23,000	1,105	0,108	0,7
47	Ф-152-2	1,426	0,439	0,055	—	—	0,128	0,322	—	8,678	—	4,000	0,027(Na)	0,018(K)	0,009(P)	0,916	23,084	0,210	0,843	5,6
48	Ф-198-1	1,181	0,621	—	—	—	0,121	0,397	—	8,603	—	4,000	0,052(Na)	0,026(K)	—	1,231	22,769	0,577	0,181	1,3

* Коэффициент для Fe⁺ рассчитан при допущении, что в формуле один атом водорода.

** Коэффициент для группы OH рассчитан по вес. % H₂O³⁺ в ставролите.

Таблица 3 (продолжение)

№ п/п	№ обр.	$(\text{Me}^{2+} + \text{Fe}^{3+} + \text{Ti})_x$						$(\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+} + \text{AlIV})_y$			$\text{AlIV} + \text{Si}_z$		Прочие элементы					Примесь Q		
		Fe ²⁺	Mg	Mn	Ca	Fe ³⁺	Ti	Fe ²⁺	Fe ³⁺	AlIV	AlIV	Si	OH _I	O _{II}	OH ^{**}	Примесь Q				
																K _{Si}	ве. %			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
49	Ф-198-5	1,406	0,464	—	0,019	—	0,112	0,318	—	8,682	—	4,000	0,036(Na)	0,027(K)	0,005 (P)	1,006	22,994	0,554	0,457	3,2
50	Ф-198-7	1,406	0,460	—	0,018	—	0,115	0,186	—	8,814	—	4,000	0,053(Na)	0,026(K)	0,004 (P)	0,859	23,141	0,496	0,389	2,7
51	Ф-229	1,373	0,523	—	0,019	—	0,086	0,177	—	8,823	—	4,000	0,028(Na)	0,019(K)	—	0,956	23,044	0,288	1,619	10,3
52	Ф-230	1,354	0,333	0,010	0,181	—	0,131	0,320	0,201*	8,469	—	4,000	0,040(Na)	0,030(K)	0,010 (F)	1,000	22,995	1,710	2,322	14,1
53	Ф-328а	1,338	0,290	0,020	0,238	—	0,114	0,426	—	8,574	—	4,000	0,052(Na)	0,103(K)	—	1,043	22,957	1,495	2,650	15,7
54	Ф-328б	1,424	0,275	0,019	0,209	—	0,073	0,074	—	8,926	—	4,000	0,045(Na)	0,045(K)	—	0,838	23,162	1,810	0,718	4,9
55	Ф-232	1,293	0,561	0,003	0,019	—	0,124	0,324	—	8,676	—	—	0,067(Na)	0,019(K)	0,009 (P)	0,945	23,055	0,637	1,575	10,0
56	Ф-239	1,381	0,508	0,001	—	—	0,110	0,276	—	8,724	—	4,000	0,018(Na)	0,018(K)	0,009 (P)	0,975	23,025	0,465	0,322	2,2
57	Ф-264	1,446	0,272	0,018	0,191	—	0,073	0,225	—	8,775	—	4,000	0,027(Na)	0,027(K)	—	1,025	22,975	1,019	0,887	5,9
58	Ф-280	1,390	0,260	0,010	0,260	—	0,080	0,230	0,150*	8,620	—	4,000	0,040(Na)	0,030(K)	—	1,000	23,000	1,03	2,230	13,6
59	Ф-313	1,557	0,165	0,025	0,207	—	0,045	0,169	0,317*	8,514	—	4,000	0,045(Na)	0,035(K)	—	1,000	23,000	1,25	0,536	3,7
60	—	Анализ минерала неполный, кристаллохимические формулы не рассчитывались																		
61	SA-1																			
62	C-64																			
63	SS-1																			
64	SA-2																			
65	C-57																			
66	—	1,287	0,446	0,009	—	0,172	0,086	—	0,145	8,855	—	4,000	—	—	—	0,656	23,344	1,699	0,127	0,95
67	20-B	1,293	0,446	0,009	—	0,165	0,087	—	1,149	8,851	—	4,000	—	—	—	0,661	23,339	1,695	0,386	2,7
68	ER-101B	1,278	0,443	0,026	0,034	0,142	0,077	—	0,062	8,938	0,014	3,986	0,085(Na)	—	—	0,633	23,367	1,516	—	—

69	Д-2	1,330	0,343	0,009	—	0,233	0,086	—	0,076	8,924	—	4,000	0,022(Na)	—	—	0,571	23,429	1,699	0,024	0,2
70	О-С-3	1,501	0,264	0,026	—	0,100*	0,060	—	0,091*	8,909	0,224	3,776	0,051(Zn)	—	—	1,000	23,000	1,624	—	—
71	О-С-38	1,600	0,262	0,034	—	—	0,068	—	—	9,011	0,148	3,852	0,025(Zn)	—	—	1,001	22,999	1,422	—	—
72	О-С-41	1,610	0,263	0,025	—	—	0,068	0,017	0,119*	8,864	0,119	3,881	0,034(Zn)	—	—	1,000	23,000	1,220	—	—
73	О-С-44	1,299	0,270	0,017	—	0,319*	0,070	—	0,191*	8,809	0,461	3,539	0,026(Zn)	—	—	1,000	23,000	0,826	—	—
74	О-Ј-66	1,598	0,262	0,025	—	0,030*	0,059	—	0,104*	8,896	0,146	3,854	0,025(Zn)	—	—	1,000	23,000	1,021	—	—
75	О-К-57	1,461	0,248	0,017	—	0,181*	0,060	—	0,134*	8,866	0,303	3,697	0,034(Zn)	—	—	1,000	23,000	1,067	—	—
76	О-Ј-73	1,564	0,254	0,034	—	—	0,068	—	—	9,013	0,136	3,864	0,068(Zn)	—	—	0,985	23,015	1,184	—	—
77	О-Ј-60	1,516	0,237	0,034	—	—	0,051	—	—	9,009	0,189	3,811	0,152(Zn)	—	—	1,080	22,920	1,321	—	—
78	О-К-46	1,396	0,187	0,017	—	—	0,051	—	—	9,067	0,067	3,933	0,281(Zn)	—	—	0,900	23,100	1,464	—	—
79	О-Ј-63	1,404	0,187	0,017	—	—	0,060	—	—	9,043	0,069	3,931	0,289(Zn)	—	—	0,906	23,094	1,310	—	—
80	О-Ј-55	1,422	0,195	0,017	—	—	0,051	—	—	9,095	0,098	3,902	0,220(Zn)	—	—	0,901	23,099	1,050	—	—
81	143	1,466	0,348	—	0,042	—	0,068	0,166	—	8,834	0,040	3,960	0,051(Li)	0,076(Zn)	—	1,025	22,975	1,606	—	—
82	2096	1,524	0,433	0,017	0,009	—	0,069	0,087	0,026	8,887	—	4,000	0,008(F)	—	—	0,845	23,155	1,680	0,227	1,6
83	1	1,226	0,402	0,025	—	0,317*	0,033	—	0,067*	8,933	0,429	3,571	0,020(Zn)	—	—	1,000	23,000	1,230	—	—
84	2	1,333	0,421	0,016	—	0,145*	0,065	—	0,101*	8,899	0,275	3,725	0,020(Zn)	—	—	1,000	23,000	1,498	—	—
85	3	1,366	0,439	0,017	—	0,108*	0,050	—	0,123*	8,877	0,210	3,790	0,021(Zn)	—	—	1,000	23,000	1,729	—	—
86	2А	1,682	0,258	—	0,009	—	0,052	0,038	—	8,962	—	4,000	—	—	—	0,932	23,068	—	0,335	2,35
87	7А	Анализ минерала неполный, кристаллохимическая формула не рассчитывалась																		
88	7В	1,232	0,638	0,091	0,009	—	0,066	0,127	—	8,873	0,127	3,837	—	—	—	1,194	22,806	—	—	—
89	7с	1,334	0,557	0,058	—	—	0,050	0,080	—	8,920	—	4,000	—	—	—	0,982	23,018	—	0,060	0,5
90	8	1,407	0,476	0,033	0,017	—	0,067	0,207	—	8,793	0,204	3,796	—	—	—	1,277	22,723	—	—	—
91	9В	1,491	0,417	0,017	—	—	0,075	0,086	—	8,914	0,096	3,904	—	—	—	1,032	22,968	—	—	—
92	10	Анализ минерала неполный, кристаллохимическая формула не рассчитывалась																		
93	1	1,190	0,667	0,025	—	—	0,118	0,152	0,118	8,730	0,142	3,858	—	—	—	1,058	22,942	2,288	—	—
94	3	1,424	0,491	0,025	—	—	0,059	0,023	0,152	8,825	0,168	3,832	—	—	—	1,075	22,925	1,861	—	—
95	5	1,441	0,447	0,052	—	—	0,060	0,218	0,103	8,679	0,149	3,851	—	—	—	1,247	22,753	2,011	—	—
96	6	0,400	0,731	0,017	—	—	0,060	0,460	0,086	8,454	—	4,000	0,791(Zn)	—	—	1,342	22,658	1,832	0,102	0,7
97	2	1,431	0,475	0,025	—	—	0,068	0,011	0,127	8,862	0,123	3,877	—	—	—	1,000	23,000	2,231	—	—
98	4	1,425	0,515	—	—	—	0,059	0,105	0,135	8,760	0,020	3,980	—	—	—	1,009	22,991	2,639	—	—

Таблица 3 (продолжение)

№ п/п	№ обр.	$(\text{Me}^{2+} + \text{Fe}^{3+} + \text{Ti})_2$						$(\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+} + \text{AlVI})_3$			$(\text{AlIV} + \text{Si})_4$		Прочие элементы			$\frac{(\text{OH})_1}{\text{OH}}$	$\frac{\text{O}_{23}}{\text{O}}$	ОН**	Примесь Q		
		Fe ²⁺	Mg	Mn	Ca	Fe ³⁺	Ti	Fe ²⁺	Fe ³⁺	AlVI	AlVI	Si	14	15	16	17	18	19	KSi		вес. %
																			20	21	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	
99	2	1,502	0,373	—	—	0,040	0,085	—	0,198	8,802	0,089	3,911	—	—	—	0,879	23,121	1,374	—	—	
100	4	1,254	0,390	0,068	—	0,288	—	—	0,017	8,983	0,076	3,924	—	—	—	0,788	23,212	2,110	—	—	
101	1	1,479	0,444	—	—	—	0,077	0,111	0,188	8,701	—	4,000	—	—	—	0,957	23,043	1,538	—	—	
102	3	1,336	0,385	0,060	—	0,218	—	—	0,090	8,910	0,045	3,955	—	—	—	0,829	23,171	2,012	—	—	
103	5	1,464	0,404	—	—	0,132	—	—	0,171	8,829	0,105	3,895	—	—	—	0,973	23,027	1,666	—	—	
104	6	1,143	0,559	0,042	—	0,254	—	—	0,254	8,746	0,096	3,904	—	—	—	0,846	23,154	1,855	—	—	
105	8	0,528	0,697	0,017	—	—	0,087	0,174	0,413	8,413	—	4,000	0,758(Zn)	—	—	1,000	23,000	1,420	0,172	1,2	
106	9	0,435	0,942	0,060	0,562	—	—	0,394	0,933	7,673	0,103	3,897	—	—	—	1,499	22,501	2,760	—	—	
107	10	1,465	0,534	—	—	—	—	0,163	0,186	8,651	0,032	3,968	—	—	—	1,197	22,803	1,535	—	—	
108	11	1,491	0,509	—	—	—	—	0,172	0,170	8,658	0,021	3,979	—	—	—	1,193	22,807	1,502	—	—	
109	12	1,338	0,457	0,034	0,017	0,058	0,095	—	0,606	8,394	0,047	3,953	—	—	—	0,801	23,199	1,864	—	—	
110	13	1,236	0,667	0,079	0,009	—	—	0,136	0,229	8,635	—	4,000	—	—	—	1,134	22,866	2,277	0,405	2,8	
111	14	1,532	0,379	—	0,062	—	0,026	0,197	0,176	8,627	—	4,000	—	—	—	1,147	22,853	2,214	0,340	2,4	
112	15	1,389	0,593	0,009	0,009	—	—	0,181	0,192	8,627	—	4,000	—	—	—	1,181	22,819	1,954	0,370	2,6	
113	16	1,626	0,365	—	—	—	0,009	0,209	0,321	8,470	—	4,000	—	—	—	1,191	22,809	2,619	0,364	2,5	
114	17	1,362	0,620	0,017	—	—	—	0,193	0,087	8,720	—	4,000	—	—	—	1,195	22,805	2,106	0,447	3,1	
115	18	1,450	0,337	0,053	0,062	—	0,098	0,154	0,168	8,678	—	4,000	0,040(Na)	0,010(K)	—	0,908	23,092	1,888	0,541	3,0	
116	19	1,327	0,574	0,008	—	—	0,091	0,228	—	8,772	0,150	3,850	0,093(Na)	0,007(K)	—	1,216	22,784	—	—	—	
117	20	1,391	0,515	0,008	—	—	0,084	0,221	—	8,779	0,109	3,891	0,111(Na)	0,020(K)	—	1,035	21,965	1,131	—	—	
118	21	1,359	0,555	0,008	—	—	0,077	0,391	—	8,609	0,133	3,867	0,054(Na)	0,032(K)	—	1,286	22,714	2,075	—	—	
119	22	1,304	0,602	0,009	—	—	0,086	0,339	—	8,661	0,095	3,905	0,177(Na)	0,024(K)	—	1,059	22,941	2,494	—	—	
120	23	1,388	0,544	0,008	—	—	0,059	0,082	—	8,918	0,074	3,926	0,250(Na)	0,029(K)	—	0,761	23,239	1,598	—	—	
121	24	0,441	0,594	0,009	—	—	0,066	—	0,731	8,269	0,254	3,746	0,850(Na)	0,041(K)	—	2,013	21,987	2,607	—	—	
122	25	0,543	0,522	—	0,851	—	0,082	0,279	1,308	7,413	—	4,000	—	—	—	1,118	22,882	4,177	0,378	2,55	
123	5	1,356	0,515	0,008	0,043	—	0,077	0,206	0,120	8,674	0,096	3,904	0,026(Na)	0,060(K)	0,026(P)	0,934	23,066	2,351	—	—	

124	AM521025	1,359	0,478	0,026	—	0,136	0,340	—	8,660	0,244	3,756	0,171(Na)	0,020(K)	0,005(P)	1,098	22,902	0,538
	-9B	1,351	0,380	0,025	—	0,059	—	0,087	8,913	0,149	3,851	—	—	—	0,852	23,148	1,453
125	A-360	0,315	0,548	0,008	—	0,051	0,087	0,531	8,382	0,128	3,878	0,103(Ni)	0,967(Co)	—	1,105	22,895	1,130
126	7	1,400	0,401	0,034	—	0,088	—	0,032	8,968	0,167	3,833	—	—	—	0,925	23,075	2,245
127	—	1,287	0,449	—	—	0,137	—	0,219	8,783	0,002	3,998	—	—	—	0,679	23,321	1,796
128	2	—	—	—	0,034	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
129	SK-62051301	1,630	0,119	0,008	0,034	0,111	—	—	9,098	0,143	3,857	—	—	—	0,823	23,177	2,346
130	350F-D-1	1,486	0,427	0,025	—	0,035	0,140	—	8,860	0,348	3,652	0,026(Zn)	—	—	1,420	22,580	0,979
131	350F-D-2	1,403	0,473	0,021	—	0,076	0,193	—	8,807	0,148	4,852	0,026(Zn)	—	—	1,191	22,809	0,999
132	350F-D-3	1,442	0,466	0,021	—	0,044	0,136	—	8,864	0,145	3,855	0,026(Zn)	—	—	1,195	22,805	1,016
133	69-1	1,640	0,070	0,0005	—	0,030	—	—	9,250	—	4,000	0,010(Zn)	—	—	0,689	23,311	—
134	68-44	1,580	0,105	0,010	—	0,040	—	—	9,270	—	4,000	—	—	—	0,640	23,360	—
135	1-534	1,575	0,080	0,025	—	0,035	—	—	9,280	0,010	3,990	—	—	—	0,670	23,330	—
136	—	1,506	0,049	0,037	0,018	—	—	—	9,159	0,048	3,952	—	—	—	0,658	23,342	1,488

В конце формул указано содержание примеси кварца в минерале, рассчитанное по числу избыточных (сверх четырех) атомов кремния. Расчет проводится по формуле:

$$\text{вес. \% } Q = \frac{\text{мол. вес } Q \cdot 100\%}{\text{мол. вес } Sta} \text{ в основ-}$$

ном для образцов с относительно высоким содержанием избыточного SiO_2 (табл. 4), а в дальнейшем определялся по графику рис. 5, построенному по данным табл. 4. Следует иметь в виду, что коэффициент избыточного кремния в формуле ставролита (K_{Sl}) определяется при пересчете анализа на 11 катионов.

Число атомов водорода в кристаллохимических формулах ставролита (см. табл. 3) определено по методу И. Д. Борнеман-Старынкевич (1964) — по числу положительных зарядов, недостающих до 48, чтобы компенсировать заряд 24 атомов кислорода. В этом случае значение формульных коэффициентов Н у большинства анализов приближается к теоретическому. Для сравнения приведены также значения коэффициентов Н, рассчитанные по данным химических анализов.

В некоторых образцах вследствие завышенного содержания Fe_2O_3 число положительных зарядов (без водорода) приближается к 48 или даже больше (на водород не остается положительных зарядов). В таких случаях число гидроксильных групп в формуле ставролита приравнивалось к единице, а соотношение Fe^{2+} и Fe^{3+} определялось числом оставшихся положительных зарядов.

В табл. 3 приведены также формульные количества некоторых элементов (Na, K, P, S и др.), присутствующих в ставролите за счет включений других минералов. Так как в большинстве случаев характер примеси неизвестен, то неясно, каким образом их можно исключить из расчета. На рис. 6 показаны колебания значений коэффициентов отдельных элементов в формуле минерала. Гистограмма для кремния составлена для варианта, когда все анализы рассчи-

Таблица 4

Содержание примеси кварца в некоторых ставролитах

№ анализа	Молекулярный вес		Примесь Q, вес. %	K _{Si}
	чистого минерала	кварца		
1	841,8	5,0	0,59	0,083
5	844,6	8,0	0,94	0,133
6	853,7	49,3	5,46	0,820
12	844,5	54,4	6,05	0,905
16	853,7	113,9	11,78	1,895
19	856,9	142,7	14,28	2,375
20	849,1	118,7	12,27	1,976
26	835,9	65,0	7,22	1,082
29	840,2	76,6	8,15	1,241
34	844,5	70,2	7,67	1,167
38	851,1	161,9	15,98	2,694
40	851,9	25,8	2,94	0,430
41	848,2	5,0	0,59	0,0847
42	844,4	2,6	0,31	0,044
43	842,1	30,5	3,50	0,508
44	841,7	15,6	1,82	0,260
46	842,1	7,6	0,89	0,108
96	851,9	0,6	0,72	0,102
105	852,7	10,3	1,20	0,172
110	841,0	24,3	2,81	0,405
111	849,6	20,4	2,35	0,340
112	844,0	22,2	2,57	0,370
113	855,8	21,9	2,49	0,364
114	840,5	26,9	3,10	0,447
115	849,9	26,5	3,02	0,441
122	867,0	22,7	2,55	0,378

тывались на 15 катионов. Вертикальные толстые линии соответствуют теоретическому содержанию элементов в ставролите. Обр. 6 — Ti-Sta; 126 — Co-Sta; 105 — Zn-Sta; 26, 122, 106, 17, 3 — Ca-Sta; 120, 121 — Na-Sta; 122, 6 — ставролиты с высоким содержанием H_2O^+ , на некоторых диаграммах не показаны.

Цифровой отмечены ставролиты, в которых двух- и трехвалентное железо раздельно не определялись. Гистограммы, составленные для Mn, Na, K и отчасти Fe^{3+} , наглядно показывают, что эти элементы присутствуют

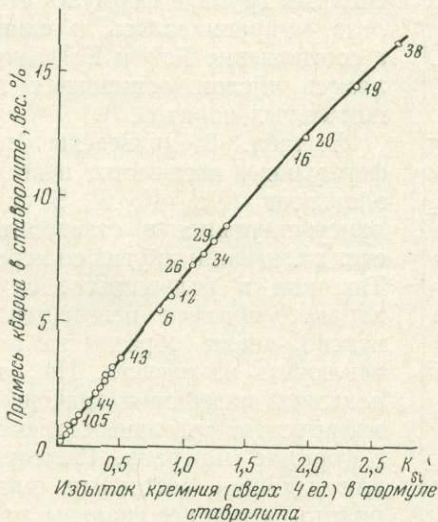


Рис. 5. Вспомогательный график для определения содержания примеси кварца в ставролитах (в вес. %) по избытку кремния (сверх 4 ед.) в кристаллической формуле

Цифры соответствуют номерам некоторых анализов ставролита в табл. 4

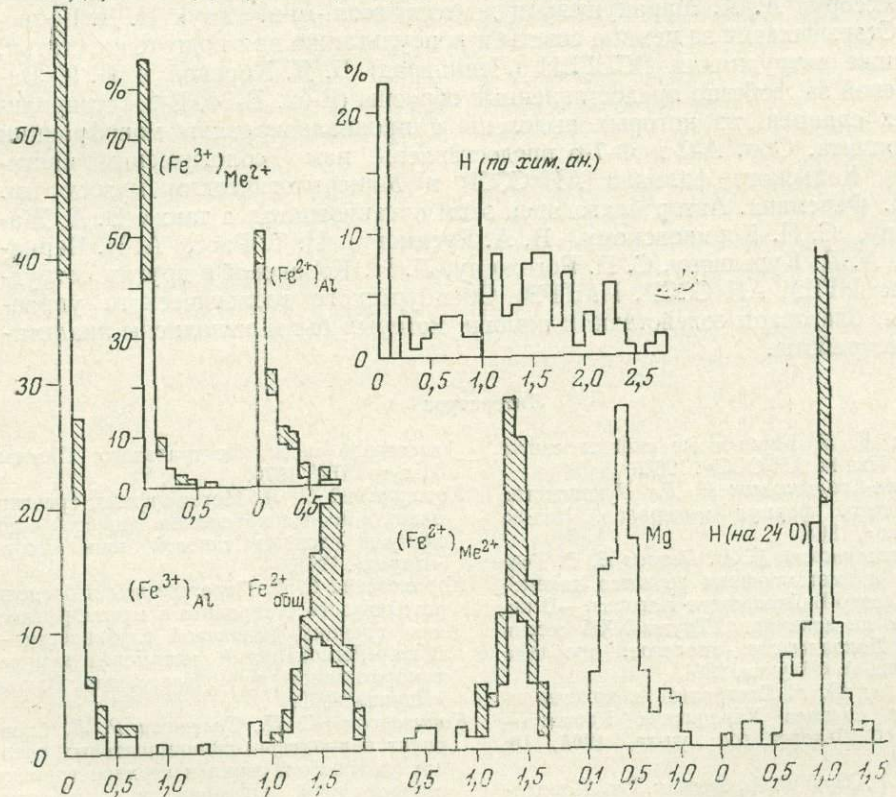
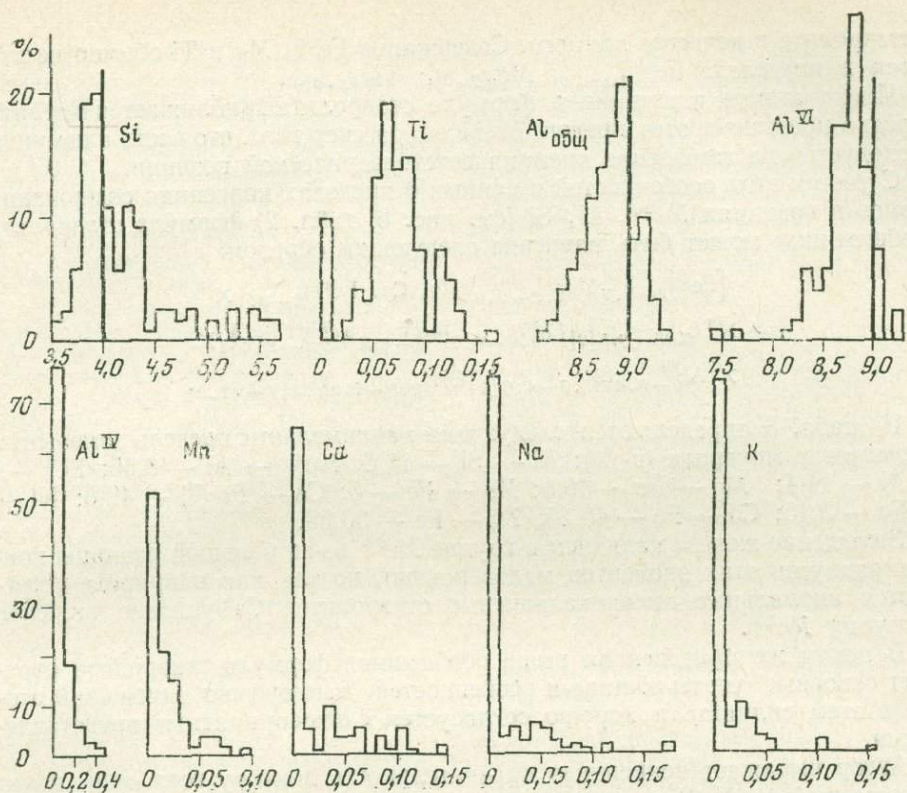
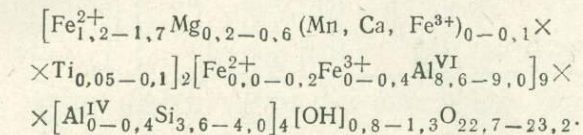


Рис. 6. Гистограммы коэффициентов химических элементов в формулах ставролита (Fe_{Al}) , $(Fe)_{Me^{2+}}$ — содержание железа в позициях Al и Me^{2+} . Диаграммы H (по хим. ан.) и H (на 24O) соответствуют колонкам OH и OH** в табл. 3

в ставролите в качестве примеси. Содержание Fe^{2+} , Mg и Ti обычно колеблется в пределах: $Fe^{2+}_{1,2-1,7}$; $Mg_{0,2-0,6}$; $Ti_{0,05-0,10}$.

Число атомов алюминия в формуле ставролита приближается в девяти и редко превышает этот предел, очевидно за счет того, что часть алюминия расходуется на замещение кремния в тетраэдрической позиции.

С учетом этих особенностей и данных о пределах колебания содержания атомов в позициях Me^{2+} , Al, Si (см. рис. 6, табл. 2) формула ставролита в общем виде может быть написана следующим образом:



Из табл. 3 определяются следующие максимальные пределы замещения элементов в минерале (в %): Al \rightarrow Si — 11,5; $Me^{2+} \rightarrow$ Al — 8,55; $Fe^3 \rightarrow$ Al — 14,4; Mg \rightarrow Fe — 46,6; Mn \rightarrow Fe — 5; Ca \rightarrow Fe (?) — 42,6; Ni \rightarrow Fe — 5,15; Co \rightarrow Fe — 48,35; Zn \rightarrow Fe — 39,55.

Замещение железа кальцием в группе Me^{2+} из-за большой разницы ионных радиусов этих элементов маловероятно, но так как в природе встречаются аномальные высококальциевые ставролиты, Ca условно включен в группу Me^{2+} .

В целом же приведенная выше обобщенная формула ставролита отражает основные черты состава и особенностей изоморфных замещений атомов в этом силикате и хорошо согласуется с общепринятыми представлениями.

Автор выражает искреннюю признательность доктору геол.-мин. наук, профессору А. А. Маракушеву и доктору геол.-мин. наук И. Д. Борнеман-Старынкевич за ценные советы и консультацию при подготовке статьи, а также сотрудникам ВСЕГЕИ (Ленинград) Б. Я. Хоревой и В. И. Васильевой за любезно предоставленные образцы (В-62, В-74, В-91) ставролитовых сланцев, из которых выделены и проанализированы монофракции ставролита. Обр. А-2 и Ф-7-6 предоставлены нам Геологическим институтом Кольского филиала АН СССР и Минералогическим музеем им. А. Е. Ферсмана. Автор благодарен этим организациям, а также В. А. Жарикову, С. П. Кориковскому, В. А. Русинovu, И. Т. Расс, А. И. Черкасову, А. Д. Курьшову, С. П. Рогожину, Л. Н. Копаневой и другим сотрудникам ИГЕМ АН СССР, ИМГРЭ, Оренбургского геологического управления, благодаря содействию и помощи которых были выполнены аналитические работы.

Литература

- Бельков И. В. Киаитовые сланцы свиты Кев. Изд-во АН СССР, 1963.
- Борнеман-Старынкевич И. Д. Руководство по расчету формул минералов. Изд-во «Наука», 1964.
- Великoslavинский Д. А., Петров Б. В. Геология и метаморфизм верхнего докембрия Северо-Байкальского Нагорья. — В кн. «Геология докембрия. Труды XXII сессии МГК. Доклады сов. геологов, проблема Ю». Изд-во «Наука», 1964.
- Данилович Ю. Р. Ставролит из кристаллических сланцев Украинских Карпат. — Мин. сб. Львовск. гос. ун-та, 1965, 19, вып. 4.
- Дир У. А., Хауи Р. А., Зусман Дж. Породообразующие минералы. Т. 1. Изд-во «Мир», 1965.
- Дюфур М. С., Попова В. А., Кривец Т. Н. Альпийский метаморфический комплекс восточной части Центрального Памира. Изд-во ЛГУ, 1970.
- Кориковский С. П. Метаморфизм, гранитизация и постмагматические процессы в докембрии Удокано-Становой зоны. Изд-во «Наука», 1967.
- Кориковский С. П. Парагенезисы и пределы устойчивости ставролита в метаморфических сланцах различной глубинности. — В кн. «Региональный метаморфизм и метаморфогенное рудообразование». Изд-во «Наука», 1970.
- Кориковский С. П., Телешова Р. Л. Ставролит в кордиерит-силлиманитовых сланцах удоканской серии и верхняя граница ставролитовой фации в андалузит-силлиманитовых комплексах. — Докл. АН СССР, 1970, 191, № 2.
- Кориковский С. П., Телешова Р. Л. Ставролит-хлорит-мусковитовая субфация ме-

- таморфизма (на примере нижнепротерозойских сланцев хребта Кодар). — Докл. АН СССР, 1970, 191, № 4.
- Лебедев В. И. Гранаты и биотиты пород Ладжской формации и их петрологическое значение. — В кн. «Вопросы магматизма и метаморфизма». Т. II. Изд-во ЛГУ, 1964.
- Лебедев М. М. Метаморфические зоны Камчатки. Автореф. канд. дисс. Владивосток, ДВТИ АН СССР, 1968.
- Луц Б. Г. Парагенетический анализ и TR-минерализация глиноземистых пород амфиболитовой и гранулитовой фаций Алдана и Кольского полуострова. — В кн. «Редкие элементы в породах различных метаморфических фаций». Изд-во «Наука», 1967.
- Луц Б. Г. Петрология глубинного метаморфизма. Изд-во «Недра», 1973.
- Маракушев А. А. Мишкин М. А., Тарарин И. А. Метаморфизм Тихоокеанского пояса. Изд-во «Наука», 1971.
- Московченко Н. И. Эволюция процессов метаморфизма Северо-Карельского складчатого пояса. Автореф. канд. дисс. М., ИГЕМ АН СССР, 1969.
- Прияткина Л. П., Дагелайский В. Б. Метаморфизм свит полмос и порос. — В кн. «Граниты Кольского полуострова и Карелии». Изд-во АН СССР, 1963.
- Соколов Ю. М. Региональный метаморфизм и пегматитовосность мамской серли водораздела рек Чаи и Большой Чуи (Северо-Байкальское нагорье). — В кн. «Региональный метаморфизм докембрийской формации СССР». Изд-во «Наука», 1965.
- Федькин В. В. Ставролит. Состав, свойства, парагенезисы и условия образования. Автореф. канд. дисс. МГУ, 1971.
- Barth T. F. W. Structural and petrologic studies in Duchess County, New York. Part II. Petrology and metamorphism of the paleozoic rocks. — Bull. Geol. Soc. Amer., 1936, 47, № 6.
- Card K. D. Metamorphism in the Agnew Lake area, Subdury District, Ontario, Canada. — Bull. Geol. Soc. Amer., 1964, 75, 1011—1030.
- Cardoso G. M. Röntgenographische Feinbaustudien am Cyanit und Staurolith. — Zeit. Krist., 1928, 66, H. III/IV.
- Chinner G. A. The metamorphic history of the Glen Clova district, Angus. — Ph. D. Dissertation, Univ. of Cambridge, 1958 (цит. по: Дир У. А., Хаун Р. А., Зусман Дж., 1965).
- Chinner G. A. The kyanite-isograd in Glen Clova Angus, Scotland. — Miner. Mag., 1965, 34, № 268.
- Green T. C. High-level metamorphism of pelitic rock in Northern New Hampshire. — Amer. Miner., 1963, 48, № 9/10.
- Guidotti C. V. The mineralogy and petrology of the transition from the lower to upper sillimanite zone in the Quossoe area Maine. — J. Petrol., 1970, 11, № 2.
- Hietanen A. Distribution of Fe and Mg between garnet, staurolite, and biotite in aluminium-rich schist in various metamorphic zones north of the Idaho batholith. — Amer. J. Sci., 1969, 267, № 3.
- Hollister L. S. Origin, mechanism, and consequences of compositional sector-zoning in staurolite. — Amer. Miner., 1970, 55, № 5/6.
- Hollister L. S., Bence A. E. Staurolite: sectoral compositional variations. — Science, 1967, 158, 1053—1056.
- Hörner F. Beiträge zur Kenntnis des Stauroliths. Inaugurat-Dissertation Heiderberg, 1915 (цит. по: Náray-Szabó, 1929).
- Hounslow A. W., Moore J. M. jr. Chemical petrology of Grenville schists near Fernleigh, Ontario. — J. Petrol., 1967, 8, № 1.
- Hurst V. J., Donnay J. D. N., Donnay C. Staurolite twinning. — Miner. Mag., 1956, 31, 145.
- Jayaraman N. A kyanite-garnet-mica schist from Saidapuram, Nellore. — Min. Abstract, 1945, 9, № 8.
- Juurinen A. Composition and properties of staurolite. — Ann. Acad. Sci. Fennicae, ser. A, III (Geol.-Geogr.), 1956, № 47.
- Leake B. E. Composition of pelites from Co-nuemara, Co. Galway, Ireland. — Geol. Mag., 1958, 95, 281.
- Lebedev M. M., Tararin I. A., Lagovskaya E. A. Metamorphic zones of Kamchatka as an example of the metamorphic assemblages of the inner part of the Pacific Belts. — Tectonophysics, 1967, 4(4-6), 445—461.
- Miyashiro A. Pyralspite and staurolite in a schist from Vermont. — J. Geol. Soc. Japan, 1958, 64, № 759.
- Náray-Szabó I. The structure of staurolite. — Zeit. Krist., 1929, 71, 103.
- Náray-Szabó I., Sasvari K. On the structure of staurolite $\text{HFe}_2\text{Al}_9\text{Si}_4\text{O}_{24}$. — Acta Cryst., 1958, 11, pt. 12.
- Rumble D. Chloritoid-staurolite quartzites from the Moosilauke quadrangle New Hampshire. — Ann. Rep. Direct. Geoph. Labor. Carneg. Inst., Year Book 69, 1970.
- Schreyer W., Chinner G. A. Staurolite-quartzite bands in kyanite-quartzite at Big-Rock, Rio Arriba County, New Mexico. — Contr. Miner. Petrol., 1966, 12, № 3.
- Skerl A. C., Bannister F. A. Lusakite, a cobalt-bearing silicate from Northern Rhodesia. — Miner. Mag., 1934, 23, 598.
- Snelling N. J. A note of the composition of staurolite from the Caenlochan schists. — Miner. Mag., 1957, 31, № 238.
- Smith J. V. The crystal structure of staurolite. — Amer. Miner., 1968, 53, № 7/8.
- Urano K., Kanisawa S. Staurolite-bearing rocks in the Abukuma metamorphic belt, Japan. — Earth Sci. (J. Assoc. Geol. Col-lab. Japan), 1965, № 81.
- Yoder H. S. Isograd problems in metamorphosed iron-rich sediments. — Ann. Rep. Direct. Geoph. Labor. Carneg. Inst., Year Book 56, 1957, p. 232.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ КРИТЕРИИ РАВНОВЕСИЯ ПРИ ИЗУЧЕНИИ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ СИСТЕМ С МИНЕРАЛАМИ ПОСТОЯННОГО СОСТАВА

Интенсивное развитие экспериментальных исследований в области физико-химической петрологии привело к парадоксальной ситуации: обилие данных не дает возможности их использования вследствие большой несогласованности. Так, например, за последние 15 лет по исследованию реакции дегидратации пирофиллита¹ $Pф = Анд (Кн) + Кв + H_2O$ опубликовано около 13 различных работ; максимальное расхождение данных по температуре — около 180° (при p 1000 $кг/см^2$). Реакции дегидратации мусковита в присутствии кварца $Мс + Кв = Кпш + Анд (Сил, Му) + H_2O$ посвящено около десяти исследований; расхождение данных также около 175° (при $P = 1000$ $кг/см^2$). Но еще более поразительны результаты исследования полиморфных переходов силлиманита, кианита и андалузита (система $Al_2O_3 - SiO_2$); расхождение данных для координат тройной точки по давлению — около 5200 $кг/см^2$ (Хитаров и др., 1963; Newton, 1966₂), а по температуре — около 350° (Clark et al., 1957; Richardson et al., 1969).

