ФАЦИИ МЕТАМОРФИЗМА

THE FACIES OF METAMORPHISM

Edited by V. S. SOBOLEV

N. L. DOBRFTSOV, V. V. KHLESTOV, V. V. REVERDATTO, N. V. SOBOLEV, V. S. SOBOLEV

Part 1. Experimental data on conditions of metamorphism
Part 2. Conditions of metamorphism and principle of facies
Part 3. Composition of metamorphic rocks and metamorphis minerals

THE PUBLISHING HOUSE «NEDRA»
MOSKOW 1970

ФАЦИИ МЕТАМОРФИЗМА

под научной редакцией
акад. В. С. СОБОЛЕВА

Н. Л. ДОБРЕЦОВ, В. В. РЕВЕРДАТТО, В. С. СОБОЛЕВ, Н. В. СОБОЛЕВ, В. В. ХЛЕСТОВ

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НЕДРА»
МОСКВА 1970

УДК 551.251

«Фации метаморфизма» Н. Л. Добрецов, В. В. Ревердатто, В. С. Соболев, Н. В. Соболев, В. В. Хлестов. Под редакцией акад. В. С. Соболева. М., «Недра», 1969, 432 стр.

Том I посвящен общетеоретическим вопросам метаморфизма. В I части сведены все новейшие экспериментальные данные, освещающие условия метаморфизма, включая реакции в сухих системах при низких и высоких давлениях, системы с участием H_2O и CO_2, а также других летучих компонентов, окислительно-восстановительные равновесия и некоторые данные о кинетике реакций.

Во второй части детально рассмотрены главные факторы и физико-химические условия метаморфизма. На новой основе разработан ряд теоретических вопросов, в том числе о роли H_2O, CO_2 и других летучих при метаморфизме, о зависимости реакций субсолидуса от давлений, о роли ориентированных нагрузок и других аспектах проблемы термодинамического равновесия. Глава V, завершающая I часть, посвящена историческому обзору развития принципа фации, изложению основного содержания этого принципа. Приводится новая схема фаций, принятая авторами. Важнейшей особенностью ее является более четкое выделение фаций не только по температуре, но и по давлению.

Третья часть I тома посвящена вещественному составу метаморфических пород. В главе IV даны многочисленные статистические данные о составе метаморфических пород и распределении в них компонентов, рассмотрены экстремальные состояния, роль перемещения компонентов (метасоматоза), соотношение метаморфизма и метасоматоза. Наконец, в седьмой главе дано общее описание минералов метаморфических пород. Причем для важнейших породообразующих групп минералов (гранаты, пироксены, амфиболы, биотиты, хлориты и др.) проведен подробный статистический анализ.

Табл. 46, иллюстр. 112, библиогр. названий 1162.

2—9—3
334-68

Коллектив авторов

ФАЦИИ МЕТАМОРФИЗМА

Ведущий редактор *Л. В. Власова* Художественный редактор *В. В. Евдокимов*
Технический редактор *Т. М. Шмакова* Корректор *Т. М. Кушнер*

Сдано в набор 28/III 1968 г. Подписано к печати 19/VIII 1969 г.
Формат бумаги 70×108¹/₁₆ Печатн. листов 27 Условн. печ. листов 37,8 Уч.-изд. л. 39,0
Т-12803 Тираж 3700 экз. Цена 4 р. 15 к. Заказ № 1017/2657-1 Индекс 1-4-1 Бумага № 1

Издательство «Недра». Москва, К-12, Третьяковский проезд, 1/19
Московская типография № 6 Главполиграфпрома Комитета по печати
при Совете Министров СССР. Москва, Ж-88, 1-й Южно-портовый пр., 17.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Последние десятилетия проблемы метаморфизма в самых различных аспектах привлекают к себе постоянное внимание геологов. Это отражается в публикации целого ряда монографий, освещающих с той или иной степенью полноты эти проблемы. Среди них отметим работы Д. С. Коржинского ($1957_{1,2,3}$), Ф. Тернера и Дж. Ферхугена (Turner, Verhoogen, 1960), Файфа и др. (Fyfe et al., 1958), Н. А. Елисеева (1959, 1963), Н. Г. Судовикова (1964), Н. П. Семененко (1963), А. А. Маракушева (1965), Х. Винклера (Winkler, 1965) *. Вместе с тем далеко не все вопросы исчерпаны, и остается широкое поле для исследований, дискуссий и обобщений. С учетом этого читателю и предлагается настоящая монография.

В данной работе критически проанализирована и обобщена обширная отечественная и зарубежная литература. Однако это отнюдь не сводка, а монография, базирующаяся в первую очередь на опыте самих авторов, излагающих по большинству проблем и свои собственные взгляды. На новой основе разработан ряд теоретических вопросов, в том числе вопрос о роли H_2O и CO_2 при метаморфизме, зависимости реакций субсолидуса от давлений, о роли ориентированных нагрузок и о некоторых других аспектах проблемы термодинамического равновесия при метаморфизме. Другие теоретические вопросы дополнительно рассмотрены при изложении описательного материала. Проведена статистическая обработка по важнейшим породообразующим минералам (гранаты, пироксены, амфиболы, биотиты, хлориты, эпидоты). Методы математической статистики частично привлечены также к рассмотрению составов метаморфических пород. С учетом всего этого разработана новая схема фаций и сделаны некоторые региональные обобщения. Одним из подготовительных этапов явилось составление «Карты метаморфических фаций СССР», масштаба 1 : 7 500 000, изданной в 1966 г. (Добрецов и др., 1966).

Данная монография не охватывает всех проблем метаморфизма. Основная ее задача сформулирована в названии

* Ссылки на литературу, цитированную в предисловии, см. в списках ко второй части.

и связана с определением физико-химических условий метаморфизма, прежде всего температуры и давлений. Поэтому здесь почти совершенно не рассматриваются структурно-текстурные особенности метаморфических пород, и лишь в необходимом для поставленной задачи объеме рассматриваются вопросы состава и первичной природы метаморфических пород, вопросы метасоматоза и оруденения. Вместе с тем материал, касающийся фациального подхода, изложен с наибольшими подробностями, при этом авторы старались всюду четко придерживаться фациального и парагенетического принципов.

Предлагаемая работа состоит из трех частей. Первая из них включает сводку экспериментальных данных, которые могут быть использованы для оценки физико-химических условий метаморфизма — в первую очередь величин температур и давлений, а также соотношения летучих компонентов в поровых флюидах горных пород, значений окислительно-восстановительного потенциала и т. п. Здесь учтены практически все важнейшие работы, опубликованные до середины 1967 г., и часть позднейших экспериментов.

В начале второй части рассмотрены главнейшие факторы метаморфизма, определяющие облик и минеральный состав пород, обсуждено значение и возможный характер влияния каждого из них. Вторая половина этой части посвящена историческому обзору развития принципа фаций, начиная с работ Бекке, Грубеннмана, Эсколя и Гольдшмидта. Здесь же дается изложение основного содержания этого принципа и приведена схема фаций, принятая авторами настоящей монографии. Важнейшей особенностью данной схемы является более четкое выделение фаций не только по температуре, но и по давлению. Этот раздел помещен не в начале работы, как это обычно принято, а в конце второй части, в связи с тем, что все рассмотрение теории фаций и само обоснование новой фациальной схемы базируется на результатах новейших экспериментальных исследований и общих физико-химических закономерностях.

Третья часть работы посвящена вещественному составу метаморфических пород. Здесь приведены необходимые фактические данные и рассмотрена роль перемещения компонентов (метасоматоза). Наконец, в заключение дано общее описание важнейших минералов метаморфических пород. Как уже отмечалось выше, для ряда групп минералов дается новый материал, полученный на базе статистического анализа.

Вся работа является коллективной и на каждом из этапов широко обсуждалась и согласовывалась всеми авторами. В тех случаях, когда не было достигнуто общего мнения, это оговаривается особо.

Авторы, написавшие отдельные главы и параграфы, указаны в оглавлении. Кроме основного авторского коллектива, приведенного на титульном листе, в составлении отдельных параграфов принимали участие также И. Т. Бакуменко, К. Б. Кенежинскас, Е. А. Костюк, Е. Н. Ушакова, авторство которых тоже отмечено в оглавлении.

Списки литературы приведены отдельно для каждой из трех частей. Они могут служить самостоятельным справочным материалом.

Параллельно с данной работой авторами подготавливается к печати ряд монографий, в которых предполагается дать более детальную минералогическую и парагенетическую характеристику каждой из трех выделенных по давлению групп фаций в отдельности, с подробным обоснованием принятых границ фаций и их подразделения на субфации, с описанием характера влияния изменений физико-химических условий на минеральные ассоциации наиболее распространенных типов метаморфических пород. В этих монографиях предполагается также дать сводку петрологических материалов по важнейшим районам развития метаморфических образований различных фаций.

Авторы намереваются дальнейшее изложение провести в следующих монографиях: «Фации контактового метаморфизма — метаморфизма низких давлений», «Фации регионального метаморфизма умеренных давлений», «Фации регионального метаморфизма высоких давлений».

СПИСОК ПРИНЯТЫХ СОКРАЩЕНИЙ НАЗВАНИЙ МИНЕРАЛОВ

Аб — альбит
Акт — актинолит
Альм — альмандин
Амф — амфибол
Анд — андалузит
Антоф — антофиллит
Арф — арфведсонит
Ац-Анц — анальцим
Би — биотит
Во — волластонит
Гед — геденбергит
Гел — геленит
Гем — гематит
Гип — гиперстен
Гл — глаукофан
Гр — гранат
Грос — гроссуляр
Ди — диопсид
Дис — дистен
Дол — доломит
Жд — жадеит
Ил — ильменит
Ка — кальцит
Кв — кварц
Клц-Кц — клиноцоизит
Кор — корунд
Корд — кордиерит
Фо — форстерит
Цо — цоизит
Шп — шпинель
Эгир — эгирин
Эн — энстатит
Эп — эпидот
Кпш — калиевый полевой шпат
Кс — кальсилит
Лц — лейцит
Лавс — лавсонит
Мп-М. пирокс — моноклинный пироксен
Мт — магнетит
Му-Муск — мусковит
Мулл — муллит
Не — нефелин
Олив-Ол — оливин
Орт — ортоклаз
Пир — пироп
Пироф — пирофиллит
$Пл_{45}$ — плагиоклаз № 45
Рп-Р. пирокс — ромбический пироксен
Рог — роговая обманка
Сапф — сапфирин
Ск — скаполит
Сил — силлиманит
Сер — серицит
Та — тальк
Топ — топаз
Тр — тремолит
Хлд — хлоритоид
Фаял — фаялит
Фл — флюид

Часть I. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ, ОСВЕЩАЮЩИЕ УСЛОВИЯ МЕТАМОРФИЗМА

Глава I

ВАЖНЕЙШИЕ ДАННЫЕ ПО ПЛАВЛЕНИЮ СИЛИКАТОВ

§ 1. Главнейшие данные по диаграммам плавления сухих силикатных систем при $P=1$ *атм*

Систематическое исследование плавления силикатных систем при обычном давлении начато уже более 50 лет тому назад. В настоящее время накоплен обширный фактический материал и имеются многочисленные справочники и монографии, в которых он изложен (Заварицкий, Соболев, 1961; Эйтель, 1962; Николаев, Доливо-Добровольский, 1961; Morey, 1964). В то же время каждый год появляются новые работы, не только расширяющие область изученных составов, но и в результате использования современных методов исследований вносящие существенные уточнения в ранее опубликованные диаграммы. Например, в системе Al_2O_3—SiO_2 плавление муллита раньше определялось как инконгруэнтное (Боуэн, Грейг, 1937) и приведено как инконгруэнтное во многих справочниках. Однако, более поздним исследованием была установлена конгруэнтность его плавления (Торопов, Галахов, 1951). Позднее данные Ф. Я. Галахова и Н. А. Торопова были подтверждены Арамаки и Роем (Aramaki, Roy, 1959, 1962). Другой пример существенной поправки относится к системе форстерит — диопсид — кремнезем, где сначала был определен непрерывный ряд магнезиально-кальциевых пироксенов в равновесии с расплавом (Bowen, 1915), а затем выявлен разрыв этого ряда (Boyd, Schairer, 1957, 1964). В дальнейшем данные по плавлению силикатных систем будут уточняться и дополняться. Однако полный анализ как имеющихся материалов, так и задач этих исследований обычно делается при рассмотрении магматических процессов (Заварицкий, Соболев, 1961). В связи с проблемой метаморфизма, происходящего в твердом состоянии, явление плавления интересно только как верхняя температурная граница. Поэтому в данной работе мы можем ограничиться кратким общим обзором и приведением лишь главнейших диаграмм, на которые будем ссылаться при описании конкретных реакций минералообразования.

В табл. 1 даны температуры плавления важнейших породообразующих минералов. Для тех минералов, которые плавятся инконгруэнтно или вообще неустойчивы в равновесии с расплавом при данных условиях, даются интервалы плавления от начала появления жидкой фазы до полного исчезновения твердых фаз при заданном составе. Минералы расположены в таблице от наиболее тугоплавких в порядке понижения температур плавления. Мы видим, что только незначительное число минералов — некоторые окислы и ортосиликат кальция — имеют температуру плавления выше 2000°. Однако большинство минералов попадает в интервал 1500—2000° С, т. е. таких температур, которые,

Таблица 1

Температуры плавления важнейших окислов и силикатов

Название минерала	Формула	Температура плавления, °С		Примечания
		начальная	конечная	
Периклаз	MgO	2800		
Окись кальция	CaO	2570+		
Шпинель	$MgAl_2O_4$	2135 ± 20		
Ортосиликат кальция	Ca_2SiO_4	2130 ± 20		
Корунд	Al_2O_3	2050 ± 20		
Форстерит	Mg_2SiO_4	1890 ± 20		
Муллит	$Al_6Si_2O_{13}$	1850 ± 10		
Рутил	TiO_2	1825 ± 5		
Циркон	$ZrSiO_4$	1779	2300	Инконгруэнтно
Кальсилит	$KAlSiO_4$	1750 ± 1713 ± 5		
Кристобалит	SiO_2			
Лейцит	$KAlSi_2O_6$	1686 ± 5		
Геленит	$Ca_2Al_2SiO_7$	1590		
Магнетит	$Fe^{2+}Fe^{3+}_2O_4$	1590		
Гематит	Fe_2O_3	1580		
Мервинит	$Ca_3MgSi_2O_8$	1575 ± 5	1700	Инконгруэнтно
Протоэнстатит*	$MgSiO_3$	1557 ± 2	1600	»
Анортит	$CaAl_2Si_2O_8$	1553 ± 2		
Силлиманит	Al_2OSiO_4	1550	1800	С разложением
Псевдоволластонит	$CaSiO_3$	1544 ± 2		
Карнегиит	$NaAlSiO_4$	1524 ± 2		
Монтичеллит	$CaMgSiO_4$	1510		Инконгруэнтно
Сапфирин	$Mg_4Al_{10}Si_2O_{23}$	1475		»
Аккерманит	$Ca_2MgSi_2O_7$	1454	1523	»
Кордиерит	$Mg_2Al_4Si_5O_{18}$	1445	1523	Кордиерит более бедный Al_2O_3 плавится, начиная с 1358°
Диопсид	$CaMgSi_2O_6$	1391		
Флюорит	CaF_2	1386 ± 2		
Сфен	$CaTiSiO_5$	1386		
Вюстит	FeO	1370		
Тефроит	Mn_2SiO_4	1323		
Родонит	$MnSiO_3$	12 3—1310		
Пироп	$Mg_3Al_2Si_3O_{12}$	1280	1525	С разложением
Альмандин	$Fe_3Al_2Si_3O_{12}$	1200		»
Спессартин	$Mn_3Al_2Si_3O_{12}$	1200 ± 5		Инконгруэнтно
Гроссуляр	$Ca_3Al_2Si_3O_{12}$	1200	1350	С разложением
Железистый монтичеллит	$CaFeSiO_4$	1208		Инконгруэнтно
Фаялит	Fe_2SiO_4	1205		
Санидин	$KAlSi_3O_8$	1150 ± 20	1500	»
Альбит	$NaAlSi_3O_8$	1118 ± 3		
Геденбергит	$CaFeSi_2O_6$	1100	1200	С разложением
Эгирин	$NaFeSi_2O_6$	990	1300	Инконгруэнтно

* См. примеч. к табл. 2.

по-видимому, никогда не достигаются при реакциях минералообразования. Минералы с температурой плавления от 1500 до 1200° могут плавиться при некоторых специфических процессах, например при каменноугольных пожарах. Наконец, незначительное число минералов обладает температурой плавления 1200° и ниже и может плавиться за счет тепла некоторых лав, особенно когда эти минералы попадают в лавы в виде ксенолитов.

Как известно, температуры плавления смесей двух и более минералов обычно значительно ниже температур плавления каждого из этих минералов в отдельности. В табл. 2 даны температуры плавления составов, отвечающих важнейшим эвтектическим точкам, а также не-

Таблица 2

Температура важнейших эвтектических и перитектических точек двух-, трех- и четырехкомпонентных систем

Состав	Температура плавления, °С	Примечания
Муллит — кремнезем	1585	
Шпинель — кордиерит — муллит	1575 ± 50	
Форстерит — протоэнстатит*	1557 ± 2	Перитектическая точка
Протоэнстатит — кремнезем	1543 ± 2	
Гематит — магнетит — кремнезем	1455	
Кордиерит — муллит — кремнезем	1443 ± 5	
Псевдоволластонит — кремнезем	1436 ± 2	
Лейцит — анортит	1413 ± 2	
Форстерит — диопсид	1387	
Кремнезем — анортит	1368 ± 2	
Кремнезем — диопсид	1362	
Диопсид — псевдоволластонит	1357	
Оливин — пироксен — кремнезем	1305	
Диопсид — лейцит	1300	
Анортит — диопсид	1270	
Железистый кордиерит — муллит—кремнезем	1200	
Фаялит — кремнезем	1178 ± 5	
Магнетит — фаялит — кремнезем	1140	
Железистый кордиерит — фаялит—кремнезем	1100	
Альбит — диопсид	1085	
Санидин — альбит	1076	Точка минимума
Альбит — нефелин	1068 ± 5	
Альбит — кремнезем	1062 ± 3	
Фаялит — альбит	1050	
Санидин — анортит	1040	
Санидин — кремнезем	990 ± 5	
Нефелин — альбит — санидин	1038	Точка минимума
Санидин — альбит — кремнезем	970	» »
Фаялит — альбит — кремнезем	980	
Нефелин — эгирин — альбит	830	
Кремнезем — эгирин	855	

* На рис. 1, в табл. 1, 2 и далее клиноэнстатит всюду заменен на протоэнстатит, согласно новым данным (Foster, 1951; Boyd, Schairer, 1964).

которым перитектическим точкам и точкам минимума главнейших двух- и более компонентных систем. Здесь мы имеем три градации: интервал 1600—1200, 1200—1000 и ниже 1000° С. Составы, отвечающие второй и особенно третьей ступеням, должны плавиться на контакте с основными породами.

Температура несколько ниже 1000° С может считаться температурой плавления пород гранитного состава при отсутствии воды, причем интервал плавления для главной массы породы весьма невелик.

Температура плавления пород базальтового состава при тех же условиях отвечает интервалу от 1050 до 1300° С. Ультраосновные породы должны плавиться в интервале 1300—1800°.

На рис. 1 приведены важнейшие диаграммы двухкомпонентных систем. Диаграммы, отвечающие плавлению твердых растворов (плагиоклазов, оливинов), позволяют определить интервал температур плавления для каждого состава. На рис. 2 сгруппированы диаграммы для трехкомпонентных систем, представляющие наибольший интерес в связи с проблемой метаморфизма *.

* Диаграммы взяты в основном из последней сводки Мори (Morey, 1964), частично из других упоминавшихся изданий.

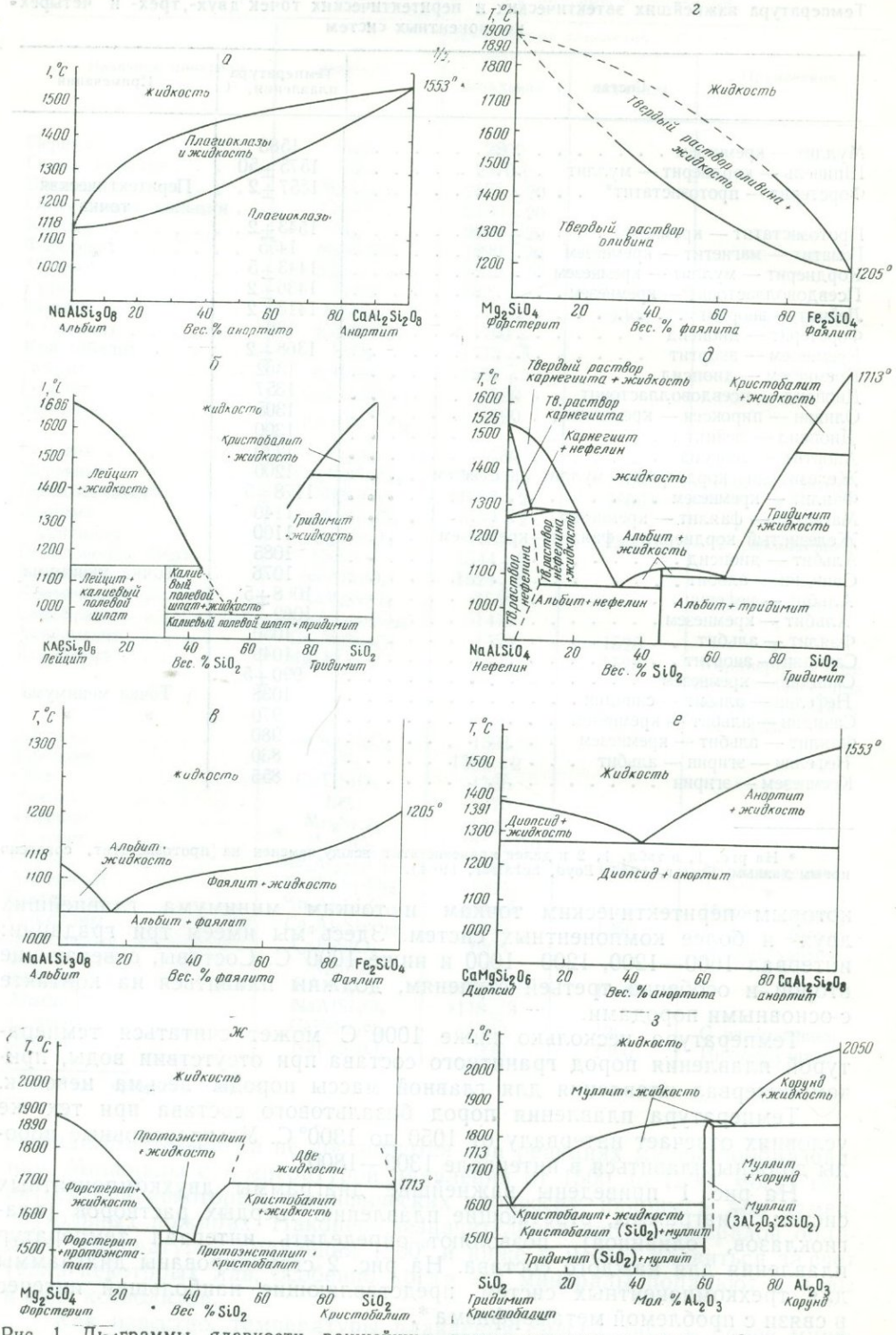
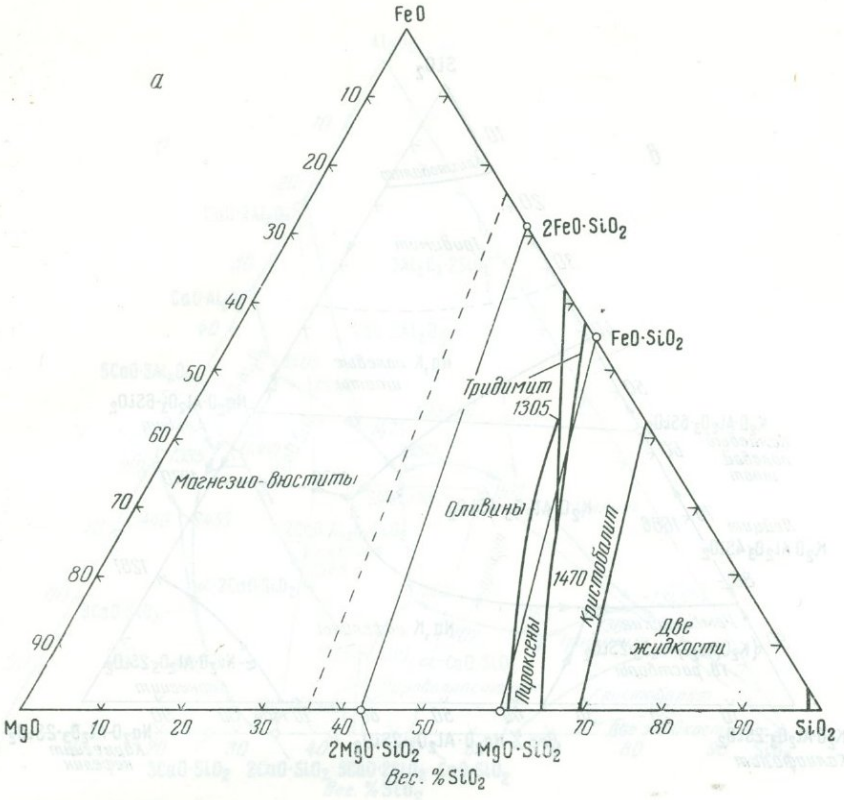
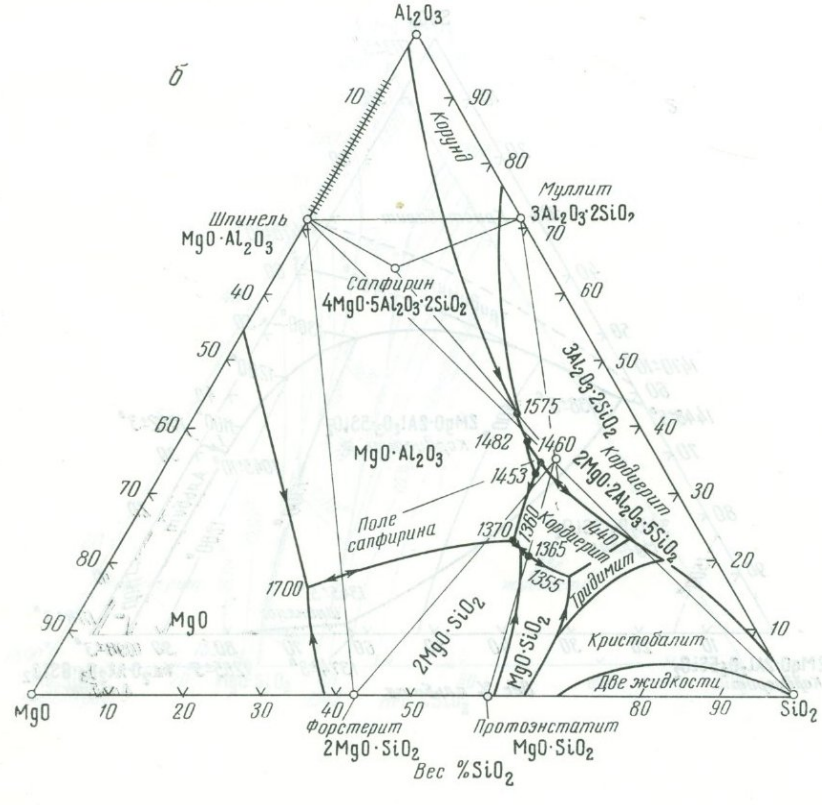
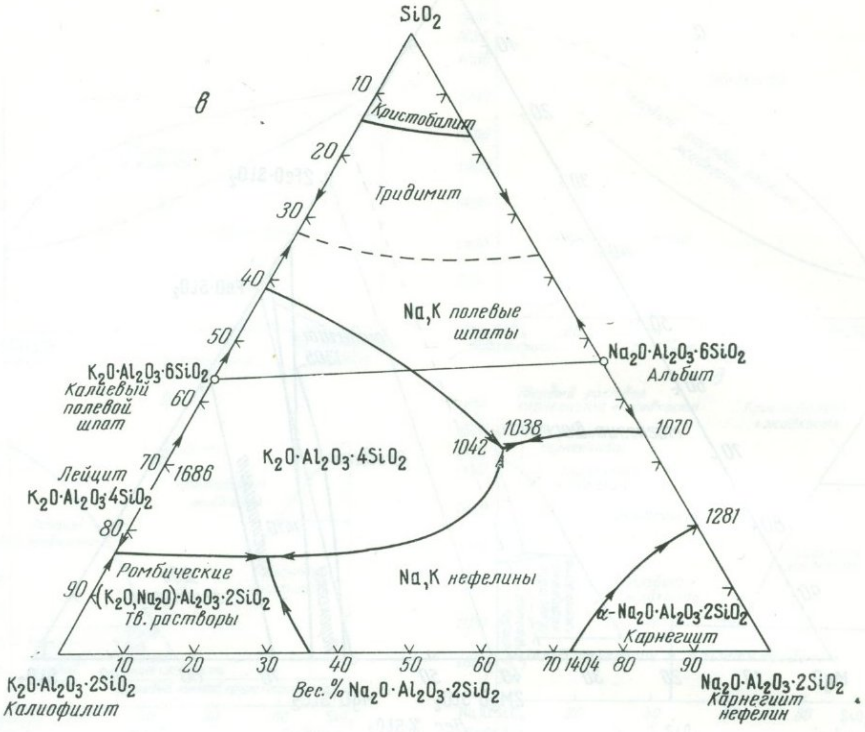
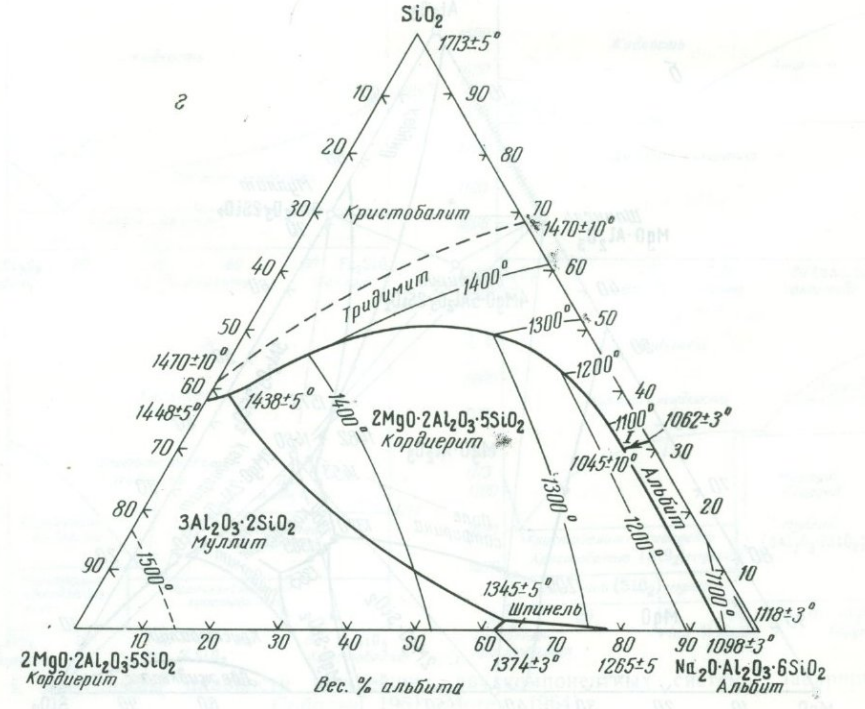


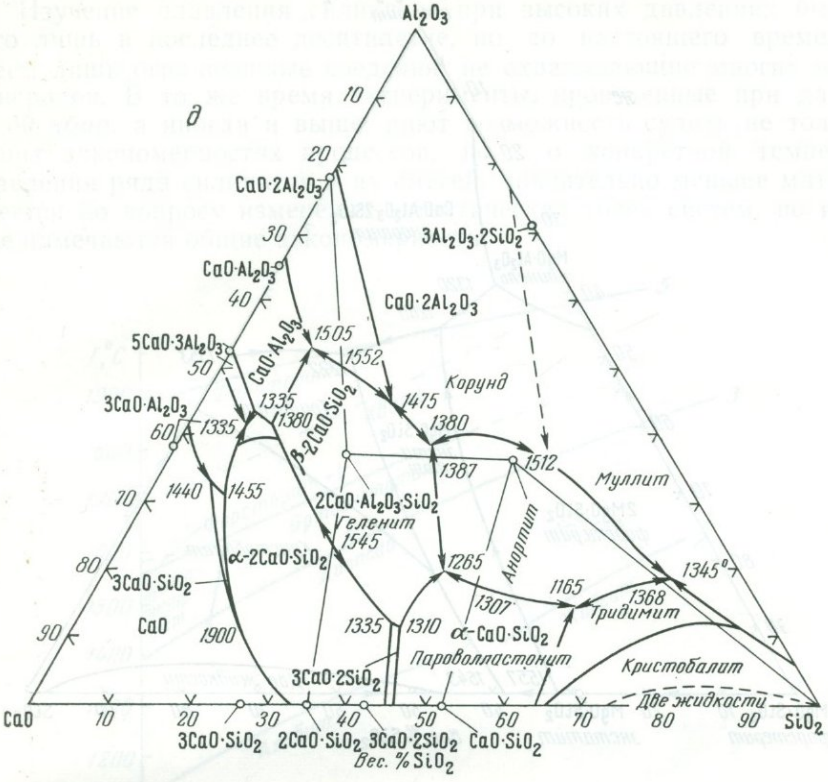
Рис. 1. Диаграммы плавкости важнейших двухкомпонентных систем (Заварицкий, Соболев, 1961; Morey, 1964)

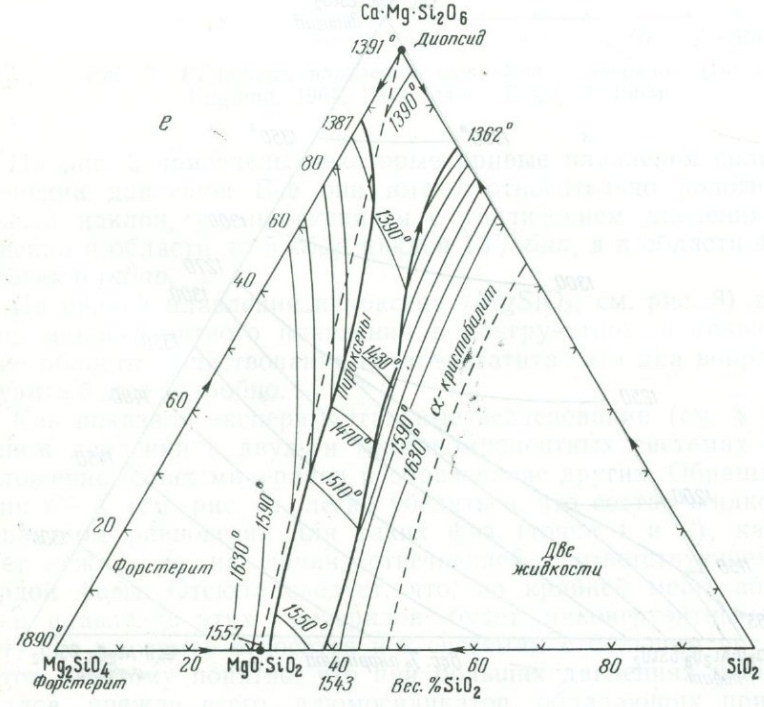

а
FeO
2FeO·SiO2
FeO·SiO2
Тридимит
1305
Магнезио-вюститы
Оливины
Пироксены
1470
Кристобалит
Две жидкости
MgO
2MgO·SiO2
MgO·SiO2
SiO2
Вес. %SiO2

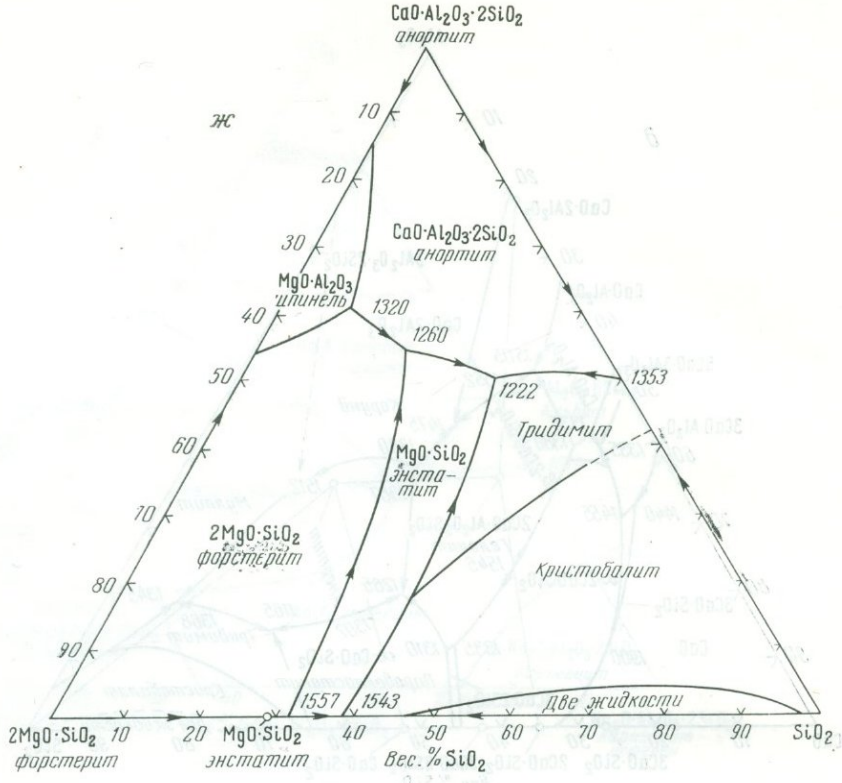

б
Al2O3
Корунд
Муллит
3Al2O3·2SiO2
Шпинель
MgO·Al2O3
Сапфирин
4MgO·5Al2O3·2SiO2
3Al2O3·2SiO2
1575
1482
1460
MgO·Al2O3
1453
2MgO·2Al2O3·5SiO2
Кордиерит
Поле сапфирина
1370
1360
Кордиерит
1440
1365
Тридимит
1355
1700
MgO
2MgO·SiO2
MgO·SiO2
Кристобалит
Две жидкости
MgO
SiO2
Форстерит
2MgO·SiO2
Протоэнстатит
MgO·SiO2
Вес %SiO2


в
SiO2
Кристобалит
Тридимит
Na,K полевые шпаты
K2O·Al2O3·6SiO2
Калиевый полевой шпат
Na2O·Al2O3·6SiO2
Альбит
1038
1042
1070
Лейцит
K2O·Al2O3·4SiO2
1686
K2O·Al2O3·4SiO2
1281
Ромбические
(K2O,Na2O)·Al2O3·2SiO2
Тв. растворы
Na,K нефелины
α-Na2O·Al2O3·2SiO2
Карнегиит
1404
K2O·Al2O3·2SiO2
Калиофилит
Вес. % Na2O·Al2O3·2SiO2
Na2O·Al2O3·2SiO2
Карнегиит
нефелин


г
SiO2
1713±5°
Кристобалит
1470±10°
Тридимит
1400°
1300°
1200°
1438±5°
1448±5°
2MgO·2Al2O3·5SiO2
Кордиерит
1062±3°
1045±10°
Альбит
3Al2O3·2SiO2
Муллит
1500°
1345±5°
Шпинель
1118±3°
1098±3°
1374±3°
1265±5
2MgO·2Al2O3·5SiO2
Кордиерит
Вес. % альбита
Na2O·Al2O3·6SiO2
Альбит


д
Al2O3
10
20
CaO·2Al2O3
30
3Al2O3·2SiO2
CaO·Al2O3
40
CaO·2Al2O3
5CaO·3Al2O3
1505
CaO·Al2O3
50
1552
Корунд
3CaO·Al2O3
1335
1475
60
1335
1380
β-2CaO·SiO2
1380
1387
1512
Муллит
70
1440
1455
2CaO·Al2O3SiO2
Геленит
1545
Анортит
80
α-2CaO·SiO2
1265
1345°
3CaO·SiO2
1165
1307
1368
Тридимит
90
CaO
1900
1335
1310
α-CaO·SiO2
Пароволластонит
3CaO·2SiO2
Кристобалит
Две жидкости
CaO
10
20
30
40
50
60
70
80
90
SiO2
3CaO·SiO2
2CaO·SiO2
3CaO·2SiO2
CaO·SiO2
Вес. % SiO2


е
Ca·Mg·Si2O6
1391°
Диопсид
1387
1390°
1362°
80
60
1290°
40
Пироксены
1430°
α-кристобалит
60
1470°
1590°
1630°
1510°
20
1590°
1630°
Форстерит
Две
жидкости
1890°
1557
1550°
Mg2SiO4
Форстерит
20
MgO·SiO2
40
1543
60
80
SiO2
Вес. % SiO2



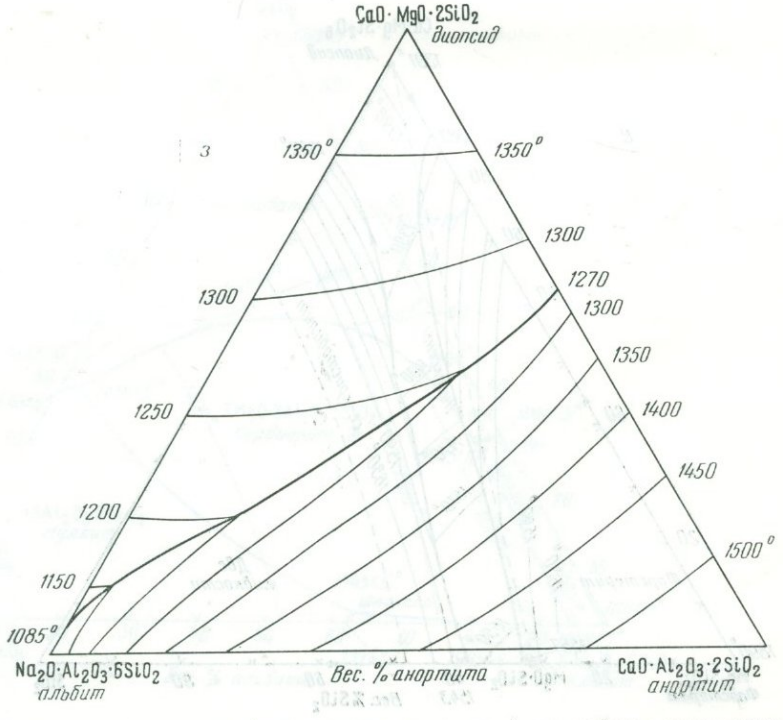


Рис. 2. Диаграммы плавкости (поверхности ликвидуса) важнейших трехкомпонентных систем (Заварицкий, Соболев, 1961; Morey, 1964)

§ 2. Плавление силикатов при высоких давлениях

Изучение плавления силикатов при высоких давлениях было начато лишь в последнее десятилетие, но до настоящего времени мы имеем лишь ограниченные сведения, не охватывающие многих важных минералов. В то же время эксперименты, проведенные при давлении до 30 *кбар*, а иногда и выше, дают возможность судить не только об общих закономерностях процессов, но и о конкретной температуре плавления ряда силикатов и их смесей. Значительно меньше материала имеется по вопросу изменения эвтектических точек систем, но и здесь уже намечаются общие закономерности.

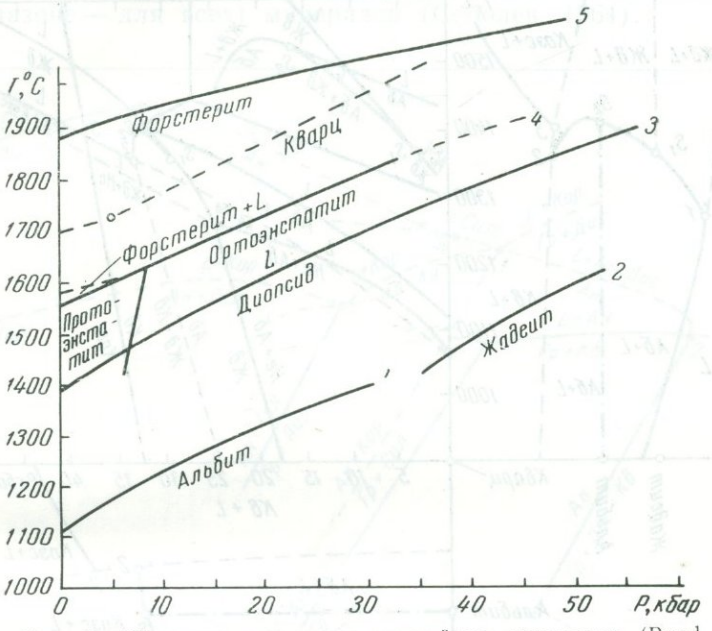


Рис. 3. *PT*-кривые плавления важнейших минералов (Boyd, England, 1961, 1963; Davis, England, 1963)

На рис. 3 приведены некоторые кривые плавления силикатов при изменении давления. Все они имеют относительно пологий положительный наклон, уменьшающийся с увеличением давления. Так, для диопсида в области до 5 *кбар* наклон 13°/*кбар*, а в области 40—50 *кбар* он равен 6°/*кбар*.