Расхождения получаемых различными исследователями экспериментальных данных объясняются многими причинами, которые можно разделить на две основные группы. К первой группе относятся ошибки, связанные с аппаратурой высокого давления, измерения и регулирования температуры и давления. В меньшей степени это относится к установкам, где передающей давление средой является жидкость или газ и где возможно прямое измерение температур и давлений.

Другая группа ошибок связана с методикой проведения экспериментов и интерпретацией полученных данных.

1. Ошибки за счет влияния «внешней среды» (неконтролируемые изменения окислительно-восстановительного потенциала и загрязнение исходного материала посторонними примесями в процессе опыта).

2. Ошибки, связанные с недоучетом растворимости минералов, особенно при высоких давлениях и температурах (с водой) и при работе с агрессивными средами.

3. Ошибки, связанные с чистотой исходного материала. При изучении фазовых равновесий в любых системах с H_2O , CO_2 и др. результаты должны быть интерпретированы скорее как термодинамические, чем петрологические. Использование их непосредственно для объяснения геологических явлений во многих случаях (кроме «твердофазовых» реакций) требует учета конкретной геологической обстановки, в первую очередь соотношения между давлением на твердые фазы, общим давлением флюида и парциальным давлением H_2O , CO_2 и др. (Жариков и др. 1969, 1971, 1972). Поэтому при экспериментальных исследованиях должна обеспечиваться такая же чистота и строгая определенность состава исходного материала, как при получении термохимических характеристик минералов. В противном случае возможно значительное расхождение данных разных исследователей, свя-

¹ Здесь и далее приняты следующие условные сокращения: *Пф* — пирофиллит, *Анд* — андалузит, *Кн* — кианит, *Кв* — кварц, *Кб* — кристобалит, *Кр* — корунд, *Сил* — силлиманит, *Му* — муллит, *Мс* — мусковит, *Кпш* — калиевый полевой шпат, *Сн* — санидин, *Хл* (Al) — Al-хлорит, *Гс* — гидральсит, *Кл* — каолинит.

занное с неконтролируемым и неучитываемым усложнением состава системы. Этот вопрос обсуждался в литературе по отношению к полиморфным переходам в системе Al_2SiO_5 (Strens, 1968; Althaus, 1969; Fyfe, 1969 и др.).

4. Мы считаем, что основные расхождения данных разных исследователей обусловлены различиями в выборе экспериментальных критериев равновесия изучаемых реакций. С этим тесно связан выбор типа исходного материала для экспериментов (гели, стекла, кристаллические вещества). Этот вопрос представляется весьма важным и актуальным и, как нам кажется, требует более детального обсуждения.

Как известно, состояние термодинамического равновесия системы (реакции, ассоциации фаз) достигается в условиях равенства всех интенсивных параметров¹ ($T_1 = T_2 = \dots = T_n$; $P_1 = P_2 = \dots = P_n$; $\mu_1 = \mu_2 = \dots = \mu_n$ и т. д.) при минимальном значении термодинамического потенциала, описывающего систему ($G = \min$, $dG = 0$, $d^2G > 0$). Все прочие состояния неустойчивы и самопроизвольно переходят в стабильное. Среди них различают относительно устойчивое (метастабильное) и неустойчивое (лабильное) состояния. Относительно устойчивое состояние обладает внутренней устойчивостью ($dG = 0$, $d^2G > 0$) и поэтому может сохраняться весьма долгое время. Метастабильная реакция может быть термодинамически рассчитана, построена в координатах интенсивных параметров и изучена экспериментально, как и стабильная реакция. Примером этого служат работы Ньютона и Эванса по изучению реакции кианит = силлиманит (Newton, 1966₁) и реакции дегидратации мусковита в присутствии кварца (Evans, 1965). Для перехода системы из метастабильного в устойчивое стабильное состояние требуется увеличение длительности эксперимента, увеличение скорости реакции путем катализа, повышение температур или введение затравок стабильных в этих условиях минералов. Лабильное (неустойчивое) состояние характеризуется соотношениями $dG = 0$, $d^2G < 0$, т. е. изобарный потенциал системы обладает максимальным в рассматриваемых условиях значением, и, естественно, система в таком состоянии существовать не может.

К сожалению, термодинамические критерии равновесия, несмотря на их четкость и однозначность, не могут быть непосредственно использованы при экспериментальных исследованиях. При изучении какой-либо реакции практически невозможно установить величину термодинамического потенциала и его производных. Даже такой, казалось бы, четкий и бесспорный признак равновесия фазовой ассоциации, как соответствие правилу фаз Гиббса, вытекающее из основных критериев равновесия, необходим, но вовсе не достаточен для выяснения условий стабильности-метастабильности. Поэтому каждый экспериментатор использует другие признаки, которые он считает достаточными или почти достаточными. Если обратиться к анализу литературного материала, например, по системе $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$, то можно выделить две основные группы методов определения равновесия. Первую можно условно назвать группой статических методов: считается, что кинетика реакций не оказывает существенного влияния на результаты эксперимента. Это предположение в некоторых случаях основано на предварительном изучении кинетики синтеза фаз и выборе оптимальной продолжительности эксперимента; но большей частью такое предварительное исследование не проводят. Вторая группа — кинетических методов: исследование кинетики реакций и использование ее для получения данных по равновесиям (термодинамическим).

Обе группы имеют ряд разновидностей. Из группы статических методов наиболее распространен метод определения условий равновесия фаз или фазовых ассоциаций по обычным пределам из синтеза в продолжительных экспериментах (Roy, Osborn, 1954; Kennedy, 1955; Yoder, Eugster, 1955; Segnit, Kennedy, 1961; Хитаров и др., 1963). Температуру равновесия

¹ Мы не рассматриваем стационарные системы.

реакций (при $P = \text{const}$) определяют по появлению или полному исчезновению фаз в продуктах синтеза. Никакие специальные приемы доказательства стабильности-метастабильности фаз или фазовых ассоциаций обычно не применяют. В качестве исходного материала при работе этим методом используют высокорекреационные стекла или гели, реже кристаллические фазы.

Другой разновидностью этой группы методов является так называемый подход «снизу — сверху». В качестве исходного материала используют кристаллические минералы, соответствующие изучаемой реакции. В одной серии экспериментов устанавливают $T - P$ -условия разложения низкотемпературных членов изучаемой реакции при отсутствии в исходной смеси высокотемпературных, в другой наоборот — разложение высокотемпературных при отсутствии в исходной смеси низкотемпературных участников реакции. Температура равновесия (в изобарическом сечении) интерполируется.

К группе статических методов может быть также условно отнесен предложенный некоторыми экспериментаторами (Hemley, 1967, Fyfe, 1969) метод, заключающийся в определении растворимости минералов и концентрации кремнезема в растворах, но он экспериментально еще недостаточно подтвержден.

В группу кинетических методов включен метод моновариантной реакции (Fyfe, Hollander, 1964; Neuhaus, Heide, 1965; Evans, 1965; Newton, 1966^{1,2}; Althaus, 1966, 1967; Matsushima et al., 1967; Richardson et al., 1968, 1969; Kerrick, 1968, и др.), а также предложенный нами в последнее время изохронный метод (Фонарев, 1968, 1971; Жариков и др., 1969). Первый метод заключается в том, что экспериментально исследуют моновариантное равновесие заранее заданной реакции. Для этого в состав исходной навески включают все кристаллические фазы, участвующие в данной реакции. Температуру равновесия реакции (при $P = \text{const}$) оценивают по сдвигу ее в ту или иную сторону сравнением количества фаз в опытах при различных температурах и количества их в исходной навеске. В качестве исходного материала в одних случаях используют тонкоизмельченные кристаллические фазы, взятые в необходимых пропорциях и тщательно перемешанные. Относительное изменение количества фаз оценивают при помощи рентгеновского анализа. В других случаях одну часть минералов — участников моновариантной реакции берут в виде тонкоизмельченного порошка (пудры), а другую — в виде монокристаллов. Сдвиг реакции определяют точным взвешиванием монокристаллов после опыта.

В изохронный метод входит изучение кинетики синтезируемых в процессе эксперимента фаз в зависимости от температуры при постоянном времени. По изменению количества фазы с температурой можно оценить метастабильное или стабильное поведение фазы (соответственно уменьшение, увеличение или неизменность ее количества в исследуемом температурном интервале), а также определить переход фазы из области стабильности в область метастабильности и наоборот, т. е. температуру равновесия реакции по перегибу графика количество фазы — температура. При использовании изохронного метода применяют высокорекреационные смеси (гели, стекла) требуемого состава. Количество фаз оценивают рентгеновским методом. Одно из основных требований при работе изохронным методом — соблюдение строго постоянных условий эксперимента (время, величина исходной навески, объем ампул, состав используемой смеси и др.).

Анализ литературного материала показывает, что экспериментальные данные, полученные при помощи статических и кинетических методов, в большинстве случаев различаются между собой, особенно в области низких и средних значений T и P . Рассмотрим основные особенности этих двух групп методов.

Очевидно, что во всех гидротермальных опытах с аморфными смесями или кристаллическими фазами, не участвующими в моновариантной реак-

ции (группа статических методов), ассоциация фаз, фиксируемая в конце опыта, является продуктом сложной многоступенчатой реакции. Эта реакция в общем случае протекает по схеме: 1) растворение исходных веществ и образование растворимых комплексов; 2) возникновение зародышей кристаллических фаз (стабильных и (или) метастабильных); 3) рост фаз; 4) разложение метастабильных фаз; 5) кристаллизация только стабильных фаз (образованных ранее или вновь возникших в результате последовательных реакций).

Вследствие ограниченного времени эксперимента реакции обычно прерываются на третьей или четвертой стадии, и в очень редких случаях может быть достигнута пятая стадия, которая в статических экспериментах единственно может фиксировать условия термодинамического равновесия. Поэтому и возникает неопределенность в данных разных исследователей, использующих различные исходные материалы, массы навесок, ампулы, при разной выдержке опытов и т. д. Весьма наглядно это продемонстрировано в работах Карра и Файфа (Carr, Fyfe, 1960; Carr, 1963). Так, например, температура дегидратации пирофиллита 508°C ($P = 1000 \text{ кг/см}^2$) при использовании смеси кристаллических кварца и каолинита и 565°C (завышенная) в опытах с аморфным кремнеземом и каолинитом, причем в качестве продукта реакции в первом случае образовывался x -андалузит, а во втором — муллит. Большое влияние на результаты опытов оказывал также вид ампул, в которых проводились эксперименты (герметическая или открытая).

Нами проведены специальные эксперименты по кинетике процессов кристаллизации фаз из аморфных смесей. Рассмотрим некоторые результаты этих экспериментов. Опыты проводили в золотых герметизированных ампулах на модернизированных экзоклавах Сыромятникова — Иванова при $P_{\text{общ}} = P_{\text{H}_2\text{O}} = 1000 \text{ кг/см}^2$. Температуру измеряли хромель-алюмелевой термопарой с точностью $\pm 5^{\circ}\text{C}$. В качестве исходного материала использовали гели, приготовленные двумя способами: 1) введением K_2O и Al_2O_3 из раствора в осадок аморфной кремнекислоты (смеси СА-1; СА-9); 2) смешением всех трех компонентов в растворе с последующим соосаждением (смеси СС-33, СС-78, СС-35, СС-82; см. таблицу).

Состав смесей (в вес. %) по данным химического анализа

Смесь	K_2O	Al_2O_3	SiO_2	Смесь	K_2O	Al_2O_3	SiO_2
СА-1	4,76	62,53	32,32	СС-33	4,87	60,07	35,07
СА-3	5,78	41,57	53,13	СС-35	—	30,50	69,50
СА-7	—	26,26	73,81	СС-78	—	29,8	70,2
СА-9	—	37,37	62,80	СС-82	12,4	40,2	47,4

Для оценки изменения количества фаз в продуктах опытов использовали рентгеновский анализ. Более подробно методика проведения эксперимента, приготовления исходного материала и рентгеновского анализа описана ранее (Фонарев, 1968; Жариков и др. 1969, 1972).

На рис. 1, 2 представлены данные опытов при $T = 480^{\circ}\text{C}$ со смесями СС-78 и СА-7. Состав первой смеси отвечает составу пирофиллита, во второй присутствует несколько больше кремнезема. Как видно из сравнения рис. 1 и 2, из обеих смесей наблюдается одновременная кристаллизация пирофиллита¹ и кристобалита (третья стадия реакции), причем скорость кристаллизации из более реакционной соосажденной смеси СС-78 за первые сутки эксперимента больше чем из смеси СА-7, выполненной на основе аморфного кремнезема. Разница скоростей образования фаз из сме-

¹ Характеристика всех упоминаемых здесь фаз приведена ранее (Фонарев, 1968; Жариков и др., 1969).

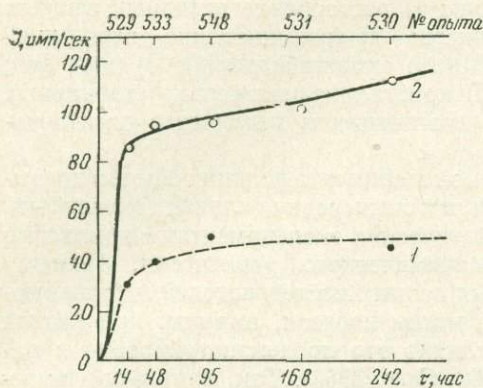


Рис. 1. Результаты опытов по кинетике раскristализации смеси СС-78 при $T=480^{\circ}\text{C}$. 1 — пирофиллит; 2 — кристобалит

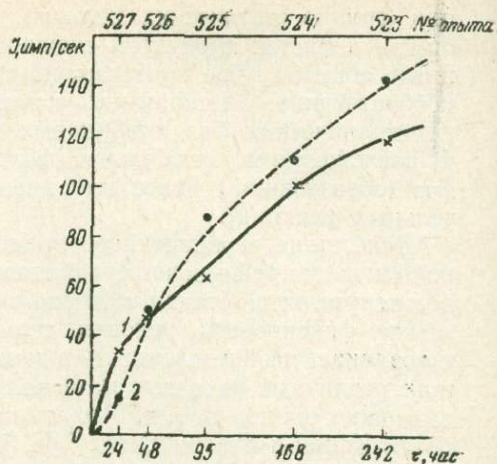


Рис. 2. Результаты опытов по кинетике раскristализации смеси СА-7 при $T=480^{\circ}\text{C}$. 1 — пирофиллит; 2 — кристобалит

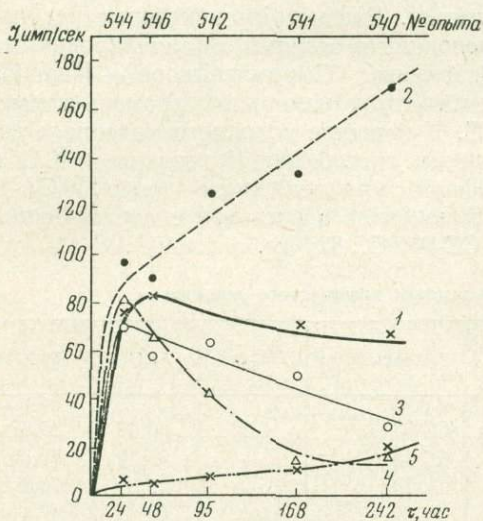


Рис. 3. Результаты опытов по кинетике раскristализации смеси СС-78 при $T=530^{\circ}\text{C}$. 1 — пирофиллит; 2 — кристобалит; 3 — гидральсит; 4 — Al-хлорит; 5 — муллит

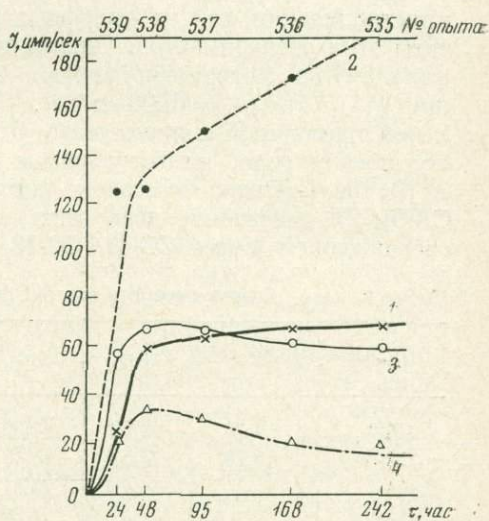


Рис. 4. Результаты опытов по кинетике раскristализации смеси СА-7 при $T=530^{\circ}\text{C}$. 1 — пирофиллит; 2 — кристобалит; 3 — гидральсит; 4 — Al-хлорит

сей СС-78 и СА-7 связана на этом этапе, очевидно, с различным соотношением концентраций $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в растворе, определяемым в свою очередь разным содержанием этих компонентов в исходных смесях и разной скоростью растворения смесей (первая стадия). В дальнейшем соотношение скоростей меняется вследствие того, что исходный материал в смеси СС-78 расходуется быстрее, чем в смеси СА-7. На рис. 3 и 4 приведены результаты опытов с теми же исходными смесями, но при $T=530^{\circ}\text{C}$. Здесь наблюдается кристаллизация одновременно большого количества фаз. Образуются пирофиллит, гидральсит, кристобалит, Al-хлорит и муллит (смесь СС-78). Как и в предыдущем случае, скорости образования фаз из обеих

смесей различны. В опытах с более реакционной смесью СС-78 (см. рис. 3) количество пирофиллита, гидральсита и Al-хлорита с течением времени (после 1—2 суток) убывает. Следовательно, здесь имеется уже четвертая стадия реакции, когда фиксируется разложение метастабильных в этих условиях фаз. При этом скорости разложения различны как для разных фаз в опытах с одной смесью, так и для одной фазы в опытах с разными смесями. Так, например, скорость разложения Al-хлорита гораздо больше, чем гидральсита и пирофиллита (см. рис. 3). С другой стороны, если в опытах со смесью СС-78 заметное разложение пирофиллита наблюдается уже после 3—4 суток, то в опытах со смесью СА-7 для этого недостаточно и 10 суток. Аналогично муллит и кристобалит, несмотря на их метастабильность при принятых T и P (Фонарев, 1968; Жариков и др., 1969), также не проявляют каких-либо признаков разложения.

На рис. 5 представлены результаты экспериментов со смесью СА-1 при $T=680^\circ\text{C}$. В этом случае через весьма короткое время (6—12 час) наблюдается одновременная кристаллизация большого количества фаз (мусковит, x -андалузит, муллит, корунд). После 24 час начинается разложение метастабильного мусковита с образованием санидина. Мусковит полностью исчезает через 88 час.

Таким образом, можно сделать следующие выводы.

1. Кристаллизация фаз из аморфных смесей — весьма сложный процесс, контролируемый в основном законами химической кинетики.

2. По результатам обычных статических опытов (часто даже большой продолжительности) в большинстве случаев невозможно установить действительные $T - P$ -условия равновесия фаз и моновариантные реакции, отвечающие этому равновесию. Выявляются поля синтеза фаз, а не поля их стабильности. Например, по данным опытов, представленных на рис. 3—5, можно было бы сделать заключение, что пирофиллит и мусковит устойчивы при температуре соответственно 530 и 680°C , что привело бы к ошибке порядка 100° (Жариков и др., 1972). Из данных этих же опытов можно предположить три возможные моновариантные реакции (пирофиллит \rightleftharpoons Al-хлорит + кристобалит; пирофиллит \rightleftharpoons гидральсит + кристобалит; пирофиллит \rightleftharpoons муллит + кристобалит). Однако ни одна из них не отвечает действительности.

3. Наблюдается сочетание параллельных и последовательных реакций. Параллельные реакции: из исходной смеси одновременно образуются зародыши и кристаллизуется ряд фаз (например, пирофиллит, кристобалит, муллит, Al-хлорит, гидральсит). Последовательные реакции: разложение одних метастабильных фаз с последующим образованием других метастабильных или стабильных фаз (см. рис. 5, разложение мусковита и образование санидина).

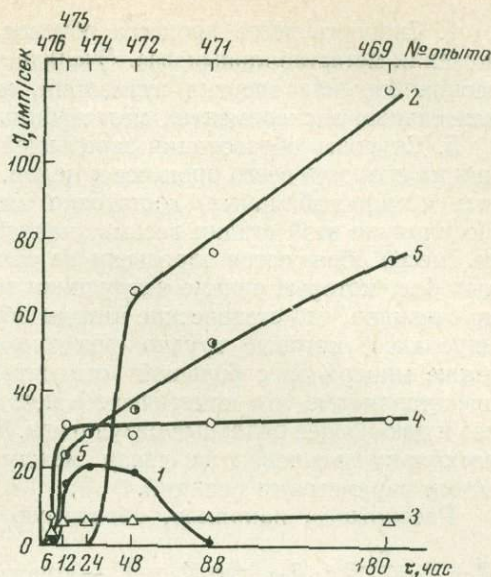


Рис. 5. Результаты опытов по кинетике рас- кристаллизации смеси СА-1 при $T=680^\circ\text{C}$
1 — мусковит; 2 — санидин; 3 — x -андалузит;
4 — муллит; 5 — корунд

4. Скорость всего процесса обусловлена, по-видимому, скоростью разложения метастабильных фаз. Очевидно, что для этого процесса характерна весьма большая энергия активации, и нередки случаи, когда даже при длительных экспериментах метастабильные фазы остаются без изменений.

5. Скорость образования зародышей не оказывает существенного влияния на скорость всего процесса в целом. Кристаллизация всех фаз (стабильных и метастабильных) достаточно интенсивна уже в течение 6—24 час. Но влияние этой стадии весьма значительно, так как при кристаллизации из смесей образуются зародыши не только стабильных, но и метастабильных фаз, которые сильно затрудняют исследование равновесий. Совершенно очевидно, что статические методы абсолютно неприменимы при изучении минералов, которые трудно синтезируются в обычных экспериментах, а также минералов с большой относительной устойчивостью. Поэтому нам представляется, что кинетические методы изучения равновесий рациональнее и дают более реальные результаты. Такой подход имеет глубокий смысл, поскольку он основан на связи между термодинамическими и кинетическими параметрами реакций.

Рассмотрим, например, обратимую реакцию типа

$D + D_{aq} \xrightleftharpoons[K_2]{K_1} B + B_{aq}$, где K_1 и K_2 — константы скорости соответственно прямой и обратной реакций, включающих твердые фазы D и B и их растворимые комплексы D_{aq} и B_{aq} . Изобарный потенциал реакции при T и $P = \text{const}$ равен:

$$\Delta G_{P, T} = -RT \ln K_p + RT \ln \frac{[B][B_{aq}]}{[D][D_{aq}]}, \quad (1)$$

где B , B_{aq} , D , D_{aq} — массы компонентов D и B и концентрации их в растворе в любом произвольном состоянии хода реакции, отличном от равновесного; K_p — константа равновесия. Но

$$K_p = \frac{K_1}{K_2}, \quad (2)$$

$$K_1 = \frac{W_1}{[D][D_{aq}]}, \quad (3)$$

$$K_2 = \frac{W_2}{[B][B_{aq}]}, \quad (4)$$

где W_1 и W_2 — скорости прямой и обратной реакций. Тогда

$$K_p = \frac{W_1}{W_2} \cdot \frac{[B][B_{aq}]}{[D][D_{aq}]}. \quad (5)$$

Отсюда

$$\frac{\Delta G_{P, T}}{RT} = -\ln \frac{W_1}{W_2} - \ln \frac{[B][B_{aq}]}{[D][D_{aq}]} + \ln \frac{[B][B_{aq}]}{[D][D_{aq}]} = -\ln \frac{W_1}{W_2}$$

или

$$\frac{W_2}{W_1} = \exp \frac{\Delta G_{P, T}}{RT}. \quad (6)$$

Из этого выражения видно, что в условиях равновесия $\Delta G_{P, T} = 0$; $W_1 = W_2$. Если $\Delta G_{P, T} < 0$, то $W_1 > W_2$ (реакция сдвинута вправо), и если $\Delta G_{P, T} > 0$, то $W_1 < W_2$ (реакция сдвинута влево). Таким образом, в зависимости от знака $\Delta G_{P, T}$ реакция будет протекать в прямом или обратном направлении, причем чем больше абсолютная величина $\Delta G_{P, T}$, тем больше скорость реакции.

Уравнение (6) может быть представлено в следующем виде:

$$\frac{W_2}{W_1} = \exp \frac{\Delta H}{RT} \cdot \exp \left(-\frac{\Delta S}{R} \right), \quad (7)$$

показывающем зависимость скорости реакции от термодинамических параметров ΔH и ΔS . В стандартных условиях концентрации (активности) компонентов D и B в растворе равны единице (при любых постоянных значениях T и P). Тогда

$$\Delta G_{P,T}^0 = -RT \ln K_p, \quad (8)$$

$$K_p = \exp\left(-\frac{\Delta G_{P,T}^0}{RT}\right), \quad (9)$$

$$\frac{K_2}{K_1} = \exp \frac{\Delta G_{P,T}^0}{RT} \quad (10)$$

или

$$\frac{K_2}{K_1} = \exp \frac{\Delta H^0}{RT} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta S^0}{R}\right). \quad (11)$$

С другой стороны,

$$K_1 = A_1 \cdot \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right), \quad K_2 = A_2 \cdot \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right)$$

и

$$\frac{K_2}{K_1} = \frac{A_2}{A_1} \cdot \exp\left(-\frac{E_2 - E_1}{RT}\right), \quad (12)$$

где E_1 и E_2 — энергии активации соответственно прямой и обратной реакций; A_1 и A_2 — факторы частоты в уравнении Аррениуса. Сопоставляя (11) и (12), получим:

$$\frac{\Delta H^0}{RT} - \frac{\Delta S^0}{R} = \ln \frac{A_2}{A_1} - \frac{E_2 - E_1}{RT}. \quad (13)$$

Зависимость (13) определяет в случае полностью активированных комплексов наличие связи между энтальпией обратимой реакции, энергиями ее активации, энтропией и факторами частоты, т. е. между кинетическими и термодинамическими параметрами реакции. При использовании метода моновариантной реакции условиями эксперимента задается обратимая реакция, скорость которой определяется свободной энергией (изобарным потенциалом) и кинетическими параметрами. Действительно, допустим $\Delta G_{P,T} < 0$, тогда согласно (6) $W_1 > W_2$, и результирующая скорость реакции (W) равна

$$W = W_1 - W_2. \quad (14)$$

Используя соотношения (6) и (14), получим

$$W = W_1 \left(1 - \exp \frac{\Delta G_{P,T}}{RT}\right). \quad (15)$$

Подставив сюда соотношение (3) и уравнение Аррениуса, окончательно получим:

$$W = A_1 \cdot e^{-\frac{E_1}{RT}} [D][D_{aq}] \left(1 - \exp \frac{\Delta G_{P,T}}{RT}\right). \quad (16)$$

Аналогичным образом при $\Delta G_{P,T} > 0$ ($W_1 < W_2$, $W = W_2 - W_1$) получают зависимости

$$W = W_2 \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta G_{P,T}}{RT}\right)\right], \quad (17)$$

$$W = A_2 \cdot e^{-\frac{E_2}{RT}} [B][B_{aq}] \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta G_{P,T}}{RT}\right)\right]. \quad (18)$$

Примем, что в рассматриваемой реакции фаза D устойчива в области низких температур, а фаза B — в области высоких температур по отношению к кри-

вой их равновесия. Тогда если $\Delta G_{P,T} = 0$, то $W = 0$ [(18), (18)], т. е. реакция находится в равновесии. При значительном удалении по температуре от равновесия [$\Delta G_{P,T} \ll 0$ (16) или $\Delta G_{P,T} \gg 0$ (18)] результирующая скорость реакции становится практически равной в первом случае

$$W = W_1 = A_1 e^{-\frac{E_1}{RT}} [D][D_{aq}] \quad (19)$$

или во втором случае:

$$W = W_2 = A_2 e^{-\frac{E_2}{RT}} [B][B_{aq}], \quad (20)$$

т. е. реакция здесь полностью необратима, и скорость ее определяется только кинетическими факторами. Таким образом, $0 \leq W \leq W_{1,2}$.

Полученные соотношения приводят к некоторым практическим выводам по использованию метода моновариантной реакции в экспериментальных исследованиях.

1. Вблизи равновесных для изучаемой реакции $T - P$ -условий скорость ее значительно снижается, и требуется большее время для получения надежного и контрастного результата.

2. Скорости реакции выше и ниже кривой равновесия (по температуре) различны. Это определяется как значением кинетических параметров (A , E), массами исходных веществ и концентрациями их в растворе, так и различной температурой экспериментов. В общем случае очевидно, что скорость реакции ниже кривой равновесия (скорость разложения высокотемпературной ассоциации фаз) будет меньше, чем скорость реакции выше кривой равновесия (разложение низкотемпературной ассоциации). Это может привести к тому, что граница разложения высокотемпературной части моновариантной реакции будет в значительной степени «размыта».

3. Из двух реакций более надежные и более «контрастные» результаты могут быть получены для реакции с большим энтропийным эффектом: $(\partial G / \partial T)_p = -\Delta S$, т. е. чем больше энтропийный эффект, тем значительнее изменяется величина свободной энергии и соответственно скорость реакции с температурой.

Применение в экспериментальных исследованиях аморфных смесей и стеклов часто влечет за собой значительные ошибки при использовании статических методов. Но если учитывать кинетику реально протекающих реакций, то эти ошибки могут быть минимальны или легко выявлены. Действительно, раскристаллизация аморфных смесей характеризуется обычно весьма значительными отрицательными величинами $\Delta G_{P,T}$. А в этом случае, согласно уравнению (19), этот процесс полностью необратим и подчиняется законам химической кинетики. Также практически необратимыми можно считать разложение метастабильных, промежуточных фаз и кристаллизацию за их счет стабильных фаз. Ранее нами путем анализа ряда модельных кинетических функций достаточно подробно описано поведение стабильных и метастабильных фаз в опытах с аморфными смесями в зависимости от времени и температуры (Фонарев, 1968, 1971). Полученные зависимости (изохронный метод) использованы для оценки стабильности-метастабильности фаз и температур равновесия ряда реакций (Жариков и др., 1969). Суть метода заключается в изучении изменения количества фаз, кристаллизующихся из аморфной смеси в дискретных экспериментах, в зависимости от температуры. Было показано, что в изохронных опытах ($\tau = \text{const}$) количество метастабильной фазы асимптотически уменьшается с температурой, а количество стабильной — увеличивается. Например, для реакции первого порядка в первом случае имеем зависимость

$$[B^M] = \exp\left(-Ae^{-\frac{E}{RT}} \cdot \tau\right), \quad (21)$$

а во втором:

$$[B^C] = 1 - \exp\left(-Ae^{-\frac{E}{RT}} \cdot \tau\right). \quad (22)$$

Эти изменения тем заметнее, чем больше время эксперимента и энергии активации изучаемой реакции. Если метастабильная фаза кристаллизуется в качестве промежуточного продукта в ходе ряда последовательных реакций, то график кривой количество фазы — температура при достаточно долгом времени эксперимента имеет экстремум (максимум), т. е. количество промежуточной фазы увеличивается до какой-то определенной температуры, а затем асимптотически уменьшается. Чем больше время эксперимента, тем ниже температура экстремума. Отметим, что если время эксперимента недостаточно, то в ограниченном интервале температур может быть зафиксировано только увеличение количества промежуточной фазы, и в этом случае нельзя сделать вывод о ее стабильности-метастабильности.

Полученные зависимости положены в основу метода определения температуры равновесия изучаемых реакций. В этом случае исследуемый температурный интервал охватывает область как стабильного, так и метастабильного существования фаз, где поведение их совершенно различно. Если в пределах температурного интервала устойчивости рассматриваемой фазы количество ее должно увеличиваться или оставаться практически постоянным (вблизи асимптоты), то после перехода (по температуре) в метастабильную область ее количество будет уменьшаться. Это уменьшение тем заметнее, чем больше время эксперимента и энергия активации реакции разложения фазы. Температура перехода фазы из области стабильности в область метастабильности, т. е. температура равновесия изучаемой реакции, фиксируется по перегибу кривой на графике количество фазы — температура или по положению максимума. Последний случай показывает, что время эксперимента недостаточно и температура перехода может быть (но необязательно!) завышена.

Экспериментальное изучение системы $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ подтвердило правильность построенных теоретических моделей. Используя изохронный метод, мы установили условия равновесия реакции дегидратации каолинита, пирофиллита, мусковита в ассоциации с кварцем и мусковита — в ассоциации с корундом. Были также показаны возможности определения метастабильных фаз в широком температурном интервале их синтеза (Жариков и др., 1972).

Сопоставление всех рассмотренных методов экспериментального изучения силикатных систем показывает, что все они не лишены недостатков и возможных ошибок. Но если в статических методах эти недостатки носят принципиальный характер, то в кинетических они могут быть учтены и исправлены.

Для группы статических методов основным недостатком является затрудненность, а во многих случаях и невозможность определения действительных полей стабильности фаз. Этот недостаток принципиальный, и часто даже весьма долгое время эксперимента (особенно в области низких температур) не позволяет сделать уверенные выводы. Многие минералы обладают настолько большой устойчивостью в метастабильном состоянии, что разложить их полностью в приемлемое для исследователя время невозможно. Так, по данным Файфа и Годвина (Fyfe, Godwin, 1962), для полного разложения метастабильного бемита при температуре порядка $400^\circ C$ потребовалось бы несколько лет. Аналогично и для муллита, легко синтезирующегося при температуре на $200-250^\circ C$ ниже температуры его устойчивости, не установлено никаких признаков разложения в длительных экспериментах. Даже в присутствии андалузита для частичного (не полного!) разложения силлиманита при $T = 650^\circ C$ и $P = 3$ кбар требуется более 2800 час (Richardson et al., 1969). Ассоциация корунда с кварцем, β -кристобалит, полиморфы Al_2SiO_5 при температуре менее $700^\circ C$ практически не разлагаются без использования специальных приемов.