На кривой плавления пироксена ($MgSiO_3$; см. рис. 3) показан переход инконгруэнтного плавления в конгруэнтное, а также выклинивание области существования протоэнстатита. Эти два вопроса следует обсудить более подробно.

Как показали экспериментальные исследования (см. § 4), с повышением давления в двух- и многокомпонентных системах происходит разложение одних минералов и образование других. Обращаясь к проекции *P—X* (см. рис. 4), легко убедиться, что состав жидкости в нонвариантном равновесии для таких фаз (точки *1* и *2*), как правило, будет лежать не на линии, отвечающей соответствующему составу твердой фазы. Отсюда следует, что, по крайней мере, вблизи такой точки плавление этих минералов будет инконгруэнтным (Соболев, 1964). То же самое относится и к системам с бо́льшим числом компонентов. Поэтому понятно, что при больших давлениях целый ряд минералов, прежде всего алюмосиликатов, обладающих при $P=1$ *атм* конгруэнтным плавлением, с повышением давления начинает плавиться

инконгруэнтно (альбит при P = около 33 *кбар*, см. рис. 4, а анортит уже при P = 10 *кбар*, см. рис. 5). Вблизи этих давлений кривые плавления альбита и особенно анортита резко изгибаются и в области, отвечающей перитектическому плавлению, имеют отрицательный наклон, так что при больших давлениях температуры плавления альбит и анортита сближаются.

Диаграмма для системы $NaAlSiO_4$—SiO_2 (рис. 4) была частично опубликована ранее (Соболев, 1964) с учетом экспериментальных данных Белла (Bell, 1964). Позже PT-проекция в том виде, в каком она дана на рис. 4, построена Беллом и Розебумом (Bell, Roseboom,

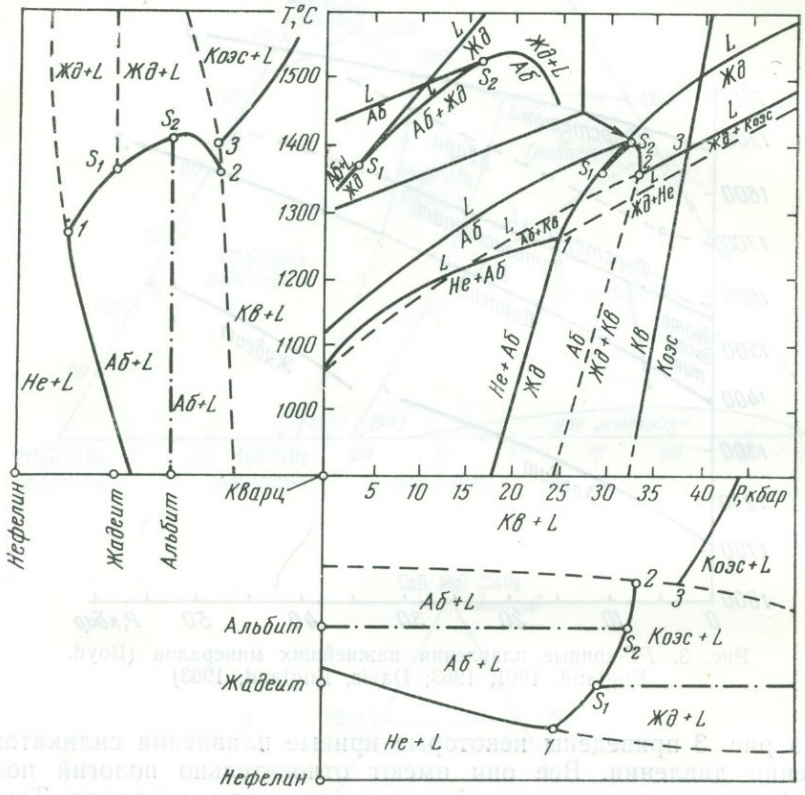


Рис. 4. Диаграмма состояния системы $NaAlSiO_4$ — SiO_2 в координатах P—T—X PT-проекция по Беллу и Розебуму (Bell, Rosseboom, 1964); P — X и T — X-проекции поверхности ликвидуса построены авторами. Полиморфные превращения при низких давлениях не показаны.

1965) с использованием новых экспериментальных данных. Наш вариант отличался от экспериментальной диаграммы только изгибом и отрицательным наклоном кривой инконгруэнтного плавления альбита на отрезке между точками S_2—2 (см. рис. 4). Проекции T—X и P—X построены заново и характеризуют поверхности ликвидуса и составы эвтектических и перитектических жидкостей.

Диаграмма плавления анортита в PT-координатах (рис. 5) построена нами как возможный вариант при имеющихся предварительных экспериментальных данных плавления анортита при 10, 20, 25 *кбар* и разложения его при высоких давлениях *.

На кривой плавления анортита имеются две сингулярные точки S_1 и S_2 и две нонвариантные точки — *1* и *2*. Для точки S_1 P около 10 *кбар*, для точки 2 — P немного выше 30 *кбар*. Положение точек

* Дополнительные данные о плавлении при 1 *атм* (см. §1) и данные о твердофазных реакциях и полиморфных превращениях взяты согласно §§ 5, 6.

S_2 и *1* точно не фиксировано, но, судя по тому, что анортит при давлении 20 *кбар* плавится с образованием только корунда, они должны быть расположены между 20 и 30 *кбар*.

Точно так же вновь появляющиеся фазы, такие, как жадеит, пироп и другие гранаты, должны (не для всех еще это доказано) иметь сначала инконгруэнтное плавление, которое затем, вероятно, сменяется конгруэнтным по причинам, которые разобраны выше. Таким образом, качественное изменение характера плавления минералов с изменением давления, т. е. переход от конгруэнтного плавления к инконгруэнтному и обратно, является не частным признаком отдельных систем, но характерно для многих (а при рассмотрении в соответствующем диапазоне — для всех) минералов (Соболев, 1964).

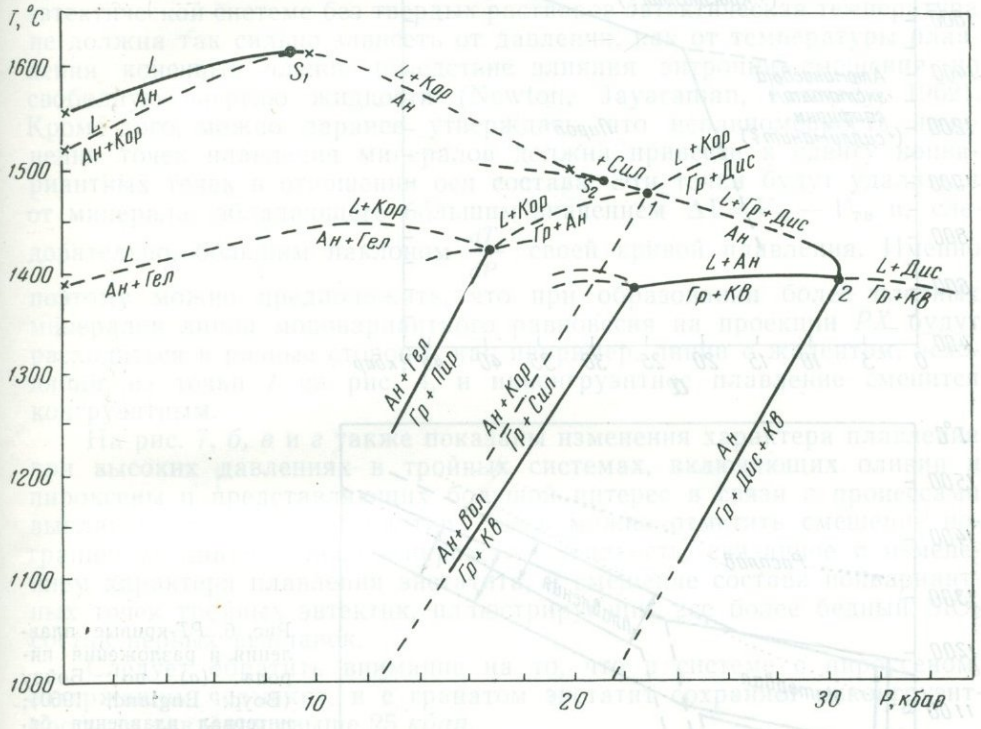


Рис. 5. Диаграмма плавления анортита и сопряженных фаз (предполагаемый вариант)
Экспериментальные точки, отмеченные крестиками, при 1 *атм* см. на рис. 1, 2, при высоких давлениях — по Бойду и др. (Boyd, England, 1964), Кларку и др. (Clark et al., 1962). (Новейшие экспериментальные данные по плавлению анортита опубликованы Hariya, Kennedy. — Am. Journ. Sci, v. 266, no 3, p. 193, 1968)

Второй вопрос касается изменения наклона кривой плавления при полиморфном превращении или появлении нового минерала. Для $MgSiO_3$ (см. рис. 3) никакого излома не показано. По-видимому, это связано с тем, что плотности энстатита и протоэнстатита различаются мало. Однако обычно полиморфные превращения, происходящие при изменении давления, сопровождаются значительным изменением плотности, особенно, если при этом изменяется координационное число. В таком случае разность удельного объема $\Delta V_{\text{реак}} = V_{\text{тв}} - V_{\text{ж}}$ между твердой и жидкой фазами становится больше. (Как известно, наклон кривой плавления определяется соотношением $\frac{dT}{dP} = \frac{\Delta V}{\Delta S}$, где ΔV — изменение объема при плавлении, ΔS — изменение энтропии, P — давление, T — абсолютная температура.) Кривая плавления становится

более крутой. Это хорошо видно из кривой плавления пиропа (рис. 6, *а*), а для более сложной системы — из кривых плавления базальт — эклогит (рис. 6, *б*).

По той же причине перегиб кривой плавления должен наблюдаться после перехода конгруэнтного плавления в инконгруэнтное. В этом случае должна учитываться разность удельного объема между разлагающейся твердой фазой, с одной стороны, и суммой удельных объемов жидкой и образующейся твердой фазы. В этом случае отношение $\frac{dT}{dP}$ будет меньше и может изменить знак, что приведет к изменению знака

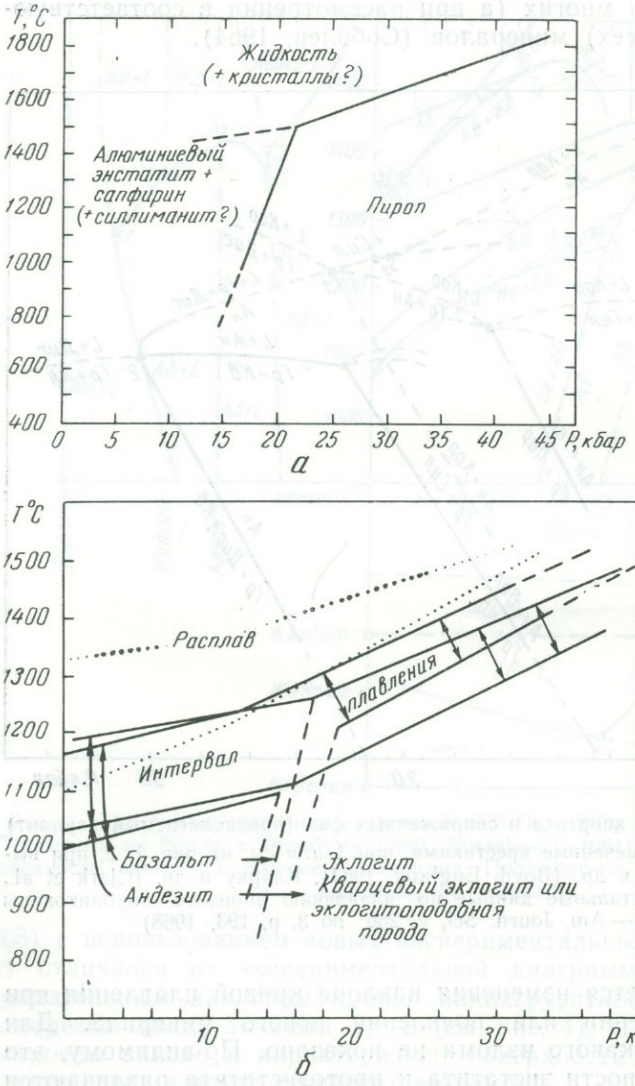


Рис. 6. *PT*-кривые плавления и разложения пиропа (*а*) по Бойду (Boyd, England, 1960); интервал плавления базальтов, андезитов и эклогитов (*б*); для базальта по Иодеру и Тилли (Yoder, Tilley, 1962); для андезита и оливинового толеита (точечный пунктир) по Грину и Рингвуду (Green, Ringwood, 1966)

наклона кривой, как это мы имеем для случая альбита и анортита (см. рис. 4, 5).

При изучении ряда несиликатных систем отмечается появление максимума на кривых ликвидуса в тех случаях, когда невозможно инконгруэнтное плавление (например, для серы). Высказывается даже предположение (Стишов, Тихомирова, 1965; Стишов, $1962_{1,2}$), что эта особенность является общей закономерностью всех систем и определяется изменением характера связи при возрастании давления с переходом в металлоподобное состояние; делается попытка построить

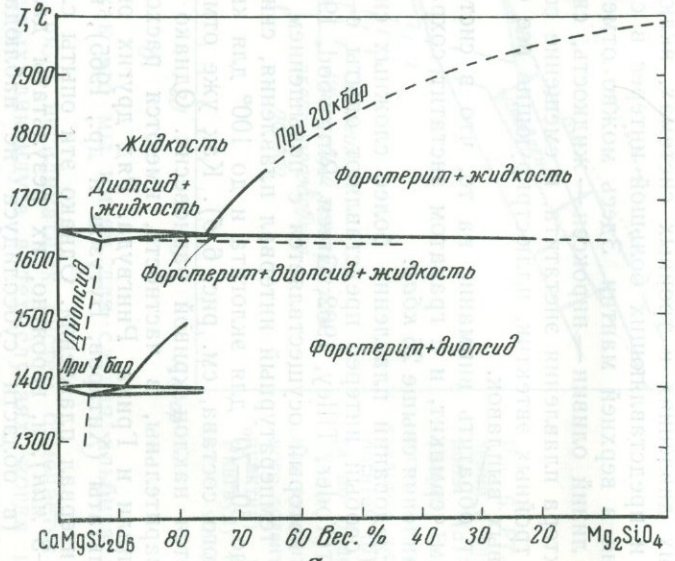
общую теорию, следствием которой является новый вариант перехода к земному ядру. В силикатах во всех изученных случаях подобная точка максимума (без явления инконгруэнтности, которое не имеет отношения к «металлическому» переходу), пока не достигнута, хотя в пользу ее существования свидетельствует выполаживание кривых плавления в области высоких давлений. Дальнейшие исследования должны внести ясность в этот вопрос.

С повышением температур плавления отдельных минералов (см. рис. 7, *а* и 8, *б*) мы соответственно будем иметь на изобарических разрезах поднятие кривых плавкостей эвтектических и перитектических составов. Первые экспериментальные данные показали, что повышение температуры плавления эвтектик и перитектик с увеличением давления происходит несколько медленнее, чем самих минералов. В простой эвтектической системе без твердых растворов эвтектическая температура не должна так сильно зависеть от давления, как от температуры плавления конечных членов, вследствие влияния энтропии смешения на свободную энергию жидкости (Newton, Jayaraman, Kennedy, 1962). Кроме того, можно заранее утверждать, что неравномерность изменения точек плавления минералов должна привести к сдвигу нонвариантных точек в отношении оси состава. Эти точки будут удаляться от минерала, обладающего бо́льшим значением $\Delta V = V_{ж} - V_{тв}$ и, следовательно, бо́льшим наклоном $\frac{dT}{dP}$ своей кривой плавления. Именно поэтому можно предположить, что при образовании более плотных минералов линии моновариантного равновесия на проекции *PX* будут расходиться в разные стороны, как например, линии с жадеитом, исходящие из точки *I* на рис. 4, и инконгруэнтное плавление сменится конгруэнтным.

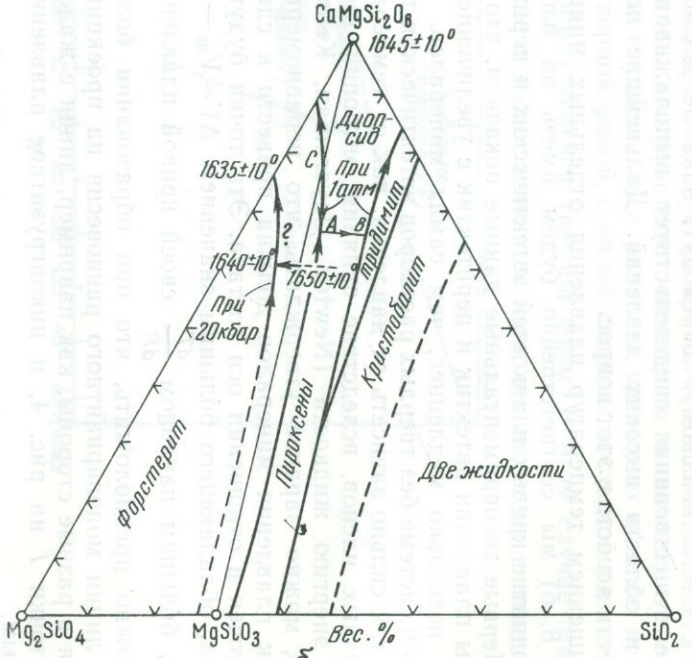
На рис. 7, *б, в* и *г* также показаны изменения характера плавления при высоких давлениях в тройных системах, включающих оливин и пироксены и представляющих большой интерес в связи с процессами выплавления в верхней мантии. Здесь можно отметить смещение пограничных линий оливин — пироксен — жидкость, связанное с изменением характера плавления энстатита, и смещение состава нонвариантных точек тройных эвтектик, иллюстрирующие все более бедный SiO_2 состав первых выплавок.

Следует обратить внимание на то, что в системе с пироксеном, содержащим чермакит, и с гранатом энстатит сохраняет инконгруэнтность до давления свыше 25 *кбар*.

Из исследований плавления более сложных систем при высоких давлениях особый интерес представляют опыты с составом базальта и андезита (Yoder, Tilley, 1962; Green, Ringwood, 1966_1). При переходе в эклогит, который осуществляется с повышением давления, заметно изменяется температурный интервал плавления, снижаясь от 200° для базальта, до 50—70° для эклогита и до 100° для кварцевого эклогита (андезитового состава, см. рис. 6, *б*). Как уже отмечалось, несколько увеличивается наклон кривой равновесия. Однако приведенные данные предварительны, в частности, имеются расхождения в данных Иодера, Тилли и Грина, Рингвуда. Ряд других опытов дает совсем иные результаты (Хитаров, Бутузов и др., 1965), в частности, очень широкий интервал плавления. Однако эти опыты слишком кратковременны (2—3 *мин*), и, вероятно, их результаты далеки от состояния равновесия (в области субсолидуса не наблюдалось превращения базальта в эклогит). Плавление биминерального магнезиального эклогита из кимберлитов при 30 *кбар* (O'Hara, 1963_2) в сухих условиях дает интервал 1515—1565 °С, т. е. 50°, но при более высоких температурах, чем показано на рис. 6.


T, °C
1900
1800
1700
1600
1500
1400
1300
Жидкость
При 20 кбар
Диопсид + жидкость
Форстерит + жидкость
Форстерит + диопсид + жидкость
Диопсид
При 1 бар
Форстерит + диопсид
CaMgSi2O6
80
70
60 Вес. %
40
30
20
Mg2SiO4

а


CaMgSi2O6
1645±10°
Диопсид
1635±10°
C
При 1атм
Тридимит
A
B
?
1640±10°
1650±10°
При 20кбар
Кристобалит
Форстерит
Пироксены
Две жидкости
Mg2SiO4
MgSiO3
Вес. %
SiO2

б

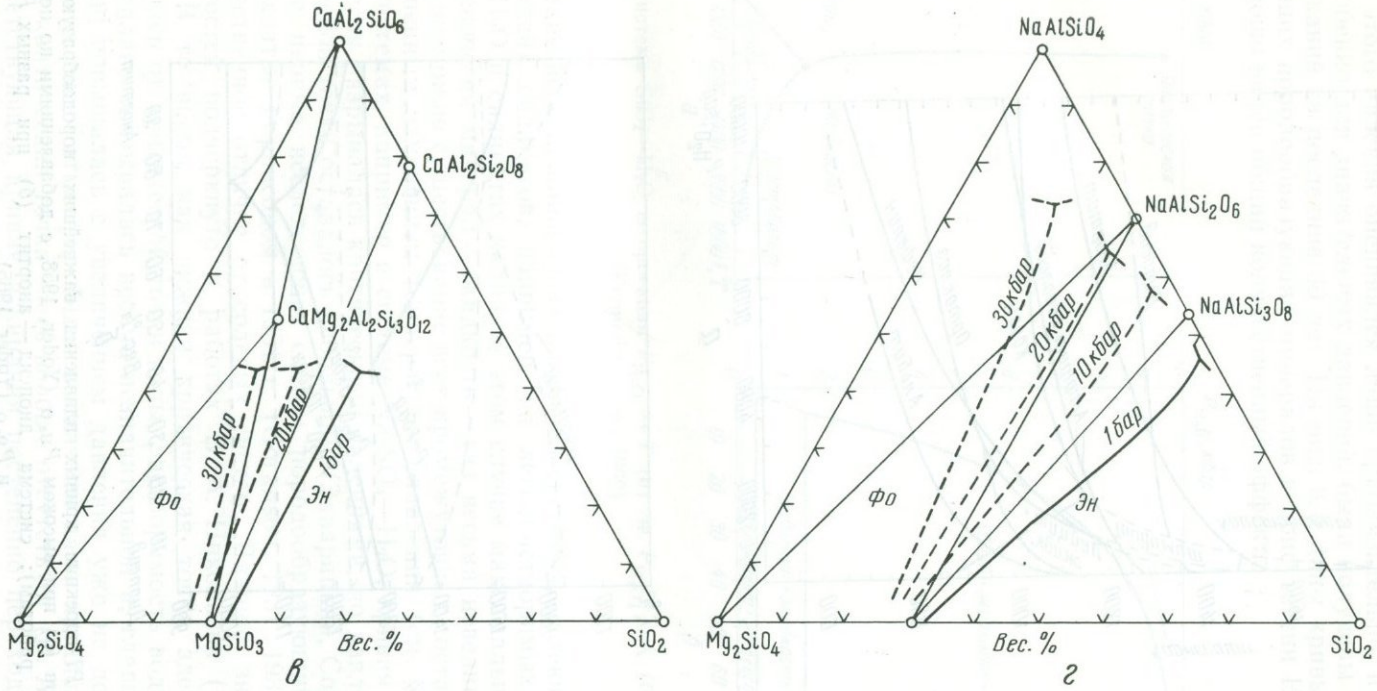


Рис. 7. Системы диопсид — форстерит (*а*), диопсид — форстерит — SiO_2 (*б*), форстерит — $CaAl_2SiO_6$ — SiO_2 (*в*) и форстерит — нефелин — SiO_2 (*г*) при разных давлениях; на рис. *в* и *г* — показано смещение линии форстерит — энстатит — L и нонвариантной точки (Kushiro, 1964, 1965)

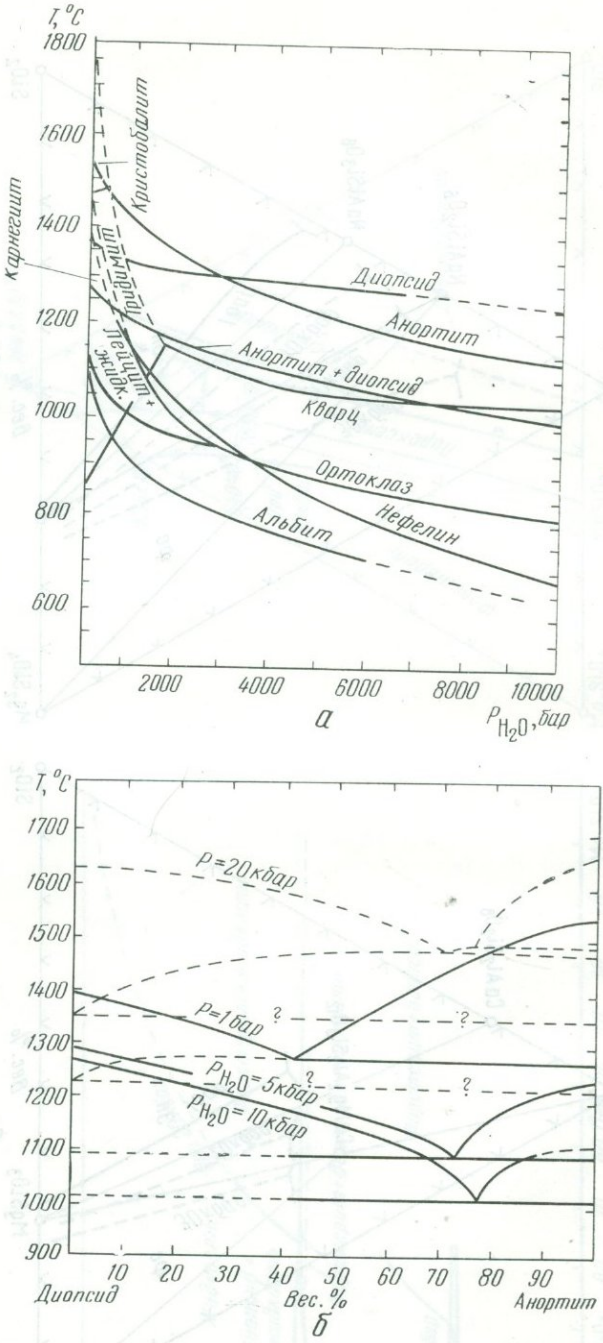


Рис. 8. *PT*-проекции кривых плавления важнейших породообразующих силикатов (*а*) при высоком P_{H_2O} (Yoder, 1958, с добавлениями по последующим работам); система диопсид — анортит (*б*) при разных $P_{общ}$ и P_{H_2O} (Yoder, 1965).

Для безводных разрезов при $P=1$ *бар* и 20 *кбар* диаграмма при высоких температурах (выше пунктирных линий со знаком?) представляет собой разрез более сложной трехкомпонентной системы, т. к. кристаллизуются твердые растворы с чермакитовым компонентом и свободным SiO_2

§ 3. Влияние воды и других летучих на плавление силикатов

Уже давно установлено, что вода, растворяясь в силикатах, значительно понижает температуру их плавления. Однако количественный эффект этого явления оценивался лишь приблизительно, и точные данные, особенно для значительных давлений, были получены в результате исследований за последние 30 лет. На рис. 8, *а* даны кривые плавления важнейших породообразующих минералов в присутствии H_2O, на которых хорошо виден общий количественный эффект.

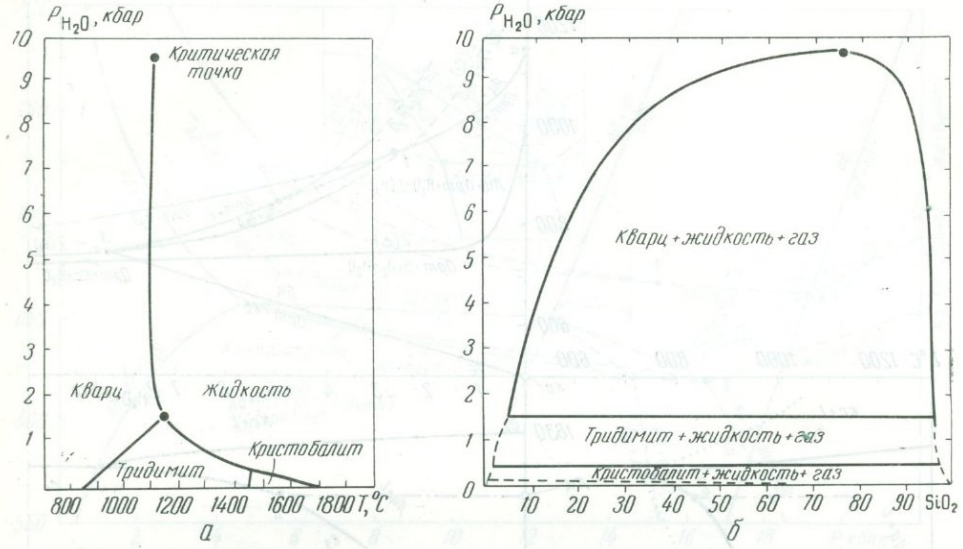


Рис. 9. Система SiO_2—H_2O в проекции P_{H_2O} — T (*а*) и P_{H_2O} — X (*б*), по Кеннеди (Kennedy и др., 1962)

Ранние исследования проводились на системах, далеких от породообразующих силикатов, например на легкорастворимых солях типа $NaCl$—H_2O и силикатах калия. В этом случае максимальные давления для равновесия минерал — жидкость — газ весьма невелики и в дальнейшем возможно существование всех промежуточных составов раствора с постепенным изменением температуры плавления (см. § 6). В некоторых системах, например в системе Na_2SO_4—H_2O, кривая трехфазного равновесия разрывалась критическими явлениями, но давление верхней критической точки оставалось небольшим (Заварицкий, Соболев, 1961).

Уже первые исследования систем породообразующий силикат — вода, начатые Горансоном в 1931 г. (Goranson, 1931, 1938), показали их качественное отличие от солевых систем. Важное значение этих особенностей подчеркнуто в работах В. А. Николаева ($1945_{1,2}$, 1946, 1953). В то время как нижняя критическая точка здесь почти не отличалась от критической точки воды, растворимость воды в силикатном расплаве оказывалась весьма незначительной и, главное, слишком медленно повышалась с увеличением давления уже не до сотен, а до нескольких тысяч атмосфер. Были высказаны даже предположения, что верхняя критическая точка здесь вообще отсутствует (В. А. Николаев), и соответствующая кривая вскипания постепенно переходит в кривую распада на две жидких фазы (Смит).

Исследования при больших давлениях как будто не подтвердили предположения В. А. Николаева, во всяком случае для некоторых систем. При давлениях порядка 9—11 *кбар* были найдены верхние критические точки для систем SiO_2—H_2O (рис. 9), альбит — H_2O и нефе-

лин — H_2O. Однако, к этим данным нужно относиться с осторожностью, т. к. они нуждаются в проверке.

В присутствии H_2O также происходит сдвиг состава эвтектических и перитектических жидкостей, вследствие, главным образом, неодинакового понижения температур плавления чистых минералов. Эвтектика диопсид — анортит, например, с возрастанием P_{H_2O} до 10 *кбар* значительно смещается в сторону анортита (см. рис. 8, *б*), температура плавления которого понижается быстрее, чем диопсида. Простейший подсчет

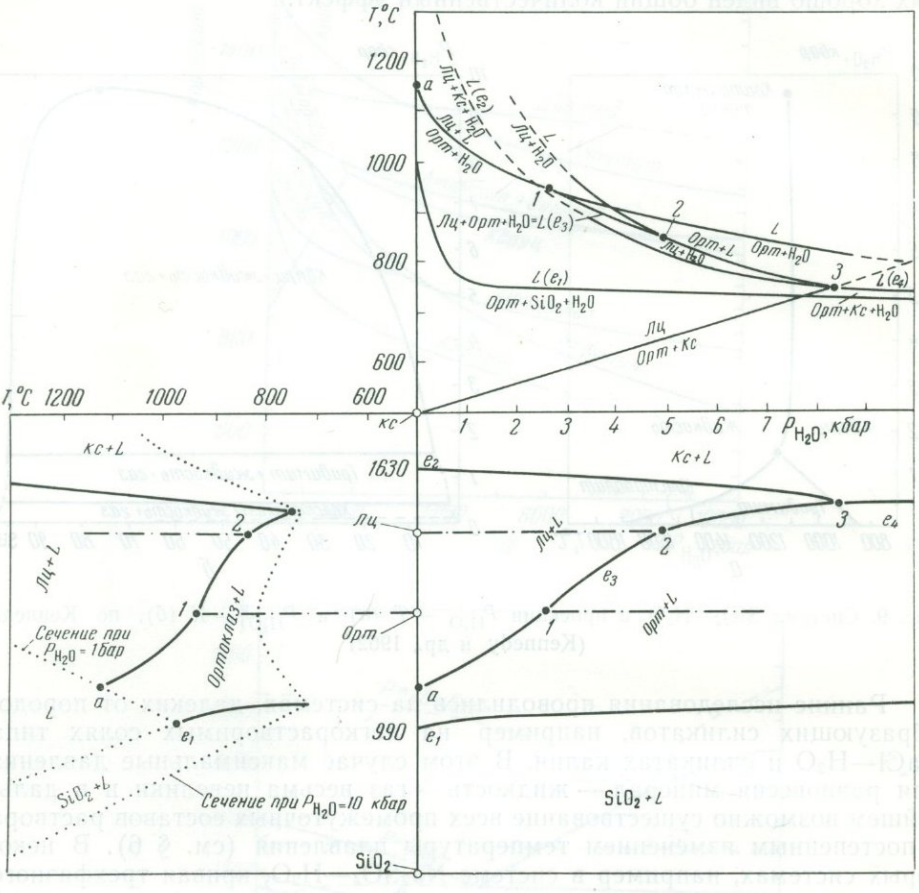


Рис. 10. Диаграмма плавкости системы $KAlSiO_4$—SiO_2—H_2O в координатах P—T—$X_{тв}$. PT-проекция по данным Scarice и др. (1966), TP — $X_{тв}$ и проекции ликвидуса, насыщенного H_2O, построены авторами. Полиморфные превращения не показаны

показывает, что изменение состава эвтектики (в мол.%) линейно связано с разностью температур плавления анортита и диопсида при разных P_{H_2O}. Предельное содержание H_2O в расплаве в этой системе при $P_{H_2O} = 10$ *кбар* около 9,5 вес. %, или 60 мол. %. В общем случае состав эвтектитов в тройных и более сложных системах будет смещаться в сторону минерала, температура плавления которого при увеличении P_{H_2O} уменьшается быстрее. По крутизне наклона линий плавления на диаграмме T—P_{H_2O} (см. рис. 8,*а*) можно выделить: 1) диопсид, кварц — самые пологие линии; 2) ортоклаз, эвтектика анортит+диопсид; 3) анортит, альбит; 4) нефелин — самая крутая линия.

Вышеуказанные закономерности конгруэнтного — инконгруэнтного плавления минералов в зависимости от давления справедливы также для силикатных систем с водой, но имеют место и при других темпера-

турах и, вероятно, при других составах. Это хорошо подтверждается на примере системы $KAlSiO_4$—SiO_2—H_2O, явления ликвидуса в которой при высоких P_{H_2O} изучены Таттлом с сотрудниками (Scarfee, Luth, Tuttle, 1965). Их данные с учетом работ Горансона и др. показаны на PT-проекции на рис. 10, а проекции $T-X$ и $P-X$ достроены нами. Пересечение PT-линии разложения лейцита на ортоклаз+гексагональный кальсилит (см. § 5) с линией ликвидуса дает нонвариантную точку *3* (лейцит+ортоклаз+кальсилит+расплав+пар) при $P_{H_2O}=8{,}4\pm0{,}2$ *кбар* и $750\pm10°$ С. Имеются также две сингулярные точки:

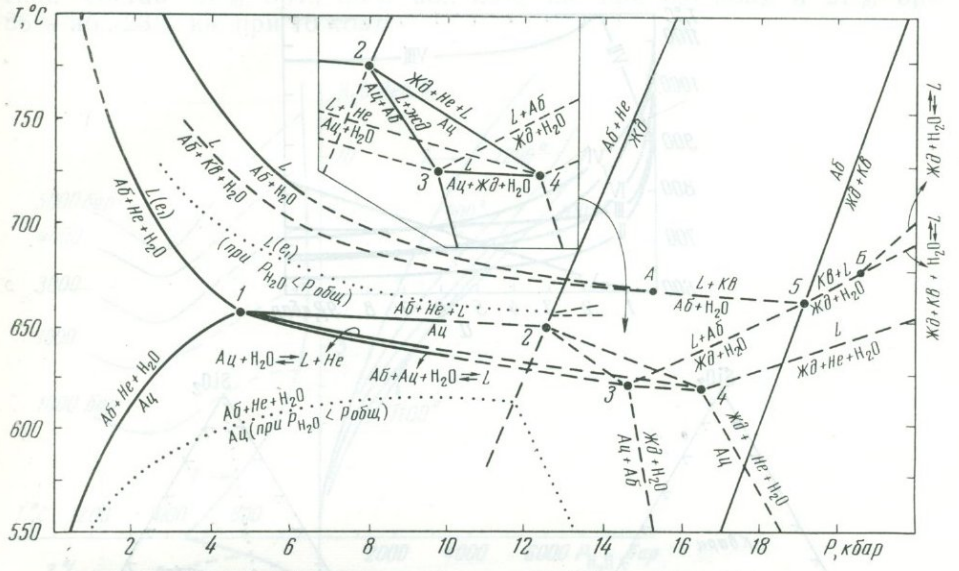


Рис. 11. PT-диаграмма системы $NaAlSiO_4$—SiO_2—H_2O

Пучок *1* получен экспериментально (Scarfee и др., 1966), пучки *2, 3, 4, 5* построены как результат пересечения линии ликвидуса с линиями образования жадеита и разложения альбита. Точечный пунктир — положение нижней линии ликвидуса ($L = Аб + He + H_2O$) и разложения анальцима при $P_{H_2O} \leqslant 0{,}8P_{общ}$, когда эти линии не пересекаются и пучки *1, 2, 3, 4* не возникают

1) при 2,6 *кбар* и 870° С, намеченная еще Горансоном (Goranson, 1938); 2) при $5{,}0\pm0{,}5$ *кбар* и 840° С, $\pm10°$ С, полученная Скарфи, Лузом, Таттлом (Scarfee and oth., 1966). Как видно из рис. 10, до давления 2,6 *кбар* ортоклаз плавится инконгруэнтно с образованием лейцита и жидкости, в интервале 2,6—5,0 *кбар* лейцит и ортоклаз плавятся конгруэнтно и дают эвтектику; в интервале 5,0—8,4 *кбар* вблизи точки разложения лейцит начинает плавиться инконгруэнтно с образованием ортоклаза и расплава, при $P_{H_2O}>8{,}4$ *кбар* возможно существование эвтектики кальсилита и ортоклаза, но такие составы в природных условиях маловероятны.

В системе $NaAlSi_3O_8$—$NaAlSiO_4$—H_2O (рис. 11), исследованной Таттлом (Peters, Luth, Tuttle, 1966), до $P_{H_2O}=10$ *кбар* линии разложения анальцима и эвтектики альбита и нефелина в присутствии H_2O пересекаются и дают нонвариантную точку (*1* на рис. 11) при $P=4{,}75\pm0{,}25$ *кбар* и $T=665\pm5°$ С. В этой точке анальцим имеет состав (безводных компонентов) $Аб_{50}Не_{50}$ и жидкость $Аб_{58}Не_{42}$ содержит $15{,}5\pm0{,}5\%$ H_2O. Состав наиболее низкотемпературной жидкости (первой выплавки) в этой системе с увеличением давления обогащается нефелином и водой.

Продолжая диаграмму Петерса, Луза и Таттла до пересечения с линиями образования жадеита и разложения альбита, мы получим

еще четыре нонвариантные точки — *2*, *3*, *4* и *5* (см. рис. 11), положение которых схематически намечено на рис. 11. Они также иллюстрируют инконгруэнтное плавление альбита, жадеита и анальцима вблизи их разложения (в присутствии H_2O). Из этой диаграммы видно также, что при очень высоком содержании воды в магме анальцим может кристаллизоваться из расплава. Однако, уже небольшое снижение P_{H_2O} при том же $P_{общ}$, когда $P_{H_2O} \leqslant 0{,}9P_{общ}$ (за счет добавления CO_2 и др. компонентов, см. § 8) приводит к тому, что линии расплава и поля анальцима не пересекаются. Этот вариант показан на рис. 11 точечным

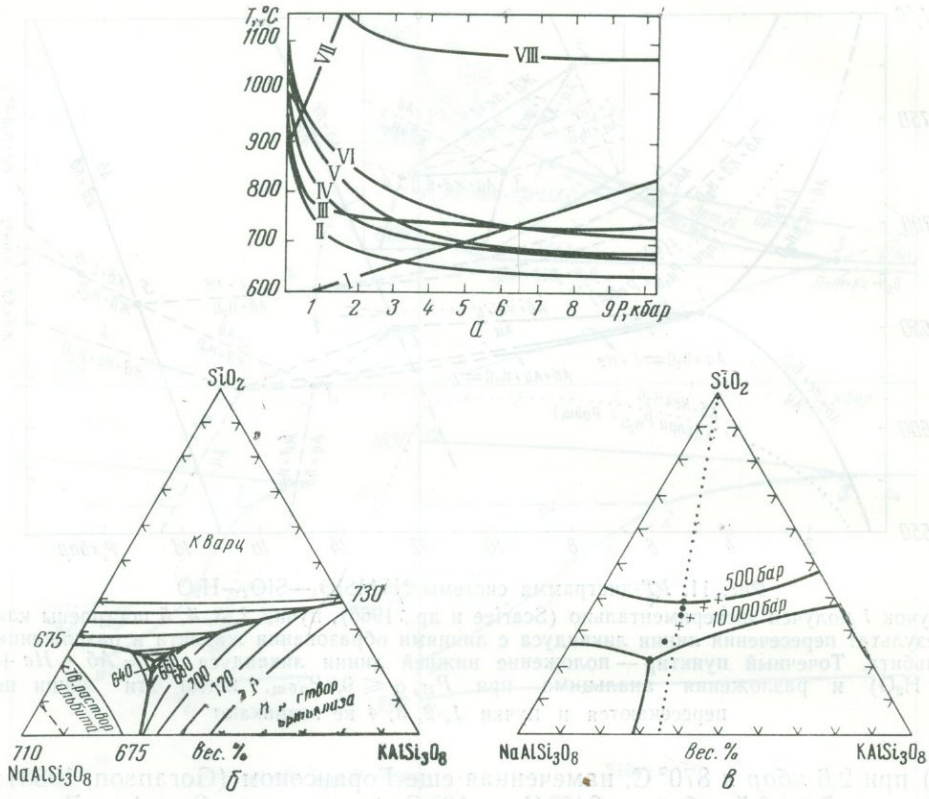


Рис. 12. Плавление «гранитной» системы при высоких P_{H_2O}

а — *PT*-моновариантные кривые: *I* — α — β-кварц, *II* — $NaAlSi_3O_8$—$KAlSi_3O_8$—SiO_2—H_2O—L, *III*—$KAlSi_3O_8$—SiO_2—H_2O—L, *IV*—$NaAlSi_3O_8$—SiO_2—H_2O—L, *V*—$NaAlSi_3O_8$—$KAlSi_3O_8$—H_2O—L, *VI* — $NaAlSi_3O_8$—H_2O—L, *VII* — кварц — тридимит, *VIII* — SiO_2—H_2O—L; *б* — поверхность ликвидуса в системе $KAlSi_3O_8$—$NaAlSi_3O_8$—Si_2O при P_{H_2O} = 1000 *бар*; *в* — смещение точки минимума (крестики — по оригиналу, точки — предполагаемое) и тройной точки (кружки) при возрастании P_{H_2O} от 500 до 10000 *бар* (Luth, Jahns, Tuttle, 1964)

пунктиром. Точечная кривая для анальцима примерно соответствует данным Иодера (Yoder, 1954) и Робертсона и др. (Robertson et al., 1957), Григгса, Кеннеди (Griggs, Kennedy, 1956), в экспериментах которых P_{H_2O} точно не контролировалось и было, по-видимому, ниже $P_{общ}$ (подробнее см. ниже)*.

Кроме простых систем, в присутствии H_2O изучались также природные системы типа гранита (четырехкомпонентная система, близкая к граниту) и базальта. На рис. 12 сведены соответствующие данные

* Работа по плавлению анальцима только что опубликована, и дискуссии по этому вопросу еще не было (в частности, нет ответа Иодера), что заставляет при оценке указанных данных проявлять осторожность.

четырехкомпонентной системы (Luth, Jahns, Tuttle, 1964). Повышение P_{H_2O} до 10 *кбар* приводит к снижению температуры начала плавления от 990 до 625°, причем точка минимума на кривой плавления альбит — калишпат — кварц при давлениях около 3,6 *кбар* превращается в тройную эвтектику. Предельное содержание H_2O в расплаве при 10 *кбар* составляет около 17 вес. %, при 5 *кбар* — 11,2 вес. %. На диаграмме показано также значительное смещение указанной точки как в отношении SiO_2, так и альбита к калишпату: безводный эвтектический состав 31% орт., 30% аб., 39% кв. при 0,5 *кбар* и 21% орт., 56% аб., 23% кв. при 10 *кбар*.

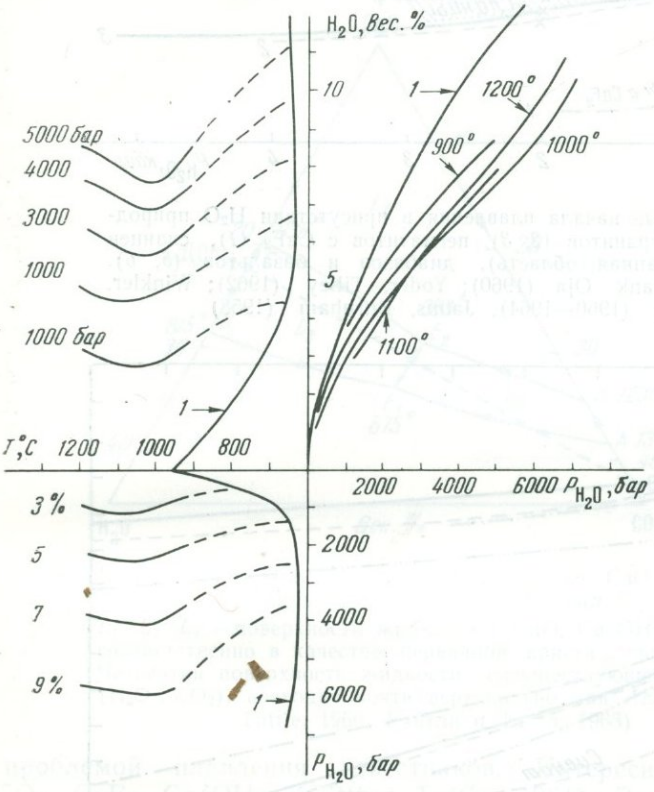


Рис. 13. *P — T — X*-проекции поверхности ликвидуса системы гранит—H_2O (Кадик, 1965) и растворимость H_2O в гранитном расплаве.

1 — линия начала плавления гранита

Первая закономерность намечалась уже и по наблюдениям над пегматитами (Соболев, 1947). Что касается состава полевых шпатов в точке минимума, то этот вопрос дискуссионный и будет обсуждаться в § 49. Один из возможных вариантов — неизменное соотношение альбита и калишпата — показан на рис. 12 точками. В области от 4 до 10 *кбар* кривая II (см. рис. 12) эвтектики почти горизонтальна, а на некоторых кривых плавления гранитов других авторов в области от 4 до 7 *кбар* намечается пологий минимум (Кадик, 1965).

Закономерное появление таких минимумов предполагалось В. А. Николаевым (1953 г. и ранее). Во всяком случае, выполаживание кривых и прекращение возрастания растворимости H_2O с увеличением давления — это особенность всех силикатных систем. Однако возможность такого минимума связана с существованием критической точки; этот вопрос еще дискутируется. На рис. 13 приведена соответствующая кривая по А. Кадику (1965) и показана растворимость воды в гранитном расплаве в зависимости от *P* и *T*. Им установлены явления регрессивной растворимости, т. е. повышение растворимости воды с повышением *T*, что, вероятно, отвечает постепенному изменению свойств воды,

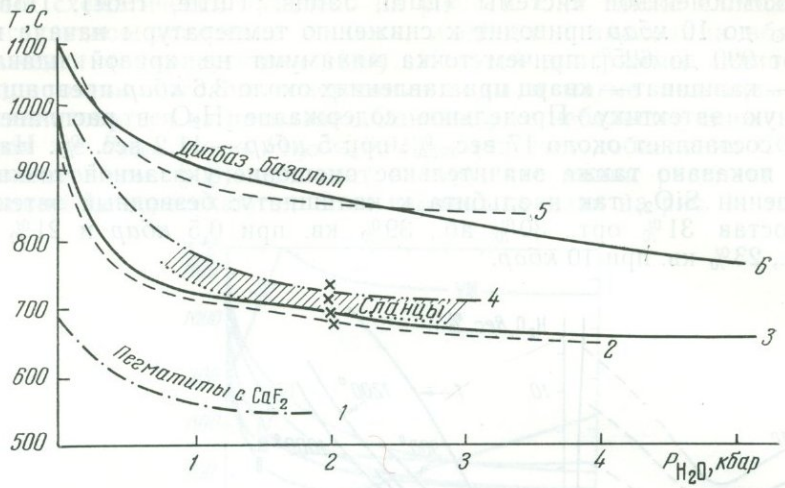


Рис. 14а. Кривые начала плавления в присутствии H_2O природных образцов гранитов (*2*, *3*), пегматитов с CaF_2 (*1*), сланцев (*4*, заштрихованная область), диабазов и базальтов (*5*, *6*). По данным Krank, Oja (1960); Yoder, Tilley (1962); Winkler, Platen (1960—1964), Jahns, Burnham (1958)

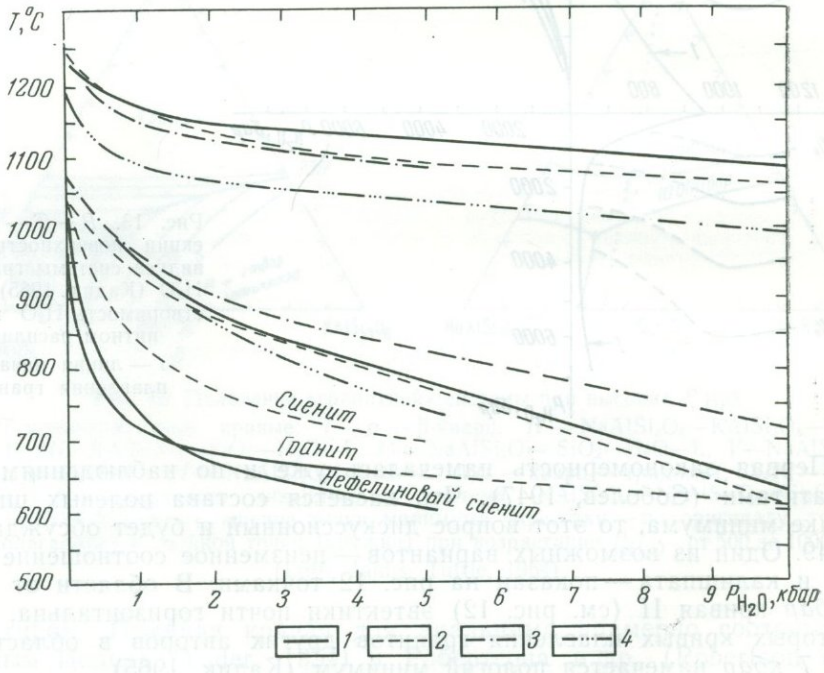


Рис. 14б. Начало плавления и интервал плавления базальтов в присутствии H_2O

1 — оливиновый базальт; *2* — высокоглиноземистый базальт; *3* — щелочной базальт; *4* — окисленный гавайит. Для сравнения нанесены кривые начала плавления сиенита, гранита, нефелинового сиенита (Иодер, Тилли, 1965, фиг. 33; Yoder, Tilley, 1962)

переходящей от жидкости к газу (см. § 6). Однако следует отметить, что здесь еще не все ясно. Если вышеуказанные экспериментальные данные о верхней критической точке справедливы, дальнейшее повышение давления должно привести к изменению характера равновесия

и появлению непрерывного ряда расплавов — растворов, кристаллизующихся вплоть до самых низких температур. На рис. 14, *а*, *б* даны сводные диаграммы плавления базальта с H_2O и некоторых других пород.

В отношении влияния других летучих компонентов на температуру плавления силикатов точных данных очень мало. CO_2, по-видимому, оказывает существенное влияние здесь лишь в том случае, когда образуются карбонаты. Так, температура плавления кальцита 1339° (при $P=1000$ *кбар*; см. рис. 43, *а*), в то время как CaO плавится при 2580°. На рис. 15 приведены данные по плавлению системы $CaO—CO_2—H_2O$ при давлении 1000 *атм*, которые представляют большой интерес в связи

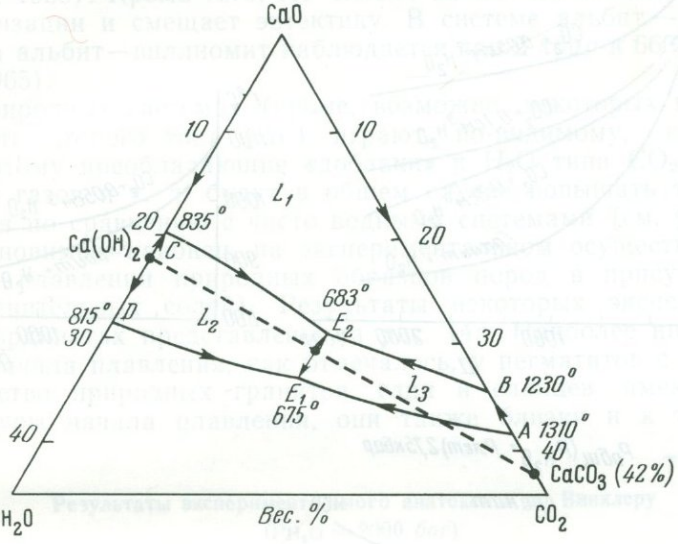


Рис. 15. Поверхности жидкости в системе $CaO—CO_2—H_2O$ при давлении $P_{общ}=1000$ *бар*

L_1, L_2, L_3 — поверхности жидкости с CaO, $Ca(OH)_2$ и $CaCO_3$ соответственно в качестве первичной кристаллической фазы. Четвертая поверхность жидкости, сосуществующей с паром (H_2O+CO_2), восходит почти вертикально над AE_1D (Wyllie, Tuttle, 1960; Уайтли и Таттл, 1963)

с проблемой плавления известняков. Интересна также система $CaCO_3—CaF_2—Ca(OH)_2$ (Gittins, Tuttle, 1964). Эвтектика флюорит — кальцит при $P=1$ *кбар* плавится при 880° С, при небольшой добавке воды температура плавления может быть и ниже (750° С).

Для плавления силикатных систем влияние дополнительных к H_2O летучих компонентов будет различным в зависимости от степени растворения их в расплаве (т. е. степени участия в реакции; Wyllie, Tuttle, $1960_{2,4}$). Из экспериментально изученных систем известны два случая.

1. Дополнительный летучий очень мало растворяется в расплаве и почти не влияет на кривую плавления. К ним относятся CO_2, NH_4 и, вероятно, аргон. Добавление их понижает парциальное давление H_2O и повышает температуру начала плавления (при постоянном общем давлении) пропорционально их доле во флюиде.

Опыты, проведенные с гранитом и альбитом (Wyllie, Tuttle, 1959, 1961, 1964), показали, что CO_2 очень мало растворяется в соответствующих расплавах. Растворимость его повышается при значительном содержании воды. При возрастании парциального давления CO_2 при постоянном суммарном давлении температура плавления гранита и альбита значительно повышается (рис. 16, *а, б*). Это свидетельствует о том, что CO_2 очень мало влияет на температуру плавления гранита.

Однако предполагается, что растворимость CO_2 и его влияние на температуру плавления возрастают в магме щелочных пород. Аналогичное влияние на температуру плавления оказывает и аммиак. Добавление его к воде даже повышает температуру плавления альбита и гранита: для гранита при $P=2750$ *атм* и содержании 10% NH_4 точка плавления на 35° выше, чем для равновесия гранит — вода (700 вместо 665°).

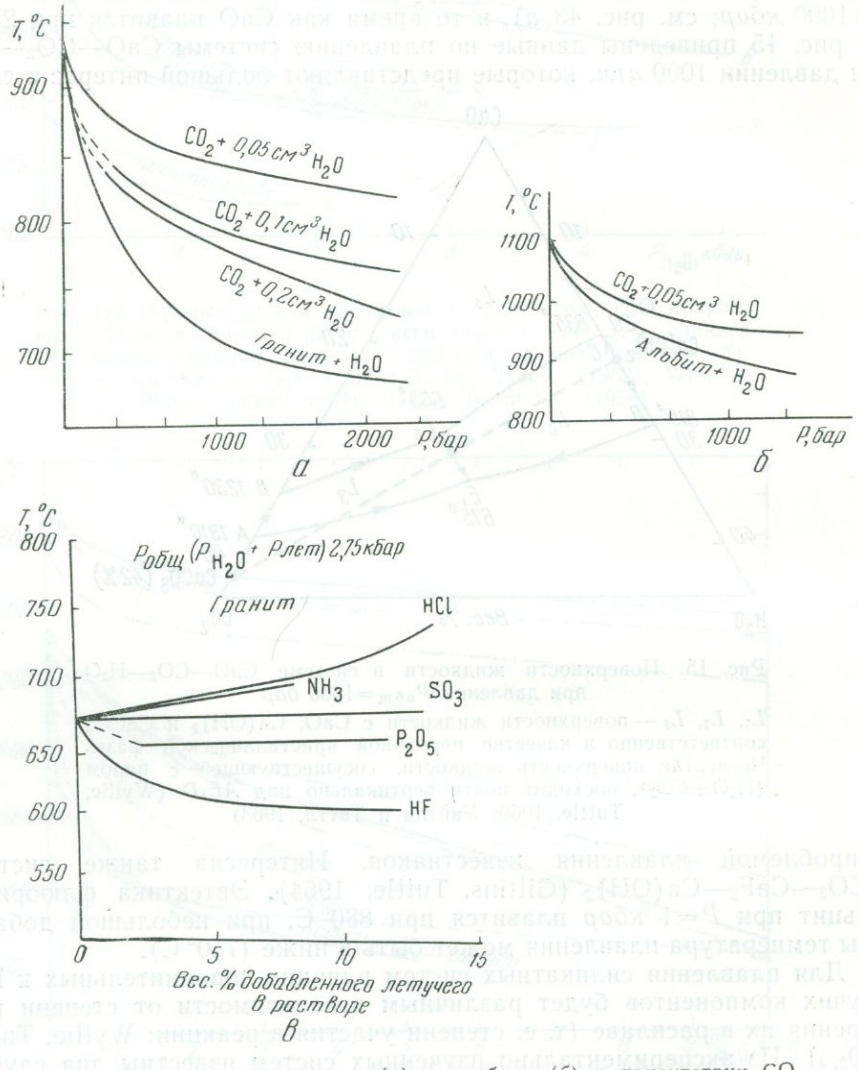


Рис. 16. Плавление гранита (*а*) и альбита (*б*) в присутствии CO_2 (Wyllie, Tuttle, 1959); плавление гранита (*в*) в присутствии HF, P_2O_5, SO_3, NH_3 и HCl (Wyllie, Tuttle, 1964)

Результаты плавления гранита с водой и добавкой HCl, SO_3 и P_2O_5 (рис. 16, *в*) показывают, что HCl также повышает температуру плавления гранита, а добавка SO_3 и P_2O_5 практически влияния не оказывает (Wyllie, Tuttle, 1964). Однако добавка тех же компонентов к составу альбита заметно понижает температуру его плавления. Возможно, они значительно лучше растворяются в альбитовом расплаве, чем в гранитном, однако это маловероятно и требует дальнейшего изучения.

2. Компонент растворяется в расплаве лучше, чем H_2O, и оказывает на плавление большее влияние, чем H_2O. В этом случае, как это экспериментально доказано для HF, температура плавления еще больше понижается сравнительно с температурой плавления насыщенной водой системы. Значительное снижение температуры плавления в присутствии фторидов было известно давно. Опыты с системами альбит — H_2O — HF и гранит — H_2O — HF при $P_{общ}=2750$ *атм* подтвердили это значительное снижение температур плавления (см. рис. 16, *в*). Температура плавления гранита при давлении 2750 *атм* и содержании HF в растворе до 12% снизилась от 665 до 595° (Wyllie, Tuttle, 1961). Пегматиты с флюоритом начинали плавиться при 550° С (Jahns, Burnham, 1958). Кроме того, HF сильно влияет на последовательность кристаллизации и смещает эвтектику. В системе альбит — NaF — H_2O эвтектика альбит — виллиомит наблюдается при 2 *кбар* и 660° С (Gittins, Wyllie, 1965).

В природных системах (кроме, возможно, некоторых пегматитов) компоненты второго типа (HF) играют, по-видимому, подчиненную роль, поэтому преобладающие «добавки» к H_2O типа CO_2, NH_3, HCl, инертных газов и т. д. будут в общем случае повышать температуру плавления по сравнению с чисто водными системами (см. § 7).

Остановимся, наконец, на экспериментальном осуществлении анатексиса — плавлении природных образцов пород в присутствии H_2O (и дополнительных солей). Результаты некоторых экспериментов в $P-T$-координатах представлены на рис. 14а. Наиболее низкие температуры начала плавления, как отмечалось, у пегматитов с флюоритом. Большинство природных гранитов, глин и сланцев имеют близкие температуры начала плавления, они также близки и к температуре

Таблица 3

Результаты экспериментального анатексиса по Винклеру

($P_{H_2O}=2000$ *бар*)

№ п/п	Исходная порода	T°C начала плавления	Вес. % расплава при T°C						Конечный состав расплава
			690	710	730	745	780	810	
1	Глина А	700		37	40	40	40	40	Аплитовый
2	Глина В	725		—	15	65	65	65	
3	Глина С (голубая)	715		—	52	52	52	52	
4	Глина С + 1,8% NaCl	710	—	—	52	55	56	56	Гранитный
5	Глина С + 5% $CaCO_3$	740	—	—	—	26	32	48	
6	Глина С + 8% $CaCO_3$	740	—	—	—	6	23	39	
7	Глина С + 15% $CaCO_3$ + + 3% NaCl	715	—	—	—	4	34	53	
8	Глина С + 3,2% NaCl + + 5% $CaCO_3$	650	48	54	56	58	60	60	Гранодиоритовый
9	Глина С + 6% NaCl	740	—	—	—	4	50	81	
10	Глина С + 8% $CaCO_3$ + + 6% NaCl	735	—	—	—	8	43	63	
11	Граувакка, обр. St. N/25	685	23	48	59	68	73	73	Тоналитовый
12	Граувакка, » St. N/29	685	10	20	49	68	68	68	
13	Граувакка, » St. N/16	705	—	10	31	48	63	63	
14	Граувакка, » St. 1d	725	—	—	25	43	67	60	

Примечания: Исходный состав пород (%). Глина А; каолинит 50—55, иллит 35—30, кварц 15, рутил 1,5. Глина В: иллит 70—75, кварц 20, рутил 1, обломки 4—5. Голубая глина С: иллит 55—60, кварц 25—24, каолинит 5, обломки 2. Граувакки: кварц 35—50, альбит (№ 0—9) 25—306, слюда 12—20, хлорит 7—12, карбонат 1—5, прочие 2—4. Номера образцов граувакк — по Винклеру.

плавления в точке минимума или тройной эвтектики (калишпат — альбит — кварц). Граувакки и сланцы с карбонатами имеют более высокие (на 30—50°) температуры плавления. Кранк и Ойя (Krank, Oya, 1960) отмечают, что выплавление начинается с контактов зерен кварца и полевых шпатов. Теоретически для породы с кварцем и калишпатом (без CO_2 и др. летучих) температура начала плавления должна соответствовать минимуму на кривой альбит — калишпат — кварц (или тройной эвтектике при $P_{H_2O} > 4$ *кбар*). Добавление анортита повышает эту температуру максимум на 100° С (см. систему кварц — анортит — калишпат; Заварицкий, Соболев, 1961). Но Винклер (Winkler, 1957), по-видимому, переоценивает роль анортита (Ca) и недооценивает присутствия карбоната (CO_2), который более значительно повышает температуру плавления. Следует учитывать также и то, что в экспериментах реально фиксируется количество расплава лишь свыше 3—4%.

Винклер (Winkler, 1957; Winkler, Platen, 1958, 1961 и др.) в серии экспериментов изучил изменение количества и состава образующегося в зависимости от состава исходных пород и температуры расплава при $P_{H_2O} = 2000$ *бар* (табл. 3). В первый момент в любой породе образовывался аплитовый расплав, количество которого с повышением температуры увеличивалось и его состав изменялся до достижения так называемого «конечного состава анатексиса». Как видно из табл. 3, «конечный состав» меняется от аплита до тоналита и температура его становления (когда количество его превышает 50% и далее меняется мало) от 710—730 (в системах без Ca и CO_2) до 780—810° (богатые $CaCO_3$ и граувакки). Расплав (относительно исходной породы) обогащался кремнеземом и щелочами, а в остатке концентрировались Al, Mg, Ca в форме кордиерита, биотита, силлиманита, основного плагиоклаза и граната (см. § 10, рис. 65).

Глава II

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РАВНОВЕСИЯ В «СУХИХ» СИСТЕМАХ

§ 4. Данные по превращениям в «сухих» системах при $P=1$ *атм*

Реакции между твердыми фазами ниже температуры существования расплава сводятся к следующим типам:

1) полиморфные превращения;
2) образование и разложение соединений;
3) распад твердых растворов.

Эти реакции имеют чрезвычайно важное значение для метаморфизма, так как не зависят от состава флюида и его наличия или отсутствия (кроме каталитического влияния), а для соединений постоянного состава, таких как SiO_2 и углерод, практически не зависят от состава системы. Поэтому многие твердофазные реакции являются наиболее надежными «реперами» для суждения о температуре и давлении при метаморфизме. Но такие реакции могут успешно использоваться только с учетом кинетики превращений (см. § 10).

В термодинамике различают фазовые переходы I и II рода. Фазовые превращения, при которых скачки испытывают первые производные от термодинамического потенциала (объем, энтропия и др.), называются фазовыми переходами I рода. При фазовых переходах II рода производные меняются непрерывно, т. е. отсутствуют объемные и тепловые эффекты, но скачки испытывают вторые производные термодинамического потенциала (теплоемкость, сжимаемость, коэффициент теплопроводности и т. п.), образуя характерные «λ-точки». Большинство полиморфных превращений и все твердофазные реакции, указанные выше, являются превращениями I рода. Переходы II рода, строго говоря, не сопровождаются образованием зародышей новой фазы и не могут давать метастабильных форм (Базаров, 1961). К ним относится, например, переход магнитного состояния в немагнитное (магнетит). Для метаморфизма такие превращения не имеют значения. В качестве полиморфных переходов II рода обычно рассматривают также упорядочивание твердых растворов (Файф и др., 1961), однако, в этих случаях характерны метастабильные равновесия, что противоречит вышеприведенному определению.

В этих вопросах нет еще полной ясности, поэтому во избежание недоразумений мы в дальнейшем будем давать только кристаллохимическую характеристику таких превращений, не рассматривая детально термодинамическую сторону явлений упорядочивания. Нередко некоторые быстрые переходы, как например переход α-кварца в β-кварц, рассматриваются как переходы II рода (Быстриков, 1966), или переходы «смешанного типа» (Файф и др., 1962; см. § 10).

Структурные аспекты полиморфных превращений обсуждались во многих работах, в частности в работах В. С. Соболева (1949) и Бюргера (Buerger, 1948, 1951). С некоторыми упрощениями можно считать, что полиморфные превращения (I рода) могут быть подразделены на: 1) полиморфные превращения, происходящие с изменением координационного числа катионов; 2) превращения, идущие лишь путем разрушения одной решетки и построения новой без изменения координационного числа; 3) превращения, происходящие путем преобразования решетки (смещения или расширения решетки, изменения характера связи) без ее разрушения.

Скорость (затрудненность) полиморфных превращений зависит от нескольких факторов (с различными температурными коэффициентами), и обычно не удается дать одного простого объяснения скорости перехода. В большинстве случаев наиболее важны три фактора: 1) энергия разрушения решетки предыдущей фазы; 2) образование зародыша новой фазы и 3) скорость роста новой фазы. Сложное сочетание этих факторов и определяет скорость перехода. Качественно полиморфные превращения давно подразделяются на медленные (затрудненные) и быстрые, происходящие без задержки. При медленных реакциях легко может быть получена метастабильная форма — высокотемпературная фаза в переохлажденном состоянии или даже фаза, устойчивая при более низкой температуре в состоянии перегрева. Инерция перехода иногда настолько велика, что практически превращение не может быть осуществлено без специальных приемов (обычно — это введение каких-либо минерализаторов). Сюда относятся превращения многих окислов и силикатов, которые обладают большой энергией кристаллической решетки, вследствие чего необходима большая энергия активации для предварительного разрушения решетки метастабильной модификации и образования зародышей новой фазы. Для таких систем изучение полиморфных превращений весьма затруднено и до сих пор еще остаются существенные неясности.

Особое место в ряду таких полиморфных превращений занимают своеобразные модификации минералов со слоистой решеткой, к которым относятся группы каолина, слюд и хлоритов. Здесь возможен ряд структурных вариаций, отличающихся друг от друга, главным образом, взаимным расположением слоев. Полиморфные превращения сходны с явлениями упорядочивания и идут с очень незначительным энергетическим эффектом (очень мала теплота превращения). Области устойчивости фаз до сих пор плохо изучены. Имеются лишь предварительные данные, которые будут рассмотрены при описании соответствующих групп минералов.

В отличие от реакции, обладающей большой инерцией, другие полиморфные превращения идут без всякой задержки и очень быстро, и при низких температурах мы можем лишь наблюдать псевдоморфозы по высокотемпературной модификации, а не ее непосредственно. Сюда относятся прежде всего превращения, которые идут без разрушения решетки. Важнейшей реакцией этого типа в минералах являются превращения α- и β-кварца.

Сравнительно легко, без существенных задержек, происходят полиморфные превращения солей с очень низкой энергией кристаллической решетки (даже в том случае, когда эта решетка требует разрушения). Так, например, обстоит дело в хлоридах и других солях сильных кислот, что, однако, не имеет прямого отношения к метаморфизму.

В табл. 4 приведены температуры полиморфного превращения породообразующих минералов постоянного состава. Обратимые полиморфные превращения, имеющие поля своей устойчивости при 1 *атм*, называют, как известно, энантиотропными. Различают еще монотропные превращения, идущие только в одну сторону и представляющие

Таблица 4

Полиморфные превращения при 1 *атм*

Соединения	Превращение в сторону высокотемпературной модификации	T°C перехода	Примечания
SiO_2	γ-тридимит→β-тридимит β-тридимит→ α-тридимит β-кристобалит→ α-кристобалит	117 163 (230?)	Превращения метастабильных фаз в поле устойчивости β-кварца. Возможны только по правилу ступеней Оствальда
SiO_2	β-кварц→ α-кварц α-кварц→ α-тридимит α-тридимит→ α-кристобалит	573 867 1470	Без задержки Медленно »
$FeFe_2O_4$	Магнитный→немагнитный	535	Точка Кюри (переход II рода)
$CaSiO_3$	β-волластонит→α-(псевдо)волластонит	1125 ±10	Медленно
$MgSiO_3$	Энстатит→ протоэнстатит	985+15	Без задержки
$NaAlSiO_4$	Нефелин→ карнегиит	915±5	

собой, по существу, переход метастабильной формы в стабильную (например, превращение алмаза в графит). Такие метастабильные модификации обычно имеют поле устойчивости при повышенном давлении. Особую роль играют модификации, которые вообще не имеют поля устойчивости. Некоторые из таких превращений, например α—β-тридимит или кристобалит (см. табл. 4), могут идти даже обратимо, хотя и в поле устойчивости β-кварца. В этих случаях даже названия «монотропное и энантиотропное» теряют определенность, так как обратимым оказывается метастабильное превращение. Вследствие кинетических трудностей характер многих превращений и их точная температура еще не изучены (например, для TiO_2, Al_2O_3 и др.).

Полиморфные превращения существенно осложняются при увеличении числа компонентов системы. Однако изменение температуры превращения имеет место лишь в том случае, когда прибавленный компонент может входить в заметном количестве в данную твердую фазу. Поэтому для некоторых минералов точки превращения при заданном давлении можно считать практически постоянными. Так обстоит, например, дело с модификациями SiO_2, где заметный сдвиг происходит лишь в присутствии GeO_2, содержание которого в природных минералах весьма незначительно. Однако для многих минералов нужно учитывать зависимость точки превращения от составов. Фактически здесь происходит переход от полиморфного превращения к многофазной твердофазной реакции. Температура превращения может как повышаться (если в низкотемпературной модификации прибавляемый компонент растворяется больше, чем в высокотемпературной), так и понижаться (при обратном соотношении растворимости). На рис. 17 приведены диаграммы двухкомпонентных систем, иллюстрирующих полиморфные превращения в магнезиальных членах пироксенов и в волластоните.

Упорядочивание твердых растворов имеет большое значение во многих силикатах и, в первую очередь, в полевых шпатах. В то время как при высоких температурах Al и Si располагаются там во взаимнопроизвольных позициях, при понижении температур происходит их

упорядочивание с изменением свойств минерала и в конечном счете с изменением вида симметрии. Однако, к сожалению, до настоящего времени мы не имеем достаточно твердых опорных данных о температурных границах устойчивости каждой разновидности. По-видимому, здесь легко происходит не только задержка превращения — закалка

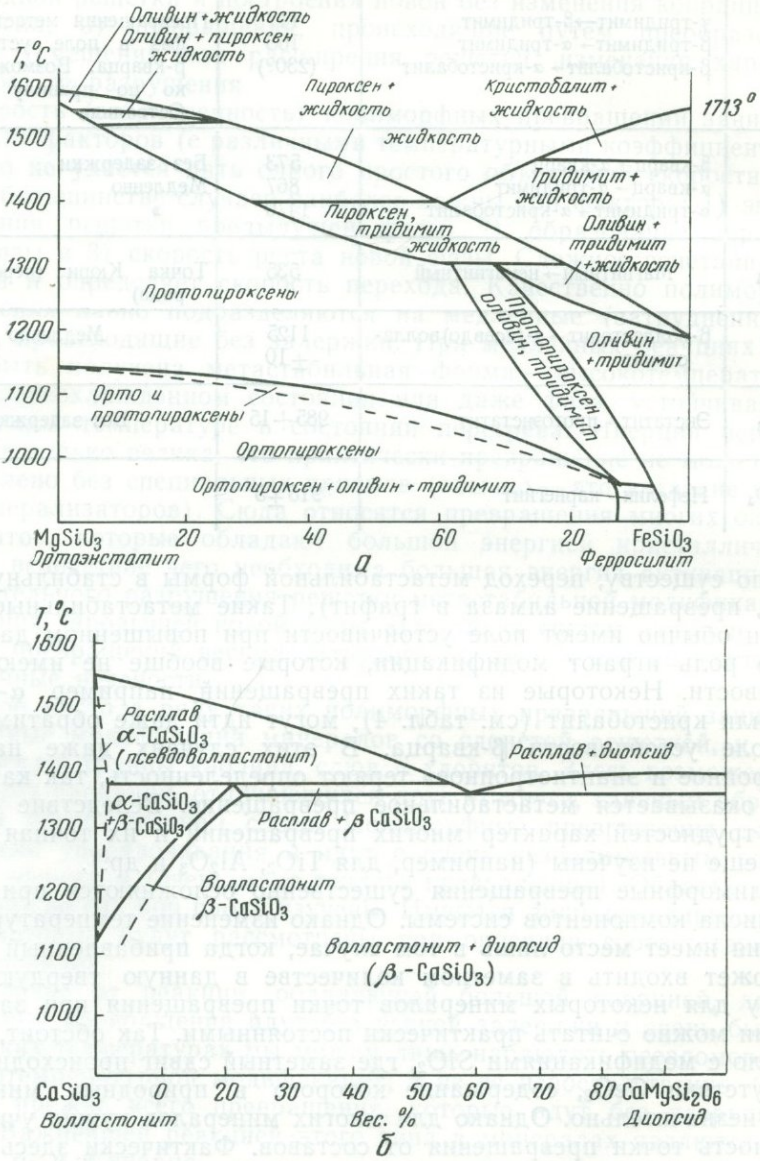


Рис. 17. Системы $MgSiO_3$ — $FeSiO_3$ (*а*) и $CaSiO_3$ — $CaMgSi_2O_6$ (*б*) при 1 *атм* с полиморфными превращениями: протопироксен⇄ортопироксен и α-волластонит⇄β-волластонит (Morey, 1964). На рис. *а* клинопироксен исправлен на протопироксен, согласно Фостеру (Foster, 1951)

высокотемпературной формы, но и образование высокотемпературных форм в интервале устойчивости низкотемпературной модификации. Так, например, установлено образование санидиноподобных калиевых шпатов вплоть до температуры порядка 400—300°, а высокотемпературный (неупорядоченный) альбит получен при температуре 250°.

К этому вопросу мы еще вернемся при рассмотрении соответствующих групп минералов (§ 49).

В некоторых системах при $P=1$ *атм* с понижением температур образуются новые соединения. Хорошо изученным примером является геденбергит (рис. 18), образующийся за счет упорядочивания твердых растворов и их перехода в двойное соединение.

Примером более сложной реакции (система перестает быть двухкомпонентной) является кристаллизация шпинели из расплава и ее распад при понижении температуры в разрезах форстерит — анортит, фаялит — нефелин и др. Весьма сложные реакции имеют место также в разрезе диопсид — нефелин.

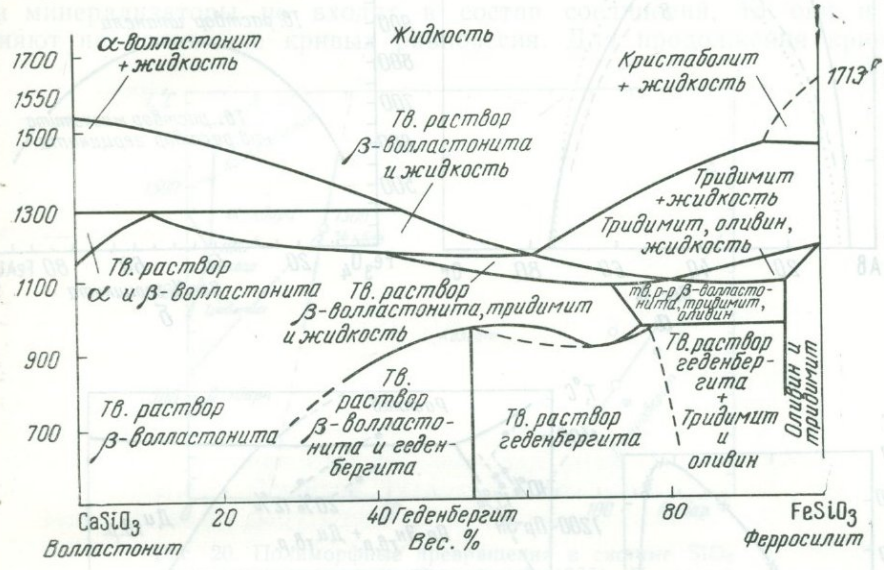


Рис. 18. Система $CaSiO_3$ — $FeSiO_3$ при 1 *атм*, иллюстрирующая образование нового соединения (геденбергита) при понижении температуры (Morey, 1964)

Распад твердых растворов также относится к числу важнейших реакций в области субсолидуса и издавна использовался для суждения о температурах образования минералов. Физико-химические системы с истинными твердыми растворами (т. е. кристаллами переменного состава однородной структуры) можно разделить на следующие типы: 1) двухкомпонентные системы, в которых компоненты представлены кристаллами одинаковой или очень близкой структуры. Они дают в зависимости от условий непрерывный ряд твердых растворов или ряд с разрывом; 2) двухкомпонентные системы с кристаллохимической структурой компонентов, резко различной. Возможны лишь ограниченные твердые растворы; 3) системы с числом компонентов более двух, в которых возможны ограниченные двухкомпонентные твердые растворы, но за пределами смесимости состав перестает быть двухкомпонентным.

Первый случай соответствует настоящему изоморфизму. Именно к нему относятся многие системы с кривой плавления III или V типа по Розебуму. Для III типа при высоких температурах мы имеем непрерывный ряд твердых растворов, который распадается при понижении температуры, а для V типа разрыв существует уже при температурах плавления. Влияние температуры здесь всегда весьма значительно, пределы смесимости быстро убывают с понижением температуры. Во втором случае, когда компоненты резко отличаются по своей структуре

особенно с изменением координационного числа, влияние T может оказаться более сложным. При полиморфных превращениях большая растворимость второго компонента может быть характерна не только для высокотемпературных, но и для низкотемпературных модификаций.

Однако вследствие трудности самих экспериментов и неточности определения составов до последнего времени экспериментальные дан-

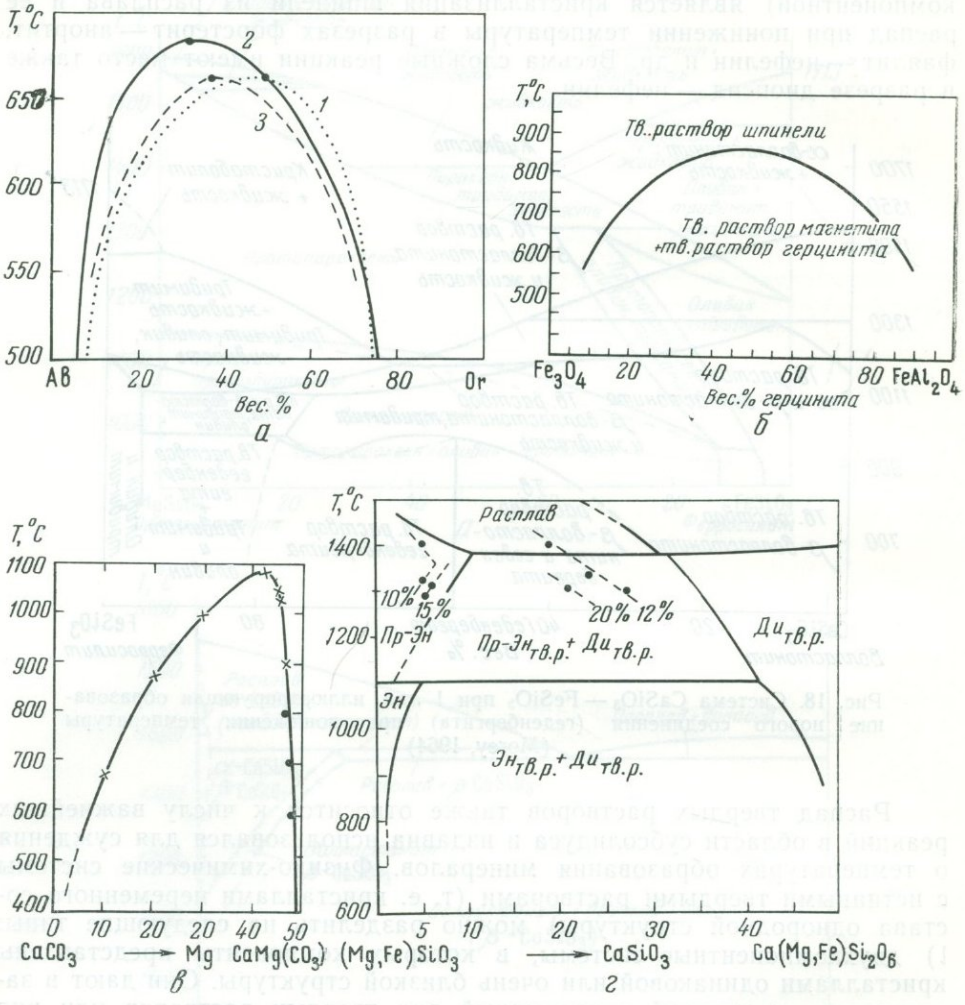


Рис. 19. Примеры кривых распада твердых растворов в бинарных системах
а — полевые шпаты $KAlSi_3O_8$—$NaAlSi_3O_8$; *1* — по Боуэну (Bowen, Tuttle, 1950); *2* — при $P_{H_2O}=2$ *кбар* (Orville, 1963); *3* — по Лузу и Джансу (Luth, Jahns, 1964); *б* — шпинели $FeFe_2O_4$—$FeAl_2O_4$ при $P=2$ *кбар* (Turnock, 1958); *в* — кальцит — доломит (Goldsmith, 1959; Goldsmith, Heard, 1961); *г* — пироксены $MgSiO_3$—$CaMgSi_2O_6$ (Boyd, Schairer, 1964) с добавлением для железистых составов (Green, Ringwood, 1966); цифры у кривых — содержание железистого компонента

ные в этой области отличаются неполнотой и часто значительно изменяются при повторных проверках. В качестве примера приведены кривые распада кали-натровых полевых шпатов (рис. 19, *а*). Из полученных до 1965 г. наиболее надежными, по-видимому, считались данные Орвиля, которые лучше всего совпадают с теоретическими соображениями (Соболев, 1964), так как критическая точка распада здесь по составу совпадает с точкой минимума на кривой плавкости. Сейчас

это подтверждено результатами Луза и Таттла (Luth, Tuttle, 1966). На рис. 19 приведены также другие кривые распада, из них особый интерес представляет диаграмма для пироксенов (рис. 19, *г*).

§ 5. Зависимость реакций субсолидуса от давления

Исследование реакций субсолидуса для силикатов в сухих системах чрезвычайно затруднено малой подвижностью компонентов. Достаточно ясные результаты обычно можно получить, начиная лишь с $T = 800$—1000° С. При более низких температурах реакции изучаются в присутствии воды и других минерализаторов, причем принимается, что если эти минерализаторы не входят в состав соединений, то они и не влияют на положение кривых равновесия. Для продолжения кривых

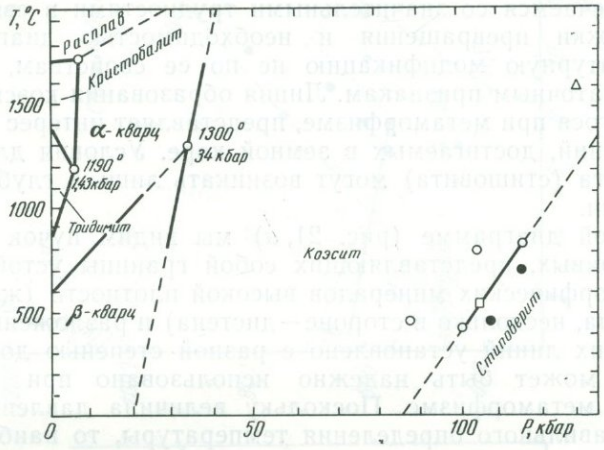


Рис. 20. Полиморфные превращения в системе SiO_2 до высоких давлений (Островский, 1965). Показаны главные экспериментальные точки для перехода коэсит — стиповерит

равновесия в неисследованной области пользуются экстраполяцией экспериментальных кривых или обычными методами термодинамических расчетов; в частности уравнением Клаузиуса — Клайпейрона:

$$\left(\frac{dT}{dP}\right)_{\Delta Z=0} = \frac{\Delta V_{\text{реак}}}{\Delta S_{\text{реак}}}. \qquad (1)$$

Дело облегчается тем, что большинство линий твердофазных реакций — прямые на PT-диаграмме и наклон их — определяется формулой (1). Кроме того, вдоль линии равновесия $\Delta V_{\text{реак}}$ практически постоянна (Thompson, 1955; Yoder, Weir, 1951 и др.), соответственно постоянна $\Delta S_{\text{реак}}$, поэтому можно пользоваться стандартными объемами V_0 и энтропиями S_0 твердых фаз. Затруднения возникают обычно при определении положения начальной точки линии (свободного члена), особенно для экспериментально не изученных систем, где точность расчетов весьма невелика.

Линии равновесия реакций полиморфных превращений и образования (или распада) соединений имеют преимущественно положительный наклон и притом значительно больший, чем наклон линий $\frac{dT}{dP}$ плавления. Если для последних мы имеем изменение температуры плавления порядка 10° на 1 *кбар*, то здесь этот наклон около 100° на 1 *кбар*. Однако иногда эти линии приближаются к горизонтальным и даже приобретают отрицательный наклон.

Присутствие свободного кремнезема во многих горных породах заставляет обратить особое внимание на полиморфное превращение SiO_2. Из приведенной диаграммы (рис. 20) видно, что:

1) области существования тридимита, а затем и кристобалита выклиниваются при сравнительно невысоких давлениях;

2) линия полиморфного превращения $\alpha \rightleftarrows \beta$ кварца имеет очень малый наклон;

3) в области давления 20—30 *кбар* происходит превращение кварца в новую модификацию — коэсит;

4) в области давления, превышающего 100 *кбар*, образуется очень плотная рутилоподобная модификация кремнезема — стиповерит (стишовит).

Кривая превращения кварца в связи с малым наклоном особенно удобна для определения температуры минералообразования. Однако здесь мы встречаемся со значительными трудностями в связи с отсутствием задержки превращения и необходимостью диагностировать высокотемпературную модификацию не по ее свойствам, а лишь по некоторым остаточным признакам. Линия образования коэсита, никогда не образующегося при метаморфизме, представляет интерес как верхняя граница давлений, достигаемых в земной коре. Условия для образования стиповерита (стишовита) могут возникать лишь в глубоких частях верхней мантии.

На сводной диаграмме (рис. 21, *а*) мы видим пучок близких по положению кривых, представляющих собой границы устойчивости типичных метаморфических минералов высокой плотности (жадеита, арагонита и пиропа, несколько в стороне — дистена) и разложения анортита. Положение этих линий установлено с разной степенью достоверности, но в целом может быть надежно использовано при определении давления при метаморфизме. Поскольку величина давления, конечно, зависит от правильного определения температуры, то наибольшее значение имеют кривые, крутой наклон которых суживает вероятный интервал давлений.