При применении кинетических методов исследуют реальную кинетику процесса, выявляют стабильные и метастабильные фазы и определяют поля их устойчивости. В этом отношении наиболее эффективен метод моновари-

антной реакции — единственный, который исключает стадию образования зародышей, которая, как отмечалось, весьма осложняет результаты экспериментов. Метод моновариантной реакции и в ряде случаев метод «сверху — снизу» позволяют исследовать любую реакцию — стабильную и метастабильную. Преимущество состоит в том, что можно изучать кривую равновесия в ее метастабильной части — в более благоприятных экспериментальных условиях (при более высоких температурах и давлениях), а затем экстраполировать ее в область стабильности. Таким образом Ньютон (Newton, 1966₂) изучил реакцию андалузит — кианит, а Эванс (Evans, 1965) — реакцию дегидратации мусковита. Недостаток этих методов в том, что они требуют предварительного знания условий существования изучаемой реакции — стабильное или метастабильное. В противном случае может исследоваться метастабильная реакция, а интерпретироваться как стабильная. Для определенности в этом вопросе необходимы строгий топологический анализ изучаемой системы, изучение природных парагенезисов, экспериментальное исследование не отдельной реакции, а ряда моновариантных равновесий одного пучка.

В отличие от метода моновариантной реакции неизбежность стадии образования зародышей для метода «сверху — снизу» приводит к широкой области неопределенности в положении кривой равновесия и к ошибкам при интерполяции полученных данных вследствие различных скоростей разложения фаз «сверху» и «снизу» по температуре. Но в любом случае реакция, изучаемая этими методами, вполне определена и реальна, что выгодно отличает их от остальных методов, характеризующихся неопределенностью реакции. Эта неопределенность обусловлена тем, что при использовании аморфных гелей, стекол, разложение исследуемых фаз может происходить не на конечные, стабильные продукты, а на промежуточные, метастабильные. В этом случае если не применимы специальные приемы исследования стабильности-метастабильности фаз, возможны различные истолкования типа реакции. Например, для реакции дегидратации каолинита известны следующие написания:

1) каолинит = гидральсит + пирофиллит + монтмориллонит + H_2O (Roy, Osborn, 1954);

2) каолинит + корунд (диаспор) = гидральсит + H_2O (Sand et al., 1957);

3) каолинит = бемит + пирофиллит + H_2O (Hemley, 1959; Aramaki, Roy, 1963);

4) каолинит = диаспор + пирофиллит + H_2O (Жариков и др., 1968, 1969; Фонарев, 1968);

5) каолинит-андалузит + пирофиллит + H_2O (Velde, Kornprobst, 1969).

Чтобы однозначно решить вопрос о действительном типе реакции, необходимо провести строгий топологический анализ, специальные кинетические исследования, эксперименты с различными по составу исходными материалами и т. д.

Использование кинетических методов в отличие от статических требует проведения анализа количественных изменений фаз. С этим связаны, как нам представляется, возможности наибольших ошибок при применении этих методов. Эти ошибки обусловлены, с одной стороны, неконтролируемыми условиями эксперимента, а с другой — особенностями методики количественного анализа. Особенно часты они в области T , P , близкой к равновесной. Неконтролируемые условия эксперимента (некоторые флуктуации T и P в процессе опыта, неидеальная однородность исходных смесей, различия скорости кристаллизации и разложения фаз по объему навески и др.), не приводя обычно к качественным фазовым изменениям, могут заметно влиять на количественную сторону процесса. Наиболее реальным методом борьбы с этими ошибками является, по-видимому, статистический подход к каждому полученному результату — проведение нескольких экспериментов при одинаковых P — T -параметрах с последующей статистической обработкой результатов. Одним из факторов надежности полученных данных мо-

жет служить соответствие их основным кинетическим закономерностям кристаллизации и разложения фаз, определяемым выведенными выше модельными функциями (например, уравнениями (16) и (18) для метода моновариантной реакции).

Методика количественного анализа также во многих случаях определяет точность полученных результатов. В настоящее время применяют в основном два метода: рентгеновский и весовой. Рентгеновский метод во многих случаях позволяет получать довольно точные результаты. Статистический анализ обширного материала показывает, что аппаратная ошибка рентгеновского определения редко превышает 3—5%. Но поскольку этот метод относительно (сравниваются интенсивности характерных рефлексов, а не непосредственно количества фаз), то суммарная ошибка рентгеновского определения может достигать 10—15% и иногда больше. Эта ошибка возникает вследствие недостаточной однородности материала, различной ориентировки изучаемой фазы в сравниваемых образцах и особенно различной величины зерен в них. Для каждой фазы имеется оптимальная величина зерен, которая дает максимальные интенсивности (Хейкер, Зевин, 1963). Поэтому если время экспериментов недостаточно, особенно при исследовании области низких температур, при переходе от одной температуры к другой (более высокой) зерна изучаемых минералов увеличиваются вследствие собирательной кристаллизации. В результате действительная картина количественного изменения фаз будет сильно изменена, а в ряде случаев и прямо обратная. Этот эффект особенно часто должен наблюдаться вблизи температуры равновесия реакций, где их скорости незначительны. Ввиду более низкой скорости разложения высокотемпературных фаз ниже кривой их устойчивости (см. выше) увеличение интенсивности их рефлексов здесь вследствие перекристаллизации может быть не скомпенсировано уменьшением рефлексов в результате уменьшения количества этих фаз. В этом случае будет зафиксирован кажущийся сдвиг реакции, т. е. температура равновесия будет занижена. Так как различные фазы — участники моновариантной реакции имеют различную скорость перекристаллизации, то даже применяемое обычно соотношение $\left(\frac{I_B}{I_D}\right)_{оп} / \left(\frac{I_B}{I_D}\right)_{исх.}$, где I — интенсивности фаз с левой и с правой сторон реакции в исходной навеске и в продуктах опыта, не может во многих случаях полностью сгладить названный эффект. Чтобы избежать ошибок, некоторые исследователи прибегают к измельчению материала, полученного в результате опыта. Но совершенно очевидно, что при этом может вноситься неопределенность, так как в многофазовой смеси различные фазы за одинаковое время измельчаются в разной степени и полученное соотношение их зернистости может не соответствовать исходной навеске. Весовой метод анализа требует разделения минералов — участников реакции и их взвешивания с очень большой точностью. Разделение минералов в процессе опыта может осуществляться путем их изоляции в фольге, в разных концах одной пережатой ампулы (В. Н. Зырянов, личное сообщение) или использованием порошка одних минералов и кристаллов других (Fyfe, Hollander, 1964; Evans, 1965; Kerrick, 1968). Основные ошибки при таком методе, очевидно, возникнут вследствие механической потери тонкозернистого материала, налипания и сорбции посторонних частичек на кристаллах, изменения влажности исходных и конечных продуктов. Преимущество его — прямое определение изменения количества минералов, независимое от каких-либо относительных признаков. Нам представляется, что точность определения направления реакции при методе моновариантной реакции можно повысить применением изотопов (меченых атомов). Минералы — участники моновариантной реакции заражают определенным изотопом, содержание которого до опыта, и после него определяют на масс-спектрометре, активационным анализом (в случае радиоактивного изотопа), методом мессбауэровской спектроскопии и др. Направление реакции можно определить по изменению содержания изотопа. Этот

метод, широко применяемый при изучении скоростей реакций, требует еще изучения и экспериментальной проверки при исследовании равновесий в силикатных системах.

Поверхностная энергия фаз ($\Delta G^{10^6} = \sigma \Delta s$, где σ — поверхностное натяжение, s — площадь поверхности зерен) может также оказывать влияние на результаты эксперимента. При использовании аморфных гелей и стекол поверхностная энергия является одной из наиболее важных причин метастабильного образования фаз, задержки кристаллизации стабильных фаз, смещения полей синтеза и равновесия фаз. Для кристаллического материала (метод моновариантной реакции) влияние поверхностной энергии также может оказаться весьма существенным, если размер зерен исходной смеси не превышает 50—100 μ . Особенно важно это учитывать при изучении реакций с малыми величинами свободной энергии (например, полиморфные переходы Al_2SiO_5 ; Newton, 1969).

Еще один источник ошибок, на котором мы уже останавливались, заключается в недостаточной чистоте исходного материала. При изохронном методе и методе установления полей синтеза этих ошибок можно легко избежать применением аморфных смесей и стекол строго заданного состава. При работе методом моновариантной реакции в качестве исходного материала часто используют природные минералы, естественно, не свободные от различных примесей. Очевидно, правильнее было бы применять синтетические минералы контролируемого состава, хотя в этом случае может возникнуть другая опасность — использование минералов с несовершенной неупорядоченной кристаллической структурой или даже неисследованной модификации. Это также может исказить полученные результаты. И, наконец, одним из возможных источников ошибок при методе моновариантной реакции является, как уже указывалось, различие кинетики кристаллизации и разложения фаз.

При использовании любого метода наиболее достоверные результаты можно получить при изучении области высоких температур и давлений. В области средних и низких $T - P$ -параметров обычно требуется весьма значительное время эксперимента, которое подбирается эмпирически и различно для разных реакций. Кроме того, во всех случаях для правильной интерпретации результатов экспериментов необходимы строгий топологический анализ системы и изучение природных парагенезисов.

Для системы $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ нами исследованы реакции дегидратации пирофиллита и мусковита с параллельным использованием методов моновариантной реакции и изохронного. Рассмотрим в качестве примера полученные данные по исследованию равновесия $KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2 = KAlSi_3O_8 + Al_2O_3 + H_2O$ при $P_{H_2O} = P_{общ} = 8000 \text{ кг/см}^2$. Опыты проводили в запаянных золотых ампулах, куда закладывали 50 мг исходного материала и порядка 0,05 см^3 бидистиллированной воды. Продолжительность опытов 24 час. В качестве исходного материала использовали: 1) смесь (СК-6) предварительно синтезированных мусковита, санидина и корунда, взятых в количестве соответственно 20, 22 и 8 мг; 2) аморфную соосажденную смесь (СС-82), отвечающую составу мусковита и приготовленную на основе этилортосиликата (см. таблицу). Смеси кристаллических веществ для каждого опыта (50 мг) готовили отдельно точным взвешиванием каждого минерала с последующим тщательным перемешиванием их в халцедоновой ступке. Статистический анализ показал, что средняя суммарная ошибка приготовления смесей и рентгеновского определения для отношения интенсивностей рефлексов¹ санидина и мусковита ($I^{сн}/I^{мс}$) порядка 9%. На рис. 6 показаны результаты экспериментов, полученные методом моновариантной реакции (с кристаллическими фазами). По оси абсцисс отложены отношения $\bar{I}_1 = \frac{\left(\frac{I^{мс}}{I^{сн}}\right)_{оп}}{\left(\frac{I^{мс}}{I^{сн}}\right)_{исх}}$ (вверх от центральной линии) и $\bar{I}_2 = \frac{\left(\frac{I^{сн}}{I^{мс}}\right)_{оп}}{\left(\frac{I^{сн}}{I^{мс}}\right)_{исх}}$

¹ Использовали интенсивности рефлексов 002 — мусковит, 132 — санидин и 116 — корунд.

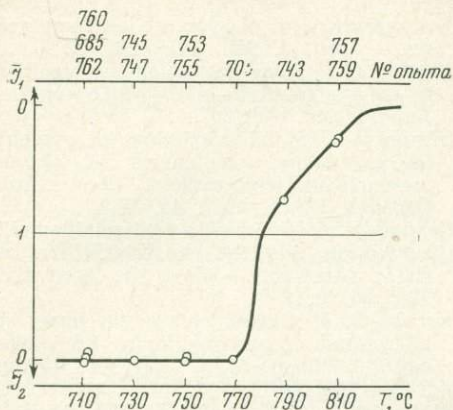
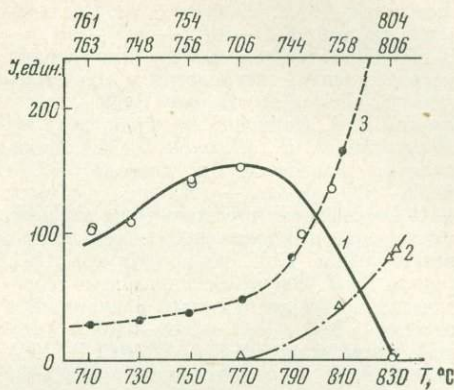


Рис. 6. Результаты экспериментов по определению температуры дегидратации мусковита методом моновариантной реакции при $P_{H_2O} = P_{общ} = 8000 \text{ кг/см}^2$

Рис. 7. Результаты изохронных опытов по определению температуры дегидратации мусковита (смесь СС-82) при $P_{H_2O} = P_{общ} = 8000 \text{ кг/см}^2$

1 — мусковит; 2 — санидин; 3 — корунд



(вниз от центральной линии), где \bar{T}_1 и \bar{T}_2 — соответственно отношения мусковита к санидину и санидина к мусковиту в продуктах опыта и исходных навесках. По оси ординат — температура в °С. При $\bar{T}_1 = \bar{T}_2 = 1$ сдвиг реакции в ту или иную сторону не наблюдается, и, следовательно, в этом случае фиксируется температура ее равновесия. Следует отметить, что такое построение графика позволяет не только фиксировать температуру равновесия изучаемой реакции, но также и делать выводы о скоростях ее выше и ниже равновесной кривой. Эта форма графика типична, зависимости, представленные на нем, должны в общих чертах подчиняться уравнениям (16) и (18), и любое отклонение (отдельных экспериментальных точек) от этих зависимостей может служить указанием на ошибки эксперимента или количественного определения фаз. На рис. 6 видно, что при температуре 710—770° С калиевый полевой шпат полностью разлагается с образованием мусковита; при $T = 790^\circ \text{С}$ количество калиевого полевого шпата растет по сравнению с количеством мусковита, причем этот рост значительно превышает возможную ошибку рентгеновского определения и приготовления смесей; при $T = 810^\circ \text{С}$ мусковит полностью исчезает. Таким образом, температура равновесия $780 \pm 10^\circ \text{С}$. На рис. 7 представлены результаты опытов с аморфной смесью СС-82 (изохронный метод). По оси абсцисс отложены интенсивности отражений мусковита, санидина и корунда, по оси ординат — температура (в °С). Из рис. 7 следует, что количество мусковита растет в интервале 710—750° С, практически постоянно при температуре 750—770° С и заметно убывает в интервале 770—830° С. Можно констатировать, что температура дегидратации мусковита тоже $780 \pm 10^\circ \text{С}$.

Таким образом, приведенный пример показывает, что оба кинетических метода (моновариантной реакции и изохронный) дают полностью сопоставимые результаты, что свидетельствует о их достоверности. В то же время если рассмотреть данные, полученные со смесью СС-82 не с кинетической точки зрения, а с позиции определения полей синтеза, то можно сделать ошибочный вывод о положении кривой равновесия при температуре порядка 810° С.

Литература

Жариков В. А., Иванов И. П., Фонарев В. И. Минеральные равновесия в системе $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$. Изд-во «Наука», 1972.

Жариков В. А., Иванов И. П., Фонарев В. И.,

Дюжикова Т. Н., Шмонов В. М. Экспериментальное изучение системы $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ при $T = 340-760^\circ \text{С}$ и $P = P_{H_2O} = 1000 \text{ кг/см}^2$. — Докл. АН СССР, 1968, 180, № 4.

- Жариков В. А., Иванов И. П., Фонарев В. И., Дюжикова Т. Н., Шмонов В. М. Исследование системы $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$. — В кн. «Проблемы геологии минеральных месторождений, петрологии и минералогии». Т. II. Изд-во «Наука», 1969.
- Жариков В. А., Иванов И. П., Фонарев В. И., Дюжикова Т. Н., Шмонов В. М. Минеральные равновесия в системе $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$. — В кн. «Труды VIII Всесоюзного совещания по экспериментальной и технической минералогии и петрографии». Т. I. Изд-во «Наука», 1971.
- Фонарев В. И. Экспериментальное и теоретическое изучение фазовых равновесий в системе $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$. Автореф. канд. дисс. ИГЕМ АН СССР, 1968.
- Фонарев В. И. Изучение кинетики фазовых равновесий в системе $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$. — В кн. «Экспериментальные исследования минералообразования». Изд-во «Наука», 1971.
- Хейкер Д. М., Зевин Л. С. Рентгеновская дифрактометрия. Физматгиз, 1963.
- Хитаров Н. И., Пугин В. А., Чжао Бин, Слуцкий А. Б. Соотношения между андалузитом, кyanитом и ссиллиманитом в условиях умеренных температур и давлений. — Геохимия, 1963, № 3.
- Althaus E. Die Bildung von Pyrophyllit und Andalusit zwischen 2000 und 7000 Bar H_2O Druck. — Naturwissenschaften, 1966, 53, № 4.
- Althaus E. The triple point andalusite-sillimanite-kyanite. An experimental and petrologic study. — Contr. Miner. Petrol., 1967, 16, № 1.
- Althaus E. Experimental evidence that the reaction of kyanite to form sillimanite is at least bivariant. — Amer. J. Sci., 1969, 267, № 3.
- Aramaki Sh., Roy R. A new polymorph of Al_2SiO_5 and further studies in the system $Al_2O_3-SiO_2-H_2O$. — Amer. Miner., 1963, 48, № 11/12.
- Carr R. M. Synthesis fields of some aluminium silicates — further studies. — Geochim. et Cosmochim. Acta, 1963, 27, № 2.
- Carr R., Fyfe W. S. Synthesis fields of some aluminium silicates. — Geochim. et Cosmochim. Acta, 1960, 21, № 1/2.
- Clark S. R., Robertson E. C., Birch F. Experimental determination of kyanite-sillimanite equilibrium relations at high temperatures and pressures. — Amer. J. Sci., 1957, 255, № 9.
- Evans B. W. Application of a reaction rate method to the breakdown equilibria of muscovite and muscovite plus quartz. — Amer. J. Sci., 1965, 263, № 8.
- Fyfe W. S. Some second thoughts on $Al_2O_3-SiO_2$. — Amer. J. Sci., 1969, 267, № 3.
- Fyfe W. S., Godwin L. H. Further studies on the approach to equilibrium in the simple hydrate systems, $MgO-H_2O$ and $Al_2O_3-H_2O$. — Amer. J. Sci., 1962, 260.
- Fyfe W. S., Hollander M. A. Equilibrium dehydration of diaspore at low temperatures. — Amer. J. Sci., 1964, 262, № 6.
- Hemley J. J. Some mineralogical equilibria in the system $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$. — Amer. J. Sci., 1959, 257.
- Hemley J. J. Stability relations of pyrophyllite, andalusite, and quartz at elevated pressures and temperatures. — Trans. Amer. Geophys. Union, 1967, 48, № 1.
- Kennedy J. C. Pyrophyllite-sillimanite-mullite equilibrium relations to 20 000 bars and 800° C (Abstract). — Geol. Soc. Amer. Bull., 1955, 66, № 12.
- Kerrick D. M. Experiments in the upper stability limit of pyrophyllite at 1,8 kilobars and 3,9 kilobars water pressure. — Amer. J. Sci., 266, № 3.
- Matsushima S., Kennedy G. C., Akella J., Haygarth J. A study of equilibrium relations in the system $Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ and $Al_2O_3-H_2O$. — Amer. J. Sci., 1967, 265, № 1.
- Neuhaus A., Heide H. Hydrothermaluntersuchungen im System $Al_2O_3-H_2O$ Zustandsgrenzen und Stabilitätsverhältnisse von Bohmit, Diaspor und Korund im Druckbereich 50 bar. — Ber. Deutsch. keram. Ges., 1965, 42, № 5.
- Newton R. C. Kyanite-sillimanite equilibrium at 750° C. — Science, 1966, 151, № 3715.
- Newton R. C. Kyanite-andalusite equilibrium from 700° to 800° C. — Science, 1966, 153, № 3732.
- Newton R. C. Some high-pressure hydrothermal experiments on severely ground kyanite and sillimanite. — Amer. J. Sci., 1969, 267, № 3.
- Richardson S. W., Bell P. M., Gilbert M. C. Kyanite-sillimanite equilibrium between 700° and 1500° C. — Amer. J. Sci., 1968, 266, № 7.
- Richardson S. W., Gilbert M. C., Bell P. M. Experimental determination on kyanite-andalusite and andalusite-sillimanite equilibria; the aluminum silicate triple point. — Amer. J. Sci., 1969, 267, № 3.
- Roy R. A., Osborn E. F. The system $Al_2O_3-SiO_2-H_2O$. — Amer. Miner., 1953, 39, № 11/12.
- Sand C. B., Roy R., Osborn E. F. Stability relations of some minerals in the $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ system. — Econ. Geol., 1957, 52, № 2.
- Segnit R. E., Kennedy G. C. Reactions and melting relations in the system muscovite-quartz at high pressures. — Amer. J. Sci., 1961, 259, № 4.
- Strens R. G. J. Stability of Al_2SiO_5 solid solutions. — Miner. Mag., 1968, 37, № 282.
- Velde B., Kornprobst J. Stabilité des silicates d'alumina hydrates. — Contr. Miner. Petrol., 1969, 21, № 1.
- Yoder H. S., Eugster H. P. Synthetic and natural muscovites. — Geochim. et Cosmochim. Acta, 1955, 8.

ИЗМЕНЕНИЕ ОСНОВНОСТИ И НЕКОТОРЫЕ СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ КИСЛЫХ ВОДОСОДЕРЖАЩИХ РАСПЛАВОВ

Одно из наиболее изученных свойств водосодержащих расплавов — растворимость в них воды. Изучение ее начато в 30-х годах работами Горансона, затем этому вопросу много внимания было уделено советскими и зарубежными исследователями. В результате накоплен значительный экспериментальный материал по растворимости воды в расплавах различных минералов и пород (альбит, ортоклаз, кварц, смеси этих минералов, пегматит, гранит, базальт и др.). Изучение других свойств водосодержащих расплавов, например вязкости, электропроводности, только начинается. Поэтому данные по растворимости являются основным материалом при рассмотрении строения и поведения магматических расплавов.

В этой работе мы, основываясь также главным образом на обработке данных по растворимости воды в различных расплавах, оценили изменение активности ионов кислорода в расплаве по мере растворения в нем воды. Это дает определенную характеристику расплава, позволяет судить о характере взаимодействия его с водой, и в какой-то степени, о структуре. Кроме того, активность кислорода в расплаве, по-видимому, определяет его основность. Анализ изменения последней в процессе растворения воды также весьма интересен в связи с тем, что изменение основности расплавов при растворении летучих компонентов, согласно Д. С. Коржинскому (1959), коренным образом изменяет эвтектические соотношения главных компонентов расплава. Последнее убедительно иллюстрируется сравнительным анализом диаграмм состояния различных систем с летучими компонентами, проведенным И. Д. Рябчиковым и Л. Н. Когарко (1963).

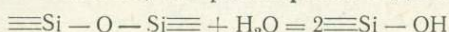
ДИССОЦИАЦИЯ ВОДЫ ПРИ РАСТВОРЕНИИ ЕЕ В СИЛИКАТНОМ РАСПЛАВЕ И ВЫВОД ФОРМУЛЫ ДЛЯ ОЦЕНКИ ИЗМЕНЕНИЯ ОСНОВНОСТИ РАСПЛАВА

Общезвестно, что зависимость содержания воды в силикатном расплаве от $\sqrt{P_{H_2O}}$ в равновесных условиях, как правило, близка к линейной. Наблюдаемые отклонения от линейности обычно относят за счет возможности существования воды в молекулярной форме и даже принимают за доказательство такового (Кадик, 1965). Естественно, что это справедливо при предположении постоянства активности ионов кислорода в расплаве и независимости ее от содержания воды. Однако многочисленные примеры влияния растворенной воды на конфигурацию диаграмм состояния силикатных систем позволяют утверждать обратное. Очевидно, активность ионов кислорода в результате введения при растворении воды в состав расплава протонов или ОН-групп существенно изменяется.

Не отвергая категорически принципиальной возможности существования части воды в расплаве в молекулярной форме, мы предположили, что растворение сопровождается полной диссоциацией воды, а несоответствие экспериментальных данных прямолинейной зависимости от $\sqrt{P_{H_2O}}$ вызвано именно изменением активности ионов кислорода в расплаве при растворении воды. (Заметим, что точки зрения о полной диссоциации воды придерживается и ряд других исследователей.) Сделанное предположение

дает возможность оценить по изменению кривизны изотерм растворимости воды изменение активности кислородных ионов в расплаве.

Шольце, Мульфингер и Франц (Scholze et al., 1962), по-видимому, впервые использовали реакцию растворения воды для сравнительной оценки активности ионов кислорода в сухих силикатных расплавах. Рассмотрим кратко их метод расчета. Полагая, что растворение воды идет по реакции



и выражая константу равновесия этой реакции в виде

$$K_1 = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{O}^{2-}][\text{H}_2\text{O}]},$$

авторы делают вывод, что в расплаве будет растворяться тем больше воды, чем больше концентрация активных ионов кислорода, и, следовательно, растворимость воды может определять количество таких активных ионов O^{2-} :

$$[\text{O}^{2-}] = \frac{[\text{OH}^-]^2}{K_1 \cdot [\text{H}_2\text{O}]}.$$

Здесь по Шольцу $[\text{H}_2\text{O}] = K_2 P_{\text{H}_2\text{O}}$ — активность пара в газовой фазе $[\text{OH}^-] = L \cdot \sqrt{P_{\text{H}_2\text{O}}}$ — активная концентрация OH -групп в расплаве стекла, пропорциональная $\sqrt{P_{\text{H}_2\text{O}}}$ и некоторому коэффициенту растворимости L , выражаемому в молях H_2O на моль стекла, в пересчете на $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ атм.}$

После подстановки Шольце и сотрудники получили выражение $[\text{O}^{2-}] = K_3 \cdot L^2$. Взяв соотношение двух концентраций $[\text{O}^{2-}]$, авторы избавляются от неизвестной постоянной величины K_3 :

$$\frac{[\text{O}^{2-}]_1}{[\text{O}^{2-}]_2} = \left(\frac{L_1}{L_2} \right)^2.$$

Аналогично значению рН можно говорить о значении рО — отрицательном десятичном логарифме активной концентрации ионов O^{2-} . Этот показатель был введен еще Люксом (Lux, 1939). Логарифмируя предыдущее выражение, Шольце получает формулу для определения изменения рО сравниваемых расплавов:

$$\Delta \text{pO} = \text{pO}_2 - \text{pO}_1 = 2 \lg \frac{L_1}{L_2}.$$

Авторы упомянутой работы считают, что последнее выражение позволяет сравнивать основности различных расплавов. В какой мере это справедливо, мы рассмотрим несколько ниже.

Мы считаем метод Шольце—Франца весьма перспективным для оценки основности магматических расплавов. К такому же выводу приходит Ю. Н. Кочкин (1969). В то же время он не рассматривает возможные ограничения применимости метода и сложности, возникающие при определении для водосодержащих расплавов при высоких давлениях коэффициента растворимости L .

Рассматривая применимость рассуждений Шольце к анализу изменения активности кислородных ионов при растворении воды, следует сделать несколько замечаний. Шольце с сотрудниками использовали реакцию растворимости воды в силикатном расплаве как индикатор основности для сухого расплава. При этом предполагалось, что растворяющаяся вода (около 10^{-3} моль) практически не меняет активности кислородных ионов. В противоположность этому мы рассматриваем изменение активности кислородных ионов в расплаве по мере растворения в нем воды, поэтому формула Шольце в представленном виде неприменима.

Однако идею Шольце о возможности использования реакции растворения воды для оценки основности расплава можно применить и к нашей за-

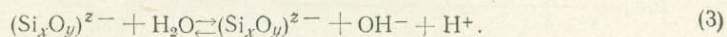
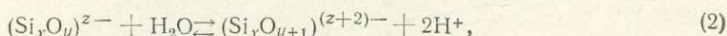
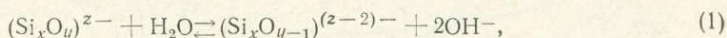
даче. Но в этом случае для получения коэффициента растворимости воды в расплаве при высоких давлениях необходимо пользоваться не выражением $L = N_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \sqrt{P_{\text{H}_2\text{O}}}$, а дифференциальной формой того же уравнения

$$L = \frac{dN_{\text{H}_2\text{O}}}{d\sqrt{P_{\text{H}_2\text{O}}}}. \text{ Далее, в связи с тем что экспериментальные данные относятся}$$

к широкому диапазону давлений, правильнее было бы использовать для определения L в формуле вместо $P_{\text{H}_2\text{O}}$ значение фугитивности: $f_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}$, где $f_{\text{H}_2\text{O}}$ — коэффициент фугитивности воды для соответствующих T и P . Следовательно, коэффициент растворимости L должен определяться как тангенс угла наклона касательной к изотерме зависимости $N_{\text{H}_2\text{O}}$ от корня из фугитивности воды.

Теперь остановимся на схеме диссоциации H_2O при растворении и на форме существования воды в силикатном расплаве. Общеизвестно, что растворение воды в силикатном расплаве (для простоты рассматриваем расплав кремнезема) идет с разрывом мостиковой связи $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ и образованием двух OH -групп. Заметим, что речь идет о радикале OH , а не о гидроксиле OH^- , хотя часто эти понятия отождествляются. Написание реакции $\equiv \text{Si} - \text{O} - \text{Si} \equiv + \text{H}_2\text{O} = 2 \equiv \text{Si} - \text{OH}$ свидетельствует лишь о том, что происходит разрыв мостиковых связей (это косвенно подтверждается изменением вязкости, электропроводности и других свойств), но не характеризует ионный состав расплава. В то же время именно знание ионного состава позволило бы представить схему диссоциации воды.

Напишем возможные варианты реакции растворения воды в форме, отражающей ионный состав расплава:



В реакции (1) происходит отрыв протоном кислорода от тетраэдра SiO_4 и образование за счет этого гидроксила. Отрицательный заряд кремнекислородных комплексов уменьшается, что равноценно их полимеризации. Однако это противоречит данным о влиянии растворения воды на вязкость и электропроводность. Заметим, что прочность связи $\text{Si} - \text{O}$ на порядок выше, чем связи $\text{H} - \text{O}$. Все это позволяет считать, что первая схема по меньшей мере маловероятна.

В реакции (2) наблюдается противоположная картина. Кремнекислородный комплекс присоединяет ион кислорода, отрывая его от протонов, в результате чего увеличивается его заряд, что соответствует деполимеризации и разрыву мостиковых связей. В расплаве появляются протоны. Вторая схема представляется нам более вероятной.

Реакцию (3), по-видимому, нет смысла рассматривать как самостоятельный вариант, так как в конечном счете вопрос сводится к тому, предпочтительно на какие частицы будет диссоциировать группы $\text{Si} - \text{O} - \text{H}$ образующиеся в результате присоединения кремнекислородными комплексами протонов и гидроксила по уравнению (3) в условиях динамического равновесия.

Ниже мы еще вернемся к рассмотрению доказательства возможности существования протонов в расплаве и диссоциации воды на протоны и кислород, а сейчас лишь заметим, что пока нет серьезных причин отдать предпочтение реакции (1), несмотря на то, что в очень многих работах растворение воды связывается с образованием гидроксильных групп. Отметим также, что в реакции (2), как и реакции (1), должна наблюдаться квадратичная зависимость растворимости от давления. Следовательно, эта зависимость не может быть аргументом для доказательства той или иной схемы диссоциации.

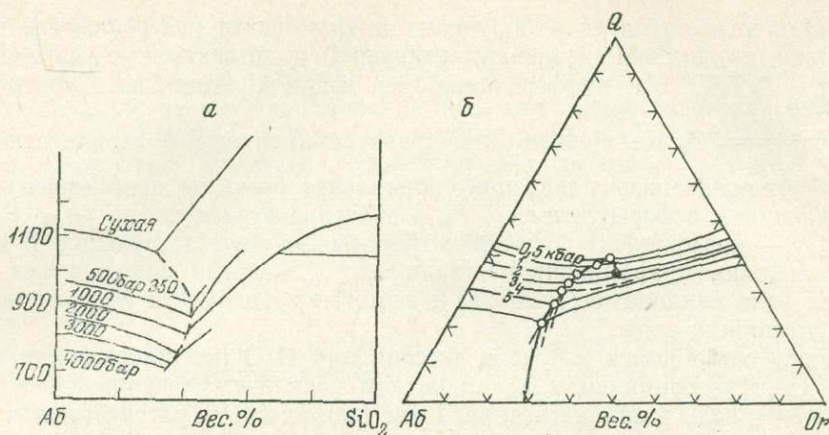


Рис. 1. Изменение в зависимости от давления воды состава эвтектики $Q—Ab$ (а) и котектического минимума в системе $Q—Ab—Or$ (б) по данным Татла и Боуэна (Tuttle, Bowen, 1958).

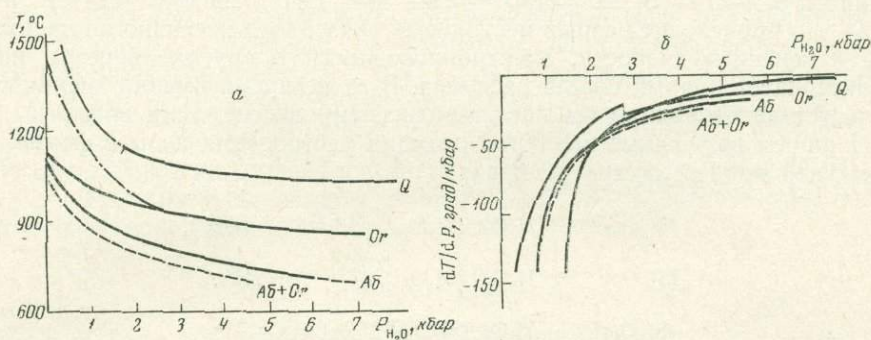


Рис. 2. Кривые плавкости кварца, альбита, ортоклаза и эвтектики $Ab—Or$ (а) и кривые зависимости скорости изменения температуры плавления минералов от давления воды ($dT/dP—P_{H_2O}$) (б)

Для рассмотрения изменения активности ионов кислорода в расплаве вследствие растворения воды при высоких давлениях очень важен выбор между двумя реакциями или схемами растворения воды. В одном случае активность кислорода прямо, а в другом — обратно пропорциональна квадрату коэффициента растворимости воды. Выбор между этими схемами можно было бы сделать, проанализировав по обеим схемам изменение активности ионов кислорода в таких расплавах, где основность меняется в заведомо известном направлении. Казалось бы, проще всего провести такой анализ для двухкомпонентных систем $SiO_2—R_2O$. Естественно, в этих расплавах с ростом содержания R_2O основность возрастает. Данные по растворимости воды в системах $SiO_2—R_2O$ были получены Шольце (Scholze, 1959) и Куркjianом и Расселом (Kurkjian, Russel, 1958). В обеих работах насыщение проводилось при $P_{H_2O} < 1$ атм, но применены разные методики для определения содержания H_2O и получены противоположные результаты. К сожалению, неоднозначность имеющихся экспериментальных данных по растворимости воды в системах $SiO_2—R_2O$ не дает возможности выбрать ту или иную схему.