Из приведенных на рис. 21 линий большой интерес представляет также линия полиморфного перехода кальцит — арагонит, так как в последнее время метаморфический арагонит найден. Поле устойчивости арагонита располагается в области высоких давлений. Линия кальцит — арагонит на рис. 21 проведена в соответствии с кривой Симмонса и Белла (Simmons, Bell, 1963) и данными дифференциального термического анализа при высоких давлениях (Bell, England, 1964), хотя последние авторы указывают довольно значительную область справа от линии (в интервале 6—15 *кбар*), где арагонит не удается закалить в обычных условиях опыта. Чистота природных кальцита и арагонита позволяет считать линию их перехода, казалось бы, надежным репером. Однако благодаря легкости перехода арагонита в кальцит, подобного переходу α-кварца в β-кварц, метаморфический арагонит сохраняется лишь при исключительных кинетических условиях (см. § 10). Кроме того, известны многочисленные случаи метастабильного образования арагонита при низких температурах, что также ограничивает использование этого репера.

Особый интерес для петрологии представляют система Al_2O_3—SiO_2 и поля устойчивости полиморфных модификаций состава $Al_2O[SiO_4]$ — силлиманита, андалузита, дистена, но экспериментальные работы сталкиваются здесь с наибольшими трудностями кинетического порядка. До последнего времени надежным считалось определение линии равновесия дистен — силлиманит, положение которой хорошо совпадало у различных авторов (Clark, Robertson, Birch, 1957; Clark, 1961; Kennedy, 1960; Bell, 1963; Хитаров и др., 1963). Однако в самое последнее время Ньютон (Newton, $1966_{1,2}$) достаточно обоснованно оспаривает поло-

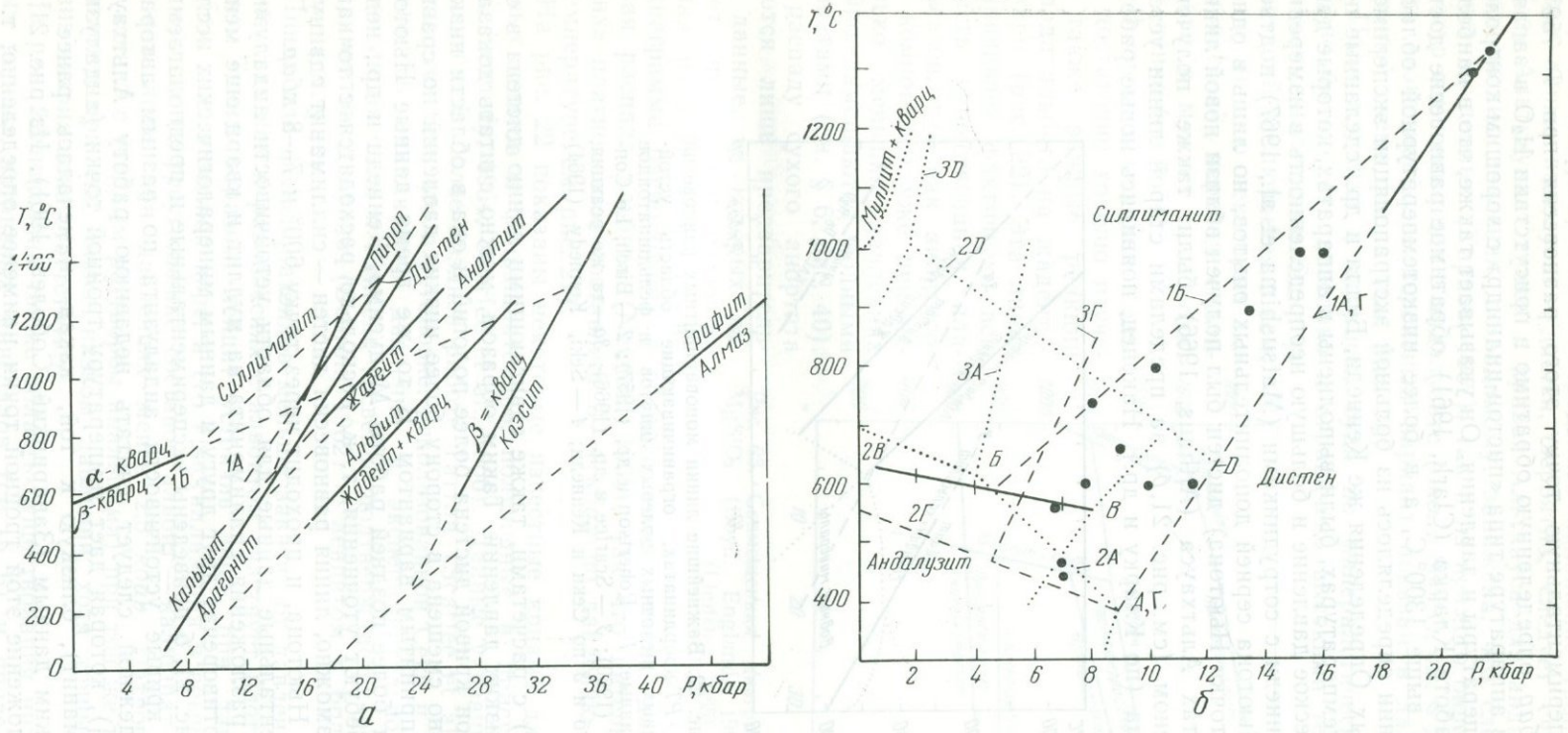


Рис. 21. *а* — важнейшие линии твердофазных моновариантных равновесий в *PT*-координатах (детали к равновесиям см. на рис. 4, 5, 6, 20, 22, 39); *б* — к равновесию дистена, силлиманита и андалузита. *1* — силлиманит⇄дистен, *2* — андалузит⇄силлиманит, *3* — муллит+кварц.

Буквами обозначено положение кривых и тройных точек по разным авторам: *А* — по Кларку (Clark, Robertson, Birch, 1957), *Б* — вероятный вариант с учетом точки Ньютона (Newton, 1965) и данных Мацисима и др. (Matsushima et al., 1966), *В* — по Альтхаузу (Althaus, 1965) с экспериментальными точками для поля дистена, *Г* — по Хитарову и др. (1963). *D* — по В. Соболеву (1961). Сплошные линии — экспериментальные, пунктирные — экстраполированные или неточные; пунктир — теоретические; жирные точки — экспериментальные данные для равновесия дистена

жение этой линии в низкотемпературной области (см. рис. 21, *б*). Он приводит экспериментальную точку этого равновесия при T 750° С и P 8,1±0,3 *кбар*, определенную обратимо в присутствии H_2O в запаянных ампулах в аппаратуре типа «пистон-цилиндр» с хорошим контролем измерений температуры и давления. Он указывает также, что в наиболее тщательной работе Кларка (Clark, 1961) обратимое равновесие достигалось только выше 1300° С, а в более низкотемпературной области положение линии определялось из большой экстраполяции экспериментальных данных. Определения же Кеннеди, Белла и др., сделанные при более низких температурах, были выполнены в аппаратах, которые дают негидростатическое давление и большую неопределенность в измерении.

Позже Кеннеди с сотрудниками (Matsushima et al., 1967) подтвердили линию Ньютона серией дополнительных опытов, но лишь в одной точке (кроме точки Ньютона) дистен был получен вблизи новой линии. В экспериментах Альтхауса (Althaus, 1966) были также получены точки с дистеном (см. рис. 21, *б*) за пределами старой линии устойчивости дистена (по Кларку и др.). Наконец, появились новые работы

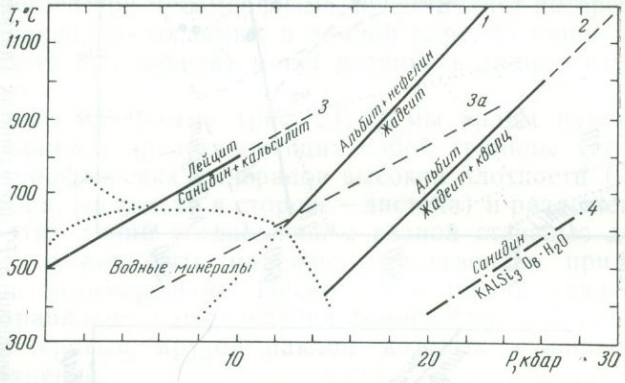


Рис. 22. Важнейшие линии моновариантных равновесий в PT-координатах, ограничивающие область устойчивых щелочных полевых шпатов и фельдшпатоидов Данные: *1* — Robertson и др. (1957); *2* — Birch, Le Conte (1960); *3* — Scarfee и др. (1966); *3а*—та же реакция, что и *3* по Секи и Кеннеди; *4* — Seki, Kennedy (1964)

(Карпов, 1967) с расчетами, также сдвигающими линию дистена в область более низких давлений. Таким образом, можно считать доказанным, что наклон кривой дистена более пологий и она в области низких температур явно смещена в сторону более низких давлений по сравнению с ранее принятым вариантом. В то же время данные Ньютона даже с учетом более поздней работы Мацусима, Кеннеди и др., недостаточны и требуют уточнения, т. к. несколько расходятся с точками Альтхауса. Возможно, линия равновесия дистен — силлиманит сдвинута меньше, чем у Ньютона, и проходит через точку 600° и 7—8 *кбар*.

Экспериментальные данные для области устойчивости андалузита и для кривой разложения силлиманита на муллит и кварц еще менее надежны и противоречат друг другу и данным минералогических исследований. На рис. 21, *б* приведены экспериментальные и предполагаемые теоретические кривые устойчивости андалузита по разным авторам. Наиболее надежной следует считать недавнюю работу Альтхауса (Althaus, 1966_1), которая дает температуру тройной точки (андалузит, дистен, силлиманит), близкую к той, какая намечалась ранее по минералогическим данным (Заварицкий, Соболев, 1961). Из рис. 21, *б* видно, что положение этой тройной точки наименее определенно, т. к. зависит от неточности всех трех кривых. Наиболее удовлетворительной

попыткой экспериментально определить положение тройной точки, а также линии андалузит — дистен, вероятно, следует считать ту же работу Альтхауса. Однако и кривая Альтхауса для андалузита в области низких давлений, по-видимому, занижена, что следует как из расчетных данных (Карпов, 1967), так и из прямого определения температур гомогенизации в андалузите (около 800° С, см. § 25). С учетом всего этого наиболее вероятный вариант показан в дальнейшем на принятой схеме фаций (см. рис. 76).

Поле муллита с кварцем, судя по минералогическим данным, должно быть очень невелико и ограничено высокими температурами и низкими давлениями. Одна из трудностей заключается в том, что по мнению некоторых исследователей, переход силлиманита в муллит происходит постепенно (см. § 54).

В системе нефелин — альбит достаточно хорошо изучены также важные реакции распада альбита на жадеит + + кварц (рис. 22). Эта линия ограничивает фактически всю область существования плагиоклазов, так как анортитовые компоненты уже при несколько меньших давлениях обычно замещаются водными силикатами (см. § 6, рис. 40). По распаду сухого анортита имеются лишь предварительные данные, из которых явствует, что соответствующая кривая распада анортита на *PT*-диаграмме расположена в области более низких давлений, чем кривая распада альбита (Newton, 1965), так что интервал распада «сухих» плагиоклазов составляет 3—4 *кбар* по давлению (или 100° С по температуре, см. рис. 21).

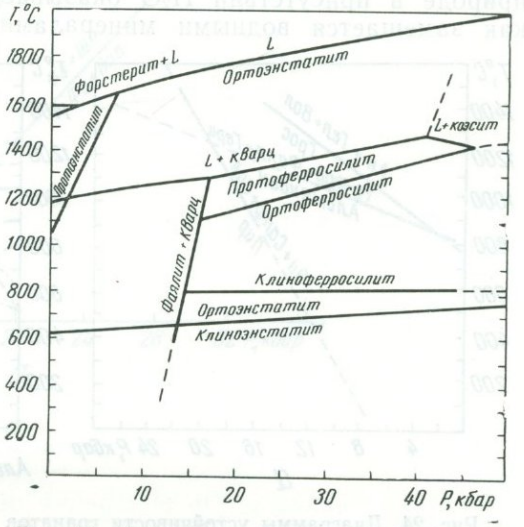


Рис. 23. Совмещенная диаграмма состояния $MgSiO_3$ (Boyd, England, 1965) и $FeSiO_3$ (Lindsley, 1965)

На рис. 22 показаны некоторые известные кривые для калиевых полевых шпатов и фельдшпатоидов, полученные в присутствии H_2O (Seki, Kennedy, 1964; Scarfee et al., 1966). Данные указанных авторов расходятся. В более поздней работе Таттла (Scarfee et al., 1966) это объясняется тем, что в установке, использованной Секи и Кеннеди, не достигалось одинакового давления в экспериментальном образце. Однако линия Секи и Кеннеди косвенно подтверждается результатами экспериментов Деброна (Debron, 1962) с лейцитом в более сложной системе (см. § 10).

Линии для фельдшпатоидов меньше зависят от давления, чем для альбита, так как в равновесиях с альбитом участвует плотная фаза — жадеит. Таким образом, лейцит устойчив лишь при давлениях до 8,5 *кбар*, т. е. в земной коре, а его кристаллизация в обычных щелочных породах (в треугольнике составов альбит — калишпат — нефелин) возможна лишь при давлениях менее 2,5 *кбар*. Натровый лейцит (т. е. лейцит с твердым раствором анальцима) при той же температуре разлагается при еще более низком давлении, хотя точные цифры о влиянии натрия пока отсутствуют.

На рис. 22 показана также область существования низкотемпературных водных натриевых минералов (см. § 6) и приведена линия перехода санидина в фазу $KAlSi_3O_8 \cdot H_2O$ (гексаг.), которая в природе

неизвестна (по-видимому, такие высокие P_{H_2O} в природе не достигаются, см. § 7).

Фазовые превращения в магнезиально-железистых силикатах зависят от их железистости. На рис. 23 приведена совмещенная диаграмма состояния $MgSiO_3$ и $FeSiO_3$. Чистые ферросилиты $FeSiO_3$ в природе неизвестны, однако кривая перехода фаялита с кварцем в ферросилит объясняет повышение предельной железистости в ромбических пироксенах гранулитовой фации до 93% (см. § 56). Для $MgSiO_3$ и $FeSiO_3$ известно по три полиморфных модификации: прото-, орто- и клинопироксены. Клиноэнстатит устойчив лишь при низких температурах и в природе в присутствии H_2O оказывается вообще неустойчивым, так как замещается водными минералами. Однако клиноэнстатит легко

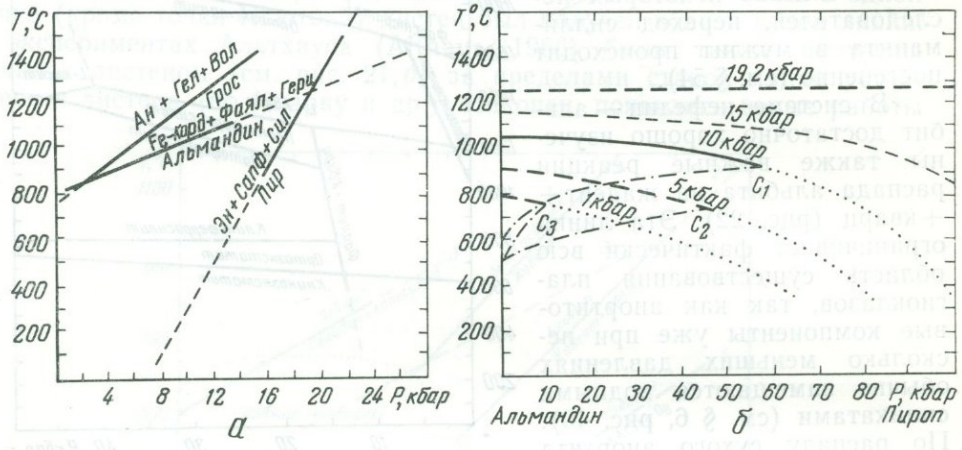


Рис. 24. Диаграммы устойчивости гранатов (Yoder, Chinner, 1960; Hays, 1966)

а — *PT*-линии устойчивости для альмандина, пиропа и гроссуляра, сплошные — экспериментальные, пунктир — экстраполированные; *б* — изобары, показывающие максимальное содержание пиропа в гранате. Гранат устойчив ниже изобар (сплошная линия — экспериментальная, пунктирные — расчетные). C_1 — точечные — в поле водных минералов. Штрих-пунктирные линии — нижний предел гранатов в присутствии H_2O (с учетом данных Hsu, 1967)

получается метастабильно за счет протоэнстатита. Примесь кальция и алюминия также должна сказываться на поле устойчивости магнезиальных клино- и ортопироксенов. Орто-клинопревращение для промежуточных магнезиально-железистых пироксенов должно иметь максимум, так как ортопироксен состава $Fe_{0,4}Mg_{0,6}SiO_3$ инвертирует по крайней мере частично в клинопироксен при 20 *кбар* и температуре около 900° С. Однако более определенно интервал этого перехода при более низких давлениях и в присутствии кальция и алюминия неизвестен. Во всяком случае в метаморфических породах клиногиперстены неизвестны.

Сводная предварительная диаграмма для граната пироп-альмандинового ряда дана на рис. 24. Линия, ограничивающая верхний предел устойчивости альмандина, отличается от линии пиропа гораздо меньшим наклоном. В сухих условиях Иодеру (Yoder, 1955) удалось получить альмандин лишь при давлениях выше 3000 *атм*, но в гидротермальных условиях альмандин синтезирован и устойчив при низких давлениях, порядка 500 *атм* (см. § 7).

Для гроссуляра до последнего времени верхний предел устойчивости не был определен. Известны были лишь отдельные точки (D. Roy, R. Roy, 1957; Yoder, 1950$_2$; Newton, 1966). Недавно Ньютон (Newton, 1966) построил предварительную линию разложения гроссуляра, а Хейс

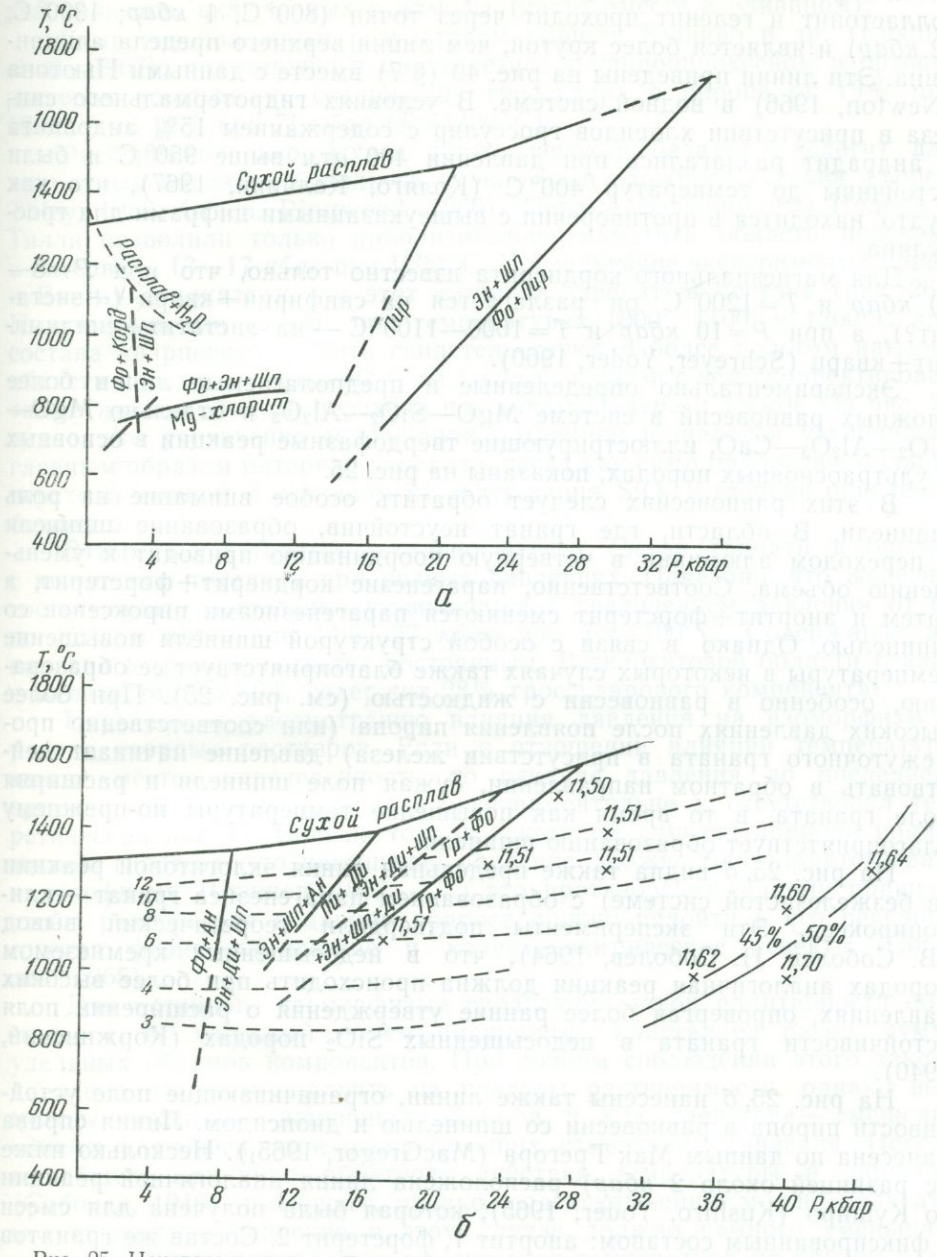


Рис. 25. Некоторые экспериментально определенные линии моновариантных равновесий в *PT*-координатах в ультраосновных и основных ассоциациях

а — в системе $MgO—Al_2O_3—SiO_2$; *б* — в системе $CaO—MgO—Al_2O_3—SiO_2$, равновесия с форстеритом, энстатитом, диопсидом и шпинелью; крестики — замеренные параметры элементарной ячейки граната (Å), в левой части диаграммы — в равновесии с энстатитом, в правой части — для ассоциаций без энстатита. Здесь приведены линии одинакового содержания гроссуляра в пироповом гранате (45 и 50%). Тонкие штриховые кривые — линии равного содержания Al_2O_3 в диопсиде (вес. %) в парагенезисе форстерит — Al — диопсид — шпинель

(Hays, 1966_2) привел более полные предварительные данные об устойчивости гроссуляра, гроссуляра с кварцем и корундом и поле устойчивости пироксена — $CaAl_2SiO_6$. Линия разложения гроссуляра на анортит, волластонит и геленит проходит через точки (800° С, 1 *кбар*; 1300° С, 12 *кбар*) и является более крутой, чем линия верхнего предела альмандина. Эти линии приведены на рис. 40 (§ 7) вместе с данными Ньютона (Newton, 1966) в водной системе. В условиях гидротермального синтеза в присутствии хлоридов гроссуляр с содержанием 15% андрадита и андрадит разлагались при давлении 400 *атм* выше 950° С и были устойчивы до температур 400° С (Коляго, Калинин, 1967), что как будто находится в противоречии с вышеуказанными цифрами для гроссуляра.

Для магнезиального кордиерита известно только, что при $P=8$—10 *кбар* и $T=1200°$ С он разлагается на сапфирин+кварц (+энстатит?), а при $P=10$ *кбар* и $T=1000$—$1100°$ С — на энстатит+силлиманит+кварц (Schreyer, Yoder, 1960).

Экспериментально определенные и предполагаемые линии более сложных равновесий в системе MgO—SiO_2—Al_2O_3 и отдельно MgO—SiO_2—Al_2O_3—CaO, иллюстрирующие твердофазные реакции в основных и ультраосновных породах, показаны на рис. 25.

В этих равновесиях следует обратить особое внимание на роль шпинели. В области, где гранат неустойчив, образование шпинели с переходом алюминия в четверную координацию приводит к уменьшению объема. Соответственно, парагенезис кордиерит+форстерит, а затем и анортит+форстерит сменяются парагенезисами пироксенов со шпинелью. Однако в связи с особой структурой шпинели повышение температуры в некоторых случаях также благоприятствует ее образованию, особенно в равновесии с жидкостью (см. рис. 25). При более высоких давлениях после появления пиропа (или соответственно промежуточного граната в присутствии железа) давление начинает действовать в обратном направлении, сужая поле шпинели и расширяя поле граната, в то время как повышение температуры по-прежнему благоприятствует образованию шпинели.

На рис. 25, *б* видна также предельная линия эклогитовой реакции (в безжелезистой системе) с образованием парагенезиса гранат — клинопироксен. Эти эксперименты подтвердили теоретический вывод (В. Соболев, Н. Соболев, 1964), что в недосыщенных кремнеземом породах аналогичная реакция должна происходить при более высоких давлениях, опровергая более ранние утверждения о расширении поля устойчивости граната в недосыщенных SiO_2 породах (Коржинский, 1940).

На рис. 25, *б* нанесены также линии, ограничивающие поле устойчивости пиропа в равновесии со шпинелью и диопсидом. Линия справа нанесена по данным Мак Грегора (MacGregor, 1965_1). Несколько ниже (с разницей около 2 *кбар*) расположена линия аналогичной реакции по Куширо (Kushiro, Yoder, 1965), которая была получена для смеси с фиксированным составом: анортит 1, форстерит 2. Состав же гранатов вдоль линии равновесия, определенный Мак Грегором, соответствует составу природных гранатов в сходном парагенезисе.

Очень интересны экспериментальные данные Мак Грегора об изменении состава граната в парагенезисе пироп-шпинелевых перидотитов при дальнейшем повышении давления (MacGregor, 1965_1). Если вдоль линии равновесия и при давлении до 30 *кбар* ($T=1300°$ С) состав граната остается постоянным (см. рис. 25), то при значительно более высоком давлении (35 *кбар*, $T=1000°$ С) гранат резко обогащается кальцием. На рис. 25 показано приблизительное положение линий равных содержаний гроссулярового компонента в гранате (45 и 50%). При дальнейшем повышении давления (40 *кбар*, $T=1000°$ С) гранат

содержит уже около 65% гроссуляра. Указанные результаты получены для парагенезиса форстерит+гранат+Al-диопсид+шпинель и не соответствуют материалам по природным ассоциациям, в частности, составам гранатов, включенных в алмазы (часто вместе с оливином).

К противоположным результатам пришли Куширо и др. (Kushiro et al., 1967), получившие в парагенезисе с клинопироксеном и ортопироксеном уменьшение содержания гроссуляра в пиропе от 19% при 18 *кбар* до 12% при 71 *кбар* ($T=1400°$ С).

Экспериментально изучен также переход базальт — эклогит для природных образцов базальтов и эклогитов сложного состава (Yoder, Tilley, 1962; Green, Ringwood, 1966). Первые эксперименты Иодера и Тилли позволили только приблизительно наметить область перехода в интервале 13—17 *кбар* при 1000° С. Последующие эксперименты Грина и Рингвуда показали, что этот интервал зависит от состава (рис. 26). Полученные ими данные при температурах 1000°, 1100° и 1200° С для состава кварцевого толеита свидетельствуют о более пологом наклоне области перехода (около 50° С на 1 *кбар*), в связи с чем скорректирован также наклон области перехода по точкам Иодера и Тилли. Из рис. 26 видно, что увеличение содержания алюминия и щелочей увеличивает главным образом интервал перехода, тогда как само положение области перехода зависит в основном от содержания SiO_2 и степени окисления базальта.

Этими же авторами детально изучен состав граната в опытах с кварцевым толеитом при разных давлениях. Показано, что железистость граната постепенно уменьшается с увеличением давления от 67 до 32% в интервале 14,6—27 *кбар* при $T=1100°$ С. Содержание же кальция в гранате остается постоянным. В эклогитовой области гранат с железистостью 36% содержит 28% гроссулярового компонента.

Перейдем к рассмотрению влияния давления на изоморфизм и распад твердых растворов. Если в отношении влияний температуры здесь имеется определенность, то влияние давления до последнего времени очень мало изучалось экспериментально и отсутствовал теоретический анализ. Больше того, в некоторых случаях априори принималась гипотеза, что повышение давления должно благоприятствовать изоморфизму (Стишов, $1962_{1,2}$), а это противоречит общему правилу. чтобы разобраться в данном вопросе, нужно подойти к его решению, сочетая физико-химические и кристаллохимические аспекты (Соболев, 1965).

Для истинного изоморфизма справедлив закон аддитивности объемов, т. е. удельный объем смешанных кристаллов равен сумме удельных объемов компонентов. При точном соблюдении этого закона давление не должно влиять на пределы растворимости, однако возможны некоторые изменения объемов и как следствие — смещения кривых равновесия при очень больших изменениях давления. Исходя из общего принципа обратного действия температуры и давления (Соболев, 1949), имеющего, однако, ряд исключений, можно полагать, что повышение давления в этом случае должно немного уменьшать пределы растворимости, т. е. критическая температура на кривой сольвуса с повышением давления должна несколько повышаться. Термодинамическая сторона этого вопроса подробнее рассмотрена В. А. Киркинским (1965).

В связи с незначительными смещениями равновесия и задержками реакций экспериментальные данные, иллюстрирующие эти закономерности, до последнего времени отсутствовали. Так, в течение 15 лет при изучении распада кали-натровых полевых шпатов при давлении 5 *кбар* не удавалось установить изменения кривой распада в зависимости от давления. Лишь в последнее время было показано, что повышение давления благоприятствует распаду твердых растворов; критическая

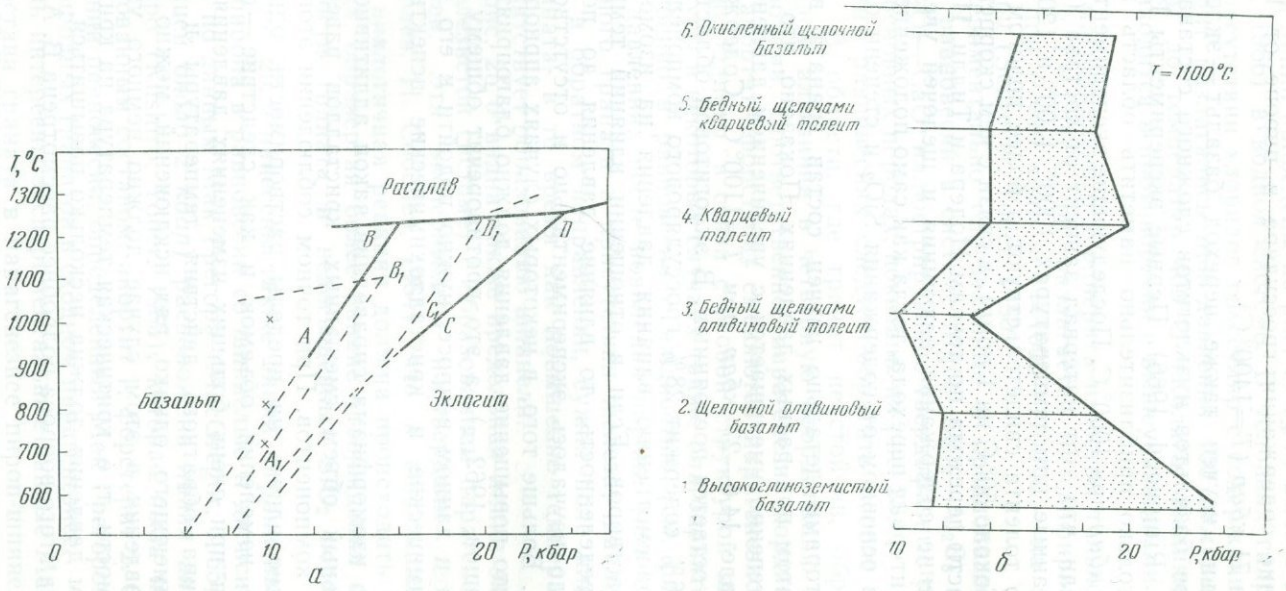


Рис. 26. Переход базальт — эклогит для природных составов пород

а — *PT*-проекция для состава кварцевого толеита (*ABCD*; Green, Ringwood, 1966) и базальта ($A_1B_1C_1D_1$) Joder, Tilley, 1962, с исправлениями по Green, Ringwood, 1966); значки — экспериментальные точки для базальта по Иодеру и Тилли; *б* — интервал перехода по давлению при $T = 1100°$ C для разных базальтовых составов (Ringwood, Green, 1966). Точками показано поле эклогитоподобных пород (гранат + клинопироксен + плагиоклаз + ортопироксен)

точка с изменением давления до 10 *кбар* повышается менее чем на 100° С (Luth, Tuttle, 1966).

Во втором случае изодиморфизма, когда компоненты системы резко отличаются по своей структуре, закон аддитивности объемов совершенно неприменим. Так, в системе ZnS—FeS удельные веса сфалерита и пирротина отличаются более чем на 18%, в то время как содержание компонента FeS в сфалерите не только не повышает, а, наоборот, несколько снижает его удельный вес. В этом случае легко предвидеть,

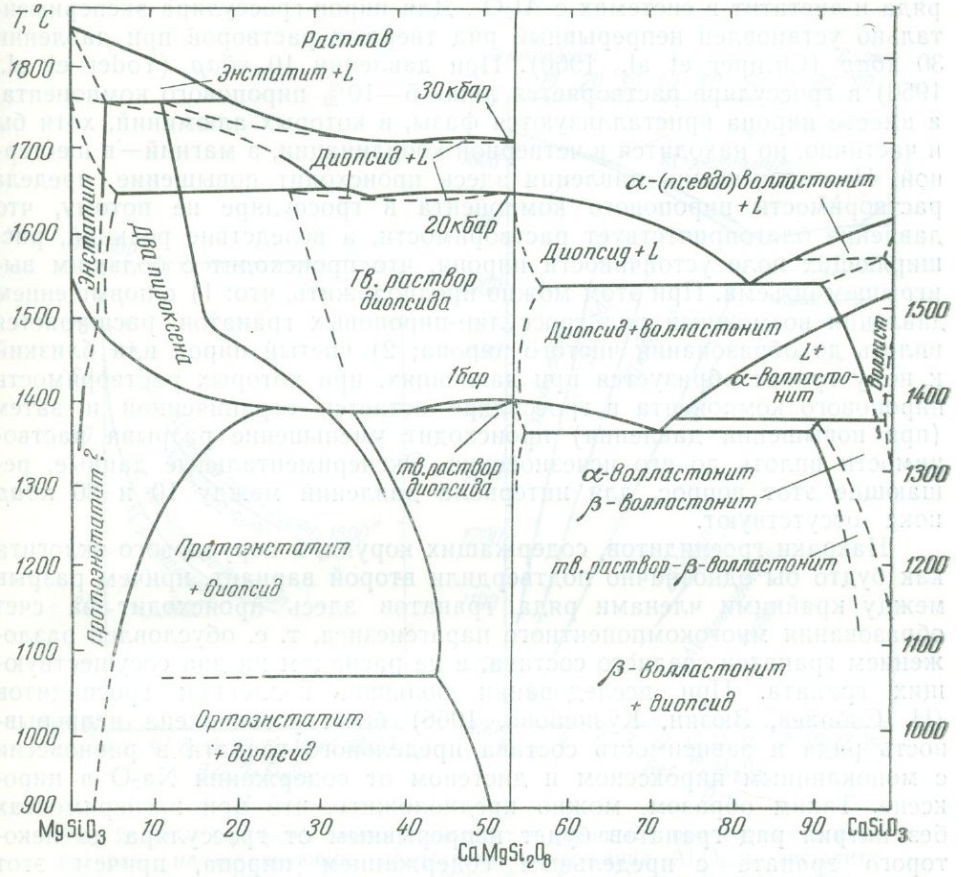


Рис. 27. *T*—*X*-разрез системы $MgSiO_3$ — $CaMgSi_2O_6$ — $CaSiO_3$ при $P=1$ *бар*, 20 и 30 *кбар* (Boyd, Schairer, 1964; Davis, Boyd, 1966)

что повышение давления должно препятствовать переходу Fe в соединение с более низким координационным числом, и предел растворимости в соответствующей фазе должен значительно понижаться, что и показано Куллерудом (Kullerud, 1953): с увеличением давления от 1 до 1000 *бар* при $T=500°$ С растворимость FeS в сфалерите снижается с 17,5 до 10,5% *.

Самые последние эксперименты (Boyd, Schairer, 1964; Davis, Boyd, 1966) дают возможность иллюстрировать это на примере пироксенов. Как известно, Ca в структуре пироксена обладает восьмерной или близкой к ней координацией, тогда как оба атома Mg в структуре $MgSiO_3$ (во всяком случае в ортоэнстатите) — типичной шестерной ко-

* В последнее время выяснилось, что в гидротермальных условиях пределы растворимости значительно выше, чем приведенные цифры. По-видимому, данные Куллеруда справедливы лишь в системе с максимальным содержанием серы (Kullerud, 1959).

ординацией. Сравнивая разрезы (рис. 27) при 1 *атм*, 20 и 30 *кбар*, мы видим, что при одной и той же температуре, например при 1400° С, с повышением давления резко сокращается растворимость Са в магнезиальном пироксене при некотором расширении поля твердых растворов диопсида. Это относится и к более сложным системам, где можно предвидеть характер явлений, сопоставляя удельные объемы фаз, а последние зависят прежде всего от координационного числа катионов.

Характерным примером являются гранаты пироп-гроссулярового ряда и энстатит в системах с Al_2O_3. Для пироп-гроссуляра экспериментально установлен непрерывный ряд твердых растворов при давлении 30 *кбар* (Chinner et al., 1960). При давлении 10 *кбар* (Yoder et al., 1950) в гроссуляре растворяется лишь 5—10% пропового компонента, а вместо пироп кристаллизуются фазы, в которых алюминий, хотя бы и частично, но находится в четверной координации, а магний — в шестерной. При повышении давления здесь происходит повышение предела растворимости пропового компонента в гроссуляре не потому, что давление благоприятствует растворимости, а вследствие реакций, расширяющих поле устойчивости пироп, что происходит с большим выигрышем объема. При этом можно предположить, что: 1) с повышением давления возможный ряд гроссуляр-пироповых гранатов расширяется вплоть до образования чистого пироп; 2) чистый пироп или близкий к нему гранат образуется при давлениях, при которых растворимость пропового компонента в гроссуляре остается ограниченной и затем (при повышении давления) происходит уменьшение разрыва растворимости вплоть до его исчезновения. Экспериментальные данные, решающие этот вопрос, для интервала давлений между 10 и 30 *кбар* пока отсутствуют.

Находки гроспидитов, содержащих корунд, и корундового эклогита как будто бы однозначно подтвердили второй вариант, причем разрыв между крайними членами ряда гранатов здесь происходит за счет образования многокомпонентного парагенезиса, т. е. обусловлен разложением гранатов среднего состава, а не распадом на два сосуществующих граната. При исследовании большой коллекции гроспидитов (Н. Соболев, Зюзин, Кузнецова, 1966) была установлена непрерывность ряда и зависимость состава предельного граната в равновесии с моноклинным пироксеном и дистеном от содержания Na_2O в пироксене. Таким образом, можно предположить, что при экспериментах без натрия ряд гранатов будет непрерывным от гроссуляра до некоторого граната с предельным содержанием пироп, причем этот предел зависит от температуры и давления. Разложение гранатов среднего состава происходит за счет реакции с натрием с образованием богатых жадеитом пироксенов. Дальнейшее повышение давления должно привести и в этих условиях (при том же потенциале Na_2O) к расширению пределов устойчивости граната вплоть до непрерывного ряда, что связано с переходом части алюминия, находящегося в пироксене в четверной координации, в шестерную координацию, а магния — в восьмерную.

Более сложным является пример растворимости Al_2O_3 в ромбическом пироксене. Твердые растворы здесь укладываются в псевдобинарную систему $MgSiO_3$—Al_2O_3. Экспериментальное получение пироп показало высокую растворимость глинозема в ромбическом пироксене (Boyd, England, 1959), доходящую до 14—19%, из этого заключили, что дальнейшее повышение давления должно еще более повысить этот предел. При обсуждении результатов было отмечено, что дело обстоит не так просто, так как половина Al в энстатите находится в четверной координации (Соболев, 1963). Пока образование глиноземистого энстатита происходит за счет кордиерита, т. е. до давлений 20 *кбар*, в системе с избытком SiO_2 это должно приводить к выигрышу объема, и

давление будет благоприятствовать растворимости Al_2O_3 в $MgSiO_3$. Однако в поле устойчивости пиропа, где весь алюминий находится в шестерной координации, объемный эффект должен стать обратным, и дальнейшее повышение давления должно привести к понижению растворимости Al_2O_3 (см. также § 56).

Последующие эксперименты (Boyd, England, 1964) полностью подтвердили эти теоретические соображения. На рис. 28, *а*, *б* хорошо видно, что с увеличением давления при постоянной температуре содер-

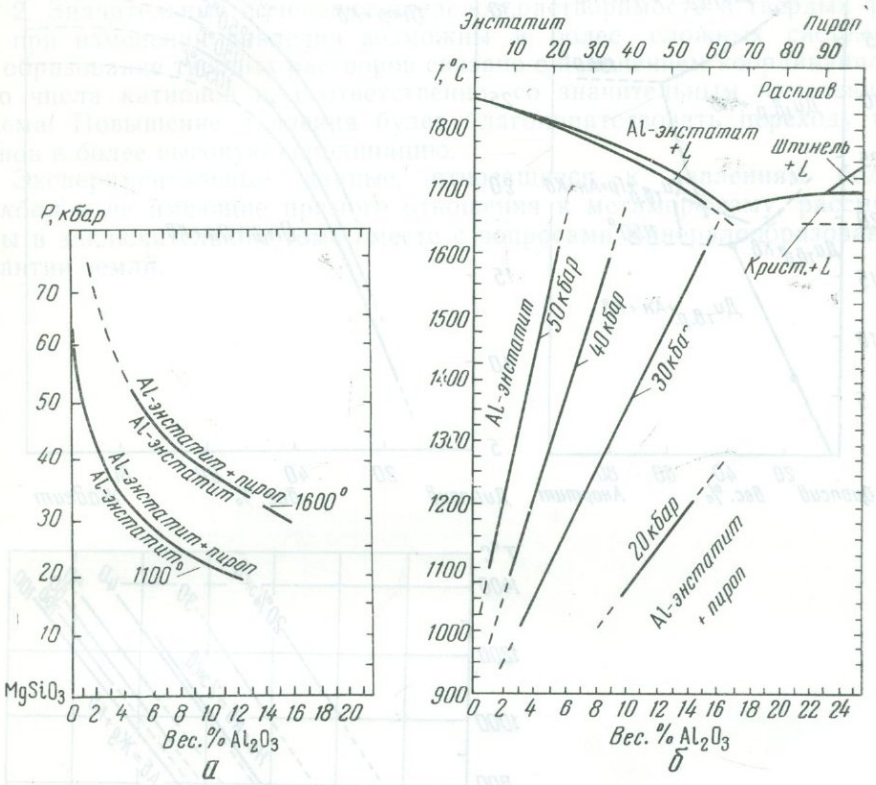


Рис. 28. P — X-разрезы системы энстатит — пироп (*а*) при разных температурах, иллюстрирующие предельные содержания Al_2O_3 в энстатите (Chinner и др., 1964; Joder и др., 1964); T — X-диаграмма системы энстатит — пироп (*б*) при разных давлениях

жание глинозема в энстатите в равновесии с пиропом резко снижается. Однако температурный фактор оказывается более существенным. Изменение давления на 1 *кбар* компенсируется изменением температуры на 20—25° С. Эти цифры занимают промежуточное положение между приведенными выше цифрами плавления силикатов (10—15° на 1 *кбар*) и важнейших реакций фазовых переходов (60—100° на 1 *кбар*).

Аналогичные закономерности справедливы и при вхождении Al в моноклинные пироксены. На рис. 29 показаны результаты экспериментов для системы диопсид — анортит — кварц и диопсид — альбит — кварц (Kushiro, 1965$_1$). В пироксен, сосуществующий с плагиоклазом и кварцем, в заметном качестве может входить Ca-чермакитовый компонент и жадеит. Их предельное содержание в пироксене зависит от температуры и давления. С увеличением давления содержание Ca — Al компонента (чермакита) в диопсиде увеличивается в поле без граната и уменьшается в поле устойчивости ассоциации с гроссуляр-пироповым

гранатом, т. е. аналогично поведению Al в энстатите *. Содержание жадеитового компонента с возрастанием давления при постоянной температуре все время увеличивается с заметным перегибом кривых около 60% жадеита. Для более низкотемпературных условий в интервале 60—80% жадеита возможны осложнения (см. § 56).