Попытаемся сделать этот выбор по другим данным. В частности, рассмотрим изменение основности расплавов $Q—Ab$ при высоких давлениях P_{H_2O} . Согласно гипотезе кислотно-основного взаимодействия Д. С. Коржинского (1959), об изменении основности по мере насыщения расплава водой можно судить качественно по смещению эвтектики. На рис. 1, а приведены диаграммы состояния системы $Q—Ab$ при различных давлениях воды по

данным Татла и Боуэна (Tuttle, Bowen, 1958). В первый период (до 350 атм) эвтектика смещается в сторону кварца, т. е. повышается активность более основного компонента, и, значит, в результате растворения воды растет основность расплава. При дальнейшем увеличении P_{H_2O} и содержания воды картина меняется на противоположную — растет кислотность расплава. Аналогично, по данным той же работы Татла и Боуэна, идет перемещение котектического минимума в тройной системе $Q - Ab - Or$. Сначала при добавлении воды увеличивается основность расплава, затем она начинает уменьшаться (см. рис. 1, б). Вероятно, также должна изменяться и основность гранитных расплавов.

Есть и другое экспериментальное подтверждение такого сложного изменения, основности расплава в системе кварц — щелочной полевой шпат. Если по кривым плавкости отдельных минералов в зависимости от давления воды (например, содержащимся в «Справочнике физических констант горных пород», 1969) найти производные dT/dP_{H_2O} (эти кривые построены нами и приведены на рис. 2), то вначале, при низких давлениях, темп снижения температуры плавления у кварца выше, чем у альбита и ортоклаза, при увеличении давления производные выравниваются, и далее у кварца эта ве-

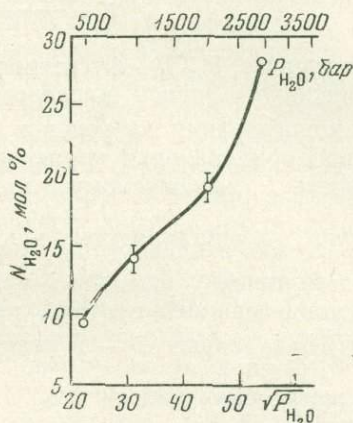


Рис. 3. Зависимость растворимости воды в расплаве $Ab_{36,8}Or_{26,4}Q_{36,8}$ от давления, по Морею и Хессельгессеру (Morey, Hesselgesser, 1951)

личина меньше, чем у шпатов. Из этого следует, что при малых давлениях, пока не сравниваются величины dT/dP_{H_2O} кварца и полевого шпата, эвтектика двойной системы смещается в область кварца, а лишь затем начнется обратное перемещение. Следовательно, и из данных плавкости чистых минералов следует, что в их смесях с увеличением содержания воды сначала основность будет расти, проходить через максимум и затем падать. Правда, по этим данным, которые можно рассматривать лишь как качественную оценку, давление, при котором меняется знак основности, составляет около 2 кбар, а не 350 бар. Тем не менее в обоих случаях характер изменения одинаковый. Это относится также и к тройной системе $Q - Ab - Or$. На рис. 2 приведена кривая солидуса альбит-ортоклазовой смеси и ее производная.

Для рассмотрения изменения основности по коэффициентам растворимости $L = \frac{dN_{H_2O}}{d\sqrt{P_{H_2O}}}$ расплавов тройной системы $Q - Ab - Or$ можно воспользоваться работой Мори и Хессельгессера (Morey, Hesselgesser, 1951), где приведены данные о растворимости воды в расплаве $Ab_{36,8}Or_{26,4}Q_{36,8}$. Температура в этих опытах 740—690° С. Такое отклонение от изотермы не существенно влияет на растворимость, и, в первом приближении, можно считать, что результаты относятся к изотермическим условиям $T = 720^\circ \text{С}$.

Несмотря на разброс экспериментальных точек и небольшое их число, график рис. 3 показывает, что имеется явное отклонение от линейности и что знак кривизны изменяется на противоположный в области 2 кбар. Сначала коэффициент растворимости L этих расплавов снижается, а затем вновь

начинает расти. Уменьшение коэффициента растворимости соответствует, как было установлено выше, росту основности расплава, а повышение его на втором участке — снижению основности. Чтобы согласовать изменение L и изменение основности, установленное по данным плавкости минералов и смещению их эвтектик, считая, что мерой основности расплава является активность кислородных ионов, необходимо признать, что растворение воды идет по схеме реакции (2), т. е. растворение воды сопровождается диссоциацией ее на протоны и присоединением кислорода к комплексному аниону. (Возвращаясь к двойным системам $\text{SiO}_2 - \text{R}_2\text{O}$, можно отметить, что, по-видимому, правильны результаты, полученные Куркияном и Расселом, так как они соответствуют схеме диссоциации на протоны.)

Вывод о том, что растворение воды идет с диссоциацией ее на протоны, нам представляется весьма важным. Эта реакция имеет место на обоих участках, а смена тенденции в изменении основности, следовательно, связана не со сменой типа диссоциации воды, а с какими-то иными факторами.

Теперь, остановив свой выбор на определенной схеме, найдем выражение для оценки изменения активности ионов кислорода. Константа равновесия реакции (2) может быть записана следующим образом:

$$K = \frac{[\text{O}^{2-}] \cdot [\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

Здесь, как и ранее, H_2O — фугитивность воды при соответствующих P и T ; $[\text{O}^{2-}]$ — активность ионов кислорода в расплаве; $[\text{H}^+] = L \cdot \sqrt{f_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}$ — активная концентрация протонов в расплаве, согласно нашим предположениям, пропорциональная корню из фугитивности H_2O и коэффициенту растворимости L , выражаемому в мол. % H_2O на моль расплава, стнесен-

ных к 1 атм, и определяемому как $\frac{dN_{\text{H}_2\text{O}}}{d\sqrt{f_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}}$. По физическому смыслу найденный указанным образом коэффициент L является активной концентрацией протона, приходящейся на единицу $\sqrt{f_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}$ в расплаве при данных $T - P$ -условиях. Тогда коэффициент активности протонов может быть найден как $f_{\text{H}^+} = L \cdot \sqrt{f_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \frac{1}{N_{\text{H}_2\text{O}}}$.

Из выражения константы равновесия находим:

$$[\text{O}^{2-}] = \frac{K [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}^+]^2} = \frac{K \cdot f_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}{L^2 \cdot f_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{K}{L^2}$$

Взяв, как и в работе Шольце, отношение величин активности ионов кислорода в двух расплавах и прологарифмировав найденное выражение, получаем формулу для оценки изменения $p\text{O}$ сравниваемых расплавов:

$$\Delta p\text{O} = p\text{O}_2 - p\text{O}_1 = 2(\lg L_2 - \lg L_1) + (\lg K_1 - \lg K_2)$$

Таким образом, получено выражение, по форме аналогичное тому, которым пользовался Шольце, но отличающееся от него, во-первых, способом определения коэффициента растворимости воды L и, во-вторых, знаком, что связано с выбором другой схемы диссоциации воды. Мы вынуждены сохранить второе слагаемое, так как константа равновесия реакции растворения H_2O зависит от параметров T и P , и эта зависимость должна учитываться при определении $p\text{O}$. Сравнение активности кислорода различных по составу расплавов, рекомендуемое Шольце и Кочкиным, является не строгим в той мере, в какой химический состав расплава влияет на константу равновесия реакции растворения в нем воды. Поэтому пока мы не знаем этих констант и не можем даже оценить их отношение, нецелесообразно сравнивать основности расплавов разного состава. Поэтому мы ограничиваемся сравнением лишь характера изменения основности разных минералов и пород при растворении в них воды и не пытаемся привести получаемые для разных минералов данные к единой шкале.

Для определения коэффициента растворимости мы в своих построениях воспользовались (из соображений единообразия и простоты обработки материалов) выражением $L = \frac{dN_{\text{H}_2\text{O}}}{d\sqrt{P_{\text{H}_2\text{O}}}}$, так как часть экспериментальных данных относится к температурам выше 1000°C , для которых неизвестны коэффициенты фугитивности воды. Это вносит, как показал опыт расчетов, некоторую ошибку по абсолютной величине, но не изменяет характера получаемых зависимостей.

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ВОДЫ НА ОСНОВНОСТЬ РАСПЛАВОВ РАЗЛИЧНЫХ ПОРОД И МИНЕРАЛОВ

Расплав гранита. Для удобства анализа мы использовали изотермические зависимости растворимости воды. Одна такая кривая получена Горансоном (Goranson, 1931) и серия кривых — А. А. Кадиком, Е. Б. Лебедевым, Н. И. Хитаровым (1971). Данные последних существенно отличаются от изотермы растворимости Горансона как по абсолютной величине, так и по характеру (S-образные кривые). Можно считать, что данные Н. И. Хитарова, полученные в 60-х годах по более совершенной методике, более достоверны.

На рис. 4 приведены изотермы растворимости H_2O в граните по А. А. Кадиду и др. (1971). Растворимость дана в мол. %, причем для расчета молекулярный вес сухого гранита принят 65,09. Эта величина найдена из химического анализа эльджуртинского гранита как вес 1 моля окислов. Кривизна изотерм растворимости существенно меняется с ростом давления. В характере изотерм, их кривизне и относительном расположении наблюдается определенная закономерность. Это позволяет считать, что отклонения изотерм от линейной зависимости не связаны с возможными случайными ошибками измерений. Действительно, авторы указывают точность своих измерений $\pm 0,2$ вес. %, что соответствует примерно 0,5 мол. % H_2O . С учетом указанной возможной величины ошибки опыта и проведены изотермы растворимости на рис. 4. Путем графического дифференцирования мы определили для тех же точек, по которым построен рис. 4, коэффициенты растворимости L , а по ним — значения активности протоннов ($L \cdot \sqrt{P}$) и коэффициентов активности протонов $\left(f_{\text{H}^+} = \frac{L \cdot \sqrt{P_{\text{H}_2\text{O}}}}{N_{\text{H}_2\text{O}}}\right)$. Эти результаты представлены в табл. 1 и на рис. 5. Изотермы логарифма активности протонов являются в общем монотонными кривыми; с ростом давления $\lg(\text{H}^+)$ систематически возрастает, несколько отклоняясь от линейности. Изотермы коэффициента активности протонов проходят через минимум, причем с ростом температуры его положение смещается в область более высоких давлений.

Для определения изменения логарифма активности ионов кислорода Δp_{O} необходимо знать, кроме величин L , отношение K_1/K_2 . Его можно оценить по известному выражению зависимости константы равновесия от изобарного потенциала реакции:

$$\Delta G_{P_1, T_1}^{\text{реакции}} = -R \cdot T \cdot \lg K_1.$$

Для изотермических условий находим, что

$$\lg \frac{K_1}{K_2} = -\frac{1}{2,303 \cdot R \cdot T} \int_{P_1}^{P_2} \Delta V \cdot dP,$$

где ΔV — объемный эффект растворения воды в расплаве при переходе от P_1 и P_2 . Если пренебречь изменением объема исходного расплава по сравнению с изменением объема растворяющейся воды, то ΔV можно найти как разность объемов этой воды в расплаве и в газовой фазе:

$$\Delta V = X (\bar{V}^L - \bar{V}^G),$$

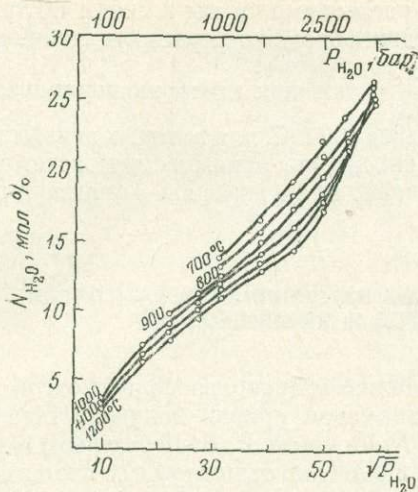
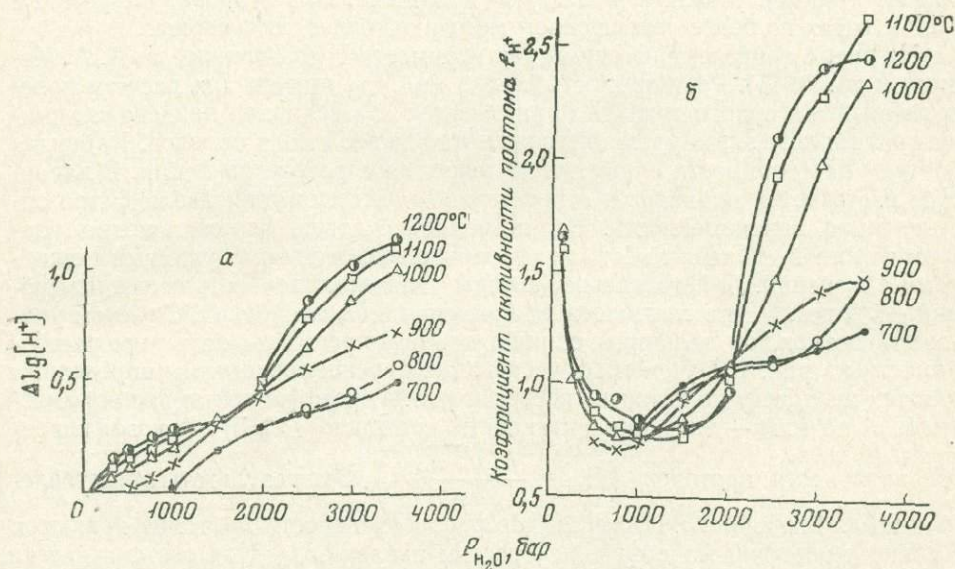


Рис. 4. Изотермы растворимости воды в гранитных расплавах по данным А. А. Кадика, Е. Б. Лебедева и Н. И. Хитарова (1971)

Рис. 5. Изотермы логарифма активности протонов в расплаве (а) и изотермы коэффициента активности протонов (б)



где X — число молей воды, растворяющейся в расплаве при повышении давления от P_1 до P_2 .

Тогда интеграл разбивается на два. Первый, учитывая малое изменение парциального объема в расплаве, находим как $V_{\text{ср}}^L (P_2 - P_1)$. Значения мольных объемов воды в расплаве были приняты равными таковым в водно-альбитовом расплаве и заимствованы из работы Бернема и Девиса (Barnham, Davis, 1971), недостающие — найдены экстраполяцией. Второй интеграл представляет собой табулированные значения свободной энергии H_2O (см., например, Карпов и др., 1968). Значения $Z_p - Z_{P_0}$ для 1100 и 1200° определяли также экстраполированием.

Зависимость $\lg(K_1/K_2)$ от давления приведена на рис. 6. Эта функция близка к линейной и не превышает 0,3, т. е. слагаемое $\lg(K_1/K_2)$ несущественно влияет на зависимость ΔpO от давления. Она определяется главным образом первым слагаемым $2\lg(L_2/L_1)$.

Далее мы нашли изобарическую (для 1000 атм) зависимость $\lg(K_1/K_2)$ от температуры:

$$\lg \frac{K_1}{K_2} = \frac{1}{2,303 \cdot R \cdot T} \int_{T_1}^{T_2} S \cdot dT.$$

Таблица 1

Данные А. А. Кадика, Е. Б. Лебедева, Н. И. Хитарова (1971) по растворимости воды в эльджуртинском граните, рассчитанные по ним коэффициенты растворимости L , коэффициенты активности протонов в расплаве и изменение основности ΔpO

Температура, °С	Давление, бар	Растворимость воды		Коэффициент растворимос- ти L , мол. % H_2O моль распла- ва-бар	Коэффициент активности протона, f_{H^+}	ΔpO
		вес. %	мол. %			
1	2	3	4	5	6	7
700	1000	4,2	13,75	0,35	0,804	0
	1500	5,1	16,32	0,42	0,995	+0,156
	2000	6,2	19,33	0,47	1,089	+0,247
	2500	7,3	22,10	0,49	1,108	+0,275
	3000	8,0	23,92	0,51	1,168	+0,303
	3500	9,0	26,34	0,57	1,270	+0,390
800	1000	4,0	13,09	0,32	0,772	-0,063
	1500	4,9	15,77	0,39	0,956	+0,106
	2000	5,8	18,30	0,44	1,074	+0,204
	2500	6,8	21,00	0,46	1,095	+0,234
	3000	7,5	22,65	0,50	1,209	+0,299
	3500	8,5	25,15	0,63	1,480	+0,490
900	500	2,9	9,72	0,32	0,737	-0,017
	750	3,4	11,25	0,29	0,705	-0,104
	1000	3,8	12,50	0,29	0,733	-0,109
	1500	4,6	14,90	0,36	0,934	+0,066
	2000	5,4	17,12	0,42	1,096	+0,185
	2500	6,3	19,55	0,50	1,278	+0,323
	3000	7,3	22,10	0,58	1,430	+0,430
	3500	8,4	24,90	0,63	1,490	+0,485
1000	100	1,0	3,52	0,59	1,675	+0,647
	300	2,2	7,47	0,43	0,995	+0,354
	500	2,7	9,10	0,33	0,812	+0,105
	750	3,2	10,62	0,30	0,774	+0,003
	1000	3,6	11,92	0,285	0,762	-0,062
	1500	4,3	14,00	0,31	0,856	-0,022
	2000	5,0	15,99	0,38	1,061	+0,126
	2500	5,8	18,30	0,54	1,475	+0,395
	3000	7,1	21,60	0,80	2,027	+0,693
	3500	8,5	25,15	1,00	2,349	+0,839
1100	100	0,9	3,31	0,53	1,600	+0,627
	300	2,0	6,87	0,41	1,032	+0,388
	500	2,5	8,48	0,33	0,871	+0,181
	750	3,0	10,06	0,30	0,817	+0,078
	1000	3,5	11,59	0,285	0,776	+0,012
	1500	4,1	13,42	0,27	0,777	-0,078
	2000	4,4	14,30	0,33	1,031	+0,089
	2500	5,6	17,70	0,66	1,940	+0,645
	3000	7,1	21,60	0,90	2,283	+0,860
	3500	8,6	25,40	1,14	2,652	+1,013
1200	100	0,8	3,00	0,5	1,665	+0,660
	300	1,8	6,30	0,38	1,042	+0,407
	500	2,3	7,80	0,33	0,947	+0,267
	750	2,8	9,42	0,32	0,930	+0,220
	1000	3,3	10,97	0,29	0,835	+0,132
	1500	3,9	12,80	0,266	0,803	+0,009
1200	2000	4,4	14,30	0,33	1,031	+0,166
	2500	5,4	17,12	0,72	2,100	+0,804
	3000	7,1	21,6	0,95	2,410	+0,981
	3500	8,8	25,90	1,08	2,464	+1,032

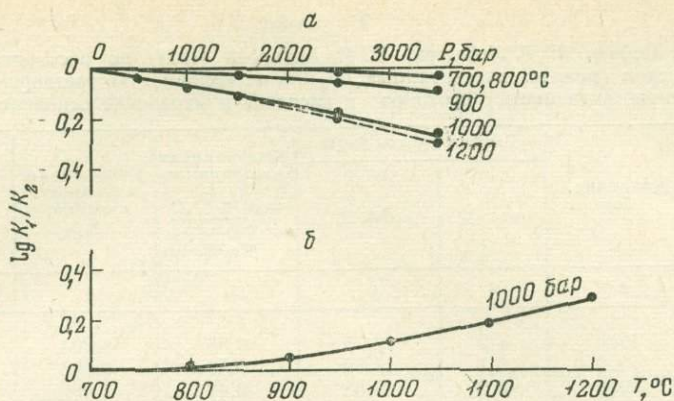


Рис. 6. Влияние давления (а) и температуры (б) на константу равновесия реакции растворения воды в расплаве

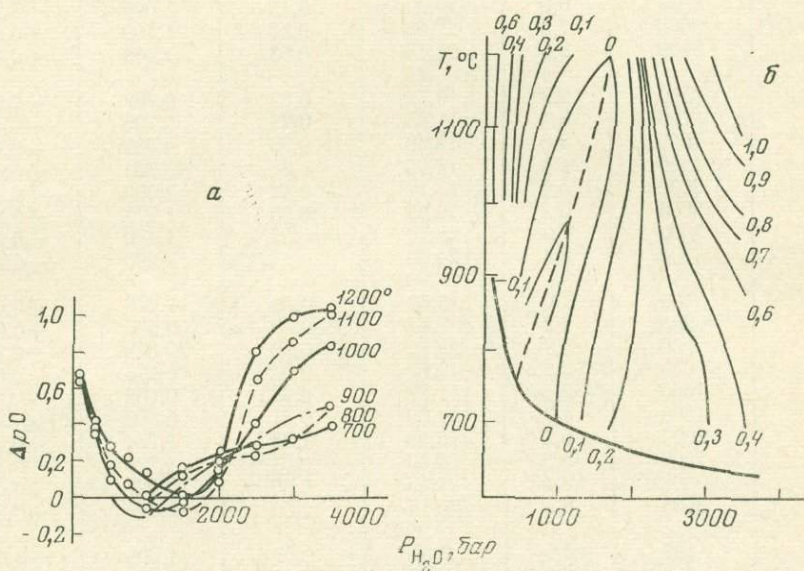


Рис. 7. Изменение основности гранитного расплава при растворении воды а — изотермы основности; б — изолинии основности гранитного расплава на $T-P$ -диаграмме

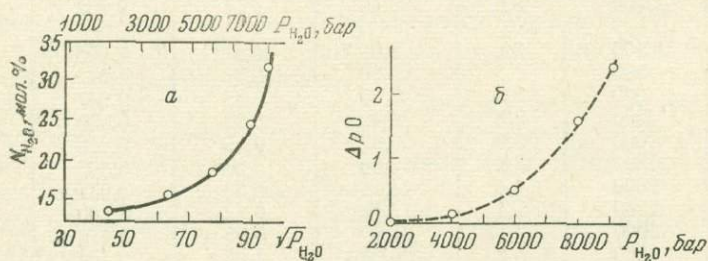


Рис. 8. Растворимость воды в кварцевом расплаве (а) и изменение основности кварцевого расплава при растворении в нем воды (б)

Таблица 2

Коэффициент растворимости, изменение коэффициента активности протонов и основности различных-расплавов (ΔpO) при растворении в них воды

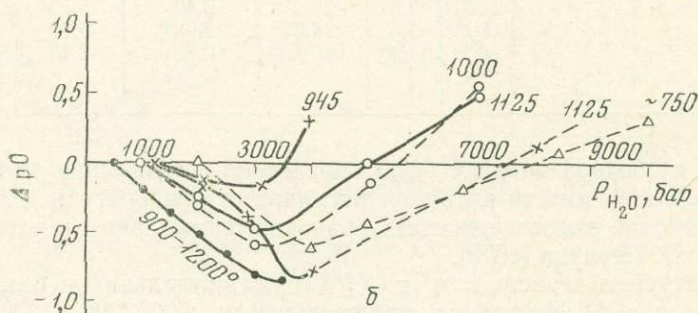
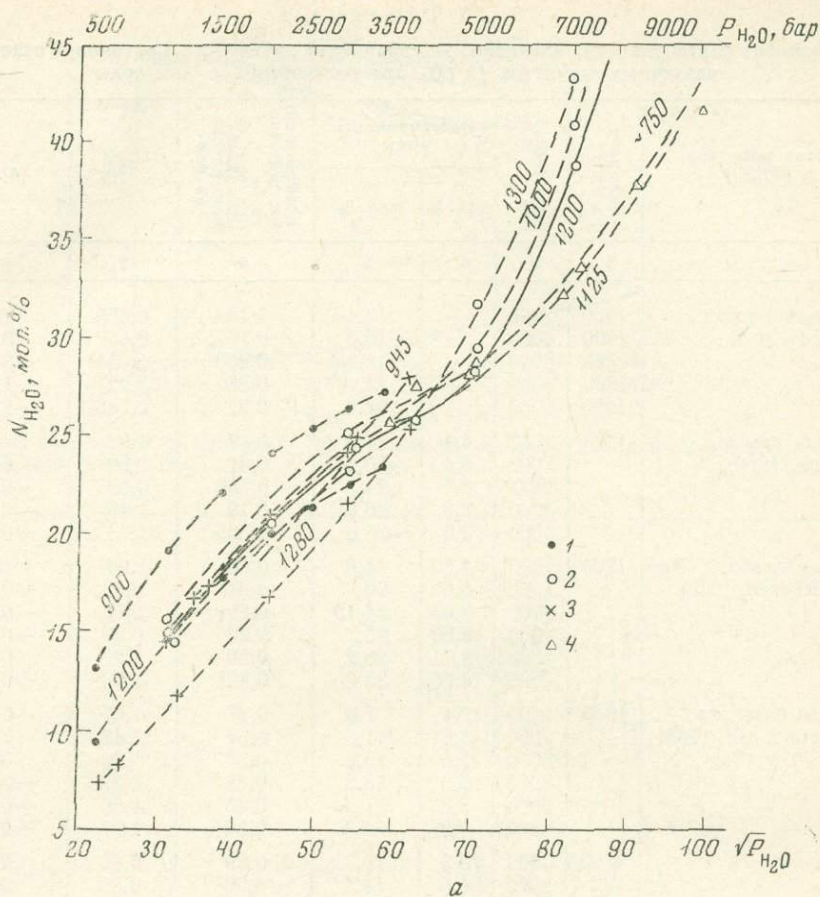
Состав расплава, авторы	Температу- ра, °С	Давление, бар	Растворимость воды		Коэффициент растворимос- ти L , % H_2O моль % распла- ва-бар	f_{H^+}	ΔpO
			вес. %	мол. %			
1	2	3	4	5	6	7	8
Кварцевый расплав (Kennedy et al., 1962)	1130	2000	—	13,4	0,136	0,458	0
	1100	4000	—	16,0	0,160	0,632	+0,125
	1085	6000	—	18,35	0,250	1,054	+0,507
	1080	8000	—	24,4	0,88	3,227	+1,585
	1080	9000	—	32,6	2,32	6,745	+2,376
Расплав альбита (Орлова, 1962)	1125	1000	4,4	14,5	0,47	1,02	0
		2000	6,4	20,0	0,40	0,89	-0,14
		3000	8,1	24,3	0,286	0,63	-0,42
		4000	8,8	26,0	0,19	0,46	-0,78
		8000	13,5	~36,3	0,535	1,33	+0,11
Расплав альбита (Ка- дик, Лебедев, 1968)	1200	1000	4,52	14,8	0,50	1,06	0
		2000	6,62	20,6	0,38	0,83	-0,24
		3000	8,03	24,15	0,29	0,66	-0,46
		4000	8,69	25,7	0,20	0,49	-0,79
		5000	9,71	28,2	0,50	1,25	0,00
		7000	14,86	38,8	0,888	1,90	+0,50
Расплав базальта (Хитаров и др., 1968)	1000	1000	2,1	7,0	0,37	1,67	0,0
		2000	3,6	11,6	0,37	1,42	0,0
		3000	5,0	15,6	0,37	1,29	0,0
		4000	6,0	18,3	0,38	1,31	+0,02
		5000	7,3	21,7	0,48	1,56	+0,22
		6000	8,8	25,3	0,58	1,77	+0,39
То же	1200	1000	3,3	10,7	0,29	0,86	0,0
		2000	4,6	14,5	0,29	0,89	0,0
		3000	5,7	17,6	0,34	1,05	+0,14
		4000	7,0	20,9	0,42	1,26	+0,32
		5000	8,5	24,6	0,62	1,78	+0,66
		6000	11,1	30,5	0,96	2,43	+1,04

Изменение свободной энергии было определено графическим интегрированием кривой зависимости энтропии расплава от температуры. Данные для расчета энтропии водосодержащего гранитного расплава заимствованы из работы Л. Л. Перчука (1973).

Температурная зависимость $\lg(K_1/K_2)$ положительна и близка к линейной (см. рис. 6). Изменение температуры на 500° (700 — 1200°) меняет константу равновесия примерно в 2 раза.

Расчитанные значения $\lg(K_1/K_2)$ как функции от давления и от температуры позволили найти зависимость ΔpO гранитного расплава от этих параметров. За условный нуль принята активность иона кислорода в расплаве гранита при $700^\circ C$ и 1000 атм. Результаты приведены в табл. 1 и на рис. 7. Из рисунка следует, что линия минимальных значений ΔpO выходит на кривую плавкости гранита в области 400 атм. Эта цифра очень хорошо совпадает с данными Татла и Боуэна об изменении в зависимости от давления P_{H_2O} состава котектического минимума. Такое совпадение результатов, полученных двумя независимыми методами, свидетельствует о правильности выбранных исходных предпосылок.

Таким образом, при растворении воды, т. е. общем систематическом увеличении содержания кислорода в расплаве, наблюдается сначала рост активности кислородных ионов, а затем снижение ее. Следовательно, при ма-



Фиг. 9. Изотермы N_{H_2O} и ΔpO в альбитовом расплаве (числа у кривых — температура опыта)
 а — изотермы растворимости воды в альбитовом расплаве по данным разных авторов: 1 — Горансон (Goranson, 1936); 2 — А. А. Кадяк и др. (1968); 3 — Г. П. Орлова (1962); 4 — Бернем, Джанс (Burnham, Jahns, 1962); б — изотермы ΔpO альбитового расплава, обозначения те же

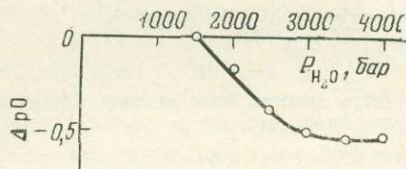
лых давлениях коэффициент активности ионов кислорода увеличивается, а затем, при повышении давления — снижается, что соответствует изменению коэффициента активности протонов. При увеличении давления и растворимости воды в расплаве гранита как в изотермических условиях, так и вдоль кривой плавкости изменение активности ионов кислорода проходит через максимум.

Расплав кварца. Данные по растворимости воды в расплаве SiO_2 заимствованы из работы Кеннеди и сотр. (Kennedy et al., 1962). Они относятся к температурам 1080—1130° С и давлению 2—9 кбар. С достаточным при-

близием можно отнести их к изотерме 1100° С. На рис. 8, а приведена зависимость $N_{H_2O} - \sqrt{P_{H_2O}}$; хорошо видно, что она не линейная и что коэффициент растворимости L с давлением резко увеличивается. В табл. 2 приведены содержание воды N_{H_2O} , коэффициент активности протонов и изменение ΔpO , отсчитываемое по отношению к расплаву при 2 кбар. Логарифм отношения K_1/K_2 определяется аналогично тому, как это было сделано для гранитного расплава.

Рассмотрение всех этих результатов показывает, что с увеличением давления и содержания в расплаве воды возрастает активность протонов, снижается активность ионов кислорода, сильно повышается кислотность расплава (см. рис. 8, б).

Рис. 10. Изменение активности кислородных ионов ортоклазового расплава в зависимости от давления воды



Щелочные полевые шпаты. По растворимости воды в альбите имеются данные различных авторов: Горансона (Goranson, 1936), Г. П. Орловой (1962), Бернема и Джанса (Burnham, Jahns, 1962), А. А. Кадика и Е. Б. Лебедева (1968). Они охватывают интервал давлений от 500 до 10 000 бар (рис. 9). При пересчете содержания воды на мол. % мы принимали молекулярный вес альбитового расплава 65,5, рассчитывая его как вес 1 моля суммы окислов.

Хотя данные Горансона и Г. П. Орловой различаются по абсолютной величине, но по характеру кривых, отклонению их от линейности (при $N_{H_2O} < 25\%$) они аналогичны (исключая изотерму 1280°). Изотермы растворимости воды в альбите, полученные Е. Б. Лебедевым и А. А. Кадиком, несколько отличаются от кривых Г. П. Орловой и Горансона, но по характеру кривых они до давления 3,5—4 кбар однотипны. Выше 4 кбар знак кривизны изменяется. Кривая, построенная нами по данным Бернема и Джанса, проведена пунктиром, что отражает известную степень субъективности. Точки Бернема и Джанса относятся к различным температурам, и кривая проведена с учетом этого. Поправки взяты с учетом температурного влияния на растворимость воды в альбите по данным Горансона. Эта кривая лежит заметно ниже, чем соответствующая изотерма Горансона, но, несомненно, отражает тенденцию при повышении давления к отклонению от линейности в другую сторону, т. е. в этом отношении согласуется с данными Е. Б. Лебедева и А. А. Кадика. Таким образом, для изотерм растворимости воды в альбитовом расплаве характерна S-образная форма кривой, как для гранита и системы $Q - Ab - Or$.

Коэффициент активности протонов в расплаве альбита с ростом давления проходит через минимум (см. табл. 2); соответственно этому активность ионов кислорода проходит через максимум (см. рис. 9, б). Давление, при котором наблюдается максимум основности и соответствующая ему растворимость H_2O , существенно выше, чем для гранита и системы $Q - Ab - Or$.

По расплавам ортоклаза экспериментальный материал более ограничен: изотерма растворимости при 1000° у Горансона (Goranson, 1938) и при примерно 960° у Бернема и Шпенглера (цит. по «Справочнику физических констант горных пород», 1969). Указанные последними авторами возможные ошибки определения растворимости так велики, что эти результаты практически нельзя использовать для анализа. Материалы же Горансона по ортоклазу дают при обработке кривые ΔpO , аналогичные рассмотренным выше для альбита. Опуская исходные данные и результаты определения L , мы приводим на рис. 10 кривую изменения ΔpO ортоклаза при растворении в нем воды.

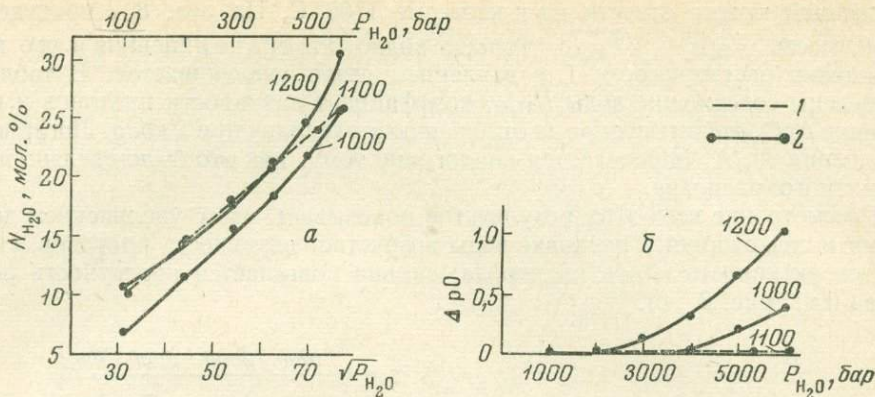


Рис. 11. Растворимость воды в базальте и основность базальтового расплава (числа у кривых — температура опыта)

a — растворимость воды в базальтовом расплаве по данным: 1 — Гамильтона и др. (Hamilton et al., 1964); 2 — Н. И. Хитарова и др. (1968); *б* — изменение активности ионов кислорода в расплаве базальта при растворении в нем воды

Базальтовые расплавы. Растворимость воды в базальтах изучалась Гамильтоном, Бернемом и Осборном (Hamilton et al., 1964) и Н. И. Хитаровым, А. А. Кадиком и Е. Б. Лебедевым (1968). Кривые этих авторов различны. При обработке данных Гамильтона не обнаруживаются изменения основности расплава. По данным Н. И. Хитарова (рис. 11 и табл. 2) на кривых ΔpO наблюдается два участка: на первом, при сравнительно низких давлениях, растворение воды не ведет к изменению активности ионов кислорода, а на втором участке — повышает кислотность расплава. Граница между этими участками лежит около 18 мол. % H_2O .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

Мы предположили, что при растворении осуществляется полная диссоциация воды (отсутствие молекулярной воды в расплаве) и что активность кислородных ионов в расплаве, содержащем воду, как и в сухом расплаве, является характеристикой его основности.