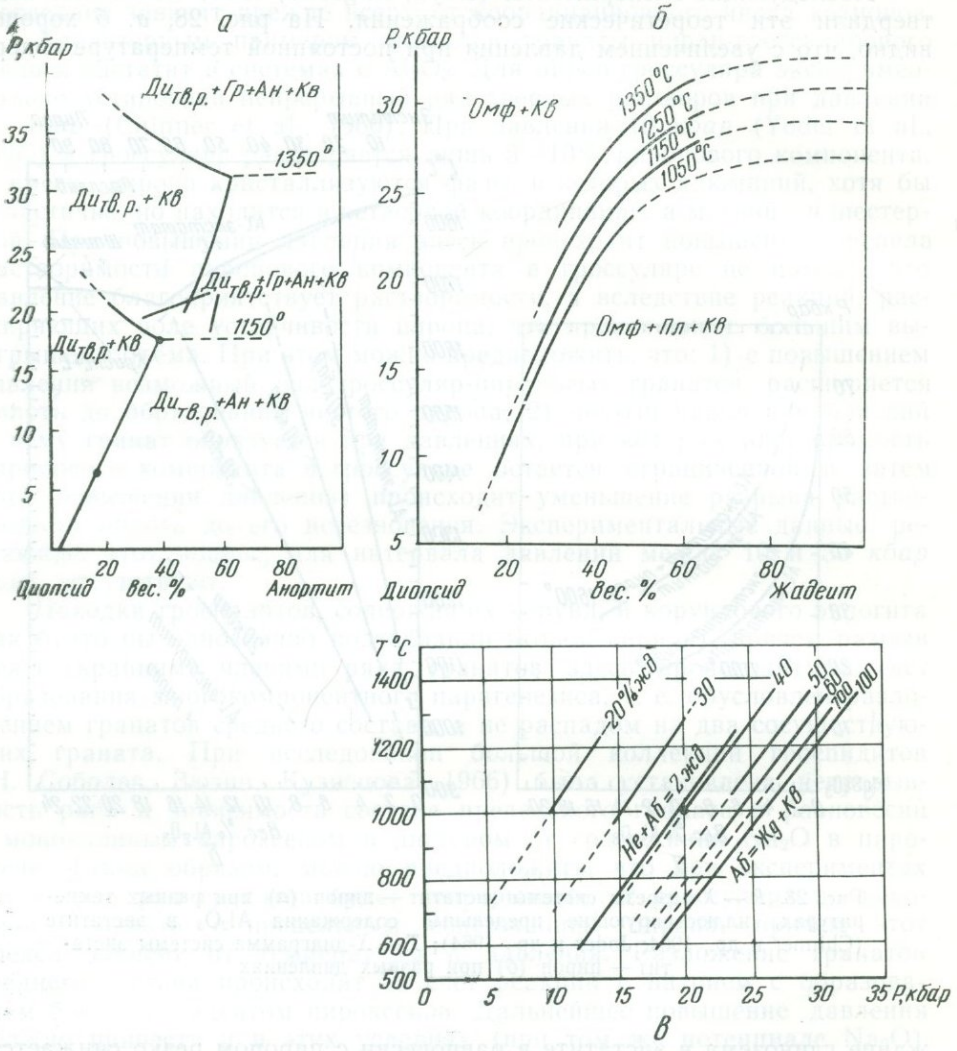


Рис. 29. Твердые растворы моноклинных пироксенов при высоких давлениях (Kushiro, 1965)

а — ассоциации субсолидуса в сечении *P*—*X* диопсид—анортит (±кварц) при 1150 и 1350° С; *б* — то же в сечении диопсид — жадеит при 1050—1350° С; *в* — изолинии предельных содержаний жадеита в пироксене, сосуществующем с кварцем, при разных *P* и *T*. Для сравнения нанесена линия *Не*+*Аб*=*Жд*

В обоих случаях и для Са-чермакита, и для жадеита влияние давления более существенно, чем температуры. Изменение давления на 1 *кбар* компенсируется изменением температуры на 50—100° С, т. е. оно аналогично (по цифрам) важнейшим фазовым переходам.

*Чистый чермакит — $CaAl_2SiO_6$ — получен экспериментально (Clark et at., 1962; Hays, 1966), но поле его устойчивости располагается в условиях, по-видимому, не существующих в природе ($T > 1150°$ С при $P > 9$ *кбар*; Hays, 1966; см. рис. 40, *б*).

Следует также отметить, что жадеит с кварцем в поле, где сам жадеит (без кварца) уже устойчив, может содержать не более 40% жадеита, а в поле эклогитов омфацит с кварцем может содержать, по крайней мере, 30% жадеита.

Сказанное можно суммировать в виде следующих выводов.

1. Изменение давления очень мало влияет на пределы растворимости при изоморфизме, если оба конечных члена изоструктурны или близки по структуре, притом это влияние, вероятно, обратно влиянию температуры.

2. Значительные изменения пределов растворимости в твердых фазах при изменении давления возможны в более сложных системах, где образование твердых растворов связано с изменением координационного числа катионов и, соответственно, со значительным изменением объема. Повышение давления будет благоприятствовать переходу катионов в более высокую координацию.

Экспериментальные данные, относящиеся к давлениям более 50 *кбар* и не имеющие прямого отношения к метаморфизму, рассмотрены в заключительном томе вместе с вопросами минералообразования в мантии земли.

Глава III

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ ПО РЕАКЦИЯМ С УЧАСТИЕМ ЛЕТУЧИХ

§ 6. Системы с участием H_2O

Реакции с участием воды имеют очень большое значение при метаморфизме и издавна были положены в основу температурной градуировки процессов. Однако лишь в последние 20 лет систематически проводятся экспериментальные исследования силикатных систем с водой, отвечающих породообразующим минералам. Хотя сейчас уже и накоплен большой фактический материал, многие важные системы еще не изучены, а ряд данных требует уточнения.

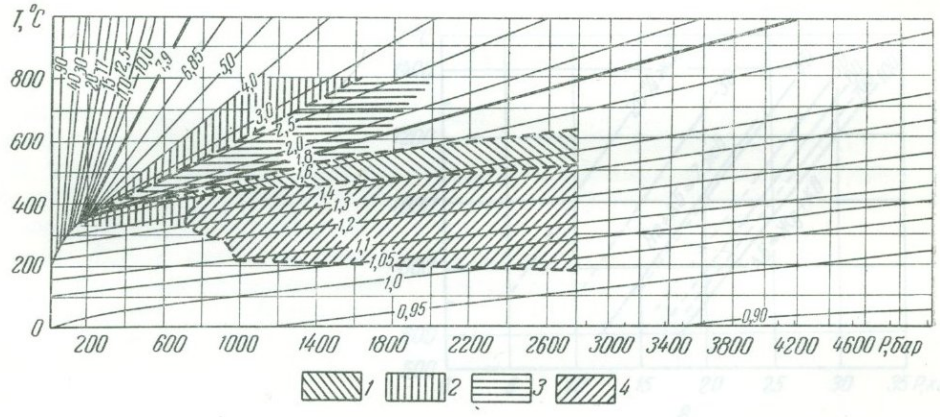


Рис. 30. Свойства воды при переменных P и T (по Смиту с дополнениями по Говорову, 1964)

1 — пограничная область жидкообразных и газообразных (пневматолитовых) растворов. Поле растворов: *2* — с повышенной активностью калия; *3* — с повышенной активностью натрия; *4* — метаморфических с высокой константой диссоциации H_2O. Жирные линии — изохоры, ограничивающие поля жидкообразного, флюидного и газообразного состояния (по авторам)

Прежде чем переходить к равновесиям силикатов в присутствии H_2O, кратко остановимся на свойствах воды в области высоких T и P и растворимости различных минералов в воде. На рис. 30 приведена кривая кипения H_2O (с критической точкой $T=374{,}1°$ и $P=218{,}4$ *атм*) и изохоры при высоких температурах и давлениях. В критической точке жидкая и газовая фазы становятся идентичными по своим свойствам, вследствие чего фазовая граница исчезает. При T и P больше критиче-

ских равновесие двух фаз (газ — жидкость) невозможно, однако это совсем не значит, что при T и P выше критических мы имеем всегда газ, как это вытекает из неточных определений «надкритического состояния», приводимого во многих учебниках (или что «надкритическая фаза» принципиально отлична от жидкости и газа). Все свойства единой фазы здесь изменяются совершенно постепенно и можно, не пересекая двухфазовую кривую, в «обход ее», типичную воду (например, при $P=1$ *атм*, $T=10°$ С) превратить в типичный пар (например, при $P=1$ *атм*, $T=120°$ С). Поэтому всякая граница, которая отделяла бы здесь область типичной жидкости от типичного газа (с выделением или без выделения промежуточного состояния) будет условной, т. е. она не отвечает скачкообразному изменению свойств. В этом отношении она подобна условному разделению областей непрерывных твердых растворов. Несмотря на это, все же представляется существенным различать области «газообразного» состояния с большими удельными объемами и крутым наклоном изохор и «жидкообразного» состояния, где удельные объемы и наклоны изохор невелики (Smyth, 1953; Заварицкий, Соболев, 1961). В качестве границы между ними может быть принята изохора с критическим объемом 3,1 *см*^{3}/*г* или же выделена промежуточная область «флюида», или «пневматолитовых растворов», с границами, соответствующими на нашей диаграмме изохорам 1,81 и 7,87 *см*^{3}/*г* (исходящих из точки с $T=355°$ на кривой кипения). Эти границы в области малых давлений обосновываются ретроградной растворимостью, например, SiO_2 в области «флюида», а также исходя из различного поведения главных электролитов минералообразующих растворов, что определяется константой диссоциации воды (Говоров, 1964).

Из рис. 30 видно, что в типичных случаях регионального метаморфизма (свыше 3—4 *кбар*) поровый водный раствор будет характеризоваться жидкообразным состоянием и иметь высокую константу диссоциации воды. Последнее обстоятельство обусловливает и ряд других свойств, в частности высокую степень диссоциации и других электролитов, высокую активность водородных и гидроксильных ионов, что будет создавать весьма агрессивные свойства растворов (Говоров, 1964). Поэтому при региональном метаморфизме пород глубокие преобразования могут осуществляться даже очень слабоминерализованными растворами. Экспериментально это подтверждается повышенной способностью воды к растворению SiO_2 и силикатов при высоких давлениях. При контактовом метаморфизме мы в большинстве случаев попадаем в область «флюидов», которая характеризуется пониженными активностью растворов и растворимостью силикатов, а также резкими изменениями активности электролитов (в частности, K и Na; см. рис. 30) в зависимости от T и P.

Все соединения по растворимости в H_2O для наших целей полезно разделить на 3 группы: 1) хорошо растворимые соли типа NaCl, KCl, силикаты калия; 2) труднорастворимые (при обычных условиях) силикаты, карбонаты и др.; 3) промежуточные, куда попадают силикаты натрия, Na_2CO_3, K_2SO_4 и некоторые другие. На рис. 31 приведены изотермические сечения для NaCl — важнейшей из растворимых солей. Критическая точка раствора по сравнению с чистой водой значительно повышается. В результате критические явления в насыщенных растворах невозможны и кривые равновесия газ — жидкость — твердый NaCl имеют максимум при 400 *бар*. При отсутствии кристаллов NaCl и реальных температурах до 900° С и давлениях меньше 2000 *атм* возможны две сосуществующие фазы, причем растворимость NaCl в газовой фазе низкой плотности невелика (менее 5% по весу), а в плотной жидкой фазе содержание NaCl очень большое. При более высоких давлениях, соответствующих обычным метаморфическим условиям, раствор располагается над двухфазовой областью, и при любых температурах ниже

900° С возможен непрерывный переход от чистого H_2O до чистого NaCl (расплава).

В то время как растворимость солей типа NaCl уже при низких температурах значительна, силикаты же практически не растворяются. Выше (§ 3) вопрос о характере критических явлений в таких системах уже рассматривался. В условиях низких давлений (менее 1000 *атм*) даже с повышением температуры растворимость силикатов изменяется мало, составляя сотые — десятые доли процента по весу или даже понижается (в некотором интервале). На рис. 32 (во врезке) хорошо видна ретроградная растворимость — повышение растворимости при понижении температуры, отвечающая области «флюида» при постепенном изменении свойств раствора от газа к жидкости. Но при давлениях свыше 1000 *атм* растворимость существенно возрастает с повышением давления и температуры, составляя уже проценты при $P=2$ *кбар* и $T=600°$ С, а ретроградной растворимости не наблюдается. При $T=700$—800° С, с возрастанием P от 2 до 10 *кбар* растворимость возрастает от 1 до 6% (Anderson, Burnham, 1965; Kennedy, 1950). При еще более высоких давлениях и температурах, как показывают эксперименты (Kennedy et al., 1962), растворимость SiO_2 достигает свыше 30% при $T=1050°$ С и $P=8$ *кбар*. Однако при метаморфизме подобные параметры маловероятны (см. §§ 26 и 27).

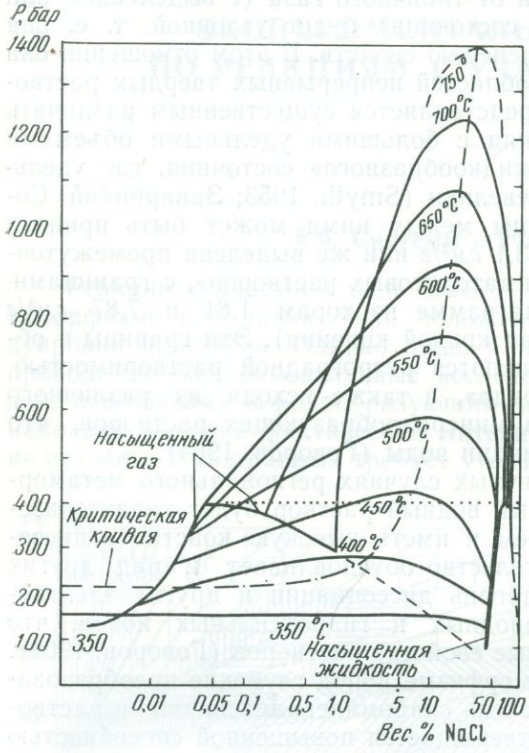


Рис. 31. Проекция изотермических сечений и трехфазных кривых на плоскость P—X в системе H_2O — NaCl (Takenouchi, Kennedy, 1965)

Аналогичная картина наблюдается и для других силикатов, например, альбита, нефелина, хотя данных здесь еще недостаточно. Следует отметить инконгруэнтное растворение многих силикатов, в частности калишпата, альбита. Но в метаморфических условиях следует ожидать насыщения поровых растворов соответствующими компонентами и их равновесия с силикатами. Однако это может иметь значение при метасоматозе в условиях интенсивной проточной циркуляции очень слабоминерализованных растворов(см. § 10).

В промежуточной группе (силикаты Na и др.) растворимость уже при низких температурах может быть значительной, но верхняя критическая точка достигается при сравнительно невысоких давлениях (в отличие от породообразующих силикатов).

Из силикатных систем с H_2O первой была детально исследована система MgO—SiO_2—H_2O (Bowen, Tuttle, 1949). Было показано, что температура диссоциации серпентина и талька мало зависит от давления (рис. 33), а также выяснена последовательность более сложных реакций. Доказано также, что вплоть до $T=1000°$ и $P=3$ *кбар* никаких следов расплава не наблюдается. Кроме того, приведена кривая дегидратации брусита с очень крутым наклоном, что казалось сомнительным.

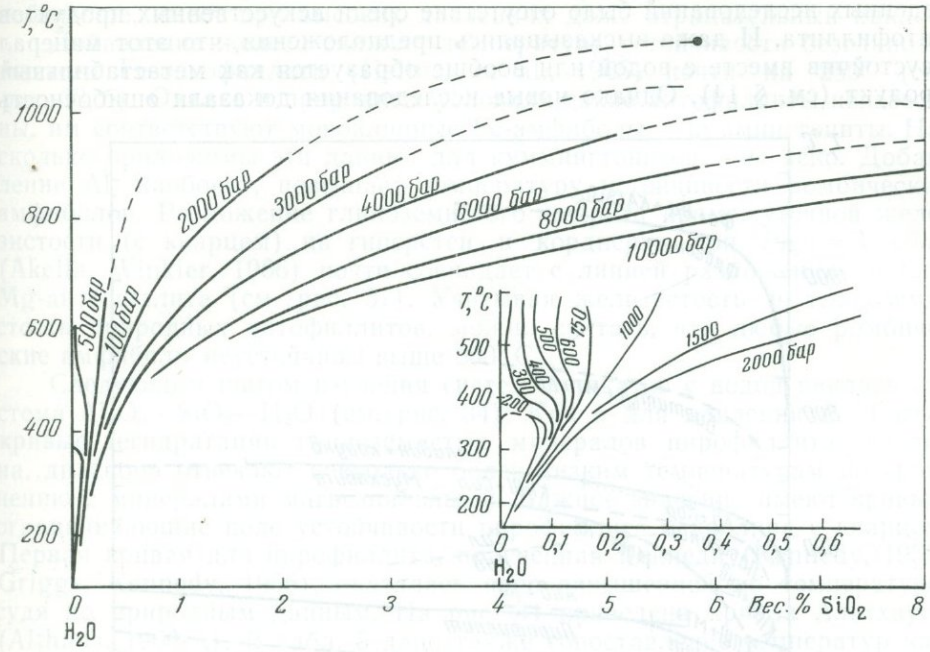


Рис. 32. Диаграмма предельной растворимости SiO_2 в H_2O в зависимости от P и T (Kennedy, 1950; Anderson, Burnham, 1966)

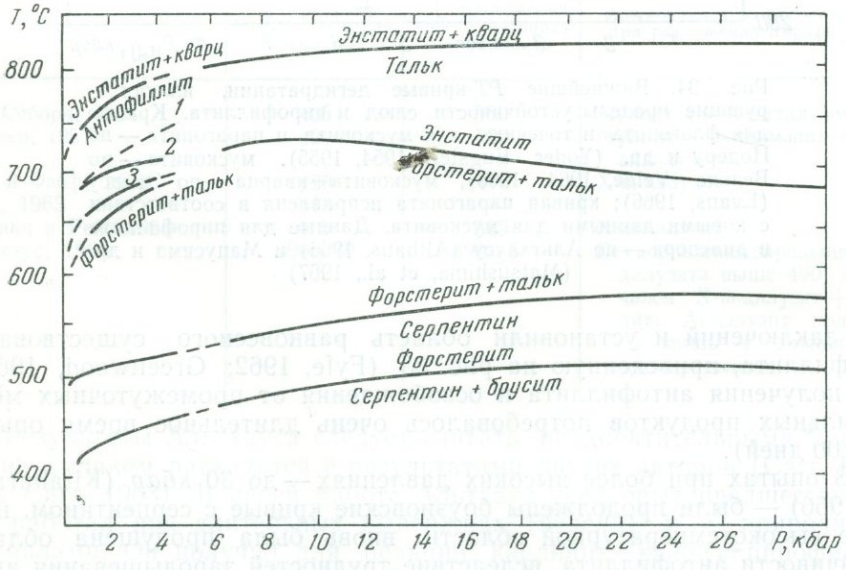


Рис. 33. Моновариантные равновесия в системе $MgO — SiO_2 — H_2O$ в координатах $P_{общ} = P_{H_2O}$ и T (по данным Bowen, Tuttle, 1949; Greenwood, 1963; Kitahara et al., 1966)

1 — антофиллит + кварц + $H_2O \rightleftarrows$ тальк; *2* — энстатит + $H_2O \rightleftarrows$ антофиллит + форстерит; *3* — антофиллит + $H_2O \rightleftarrows$ форстерит + тальк

При проверках в положение линии равновесия были внесены серьезные изменения. Однако и до сих пор в этой реакции еще не все выяснено и требуются дальнейшие уточнения. Другим серьезным недостатком проведенных исследований было отсутствие среди искусственных продуктов антофиллита. И даже высказывались предположения, что этот минерал неустойчив вместе с водой или вообще образуется как метастабильный продукт (см. § 14). Однако новые исследования доказали ошибочность

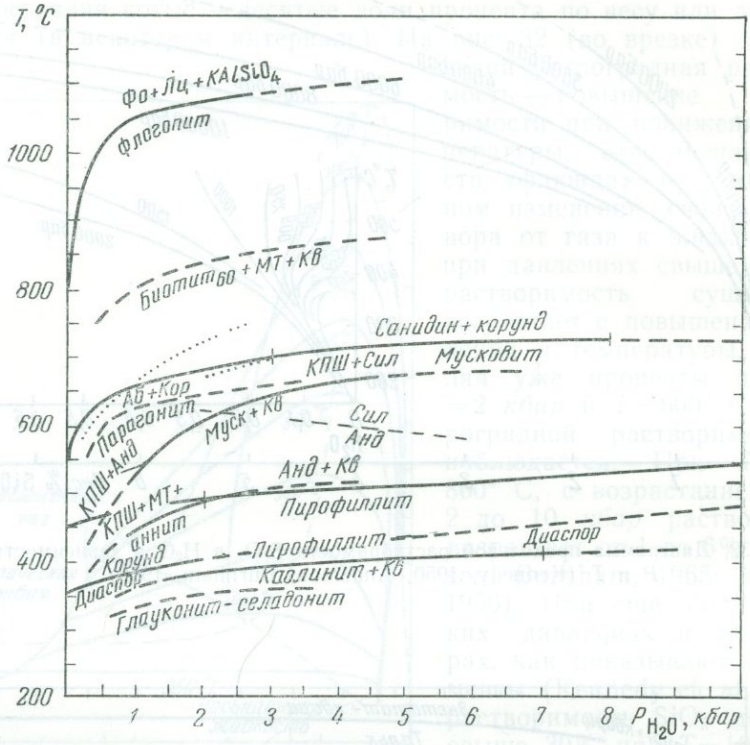


Рис. 34. Важнейшие *PT*-кривые дегидратации, иллюстрирующие пределы устойчивости слюд и пирофиллита. Кривые для флогопита и точечные для мусковита и парагонита — по Иодеру и др. (Yoder, Eugster, 1954, 1955), мусковита — по Вельде (Velde, 1964, 1966), мусковита+кварца — по Эвансу (Evans, 1966); кривая парагонита исправлена в соответствии с новыми данными для мусковита. Данные для пирофиллита и диаспора — по Альтхаусу (Althaus, 1966) и Мацусима и др. (Matsushima, et al., 1967)

этих заключений и установили область равновесного существования антофиллита, приведенную на рис. 33 (Fyfe, 1962; Greenwood, 1963_2). Для получения антофиллита и освобождения от промежуточных метастабильных продуктов потребовалось очень длительное время опытов (до 100 дней).

В опытах при более высоких давлениях — до 30 *кбар* (Kitahara et at., 1966) — были продолжены боуэновские кривые с серпентином, но в более высокотемпературной области вновь была пропущена область устойчивости антофиллита, вследствие трудностей зародышевания антофиллита и кратковременности опытов при высоких давлениях и температурах (несколько часов). Кривые энстатит+кв+H_2O=тальк и энстатит+H_2O=форстерит+тальк (см. рис. 33) являются метастабильными, по крайней мере, до давлений 22,5 *кбар* (Greenwood, 1963_2), где антофиллит, возможно, разлагается на энстатит+тальк. Эта реакция не зависит от H_2O и, по предположению Гринвуда, имеет очень крутой наклон.

Характерной особенностью экспериментальных кривых при высоких давлениях является то, что они практически горизонтальны, а кривая реакции энстатит — форстерит + тальк, в которой поглощение H_2O очень небольшое, имеет при высоких давлениях даже отрицательный наклон.

Добавление железа снижает температуру устойчивости безглиноземистого Fe-антофиллита (Hellner et al., 1965) почти на 250° (см. рис. 38, *б*). Однако в природных условиях такие антофиллиты неизвестны, им соответствуют моноклинные Fe-амфиболы — куммингтониты. Насколько приложимы эти данные для куммингтонитов — не ясно. Добавление Al, наоборот, повышает температуру устойчивости ромбических амфиболов. Разложение глиноземистого жедрита промежуточной железистости (с кварцем) на гиперстен и кордиерит при $P_{H_2O} = 3$ *кбар* (Akella, Winkler, 1966) почти совпадает с линией разложения чистого Mg-антофиллита (см. рис. 37). Учитывая железистость и глиноземистость природных антофиллитов, можно считать, что любые ромбические амфиболы неустойчивы выше 800° С.

Следующим шагом изучения систем силикатов с водой явилась система Al_2O_3—SiO_2—H_2O (см. рис. 34). Как и для давления $P = 1$ *атм*, кривые дегидратации глиноземистых минералов пирофиллита, каолина, диаспора отвечают несколько более низким температурам по сравнению с минералами магнезиальными. Важное значение имеют кривые, ограничивающие поле устойчивости пирофиллита и каолина с кварцем. Первая кривая для пирофиллита, полученная Кеннеди (Kennedy, 1955; Griggs, Kennedy, 1956), оказалась явно завышенной по температуре, судя по природным данным. На рис. 34 приведена кривая Альтхауса (Althaus, $1966_{2,3}$). В табл. 5 дано также сопоставление температур как пределов устойчивости пирофиллита по разным авторам.

Таблица 5

Устойчивость пирофиллита при $P_{H_2O} = 2000$ *бар*

Автор, год	*T*°C реакции каолинит + кварц = пирофиллит	*T*°C разложения (обезвоживание) пирофиллита	Алюмосиликаты, образованные при разложении пирофиллита
Рой, Ссборн, 1954	405	580	Муллит (+ Х-андалузит)
Винклер, 1957	420	520	Муллит — силлиманит + Х-андалузит
Карр и Файф, 1960	420	475	Х-андалузит
Карр, 1963	413	—	—
Арамаки и Рой, 1963	405	565	Х-андалузит
Альтхаус, 1966	390 ± 10	490 ± 5	Без добавления зародышей андалузита выше 490° получался Х-андалузит + муллит. Андалузит получался лишь с добавлением его зародышей

Результаты Альтхауса следует считать предпочтительными *, хотя они не слишком расходятся с результатами других авторов (Carr, Fyfe, 1960; Carr, 1963). В своей работе Альтхаус учел опыт предшественников, работал при длительных выдержках (недели) и с природными минералами. Он получил для реакции каолинит + кварц $\rightleftarrows$ пирофиллит превращение в обе стороны (при $P_{H_2O} = 7$ *кбар* прямое превращение или образование пирофиллита при 390° С, обратное — при 380° С), а при реакции разложения пирофиллита — природный андалузит (в присутствии зародышей андалузита), а не метастабильную фазу Х-андалузит. В последнее время кривая пирофиллита была продолжена в область высоких

* По новым данным Д. Керрика (Kerrick, 1968; Amer, Journ. Sci, № 3).

давлений — до 30 *кбар* P_{H_2O}, и на ней обнаружен пологий максимум при $P_{H_2O} \approx 17$ *кбар* (Matsushima et al., 1967). Интересно отметить, что в присутствии сильных кислот (HCl, H_2SO_4) поле пирофиллита расширяется в сторону более низких температур (с одновременным образованием дополнительных фаз типа цуниита, $AlCl_3$ и др., см. § 10).

На рис. 34 приведены также кривые дегидратации слюд, относящиеся к более сложным системам. Из безжелезистых слюд наиболее высокая температура дегидратации отвечает флогопиту, который возможен в равновесии с расплавом; значительно более низкая — мусковиту, еще ниже — парагониту. Кривые разложения слюд в присутствии кварца (до 50° С) лежат ниже кривых их дегидратации. Главное значение имеют реакции разложения мусковита и мусковита с кварцем, благодаря широкому распространению мусковита в метаморфических породах и очень слабому влиянию состава среды на эти равновесия (см. § 18). Положение этих кривых неоднократно уточнялось и сейчас может считаться достаточно надежным.

Изучение условий равновесия мусковита и парагонита при низких температурах и полиморфных превращений в них еще не закончено. По предварительным данным, растворимость парагонита в мусковите может достигать 25%, тогда как растворимость мусковита в парагоните гораздо менее значительна. Полиморфные переходы *2M* и *1M*-модификаций слюд (исключая более редкие, по-видимому, метастабильные модификации), по одним авторам, могут служить геологическим термометром (*1M*-мусковит возможен лишь ниже 200—300° С). По другим авторам, 1M мусковит всегда является промежуточной метастабильной фазой, существование которой определяется только кинетическими условиями.

Наиболее сложным оказалось исследование хлоритов (рис. 35, 36). Среди магнезиальных хлоритов самую высокую температуру разложения имеет клинохлор с определенным содержанием глинозема (см. рис. 35, *а* и 36, *в*). Кривые разложения железистых хлоритов, так же как и железистых слюд, лежат на 50—100° С (и более) ниже, чем для магнезиальных минералов (см. рис. 35, *а*, 36, *г*, *д*). Однако устойчивость Fe(Mn)-содержащих минералов зависит не только от температуры и давления, но и от парциального давления кислорода (полные диаграммы равновесия приведены в § 9). Приводимые на рис. 35—39 линии устойчивости минералов, содержащих Fe и Mn, отнесены к некоторым определенным, фиксированным с помощью буферов значениям P_{O_2}. Для железистых хлоритов отметим, в частности, что природным условиям более соответствуют нижняя кривая разложения дафнита (см. рис. 35, *а*) в равновесии с магнетитом и гематитом, а разложение его на кордиерит и герцинит с буфером магнетит, вюстит в природе при обычном метаморфизме маловероятно, кроме того, эта реакция метастабильна.

Кроме обычных хлоритов с межслоевым расстоянием $C = 14$Å в экспериментах были получены так называемые септохлориты с межслоевым расстоянием 7Å, близкие по структуре к серпентину. Их устойчивость, по предварительным данным (Nelson, Roy, 1958; Hellner et al., 1965), зависит от содержания Al и железистости, а также окислительного потенциала (рис. 36, *а*, *б*). Для железистых хлоритов были получены только септохлориты при всех температурах, для чисто магнезиальных они были получены в области температур ниже 400° С. Но для промежуточных составов 14Å-хлориты, по-видимому, устойчивы до самых низких температур (см. рис. 36, *а*, *б*, *д*), причем с возрастанием окислительного потенциала поле 14Å-хлоритов расширяется (Heller et al., 1965). Возможно, вхождение Fe^{3+} в хлориты с повышением P_{O_2} стабилизирует 14Å-хлориты. По той же причине при высоком P_{O_2} удается синтезировать ферроантигориты, содержащие Fe^{+3}, которые неустойчивы при низком P_{O_2}.

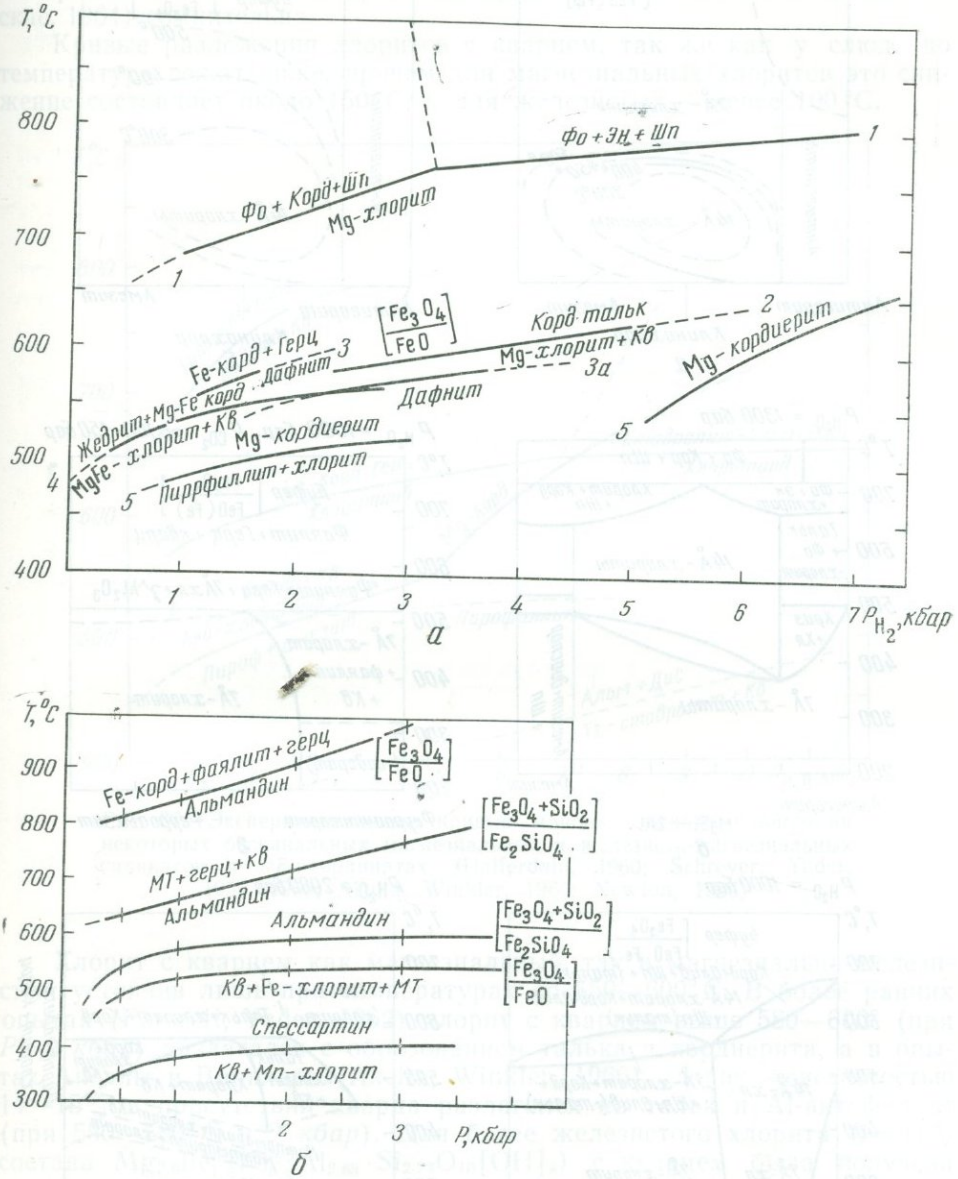


Рис. 35. Экспериментальные *PT*-кривые устойчивости хлоритов (*а*) *1, 2, 5* — по Фоссету (Fawcett, Yoder, 1966); *3, 3а* — по Тарноку (Turnock, 1960); *4* — по Акелле и др. (Akeila, Winkler, 1966); *PT*-кривые устойчивости альмандина и спессартина (*б*) для разных окислительных условий (Hsu, 1967)

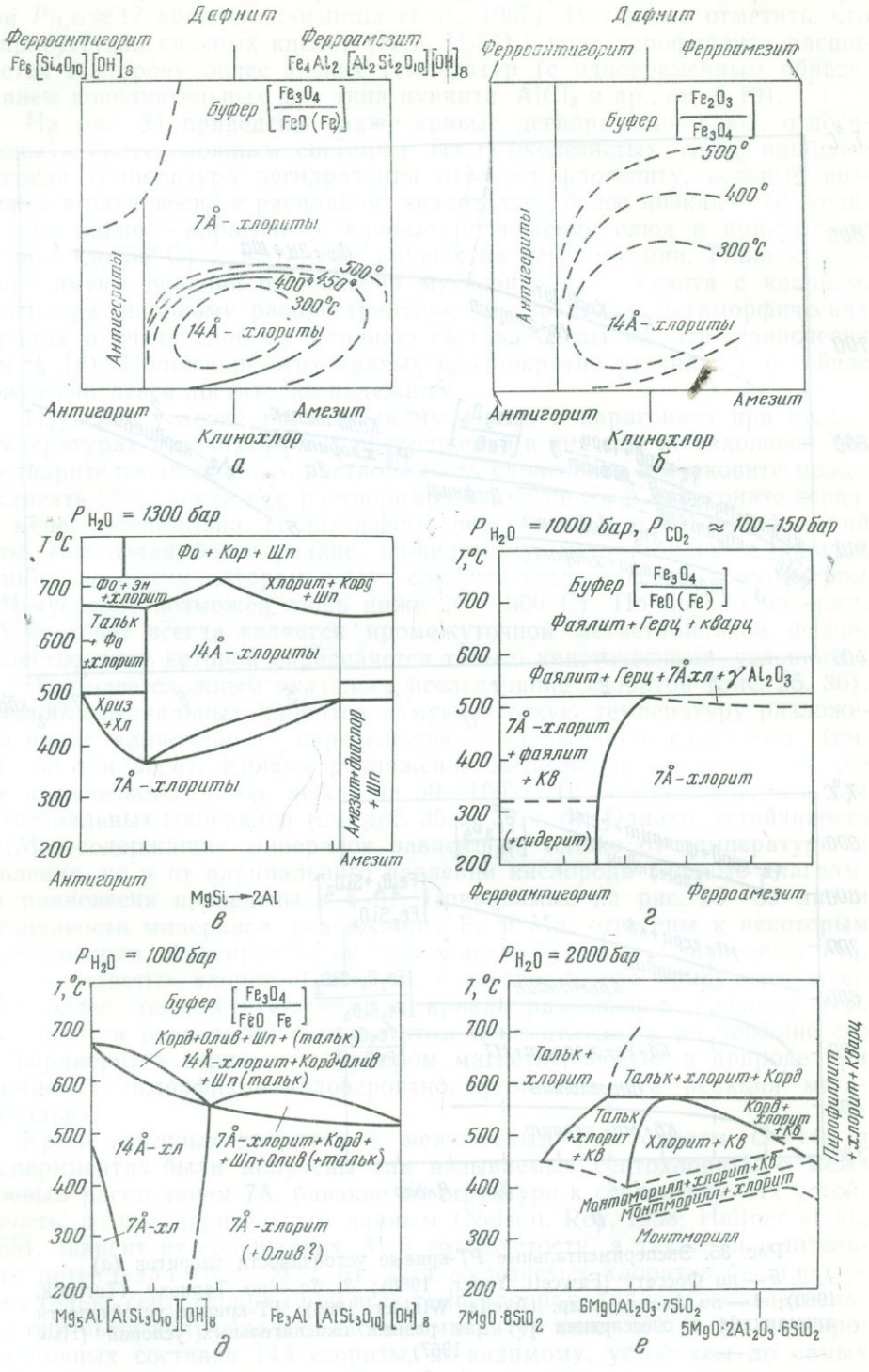


Рис. 36. Экспериментальные данные по хлоритам (Nelson, Roy, 1958; Hellner и др., 1965; Fawcett, Yoder, 1966)

а и *б* — составы синтезированных хлоритов и область существования 7 Å- и 14 Å-хлоритов при разных температурах; *а* — при низком P_{O_2} *б* — при высоком P_{O_2}, *в*, *г* и *д* — *T*—*X*-сечения для разных составов хлорит при постоянном P_{H_2O}; *е* — то же для хлоритов с кварцем

Однако реакции перехода 7Å- и 14Å-хлоритов идут очень вяло, при увеличении времени опытов поле 14Å-хлоритов нередко расширяется, поэтому данные о 7Å- и 14Å-хлоритах можно считать лишь предварительными и очень приближенными. Возможность их использования для минералогической термометрии (Заварицкий, Соболев, 1961; Кепежинскас, 1964) сомнительна.

Кривые разложения хлоритов с кварцем, так же как у слюд, по температуре лежат ниже, причем для магнезиальных хлоритов это снижение составляет около 150° С, а для железистых — менее 100 °С.

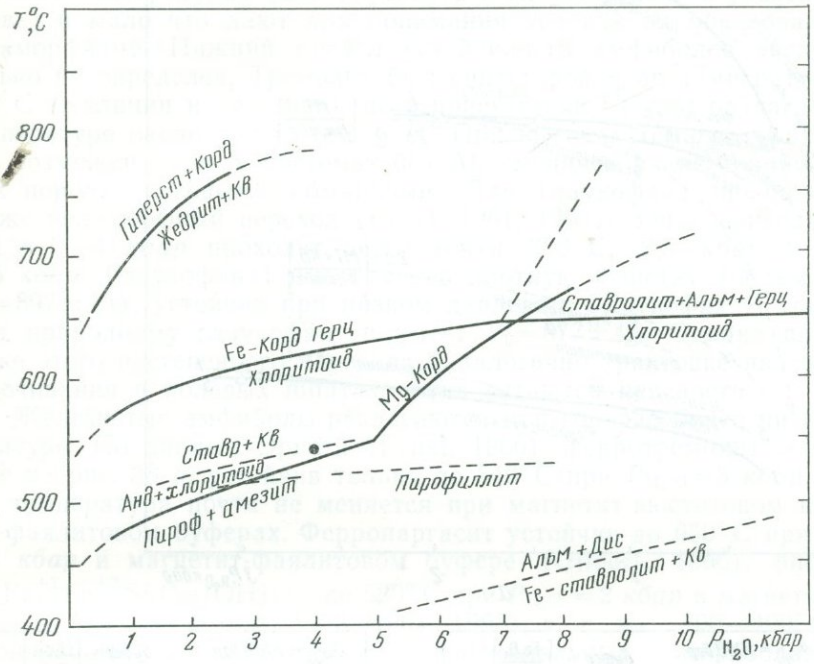


Рис. 37. Экспериментальные кривые моновариантного равновесия некоторых бесканальных магнезиальных и железисто-магнезиальных силикатов в *PT*-координатах (Halferdahl, 1960; Schreyer, Yoder, 1959, 1960; Akella, Winkler, 1966; Newton, 1966)

Хлорит с кварцем как магнезиальный, так и магнезиально-железистый устойчив лишь при температурах до 550—600° С. В более ранних опытах (Fawcett, Yoder, 1962) хлорит с кварцем выше 580—600° (при $P=2$ *кбар*) разлагался с образованием талька и кордиерита, а в опытах Акеллы и Винклера (Akella, Winkler, 1966) хлорит железистостью 14—15% в присутствии кварца разлагался на тальк и Al-антофиллит (при 550—580° С и 2 *кбар*). Для более железистого хлорита ($f=41\%$ состава $Mg_{2,6}Fe^{+2}_{1,6}Fe^{+3}_{0,2}Al_{2,68}\cdot Si_{2,74}O_{10}[OH]_8$) с кварцем была получена кривая равновесия при 550—600° С (см. рис. 35, *а*), с образованием жедрита и Mg—Fe-кордиерита. Эта кривая почти точно совпадает с нижней кривой разложения Fe-хлорита (дафнита) без кварца. Тальк во всех опытах разложения хлорита с кварцем получался, по-видимому, метастабильно (Akella, Winkler, 1966; см. также § 59). Влияние железистости и глиноземистости хлоритов во многих равновесиях противоположно по знаку, в частности в опытах Акеллы и Винклера уменьшение железистости с одновременным уменьшением глиноземистости почти не меняло температуру равновесия.

Большое значение имеет экспериментальный нижний предел устойчивости альмандина, показанный на рис. 35, *б*, по данным Хсю (Hsu,

1968). Эта граница определяется равновесием Fe-хлоритов, кварца и магнетита и соответствует $T \approx 500°$ С при $P_{H_2O} = 3$ *кбар*. Изменение P_{O_2} почти не влияет на это равновесие, пока альмандин вообще не разлагается на герцинит + магнетит + кварц при высоком P_{O_2} (см. § 9). В этих экспериментах альмандин был синтезирован при низких давлениях (500 *бар*), однако, по мнению В. С. Соболева, все же не ясно, устойчив ли альмандин при самых низких давлениях.

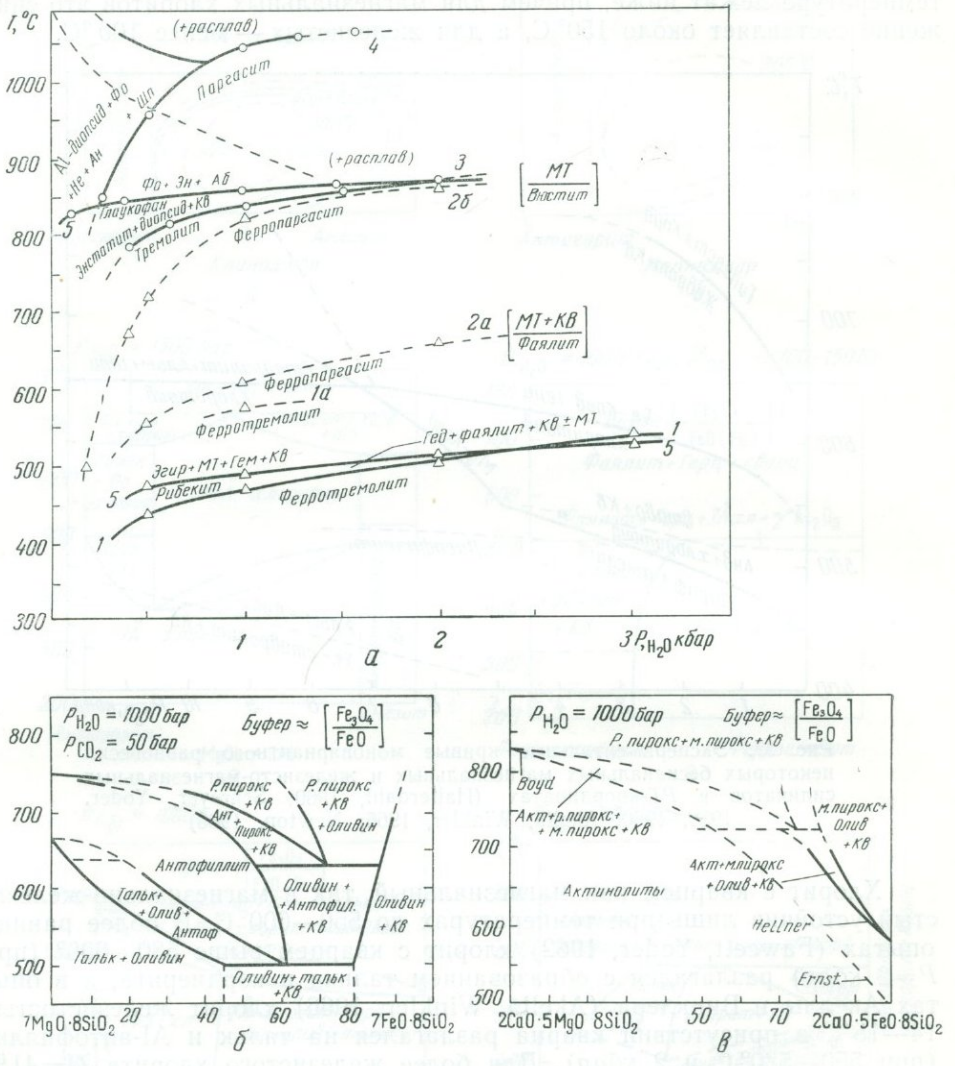


Рис. 38. *PT*-кривые устойчивости кальциевых и натриевых амфиболов (*а*) по данным:

1 — Эрнста (Ernst, 1966); *1а* — Хельнера и др. (Hellner, Shurmann, 1966); *2а*, *2б* — Джильберта (Gilbert, 1965): *3*, *4*—Бойда (Boyd, 1959); *5*—Эрнста (Ernst, 1958, 1960); *T*—*X*-разрезы при $P_{H_2O} = 1000$ *бар* для ферроантофиллитов (*б*, *в*) (Hellner, 1965) и актинолитов (*в*) (по данным Boyd, 1959; Ernst, 1966; Hellner, Schurmann, 1966)

На рис. 37 приведены водные равновесия с участием кордиерита различной железистости, а также амфиболов, хлоритоида и ставролита. Часть линий здесь сомнительна. Пирофиллит, вероятно, неустойчив при $T = 500°$ С, поэтому разложение Mg-кордиерита, возможно, метастабильно. Разложение хлоритоида на Fe-кордиерит и герцинит близко соответствует аналогичной реакции разложения Fe-хлорита (см. рис. 35, *а*), но

является метастабильным. Истинно равновесное разложение хлоритоида должно происходить с участием альмандина и магнетита, вероятно, на 30—50° С ниже по температуре указанного метастабильного равновесия, приближаясь к кривым разложения Fe-хлорита, Mg—Fe-хлорита с кварцем (см. также главу VII). Поле устойчивости ставролита исследовано лишь недавно*. Ставролит с кварцем устойчив в интервале 550—670° С.

Для кальциевых и натровых безжелезистых амфиболов известны только кривые разложения (рис. 38), которые располагаются при очень высоких температурах (для паргасита и глаукофана — с участием расплава) и мало что дают для понимания условий их образования при метаморфизме. Нижний предел устойчивости амфиболов экспериментально не определен. Тремолит был синтезирован до температур 300—350° С (Калинин и др., 1966), но в присутствии CO_2 он разлагался при температуре около 450° С (см. § 7). При высоких температурах тремолит возможен лишь в системах без Al, сменяясь в алюминийсодержащих породах роговыми обманками. Для глаукофана предполагается также полиморфный переход (Ernst, 1961, 1963). Зона перехода шириной в 3—4 *кбар* проходит через точки 300° С, 2,5 *кбар* и 800° С, 17,5 *кбар*. Глаукофан I имеет менее плотную решетку (объем ячейки $V_0=897\pm4$Å), устойчив при низком давлении. Глаукофан II соответствует природному глаукофану и имеет $V_0=877\pm4$Å. Однако при трактовке этого постепенного перехода (аналогично трактовке явлений упорядочивания в полевых шпатах) пока остаются неясности.

Железистые амфиболы разлагаются при гораздо более низкой температуре. По данным Эрнста (Ernst, 1966), ферротремолит, как показано на рис. 38, *а*, устойчив только до 540° С при $P_{H_2O}=3$ *кбар*, причем эта температура почти не меняется при магнетит-вюститовом и магнетит-фаялитовом буферах. Ферропаргасит устойчив до 650° С при $P_{H_2O}=2$ *кбар* и магнетит-фаялитовом буфере (Gilbert, 1966), рибекит — $Na_2Fe_3^{+2}Fe_2^{+3}Si_8O_{22}(OH)_2$ — до 520° С при $P_{H_2O}=2$ *кбар* и магнетит-гематитовом буфере (Ernst, 1958, 1961, 1963), т. е. на 300—400° С ниже устойчивости соответствующих магнезиальных амфиболов (см. рис. 38, *а*). С понижением P_{O_2} температура устойчивости ферропаргасита и рибекит-арфведсонитовой серии значительно повышается (до 850° С для ферропаргасита и 710° С для арфведсонита, т. е. она только на 100—200° С ниже температуры устойчивости их магнезиальных аналогов), так что эти амфиболы могут существовать в равновесии с расплавом.

По другим данным (Hellner, Schürman, 1966), ферротремолит устойчив до более высоких температур ($T=550$° С при 1 *кбар*; см. рис. 38, *в*) в присутствии небольшого количества CO_2 (см. § 7).

На рис. 39 сопоставлены температурные пределы устойчивости железо-магниевых минералов в зависимости от их железистости (при постоянном P). Наклон большинства линий близок, и в среднем понижение температуры устойчивости составляет 25° С с возрастанием железистости на 10%. Наибольшим наклоном (до 50—80° на 10% железистости) обладают минералы, содержащие Fe^{+3} вместо Al, при высоком P_{O_2} (биотит, паргасит, кроссит при соответствующих буферах). Наоборот, для других минералов, особенно в магнезиальной области, таких как антофиллит, хлорит и хлорит с кварцем, соответствующий эффект снижения температуры с возрастанием железистости невелик (0—15° С на 10%); здесь возможны даже экстремумы (для хлорита, см. рис. 39, для хлорита с кварцем и биотитом с кварцем, см. § 59). Для некоторых минералов (антофиллит, ортопироксен с кварцем) линия,

* Richardson. Journ. «Petrology», v. 9. N 3, 1968 и др.

определяющая нижний предел, более пологая, чем линия верхнего температурного предела. Для пироп-альмандинового граната соотношения, как известно, обратные и с понижением железистости верхний температурный предел их устойчивости снижается; схематически это также показано на рис. 39. Экспериментальных данных для минералов переменной железистости еще очень мало, большинство линий на рис. 39 проведено схематически. Ввиду важности таких равновесий их экспериментальное изучение должно стать неотложным делом ближайшего будущего.

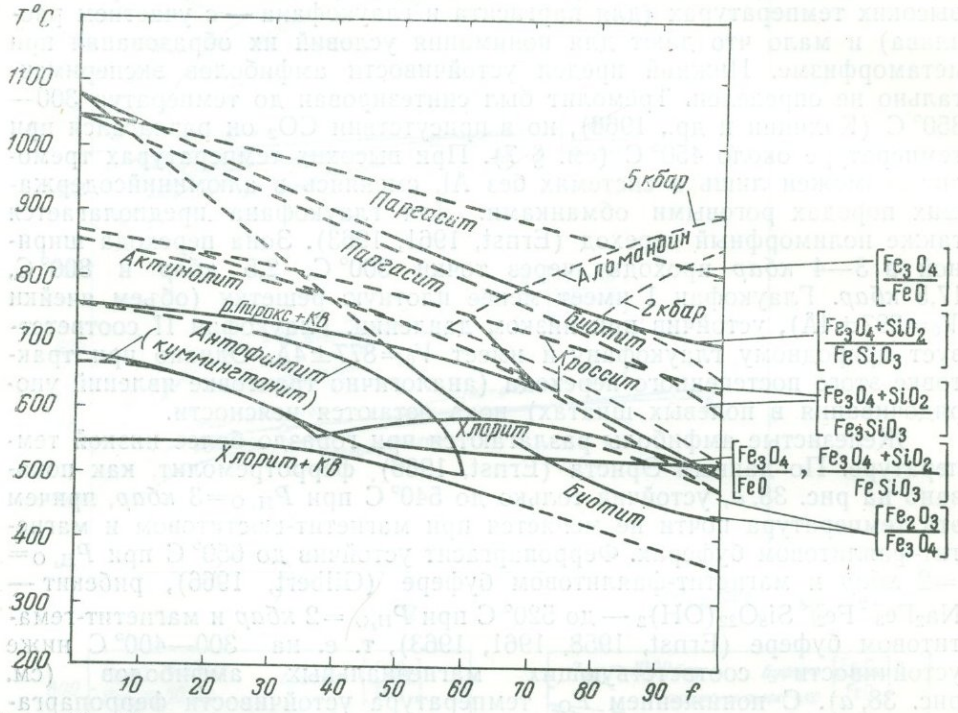


Рис. 39. Сводная диаграмма снижения предельной температуры устойчивости Fe—Mg-минералов с возрастанием железистости при $P_{H_2O}=1000$ *бар*

До недавнего времени очень плохо были изучены системы с кальциевыми минералами. Некоторые предварительные и явно неточные данные об эпидотизации плагиоклаза, опубликованные Рамбергом (Ramberg, 1952), содержали заниженные температуры метаморфизма. В настоящее время экспериментально изучен целый ряд равновесий в системе $CaO—SiO_2—H_2O$, включая равновесия с анортитом, цоизитом, гроссуляром, лавсонитом (Newton, Kennedy, 1963; Newton, 1965, 1966; Winkler, Nitsch, 1962; Crawford, Fife, 1965), а также равновесие железистого эпидота с кварцем (Winkler, Nitsch, 1962; рис. 40, *а*).

Оказалось, что линия устойчивости анортита с H_2O, так же как и многие другие равновесия с Са-минералами, в значительной степени зависит от давления, т. е. наклонена очень круто. В присутствии H_2O при $P_{H_2O}=7$ *кбар* анортит устойчив свыше 500° С, при $P_{H_2O}=12$ *кбар* — лишь свыше 800° С. Между линиями разложения анортита с водой и альбита в интервале около 10 *кбар* (при заданной температуре) должны располагаться линии равновесия промежуточных плагиоклазов с цоизитом, но их положение экспериментально еще не определено. Кроме того, сама линия равновесия анортита с H_2O, возможно, будет уточнена, так как экспериментально получается ассоциация цоизит+кварц+ +силлиманит, тогда как по последним данным здесь, возможно, должен быть устойчив дистен (Newton, 1966).

Имеются расхождения экспериментальных результатов и для других кривых; в частности кривизна и наклон кривой устойчивости цоизита с кварцем, по данным Ньютона (Newton, 1965) и Винклера и Нитша (Winkler, Nitsch, 1962), различаются. Эти расхождения Ньютон объясняет медленностью реакции при низких температурах и вероятным отдалением от линии истинного равновесия. Кроме того, все равновесия с участием $Al_2O[SiO_4]$ (дистен, силлиманит) должны быть метастабильны в поле пирофиллита, т. е. ниже 450—500° С при $P_{общ}=P_{H_2O}$. Поэтому наклон линий *7*, *7а*, *9* и *11* на рис. 40, *а*, *б* в низкотемпературной области должен быть иным, а линия *8* — анортит + $H_2O \rightleftarrows$ лавсонит, проведенная по данным Крауфорда и Файфа (Crawford, Fyfe, 1965), по-видимому, метастабильна.

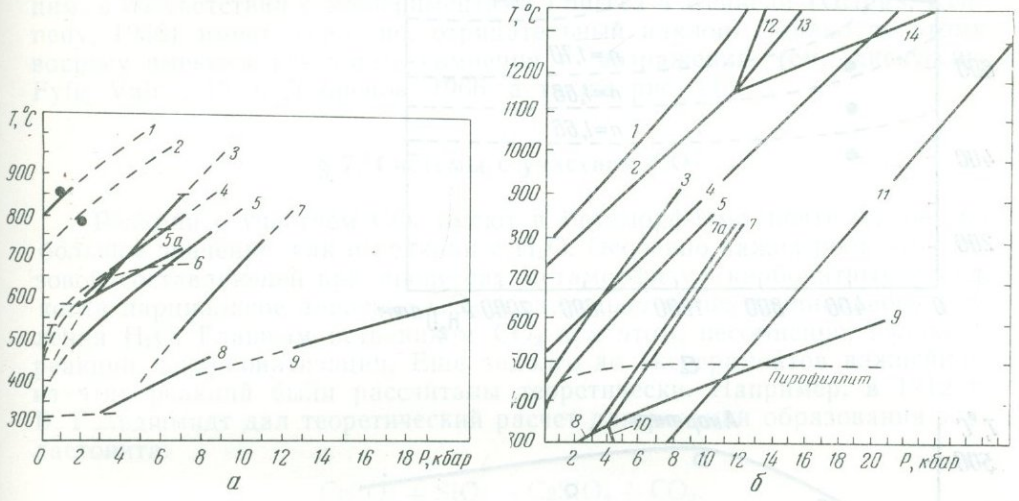


Рис. 40. Кривые моновариантного равновесия Ca—Al-силикатов

а — экспериментальные данные; *б* — идеализированная схема по Ньютону (Newton, 1966) с добавлением линии твердофазных реакций по Хейсу (Hays, 1966_2) и линии пирофиллита. *1* — *Грос-Ан + Во + Гел*; *2* — *Грос + Кор = Ан + Гем*; *3* — *Цо = Ан + Грос + Кор* + H_2O; *4* — *Грос + Кв = Ан + Во*; *5* — *Цо + Кв = Ан + Грос* + H_2O (Newton, 1965; Winkler, Nitsch, 1962); *5а* — *Клц + Кв = Ан + Грос* + H_2O (Strens, 1965; Holdaway, 1965); *6* — *Эп* (Al_2Fe^{+3}) + *Кв = Ан + Грос + Гем* + H_2O (Nitsch, Winkler, 1964); *7* — *Цо + Сил + Кв = Ан* + H_2O (Newton, Kennedy, 1963); *7а* — расчетная. *Цо + Сил = Ан + Кор* + H_2O (Newton, 1965); *8* — *Лавс = Ан* + H_2O (Crawford, Fyfe, 1965); *9* — *Лавс = Цо + Сил + Кв* + H_2O (Newton, Kennedy, 1963); *10* — *Лавс + Ан = Цо + Сил + Кв*; *11* — *Грос + Дист + Кв = Ан* (Newton, 1965); *12* — *Са-пир = Ан + Гел + Кор*; *13* — *Ан + Гел = Грос + Са-пир*; *14* — *Са-пир = Грос + Кор* (*Са-пир* — $CaAl_2SiO_6$)

Линии устойчивости цоизита без кварца и цоизита, эпидота, гроссуляра с кварцем располагаются близко друг от друга и продолжаются вплоть до низких давлений при температуре 350—500° С. Линии цоизита с кварцем и эпидота с кварцем (по неуточненным данным Винклера и Нитша) имеют разный наклон и пересекаются, вследствие чего при низких P_{H_2O} (<4 *кбар* по Винклеру и Нитшу, или 6 *кбар* по Ньютону) эпидот с кварцем устойчив до более высоких температур, а при более высоких P_{H_2O} в $P-T$-области, соответствующей типичному региональному метаморфизму, наоборот, до более высоких температур (порядка 850° С) устойчив цоизит с кварцем. Линия устойчивости эпидота с кварцем более пологая, так что эпидот с кварцем даже при давлении $P_{H_2O}=10$ *кбар* неустойчив, по-видимому, свыше 700—750° С (см. § 55).

Предварительные данные для гроссуляра, по различным авторам (Newton, 1966; Коляго, Калинин, 1967; D. Roy, R. Roy, 1957; Yoder,

1950_2; Yoder, Chinner, 1959, 1960_1) показывают, что гроссуляр при низких давлениях устойчив до той же температуры (800—900° С), что и альмандин (срав. рис. 40, *б* и 24). На рис. 41 приведена предварительная диаграмма устойчивости гроссуляра и гидрогроссуляров, показывающая, что гроссуляр в присутствии чистой H_2O неустойчив ниже 550° С.

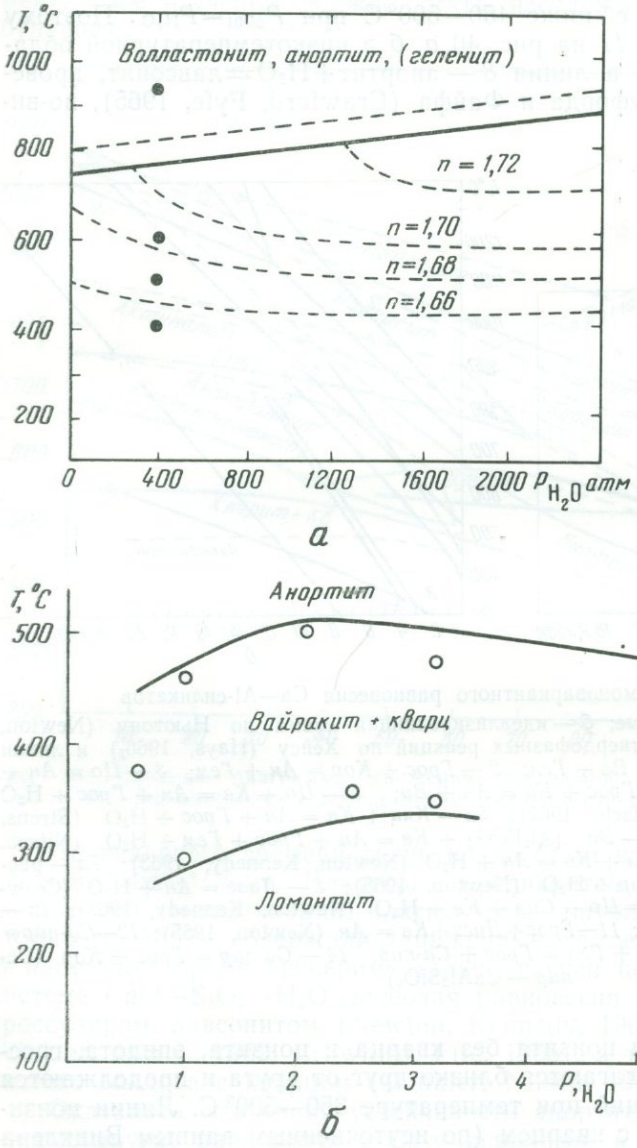


Рис. 41. Устойчивость гроссуляра и гидрогроссуляров (*а*) (Yoder, 1950, 1954). Пунктир — линия устойчивости гроссуляра по Ньютону (Newton, 1966). Точки при 400 *атм* соответствуют гроссулярам, которые были синтезированы в присутствии хлоридов (Калинин, 1966; Каляго, Калинин, 1967); экспериментальные точки и возможное поле устойчивости вайракита с кварцем (*б*) (Coombs и др., 1959; Koizumi, Roy, 1960)

Однако в присутствии хлоридов в растворе гроссуляр и андрадит были синтезированы в гидротермальных условиях до температур 400° С (см. § 10). Ассоциация анортита с геленитом, верхний предел устойчивости которой намечается кривой (*2*) на рис. 40, была получена с хлоридами и без CO_2 до температур 450—500° С. Что касается верхнего предела устойчивости, то гроссуляр (с содержанием андрадита 15%) и андрадит были синтезированы при 950° С и 400 *бар* (см. рис. 41).

В системе $CaO—Al_2O_3—SiO_2—H_2O$ еще плохо изучены низкотемпературные равновесия с пумпеллиитом (лотритом), пренитом, цеолитами. Здесь только следует отметить, что предполагаемый отрицательный наклон равновесия лавсонит-ломонтит (Crawford, Fyfe, 1965) маловероятен, так как в таком случае при повышении температуры мы имели бы реакцию с поглощением H_2O, а не с ее выделением как обычно (ломонтит богаче водой, чем лавсонит). Экспериментальные данные об устойчивости вайракита с кварцем при $P_{H_2O}=P_{общ.}$ показаны на рис. 51.

Наконец, следует упомянуть о равновесиях с анальцимом, которые дополняют диаграмму системы $NaAlSiO_4—SiO_2$ в присутствии H_2O (см. рис. 11 и 22). Особое значение имеет кривая разложения альбита на анальцим и кварц, однако она еще предварительна и, возможно, неточна из-за трудностей при экспериментах. Реакция жадеит$+H_2O=$анальцим, в соответствии с экспериментами Григгса и Кеннеди (Griggs, Kennedy, 1956) имеет, вероятно, отрицательный наклон. Однако по этому вопросу имеются некоторые сомнения и возражения (см. дискуссию Fyfe, Valpy, 1959; Добрецов, 1966, а также рис. 11).

§ 7. Системы с участием CO_2

Реакции с участием CO_2 имеют в метаморфизме почти такое же большое значение, как и реакции с H_2O. Особенно важна роль этой газовой составляющей при процессах метаморфизма карбонатных пород, когда парциальное давление CO_2 значительно выше парциального давления H_2O. Главным источником CO_2 при этом, несомненно, являются реакции декарбонатизации. Еще задолго до экспериментов важнейшие из этих реакций были рассчитаны теоретически. Например, в 1912 г. В. Гольдшмидт дал теоретический расчет для реакции образования волластонита:

$$CaCO_3 + SiO_2 = CaSiO_3 + CO_2.$$

При этом он пользовался так называемым приближенным уравнением Нернста, позволяющим рассчитывать реакции с выделением газовой фазы:

$$\lg P = -\frac{Q}{4{,}57T} + 1{,}75 \lg T + C,$$

где C — химическая константа, равная приблизительно 3,2; Q — 25300 *кал/моль*; теплота диссоциации по Д. Чернобаеву и С. П. Вологдину.

Эта кривая до самого последнего времени широко использовалась минералогами. Интересно отметить, что она довольно мало отличается от кривых, полученных позже путем прямого эксперимента. В дальнейшем целый ряд подобных кривых был рассчитан Д. С. Коржинским (1935, см. сп. лит. к части второй).

В настоящее время накоплен довольно большой материал по важнейшим системам, включающим разнообразные карбонаты и силикаты. Они приведены на рис. 42. Большинство их получено экспериментально, некоторые рассчитаны разными исследователями. Ряд расчетных кривых, положение которых в PT-координатах было определено Д. С. Коржинским (1935), У. Ф. Уиксом (Weeks, 1956) и Ф. Хори (Hori, 1963), при анализе оказались метастабильными. В частности, рассчитанное Д. С. Коржинским равновесие кальцит$+$волластонит-ларнит$+CO_2$ оказалось целиком лежащим в поле совместной устойчивости кальцита и волластонита, что следует также из данных Р. Харкера (Harker, 1959). Реакция диссоциации родохрозита, а также реакции сидерит$+$

$+SiO_2$=ферросилит$+CO_2$; родохрозит$+SiO_2$=родонит$+CO_2$; 2 родохрозит$+SiO_2$=тефроит$+2CO_2$, рассчитанные Д. С. Коржинским и Ф. Хори (Коржинский, 1935; Hori, 1963), в действительности не являются моновариантными, т. к. их положение определяется в значительной степени режимом кислорода в системе (см. § 9). Метастабильным является и равновесие 2 кальцит$+$форстерит$+2CO_2 \rightleftarrows 2$ доломит$+SiO_2$ (Weeks, 1956), ибо оно располагается на $P-T$-диаграмме выше кривой, соответствующей равновесию доломит$+2SiO_2$=диопсид$+2CO_2$. Поэтому образование форстерита в карбонатных породах должно осуществляться,

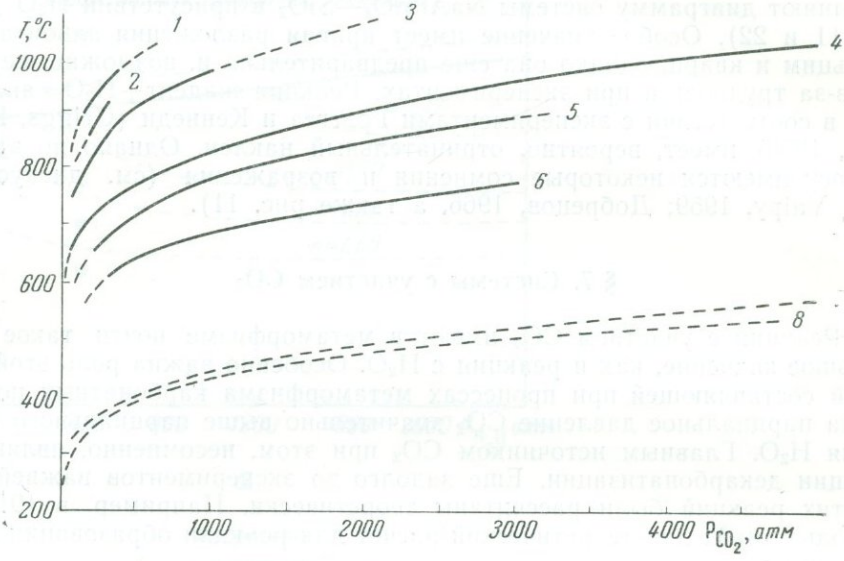


Рис. 42. Кривые реакции декарбонатизации
Сплошная линия — экспериментальные кривые, пунктирная — экстраполированные и расчетные

Реакции: *1* — $Ca_5Si_2O_8(CO_3)+CO_2=Ca_5Si_2O_7(CO_3)_2$; *2* — $Ca_5Si_2O_7(CO_3)_2+CO_2=3CaCO_3+2CaSiO_3$; *3* — $CaMgSiO_4+2CO_2=2CaCO_3+CaMgSi_2O_6+Mg_2SiO_4$; $Ca_2MgSi_2O_7+CO_2=CaCO_3+CaMgSi_2O_6$; $Mg_2SiO_4+CaCO_3=CaMgSiO_4+MgO+CO_2$; $CaCO_3+Mg_2SiO_4+Ca_2MgSi_2O_7=3CaMgSiO_4+CO_2$; *4* — $CaCO_3+MgO+CO_2=CaMg(CO_3)_2$; *5* — $MgO+CO_2=MgCO_3$; *6* — $CaSiO_3+CO_2=CaCO_3+SiO_2$; *7* — $CaMgSi_2O_6+2CO_2=CaMg(CO_3)_2+2SiO_2$; *8* — $CaCO_3+TiO_2+SiO_2=CaTiSiO_5+CO_2$

По данным: *1, 2* — Харкера (Harker, 1959); *3* — Уолтера (Walter, $1963_{1,2}$). Четыре равновесия показаны одной линией; *4, 5* — Харкера и Таттла (Harker, Tuttle, 1955); *6* — Харкера и Таттла (Harker, Tuttle, 1956); *7* — Уикса (Weeks, 1956); *8* — Карпова (Карпов, 1966)

вероятно, не при взаимодействии доломита с кварцем, а при реакции диопсида с доломитом:

$$CaMgSi_2O_6 + 3CaMg(CO_3)_2 \rightleftarrows 2Mg_2SiO_4 + 4CaCO_3 + 2CO_2.$$

Анализируя совокупность различных моновариантных равновесий с CO_2, прежде всего следует отметить, что все они в области невысоких давлений (до 3 *кбар*) имеют несколько больший наклон, чем многие кривые дегидратации. При дальнейшем повышении давления кривые постепенно выполаживаются.

Наиболее низкие температуры диссоциации свойственны, вероятно, карбонатам железа и марганца (если принять во внимание расчетные данные Hori, 1963). При более высоких температурах разлагаются карбонаты магния. Наиболее высокая температура требуется для диссоциации кальцита (рис. 43). Последняя очень редко не достигается в условиях метаморфизма.

Кривые реакций кремнезема с карбонатами располагаются, как и следовало ожидать, ниже кривых диссоциаций соответствующих карбонатов в той же последовательности. Температуры образования магнезиальных и кальциево-магнезиальных силикатов ниже, чем температуры устойчивости чистых силикатов кальция. Более низкая температура характерна, как правило, для минералов с большим содержанием кремнезема. Однако это не относится к системе $MgO — SiO_2 — CO_2$, так как ортопироксен ($MgSiO_3$), по-видимому, не встречается в равновесии с карбонатами.

При очень высоких температурах и низких давлениях CO_2 реакции кремнезема с карбонатами кальция приводят к синтезу своеобразных карбонато-силикатов типа спуррита и тиллита, очень редко находимых в природных условиях.

Рассмотрение реакций декарбонатизации мы закончим приведением диаграммы свойств однокомпонентной системы CO_2 в координатах температур и давлений (рис. 44). Параметры критической точки CO_2: 31° С, давление — 72,9 *атм*, $V_{кр}$ — 2,14 *см*^{3}/*г*.

Диаграмма удельных объемов CO_2 в координатах P и T однозначно свидетельствует о том, что в метаморфических системах (при T более 400° С) углекислота при давлениях, превышающих 700—1500 *атм*, всюду будет жидкообразной. Прямое подтверждение этого было получено при изучении включений в дистене (см. § 25). Лишь при гипабиссальных и приповерхностных условиях контактового метаморфизма карбонатных пород можно ожидать газообразную CO_2.

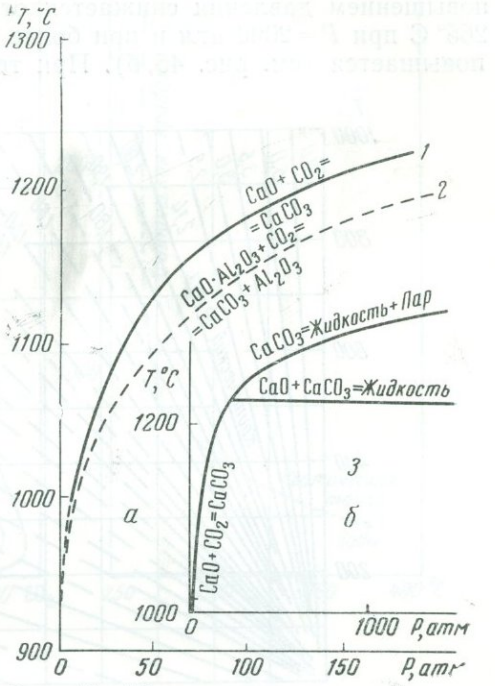


Рис. 43. PT-кривые диссоциации чистого кальцита и разложение кальцита в присутствии Al_2O_3 (*а*); $P — T$-проекция моновариантных кривых в системе $CaO—CO_2—H_2O$ (*б*)

По данным: 1 — Харкера и Таттла (Harker, Tuttle, 1955); *2* — Коржинского (1940); *3* — Уайли и Таттла (Wyllie, Tuttle, 1960; Уайли, Таттл, 1963)

§ 8. Системы с одновременным участием H_2O, CO_2 и инертных газов

Все вышеприведенные равновесия с H_2O и CO_2 относятся к системам, в которых общее давление газовой фазы по существу равно парциальному давлению H_2O или CO_2, так как другие компоненты практически нелетучи. Однако в последние годы большая роль придается системам, где парциальное давление воды меньше общего давления (см. § 18). Экспериментально это создается введением другого летучего компонента, обычно не участвующего в реакции, но понижающего парциальное давление «реагирующего» компонента.

Важнейшее значение для метаморфизма имеет смесь $H_2O + CO_2$, поэтому прежде всего остановимся на особенностях системы $H_2O—CO_2$ (Хитаров, Малинин, 1958; Takenouchi, Kennedy, 1964). Как следует из рис. 45, в этой системе при температуре ниже 250—300° С существует ограниченная смесимость с критическими явлениями. Растворимость

H_2O в CO_2 и наоборот при разных температурах соответствует изотермам, приведенным на рис. 45, *а*. При низких температурах и давлениях вода почти не растворяется в CO_2, и нижняя критическая точка практически совпадает с критической точкой чистой углекислоты. Верхняя критическая точка не наблюдается до давлений 3500 *атм* и, по-видимому, отсутствует совсем. Критическая кривая жидкость 1 + газ постепенно переходит в кривую жидкость 1 + жидкость 2. Критическая кривая с повышением давления снижается от 374 (критическая точка воды) до 265° С при $P = 2000$ *атм* и при более высоких давлениях очень медленно повышается (см. рис. 45, *б*). При температуре выше этой критической

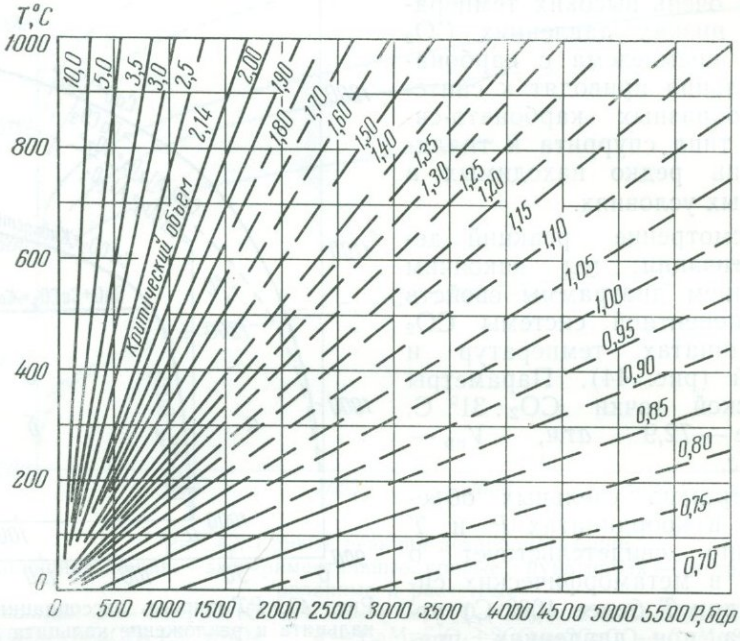


Рис. 44. Изохоры (удельные объемы) системы CO_2 (по Смиту, 1954, с исправлением по Kennedy, 1954)

кривой (выше 280—350° С), т. е. практически по всем *PT*-поле метаморфизма, смесимость H_2O и CO_2 неограниченная. Другими словами, существует единственная фаза любого состава от чистого H_2O до чистого CO_2, свойства которой с изменением *T* и *P* постепенно меняются от газо- к жидкообразному состоянию. Следует отметить, что в присутствии солей, в частности хлоридов, критическая кривая повышается по температуре, а растворимость CO_2 в H_2O уменьшается. На рис. 45, *в* подобный эффект показан для 20% раствора NaCl, где даже при $T = 450$° С и $P = 2000$ *кбар* растворимость CO_2 в этом растворе не превышает 15% (по весу). Это надо иметь в виду при оценке метасоматических пород, особенно при изучении включений. Однако такие и более высокие концентрации хлоридов вряд ли существуют при обычном региональном метаморфизме, поэтому в дальнейшем можно считать, что при региональном метаморфизме смесимость H_2O и CO_2 во всех случаях неограниченная.

Изохоры и плотность в этой однородной фазе состава $H_2O + CO_2$ выше критической кривой иллюстрируются изотермическим сечением при 410° С до 500 *бар* (рис. 46). На этом рисунке видно, что с повышением давления плотность растет быстрее для составов, богатых H_2O, т. е. сжимаемость H_2O выше, чем CO_2 в этих условиях. При более высоких давлениях плотность этой смеси будет приближаться к единице.

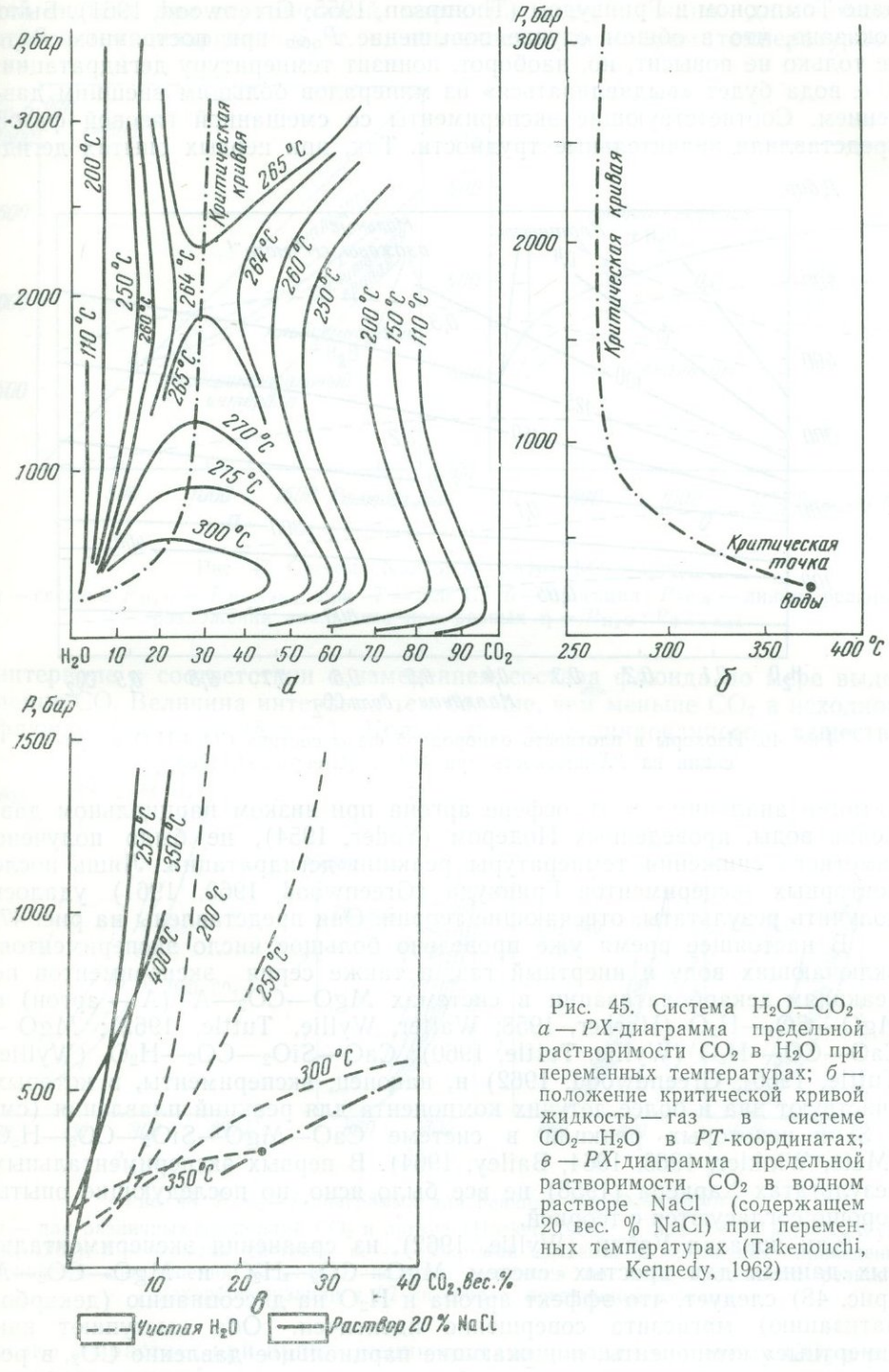


Рис. 45. Система H_2O—CO_2
а — *PX*-диаграмма предельной растворимости CO_2 в H_2O при переменных температурах; *б* — положение критической кривой жидкость — газ в системе CO_2—H_2O в *PT*-координатах; *в* — *PX*-диаграмма предельной растворимости CO_2 в водном растворе NaCl (содержащем 20 вес. % NaCl) при переменных температурах (Takenouchi, Kennedy, 1962)

Перейдем к экспериментальным и теоретическим данным для систем, где общее давление ($P_{общ}$) больше, чем парциальное давление «реагирующего» компонента. Теоретическое рассмотрение этого вопроса для метаморфических систем с соответствующими расчетами было сделано Томпсоном и Гринвудом (Thompson, 1955; Greenwood, 1961). Было показано, что в общем случае повышение $P_{общ}$ при постоянном P_{H_2O} не только не повысит, но, наоборот, понизит температуру дегидратации, т. е. вода будет «выдавливаться» из минералов бо́льшим внешним давлением. Соответствующие эксперименты со смешанной газовой фазой представляли значительные трудности. Так, при первых опытах дегид-

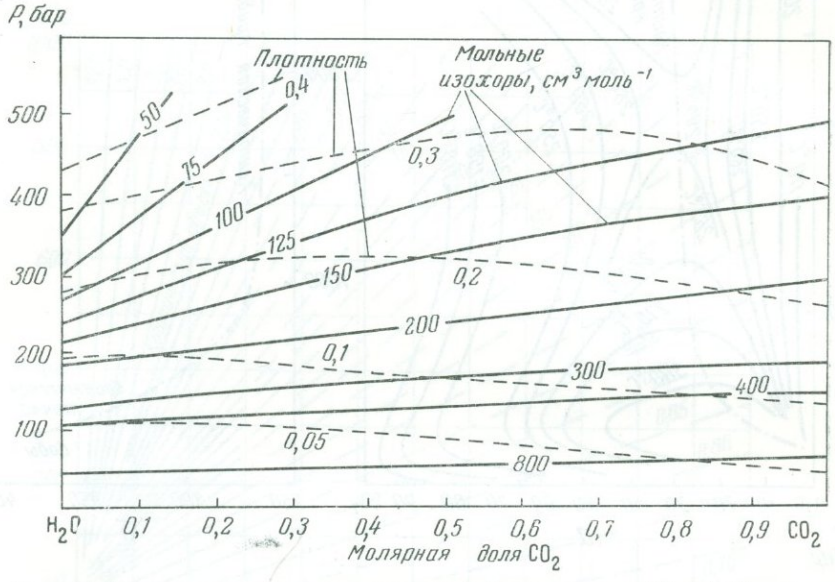


Рис. 46. Изохоры и плотность однородной фазы состава CO_2+H_2O в проекции на PX-плоскость при 410° С (Greenwood, 1963₁)

ратации анальцима в атмосфере аргона при низком парциальном давлении воды, проведенных Иодером (Yoder, 1954), не было получено заметного снижения температуры реакции дегидратации. Лишь после повторных экспериментов Гринвуда (Greenwood, 1960, 1961) удалось получить результаты, отвечающие теории. Они представлены на рис. 47.

В настоящее время уже проведено большое число экспериментов, включающих воду и инертный газ, а также серия экспериментов по реакциям декарбонатизации в системах $MgO—CO_2—A$ (A — аргон) и $MgO—CO_2—H_2O$ (Harker, 1958; Walter, Wyllie, Tuttle, 1962); $MgO—CaO—CO_2—H_2O$ (Wyllie, Tuttle, 1960); $CaO—SiO_2—CO_2—H_2O$ (Wyllie, Tuttle, 1960₃; Greendwood, 1962) и, наконец, эксперименты, в которых участвуют два и более летучих компонента для реакций плавления (см. § 3) и некоторых реакций в системе $CaO—MgO—SiO_2—CO_2—H_2O$ (Metz, Winkler, 1963, 1964; Bailey, 1964). В первых экспериментальных результатах Харкера (1958) не все было ясно, но последующие опыты хорошо согласуются с теорией.