Гипотеза Д. С. Коржинского (1959) о кислотно-основном взаимодействии компонентов расплава позволяет по смещению эвтектик и котектик судить об изменении основности расплава при изменении давления P_{H_2O} . Анализ изменения активности ионов кислорода в соответствующих системах и сравнение его с величиной основности позволили прийти к выводу, что растворение воды происходит с образованием в расплаве двух протонов и встраиванием иона кислорода в кремнекислородный каркас.

Вопрос о существовании протонов в силикатном расплаве обсуждался уже давно. Еще в 1938 г. Герасименко утверждал, что протоны существуют в расплаве. Однако О. А. Есин (1946) подверг такую возможность резкой критике, считая, что протоны не могут самостоятельно существовать в расплаве, а присоединяются к другим частицам, образуя прочные химические связи. Такого же мнения придерживается А. А. Кадик (1965). Об этом же, казалось бы, свидетельствуют также многократно наблюдавшиеся в ИК-спектрах закаленных водосодержащих стекол полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям гидроксила (Scholze, 1959; Орлова, Рудницкая, 1965; Наседкин, Панеш, 1967; Наседкин и др., 1969). Однако не следует забывать, что все это относится именно к закаленным стеклам, где при охлаждении протоны, как и все прочие частицы, оказываются в фиксированном состоянии. Возможно, структура расплавов и состояние в них воды отличаются от таковых в закаленных стеклах. Это, по нашему мнению,

подтверждается известными работами О. А. Есина и др. (Есин, Гельд, 1966; Новохатский, Есин, Чучмарев, 1961), в которых показано, что в силикатных расплавах в процессах диффузии и электропроводности водород участвует именно в форме протона, а не гидроксила. Таким образом, сделанный нами вывод о диссоциации воды при растворении на протоны и O^{2-} согласуется с данными о существовании их в расплаве, полученными другими методами, и, по-видимому, достаточно обоснованный.

Выбор критерия для оценки основности расплава, содержащего воду, — также дискуссионный вопрос. Не вызывает сомнений, что активностью анионов кислорода можно характеризовать основность сухого расплава. В водосодержащем расплаве вода является растворяющимся веществом, а не растворителем, и ей, а также протонам, по нашему мнению, не следует в этом отношении придавать особой роли. В расплаве находятся, наряду с протонами, ионы Na^+ , Ca^{2+} , K^+ и т. д. С точки зрения общей теории кислот и оснований, они также являются носителями кислотных свойств. Но в сухом расплаве мы оцениваем кислотность по активности ионов O^{2-} , полагая, что достаточно оценить активность единственного носителя основных свойств, так как общая активность носителей кислотных свойств связана с последней, по-видимому, обратной зависимостью.

Носителем основных свойств является один лишь ион O^{2-} , общий для растворителя (SiO_2) и растворяемых веществ (Na_2O , CaO , H_2O), а кислотных — H^+ , Na^+ и др. Поэтому можно оценивать кислотно-основную «обстановку» в расплаве по $[O^{2-}]$. Активность протона не дает характеристики кислотности, так как не учитывает наличия других кислотных компонентов расплава.

Приведенный выше материал, в частности по активности протонов в расплаве гранита, показывает, что изменение логарифма активности протонов с давлением P_{H_2O} является монотонной функцией (см. рис. 5) и не согласуется с имеющимися данными об экстремальном характере основности расплавов. В то же время изменение активности ионов кислорода вполне соответствует этим данным. Это позволяет сделать вывод, что использование активности кислородных ионов для характеристики основности водосодержащих расплавов правомерно.

Из экстремального характера изменения основности при растворении воды следует, что часто применяемый для сравнительной оценки кислотных свойств расплавов критерий — отношение количества атомов кислорода к кремнию — в случае водосодержащих расплавов не следует использовать. При растворении воды кварцевый расплав становится более кислым, хотя при этом отношение O/Si увеличивается. Альбитовый расплав имеет максимум основности, после которого идет ее снижение, несмотря на дальнейшее увеличение содержания воды и, следовательно отношения O/Si в расплаве. Это объясняется тем, что отношение кислорода к кремнию учитывает в какой-то мере лишь взаимодействие окислов модификаторов с кремнеземным каркасом и никак не учитывает взаимодействия других компонентов расплава между собой.

Другим следствием экстремального характера основности должен быть, согласно Д. С. Коржинскому (1963), экстремум активности кислорода. Д. С. Коржинский приводит как пример связи основности расплава с активностью кислорода особенность, отмеченную А. Е. Ферсманом: в щелочных магматических породах железо находится в более высокой степени окисления, чем в нормальных. Если верны исходные предпосылки и соображения, изложенные в нашей работе, то на степень окисленности железа может влиять также давление воды, поскольку оно способно изменять активность кислородных ионов расплава. Расплавы гранитов, сформированные при различных давлениях H_2O , должны заметно различаться по основности, а следовательно, и по степени окисленности железа.

Нам представляется, что отмеченное Д. С. Штейнбергом и др. (1971) отсутствие первичного магнетита в среднетемпературных гранитах (глубин-

Таблица 3

Соотношение компонентов в расплавах при T — P -условиях, соответствующих максимуму основности

Расплав	Температура, °C	Содержание компонентов в водосодержащем расплаве, мол. %			$\frac{N_{H_2O}}{N_{Al_2O_3}}$	$\frac{N_{H_2O}}{N_{R_2O}}$	Примечание
		N_{H_2O}	$N_{Al_2O_3}$	N_{R_2O}			
Гранит	1200	13,4	8,09 (8,29)*	6,08	1,65 (1,61)	2,20	Найдено по изотермам А. А. Кадика и др. (1971)
	1100	13,4	8,09 (8,29)	6,08	1,65 (1,61)	2,20	
	1000	13,1	8,12 (8,32)	6,11	1,61 (1,57)	2,14	
	900	12,2	8,21 (8,41)	6,17	1,48 (1,45)	1,97	
Альбит	1125	25,4	9,33	9,33	2,72	2,72	По изотермам Г. П. Орловой (1962)
	945	24,6	9,43	9,43	2,60	2,60	
	1300	24,1	9,49	9,49	2,53	2,53	По изотермам А. А. Кадика и Е. Б. Лебедева (1968)
	1200	24,8	9,40	9,40	2,63	2,63	
	1000	25,8	9,28	9,28	2,78	2,78	
	750	26,5	9,19	9,19	2,88	2,88	По откорректированной изотерме Бернема и Джанса (Burnham, Jahns, 1962)
	1200	23,3	9,62	9,62	2,39	2,39	По изотермам Горансона (Goranson, 1936)
	1100	24,5	9,43	9,43	2,59	2,59	
1000	25,9	9,26	9,26	2,79	2,79		
900	27,1	9,12	9,12	2,95	2,95		
Ортоклаз	1000	22,1	9,74	9,74	2,26	2,26	По изотерме Горансона (Goranson, 1938)
Базальт	1200	16	7,9 (9,9)	2,6	2,02 (1,63)	6,15	По данным Н. И. Хитарова и др. (1968)
	1000	17	7,8 (9,78)	2,58	2,18 (1,74)	6,6	

* В скобках указана сумма $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ и соответствующее отношение $N_{H_2O}/(N_{Al_2O_3} + N_{Fe_2O_3})$

ных, водных) и появление его в высокотемпературных (маловодных) является примером именно такого влияния. Авторы этой работы сообщают также о постепенных переходах на одном уровне от типичных «сухих» гранитов к разностям, обладающим характерными особенностями водных гранитов, в частности, к исчезновению магнетита. Так как это происходит на одном уровне, то такие вариации могут быть обусловлены только изменением парциального давления воды при постоянстве общего давления и, следовательно, изменением активности ионов кислорода в расплаве.

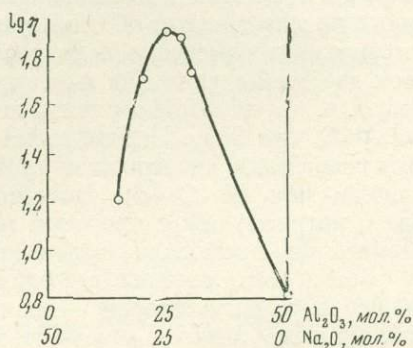
Экстремальная зависимость основности от P_{H_2O} позволяет сделать вывод, что имеются по меньшей мере два механизма растворения, различающихся по взаимодействию продуктов диссоциации воды в расплаве с его компонентами. Для всех расплавов характерно снижение основности с увеличением давления H_2O : так ведет себя расплав SiO_2 , а также при высоких давлениях расплавы альбита, ортоклаза, гранита, базальта. В то же время при низких давлениях все алюмосиликатные расплавы имеют аномальный участок, на котором основность возрастает. Естественно предположить, что аномальное поведение расплавов связано с наличием в смеси Al_2O_3 и R_2O .

Для дальнейших рассуждений существенно отметить наличие корреляции между содержанием воды в расплаве при давлении, когда достигается максимальная основность, и содержанием Al_2O_3 и R_2O (табл. 3).

Отношения $N_{H_2O}/N_{Al_2O_3}$ и N_{H_2O}/N_{R_2O} в граните и в альбите близки к 2. В случае базальта, если отдать предпочтение данным Н. И. Хитарова, $N_{H_2O}/N_{R_2O} = 7$, $N_{H_2O}/N_{Al_2O_3} = 2$. Постоянство отношения содержания воды

к глинозему во всех расплавах в экстремальной точке позволяет считать, что структурные особенности, вызывающие аномалию величины основности, связаны именно с наличием Al_2O_3 и с его ролью в структуре расплава. Ионы щелочных металлов здесь, видимо, играют меньшую роль и в отсутствие глинозема не могут вызвать такого эффекта. Это подтверждается проведенной нами обработкой материалов Дж. В. Мори и Дж. М. Хессельгесера (1954) для расплава $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ при 400°C . С растворением в таком расплаве воды его кислотность растет, как и в случае двуокиси кремния.

Рис. 12. Изменение вязкости стекла $0,5 \text{SiO}_2 \cdot 0,5 \text{Al}_2\text{O}_3$ при замене в нем Al_2O_3 на Na_2O



В литературе неоднократно рассматривалось возможное различие механизмов растворения воды в присутствии щелочей и без них, указывалось на возможность образования и влияние водородных связей (Аппен, 1970), на предпочтительность разрыва связей $\text{Si} - \text{O} - \text{R}$ (Жариков, 1969). На возможную же роль глинозема в процессе растворения воды до сих пор внимания не обращали. Нам представляется, что именно наличие глинозема и его особая роль в структуре расплава ведут к экстремальному изменению основности при растворении в нем воды.

Обратимся к вопросу структурного положения алюминия в сухом силикатном расплаве. В настоящее время можно считать твердо установленным, что образуются сравнительно прочные группы $(\text{AlO}_4)^- \text{R}^+$ в результате взаимодействия в расплаве Al_2O_3 и R_2O (Аппен, 1955; Галант, 1960; Day, Rindone, 1962; Riebling, 1966; Гречаник, Бальская, 1971). Этот вывод следует из изменения свойств расплавов и стекол при переходе составов через точки с соотношением $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{R}_2\text{O} = 1 : 1$. Для нас наиболее интересны исследования вязкости расплавов в тройной системе $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{R}_2\text{O}$ (Riebling, 1966). Из рис. 12 следует, что замена Al_2O_3 на Na_2O в расплаве $0,6\text{SiO}_2 \cdot 0,4 \text{Al}_2\text{O}_3$ ведет к повышению (!) вязкости до тех пор, пока отношение $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ не станет равно единице. Вязкость расплава отражает его анионную структуру, характеризуя связанность каркаса. Следовательно, расплав при добавлении щелочи полимеризуется, и, значит, снижается активность ионов кислорода и основность расплава. Этот парадокс объясняется переходом шестикоординированного алюминия в четверную координацию, образованием тетраэдров (AlO_4) и «сшиванием» структуры в трехмерную сетку. Следовательно, добавление щелочи может приводить не только к росту (как это обычно и бывает), но и к сокращению количества нестиковых ионов кислорода.

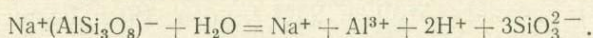
Таким образом, наблюдаются два различных механизма встраивания в решетку расплава кислорода, вносимого с Na_2O . Этим и обусловлен экстремум во влиянии Na_2O на свойства содержащих глинозем расплавов. Это еще раз подтверждает существование в расплаве прочных комплексов (AlO_4) Na и позволяет говорить о двух возможных типах или состояниях щелочных катионов при наличии в расплаве Al_2O_3 : щелочи, компенсирующие нехватку заряда иона Al при образовании тетраэдров AlO_4 , более проч-

но связаны с этими тетраэдрами, нежели щелочи, введенные сверх указанного ранее соотношения.

Кроме того, следует обратить внимание на различие свойств кремнекислородного и алюмокислородного тетраэдров: последний — менее прочная структурная единица. По мнению Б. Г. Варшала (1972), прочность тетраэдра тем меньше, чем более электроотрицательный катион участвует в комплексе (AlO_4) R. При чрезмерно высокой электроотрицательности катиона комплекс не образуется.

Об изменении структуры расплава при растворении воды пока известно очень мало, и в этом отношении можно лишь строить предположения. В качестве таких предположений об особенностях растворения воды, объясняющих экстремальное изменение основности расплавов алюмосиликатов, мы предлагаем две схемы, связывая их с отмеченными особенностями строения расплавов, т. е. двумя формами связи ионов натрия и меньшей прочностью тетраэдра AlO_4 , чем SiO_4 . Первая схема заключается в том, что растворяющаяся вода разрывает в непрерывном трехмерном каркасе связи Si—O—Al , более слабые, чем Si—O—Si . Вследствие более низкой энергии связи кислорода с натрием, чем с протоном (см. Жариков, 1969), последний будет вытеснять из алюмосиликатного комплекса Na (K). В результате в расплаве формируются группы, где один протон компенсирует избыток отрицательного заряда, а второй — заряд немолекулярного иона кислорода, появившегося в результате разрыва связи Si—O—Al . Щелочной же катион оказывается в более свободном состоянии. Таким образом, каждый второй протон связан с каркасом значительно прочнее, чем в случае Si—OH (группа $(\text{AlO}_4)\text{—H}^+$). Предположение об образовании подобных групп высказывалось, в частности, в работе И. Д. Лейси (1963). Активность связанного с AlO_4 протона будет ниже, поэтому активность кислорода в расплаве соответственно повышается. Присутствие алюминия в четверной координации может привести к росту основности. При этом на каждый тетраэдр AlO_4 приходится одна молекула воды, что соответствует отношению $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2$, наблюдаемому в рассмотренных нами случаях.

Вторая схема связана с возможным, благодаря высокой электроотрицательности и поляризуемому действию протонов, разрушением тетраэдров AlO_4 и переводом, таким образом, алюминия в шестерную координацию, например по реакции:



Растворение воды переводит каркасную структуру альбита в двумерные сетки. Одна молекула воды разрывает не одну мостиковую связь Si—O—Al (Si), а из-за разрушения (AlO_4) значительно больше, что также ведет к росту активности кислородных ионов. После перехода всего алюминия в шестерную координацию каждая следующая растворенная молекула воды разрывает лишь одну мостиковую связь Si—O—Si . Заметим, что и в этом случае соблюдается отношение $N_{\text{H}_2\text{O}}/N_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 2$.

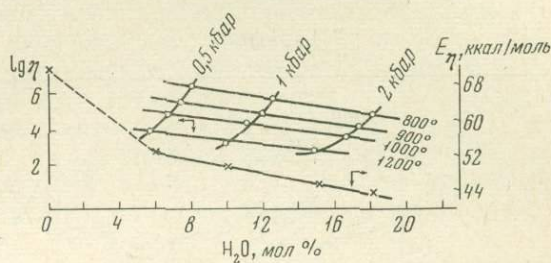
Для выяснения, какая из схем соответствует реальному процессу, в первую очередь необходимо экспериментально определить координационное число Al^{3+} в водосодержащем расплаве (стекле). По-видимому, для этого можно использовать методы спектроскопии и структурной рефракции.

Парагенетический анализ магматических пород однозначно указывает на вполне подвижное поведение воды и щелочей в магматических процессах (Коржинский, 1946). Поэтому целесообразно рассмотреть предложенные нами схемы с точки зрения соответствия их наблюдаемому поведению этих компонентов.

Предложенный В. А. Жариковым (1969) механизм вполне подвижного поведения воды, заключающийся в трансляционном переносе протона от одного иона кислорода к другому, тем более осуществим в условиях утверждаемой нами диссоциации воды на протоны и ион кислорода. Что же

касается высокой подвижности щелочей, то мы считаем, что одним из главных факторов, приводящих к избирательному влиянию растворяющейся воды на подвижность компонентов расплава, в частности к существенному увеличению подвижности щелочей, может быть предусматриваемое обеими схемами удаление их из прочных комплексов $(\text{AlO}_4)_R$ и переход в менее связанное состояние. Таким образом, обе рассмотренные схемы могут быть привлечены для объяснения механизма вполне подвижного поведения воды и щелочей в магматических расплавах. Однако в последнее время Б. Г. Варшалом (1972) было показано, что при наличии в расплаве нескольких катионов в образовании комплекса $(\text{AlO}_4)_R$ участвует катион с меньшей электроотрицательностью. Поэтому сомнительно, чтобы протон замещал щелочной катион в этой группе, и схема, согласно которой происходит разрушение тетраэдров AlO_4 , представляется более вероятной.

Рис. 13. Зависимость вязкости гранитного расплава и энергии активации вязкого течения от содержания в нем воды



Большое значение для выяснения особенностей структуры расплавов имеет интерпретация данных о их вязкости и электропроводности. Такие измерения выполнены в последнее время для водосодержащих гранитных расплавов Е. Б. Лебедевым (1965) и Э. С. Персиковым (1972). Эти авторы считают, что вода в расплаве находится как в диссоциированной, так и в молекулярной форме. Они полагают, что диссоциация воды приводит к образованию в расплаве OH^- -групп. При этом соответственно трактуются полученные ими данные. Однако результаты изучения электропроводности и вязкости (см. далее) вполне могут быть истолкованы с позиций диссоциации водосодержащего расплава по схеме отщепления протонов.

Мы использовали наиболее полные и достоверные данные о вязкости гранитных расплавов, полученные Э. С. Персиковым, обработав их несколько иначе. На рис. 13 приведена зависимость $\lg \eta$ от содержания воды в расплаве. Из нее следует, что вязкость при постоянной температуре экспоненциально связана с содержанием воды выражением типа $\eta = a \cdot 10^{-aN} \text{H}_2\text{O}$. Интересно, что по влиянию на вязкость расплавов гранита, содержащих 5–20 мол. % воды, повышение температуры на 100°C примерно равноценно добавлению 5 мол. % H_2O . По изотермам вязкости можно найти значения $\lg \eta$ расплавов, содержащих постоянное количество воды при различных температурах, и использовать эти значения для определения энергии активации вязкого течения (E_η). Найденные таким способом значения E_η правильнее, чем величины, найденные автором, так как использованные им значения относятся к разным составам; например, при 2 кбар разница в растворимости воды при 800 и 1200°C составляет 3,5 мол. %. На рис. 13 приведены также значения энергии активации расплавов, содержащих различное количество воды. Видно, что для интервала 5–20 мол. % зависимость близка к линейной. В то же время Э. С. Персиков приводит для сухого гранитного расплава, ссылаясь на работу Кани, значение $E_\eta = 71,4$ ккал/моль. Следовательно, снижение энергии активации при введении первых процентов воды оказывается значительно (пунктир на рис. 13), т. е. с первыми порциями воды анионный каркас расплава претерпевает большие изменения.

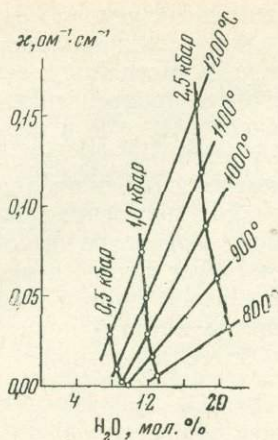


Рис. 14. Зависимость электропроводности гранитного расплава от содержания в нем воды

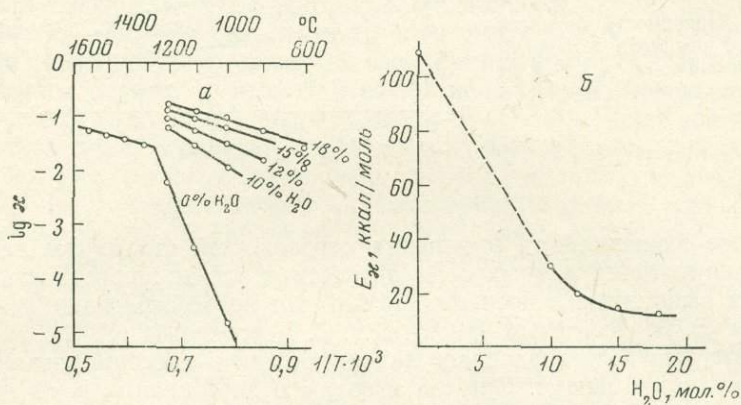


Рис. 15. Зависимость $\lg \kappa$ расплавов гранита с различным содержанием воды от $1/T \cdot 10^3$ (а) и найденное отсюда влияние содержания в расплаве воды на изменение энергии активации (б)

Возможны две причины такого эффекта: 1) преимущественно химическое растворение воды на первом участке, тогда как на втором существенная часть воды входит в молекулярной форме и, следовательно, не меняет строения анионного каркаса; 2) на обоих участках идет растворение воды, сопровождающееся ее диссоциацией, но на первом участке оно вызывает дополнительную диссоциацию элементов структуры расплава, разрушая алюмоокислородные тетраэдры и переводя алюминий в катионную форму. Первое предположение менее вероятно, так как в изученном интервале давлений растворимость довольно хорошо подчиняется квадратичной зависимости и, согласно А. А. Кадику (1965), для гранитного расплава степень диссоциации воды близка к 100%. Таким образом, данные по вязкости не противоречат развиваемым здесь представлениям о структурных особенностях водосодержащих гранитных расплавов.

Электропроводность водосодержащего гранитного расплава была измерена Е. Б. Лебедевым (1965). К сожалению, в этой работе результаты представлены не в табличной форме, а лишь в виде графиков, не несущих первичной информации. Сделанные ниже выводы опираются на эти несколько приближенные данные, при этом использовалась лишь часть результатов работы Е. Б. Лебедева, относящихся к тому же интервалу давлений, для которого была рассмотрена вязкость. На рис. 14 приведены кривые электропроводности в зависимости от содержания воды. При постоянной температуре электропроводность в интервале 10—20 мол. % H_2O

примерно пропорциональна содержанию в образце воды. Электропроводность сухих расплавов при такой же температуре составляет лишь единицы процентов от электропроводности при 20 мол. % H_2O . Это относится ко всем изотермам (800—1200° С). Следовательно, можно сделать вывод, что в проводимости участвуют в основном протоны. Число переноса протона, судя по соотношению электропроводности сухого и водосодержащих расплавов, близко к единице.

Рост электропроводности идет быстрее, чем увеличение содержания воды: зависимость κ от N_{H_2O} описывается на рассматриваемом участке выражением $\kappa = a \cdot N_{H_2O} - b$. При увеличении N_{H_2O} в 2—3 раза электропроводность растет (в интервале 7—25 мол. % H_2O) в 5—15 раз. Это обусловлено, очевидно, тем же эффектом, который описан для бинарных R_2O-SiO_2 расплавов Бооком (см. Есин, Гельд, 1966): электропроводность зависит не только от числа носителей электричества в единице объема, но и от их подвижности, обусловленной, в частности, числом разрывов кремнекислородной сетки. Опережающее изменение электропроводности означает, что растворяющаяся вода взаимодействует с расплавом по той же схеме, что и окислы одновалентных металлов, иными словами, вода поставляет в расплав катионы — переносчики тока и одновременно разрывает мостиковые связи. Все это указывает на химическое взаимодействие воды с расплавом гранита, а не на молекулярную форму ее при растворении.

По данным рис. 14 аналогично тому, как это было сделано для вязкости, находим зависимость логарифма электропроводности расплавов с одинаковым содержанием воды от обратной температуры (рис. 15, а). По ней определена энергия активации электропроводности (см. рис. 15, б).

Полученные результаты подчиняются уравнению $\kappa = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$.

Согласно О. А. Есину (1957), это свойственно униполярной проводимости, т. е. также подтверждает предположение, что перенос тока осуществляется одним типом ионов. Из рис. 15 следует, что энергия активации электропроводности, как и вязкости, более резко изменяется с первыми порциями воды, а затем снижается гораздо медленнее. При этом мы сравниваем ее с таковой для сухого расплава в интервале температур 1000—1200° С. При более высоких температурах энергия активации составляет всего около 12 ккал и близка к E_{κ} водонасыщенного расплава, содержащего 20 мол. % H_2O . Из близости величин энергии активации сухого гранита выше 1300° и водосодержащих расплавов (до 1200°) делается заключение о том, что степень диссоциации этих расплавов близка (Лебедев, 1965). Однако непонятно, почему введение воды и разрыв большого числа мостиковых связей не приводят к заметному изменению электропроводности. Это возможно лишь в случае, если степень диссоциации сухого расплава выше 1300° столь высока, что дальнейшее разрушение кремнекислородных анионов уже существенно не сказывается. В водосодержащих же расплавах такая степень диссоциации устанавливается при значительно более низких температурах.

Е. Б. Лебедев изменение E_{κ} при 1300° связывал с завершением плавления гранита. Но температура котектического минимума в сухой системе $Q-Ab-Or$ несколько меньше 1000° С. Поэтому гранит выше 1000° С практически должен быть расплавленным, если измерения велись в условиях, приближающихся к равновесным. Перелом кривой $\lg \kappa - 1/T$ (см. рис. 15, а) при 1300° может быть связан с дополнительной диссоциацией сухого расплава, с разрушением элементов его структуры, которые до этой температуры были устойчивы. Такое предположение подкрепляется материалами работы А. А. Лисененкова (1971), представленными на рис. 16. В сухом расплаве $2Na_2O-Al_2O_3-6SiO_2$ при температуре до 1300° перенос осуществляется только ионами натрия. Отсюда следует, что ионы алюминия входят в анионные комплексы. Это соответствует утверждению Дея и

Риндона (Day, Rindone, 1962) о существовании Al в четверной координации при отношении $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 > 1$. Выше 1300° в переносе электричества участвуют и ионы алюминия, причем при 1600° они переносят 40% электричества. Это указывает на то, что ионы алюминия (во всяком случае значительная их часть) перешли в катионное состояние. На рис. 16 приведены также аналогичные данные для состава $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$. Число переноса натрия в отсутствие другого катиона сохраняется и при высоких температурах.

Таким образом, причина изменения энергии активации сухого гранитного расплава при 1300° заключается в разрушении алюмоокислородных тетраэдров и переходе Al в катионную форму. Теперь становится понятной близость значений энергии активации высокотемпературного сухого гранитного расплава и водосодержащего. Согласно представлениям Д. Бокриса и Г. Блюма (1962) о дискретной ионной структуре силикатных расплавов при содержании до 10—20 мол. % Me_2O , структура обусловлена главным образом трехмерной решеткой, тогда как в следующем интервале (до 66 мол. %) расплав состоит из крупных комплексов, причем во всей

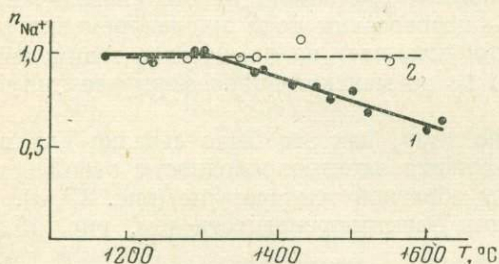


Рис. 16. Влияние температуры на число переноса натрия в расплавах $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (1) и $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ (2)

области тип структуры уже радикально не изменяется. В нашем случае разрушение тетраэдров AlO_4 переводит структуру безводного расплава в эту обширную область.

Итак, перенос электричества в содержащих воду расплавах осуществляется протонами и имеет активационный характер. Величина E_x соразмерима с таковой для бинарных $\text{R}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ расплавов (8—12 ккал/моль — см. Есин, Гельд, 1966). Это естественно, если учесть, что энергии связи протонов и ионов щелочных металлов с кислородом близки (Жариков, 1969). Выводы о роли протонов в электропроводности согласуются с данными В. И. Мусихина и Ю. А. Фомичева (1969). Эти авторы нашли, что в шлаках вода вносит в электропроводность свой вклад, который не зависит от состава шлаков и пропорционален количеству растворенной воды (сравни с рис. 14).

Итак, рассмотрение материалов по вязкости и электропроводности гранитных расплавов показывает, что они не противоречат концепции полной диссоциации растворяющейся воды и существования в расплаве протонов, а также предположению о переходе ионов алюминия при растворении воды в катионную форму.

Для структуры водосодержащих гранитного и полевошпатового расплавов характерно следующее:

- 1) присутствие свободных протонов;
- 2) катионная форма иона алюминия и, возможно, железа при давлениях выше экстремальной точки;
- 3) соответственно большое количество немостиковых ионов кислорода, что, вероятно, и вызывает резкое снижение вязкости и температуры плавления при растворении воды;
- 4) более подвижная форма щелочей и глинозема, чем в случае сухих алюмосиликатных расплавов, вследствие разрушения групп $(\text{AlO}_4)^- \text{R}^+$;
- 5) образование при закалке расплава только Si—O—H связей, тогда как образование Al—O—H исключается.

В заключение следует заметить, что схема диссоциации H_2O , экстремальный ход основности и все сделанные отсюда заключения о строении расплава относятся к кислым расплавам типа гранита и полевых шпатов. Распространение выводов на расплавы основных и ультраосновных пород, по-видимому, неоправданно. Можно считать, что в основных расплавах, где нет мостикового кислорода, растворение воды идет по схеме образования иона гидроксила и протона. Однако и в этих расплавах наличие полевошпатовой молекулы, очевидно, обуславливает ту же специфику поведения, что и в случае кварц-полевошпатовых расплавов (например, два участка на кривых основности базальтового расплава).

Литература

- Аппен А. А. О координационном принципе расположения ионов в силикатных стеклах. — В кн. «Строение стекла». Изд-во АН СССР, 1955.
- Аппен А. А. Химия стекла. Л., изд-во «Химия», 1970.
- Бокрис Д., Блюм Г. Расплавленные электролиты. — В кн. «Новые проблемы современной электрохимии». ИЛ, 1962.
- Баршал Б. Г. К вопросу о структурном состоянии иона алюминия в стеклах. — Неорганические материалы, 1972, № 4.
- Галант Е. И. Показатель преломления и координационные преобразования у алюмоборосиликатных стекол. — В кн. «Стеклообразное состояние». Изд-во АН СССР, 1960.
- Гречаник Л. А., Бальская Л. А. Взаимодействие Al_2O_3 и Na_2O как доминирующий фактор структуры поликомпонентных боросиликатных стекол. — В кн. «Стеклообразное состояние». Изд-во «Наука», 1971.
- Есин О. А. Электролитическая природа шлаков. Свердловск, 1946.
- Есин О. А. О строении расплавленных силикатов. — Усп. хим., 1957, 26, вып. 12.
- Есин О. А., Гельд П. В. Физическая химия пирометаллургических процессов. Ч. 2. Изд-во «Металлургия», 1966.
- Жариков В. А. Режим компонентов в расплавах и магматическое замещение. — В кн. «Проблемы петрологии и генетической минералогии». Т. I. Изд-во «Наука», 1969.
- Кадик А. А. Состояние воды и силикатных компонентов в расплавах (магмах) кислого состава при высоких давлениях паров H_2O . — В кн. «Геохимические исследования в области повышенных давлений и температур». Изд-во «Наука», 1965.
- Кадик А. А., Лебедев Е. Б. Влияние температуры на растворимость воды в расплаве альбита при высоких давлениях. — Геохимия, 1968, № 12.
- Кадик А. А., Лебедев Е. Б., Хитаров Н. И. Вода в магматических расплавах. Изд-во «Наука», 1971.
- Карпов И. К., Кашик С. А., Пампура В. Д. Константы веществ для термодинамических расчетов в геохимии и петрологии. Изд-во «Наука», 1968.
- Коржинский Д. С. Принцип подвижности шлоцевой при магматических явлениях. — В кн. «Академику Белянкину к 75-летию со дня рождения и 45-летию научной деятельности». Изд-во АН СССР, 1946.
- Коржинский Д. С. Кислотно-основное взаимодействие компонентов в силикатных расплавах и направление котектических линий. — Докл. АН СССР, 1959, 128, № 2.
- Коржинский Д. С. Соотношение между активностью кислорода, кислотностью и восстановительным потенциалом при эндогенном минералообразовании. — Изв. АН СССР, серия геол., 1963, № 3.
- Кочкин Ю. Н. Кислотно-основные свойства силикатных расплавов. Новосибирск, СО АН СССР, 1969.
- Лебедев Е. Б. Физико-химические характеристики расплава гранита по данным электропроводности. — В кн. «Геохимические исследования в области повышенных давлений и температур». Изд-во «Наука», 1965.
- Лейси И. Д. Расплавы гранитного состава, их структура, свойства и изменения. — Труды XXI сессии МГК. Вып. II. ИЛ, 1963.
- Лисенков А. А. Исследование влияния условий плавления на вязкость, относительную подвижность катионов и кристаллизацию силикатных расплавов. Автореф. канд. дисс. Л., 1971.
- Мори Дж. В., Хессельгессер Дж. Система $H_2O-Na_2O-SiO_2$ при температуре 400° . — В кн. «Экспериментальные исследования в области петрографии и рудообразования». ИЛ, 1954.
- Мусихин В. И., Фомичев Ю. А. Электропроводность оксидных расплавов, содержащих растворенную воду. — В кн. «Физическая химия металлургических расплавов». УФ АН СССР, 1969.
- Наседкин В. В., Панеш В. И. Гидроксил и вода в некоторых разновидностях природных и искусственных силикатных стекол. — В кн. «Водные вулканические стекла и поствулканические минералы». Изд-во «Наука», 1967.
- Наседкин В. В., Зиборова Т. А., Короткова А. Н., Санина Е. А., Геншифт Ю. С. Исследование строения и физических свойств стеклообразных пород. — В кн. «Закономерности формирования и размещения месторождений вулканического стекла». Изд-во «Наука», 1969.
- Новохатский И. А., Есин О. А., Чучмарев С. К. Диффузия водорода в шлаках. — Докл. АН СССР, 1961, 136.
- Орлова Г. П. О растворимости воды в альбитовых расплавах под давлением. — В кн. «Труды Совещания по экспериментальной минералогии и петрографии». Вып. 6. Изд-во АН СССР, 1962.
- Орлова Г. П., Рудницкая Е. С. О взаимодействии воды с силикатным расплавом

- под давлением. — В кн. «Стеклообразное состояние». Изд-во «Наука», 1965.
- Персиков Э. С.* Экспериментальное исследование вязкости водонасыщенного гранитного расплава при высоких температурах и давлениях. Автореф. канд. дисс. Новосибирск, 1972.
- Перчук Л. Л.* Минеральные равновесия и глубинность петрогенезиса. Изд-во «Наука», 1973.
- Рябчиков И. Д., Когарко Л. Н.* Влияние замены анионов на кислотность магматического расплава. — *Геохимия*, 1963, № 3.
- Справочник физических констант горных пород. Изд-во «Мир», 1969.
- Хитаров Н. И., Кадик А. А., Лебедев Е. Б.* Растворимость воды в расплаве базальта. — *Геохимия*, 1968, № 7.
- Штейнберг Д. С., Ферштатер Г. Б., Бородин Н. С. и др.* Основные проблемы геохимии и петрологии гранитоидов. — В кн. «Проблемы петрологии и геохимии гранитоидов». Свердловск, 1971.
- Burnham C. W., Davis N. F.* The role of H_2O in silicate melts. I. P—V—T relations in the system $NaAlSi_3O_8-H_2O$ to 10 kilobars and $1000^\circ C$. — *Amer. J. Sci.*, 1971, 270, № 1.
- Burnham C. W., Jahns R. H.* A method for determining the solubility of water in silicate melts. — *Amer. J. Sci.*, 1962, 260, № 7.
- Day D. E., Rindone G. E.* Properties of soda aluminosilicate glasses. III. Coordination of aluminum ions. — *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1962, 45, № 12.
- Goranson R. W.* The solubility of water in granite magmas. — *Amer. J. Sci.*, 1931, 22, № 5.
- Goranson R. W.* Silicate-water systems: the solubility of water in albite-melt. — *Trans. Amer. Geophys. Union*, 17th Ann. Meeting, 1936.
- Goranson R. W.* Silicate-water systems: phase equilibria in the $NaAlSi_3O_8-H_2O$ and $KAlSi_3O_8-H_2O$ systems. — at high temperatures and pressures. — *Amer. J. Sci.*, 1938, 35A, № 5.
- Hamilton D. L., Burnham C. W., Osborn E. F.* The solubility of water and effects of oxygen fugacity and water content on crystallization in mafic magmas. — *J. Petrol.*, 1964, 5, № 1.
- Kennedy G. C., Wasserberg G. J., Heard H. C., Newton R. C.* The upper three-phase region in the system SiO_2-H_2O . — *Amer. J. Sci.*, 1962, 260, № 4.
- Kurkjian C. R., Russel L. E.* Solubility of water in molten alkali silicates. — *J. Soc. Glass. Techn.*, 1958, 42, 206.
- Lux H.* "Sauren" und "Basen" im Schmelzfluss: die Bestimmung der Sauerstoffionenkonzentration. — *Zeit Elektrochem.*, 1939, 45, № 3.
- Morey G. W., Hesselgesser J. M.* The solubility of some minerals in superheated steam at high pressure. — *Econ. Geol.*, 1951, 46, № 8.
- Riebling E. F.* Structure of sodium aluminosilicate melts containing at least 50 mol. % SiO_2 at $1500^\circ C$. — *J. Chem. Phys.*, 1966, 44, № 8.
- Scholze H.* Der Einbau des Wassers in Glasern: UR-Messungen an Silikatglassern mit systematische variierten Zusammensetzung und Deutung der OH-Banden in Silikatglassern. — *Glasstechn. Ber.* 1959, 32, № 4.
- Scholze H., Mulfinger H., Franz H.* Bestimmung der physikalischen und chemischen Löslichkeit von Gasen in Glasschmelzen. *Advances in glabs technology*. New York, 1962.
- Tuttle O. F., Bowen N. L.* Origin of granite in the light of experimental studies in the system $NaAlSi_3O_8-KAlSi_3O_8-SiO_2-H_2O$. — *Geol. Soc. Amer. Mem.*, 1958, 74.

**ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ КИАНИТ-ХЛОРИТОИДНЫХ СЛАНЦЕВ
— И ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА МУСКОВИТ-ФЕНГИТОВ
В ЗОНАХ КОНТАКТОВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ
НИЖНЕПРОТЕРОЗОЙСКИХ ГРАНИТОИДОВ ПАТОМСКОГО НАГОРЬЯ
(Восточная Сибирь)**

Высокоглиноземистые породы в контактах с гранитами являются благоприятным объектом для изучения как термального, так и метасоматического воздействия гранитоидов. Колебания температуры нагляднее всего отражаются на парагенезисах богатых Al_2O_3 метapelитов: в них появляются такие минералы, как хлоритоид, гранат, ставролит, кордиерит, силлиманит, исчезают пиррофиллит и хлорит, в широких пределах меняются их железистость и фазовые равновесия, начинаются полиморфные замещения силикатов глинозема (андалузит \rightleftharpoons кианит \rightarrow силлиманит) и т. д. С другой стороны, привнос щелочей в такие породы приводит к последовательному замещению высокоглиноземистых минералов полевыми шпатами, белыми слюдами и биотитом.

Ниже рассматривается контактное воздействие нижнепротерозойских гранитов на кианитовые, хлоритоид-кианитовые и хлоритоид-гранат-хлоритовые сланцы и кварциты пурпольской свиты Патомского нагорья. Своеобразие этого воздействия заключается в том, что граниты, образующие часто крупные гомогенные массивы, не оказывают на низкотемпературные экзоконтактные породы никакого термального влияния, но окружены различными по мощности ореолами щелочного метасоматоза. Парагенезисы каждой метасоматической зоны и состав мусковит-фенгитов в них закономерно меняются с приближением к граниту.

РЕГИОНАЛЬНЫЙ МЕТАМОРФИЗМ И СОСТАВ ВМЕЩАЮЩИХ ПОРОД

Как пурпольская свита, так и крупные тела нижнепротерозойских гранитов обнажаются на внешней периферии Патомской дуги (Байкальская горная область), в пределах Нечерского, Тонодского и Чуйского поднятий. В настоящее время преобладает мнение, что высокоглиноземистые сланцы пурпольской свиты моложе нижнепротерозойских гранитоидов, и что они с аркозовым контактом и несогласием залегают на размытой поверхности гранитов и нижнепротерозойских сланцев, начиная разрез среднепротерозойской тепторгинской серии (Головенко, 1961, 1967₂; Салоп, 1964, 1967; Казакевич и др., 1971). Наши полевые наблюдения показали, что породы пурпольской свиты совершенно согласно залегают на толще метаморфических сланцев, считающихся нижнепротерозойскими, и вместе с ними прорываются гранитами. Последние имеют рвущие контакты также и с вышележащей медвежьей свитой, представленной метапесчаниками с пластами метадиабазов в основании. Как подстилающие, так и перекрывающие пурпольскую свиту породы всегда метаморфизованы в одной и той же температурной субфации. Таким образом, высокоглиноземистые сланцы являются частью нижнепротерозойского комплекса, однозначно метаморфизованного и прорванного гранитами, U—Pb-возраст которых (по Т. П. Жадновой) оценивается примерно в 1900 ± 100 млн. лет. На гранитах и метаморфических породах с несогласием залегают базальные горизонты рифея (верхнего протерозоя), терригенные породы которого совершенно не метаморфизованы.

На всем протяжении выходов пурпольская свита имеет поразительно выдержанный состав. Ее мощность 200—300 м; в нижней и верхней частях свита представлена почти мономинеральными сливными кварцитами, кварцевыми гравелитами и кварцевыми конгломератами, совершенно не содержащими полевых шпатов, но с некоторой примесью серицита и хлорита, реже магнетита, гематита или ильменита. Средняя часть сложена высокоглиноземистыми, иногда бескварцевыми сланцами; по отношению K/Na и Si/Al они аналогичны каолиновым глинам, но в сравнении с ними обеднены SiO_2 , Al_2O_3 и CaO и заметно обогащены MgO и FeO (Кебезинская, 1972). В наиболее низкотемпературных зонах породообразующие минералы пурпольской свиты — пиррофиллит, серицит и хлорит (в бескварцевых сланцах — диаспор), затем кристаллизуется хлоритоид. Дальнейший рост температуры приводит к распаду пиррофиллита и образованию кианита, затем появляются гранат, ставролит, постепенно исчезают хлоритоид и хлорит, и, наконец, сланцы переходят в крупно- и гигантозернистые гранат-кианит-мусковитовые и гранат-силлиманит-мусковитовые породы с небольшим количеством ставролита. На низких ступенях метаморфизма в сланцах хорошо сохраняются пиррофиллит-серицитовые (затем кианит-серицитовые) стяжения и конкреции (Головенко, 1967₁); часто встречаются пропластки кианит-серицитового состава, содержащие до 70 % кианита. Во всех зонах в пурпольской свите полностью отсутствуют первичные полевые шпаты и парагонит, что связано с аномально низким содержанием Na_2O и CaO . Специфический железо-магнезиально-глиноземистый состав свиты и его выдержанность на громадных расстояниях позволяют с необычайной детальностью проследить влияние температуры на парагенезисы метapelитов в метаморфических ореолах Патомского нагорья.

Контакты с гранитами рассматриваются в настоящей статье на примере участков, где региональный метаморфизм пород отвечает условиям альмандин-хлорит-хлоритоидной субфации зеленосланцевой фации, или «зоны граната», ассоциации которой показаны на рис. 1. Название «альмандин-хлорит-хлоритоидная субфация» предпочтительнее, поскольку указывает на критический для нее парагенезис железистого граната с хлоритом и присутствие хлоритоида; ставролит в этой субфации еще не образуется — вместо него стабильны кианит + хлоритоид.

Исследованные участки находятся в пределах Тонодского и Нечерского (Лонгдорского) поднятий. В северной части Нечерского [поднятия альмандин-хлорит-хлоритоидная субфация составляет часть зонального регионально-метаморфического ореола, в котором выделяются несколько зон: от пиррофиллит-диаспоровой до кианит-биотит-мусковит-ставролитовой. На площади Тонодского поднятия метаморфизм более равномерный и соответствует исключительно альмандин-хлорит-хлоритоидной субфации. Присутствие во всех зонах кианита указывает на кианит-силлиманитовый тип глубинности; ряд критериев (в частности, спорадическое появление наряду с кианитом андалузита в центральной части Патомского нагорья) позволяет оценить общее давление при метаморфизме в пределах 5,5—6,5 кбар, т. е. как минимальное для кианит-силлиманитовых комплексов.

Границы альмандин-хлорит-хлоритоидной субфации в Патомском нагорье определяются очень четко. Низкотемпературная граница — появление наиболее ранних, почти чисто железистых гранатов ($F_{Gr}=99\%$, примесь спессартина — 8,6, гроссуляра 15,1)¹ за счет реакции железистого хлорита ($F_{Chl}=92\%$) и кварца (Кориковский и др., 1973). Гранаты такого состава образуются в виде тонких реакционных кайм в контакте чешуек

¹ Здесь и далее приняты следующие условные обозначения: *Ab* — альбит, *Bi* — биотит, *Chl* — хлорит, *Chld* — хлоритоид, *Cum* — куммингтонит, *Gr* — альмандиновый гранат, *Hem* — гематит, *Ilm* — ильменит, *Mgt* — магнетит, *Mikr* — микроклин, *Mu* — мусковит, *Ky* — кианит, *Phn* — фенгит, *fPhn* — феррифенгит, *Pl* — плагиоклаз, *Prg* — парагонит, *Q* — кварц, *Ru* — рутил, *Tour* — турмалин.

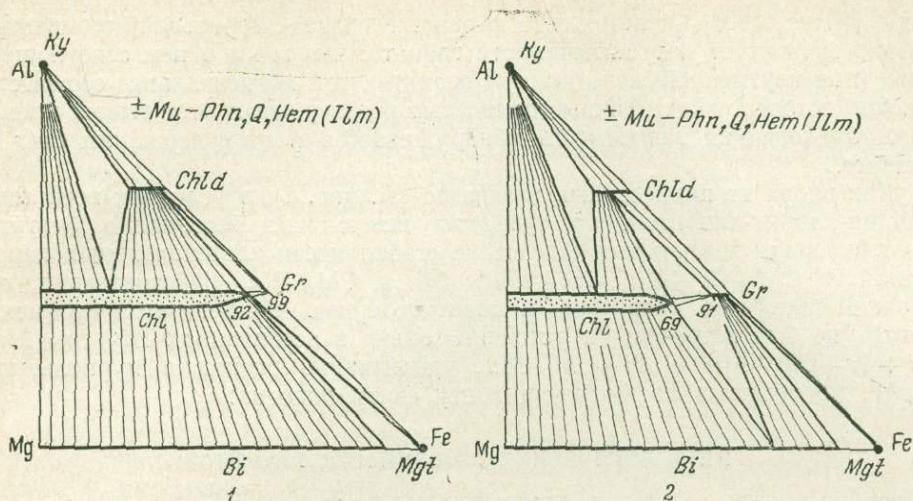


Рис. 1. Парагенезисы бедных СаО мусковитсодержащих пород пурпольской свиты в условиях: 1 — низкотемпературной; 2 — высокотемпературной части альмандин-хлорит-хлоритоидной субфации

хлорита с кварцем. Эта реакция, которую можно назвать истинной изоградой альмандинового граната, происходит уже после полной дегидратации пирофиллита с образованием кианита. Парагенезисы низкотемпературной части субфации (при избытке мусковит-фенгита) показаны на рис. 1, 1. Устойчивы хлориты железистостью 0—92% и гранаты железистостью 99—100% с переменным содержанием спессартина и гроссуляра. В более глиноземистых породах, обычных для пурпольской свиты, стабильны хлоритоид + кианит, реже хлоритоид + хлорит. Самая низкая железистость хлоритоида, возможная лишь в тройном парагенезисе хлоритоид + хлорит + кианит, осталась неясной, так как ассоциация $Chld + Chl + Ky$ в имеющихся образцах не встречена; но, по-видимому, эта величина не ниже 70—72%. Равновесия в крайне магнезиальной области менее ясны. Наиболее магнезиальный хлорит из обнаруженных в парагенезисе $Chl + Ky$ имеет железистость 25%; однако нет признаков стабильности йодерита или талька с кианитом. Биотит в пурпольской свите, вследствие ее глиноземистого состава, практически отсутствует на этой ступени; но в ниже- и вышележащих свитах биотит в ассоциации $Bi + Chl + Mu$ является обычным минералом.

Высокотемпературная граница альмандин-хлорит-хлоритоидной субфации проводится по появлению первых ставролитов за счет парагенезиса $Ky + Chld + Chl$; эта реакция указывает на переход от зеленосланцевой фации к ставролитовой (Кориковский, 1973). По мере приближения к верхней границе субфации фазовые равновесия принципиально не меняются (см. рис. 1, 2); однако наблюдается заметное увеличение магнезиальности граната и постепенный распад наиболее железистых хлоритов. Непосредственно перед изоградой ставролита в парагенезисе $Gr + Chl + Chld + Mu + Q$ в проанализированной паре железистость хлорита — 69,0%, граната — 90,7% (содержание спессартина — 5,5%, гроссуляра — 9,6%). Предельная магнезиальность хлоритоида неизвестна, как и для низов субфации, но, очевидно, отличается мало. Химические анализы хлоритоидов из парагенезисов $Chld + Gr + Chl$ и $Chld + Ky$ в верхах этой субфации колеблются в интервале железистости 78—99%.

В пределах всей альмандин-хлорит-хлоритоидной субфации в Патомском нагорье хлорит устойчив в парагенезисе с гранатом широко колеблющейся марганцовистости и кальциевости, в том числе с гранатами, совершенно не содержащими примесь спессартина и гроссуляра. Как показал

Олби (Albee, 1968), железистость хлорита в гранат-хлоритовой ассоциации сильно зависит от марганцовистости граната: чем выше в нем содержание MnO (при неизменной железистости граната), тем магниальнее сосуществующий хлорит. Наши данные полностью подтверждают этот вывод; кроме того, аналогичная зависимость обнаруживается и от содержания CaO в гранате.

Как видно из приведенных диаграмм (см. рис. 1), в условиях всей альмандин-хлорит-хлоритоидной субфации невозможна ассоциация биотита с хлоритоидом и кианитом вследствие стабильности альтернативных парагенезисов $Chl+Gr+Mu$, $Chl+Chld+Mu$ и $Chl+Mu$. Действительно, ни в одном шлифе из хлоритоид- и кианитсодержащих пород этой субфации биотит не был встречен; он устойчив только в ассоциациях $Bi+Gr+Mu$, $Bi+Gr+Chl+Mu$ и $Bi+Chl+Mu$, чрезвычайно редких в пурпольской свите, но обычных во вмещающих эту свиту породах.

ПЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ГРАНИТОВ

Гранитоиды в пределах Нечерского и Тонодского поднятий подразделяются в настоящее время на две возрастные группы. Большая их часть, включая Бульбухтинский (Лонгдорский) массив и кевактинский комплекс, относится к нижнему протерозою, и для них предполагается аркозовый контакт с пурпольской свитой. Резко подчиненную роль играют граниты, относимые к среднему протерозою (Амандракский и Окаевский массивы), имеющие рвущие контакты с пурпольской свитой (Салоп, 1967; Казакевич и др., 1971).

Специальное изучение контактов всех указанных гранитов с глиноземастыми породами пурпольской свиты позволило выяснить, что все они являются рвущими, и сопровождаются однотипным метасоматическим воздействием гранитов на сланцы и кварциты. В то же время, несмотря на некоторые индивидуальные различия местного характера (например, колебания в соотношении K_2O и Na_2O , текстура пород), все граниты обнаруживают глубокое петрологическое единство: очень близкий петрохимический тип; постоянно низкий режим щелочности и отсутствие гибридности; одинаковое соотношение с региональным метаморфизмом; «холодные» контакты, сопровождающиеся зонами щелочного метасоматоза; признаки необычно высокого содержания летучих компонентов, в частности бора; мощное развитие аутометасоматических процессов с ярко выраженной кислотной направленностью; постоянное присутствие своеобразных черно-серых пегматоидных разностей. И, наконец, в поле можно проследить постепенные переходы одного типа гранита в другой, тогда как секущие контакты между ними отсутствуют.

По внешнему облику выделяются мелко-, средне- и крупнозернистые, порфиробластические и пегматоидные граниты с массивной или параллельной текстурой, но типично гнейсовидные разности очень редки.

В неизменном виде все они представлены биотитовыми гранитами, состоящими (в %): из кварца (25—35), альбит-олигоклаза (25—45), калиевого полевого шпата (15—40) и биотита (1—5), но почти всегда в том или ином количестве присутствует мусковит. Типичные граниты Бульбухтинского, Лонгдорского и Окаевского массивов, кевактинского комплекса на реках Хайверге и Кевакте в среднем содержат (в вес. %): SiO_2 — 72,5—74,7; Al_2O_3 — 11,5—14,5; K_2O — 4,4—6,1; Na_2O — 2,5—5,1. В гранитах Амандракского массива на р. Амандрак количество микроклина очень непостоянно — от 0—10% в эндоконтактах (содержание в граните K_2O — 0,9—1,1, Na_2O — 6,3—7,4 вес. %), до 30—40% в гранитах центральной части массива (K_2O — 3,7—5,5, Na_2O — 2,5—4,9 вес. %). В отдельных мелких инъекциях среди сланцев, например в инъекциях пегматоидных черно-серых гранитов на реках Челончен и Тоноте, отношение «плагиоклаз : микроклин» широко меняется даже в пределах одного обнажения,

и состав гранитов колеблется от существенно плагиоклазовых (содержание K_2O — 1,8, Na_2O — 5,7 вес. %) до плагиоклаз-микроклиновых (K_2O — 6,1, Na_2O — 5,3 вес. %).

Практически единственный темноцветный в гранитах — биотит, и его стабильный парагенезис с калишпатом (при полном отсутствии амфиболов и пироксенов) является показателем режима низкой щелочности (Коржинский, 1946). Спорадически во всех гранитных массивах, наряду с биотитом, кристаллизуется альмандиновый гранат, размеры которого колеблются от 2 мм до 2—3 см.

Для всех гранитов Нечерского и Тонодского поднятий совершенно не характерны явления гибридности, и в краевых частях массивов никогда не возникают ни диоритовые, ни гранодиоритовые разности.

Соотношения гранитов с зонально метаморфизованными ореолами, в частности в северной части Нечерского антиклинория, однозначно показывают, что прямая связь между ними отсутствует. Разрастание метаморфической зональности определяется исключительно особенностями догранитного теплового потока, причем его распространение и пути внедрения гранитов на данном эрозионном срезе не совпадают. Поэтому граниты отнюдь не тяготеют к наиболее высокотемпературным зонам. Так, Бульбухтинский массив пересекает пиррофиллит-хлоритоидную, кианит-хлоритоидную, альмандин-хлорит-хлоритоидную, ставролит-хлорит-мусковитовую и кианит-биотит-мусковит-ставролитовую зоны, и изограды в этом районе не параллельны, а перпендикулярны контактам массива. Но при явном метасоматическом воздействии никакого сколько-нибудь заметного наложения контактового *термального* метаморфизма на региональный не наблюдается. Следовательно, внедрение гранитов происходило на фоне уже сформировавшегося зонального ореола, в стадию максимума регионального метаморфизма. Это доказывается тем, что все метасоматические преобразования боковых пород у контактов с гранитами идут в условиях, отвечающих температуре уже сформировавшейся здесь регионально-метаморфической зоны. Так, в пиррофиллит-хлоритоидной зоне наблюдается вблизи гранитов полное замещение пиррофиллита и хлоритоида серицитом и хлоритом; в альмандин-хлорит-хлоритоидной — замещение хлоритоида и частично хлорита мусковит-фенгитом (см. ниже); в ставролит-хлоритоидной (в пределах Чуйского антиклинория) — замещение мусковит-фенгитом сначала ставролита и хлоритоида, а затем и граната; в ставролит-хлорит-мусковитовой и кианит-биотит-мусковит-ставролитовой зонах (восточный склон Нечерского антиклинория) у контакта с гранитами метасоматическое воздействие начинается с замещения кианита мусковитом, ставролита — биотитом и завершается частичным замещением граната плагиоклазом и биотитом. Таким образом, все околоконтактные преобразования выражаются в чисто метасоматическом замещении минералов, характерных для данной зоны, мусковитом, хлоритом, биотитом и полевыми шпатами и не несут никаких признаков повышения температуры. Поэтому в термальном отношении такие контакты могут рассматриваться как «холодные».

Проявление контактового воздействия указывает на одно из кардинальных отличий патомских гранитоидов (внедрившихся в стадию максимума регионального метаморфизма) от постметаморфического Кодарского гранитного плутона нижнепротерозойского возраста в центре хребта Кодар (Салоп, 1967; Мануйлова, 1960; Кориковский, 1971). Для кодарских амфибол-биотитовых гранитов, являющихся типичным представителем чуйско-кодарского комплекса, характерны «горячие» контакты, образование почти километровой ореола двупироксеновых, кордиеритовых, силлиманитовых и андалузитовых роговиков без ставролита, наложенных на регионально-метаморфические породы, частое возникновение гибридных гранодиоритовых и диоритовых разностей и почти полное отсутствие средне- и низкотемпературных автосоматических процессов, особенно мусковитизации. Сравнение их с патомскими гранитами показывает, что в пре-

делах Нечерского и Тонодского поднятий гранитоиды чуйско-кодарского комплекса совершенно отсутствуют.

Для контактов гранитных массивов Нечерского и Тонодского поднятий характерно обильное новообразование турмалина, который наряду с ортитом и апатитом является также типичным аксессуаром патомских гранитов. Турмалинизация высокоглиноземистых сланцев возрастает одновременно с их мусковитизацией, и количество турмалина иногда достигает 10%. Это указывает на высокую активность бора в метасоматических растворах. Повышенная активность летучих при формировании гранитов выражается, например, в частом образовании пегматоидных разностей, кристаллизации в них очень крупных призм турмалина, в постоянном присутствии фторсодержащих мусковитов. Важная роль летучих в генезисе амандракских гранитоидов впервые показана Л. И. Салопом (1967).

Вообще необычайно интенсивное развитие автометасоматических процессов — характерная и объединяющая черта всех гранитоидов северной и южной окраин Патомского нагорья. Наиболее раннее их проявление — рост крупных порфиробластов микроклина и плагиоклаза за счет первичных полевых шпатов с образованием порфиробластических и пегматоидных гранитов. Автометасоматическая фельдшпатизация является выражением ранней щелочной стадии (Коржинский, 1955).

Но гораздо шире и разнообразнее проявлены средне- и низкотемпературные автометасоматические процессы, соответствующие в целом кислотной и поздней щелочной стадиям. К ним относятся мусковитизация гранитов и образование целой серии секущих кварц-фенгитовых, кварц-альбитовых, кварц-хлоритовых, кварц-биотитовых, кварцевых и анкеритовых прожилков. Мусковитизация в той или иной степени характерна для всех без исключения гранитных массивов, мелких тел и инъекций, указывая на общий кислотофильный характер гранитов (Коржинский, 1955). Мусковит образуется при замещении биотита и гидратации первичных полевых шпатов, чаще всего плагиоклаза. В пегматоидных гранитах кристаллы мусковита достигают 1—5 см, в обычных среднезернистых гранитах — 1—5 мм; встречается он в виде рассеянных чешуек, гнезд или прожилков. Первоначально мусковитизация полевых шпатов не сопровождается увеличением количества кварца в гранитах. Дальнейшее развитие процесса приводит к укрупнению мусковита, образованию кварц-альбит-мусковитовых, кварц-мусковитовых и кварцевых прожилков и жил и заметному окварцеванию. В результате биотитовые граниты почти никогда не сохраняются в неизменном виде, и почти все патомские гранитоиды представлены либо двуслюдяными, либо мусковитовыми разностями. Мусковитизация и сопряженные с ней альбитизация и окварцевание — проявление постмагматической стадии кислотного выщелачивания.

Для гранитов Бултухтинского, Лонгдорского и Кевактинского массивов, но в гораздо меньшей мере — для Амандракского массива характерны и низкотемпературные автометасоматические процессы: хлоритизация, альбитизация, вторичная биотитизация, окварцевание и анкеритизация. При этом происходит замещение первичного биотита хлоритом или гнездовидными скоплениями хлорита, фенгита и вторичного малотитанистого биотита. Плагиоклаз замещается альбитом, серицитом и кварцем, часто с примесью хлорита и анкерита. Одновременно порфиробласты калишпата и плагиоклаза и основная масса гранита рассекаются беспорядочной сетью кварц-фенгитовых, кварц-хлоритовых, кварц-биотитовых и анкеритовых жилок. Эти метасоматические процессы, связанные с переотложением ранее выщелоченных оснований, сопровождаются бластомилонитизацией. Они не приурочены ни к каким зонам разломов, а распределены равномерно по всей площади гранитных массивов, подтверждая высокую начальную водонасыщенность гранитов.

По-видимому, именно перенасыщенность летучими является основной причиной образования «холодных» контактов и особой интенсивности авто-

метасоматической переработки патомских гранитоидов. Избыток летучих, как известно, сильно понижает температуру кристаллизации расплава, уменьшает его термальную активность, препятствуя образованию гибридных основных разновидностей.

Таким образом, все гранитоиды Нечерского и Тонодского поднятий относятся к одному петрологическому типу — кислотофильных, двуслюдяных гранитоидов низкой щелочности, богатых летучими и склонных к мощному проявлению постмагматических процессов в широком интервале падающих температур. Это объединяет их в одну формацию с нижнепротерозойскими синметаморфическими гранитоидами соседних регионов Восточной Сибири: с древнестановым комплексом Становика (Коржинский, 1939), с куандинским комплексом Кодаро-Удоканского прогиба (Салоп, 1967) и с недавно выделенным Л. В. Белоножкой (1972) в северной части хребта Кодар ничатским комплексом. С последним патомские граниты сходны не только несколько более калиевым, чем становые граниты, составом и преимущественно массивной текстурой, но и присутствием среди них своеобразных и исключительно редко встречающихся черно-серых разновидностей гранитов.

МЕТАСОМАТИЧЕСКОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ ГРАНИТОВ НА ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТЫЕ СЛАНЦЫ И КВАРЦИТЫ

Специфической особенностью контактов гранитов с пурпольской свитой является то, что несмотря на их активный характер, мелкие инъекции и жилы гранитов в породах, слагающих свиту, наблюдаются очень редко. Такие жильные инъекции обычны как для подстилающих, так и для перекрывающих пурпольскую свиту метапесчаников и метаалевролитов, а также для пара- и ортоамфиболитов медвежьей свиты, но в самой пурпольской свите встречаются лишь в единичных случаях. Это объясняется тем, что слагающие ее мономинеральные кварциты и кианит-хлоритоидные сланцы представляют собой сливные, массивные породы, в которых отдельность выражена очень слабо, а сланцеватость вообще отсутствует, что резко отличает их от вмещающих слоистых терригенных толщ. Сливное, плотное строение пурпольских пород (особенно кварцитов, сверху и снизу бронирующих высокоглиноземистые сланцы) делает их малопроницаемыми для магматических или гидротермально-метасоматических инъекций, что создает обманчивое впечатление об отсутствии рвущих контактов с гранитами. Повышенная сопротивляемость кварцитов при гранитизации отнюдь не является особым свойством патомских пород, а характерна для всех регионов. Например, в архее Алданского щита, где интенсивность гранитизации и мигматизации несравнимо выше, чем в Патомском нагорье, кварциты иенгрской серии образуют обширные, часто совершенно не затронутые инъекционными процессами «острова» и ксенолиты внутри полей мигматитов и гранитогнейсов (Митич, 1958).

Однако граниты, срезающие разные горизонты пурпольской свиты, всегда оказывают на нее метасоматическое воздействие. Наиболее полно оно проявлено в контактах гранитов со средней пачкой высокоглиноземистых сланцев, менее интенсивно — в контактах с мономинеральными кварцитами. Мощности контактовых ореолов невелика — от 2—3 до 20—50 м.

Метасоматические изменения пурпольских сланцев оказались совершенно однотипными в контактах всех массивов и разновидностей гранитов. Рассматриваемые здесь преобразования пород, метаморфизованных в альмандин-хлорит-хлоритоидной субфации, изучались в северной части Лонгдорского массива (в низовьях р. Истанах, притока р. Нечеры), в контактах амандракских гранитоидов в среднем течении р. Челончен (на водоразделах вблизи устьев руч. Пололого и Аянаха и у истоков р. Малой Семикачи) и в контактах с гранитами кевактинского комплекса (у устья р. Сиган, притока р. Хайверги, и на горе Шляпа Наполеона).

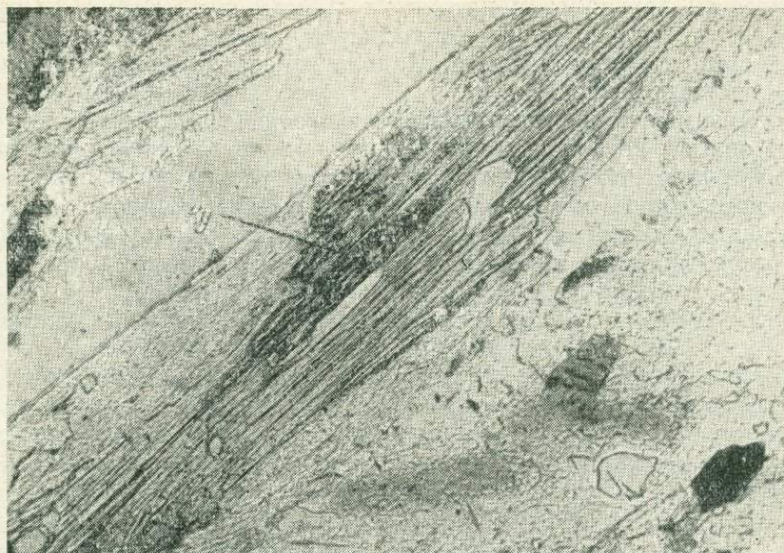


Рис. 2. Замещение кянита мусковитом (начало щелочного метасоматоза). Шл. 3-26/22, увел. 70

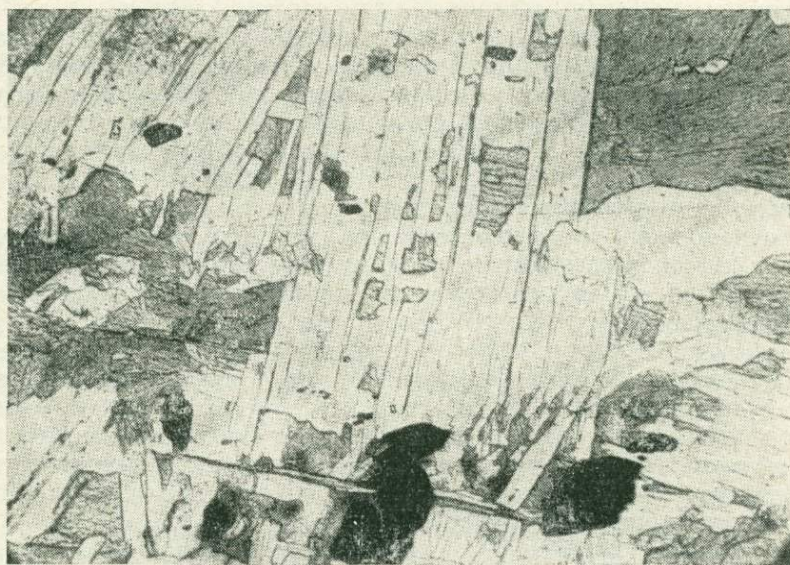


Рис. 3. Замещение хлоритоида мусковитом. Резорбированные реликты хлоритоида (мелкие светло-серые зерна внутри мусковита) угасают одновременно, являясь остатками более крупного монокристалла. Шл. И-46/11, увел. 70

Основные изменения высокоглиноземистых пород выражаются в их мусковитизации, хлоритизации, а затем и фельдшпатизации, в результате чего кянит-хлоритоидные сланцы превращаются в хлорит-мусковитовые, фенгитовые, фенгит-полевошпатовые и биотит-фенгит-полевошпатовые сланцы. Последовательность метасоматического замещения мы рассмотрим на примере эволюции наиболее типичных пурпольских пород — кянит-хлоритоид-мусковит-кварцевых и хлоритоид-мусковит-кварцевых бесполевошпатовых сланцев.

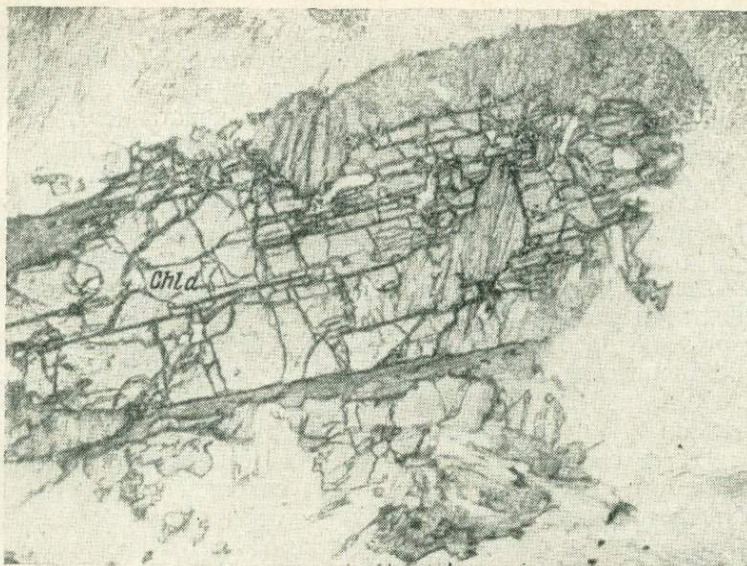


Рис. 4. Замещение хлоритоида (крупный кристалл со спайностью и высоким рельефом) хлоритовым агрегатом (темно-серые чешуйки). Хлорит образует реакционную оторочку вокруг хлоритоида и иногда внедряется внутрь кристалла. Шл. И-46/1, увел. 30

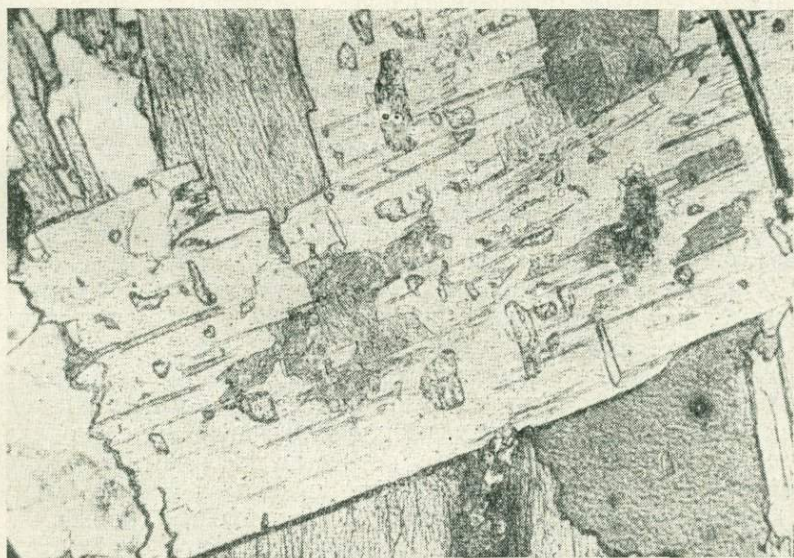


Рис. 5. Реликты хлоритоида (мелкие зернышки с высоким рельефом) и хлорита (темные чешуйки) в новообразованном кристалле мусковит-фенгита. Шл. И-46/12, увел. 70

Самой ранней реакцией, указывающей на привнос K_2O , является замещение кианита мусковитом в наиболее удаленных от гранита частях метасоматических ореолов. Длинные призматические кристаллы кианита, количество которого в породе иногда достигает 50—70 %, обрастают и замещаются бесцветным мусковитом, так что кианит полностью исчезает или остается лишь в небольших реликтах внутри крупночешуйчатого мусковита (рис. 2). При этом хлоритоид обычно сохраняется, и кианит-хлоритоидные сланцы превращаются в мусковит-хлоритоидные, имеющие характерный серебристый цвет и содержащие изъеденные остатки кианита.