Как показал Уайли (Wyllie, 1962), из сравнения экспериментальных данных для простых систем $MgO—CO_2—H_2O$ и $MgO—CO_2—A$ (рис. 48) следует, что эффект аргона и H_2O на диссоциацию (декарбонатизацию) магнезита совершенно идентичен. Оба выступают как «инертные» компоненты, понижающие парциальное давление CO_2, в результате чего температура декарбонатизации при постоянном общем давлении понижается пропорционально содержанию аргона или H_2O в исходном флюиде (см. рис. 48). В открытой системе или при очень боль-

шой массе флюида по сравнению с твердыми фазами, когда состав флюида сохраняется постоянным, реакция декарбонатизации является моновариантной и занимает вполне определенное положение на $P-T$-диаграмме при данной доле CO_2 во флюиде (см. рис. 48, *а*, *б*). В закрытой системе при ограниченной массе раствора реакция диссоциации становится дивариантной, т. е. протекает в некотором температурном

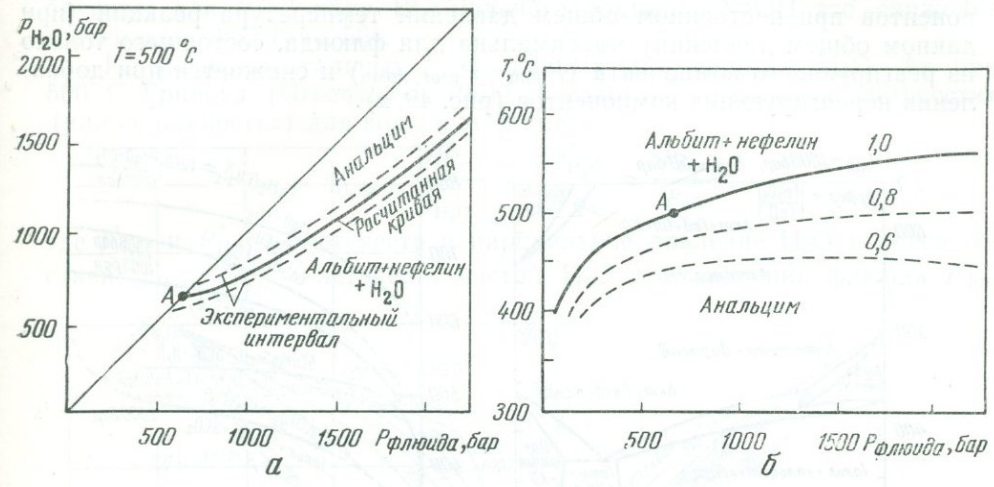


Рис. 47. Система $NaAlSiO_4$—SiO_2—H_2O — аргон

а — сечение P_{H_2O} — $P_{флюида}$ при $T = 500°$ С; *б* — проекция $P_{общ}$ — линии реакции разложения анальцима при разных $\eta = P_{H_2O} : P_{флюида}$

интервале в соответствии с изменением состава флюида по мере выделения CO. Величина интервала тем больше, чем меньше CO_2 в исходном флюиде (см. рис. 48, *в*, *г*). Количество диссоциированного вещества

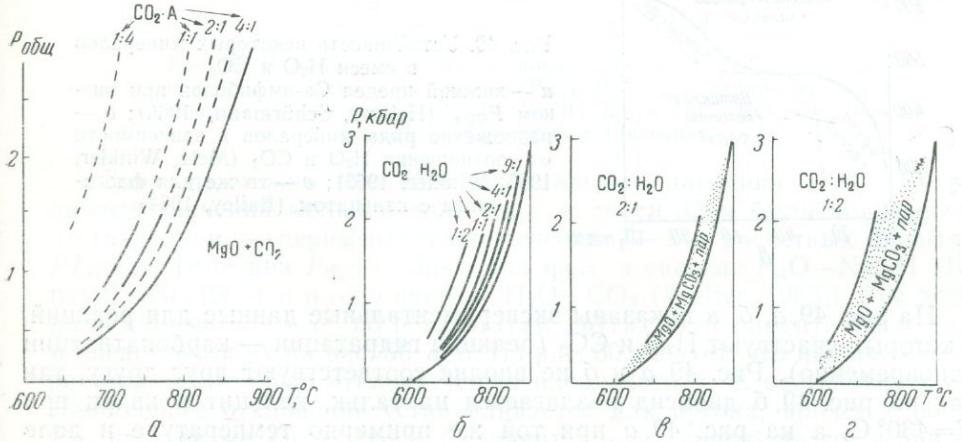


Рис. 48. $P_{общ}$—T-диаграмма для реакции $MgCO_3 = MgO + CO_2$

а — для различных пропорций CO_2 и аргона (Harker, 1958); *б*, *в*, *г* — CO_2 и H_2O (Wyllie, 1962), *б* — отрытая система; *в*, *г* — закрытая система. В последних приведены исходные соотношения $CO_2 : H_2O$, которые меняются по мере протекания реакции декарбонатизации в PT-интервале, показанном точками

резко возрастает при приближении состава флюида к чистому CO_2 в результате реакций.

В более сложных системах CaO—MgO—CO_2—H_2O и CaO—CO_2—H_2O реакции декарбонатизации протекают аналогично. В частности, в

закрытой системе нереагирующий компонент H_2O, не участвующий в реакции, повышает вариантность системы, так что реакции диссоциации доломита, кальцита, образование волластонита протекают в температурном интервале по мере изменения состава флюида (обогащения CO_2). В открытой системе, при постоянном составе флюида эти реакции моновариантны. И в открытой и в закрытой системе со сложным флюидом, состоящим из смеси «реагирующего» и нереагирующих компонентов при постоянном общем давлении температура реакции (при данном общем давлении) максимальна для флюида, состоящего только из реагирующего компонента ($P_{общ} = P_{реаг. комп}$) и снижается при добавлении нереагирующих компонентов (рис. 49, *а*).

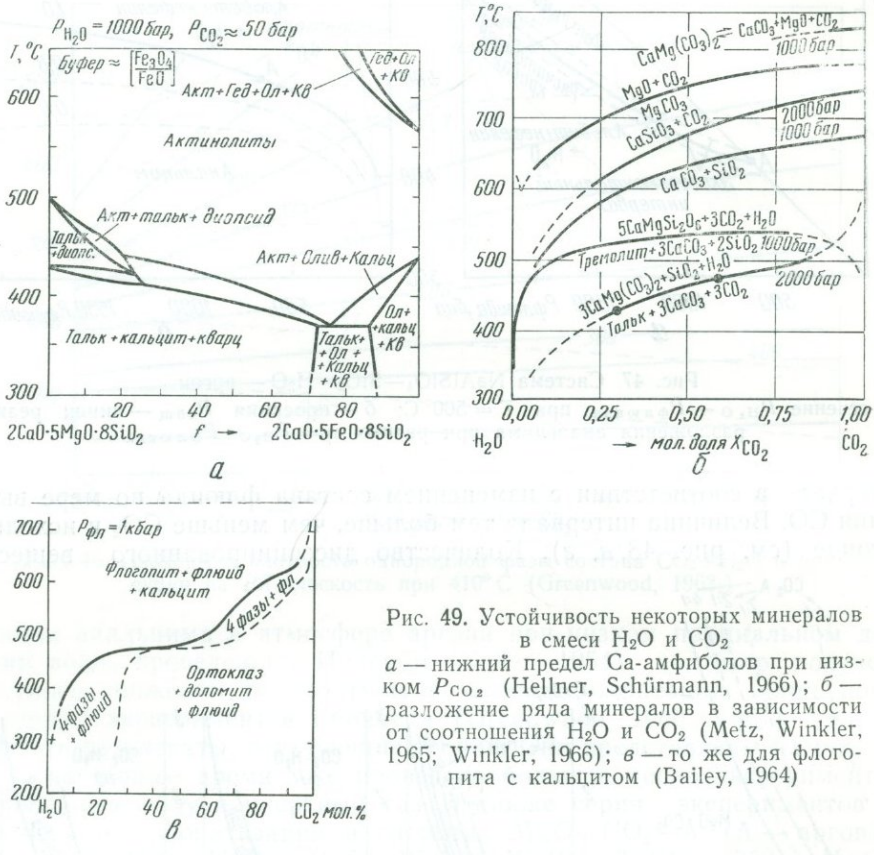


Рис. 49. Устойчивость некоторых минералов в смеси H_2O и CO_2
а — нижний предел Са-амфиболов при низком P_{CO_2} (Hellner, Schürmann, 1966); *б* — разложение ряда минералов в зависимости от соотношения H_2O и CO_2 (Metz, Winkler, 1965; Winkler, 1966); *в* — то же для флогопита с кальцитом (Bailey, 1964)

На рис. 49, *а*, *б*, *в* показаны экспериментальные данные для реакций, в которых участвуют H_2O и CO_2 (реакции гидратации — карбонатизации одновременно). Рис. 49, *а* и *б* не вполне соответствуют друг другу, так как на рис. 49, *б* диопсид разлагается на тальк, кальцит и кварц при $T = 430°$ С, а на рис. 49, *а* при той же примерно температуре и доле $CO_2 = 0{,}03$ он разлагается на тремолит, кальцит, кварц. На рис. 49, *а* кривая 2 иллюстрирует реакцию, когда оба летучих выделяются одновременно (по одну сторону реакции): тремолит $+ 3CaCO_3 + 2SiO_2 \rightarrow$ диопсид $+ H_2O + 3CO_2$. Эта кривая сечения $P_{общ} = \text{const}$ имеет максимум. Кривые на рис. 49, *а* (внизу) и 49, *в* иллюстрируют реакции, когда оба летучих участвуют в реакции с противоположным знаком (один выделяется, другой поглощается), т. е. ортоклаз $+ 3CaMg(CO_3)_2 + H_2O \rightarrow$ $\rightarrow$ флогопит $+ 3CaCO_3 + 3CO_2$ и 3 доломит $+ 4$ кварц $+ H_2O \rightarrow$ тальк $+$ $+ 3CaCO_3 + 3CO_2$. Кривые имеют сложную конфигурацию без максимума. Для обеих кривых в первоисточниках были неверно показаны их

окончания на линии $CO_2=1$, т. е. при $X_{H_2O}=0$ (так же, как и при $X_{CO_2}=0$) реакции невозможны и они никогда не касаются осей H_2O и CO_2 на диаграмме $T-X$.

Наконец, имеются данные о влиянии нелетучих растворимых компонентов, не участвующих в реакции, но понижающих парциальное давление H_2O. Бэрнс и Эрнст (Barnes, Ernst, 1960, 1963) показали, что давление NaOH в системе $MgO-H_2O$ снижает температуру гидратации брусита: для $P=2$ *кбар* 12,5-мольного раствора NaOH это снижение составляет 70° С (рис. 50).

Из экспериментальных $P-V$ данных для системы H_2O—Ar при 500° С Гринвуд (Greenwood, 1961) рассчитал «отношение летучести» (или «влажность») для воды в этой смеси:

$$\eta_{H_2O}=\frac{f^*_{H_2O}}{f_{H_2O}}=\frac{\gamma_1 P^*_{H_2O}}{\gamma_2 P_{фл}}\approx\frac{P^*_{H_2O}}{P_{фл}},$$

где $f^*_{H_2O}$ и $P^*_{H_2O}$ — летучесть и парциальное давление H_2O в смеси состава; x_{H_2O}, $f^0_{H_2O}$ — летучесть чистой H_2O при давлении флюида $P_{фл}$.

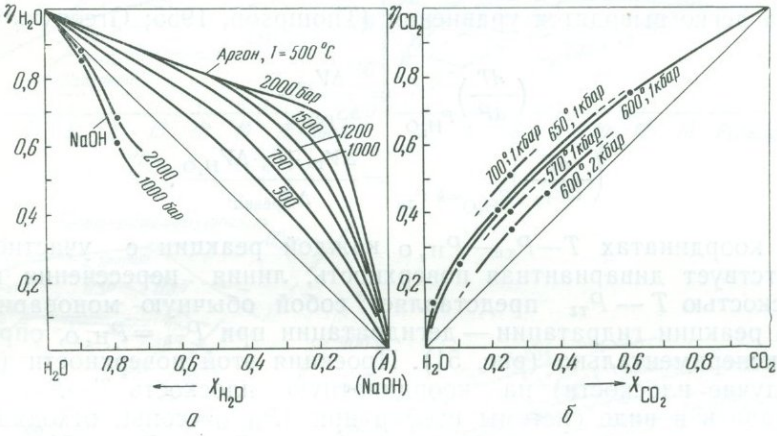


Рис. 50. Расчетные диаграммы, показывающие соотношение мольной доли и «влажности» $\eta_{H_2O}=P_{H_2O}/P_{общ}$ для надкритического флюида H_2O — аргон и H_2O — NaOH (*а*) и H_2O—CO_2 (*б*) при разных температурах и давлениях

Зная η_i, можно получить парциальные давления H_2O для различных значений мольной доли X_{H_2O} в смеси. Они были получены сопоставлением экспериментальных сечений $T-X$ и расчетных кривых на PT-диаграмме при $P_{H_2O}=$const: для η_{H_2O} в системе H_2O—NaOH (Barnes, Ernst, 1963) и η_{CO_2} в системе H_2O—CO_2 (Walter, 1963[3]). Мы дополнили данные для η_{CO_2} по результатам других экспериментальных работ и представили их на рис. 50, *а*, *б*. Из рис. 50 следует, что надкритический раствор значительно отклоняется от идеального, т. е. от условия $\gamma_i=X_i$. Наибольшее отклонение устанавливается для аргона, причем с ростом $P_{фл}$ при той же X_{H_2O} η_{H_2O} (а значит, P_{H_2O} в смеси) растет и при $P=2500$ *бар* и 500° С можно ожидать разрыва смесимости (что, впрочем, не исключено и при $P_{фл}=2000$ *бар* из-за некоторой неоднозначности результатов Гринвуда). В смеси H_2O—CO_2 благодаря отклонению от идеальности парциальные давления H_2O и CO_2 не пропорциональны X_{H_2O} и X_{CO_2} и превышают P_{H_2O} и P_{CO_2} для условий идеального раствора (пропорциональные X) на 10—20%. Для системы H_2O—NaOH от-

* Равновесные парциальные давления Pi, летучесть f_i, хим. потенциал μ_i и η_i компонента связаны однозначной зависимостью, так, что значение одного из них определяет все остальные. Использование любой из этих переменных — только вопрос удобства.

клонение от идеальности имеет другой знак, чем для смеси с аргоном и CO_2: парциальные давления воды ниже, чем идеальных растворов соответствующего состава. Тот же эффект наблюдается и в нормальных условиях при растворении твердых соединений в воде (Мелвин-Хьюз, 1962), но различия P_{H_2O} для случая таких растворов невелики.

Все эти данные имеют очень большое значение при рассмотрении метаморфических реакций, хотя недостаточное число экспериментов, в частности для реакции дегидратации, заставляет с осторожностью относиться к некоторым из них.

Ниже излагается теория вопроса и соответствующие выводы, подтверждаемые вышеприведенными экспериментами.

В общем случае для систем, где P_{H_2O} является независимым фактором равновесия, для любой равновесной реакции с участием H_2O справедливы следующие выражения (независимо от конкретной модели, обусловливающей $P_{H_2O} < P_{тв}$):

$$\Delta Z_{реакц} = \Delta E - T\Delta S_{реакц} + P_{тв}\Delta V_{тв} + P_{H_2O}\Delta V_{H_2O} \quad (1)$$

$$dZ = -\Delta S_{реакц}\,dT + \Delta V_{тв}dP_{тв} + \Delta V_{H_2O}\,dP_{H_2O}. \quad (2)$$

Отсюда легко выводятся уравнения (Thompson, 1955; Greenwood, 1960, 1961):

$$\left(\frac{dT}{dP}\right)_{P_{H_2O}} = \frac{\Delta V_{тв}}{\Delta S_{реакц}}, \quad (3)$$

$$\left(\frac{dT}{dP_{тв}}\right)_{P_{H_2O}=k\cdot P_{тв}} = \frac{\Delta V_{тв} + \eta\cdot\Delta V_{H_2O}}{\Delta S_{реакц}}. \quad (4)$$

В координатах T—$P_{тв}$—P_{H_2O} каждой реакции с участием H_2O соответствует дивариантная поверхность, линия пересечения которой с плоскостью $T - P_{тв}$ представляет собой обычную моновариантную линию реакции гидратации — дегидратации при $P_{тв} = P_{H_2O}$, определяемую экспериментально (рис. 51). Проекция этой поверхности (в частном случае плоскости) на координатную плоскость T—$P_{тв}$ можно представить в виде системы изобар при $P_{H_2O} = \text{const}$, отходящих от экспериментальной кривой, полученной при $P_{общ} = P_{H_2O}$. Наклон этих изобар в точке начала на экспериментальной кривой (tgβ) определяется уравнением (3), а наклон самой экспериментальной кривой в этой же точке — обычным уравнением Клапейрона:

$$\operatorname{tg}\alpha = \frac{dT}{dP} = \frac{\Delta V_{реакц}}{\Delta S_{реакц}} = \frac{\Delta V_{тв} + \Delta V_{H_2O}}{\Delta S_{реакц}}. \quad (5)$$

Зная tgα по экспериментальным данным и ΔV_{H_2O} для каждой точки (используя диаграмму рис. 30) и принимая $\Delta V^{т}_{тв} = \Delta V^{о}_{тв}$, где $\Delta V^{о}_{тв}$ — объемный эффект реакции относительно твердых фаз при стандартных условиях (Thompson, 1955), легко рассчитываем из уравнений (3) и (5):

$$\operatorname{tg}\beta = \left(\frac{dT}{dP_{тв}}\right)_{P_{H_2O}} = \frac{\Delta V^{\circ}_{тв}}{\Delta V^{\circ}_{тв} + \Delta V_{H_2O}} \cdot \operatorname{tg}\alpha \ (\textit{град/атм}). \quad (6)$$

В более полном виде уравнение изобары при $P_{H_2O} = \text{const}$ (Greenwood, 1961) представляет кривую линию:

$$(P_{тв})_{P_{H_2O}=\text{const}} = {}^1/_2\,C_1T^2 + C_2T + C_3, \quad (7)$$

где $C_1 = \left(\frac{\partial^2 P_{тв}}{\partial T^2}\right)_{P_{H_2O}}$ и

$$C_1T + C_2 = \left(\frac{dP}{dT}\right)_{P_{H_2O}} = \frac{\Delta S_{реакц}}{\Delta V_{тв}}. \quad (8)$$

Но обычно кривизной изобар можно пренебречь, т. е. $C_1=0$ и $P_{тв}=C_2T+C_3$, где $C_2=\frac{1}{\operatorname{tg}\alpha}$ вычисляется по уравнению (6).

Проекцию дивариантной поверхности $T—P_{тв}—P_{H_2O}$ реакции с участием H_2O на плоскость $P_{тв}—T$ можно представить также в виде системы кривых $P_{H_2O}=\eta\cdot P_{тв}$ (где коэффициент пропорциональности $\eta\leqslant 1$ есть «влажность» флюида), сходящихся к экспериментальной кривой $P_{H_2O}=P_{тв}$ при $P_{H_2O}\to 0$. Наклон этих линий определяется

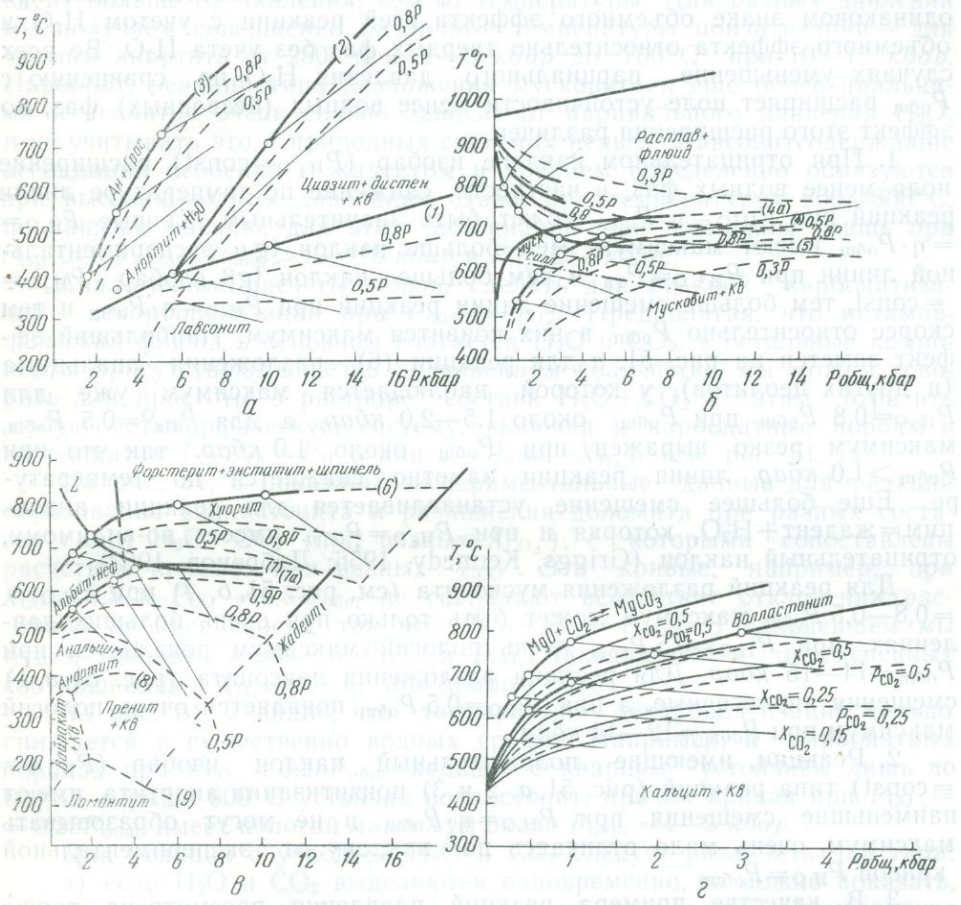


Рис. 51. Расчетные ($P_{общ}—T$) проекции линий важнейших реакций при разных парциальных давлениях H_2O

а, *б*, *в* — $P_{H_2O}=P_{общ}$ — эксперим. сплошные линии, пунктир — $P_{H_2O}=0{,}8\cdot P_{общ}$, $P_{H_2O}=0{,}5\ P_{общ}$; при $P_{H_2O}=0{,}3\cdot P_{общ}$; предполагаемые соотношения для пренита и вайракита при $P_{H_2O}<P_{общ}$ (Seki, 1966), даны дополнительно. Тонкие прямые линии — для $P_{H_2O}=\text{const}$; *г* — то же для реакций с CO_2

уравнением (2), но проще их определять графически, на основании построенных изобар ($P_{H_2O}=\text{const}$), проводя их через точки на изобарах, соответствующих условию $P_{H_2O}=\eta\cdot P_{тв}$ (например, для $\eta=0{,}5$).

На рис. 51, *а*, *б*, *в*, используя уравнение (6), построены проекции дивариантных поверхностей $T—P_{тв}—P_{H_2O}$ нескольких важнейших метаморфических реакций. Положение экспериментальных линий при $P_{H_2O}=P_{общ}$ проведено на рис. 51 согласно экспериментальным работам (см. §5, 6). На рис. 51, *г* сопоставлены линии реакций декарбонатизации при определенных P_{HO} и X_{H_2O}.

Кроме экспериментальных данных по реакциям использованы некоторые дополнительные величины (по мольным объемам воды, твердых фаз и составу гранитной эвтектики). Знаки объемных эффектов реакций определены для направления реакций слева направо. На диаграммах рис. 51 построены также линии реакций при условии $P_{H_2O} = 0{,}8\ P_{общ}$, $P_{H_2O} = 0{,}5\ P_{общ}$ (и для мусковита $P_{H_2O} = 0{,}6\ P_{общ}$).

Для метаморфических реакций гидратации — дегидратации наиболее частым случаем, как это видно и из рис. 51, будет отрицательный наклон изобар ($P_{H_2O} = const$). Положительный наклон изобар, как и у реакций цоизитизации анортита (см. рис. 51, *а*), возможен только при одинаковом знаке объемного эффекта всей реакции с учетом H_2O и объемного эффекта относительно твердых фаз без учета H_2O. Во всех случаях уменьшение парциального давления H_2O по сравнению с $P_{общ}$ расширяет поле устойчивости менее водных (безводных) фаз, но эффект этого расширения различен.

1. При отрицательном наклоне изобар ($P_{H_2O} = const$) расширение поля менее водных фаз, в частности, снижение по температуре линии реакций при $P_{H_2O} = \eta \cdot P_{общ}$ может быть значительным. Кривые $P_{H_2O} = \eta \cdot P_{общ}$ имеют максимум. Чем больше наклон $tg\alpha$ экспериментальной линии при $P_{H_2O} = P_{тв}$ и чем больше наклон $tg\beta$ изобар $P_{H_2O} = const$, тем больше смещение линии реакций при $P_{H_2O} = \eta \cdot P_{общ}$ и тем скорее относительно $P_{общ}$ в них появится максимум. Наибольший эффект заметен на рис. 51, *в* для реакции (6) разложения анальцима (и других цеолитов), у которой наблюдается максимум уже для $P_{H_2O} = 0{,}8\ P_{общ}$ при $P_{общ}$ около 1,5—2,0 *кбар*, а для $P_{H_2O} = 0{,}5\ P_{общ}$ максимум резко выражен при $P_{общ}$ около 1,0 *кбар*, так что при $P_{общ} > 1{,}0$ *кбар* линия реакции заметно снижается по температуре. Еще большее смещение устанавливается для реакции анальцим = жадеит + H_2O, которая и при $P_{H_2O} = P_{общ}$ имеет, по-видимому, отрицательный наклон (Griggs, Kennedy, 1956; Добрецов, 1963).

Для реакций разложения мусковита (см. рис. 51, *б*, *4*) при $P_{H_2O} = 0{,}8—0{,}5\ P_{общ}$ максимум может быть только при очень больших давлениях, при $P_{H_2O} = 0{,}5\ P_{общ}$ очень пологий максимум появляется при $P_{общ} = 14—15$ *кбар*. Для реакции разложения лавсонита (рис. 51, *а*, 1) смещения аналогичные, а при $P_{H_2O} = 0{,}5\ P_{общ}$ появляется очень пологий максимум при $P_{общ} = 12—14$ *кбар*.

2. Реакции, имеющие положительный наклон изобар ($P_{H_2O} = const$) типа реакций (рис. 51, *а*, 2 и 3) цоизитизации анортита, имеют наименьшие смещения при $P_{H_2O} = \eta \cdot P_{общ}$ и не могут образовывать максимум, очень мало отличаясь по наклону от экспериментальной кривой $P_{H_2O} = P_{общ}$.

3. В качестве примера реакций плавления рассмотрена также кривая плавления гранитной эвтектики в присутствии H_2O (см. рис. 51, *б*). Изобары при $P_{H_2O} = const$ имеют положительный наклон, уменьшающийся при возрастании P_{H_2O}. Линии плавления при $P_{H_2O} = \eta \cdot P_{общ}$ повышаются относительно линий $P_{H_2O} = P_{общ}$ и хорошо соответствуют данным экспериментов в системе гранит—H_2O—CO_2 и гранит — H_2O—А (см. рис. 16).

Пересечение кривой мусковита с кривой плавления гранитной эвтектики происходит для $P_{H_2O} = P_{общ}$ при 2,5 *кбар*, для $P_{H_2O} = 0{,}8 P_{общ}$ при 4 *кбар*, для $P_{H_2O} = 0{,}6 P_{общ}$ пересечения вообще не происходит. При указанных условиях, т. е. при $P_{H_2O} < 0{,}6\ P_{общ}$ (Соболев, 1961) первичномагматический мусковит становится невозможным, тем более, что кривая устойчивости мусковита с кварцем на 50° С ниже по температуре, чем кривая мусковита без кварца (см. рис. 34), а температура кристаллизации основной массы мусковита из расплава должна быть, наоборот, выше температуры кристаллизации эвтектики.

Таким образом, приведенные расчеты и диаграммы подтверждают и уточняют ранее высказанные положения о смещении линий реакций с участием H_2O при $P_{H_2O} \neq P_{общ}$ и предположение В. С. Соболева о наличии максимума на кривых гидратации — дегидратации, минимума на кривых плавления для природных систем. Кроме того, можно сделать дополнительные петрологические выводы. Например, линия реакции цоизитизации плагиоклазов, которую Рамберг (Ramberg, 1952) положил в основу разделения фаций по температуре, мало смещается и мало меняет свой крутой наклон даже при $P_{H_2O} = 0{,}5\, P_{общ}$, т. е. зависит больше от давления, чем от температуры. Для разных давлений мы получаем совершенно различные температуры цоизитизации — для чистого анортита от 250° при 2—3 *кбар* до 700° С при 10—12 *кбар*. Наоборот, реакции типа разложения мусковита и еще более анальцима и цеолитов очень сильно зависят от парциального давления H_2O, и не учитывать это в природных системах нельзя. Лавсонитсодержащие ассоциации особенно с жадеитом и кварцем определенно образуются при высоких водных давлениях. Даже при температурах 200—300° С, по нашему мнению, для этих ассоциаций они возможны лишь при $P_{H_2O} > 0{,}5\, P_{общ}$, $P_{общ} > 13$—15 *кбар* и $P_{H_2O} > 7$ *кбар*.

Аналогичные расчеты можно сделать для реакций карбонатизации — декарбонатизации при $P_{общ} > P_{CO_2}$. Предполагая, что метаморфический флюид в основном слагается H_2O и CO_2, а остальные компоненты присутствуют в резко подчиненном количестве, мы можем говорить для простоты о растворе состава $H_2O + CO_2$ и этим отразить любую метаморфическую систему, включая и карбонатные породы в координатах T—$P_{тв}$—P_{H_2O} или T—$P_{общ}$—X_{H_2O} (см. рис. 51, *г*).

На рис. 51, *г* показаны экспериментальные данные для реакций образования волластонита и разложения доломита при разных составах смеси H_2O—CO_2 (при разных X_{CO_2}), с которыми сопоставлены расчетные кривые при разных P_{CO}. Эти кривые, например, при $X_{CO} = 0{,}5$ и $P_{CO} = 0{,}5\, P_{общ}$ не совпадают вследствие отклонения раствора от идеальности, так что $P_{H_2O} + P_{CO} \neq P_{общ}$. В дальнейшем мы будем говорить только о P_{H_2O} и P_{CO_2}, находящихся в определенных соотношениях с X_{H_2O} и X_{CO_2} при данном $P_{общ}$.

Из рис. 51, *г* видно, что температура декарбонатизации сильно снижается в существенно водных средах. Например, в карбонатных породах при $P_{CO_2} < 0{,}25 P_{общ}$ кальцит с кварцем устойчивы лишь до 600° С, а выше 600° С устойчив волластонит, причем кривая при $P_{CO_2} = 0{,}25 P_{общ}$ имеет пологий максимум около $P_{общ} = 4$—5 *кбар*.

Для реакций с участием H_2O и CO_2 следует различать два типа:

а) если H_2O и CO_2 выделяются одновременно, то можно показать, что линия равновесия будет отвечать наиболее высокой температуре всегда лишь при том соотношении H_2O и CO_2 во флюиде, что и в уравнении реакции. Экспериментально это было доказано для реакции тремолита с кальцитом и кварцем;

б) если H_2O и CO_2 участвуют по разные стороны уравнения реакции (реакция идет с выделением H_2O и одновременным поглощением CO_2), то линия реакции имеет перегиб, но не экстремум (в сечении $P_{общ} = \text{const}$) при том же соотношении H_2O и CO_2 во флюиде, как и в уравнении реакции (см. рис. 49, *б*, *в*).

Приведенное на рис. 49, *в* равновесие менее показательно, т. к. оно не моновариантно и вместо линии мы имеем поле сосуществующих четырех фаз. В обоих случаях при чистых H_2O или CO_2 реакции невозможны и линии (поверхности) реакций никогда не пересекают оси H_2O и CO_2. Реакции типа *б* труднее всего поддаются учету в отношении влияния состава флюида.

Сопоставление этих экспериментальных и теоретических данных с природными наблюдениями будет дано в § 18 и 19.

§ 9. Окислительно-восстановительные равновесия с участием кислорода, водорода и CO

От парциального давления кислорода зависят равновесия, в которых участвуют минералы с элементами переменной валентности, в первую очередь окислы и силикаты Fe. В тех равновесиях, которые представляют интерес для метаморфизма, парциальное давление кислорода очень низкое (10^{-9}—10^{-23} *бар*) и экспериментально не может контролироваться непосредственно, а лишь через более сложные газовые смеси. Даже «чистые» системы FeO и Fe—Si—O изучены не со свободным кислородом, а в присутствии H_2O или CO_2, где P_{O_2} контролировалось соответствующими смесями (H_2+H_2O) или ($CO+CO_2$) (Darken, Gurry, 1945; Muan, 1958).

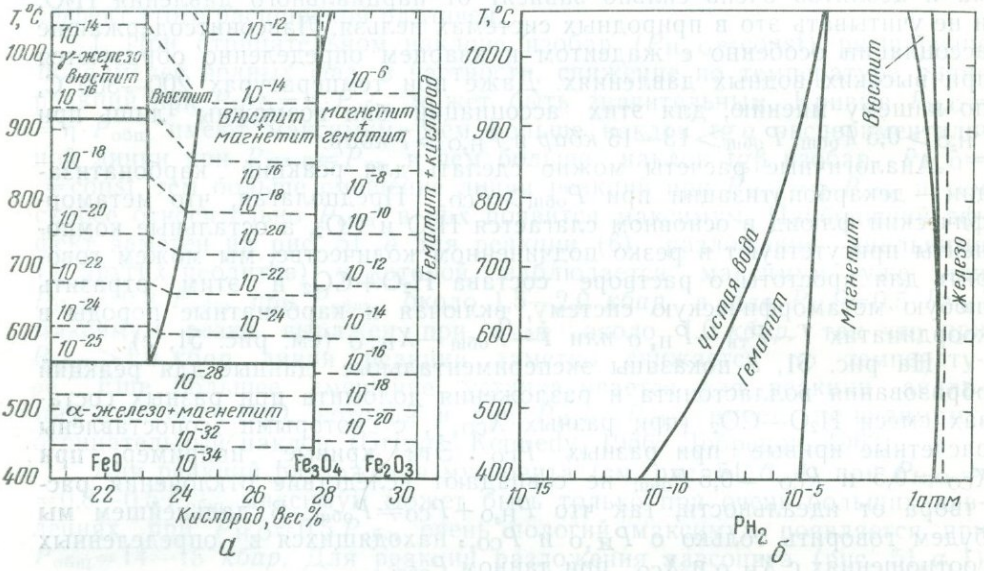


Рис. 52. Диаграммы реакций окисления

а — *TX*-диаграмма для части системы Fe — O при $P = 1$ *атм*. Пунктир — уровни парциального давления кислорода (изобары O_2), находящегося в равновесии с железом или его окислами; *б* — поля устойчивости железа и его окислов в системе Fe—O—H, где давление кислорода и водорода определяются равновесием $P_{O_2} = P_{H_2O}/P_{H_2}$ (Eugster, 1959; Darken, Gurry, 1945)

Низкое парциальное давление кислорода в присутствии водорода создается реакцией диссоциации $2H_2O = 2H_2 + O_2$, повышение давления водорода препятствует диссоциации воды и понижает парциальное давление кислорода в соответствии с константой равновесия:

$$(Kp)_T = \frac{P_{H_2} \cdot (P_{O_2})^{1/2}}{P_{H_2O}}.$$

Достаточно знать долю водорода в смеси P_{H_2}/P_{H_2O} и $(Kp)_T$ и мы можем рассчитать P_{O_2} и наоборот. Аналогичные выводы справедливы для CO, CO_2 и O_2.

Соответствующие данные для части системы Fe—O в присутствии H_2O (точнее системы Fe—O—H) приведены на рис. 52 и в табл. 6 для общего давления в 1 *атм*. Повышение $P_{общ}$, как показано ниже, сказывается незначительно.

Из этих данных видно, что газ в равновесии с окислами состоит в основном из воды и водорода, причем валовый состав смеси в общем

Таблица 6

Равновесная константа диссоциации воды (*K*р) и состав водяного пара (%) в равновесии с окислами Fe при 1 *атм*

(Eugster, 1959)

T°C	lg *K*p	«Чистая вода» lg P_{H_2}	Гематит + + магнетит	Магнетит + + вюстит	Магнетит + + железо	Вюстит + + железо
400	—16,305	—10,770	0,001 H_2 99,999 H_2O	—	89,75 H_2 10,25 H_2O	—
500	—13,827	—9,118	»	—	80,25 H_2 19,75 H_2O	—
600	—11,903	—7,835	»	63,6 H_2 36,4 H_2O	—	69,7 H_2 30,3 H_2O
700	—10,395	—6,830	»	40,3 H_2 59,7 H_2O	—	65,2 H_2 34,8 H_2O
800	—9,175	—6,016	»	23,5 H_2 76,5 H_2O	—	61,0 H_2 39,0 H_2O
900	—8,142	—5,328	»	14,3 H_2 85,7 H_2O	—	58,5 H_2 41,5 H_2O

случае не соответствует H_2O, а концентрация водорода для равновесий с магнетитом может достигать значительных величин (более 50% вблизи линии магнетит — вюстит при низких давлениях). Данные для

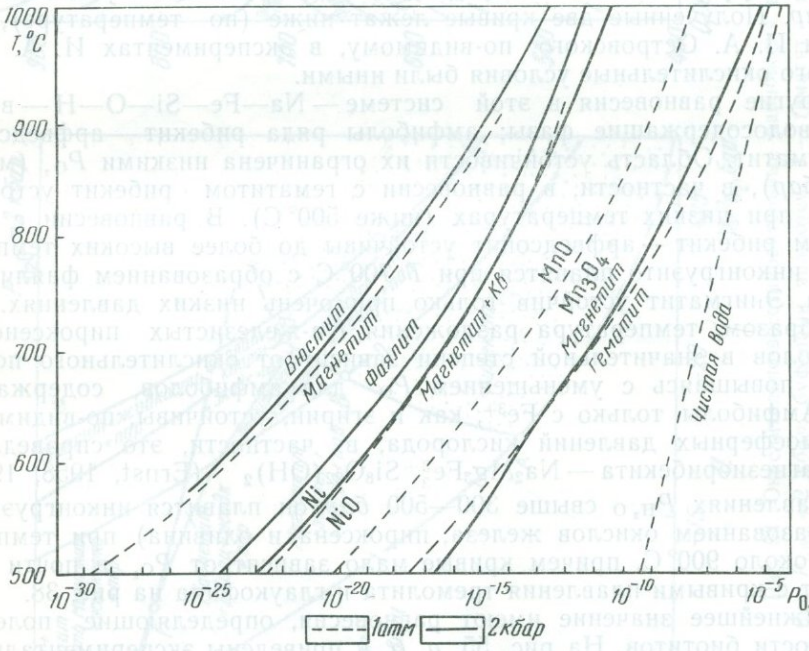


Рис. 53. Зависимость парциального давления кислорода от температуры в изобарических сечениях при 1 *атм* и 2 *кбар* для моновариантных равновесий, используемых в качестве «буфера» (Eugster, 1959; Eugster, Wons, 1962; Lindsley, 1963)

«чистой воды» на рис. 52 и в табл. 6 соответствуют парциальным давлениям водорода (очень низким) в водяном паре при средневаловом составе, равном H_2O.

В системах, аналогичных рассмотренной на рис. 52, равновесия типа $6FeO + O_2 \rightleftarrows 2Fe_3O_4$ в присутствии H_2O являются условно монова-

риантными* (при заданном $P_{общ}$). Поэтому в них парциальное давление кислорода вполне определенное для каждой температуры. Соответствующие моновариантные ассоциации называют буферами и широко используют в экспериментах с кислородом («буферная методика» Югстера). Буферную смесь помещают в избытке в наружной оболочке экспериментальной капсулы и этим контролируют парциальное давление кислорода P_{O_2} внутри капсулы. На рис. 53 приведена зависимость P_{O_2} от температуры в изобарических сечениях при 1 *атм* и 2 *кбар* для некоторых моновариантных равновесий, используемых в качестве буферов в экспериментах (Югстер, 1961; Eugster, Wons, 1962; Lindsley, 1963).

Многие из этих равновесий (с магнетитом, гематитом, фаялитом) представляют самостоятельный интерес для метаморфизма. Повышение общего давления смеси, как видно из рис. 53, смещает равновесие в сторону более низких P_{O_2}, но поправка на давление невелика и во многих случаях ею можно пренебречь (при 700° С изменение величины $\log f_{O_2}$ колеблется от 0,02 до 0,1% на 1 *кбар*).

Приведенные «буферные» равновесия относятся к относительно простым системам, где водные фазы не образуются. Из более сложных равновесий отметим, прежде всего, кривые инконгруэнтного плавления эгирина (рис. 54). Впервые такая реакция была изучена И. А. Островским (1956) до давлений в 5 *кбар*, но в его опытах с добавлением небольших количеств водорода парциальное давление кислорода точно не фиксировалось. В более поздних опытах (Bailey, 1963) использовались буферы Ni/NiO и Fe_3O_4/Fe_2O_3 и давления были увеличены до 10 *кбар*. Полученные две кривые лежат ниже (по температуре), чем кривая И. А. Островского; по-видимому, в экспериментах И. А. Островского окислительные условия были иными.

Другие равновесия в этой системе — Na—Fe—Si—O—H — включают водосодержащие фазы: амфиболы ряда рибекит — арфведсонит и энигматит. Область устойчивости их ограничена низкими P_{O_2} (менее 10^{-17} *бар*), в частности, в равновесии с гематитом рибекит устойчив только при низких температурах (ниже 500° С). В равновесии с магнетитом рибекит — арфведсонит устойчивы до более высоких температур, и инконгруэнто плавятся при T 700° С с образованием фаялита и кварца. Энигматит устойчив только при очень низких давлениях. Таким образом, температура разложения Na-железистых пироксенов и амфиболов в значительной степени зависит от окислительного потенциала, повышаясь с уменьшением P_O для амфиболов, содержащих Fe^{2+}. Амфиболы только с Fe^{3+}, как и эгирин, устойчивы, по-видимому, до атмосферных давлений кислорода, в частности, это справедливо для магнезиорибекита — $Na_2Mg_3Fe_3^{3+}Si_8O_{22}(OH)_2$ (Ernst, 1958, 1961). При давлениях P_{H_2O} свыше 300—500 *бар* он плавится инконгруэнтно (с образованием окислов железа, пироксена и оливина) при температурах около 900° С, причем кривые мало зависят от P_{O_2} и почти совпадают с кривыми плавления тремолита и глаукофана на рис. 38.

Важнейшее значение имеют равновесия, определяющие поле устойчивости биотитов. На рис. 55, *а*, *б*, *в* приведены экспериментальные данные, характеризующие поле устойчивости крайних железистых членов — аннита $KFe_3^{2+}AlSi_3O_{10}(OH)_2$, аннита с кварцем (Eugster, 1959), феррианнита $KFe_3^{2+}Fe^{3+}Si_3O_{10}(OH)_2$ (Wons, 1959), в которой весь Al замещен Fe^{3+}. Впервые железистый биотит типа аннита синтезировал И. А. Островский (1956, 1957). Его данные по разложению Fe-биотита с образованием магнетита примерно соответствуют кривой аннит — санидин + магнетит + газ на рис. 55, *а*. Он определил отношение H_2/H_2O

* В понимании А. А. Маракушева (1965, см. ч. II).