С приближением к контакту с гранитом количество новообразованного мусковита возрастает, и он во все большей степени начинает замещать хлоритоид. В шлифах видны все стадии этого процесса: образование тонких реакционных каемок вокруг хлоритоидных кристаллов и постепенное их разъедание, в результате чего от крупных хлоритоидных призм остаются небольшие, сильно резорбированные зерна внутри мусковит-фенгита (рис. 3). Часто такие разобщенные реликты хлоритоида угасают одновременно, указывая на то, что они являются остатками большого монокристалла. Новообразованный мусковит отличается от первичного большим размером чешуек и зеленоватым цветом, который вызывается обогащением фенгитовой молекулой.

Одновременно происходит (в несколько более ограниченных пределах) замещение хлоритоида хлоритом. Как и в случае мусковитизации, хлорит сначала образует реакционные оторочки вокруг хлоритоида (рис. 4), а затем частичные или полные псевдоморфозы по нему.

В результате совместного действия этих реакций хлоритоид или полностью исчезает, или в количестве 1—5% сохраняется в форме мельчайших, микроскопических реликтов внутри чешуек мусковит-фенгита и хлорита. Это приводит к тому, что хлоритоид-кианит-мусковитовые сланцы, в которых хлорит обычно отсутствует, а мусковита содержится не более 20%, на коротком расстоянии переходят в фенгит-хлоритовые сланцы.

Количественные соотношения мусковит-фенгита и хлорита в таких породах меняются в широких пределах и зависят от концентрации K_2O в растворе; в случае ее повышения равновесие смещается в сторону мусковит-фенгита, крупные новообразованные чешуйки которого замещают как хлоритоид, так и хлорит (рис. 5). Поэтому содержание мусковит-фенгита в этих породах колеблется от 30 до 60%, а хлорита — от 5 до 40%.

Фенгит-хлорит-кварцевые, не содержащие полевых шпатов сланцы — наиболее типичные метасоматические породы, образованные за счет кианит-хлоритоидных и хлоритоидных сланцев, и в таком виде они нередко сохраняются вплоть до самого контакта с гранитами. Они всегда обогащены турмалином, количество которого резко увеличивается, а размеры зерен укрупняются по мере усиления мусковитизации. Например, на южных водоразделах руч. Аяннах в 6 км от его впадения в Челончен на выс. 1194,2 м фенгит-хлорит-кварцевые очень тонко рассланцованные крупночешуйчатые сланцы образуют широкую полосу в непосредственном контакте и кровле массива гранитов. В них много зерен новообразованного турмалина и особенно магнетита, кристаллизация которых синхронна с хлоритом и мусковит-фенгитом; но ни биотита, ни полевых шпатов в этих породах нет. В мусковите встречаются мельчайшие изъеденные реликты хлоритоида, содержание которого в породе не превышает 3—4%; с удалением от контакта хлорит-фенгит-магнетит-кварцевые сланцы быстро переходят в обычные кианит-хлоритоидные и хлоритоидные сланцы.

Нередко в фенгит-хлоритовых сланцах появляется также биотит. Но он образуется лишь после полного замещения хлоритоида, и их совместное присутствие, даже в реакционных соотношениях, не наблюдалось ни в одном шлифе. Например, на южном и северном водоразделах руч. Пололого (у его впадения в Челончен) и на водоразделе в истоках руч. Малый Семикачи хлорит-фенгитовые сланцы с реликтами хлоритоида разной степени замещения в 1—2 м от контакта с гранитами сменяются хлорит-фенгит-биотит-кварцевыми сланцами, уже без хлоритоида.

В правом борту руч. Сиган у его впадения в р. Хайвергу (на выс. 1056,2 м) высокоглиноземистые сланцы пурпольской свиты образуют широкий, слагающий большую часть вершины ксенолит в кровле массива кевактинских гранитов, уничтоживших нижний кварцитовый горизонт этой свиты. Сланцы сильно метасоматически переработаны, и в подавляющей части превращены в фенгит-хлорит-кварцевые породы, которые тем не менее содержат (особенно в меланократовых прослоях) реликты хлоритоида. Пе-

ремежающиеся с ними более лейкократовые прослои перекристаллизованы сильнее: в них видны новообразования биотита, хлоритоид полностью исчезает, и порода приобретает биотит-хлорит-фенгит-кварцевый состав (без полевых шпатов).

Дальнейшее, еще более интенсивное изменение высокоглиноземистых сланцев, проявленное далеко не во всех контактовых зонах, выражается в их нарастающей мусковитизации, альбитизации и в предельном случае — микроклинизации. Например, очень полно такого рода процессы развиты в северной оконечности Лонгдорского гранитного массива, на южном склоне долины руч. Истанах, в 4 км от его впадения в Нечеру. Здесь кварциты верхней пачки и высокоглиноземистые сланцы средней пачки пурпольской свиты образуют кровлю массива порфиробластических биотит-мусковитовых гранитогайсов, облик и состав которых типичны для всего Лонгдорского поднятия. Видимый контакт с гранитами проходит по руслу небольшого распадка; далее на его пологом восточном склоне на протяжении нескольких сот метров обнажаются лишь метасоматически измененные пурпольские породы. По-видимому, поверхность гранитного массива уходит под кварциты далеко на восток, а плоскость контакта, субпараллельная линии склона, находится недалеко от поверхности. Этим объясняется необычайно большая в плане протяженность метасоматического ореола; истинная же его мощность, очевидно, не превышает 50 м.

Вблизи контакта, у уреза воды, выходят серицитовые кварциты и крупнозернистые сливные кварцевые гравелиты верхнего горизонта пурпольской свиты, содержащие переменное (5—30%) количество порфиробластов микроклина и шахматного альбита размером от 2—3 мм до 1—1,5 см. Это явные новообразования, поскольку они часто имеют четкие кристаллографические грани и их рост, как видно в шлифах, сопровождается раздвижением чешуек слюды. Присутствующий в этих породах серицит имеет желто-зеленый или зеленый цвет, а его анализы (см. таблицу) показывают, что это типичные фенгиты и феррифенгиты. Как правило, фенгит и полевые шпаты являются единственными (не считая турмалина) новообразованиями в кварцитах, но очень редко среди них встречается и биотит. Количество кварца, крупные зерна которого хорошо сохраняют метапсаммитовую структуру исходного песчаника, колеблется от 60 до 95%. Таким образом, главные парагенезисы этой наиболее близкой к граниту зоны: $fPhn + Mikr + Ab + Q$, $Phn + Ab + Q$, редко $Bi + fPhn + Mikr + Ab + Q$. С удалением от контакта количество микроклина уменьшается, и полевые шпаты (суммарное содержание которых заметно падает) представлены преимущественно альбитом. У вершины гребня фельдшпатизированные кварциты сменяются метасоматически измененными сланцами средней пачки пурпольской свиты. Они почти нацело превращены в фенгит-кварцевые или феррифенгит-полевошпат-кварцевые сланцы, содержащие 50—80% фенгитовых слюд. Эти породы наследуют массивную текстуру высокоглиноземистых сланцев, и главное, содержат реликты чешуек густо-зеленого хлорита (рис. 6), железистость которого в обр. Д-10/11 — 80% (согласно химическому анализу). Хлориты именно такой железистости типичны для неизмененных сланцев, пурпольской свиты данного района, где метаморфизм соответствует низкой ступени альмандин-хлорит-хлоритоидной субфации (см. рис. 1, I). Реликтовые чешуйки хлорита изъеденной формы встречены только в фенгит-кварцевых или альбит-фенгит-кварцевых породах без микроклина. Перемежающиеся с ними иногда микроклин-фенгит-кварцевые сланцы хлорита никогда не содержат. Главные парагенезисы этой более удаленной от контакта зоны: $Phn + Ab + Q$, $Phn + Q$, $Chl + Phn + Q$, реже $fPhn + Mikr + Ab + Q$. Еще далее к востоку фенгит-полевошпат-кварцевые сланцы в пределах небольшой складки переходят в неизмененные кианит-хлоритоидные сланцы пурпольской свиты.

Такой широкий метасоматический ореол в данном случае связан лишь со специфической формой контакта и в других районах не повторяется.

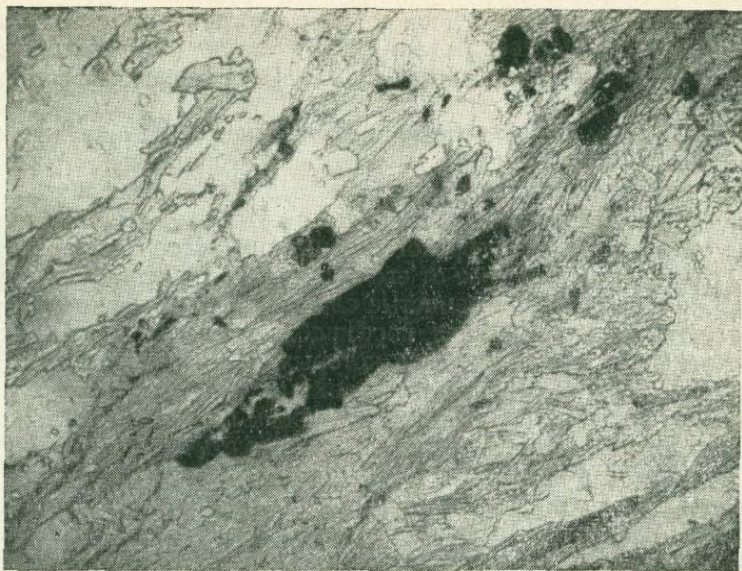


Рис. 6. Реликты высокожелезистого хлорита среди фенгитового агрегата в кварц-фенгитовом сланце. Шл. Д-10/11, увел. 30

Однако интенсивная фельдшпатизация и фенгитизация пурпольских сланцев в интервале 1—10 м от контакта наблюдается нередко. Например, у юго-восточной предвершинной части горы Средний Семикач (правый водораздел р. Большой Семикачи, в 11 км от ее устья) черные альмандин-хлорит-хлоритоидные, богатые графитом сланцы пурпольской свиты в контакте с гранитами сильно альбитизированы и мусковитизированы; при этом хлоритоид замещается мусковит-фенгитом, и сланцы приобретают альмандин-хлорит-фенгит-альбит-кварцевый состав, сохраняя в то же время необычный черный цвет, связанный с большим содержанием графита. На северном склоне горы Шляпа Наполеона в контакте кианит-хлоритоидных сланцев средней подсвиты пурпольской свиты с порфировидными кевактинскими гранитами (нижний кварцит-гравелитовый горизонт в этом месте полностью срезан гранитами) наблюдается зона мощностью 5—7 м фенгит-альбит-кварцевого состава с новообразованными порфиروблоками альбита и крупными чешуйками фенгита.

Таким образом, наиболее интенсивная метасоматическая переработка кианит-хлоритоидных сланцев в контактах с гранитами приводит к появлению фенгит-кварцевых, фенгит-альбит-кварцевых и фенгит-микроклин-альбит-кварцевых пород, довольно редко содержащих (или вообще не содержащих) биотит. Примерно такой же состав имеют и ксенолиты сланцев пурпольской свиты в гранитах. Естественно, узнать в этих оцелоченных изолированных ксенолитах бывшие кианит-хлоритоидные сланцы уже очень трудно.

ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА МУСКОВИТ-ФЕНГИТОВ В МЕТАМОРФИЧЕСКИХ И МЕТАСОМАТИЧЕСКИХ ПАРАГЕНЕЗИСАХ

Калиевые слюды мусковит-фенгитового ряда, отобранные из метаморфических и метасоматически переработанных пород пурпольской свиты, сильно различаются, причем по мере усиления щелочного метасоматоза их состав меняется очень закономерно. В таблице приведены восемь химических анализов мусковитовых слюд из чисто метаморфических парагенезисов альмандин-хлорит-хлоритоидной субфации и из пород разной степени

Результаты химических анализов и некоторые константы мусковит-фенгитов пурпольской свиты из метаморфических и метасоматических пород альмандин-хлорит-хлоритонидной субфации

Окислы	Из метаморфических пород				Из метасоматически измененных пород			
	Д-13/2	Г-16/37	Д-59/14	Г-33/11	Д-10/11	Г-46/10	Д-10/9	Д-10/10
SiO ₂	47,88	46,84	47,68	46,60	46,13	47,08	47,60	46,76
TiO ₂	0,91	1,09	0,05	0,20	0,76	0,40	0,70	1,24
Al ₂ O ₃	35,61	36,55	34,64	31,75	30,04	29,55	26,10	26,53
Fe ₂ O ₃	0,26	0,42	2,31	2,51	3,70	2,89	6,37	6,14
FeO	0,35	0,35	0,69	0,72	2,12	3,21	1,40	2,17
MnO	Не обн.	Не обн.	Не обн.	0,08	Не обн.	0,04	0,02	0,04
MgO	0,79	0,76	0,39	1,95	1,04	1,57	2,70	2,56
CaO	0,16	0,48	0,88	0,33	Не обн.	0,12	0,58	0,16
Na ₂ O	1,11	1,34	0,88	0,45	0,28	0,14	0,18	0,14
K ₂ O	8,44	8,63	10,12	10,41	11,12	10,42	11,08	11,24
H ₂ O ⁻	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.
H ₂ O ⁺	4,47	2,84	2,82	4,60	4,75	4,63	3,70	3,43
C _{орг}	0,08	0,11						
F	Не опр.	Не опр.	0,13	Не опр.	Не опр.	0,50	0,20	0,13

-F/O ₂	100,27	99,41	100,59 0,05	99,60	99,94	100,55 0,21	100,63 0,08	100,54 0,05
-------------------	--------	-------	----------------	-------	-------	----------------	----------------	----------------

Сумма	100,27	99,41	100,54	99,60	99,94	100,34	100,55	100,49
Аналитик	Гусева А. И.	Гусева А. И.	Гусева А. И.	Телешова Р. Л.	Гусева А. И.	Гусева А. И.	Гусева А. И.	Гусева А. И.
a _{Si}	22,2	23,8	21,2	22,8	21,8	20,8	19,5	21,2
a _{Al^{VI}}	7,5	8,0	9,5	18,5	23,0	25,0	35,5	37,5
a _{Na}	16,7	19,5	12,3	6,5	3,5	2,2	2,0	2,0
$\frac{Fe}{(Fe+Mg)}$, %	28,6	38,0	79,3	46,2	74,0	67,3	59,3	62,6

Примечание. Появление углерода (C_{орг}) в образцах Д-13/2 и Г-16/37 связано с примесью пыли левинидного графита. Низкое содержание H₂O в обр. Г-16/37 и Д-59/14 не вполне понятно, поскольку дифрактограммы этих слюд отвечают стандартному мусковиту.

Парагенезисы проанализированных слюд

Д-13/2: *Mu + Chld + Ky + Q (Tour, Ru)*,

Г-16/37: *Mu + Chld + Ky + Q (Tour, Ru)*,

Д-59/14: *Mu + Chld + Chl + Q (Ilm)*,

Г-33/11: *Mu-Phn + Chl + Gr + Q (Tour, Ru)*,

Д-10/11: *Phn ± Chl Fe + Q (Im)* (резорбированные чешуйки хлорита в виде реликтов изредка сохраняются в фенгитовой массе).

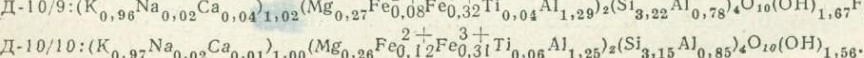
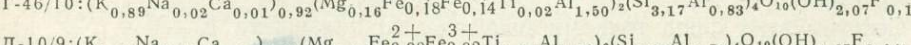
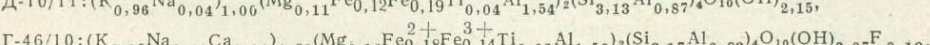
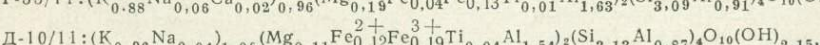
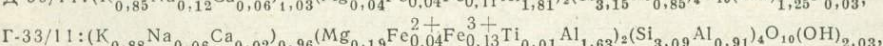
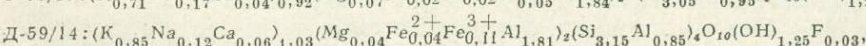
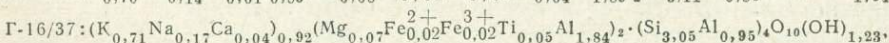
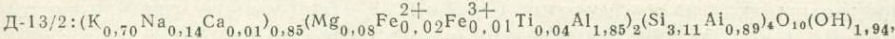
Г-46/10: *Phn ± Bt + Ab + Q (Mgt)*,

Д-10/9: *fPhn + Q* (в шлифе видна метагравелитовая структура зерен кварца).

Д-10/10: *fPhn + Mikr + Ab + Q (Ru)* (микроклин и альбит, содержание которых ~7%, встречаются в виде новообразований среди зерен кварца, сохраняющих метасаммитовую структуру).

Образцы Д-10/9, Д-10/10, Д-10/11, Д-13/2, Г-16/37, Г-46/10 отобраны в бассейне руч. Истанах (приток Нечеры), обр. Г-33/11 — на вершине гольца Лонгдор, обр. Д-59/14 — в бассейне р. Челюпчен (у устья руч. Пологого).

Кристаллохимические формулы мусковит-фенгитов, рассчитанные на 6 катионов групп Y и Z



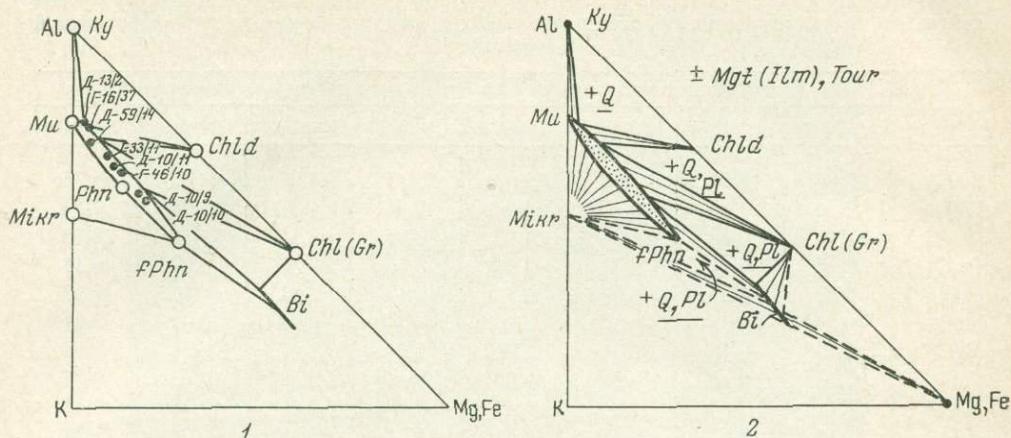


Рис. 7. Диаграмма К—Al—(Mg, Fe) для метаморфических и метасоматических пород альмандин-хлорит-хлоритондной субфации в Патомском нагорье
 1 — составы анализированных мусковит-фенгитов и их парагенезисы (см. таблицу); 2 — полные фазовые равновесия в породах, бедных СаО. При нанесении составов мусковит-фенгитов К был объединен с Na, а Fe^{2+} с Fe^{3+}

метасоматической переработки. Чтобы выяснить, не присутствует ли наряду с мусковитом парагонит, были сделаны дифрактограммы большого количества белых слюд (в том числе анализированных) из всех характерных ассоциаций пурпольской свиты. Ни в одной из них парагонит не был обнаружен.

Состав мусковит-фенгитов из пород зеленосланцевой фации (Kanehira, Vappo, 1960; Кориковский, 1973₁) представляет собой непрерывный ряд твердых растворов между собственно мусковитом — $KAl_2(S_3Al)O_{10}(OH)_2$ и феррифенгитом — $K(Mg, Fe)_{0.5}Fe_{0.5}^{3+}Al(Si_{3.5}Al_{0.5})O_{10}(OH)_2$. В литературе имеются анализы всех промежуточных разностей вплоть до чистого феррифенгита (van der Plas, 1959). Для пересчета составов анализированных слюд на миналы в таблице приведены некоторые константы, отражающие важнейшие типы изоморфизма в мусковитах (Кориковский, 1973₁): a_{Si} (степень замещения Si в тетраэдре глиноземом), a_{Al}^{VI} (степень замещения Al_{VI} в октаэдре магнием, железом и титаном) и a_{Na} (степень замещения калия натрием, т. е. содержание парагонитовой молекулы). Степень фенгитовости лучше всего отражает величина $a_{Al}^{VI} = \frac{Mg + Fe^{2+} + Fe^{3+} + Mn + Ti}{Mg + Fe^{2+} + Fe^{3+} + Mn + Ti + Al_{VI}} \%$, которая для чистого мусковита равна 0, а для чистого феррифенгита — 50. Поэтому, например, в переводе на миналы значение $a_{Al}^{VI} = 7,5$ (обр. Д-13/2, см. таблицу) соответствует 15%, $a_{Al}^{VI} = 37,5$ (обр. Д-10/10) — 75% феррифенгитовой молекулы.

В метаморфических породах пурпольской свиты, не затронутых метасоматозом, состав мусковит-фенгитов полностью определяется парагенезисом. Как видно на рис. 1, отношение $(Mg+Fe)/Al$ имеет минимальное значение в парагенезисе $Ky + Chld + Q$, среднее — в парагенезисе $Chld + Chl + Q$, и максимальное — в ассоциации $Chl + Gr + Q$ (еще менее глиноземистая ассоциация $Chl + Gr + Bi + Q$ в пурпольской свите практически отсутствует). В полном соответствии с этим меняется и содержание в мусковитовых слюдах $(Mg+Fe)$, т. е. примесь феррифенгитовой молекулы (см. таблицу). В парагенезисе $Ky + Chld + Mu + Q$ (обр. Д-13/2 и Г-16/37) величина $a_{Al}^{VI} = 7,5 - 8,0 \%$ (15—16% феррифенгита), в парагенезисе $Chld + Chl + Mu + Q$ (обр. Д-59/14) — 9,5% (19% феррифенгита) и в парагенезисе $Chl + Gr + Mu + Phn + Q$ — 18,5% (37% феррифенгита).

Составы этих слюд точками нанесены на диаграмме К—Al—(Mg, Fe) (рис. 7, 1), где условно показана вся непрерывная серия мусковит — фен-

гит — феррифенгит и парагенезисы изученных пород, из которых отобраны мусковит-фенгиты.

В затронутых щелочным метасоматозом и сильно перекристаллизованных высокоглиноземистых сланцах стабильны уже только фенгиты и феррифенгиты, образовавшиеся при замещении хлоритоида, хлорита и ранних менее фенгитовых мусковитов. Совершенно определенно устанавливается, что с усилением степеней метасоматической перекристаллизации фенгитовость слюд все более возрастает. Это можно показать на примере четырех анализов фенгитов (обр. Д-10/9, Д-10/10, Д-10/11 и Г-46/10), отобранных из сильно измененных пурпольских метагравелитов, кварцитов и сланцев на р. Истанах, в контактовом ореоле, рассмотренном выше (стр. 267).

Так, в обр. Д-10/11 в слюде из фенгит-кварцевого сланца, содержащего реликты высокожелезистого хлорита (см. рис. 6), примесь железа и магнезия еще сравнительно невелика ($a_{Al}^{VI}=23,0\%$, содержание феррифенгитовой молекулы 46%). С появлением биотита и альбита и полным замещением хлорита и хлоритоида (обр. Г-46/10) кристаллизуются более фенгитовые слюды: $a_{Al}^{VI}=25\%$, содержание феррифенгита 50%. В сланце еще более сильной степени перекристаллизации, хотя и без биотита (обр. Д-10/9), появляются уже типичные феррифенгиты: $a_{Al}^{VI}=35,5\%$, содержание феррифенгитовой молекулы 71%. И, наконец, в парагенезисе $fPhn + Mikr + Ab + Q$ (обр. Д-10/10), отражающем максимальную степень перекристаллизации и ощелачивания высокоглиноземистых сланцев, встречены наиболее богатые магнием и железом слюды мусковит-фенгитового ряда, содержащие (в вес. %): Fe_2O_3 — 6,14; FeO — 2,17; MgO — 2,56. Это соответствует величине $a_{Al}^{VI}=37,5\%$ (содержание феррифенгита 75%). Слюды из метасоматических пород также нанесены на диаграмму на рис. 7, 1.

Параллельно с возрастанием фенгитовости слюд закономерно уменьшается их натровость. Наибольшая примесь парагонита (19,5%) характерна для мусковита из парагенезиса $Ky + Chld + Mu + Q$ (обр. Г-16/37), а наименьшая (2,0%) — для феррифенгита из парагенезиса $fPhn + Mikr + Ab + Q$ (обр. Д-10/10).

В соответствии с составами и парагенезисами мусковит-фенгитов их полные фазовые равновесия в метаморфических и метасоматических породах альмандин-хлорит-хлоритоидной субфации Патомского нагорья показаны на диаграмме K—Al—(Mg, Fe) (рис. 7, 2). Наименее фенгитовые слюды, близкие к чистому мусковиту, устойчивы в парагенезисах $Ky + Chld + Q$ и $Chld + Chl + Q$. В метаморфической ассоциации $Chl + Gr + Q$ и метасоматической ассоциации $Mu - Phn + Chl + Q$ с реликтовым (но еще устойчивым) хлоритом образуются мусковит-фенгиты, а в парагенезисе с биотитом — только фенгиты, содержащие не менее 50% феррифенгитовой молекулы. Наконец, в парагенезисе $Mikr + Phn + Q$ степень фенгитовости слюд неограниченна и может достигать любых, в том числе самых максимальных значений. Чистые феррифенгиты должны быть стабильны, как это видно на рис. 7, 2, в парагенезисе $Bi + Mikr + fPhn + Q (\pm Ab)$. Однако в имеющихся образцах эта критическая ассоциация не была встречена, и потому стабильность стопроцентных феррифенгитов в патомских породах альмандин-хлорит-хлоритоидной субфации остается под вопросом.

Однако в биотит-микроклиновых ортогнейсах той же температурной ступени в Швейцарских Альпах (van der Plas, 1959) был обнаружен феррифенгит, полностью отвечающий его теоретической формуле. Поэтому на диаграмме рис. 7, 2 условно показана полная устойчивость всего ряда мусковит — феррифенгит и в породах Патомского нагорья. Аналогия с альпийскими сланцами альмандин-хлорит-хлоритоидной субфации вполне уместна, так как метаморфические ореолы Швейцарских Альп и Патомского нагорья относятся к кианитовому типу глубинности.

Как следует из диаграммы на рис. 7, 2, наиболее фенгитовые, т. е. богатые Mg и Fe слюды, устойчивы в ассоциациях с максимальным отноше-

нием $(Mg + Fe)/Al$ (например, $Phn + Chl + Bi$ или $fPhn + Mikr + Bi$), независимо от того, каким путем образовались вмещающие их породы — метаморфическим или метасоматическим.

ПАРАГЕНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МЕТАСОМАТИЧЕСКИ ИЗМЕНЕННЫХ ПОРОД В КОНТАКТАХ С ГРАНИТОИДАМИ

Последовательность метасоматических реакций и смена парагенезисов с приближением к контакту устойчиво повторяются в ореолах всех типов гранитоидов, что позволяет выделять ряд метасоматических ступеней равновесия (метасоматических зон). Парагенетический анализ выявил следующие закономерности минеральных ассоциаций, отступления от которых не наблюдались:

а) альбит образуется в сланцах только после полного замещения кианита, но с хлоритом, хлоритоидом и альмандином он устойчив;

б) биотит появляется лишь в тех прослоях, где хлоритоид полностью замещен хлоритом и мусковит-фенгитом;

в) микроклин образуется лишь после окончательного замещения хлорита и альмандина биотитом и феррифенгитом.

Между зонами обычно нет резких границ, переход между ними постепенный, в их составе можно обнаружить реликты более ранних минералов, что связано, по-видимому, с неравномерной проницаемостью и пористостью кварцитов и сланцев. Поскольку границы между породами разных стадий метасоматического изменения размыты, их лучше называть не зонами, а метасоматическими ступенями.

Последовательность метасоматических ступеней. Состав пород в пределах каждой ступени, как правило, очень устойчив. Однако их последовательность может меняться с изменением состава растворов. Конечным результатом перекристаллизации высокоглиноземистых сланцев являются феррифенгит-полевошпат-кварцевые породы с биотитом или без него. В соответствии с этим смена ступеней на диаграмме $K - (Mg, Fe) - Al$ (рис. 8, 1) отвечает либо линии $I - V$ (конечный результат — образование биотит-феррифенгит-полевошпат-кварцевого сланца), либо линии $I - Va$ (конечный результат — феррифенгит-полевошпат-кварцевый сланец без биотита).

Преобразование пурпольских пород с нарастанием метасоматоза происходит в следующем порядке.

Ступень I. Совершенно не измененный кианит-хлоритоидный сланец с переменным содержанием мусковита; возможно присутствие небольшого количества хлорита. Парагенезис: $Ky + Chld \pm (Chl) + Mu + Q$.

Ступень II. Хлоритоид-мусковитовые сланцы с реликтами кианита. Привнос K_2O приводит сначала к частичному, а затем к полному замещению кианита мусковитом, тогда как хлоритоид и хлорит устойчивы. Конечная ассоциация: $Chld \pm (Chl) + Mu \pm Ab + Q$.

Ступень III. Фенгит-хлорит-кварцевые сланцы с реликтами хлоритоида, часто с новообразованными кристаллами турмалина и магнетита. Мусковит сильно обогащен фенгитовой молекулой. При интенсивном привносе K_2O мусковит-фенгит замещает не только хлоритоид, но частично и хлорит, так что количественные соотношения хлорита и фенгита в породе широко колеблются (точки III и IIIa на рис. 8, 1); возможно также появление метасоматического альбита. Конечный парагенезис: $Chl + Mu - Phn \pm Ab + Q$.

Далее в зависимости от возникающего в процессе метасоматоза соотношения $K/(Mg, Fe)$ состав пород варьирует. При пониженном отношении $K/(Mg, Fe)$ последовательность ступеней следующая.

Ступень IV. Биотит-хлорит-фенгит-кварцевые сланцы, иногда с альбитом. Появление порфиробластов биотита в хлорит-фенгитовой массе возможно лишь после полного исчезновения хлоритоида. Одновременно с

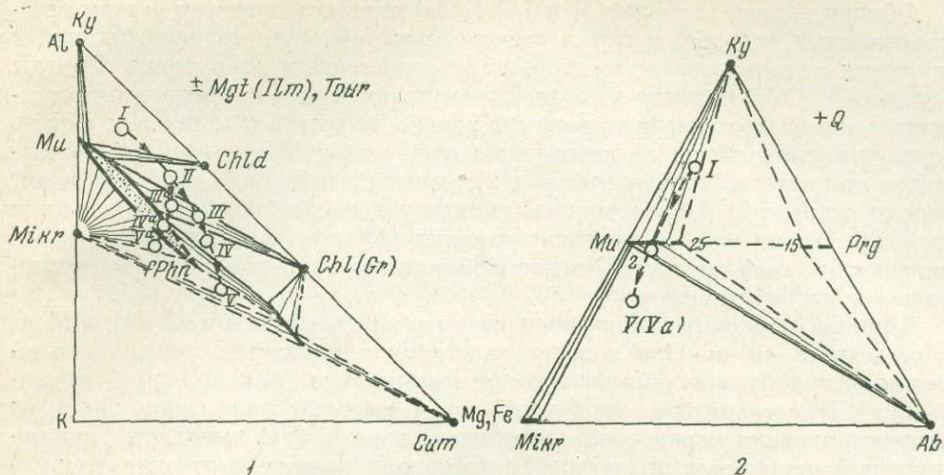


Рис. 8. Изменение состава метасоматических пород и мусковит-фенгитов в контактовых ореолах вокруг гранитов

1 — последовательность метасоматических ступеней; 2 — изменение натровости мусковит-фенгитов с переходом от кинанит-мусковитового (ступень I) к феррифенгит-микроклин-альбитовому (ступень V или Va) парагенезису

биотитизацией количество хлорита заметно снижается. Стабильный парагенезис: $Bi \pm Chl + Phn \pm Ab + Q$.

Ступень V. Феррифенгит-биотит-микроклин-альбит-кварцевые сланцы с порфириобластами микроклина, новообразование которого начинается только после окончательного замещения хлорита феррифенгитом и биотитом. Конечный парагенезис: $fPhn + Bi + Mikr + Ab + Q$.

При повышенном отношении $K/(Mg, Fe)$, что более обычно, биотит не возникает.

Ступень IVa. Феррифенгит-кварцевые и феррифенгит-альбит-кварцевые сланцы. Образование все более богатых фенгитом слюд сопровождается полным замещением хлорита. Стабильный парагенезис: $fPhn \pm Ab + Q$.

Ступень Va. Феррифенгит-альбит-микроклин-кварцевые сланцы с новообразованными зернами микроклина и наиболее фенгитовыми слюдами. Стабильный парагенезис: $fPhn + Mikr + Ab + Q$.

Таким образом, возможны два варианта метасоматических колонок в контакте высокоглиноземистых сланцев и гранитов.

В случае пониженного отношения $K/(Mg, Fe)$ в метасоматических породах последовательность ступеней равновесия следующая (от сланца к граниту):

- I $Chld + Ky + (Chl) + Mu + Q$,
- II $Chld + (Chl) + Mu \pm Ab + Q$,
- III $Chl + Mu - Phn + Ab + Q$,
- IV $Bi + Phn \pm Chl + Ab + Q$,
- V $Bi + fPhn + Mikr + Ab + Q$.

При повышенном отношении $K/(Mg, Fe)$ во всех зонах отсутствует биотит:

- I $Chld + Ky + (Chl) + Mu + Q$,
- II $Chld + (Chl) + Mu \pm Ab + Q$,
- IIIa $Chl + Mu - Phn + Ab + Q$,
- IVa $fPhn + Ab + Q$,
- Va $fPhn + Mikr + Ab + Q$.

Обычно породы ступеней II и III (IIIa) отвечают внешним частям метасоматических ореолов, и в них всегда можно обнаружить реликты самых типичных минералов пурпольской свиты — кианита и хлоритоида. Породы ступени IV (IVa) развиты в средней и внутренней частях ореолов и из первичных минералов содержат реликты только хлоритов (см. рис. 6); однако первичные хлориты часто невозможно отличить от вторичных, образовавшихся при замещении хлоритоида в условиях ступени III (IIIa). Наконец, породы ступени V (Va) возникают только у непосредственного контакта с гранитом, и они уже не содержат никаких реликтов высокоглиноземистых минералов; такой же состав имеют и ксенолиты пурпольских пород в апикальных частях гранитов.

Ширина метасоматических ореолов в целом колеблется от 2—3 до 50 м, чаще всего 3—15 м. При пологом залегании пурпольских пород по отношению к гранитам мощность ореолов минимальна, при крутом — максимальна. Если граниты в апикальной части содержат мало микроклина, то микроклинизация сланцев не проявлена и зона V (Va) выпадает. При пониженной концентрации щелочей в растворах полное замещение хлорита может не происходить, и вплоть до непосредственного контакта с гранитом боковые породы имеют фенгит-хлорит-кварцевый или биотит-фенгит-хлорит-кварцевый состав (с альбитом или без него), что означает выпадение и зоны IVa. Последний вариант, когда хлорит сохраняется на расстоянии 2—3 м от интрузий, весьма обычен, в частности в контактах пурпольской свиты с гранитами на р. Челончен.

Поведение компонентов. Как можно судить по изменению состава пород на диаграмме рис. 8, 1, перекристаллизация высокоглиноземистых сланцев сопровождается привнесом в них главным образом K_2O и MgO . На привнос K_2O ясно указывают нарастающее от ступени к ступени замещение кианита, хлоритоида и хлорита мусковит-фенгитом и последующая микроклинизация. Привнос MgO проявляется в замещении хлоритоида хлоритом (см. рис. 4), кристаллизация биотита за счет хлорита и фенгита и в нарастающей фенгитизации мусковитовых слюд. В результате парагенезисы пород каждой последующей ступени на диаграмме Al—K—(Mg, Fe) сдвигаются от Al-угла вниз, в сторону обогащения K и Mg (линии I—V и I—Va на рис. 8, 1).

В термодинамическом отношении анализ метасоматических колонок показывает, что инертными компонентами в течение всего процесса являются Al, Mg, Fe, Na и Si. Стабильность на каждой ступени не более четырех (не считая кварца) минералов, например $Chld + Chl + Ab + Mu$, $Chl + Phn + Bi + Ab$, $fPhn + Bi + Mikr + Ab$, и зависимость фазовых равновесий между ними от соотношения инертных Mg, Fe, Al и Na как будто бы указывают на вполне подвижное поведение K_2O . Однако, учитывая близость железистости сосуществующих хлоритов, фенгитов и биотитов (что позволяет объединить Mg и Fe в один компонент) и явную связь между количеством K_2O в породе и парагенезисом (см. рис. 8, 1), можно предположить также инертные поведение и K_2O^1 .

В процессе усиления метасоматоза происходит заметное возрастание активности кислорода. Это выражается в увеличении от зоны к зоне степени окисления железа, что иногда приводит к новообразованию в хлорит-фенгитовых сланцах большого количества магнетита и повышению содержания Fe_2O_3 в феррифенгитах.

Смена парагенезисов в направлении к внутренним частям ореолов отражает не что иное, как приближение высокоглиноземистых пород по составу к граниту, поскольку конечная метасоматическая

¹ Инертное или вполне подвижное поведение компонентов не имеет ничего общего с их миграционной способностью. Инертные в термодинамическом смысле компоненты могут свободно привноситься и выноситься при метасоматозе (см. Коржинский, 1955, и др.).

ассоциация $Bi + fPhn + Mikr + Ab + Q$ (ступень V) является также типичным парагенезисом всех патомских гранитов. Однако в отличие от самих гранитов в боковых породах совершенно не проявились явления кислотного выщелачивания, сопровождаемые выносом калия и сильных оснований.

Интересные особенности в соотношении Na_2O и K_2O при метасоматозе можно выяснить на диаграмме $Ky - Mikr - Ab$ (см. рис. 8, 2), построенной по равновесиям в изученных породах. На диаграмме пунктиром показаны возможные ассоциации с парагонитом, отсутствие которого в пурпольской свите при данных $P - T$ -условиях связано исключительно с низким исходным содержанием Na_2O . В кианит-хлоритоидных сланцах других регионов с более высоким содержанием Na_2O парагонит обычен в ассоциации с натровым мусковитом (Albee, 1965).

В чисто метаморфических породах наибольшая натровость в анализированных слюдах — 19,5 % (обр. Г-16/37, см. таблицу), хотя в том же парагенезисе $Ky + Mu + Q$ она может достигать, по-видимому, 25 %. Мусковиты с натровостью 25 % встречаются в перекрывающих пурпольскую свиту амфиболитах, в редком парагенезисе мусковит + кианит + роговая обманка. С усилением метасоматической перекристаллизации количество мусковит-фенгита в породе растет, а содержание Na_2O в слюде быстро уменьшается (см. таблицу), достигая 3,5—2,2 % в парагенезисе $Phn + Q$ или $Phn + Ab + Q$. Наконец, в четырехфазовом парагенезисе $fPhn + Mikr + Ab + Q$ натровость феррифенгита минимальна — 2 %. Как показано стрелкой на рис. 8, 2, подобное изменение натровости мусковит-фенгитов связано с общим увеличением количества слюды по мере привноса K_2O . При появлении микроклина количество мусковита вновь уменьшается, но, несмотря на это, в критическом парагенезисе $Mu - Phn + Mikr + Ab + Q$ его натровость постоянна, независимо от количественных соотношений мусковит-фенгита, микроклина и альбита. Таким образом, на диаграмме $Ky - Ab - Mikr$ (см. рис. 8, 2) видно, что появление альбита и понижение натровости фенгитов не сопровождаются изменением количества Na_2O в высокоглиноземистых сланцах, а связаны лишь с повышением отношения K/Al при метасоматозе.

Изотермический характер метасоматической зональности. Изучение парагенезисов метасоматических пород показывает, что их образование шло при температуре, соответствующей температуре регионального метаморфизма боковых пород, т. е. в условиях альмандин-хлорит-хлоритоидной субфации.

Даже при минимальной ширине метасоматического ореола (2—5 м) в высокоглиноземистых сланцах не наблюдается никаких признаков эндотермических реакций — появления ставролита, силлиманита или сравнительно магнезиального граната, не говоря уже о кордиерите. Хлоритоид всегда замещается только хлоритом или мусковит-фенгитом и никогда не распадается на ставролит + гранат или ставролит + хлорит. Новообразованный и реликтовый хлорит имеют, как и в неизмененных сланцах, железистость от 40 до 80 %: например, в ореоле на р. Истанах в метасоматических фенгит-хлоритовых сланцах встречаются изведенные чешуйки хлорита железистостью 80 %, что полностью отвечает его железистости в окружающих сланцах, метаморфизованных в условиях нижних ступеней альмандин-хлорит-хлоритоидной субфации. В метасоматических породах (ступень IV) никогда не возникает ассоциации $Chld + Bi$ вместо $Chl (Gr) + Mu - Phn$ (см. рис. 7, 1 и 8, 1), поскольку хлоритоид-биотитовый парагенезис стабилен только в ставролитовой фации, а в альмандин-хлорит-хлоритоидной субфации еще неустойчив (Кориковский и др., 1973).

Состав фенгитов и феррифенгитов, образующихся вблизи гранитов, также указывает на низкие температуры: по данным, полученным в других регионах (Кориковский, 1973), слюды, содержащие 75 % феррифенгитовой молекулы и имеющие натровость 2 % в парагенезисе $fPhn + Mikr + Ab + Q$

(как в обр. Д-10/10, см. таблицу), устойчивы только в условиях зеленосланцевой фации, в частности в альмандин-хлорит-хлоритоидной субфации.

Детальное исследование всех контактовых ореолов показало, что метасоматическая зональность данного типа не наложена на какие-то более ранние высокотемпературные метасоматиты, а является монофациальной. Все ступени равновесия, сменяющие одна другую, отражают одноактный процесс воздействия потока растворов в изотермических условиях, без малейших признаков как более высокотемпературных, так и более низкотемпературных наложений. Ассоциации всех метасоматических ступеней — от I до V и состав минералов в них характерны исключительно для температурных условий альмандин-хлорит-хлоритоидной субфации.

В подстилающих и перекрывающих пурпольскую свиту породах граниты также не вызывают высокотемпературных изменений. Метаалевролиты и метапесчаники подстилающей ходоканской свиты обычно лишь биотитизированы и мусковитизированы в контактах, но хлориты и высокожелезистые гранаты сохраняются. В пара- и ортоамфиболитах перекрывающей медвежьей свиты наблюдается биотитизация и эпидотизация, но устойчивы хлориты железистостью до 75%. Мощность метасоматических ореолов также измеряется первыми метрами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Особенность окологранитных контактовых ореолов, рассмотренных в данной статье, заключается в их небольшой мощности и низкотемпературном характере метасоматических изменений. Высокоглиноземистые метapelиты являются породами, наиболее чувствительными к колебаниям температуры, и тем не менее в них не происходит никаких чисто термальных превращений. Гранитоиды внешней части Патомской дуги образуют и огромные массивы площадью в десятки квадратных километров, и мелкие тела, но повсюду их контактовые ореолы, в частности с пурпольской свитой, измеряются метрами или первыми десятками метров, а контактовое метасоматическое воздействие отвечает температурам проявленной здесь ступени регионального метаморфизма — в данном случае температуре верхней части зеленосланцевой фации. Поэтому приконтактовые изменения вокруг гранитов до последнего времени практически не исследовались, хотя взаимоотношения пурпольской свиты с гранитами имеют принципиальное значение для геологии всего Патомского нагорья.

Изучение такого рода ореолов поднимает ряд вопросов, связанных с интересной общепетрологической проблемой «холодных контактов» гранитоидов: например, какова минимальная температура кристаллизации богатых летучими гранитов, всегда ли является резким переход от стадии расплава к раствору и т. д.

В данном случае ясно, что граниты, имеющие аляскитоидный характер, были очень богаты водой, фтором и бором и что температура их кристаллизации очень низка. В них отсутствуют явно магматические структуры и в то же время (особенно в гранитах Кевактинского, Лонгдорского и Бульбухтинского массивов) проявлена площадная, практически повсеместная blastomylonitization. Это может вызвать предположение о том, не происходило ли их внедрение в виде охлажденной смеси («каши») уже выделившихся кристаллов и раствора с образованием протокластических гранитоидов. Однако наличие четко очерченных ксенолитов и резких контактов с боковыми породами как будто противоречит этому предположению. Непонятно отсутствие теплового потока и высокотемпературных изменений у самих контактов и в ксенолитах — например, стабильность в ассоциации с микроклином сравнительно низкотемпературных феррифенгитов. Между тем щелочной характер метасоматических изменений высокоглиноземистых сланцев и кристаллизация в тыловых зонах ореолов микроклина, совер-

шенно аналогичного микроклину гранитов, подтверждают образование метасоматической зональности и выделение растворов либо на ранней щелочной, либо на магматической стадии кристаллизации гранитов.

В петрологической литературе накапливается все больше данных о существовании гранитоидов с «холодными контактами». Их детальное изучение и сравнение с «горячими гранитами», окруженными мощными зональными ореолами роговиков, может иметь важное значение для понимания механизма внедрения и температурных условий кристаллизации гранитов.

Литература

- Белоножко Г. Б. Гранитоиды докембрийских геосинклинальных трогов и их рудоносность (хребты Кодар и Удокан). — Труды ИМГРЭ, 1972, вып. 4.
- Головенко В. К. О возрасте мамской толщи и ее положении среди докембрийских образований Северо-Байкальского и Патомского нагорий. — Труды ВСЕГЕИ, новая серия, 1961, 66.
- Головенко В. К. Высокоглиноземистые конкреции в метаморфических толщах докембрия. — Литол. и полезн. ископ., 1967, № 1.
- Головенко В. К. О платформенном этапе в развитии Байкальской горной области. — Сов. геология, 1967, № 12.
- Казакевич Ю. П., Шер С. Д., Жаднова Т. П. и др. Ленский золотоносный район, т. 1. — Труды ЦНИГРИ, 1971, вып. 85.
- Кекежинская К. Б. Минералогия, состав и абсолютный возраст метаморфических пород района рек Большой и Малый Ходокан (Витимо-Патомское нагорье). — В кн. «Материалы по генетической и экспериментальной минералогии». Т. VII. Изд-во «Наука», 1972.
- Коржинский Д. С. Докембрий Алданской плиты и хребта Станового. — В кн. «Стратиграфия СССР». Т. I. Изд-во АН СССР, 1939.
- Коржинский Д. С. Принцип подвижности щелочей при магматических явлениях. — В кн. «Академику Д. С. Белянкину к 70-летию». Изд-во АН СССР, 1946.
- Коржинский Д. С. Очерк метасоматических процессов. — В кн. «Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях». Изд-во АН СССР, 1955.
- Кориковский С. П. Малоглубинный ставролит-андалузит-силлиманитовый тип регионального метаморфизма в докембрии хр. Кодар (Восточная Сибирь). — В кн. «Метаморфические пояса СССР». Л., изд-во «Наука», 1971.
- Кориковский С. П. Изменение состава мусковит-фенгитовых слюд при метаморфизме. — В кн. «Фазовые равновесия и процессы минералообразования. Очерки физико-химической петрологии, вып. III». Изд-во «Наука», 1973.
- Кориковский С. П. Границы фаций регионального метаморфизма в бедных СаО породах. — В кн. «Актуальные вопросы современной петрографии». Изд-во АН СССР, 1973.
- Кориковский С. П., Лапутина И. П., Гусева А. И. Истинная изограда альмандинового граната в докембрийских метапелитах Патомского нагорья и устойчивость гранат-хлоритового парагенезиса в кванцитовых комплексах. — Докл. АН СССР, 1973, 211, № 1.
- Мануйлова М. М. Петрология гранитоидов Кодарского плутона (Олекмо-Витимская горная страна). — Труды Лабор. геол. докембрия АН СССР, 1960, вып. 9.
- Митич Г. В. Ксенолиты кварцитов и селективность гранитизации в юго-западной части Алданского кристаллического массива. — Изв. АН СССР, серия геол., 1958, № 12.
- Салон Л. И. Геология Байкальской горной области. Т. 1, 2. Изд-во «Недра», 1964, 1967.
- Albee A. L. Phase equilibria in three assemblages of kyanite-zone pelitic schists, Lincoln Mountain quadrangle, Central Vermont. *J. Petrol.*, 1965, 6, № 2.
- Albee A. L. Metamorphic zones in northern Vermont. — In: "Studies of Appalachian geology: Northern and Maritime." Interscience Publishers, 1968.
- Kanehira K., Banno Sh. Ferriphengite and aegirinjadeite in crystalline schists of the Iimori district, Kii Peninsula. — *J. Geol. Soc. Japan*, 1960, 66, № 781.
- Plas L. van der. Petrology of northern Adula region, Switzerland. — *Liedse geol. Meded.*, 1959, 24, afl. 2.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
<i>Л. П. Гуревич.</i>	
Условия образования минеральных парагенезисов цеолитовой и пренит-пумпеллитовой фаций	5
<i>В. Ф. Гусынин.</i>	
Верхний предел устойчивости анальцима	23
<i>Г. П. Зарайский, В. А. Жариков, Ф. М. Стояновская.</i>	
Экспериментальное изучение биметасоматического скарнообразования. Часть I. Взаимодействие окислов и карбонатов Ca и Mg с кварцем	29
<i>В. Н. Зырянов, П. И. Дорогокупец.</i>	
Равновесия твердых растворов нефелина и щелочного полевого шпата при $T=800-1000^{\circ}\text{C}$ в расплавах хлоридов щелочей	72
<i>Л. Д. Кушакова.</i>	
Стабильность ферроаксинита в зависимости от химических потенциалов воды и кислорода	82
<i>Б. Н. Литвин, О. Л. Тарасенкова, Н. В. Белов.</i>	
Синтез и кристаллохимические особенности соединений в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$, образующихся при $400-500^{\circ}\text{C}$	89
<i>А. А. Маракушев, Л. Л. Перчук.</i>	
Термодинамическая модель флюидного режима Земли	102
<i>И. Я. Некрасов, Т. А. Зиборова.</i>	
Об изоморфизме и систематике боросиликатов	131
<i>И. Я. Некрасов, Л. В. Сипавина.</i>	
Фазовые соотношения сульфидов и окислов олова и железа при $300-500^{\circ}\text{C}$	146
<i>Л. Л. Перчук, В. В. Федькин.</i>	
Вывод $P-T$ -диаграмм для равновесий минералов переменного состава	162
<i>В. И. Сорокин, А. В. Чичагов.</i>	
Сульфиды системы $\text{Zn}-\text{Fe}-\text{S}$ в равновесии с водным раствором NH_4Cl при 400°C и 1000 кг/см^2	176
<i>В. И. Тихомирова, Т. М. Волкова.</i>	
Приготовление гомогенных многокомпонентных смесей, аналогичных по составу биотитам и гранатам	186

<i>В. З. Федькин.</i>	
Особенности химического состава и изоморфных замещений атомов в ставролите	190
<i>В. И. Фонарев.</i>	
Экспериментальные критерии равновесия при изучении гидротермальных систем с минералами постоянного состава	218
<i>М. Б. Эпельбаум.</i>	
Изменение основности и некоторые структурные особенности кислых водосодержащих расплавов	233
<i>С. П. Кориковский, А. И. Гусева, В. С. Федоровский.</i>	
Перекристаллизация кианит-хлоритовых сланцев и изменение состава мусковит-фенгитов в зонах контактового воздействия нижнепротерозойских гранитоидов Патомского нагорья	257

Условия образования минеральных парагенезисов цеолитовой и пренит-пумпеллиновой фаций. Гуревич Л. П. — В кн.: «Очерки физико-химической петрологии». Вып. IV. «Наука», 1973.

Приведены расчеты минеральных равновесий для низкотемпературной части системы $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ при $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1000 \text{ атм}$ и $P_{\text{CO}_2} = 1 \text{ атм}$, при $P_{\text{H}_2\text{O}} = 2000 \text{ атм}$, $P_{\text{CO}_2} = 1 \text{ атм}$ и при $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1000 \text{ атм}$, $P_{\text{CO}_2} = 50 \text{ атм}$ с приведенным соответствующим диаграмм. Дано сопоставление полей устойчивости минеральных парагенезисов пренита, ломонита и пумпеллита с природными ассоциациями и экспериментальными данными. На основе построения диаграмм $P - T$ выделены субфации пренит-пумпеллиновой фации по условиям температуры — давления нагрузки, границы которой определены при $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1000 \text{ атм}$ от 280 до $380 \pm 20^\circ \text{C}$ в интервале давления 2000—4000 атм. При $P_{\text{CO}_2} = 50 \text{ атм}$ ломонит и пренит неустойчивы, а поле стабильного существования пумпеллита ограничено узким интервалом температуры 380—420° C и давления нагрузки порядка 3000—4200 атм.

Табл. 4. Библ. 54 назв. Илл. 6.

Верхний предел устойчивости анальцима. Гусынин В. Ф. — В кн. «Очерки физико-химической петрологии». Вып. IV. «Наука», 1973.

Экспериментально изучено равновесие, отвечающее верхнему пределу устойчивости анальцима $2\text{An} = \text{Ab} + \text{Hc} + \text{H}_2\text{O}$. Использованы методы моновариантной ассоциации и изохронный. Положение равновесия определяли по направлению реакции, последнее — по изменению в количественных соотношениях фаз в навесках. Количественные фазовые соотношения устанавливали рентгеновским методом. Температура равновесия, найденная двумя независимыми методами, показывает хорошее совпадение результатов и отвечает 515, 580, 620 и 645° C при давлении, соответственно, 1000, 2000, 3000 и 4000 кг/см². Проведен контроль состава анальцимов, используемых и полученных в опытах по равновесию. Найдено, что анальцит идеального состава при температуре 450° C и давлении $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1000 \text{ кг/см}^2$ переходит в твердый раствор, обогащенный нефелиновым компонентом.

Табл. 1. Библ. 21 назв. Илл. 3.

Экспериментальное изучение биметасоматического скарнообразования. Часть I. Взаимодействие окислов и карбонатов Ca и Mg с кварцем. Зарайский Г. П., Жариков В. А., Стояновская Ф. М. — В кн.: «Очерки физико-химической петрологии». Вып. IV. «Наука», 1973.

Экспериментально исследовано биметасоматическое взаимодействие между силикатными и карбонатными породами в гидротермальных условиях при температуре 600° C и давлении флюида 1000 кг/см². Описана методика экспериментов и приведена характеристика синтезированных фаз, рассмотрены простейшие модели контактов с участием двух, а затем трех главных породообразующих компонентов: кремния, кальция и магния (в виде окислов или карбонатов) в присутствии раствора NaCl, а также растворов хлоридов Ca, Mg и Fe. Показано, что во всех случаях в области контакта возникают реакционные зоны, имеющие резкие границы и промежуточный состав по отношению к контрастным составам контактирующих исходных сред. Экспериментальные исследования позволили выявить ряд новых сторон биметасоматического процесса: развитие асимметричных колонок, влияние состава раствора на соотношение мощностей экзо- и эндоконтактных зон, а также на миграционную способность и термодинамическую подвижность компонентов. Рассмотрена зависимость строения колонок от давления CO_2 .

Табл. 6. Библ. 46 назв. Илл. 16.

Равновесия твердых растворов нефелина и щелочного полевого шпата при $T = 800 - 1000^\circ \text{C}$ в расплавах хлоридов щелочей. Зырянов В. Н., Дорогокупец П. И. — В кн. «Очерки физико-химической петрологии». Вып. IV. «Наука», 1973.

Экспериментально изучено распределение калия и натрия в системе нефелин — щелочной шпат — расплав хлоридов калия и натрия при $T = 800$ и 1000°C и $P = 1 \text{ атм}$. Опыты проводили по оригинальной методике с использованием двойных кварцевых ампул. Получены изотермы распределения компонентов между упорядоченным и неупорядоченным полевым шпатом и расплавом солей при 800 и 1000° C и изотермы распределения щелочей между нефелином и расплавом хлоридов щелочей при 800 и 1000° C. Оценено влияние степени упорядоченности щелочных полевых шпатов на характер изотерм распределения компонентов. Построена диаграмма фазового соответствия для упорядоченного и неупорядоченного щелочного полевого шпата при температуре 800 и 1000° C, которая может быть использована в качестве геотермометра.

Табл. 2. Библ. 24 назв. Илл. 11.

Стабильность ферроаксинита в зависимости от химических потенциалов воды и кислорода. Куршакова Л. Д. — В кн.: «Очерки физико-химической петрологии». Вып. IV. «Наука», 1973.

Даны результаты расчета аксинитовых ассоциаций, известных в природе или возможных в экспериментах. Их нововариантные точки нанесены на диаграмму химических потенциалов воды и кислорода с осями, градуированными по экспериментальным данным. Выявленное поле стабильности аксинита будет смещаться только с изменением содержания бора в растворах.

Табл. 1. Библ. 17 назв. Илл. 4.

Синтез и кристаллохимические особенности соединений в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{ZnO}_2 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$, образовавшихся при $400-500^\circ\text{C}$. Литвин Б. Н., Тарасенкова О. Л., Белов Н. В. В кн. «Очерки физико-химической петрологии». Вып. IV. «Наука», 1973.

Исследована кристаллизация в четырехкомпонентной системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{ZnO} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$, построены поля синтеза и определены условия мономинеральной кристаллизации (NC-диаграмма) для цинкосиликатов: Zn_2SiO_4 , $\text{Na}_2\text{Zn}_3(\text{Si}_2\text{O}_6)_2$, $\text{Na}_2\text{Zn}_7\text{Si}_2\text{O}_{17}$, $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{Si}_3\text{O}_8)$, $\text{Na}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_6$ и $\text{Na}_2\text{ZnSiO}_4$. Рассмотрены морфологические и структурные особенности; выделены две структурно-генетические группы, в которых морфотропные переходы контролируются отношением $\text{Na}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$. Проведен кристаллохимический анализ этих переходов.

Табл. 7. Библ. 16 назв. Илл. 12.

Термодинамическая модель флюидного режима Земли. Маракушев А. А., Перчук Л. Л. — В кн.: «Очерки физико-химической петрологии». Вып. IV. «Наука», 1973.

Рассмотрено развитие магматизма и метаморфизма в связи с режимом дегазации глубинных областей Земли, приведены термодинамические расчеты равновесий минералов и соединений при значениях T и P , характерных для различных оболочек Земли. Обсуждаются источники тепла при магматизме и характер его протекания различных структурных элементов земной коры.

Табл. 7. Библ. 62 назв. Илл. 12.

Об изоморфизме и систематике боросиликатов. Некрасов И. Я., Зиборова Т. А. — В кн.: «Очерки физико-химической петрологии». Вып. IV. «Наука», 1973.

С использованием рентгеноструктурных данных и ИК-спектров рассмотрен изоморфизм в анионной и катионной частях около 25 боросиликатов (*Br*). Приведены доказательства, свидетельствующие об отсутствии изоморфизма между В и Si в *Br*, и показано, что в В и Si занимают в их структуре определенные позиции. Это дает основание предложить систематику *Br*, в основу которой положено строение радикалов бора и кремния в соединениях: от ортотетраэдров до слоев из $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$ для кремния и от ортотреугольников до цепей из тетраэдров VO_4 . По этому принципу выделены и описаны структуры *Br* трех типов: 1) с В в тройной координации; 2) с В в четвертой координации, 3) с бором как в тройной, так и в четвертой координации. Сочетание радикалов В с радикалами Si позволяет выделить несколько групп. Предлагается боросиликаты выделить в самостоятельный подкласс класса силикатов.

Изоморфизм в катионной части рассмотрен по ИК-спектром на примере группы турмалина (между Fe^{2+} и Mg; Mg и Li), группы аксинита (Mn и Fe) и TR-стилуэллита. Обсуждены возможности метода ИК-спектроскопии для изучения *Br*, структуры которых еще не рассматривали.

Табл. 4. Библ. 60 назв. Илл. 9.

Фазовые соотношения сульфидов и окислов олова и железа при $300-600^\circ\text{C}$. Некрасов И. Я., Сипавина Л. В. — В кн. «Очерки физико-химической петрологии». Вып. IV. «Наука», 1973.

Проведены эксперименты по изучению фазовых соотношений в системе $\text{Fe} - \text{Sn} - \text{S} - \text{H}_2\text{O}$ в хлоридных растворах. Для изобаро-изотермического сечения системы ($t = 400^\circ\text{C}$ и $P_{\text{общ}} = 1000 \text{ атм}$) при разном соотношении масс твердых компонентов (m_k) и постоянном количестве раствора (9,2 см) выявлены одно-, двух- и трехфазовые поля кристаллизации касситерита, герценбергита (SnS), оттеманита (Sn_2S_3), бердзита (SnS_2), магнетита, пирита, пирротина и серы ромбической. Определены пределы взаимной растворимости окислов и сульфидов железа и олова. В магнетите установлено до 2,5%, в пирите до 2,6, в пирротине до 1,7% олова, а в сульфидах олова до 2,0% Fe. В касситерите растворимость Fe также высокая (3,5% Fe_2O_3). Изучена кинетика реакций образования SnS и Fe_{1-x}S из металлических Fe и Sn и серы элементарно в растворах 10%-ной NH_4Cl , 10%-ной $\text{NH}_4\text{Cl} + 0,1 \text{ н. HCl}$ и 1 н. HCl. Показано, что время достижения равновесия при 400°C в растворах с разной pH одинаковое (22—24 суток), а направленность процесса и состав стабильных фаз различны; сульфиды образуются в кислых растворах (pH 0,8—1), а касситерит и магнетит — в растворах, близких к нейтральным. С использованием сульфидных буферов и индикаторов SnS , Sn_2S_3 и SnS_2 построена диаграмма фазовых равновесий в координатах $a_{\text{S}_2} - T^\circ\text{C}$. По ней определена стандартная свободная энергия оттеманита (Sn_2S_3), для которого отсутствуют термодинамические данные. Зависимость ΔG реакции $2\text{SnS} + 0,5\text{S}_2 = \text{Sn}_2\text{S}_3$ описывается уравнением $\Delta G = -23650 \pm 16,2 T^\circ\text{K}$.

Табл. 3. Библ. 26 назв. Илл. 14.

Выход $P - T$ -диаграмм для равновесий минералов переменного состава. Перчук Л. Л., Федькин В. В. — В кн. «Очерки физико-химической петрологии». Вып. IV. «Наука», 1973.

Рассмотрены принципы построения количественных $P - T$ -диаграмм при изоляции коэффициентов разделения для равновесий минералов переменного состава с использованием данных парагенетического анализа минеральных ассоциаций, минералогической термометрии, экспериментальных исследований и термодинамических расчетов. На примере парагенезиса ставролит + гранат + биотит + мусковит + силикат глинозема + кварцах обсуждаются особенности перехода от качественных петрогенетических схем в координатах давление и твердые фазы — химический потенциал воды к диаграммам давление — температура. Для конкретных образцов парагенезиса определены равновесные температура и давление.

Табл. 3. Библ. 36 назв. Илл. 12.

УДК 541.12.017.541.121/123

Сульфиды системы $Zn - Fe - S$ в равновесии с водным раствором NH_4Cl при $400^\circ C$ и 1000 кг/см^2 . Сорокин В. И., Чичагов А. В. — В кн.: «Очерки физико-химической петрологии». Вып. IV. «Наука», 1973.

Твердофазные равновесия в системе $ZnS - FeS - FeS_2$ исследованы методом транспортной реакции и изотермически, в обоих случаях в 1 М растворах хлористого аммония при температуре $400^\circ C$ и 1000 кг/см^2 . Предельные содержания железа в сфалерите, находящемся в ассоциации с троилитом и железом, в условиях опыта 51,4 мол. % FeS . Состав сфалерита, находящегося в равновесии с пирротинитом и пиритом, определенный по результатам двух методов, хорошо согласующихся между собой, $27 \pm 1,5$ мол. % FeS . Данные по последнему равновесию совпадают в пределах ошибок опытов с результатами Л. В. Чернышева и сильно отличаются от результатов Р. С. Бурмана (1967) и С. Д. Скотта, Х. Л. Барнса (1971).

Табл. 2. Библ. 15 назв. Илл. 5.

УДК 549.2/8:552.3/3

Особенности химического состава и изоморфных замещений атомов в ставролите. Федькин В. В. — В кн.: «Очерки физико-химической петрологии». Вып. IV. «Наука», 1973.

На основе статистической обработки имеющихся химических анализов ставролита определены пределы колебания состава минерала в отношении отдельных элементов, намечена схема изоморфных замещений атомов. Наряду с широким изоморфизмом магния и железа, обнаружены существенные колебания состава ставролита в отношении пар алюминий — кремний и алюминий — двухвалентный металл. Показано, что кристаллохимические формулы ставролита целесообразнее рассчитывать по катионному методу на 15 катионов: $4Si + 9Al + 2Me^{2+}$, а при избытке кремнезема (за счет механической примеси кварца в монофракции минерала) — на 11 катионов: $9Al + 2Me^{2+}$. Приведены химические анализы и кристаллохимические формулы 136 ставролитов.

Табл. 2. Библ. 6 назв. Илл. 6.

УДК 55089:536775

Приготовление гомогенных многокомпонентных смесей, аналогичных по составу биотитам и гранатам. Тихомирова В. И., Волкова Т. М. — В кн.: «Очерки физико-химической петрологии». Вып. IV. «Наука», 1973.

Приведен способ приготовления десятикомпонентных смесей, включающих, кроме основных компонентов силикатных пород, такие элементы, как титан, марганец, фтор, введение которых в искусственные смеси до сих пор не практиковалось. Рассматривается теоретически возможность гомогенного удержания титана и фтора в растворе и предложен способ введения титана в виде надтитановой кислоты. Приведена методика последовательного введения всех компонентов, проверенная анализом приготовленных смесей. Анализ показал хорошее согласие с заданным составом.

Табл. 4. Библ. 46 назв.

УДК 541.12.017.541.121/123

Экспериментальные критерии равновесия при изучении гидротермальных систем с минералами постоянного состава. Фонарев В. И. — В кн.: «Очерки физико-химической петрологии». Вып. IV. «Наука», 1973.

При экспериментальном изучении гидротермальных систем с минералами постоянного состава основные расхождения в данных различных исследователей возникают за счет различий в выборе критериев равновесия. Условно выделяются две группы методов — статические и кинетические, каждая из которых имеет ряд разновидностей. Приведены данные по кинетике раскристаллизации аморфных смесей и показано, что по данным обычных статических экспериментов в большинстве случаев невозможно установить действительные реакции, отвечающие этому равновесию. Анализ модельных кинетических функций показывает, что кинетические методы рациональны и объективны, поскольку они учитывают кинетику реальных процессов и связь их с равновесной термодинамической. Анализируются возможные ошибки при использовании различных методов. В качестве примера приведены данные по экспериментальному изучению равновесия реакции дегидратации мусковита при $P_{\text{общ}} = P_{H_2O} = 8000 \text{ кг/см}^2$, полученные кинетическими методами (моновариантной реакции и изохронным).

Табл. 1. Библ. 36 назв. Илл. 7.

УДК 552.3+551.49

Изменение основности и некоторые структурные особенности кислых водосодержащих расплавов. Эпельбаум М. Б. — В кн.: «Очерки физико-химической петрологии». Вып. IV. «Наука», 1973.

Сравнение изменения основности при растворении воды, определяемого по экспериментальным данным о смещении эвтектик в системах кварц — альбит, кварц — ортоклаз, кварц — альбит — ортоклаз, с изменением основности, рассчитанным по данным о растворимости воды в соответствующих расплавах, приводит к представлениям о диссоциации воды в расплаве по схеме отщепления двух протонов. В зависимости от давления воды рассмотрено изменение основности кварца, альбита, ортоклаза, гранита, базальта. В расплавах полевых шпатов и гранита с ростом давления воды основность проходит через максимум. Обсуждаются возможные причины экстремального изменения основности этих расплавов. Выдвинуто предположение о разрыве при растворении воды тетраэдров AlO_4 и переходе алюминия в катионную форму.

Табл. 3. Библ. 49 назв. Илл. 16.

**Очерки
физико-химической петрологии**

Вып. IV

Утверждено к печати
Институтом экспериментальной минералогии АН СССР

Редактор *С. П. Кориковский*
Художественный редактор *С. А. Литвак*
Художник *А. А. Кущенко*
Технические редакторы *Л. И. Куприянова, Ф. М. Хенох*

Сдано в набор 23/V 1973 г. Подписано к печати 29/XI 1973 г.
Формат 70×108^{1/16}. Усл. печ. л. 25,7. Уч.-изд. л. 25,9
Тираж 1000 Тип. зак. 87 Т-09880 Бумага №1
Цена 2 р. 91 к.

Издательство «Наука», 103717 ГСП
Москва, К-62, Подсосенский пер., 21

Чеховский полиграфический комбинат Союзполиграфпрома
при Государственном комитете Совета Министров СССР
Отлечатано во 2-й типографии издательства «Наука»,
121099, Москва, Г-99, Шубинский пер., 10

1383



AMERICAN SCIENCE SERIES