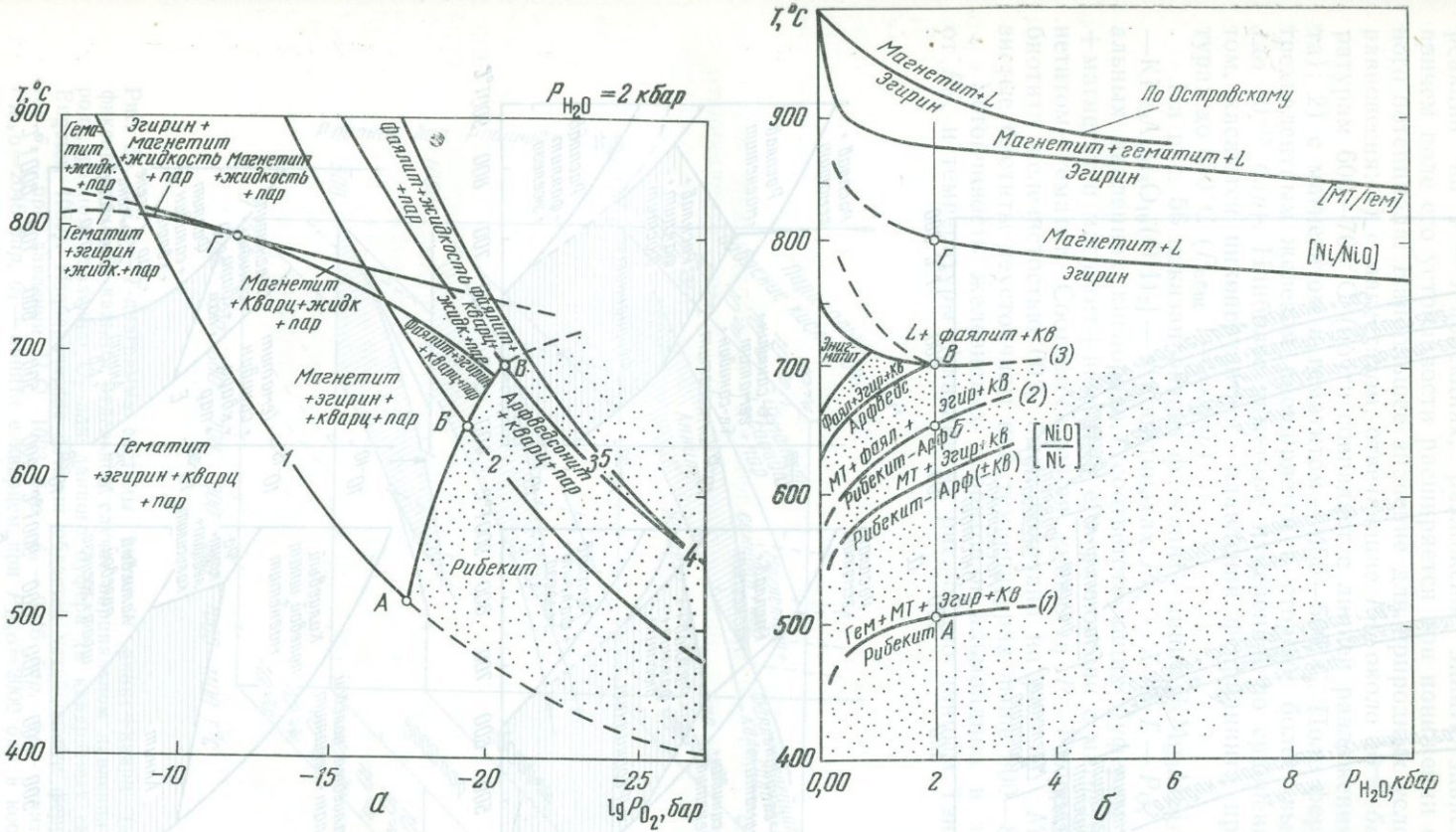
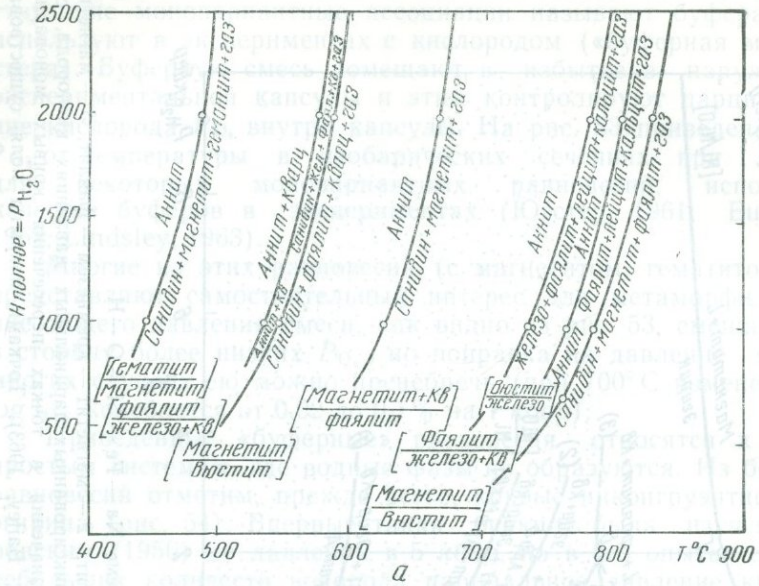


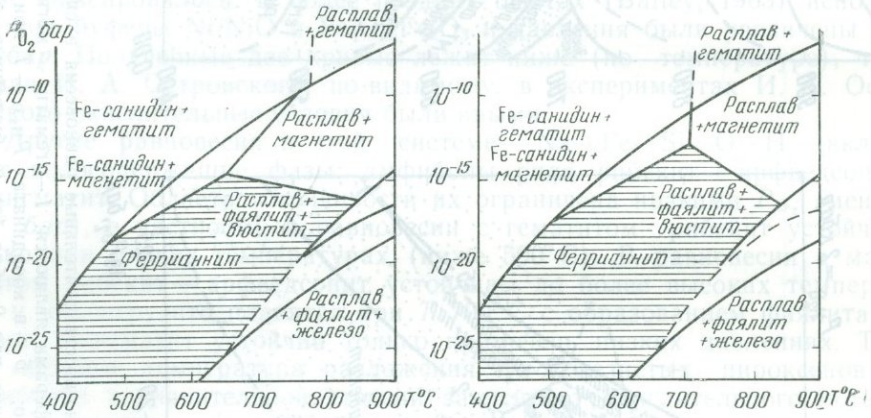
Рис. 54. Окислительно-восстановительные равновесия в системе Na — Fe — Si — O —H

а — в координатах $T - P_{O_2}$ при $P_{общ}$=2 *кбар*; буферами являются: *1* — гематит — магнетит, *2* — магнетит — кремнезем — фаялит, *3* — магнетит — вюстит, *4* — магнетит—железо, *5* — вюстит—железо; *б* — в координатах $P_{H_2O} - T$ при фиксированных парциальных давлениях кислорода, с использованием тех же буферов. Изобарическое сечение при 2 *кбар* (*а*) и буквенные обозначения в точках пересечения кривых моновариантных равновесий, соответствуют обозначениям рис. *а* (Островский, 1956; Ernst, 1958, 1960; Bailey, 1963). Точками покрыты поля существования амфиболов

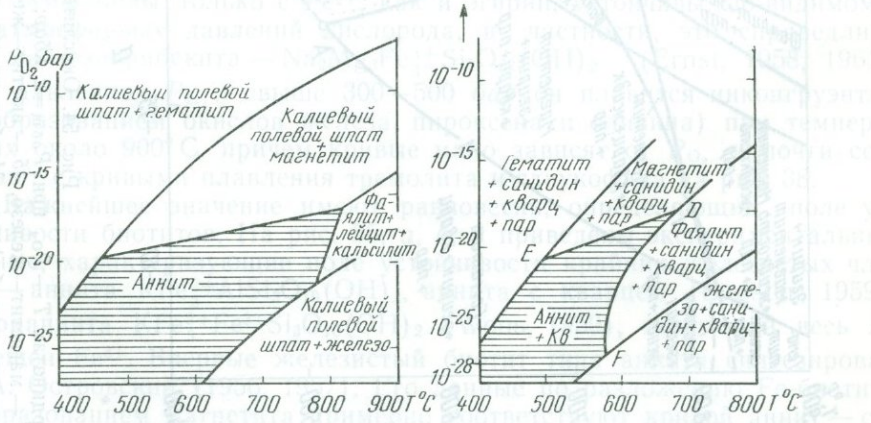


2500
2000
1500
1000
500
H полное = P_{H_2O}
Аннит
Санидин + магнетит + гематит + газ
Аннит + кварц
Санидин + жел + фаялит + кварц + газ
Аннит + Кв
Санидин + фаялит + кварц + газ
Аннит
Санидин + магнетит + газ
Аннит
Железо + фаялит + лейцит + кальцит + газ
Аннит
Фаялит + лейцит + кальцит + газ
Санидин + магнетит + фаялит + газ
Гематит
магнетит
фаялит
железо + Кв
Магнетит
Вюстит
Магнетит + Кв
фаялит
Фаялит
железо + Кв
Магнетит
Вюстит
Вюстит
железо
400
500
600
700
800
T°C 900

а



P_{O_2} бар
Расплав + гематит
Fe-санидин + гематит
Fe-санидин + магнетит
Расплав + магнетит
Расплав + фаялит + вюстит
Феррианнит
Расплав + фаялит + железо
10^{-10}
10^{-15}
10^{-20}
10^{-25}
400
500
600
700
800
900 T°C



P_{O_2} бар
Калиевый полевой шпат + гематит
Калиевый полевой шпат магнетит
Фаялит + лейцит + кальсилит
Аннит
Калиевый полевой шпат + железо
Гематит + санидин + кварц + пар
Магнетит + санидин + кварц + пар
Фаялит + санидин + кварц + пар
Аннит + Кв
железо + санидин + кварц + пар
D
E
F
10^{-10}
10^{-15}
10^{-20}
10^{-25}
10^{-28}
400
500
600
700
800
900 T°C

б

в газовой смеси, равные примерно 1/16 при $T=715°$ С и $P=4$ *кбар*, что соответствует P_{O_2} около 10^{-18} *бар* (см. рис. 55, *б*). Как видно из линий реакции на $P-T$-проекциях, разложение аннита зависит от P_{O_2}, причем поле его устойчивости расширяется при понижении окислительного потенциала. Наибольшее значение для природных условий имеют равновесия: 1) с магнетитом, отвечающие P_{O_2} около 10^{-20} *бар* и температурам 600—700° С (почти совпадает с линией разложения парагонита); 2) с магнетитом и гематитом — 450—500° С. Поле феррианнита с трехвалентным железом расширяется в сторону более высокого P_{O_2} (до 10^{-15} *бар*). Наиболее заметные изменения, по сравнению с аннитом, касаются инконгруэнтного плавления феррианнита при температурах до 650° С ($P_{общ}$ 1—2 *кбар*).

На рис. 56 показан разрез флогопит—аннит [$KMg_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$—$KFe_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$] — в координатах $P_{O_2}-X$ и $T-P_{O_2}$ при парциальных давлениях кислорода, соответствующих буферам гематит+магнетит и магнетит+вюстит, т. е. в равновесии с магнетитом и магнетитом+гематит. Соответствующая кривая в $P-T$-координатах для биотита железистостью 60% была показана на рис. 34. Менее железистые биотиты неустойчивы при температурах выше 800—850° С.

Устойчивость железистых хлоритов и альмандина в зависимости от P_{O_2} и температуры показана на рис. 57, по данным Тэнока и Хсю

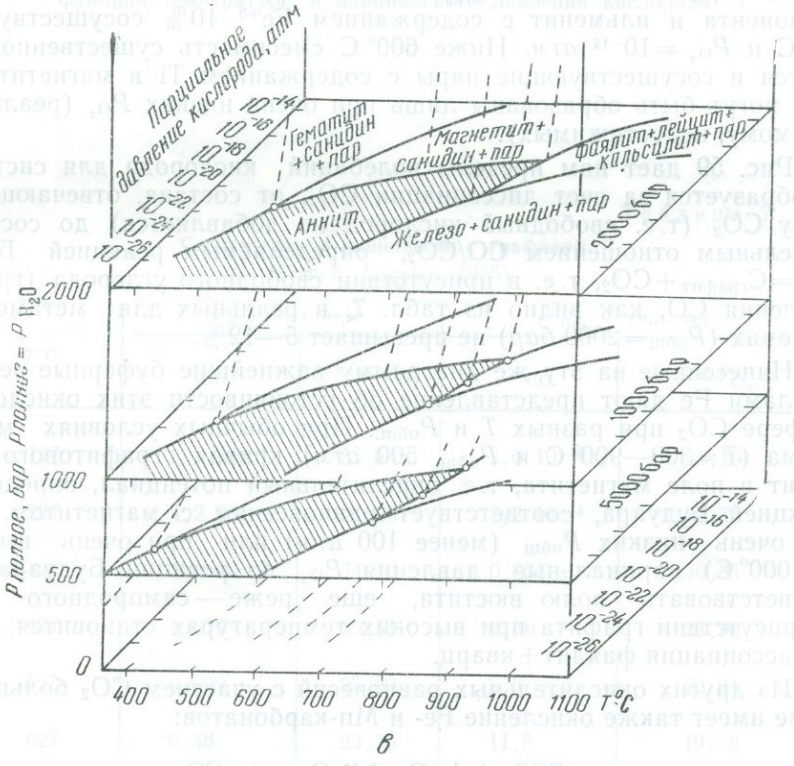


Рис. 55. $P_{H_2O}-T$-диаграмма системы аннит и аннит+кварц (*а*) при фиксированном в каждом отдельном случае парциальном давлении кислорода, равном давлению O_2 для данного буфера (в квадратных скобках; Eugster, 1959). Изобарические сечения областей устойчивости феррианнита; $б_1$ — при давлении H_2O 1023 *бар*, $б_2$ — 2046 *бар*, $б_3$ — аннита при $P_{H_2O}=2046$ *бар*, $б_4$ — аннита с кварцем при $P_{H_2O}=2000$ *бар* в координатах температуры и парциального давления кислорода (Eugster, 1959; Wons, 1959); *в* — модель области устойчивости аннита в координатах $P_{общ}-P_{O_2}-T$, представленной в виде совокупности изобарических сечений (Eugster, 1959; Eugster, Wons, 1962)

(Turnock, 1960; Hsu, 1967). Характерно, что температура разложения альмандина (поле которого показано в более поздней работе) и дегидратации хлоритов мало смещается в зависимости от P_{O_2} (см. § 6), но при достижении достаточно высокого P_{O_2} эти минералы сразу окисляются с выделением окислов железа, причем соответствующие линии «окисления» мало зависят от температуры. Отметим также, что альмандин нигде не устойчив с гематитом.

Равновесия между железистыми минералами переменного состава также зависят от P_{O_2}. Из экспериментально изученных наибольший интерес представляют равновесия ильменита и магнетита (Lindsley, 1963; Buddington et al., 1963). Как видно из рис. 58, с повышением парциального давления кислорода содержание Fe^{3+} в ильмените возрастает, а Ti в магнетите убывает. Совместное равновесие Ti-магнетит + Fe^{3+} — ильменит + газ в системе Fe—Ti—O—H является при постоянном $P_{общ}$ условно дивариантным (влияние давления незначительно и им можно пренебречь). На рис. 58 изображена $T - P_{O_2}$-проекция поверхностей состава твердых растворов Ti-магнетита и Fe^{+3}-ильменита. Изображенные изолинии лежат между линиями буферов магнетит + гематит и магнетит + кварц + фаялит. Пересечение изолиний соответствует проекциям коннод сосуществующих пар, и однозначно определяет T и P_{O_2}, при которых указанные составы могут сосуществовать (при постоянном $P_{общ.}$). Например, титаномагнетит с 30% Ti компонента и ильменит с содержанием Fe^{+3} 10% сосуществуют при 780° С и $P_{O_2} = 10^{-14}$ *атм*. Ниже 600° С смесимость существенно уменьшается и сосуществующие пары с содержанием Ti в магнетите более 10% могут быть образованы лишь при очень низких P_{O_2} (реально, по-видимому, недостижимых).

Рис. 59 дает нам пределы колебаний кислорода для систем, где он образуется за счет диссоциации CO_2, от состава, отвечающего чистому CO_2 (т. е. свободный кислород не добавляется) до составов с предельным отношением CO/CO_2, определяемым реакцией Будуара: $2CO = C_{графит} + CO_2$, т. е. в присутствии свободного углерода (графита). Давления CO, как видно из табл. 7, в реальных для метаморфизма системах ($P_{общ} = 2000$ *бар*) не превышает 5—12%.

Нанесенные на эту же диаграмму важнейшие буферные реакции с окислами Fe дают представление об устойчивости этих окислов в атмосфере CO_2 при разных T и $P_{общ.}$. При обычных условиях метаморфизма ($T = 300$—$900°$ С и $P_{общ.}$ 500 *атм*) кривая графитового буфера лежит в поле магнетита, т. е. окислительный потенциал, определяемый реакцией Будуара, соответствует равновесиям с магнетитом. Только при очень низких $P_{общ}$ (менее 100 *атм*) или при очень высоких T ($>1000°$ С) парциальные давления P_{O_2} по реакции Будуара будут соответствовать полю вюстита, еще реже — самородного железа. В присутствии графита при высоких температурах становится устойчивой ассоциация фаялит + кварц.

Из других окислительных равновесий с участием CO_2 большое значение имеет также окисление Fe- и Mn-карбонатов:

$$aRCO_3 + {}^1/_2 O_2 \rightleftarrows RaO_{a+1} + aCO_2.$$

Например, равновесие сидерита с магнетитом имеет вид:

$$3FeCO_3 + {}^1/_2 O_2 \rightleftarrows Fe_3O_4 + 3CO_2.$$

Эти равновесия дополняют обычные реакции карбонатизации — декарбонатизации, не сопровождающиеся окислением (см. § 6).

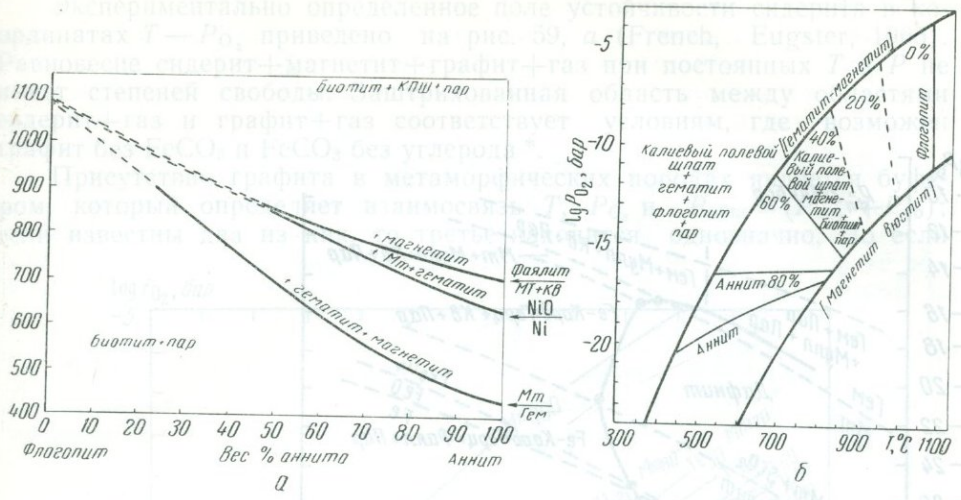


Рис. 56. Зависимость состава биотита от температуры при постоянном давлении водяного пара, равном 2046 *бар* (*а*) при парциальном давлении кислорода, соответствующем в каждом случае своему буферу: гематит — магнетит, Ni—NiO, фаялит+магнетит+кварц; состав биотита, сосуществующего с калишпатом и магнетитом (*б*) как функция температуры и парциального давления кислорода

Таблица 7

Состав газа в равновесии с графитом
(French, Eugster, 1965)

T°C	$P_{общ} = 1$ *атм*		$P_{общ} = 2000$ *бар*	
	P_{CO}	$-\log P_{O_2}$	P_{CO}	$-\log P_{O_2}$
127	$2{,}3\ 10^{-7}$	51,53	$3{,}0\ 10^{-6}$	48,19
227	$4{,}2\ 10^{-5}$	41 26	$7{,}2\ 10^{-4}$	37,75
327	$1{,}4\ 10^{-3}$	34,40	0,026	30,85
427	0,016	29,51	0,36	25,90
527	0,099	25,89	2,6	22,24
627	0,38	23,76	11,8	19,38
727	0,72	21,24	39,8	17,10
827	0,93	19,95	104	15,24
927	0,98	19,01	228	13,72

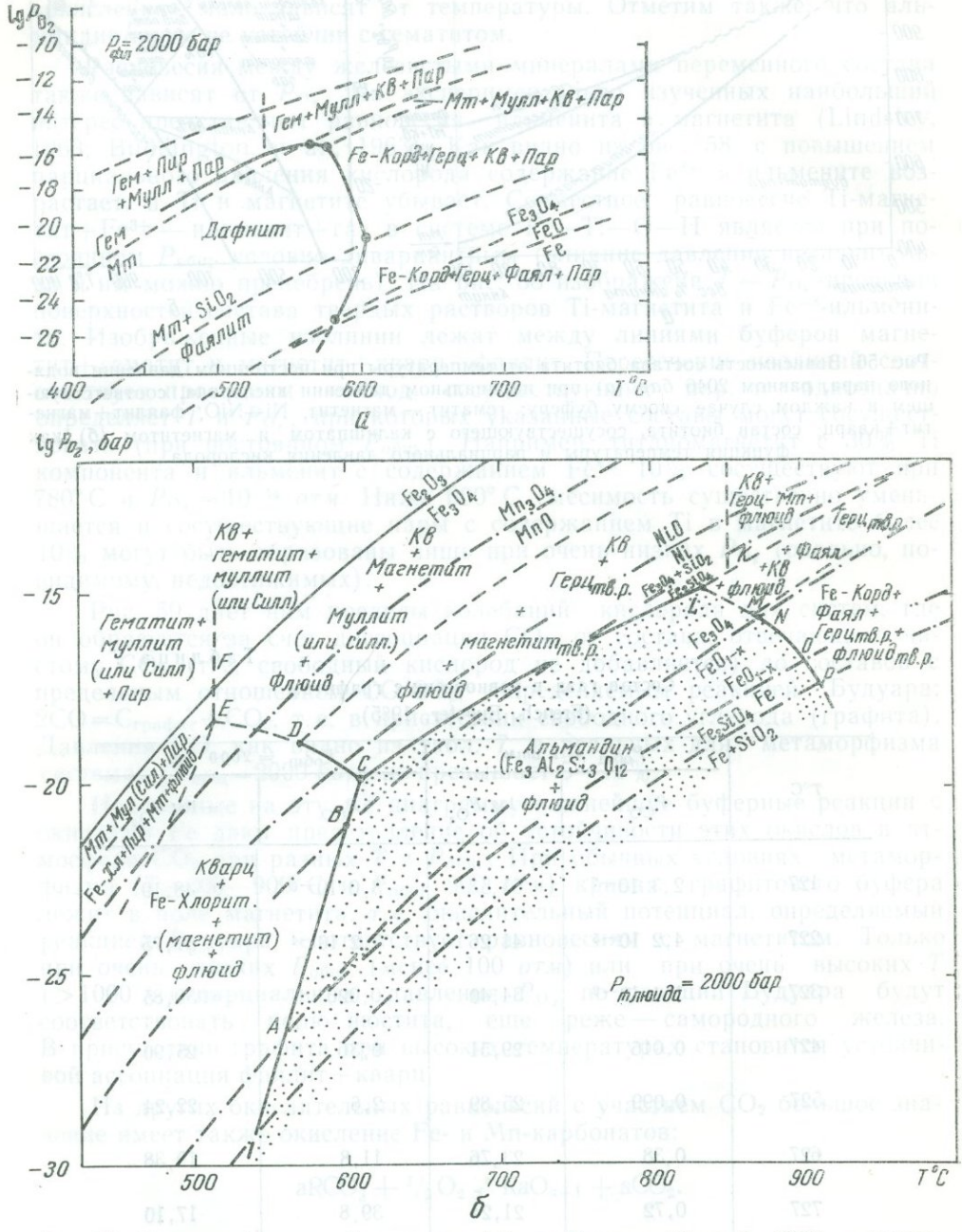


Рис. 57. Поле устойчивости Fe-хлоритов (*а*), по Тарноку (Turnock, 1960) и альмандина (*б*) по Хсю (Hsu, 1967) в координатах T—P_{O_2}

Экспериментально определенное поле устойчивости сидерита в координатах $T - P_{O_2}$ приведено на рис. 59, *а* (French, Eugster, 1965). Равновесие сидерит+магнетит+графит+газ при постоянных T и P не имеет степеней свободы. Заштрихованная область между областями сидерит+газ и графит+газ соответствует условиям, где возможен графит без $FeCO_3$ и $FeCO_3$ без углерода *.

Присутствие графита в метаморфических породах является буфером, который определяет взаимосвязь T, P_{O_2} и $P_{общ} = (P_{CO_2} + P_{CO})$; если известны два из них, то третье находится однозначно. Но если

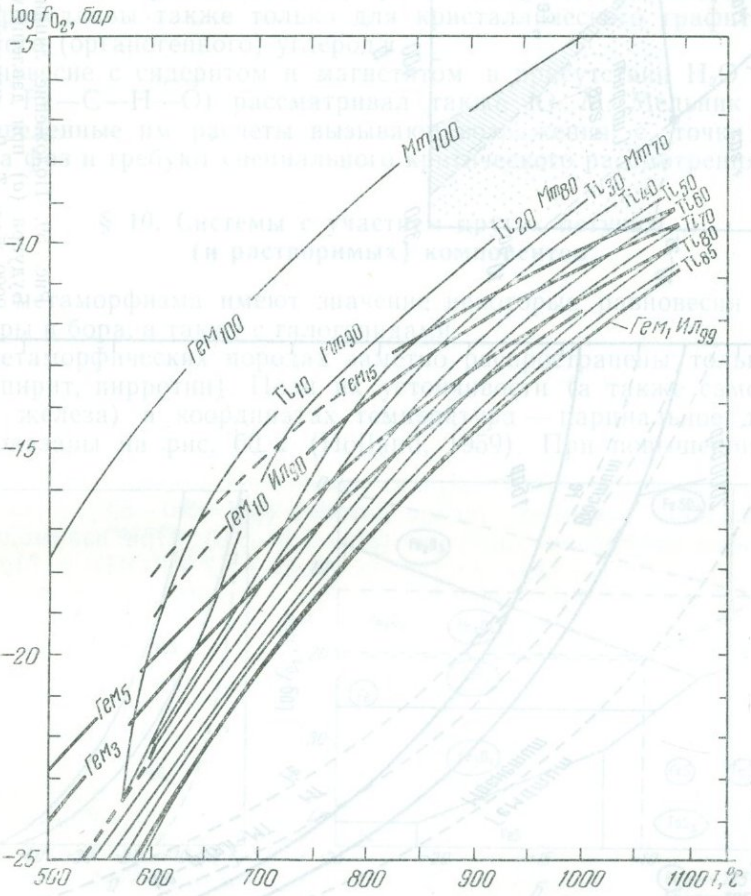


Рис. 58. T—P_{O_2}-проекция поверхностей состава твердых растворов титаномагнетита и ферроильменита (Linsley, 1963; Baddington et al., 1963)

присутствуют дополнительные компоненты, например H_2O, то $P_{общ} > P_{CO_2} + P_{CO}$. Более того, присутствие H_2O обусловливает сложные реакции с участием метана (при наличии $C_{графит}$)

$$\begin{cases} H_2O \rightleftarrows H_2 + {}^1/_2 O_2 & (1) \\ C + 2H_2 \rightleftarrows CH_4 & (2) \\ C + O_2 \rightleftarrows CO_2. & (3) \end{cases}$$

* Поле графит+газ у авторов (French, Eugster, 1965) было неверно показано как магнетит+графит+газ. Последняя ассоциация при постоянном $P_{общ}$ является моновариантной должна представлять линию в поле графита на рис. 53.

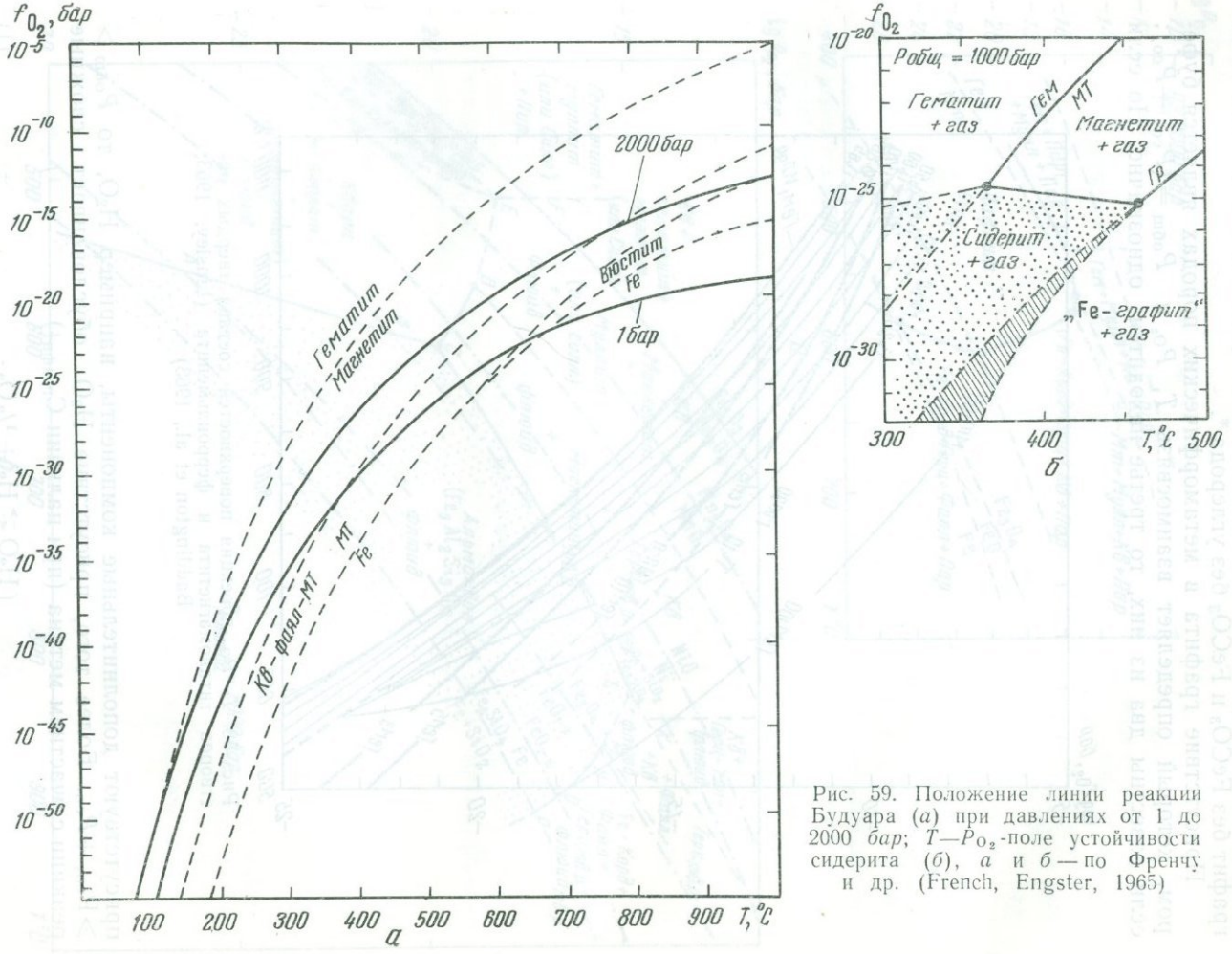


Рис. 59. Положение линии реакции Будуара (*а*) при давлениях от 1 до 2000 *бар*; T—P_{O_2}-поле устойчивости сидерита (*б*), *а* и *б* — по Френчу и др. (French, Engster, 1965)

В такой трехкомпонентной системе равновесие графит — газ имеет три степени свободы, а при постоянных T и P состав газа не фиксирован. Но если фиксировать P_{O_2} с помощью какого-нибудь Fe-буфера, то можно определить состав газа. Соответствующие расчеты Френча (French, Eugster, 1965) показали, что метан может присутствовать в значительном количестве: при $T<800°$ С отношение $P_{CH_4}:P_{H_2}>1$, так что в наиболее восстановительной части поля магнетита, где устойчива ассоциация фаялит+кварц, метан становится преобладающим компонентом газа. В этих расчетах, однако, не учтена возможная полимеризация метана с образованием парафинов (битумов). Приведенные данные справедливы также только для кристаллического графита, а не аморфного (органогенного) углерода.

Равновесие с сидеритом и магнетитом в присутствии H_2O (т. е. в системе Fe—C—H—O) рассматривал также Ю. М. Мельник (1964). Но приведенные им расчеты вызывают возражения с точки зрения правила фаз и требуют специального критического рассмотрения.

§ 10. Системы с участием других летучих (и растворимых) компонентов

Для метаморфизма имеют значение некоторые равновесия с участием серы и бора, а также с галогенидами.

В метаморфических породах заметно распространены только сульфиды (пирит, пирротин). Поля их устойчивости (а также самородных серы и железа) в координатах температура — парциальное давление серы показаны на рис. 60, *а* (Holland, 1959). При повышении темпе-

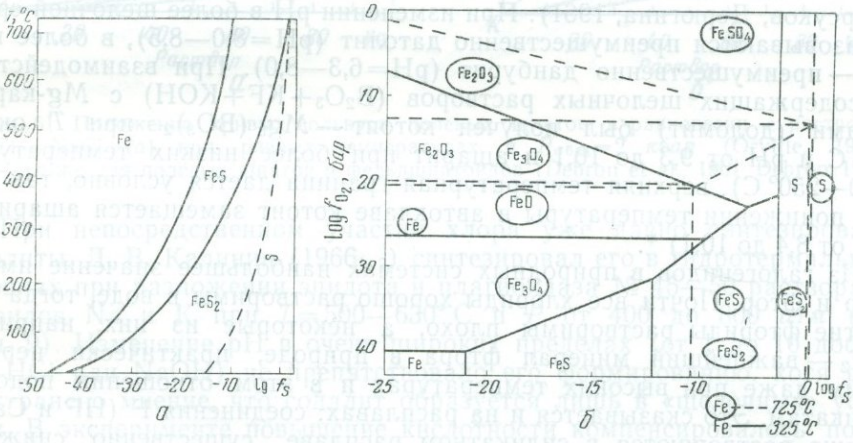


Рис. 60. Поля устойчивости минералов в системе Fe — S в координатах $T-P$ (*а*); $P_{O_2}-P_S$ -диаграмма (*б*), иллюстрирующая области устойчивости фаз в системе Fe—S—O при $T=325$ и 725° С (Holland, 1959)

ратуры поле пирита FeS_2 выклинивается, а поле пирротина, наоборот, расширяется. Правая часть рис. 60, *б* представляет собой комбинацию рис. 60, *а* и рис. 53 (с потенциалом кислорода) и иллюстрирует поля устойчивости окислов и сульфидов Fe в координатах $\log P_{O_2}-\log P_{S_2}$ при $T=325°$ С и 725° С. Тройные точки, такие как пирит — пирротин — магнетит, однозначно определяют P_{O_2} и P_S при заданной температуре.

Некоторые равновесия изучены также в системе Fe—Si—O—S при $P=2000$ бар и $T=560$—800° С (Kullerud, 1965). В частности, при $T>675°$ С неустойчив пирит и в присутствии SiO_2 становится возможной ассоциация пирротина с гематитом. При мольной доле, равной $^1/_3$, имеет место важная реакция:

$$2Fe_2SiO_4 + S \rightarrow FeS + Fe_3O_4 + 2SiO_2.$$

В опытах с природным железо-магнезиальным оливином ($FeMgSiO_4$) при $T=650°$ С и $P=2000$ *бар* при избытке серы свыше 20 мол. % образуется магнезиальный энстатит по реакции:

$$4FeMgSiO_4 + S \rightarrow FeS + Fe_3O_4 + 4MgSiO_3.$$

При большем количестве серы образуется пирит. Аналогичные реакции были осуществлены с другими Fe—Mg-минералами—геденбергитом ($CaFeSi_2O$), Fe-кордиеритом, промежуточным кордиеритом ($FeMgAl_4Si_5O_{18}$). При 500° С аналогичные реакции осуществлены в присутствии H_2O (в области, где SO_2 не образуется). Во всех случаях железо извлекалось серой (при ее избытке) с образованием окислов и сульфидов железа и магнезиальных силикатов.

В присутствии H_2O и избытка серы было изучено также поведение аннита и ферроантофиллита при T от 500 до 600° С. Во всех случаях двухвалентное железо силикатов превращалось в магнетит или гематит и образовывалось большое количество H_2S. Ферроантофиллит окислился в Fe^{3+}-содержащую окси-роговую обманку. Аналогично Fe^{3+} появилось в биотите.

Системы с породообразующими боросиликатами и боратами (людвигитом) изучены плохо. У наиболее распространенного боросиликата — турмалина синтезированы магнезиальные члены — дравит $[NaMg_3Al_6B_3Si_6O_{27}(OH)_4]$ и ювит $[CaMg_4Al_5B_3Si_6O_{27}(OH)_4]$ (Michel-Levy, 1949). Природный турмалин, близкий к дравиту, плавится при 700° С и 2000 *бар* (Robbins et al., 1959). Железистые турмалины, данбурит и датолит были синтезированы в гидротермальных условиях при $T=360$—400° С и давлении $P_{общ}=180$—400 *атм* в присутствии кальцита и SiO_2 (Барсуков, Дерюгина, 1961). При изменении pH в более щелочной среде образовываются преимущественно датолит (pH=8,0—8,5), в более кислой — преимущественно данбурит (pH=6,3—8,0). При взаимодействии борсодержащих щелочных растворов ($B_2O_3+KF+KOH$) с Mg-карбонатами (доломит) был получен котоит — $Mg_3(BO_3)_2$ при T около 400° С и pH от 9,3 до 10,1 и ашарит при более низких температурах (150—250° С), верхняя температурная граница дается условно, так как при понижении температуры в автоклаве котоит замещается ашаритом (pH от 8,4 до 10,1) *.

Из галогенидов в природных системах наибольшее значение имеют хлор и фтор. Почти все хлориды хорошо растворимы в воде, тогда как многие фториды растворимы плохо, а некоторые из них, например CaF_2 — важнейший минерал фтора в природе, практически нерастворим даже при высоких температурах и в этом отношении подобен силикатам. Это сказывается и на расплавах: соединения F (HF и CaF_2) хорошо растворяются в силикатном расплаве, существенно снижают температуру начала плавления и изменяют состав эвтектики. Хлориды такого влияния не имеют или оно проявляется гораздо меньше (см. § 3). Многие фториды летучи и практически смешиваются с газами неограниченно. Особенно интересен SiF_4, которому придавалось большое значение в переносе Si «пневматолитовыми» флюидами. Однако существование SiF_4 в газовой фазе определяется равновесием:

$$SiF_4 + 2H_2O \rightleftarrows SiO_2 + 4HF.$$

Константа его при $P=1$ *атм*: $K_T=\frac{[HF]^4}{[SiF_4][H_2O]^2}=0{,}016$ при $T=600°$ С и $K_T=0{,}4$ при $T=800°$ С. Если учесть вероятные соотношения H_2O и HF,

* Все цифры pH приводимые здесь и ниже, в тексте этого параграфа измерены при нормальных условиях, после окончания опытов. Значение цифр, конечно, весьма относительно.

то следует вывод о ничтожном содержании SiF_4 в газовой фазе («пневматолитовом растворе»; Говоров, 1964). Однако повышение давления должно смещать равновесие в сторону увеличения SiF_4. Кроме флюорита, фтор непосредственно входит лишь в некоторые водосодержащие силикаты, такие как слюды, амфиболы, а хлор — в скаполиты, содалит, а также апатит. Влияние фтора и хлора на поля устойчивости этих минералов почти не изучено. Известно лишь, что синтезированы фтористые слюды и амфиболы в основном из расплавов. Широкая замена OH на F представляет интерес с кристаллохимической и прикладной точек зрения, однако необходимые для этого высокие концентрации фтора очень далеки от природных и указанные эксперименты имеют лишь косвенное значение при расшифровке природных процессов.

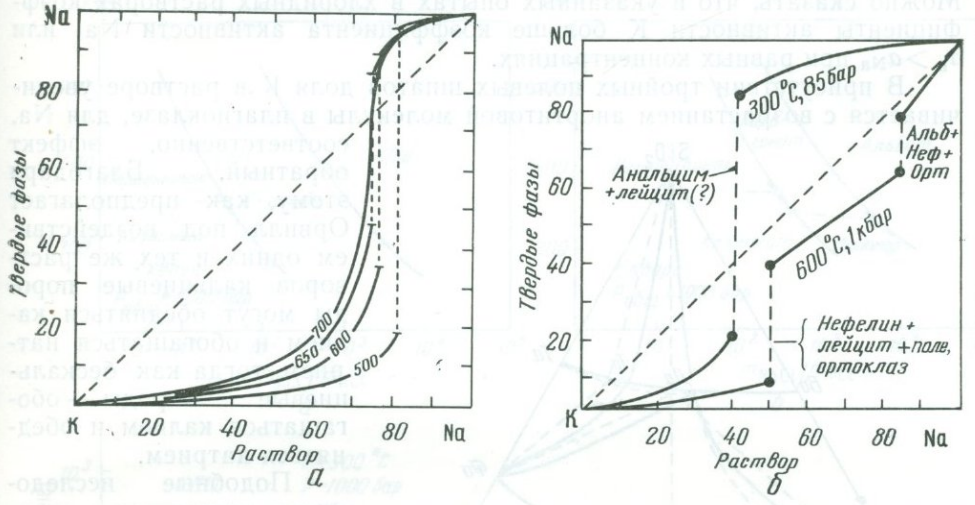


Рис. 61. Положение кривых сольвуса полевых шпатов в равновесии с раствором KCl — NaCl (*а*) при разных температурах и $P_{общ}=2$ *кбар* (Orville, 1962); *б* — то же для полевых шпатов и фельдшпатоидов (Debron et al., 1961; Debron, 1962)

При непосредственном участии хлора уже давно синтезированы содалиты. Д. В. Калинин ($1966_{1,2}$) синтезировал его в гидротермальных условиях при разложении эпидота и плагиоклаза № 45—50 растворами хлоридов Na и K при $T=500$—$630°$ C и P от 400 до 800 *атм* (см. табл. 9). Изменение pH в очень широких пределах (от 1 до 10 добавкой HCl или NaOH) не препятствовало его формированию, хотя распространено мнение, что содалит образуется лишь в «щелочных» условиях. В эксперименте повышение кислотности компенсировалось повышением концентрации NaCl.

В последние годы большое значение приобрели эксперименты с участием хлоридных солей, в которые хлор не входит в заметных количествах в образующиеся минералы, но влияет на кинетику реакций, а также изменяет pH раствора или окислительный потенциал и смещает равновесие согласно закону действующих масс. Здесь можно упомянуть работы Баррера (Burrer, 1950), Виара и Сабатье (Wyart, Sabatier, 1956, 1958), Орвила (Orvill, 1959, 1963), Деброн (Debron, 1965) и др. о взаимодействии полевых шпатов и фельдшпатоидов с растворами хлоридов Na, K, а также Ca. В этих работах было показано замещение щелочных ионов Na и K в кристаллах ионами раствора, в соответствии с концентрациями последних. Аналогичные замещения $2Na \rightarrow Ca$ без компенсации другими ионами (т. е. дефектные замещения), описываемые Виаром и Сабатье (1965), не согласуются с данными кристаллохимии и минералогии полевых шпатов и требуют проверки. В тех же опытах с $CaCl_2$ при $T>500°$ C вместо альбита и адуляра в присутствии $CaCl_2$

были получены анортит и кварц, а при избытке Ca (в форме $CaCO_3$) — скарновые ассоциации (анортит+волластонит+гроссуляр), аналогичные описанным ниже.

Орвилл использовал эту методику для определения кривой сольвуса двух полевых шпатов (см. § 4). Из рис. 61, *а* видно, что растворение полевых шпатов в хлоридном растворе инконгруэнтно, и раствор в равновесии с двумя полевыми шпатами, так же как с калиевыми членами ряда, обогащен натрием, при этом доля K уменьшается с понижением температуры (в равновесии с двумя полевыми шпатами от 0,236 при 600° C до 0,163 при 400° C). При большем содержании K в растворе существует калишпат, при меньшем — альбит. Указанные соотношения почти не меняются с изменением общей концентрации (KCl+NaCl). Можно сказать, что в указанных опытах в хлоридных растворах коэффициенты активности K больше коэффициента активности Na, или $a_к > a_{Na}$ при равных концентрациях.

В присутствии тройных полевых шпатов доля K в растворе увеличивается с возрастанием анортитовой молекулы в плагиоклазе, для Na, соответственно, эффект обратный. Благодаря этому, как предполагает Орвилл, под воздействием одних и тех же растворов кальциевые породы могут обедняться калием и обогащаться натрием, тогда как бескальциевые породы — обогащаться калием и обедняться натрием.

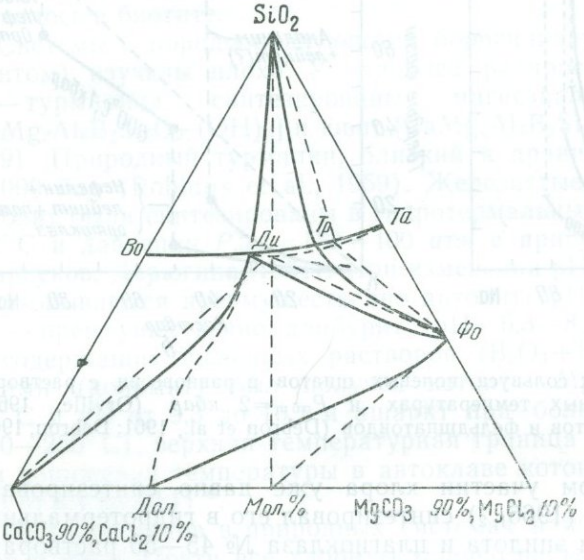


Рис. 62. Фазовый треугольник составов для системы $SiO_2 - CaCO_3 - MgCO_3 - H_2O$ (проекция на основание тетраэдра) с заменой 10 мол.% $CaCO_3$ и $MgCO_3$ соответственно на $CaCl_2$ и $MgCl_2$ в каждой точке составов (Калинин, Лохова, 1965)

Подобные исследования проведены с полевыми шпатами и фельдшпатоидами в присутствии хлоридных растворов K и Na (Debron et al., 1961; Debron, 1962). На рис. 61, *б* видно, что при 600° C и 1000 *атм* и доле Na в хлоридном растворе 50% сосуществуют лейцит ($K_{0,92}Na_{0,08} \times AlSi_2O_6$) + нефелин + ортоклаз; при доле около 85% — ортоклаз + нефелин + альбит; при промежуточной концентрации Na — нефелин + ортоклаз; до 50% Na — лейцит; при максимальной доле Na (более 85%) — нефелин + альбит. Раствор все время обогащен натрием. При низких температурах (300° C, 85 *бар*) и содержании Na в растворе менее 40% вместо анальцима образуется лейцит.

Эти данные согласуются с инконгруэнтным растворением альбита и нефелина в чистой H_2O.

Аналогичный эффект, но только в отношении Ca, Mg и Si обнаружили Д. В. Калинин и Г. Г. Лохова (1965). На рис. 62 показаны результаты их опытов в системе SiO_2—$CaCO_3$—$MgCO_3$—H_2O с заменой 10 мол. % $CaCO_3$ и $MgCO_3$ на $CaCl_2$ и $MgCl_2$ в каждой точке состава. По сравнению с системой без хлоридов (парагенетические треугольники в ней показаны пунктирными линиями) здесь расширяются поля синтеза магнезиальных фаз, а в треугольнике кальцит — волластонит — диопсид расширяется поле волластонита. Д. В. Калинин объясняет это тем, что

реакции с участием хлоридов идут через раствор; в этих растворах активность хлористого магния выше активности хлористого кальция. Этот же эффект можно объяснить более наглядно. В установившемся равновесии раствора с твердыми фазами раствор относительно обогащен Ca по сравнению с Mg, а последними по сравнению с Si; поскольку в этих экспериментах раствор резко преобладает над твердыми фазами, то это приводит к изменению валового состава твердофазной части. Это может привести в природе к перераспределению Ca, Mg, Si в присутствии хлоридных растворов и изменению валового состава породы после ухода раствора из нее. Такая же картина обнаруживается и в присутствии железа в системе $CaCi_2$—$MgCl_2$—SiO_2—H_2O (+избыток Fe), где

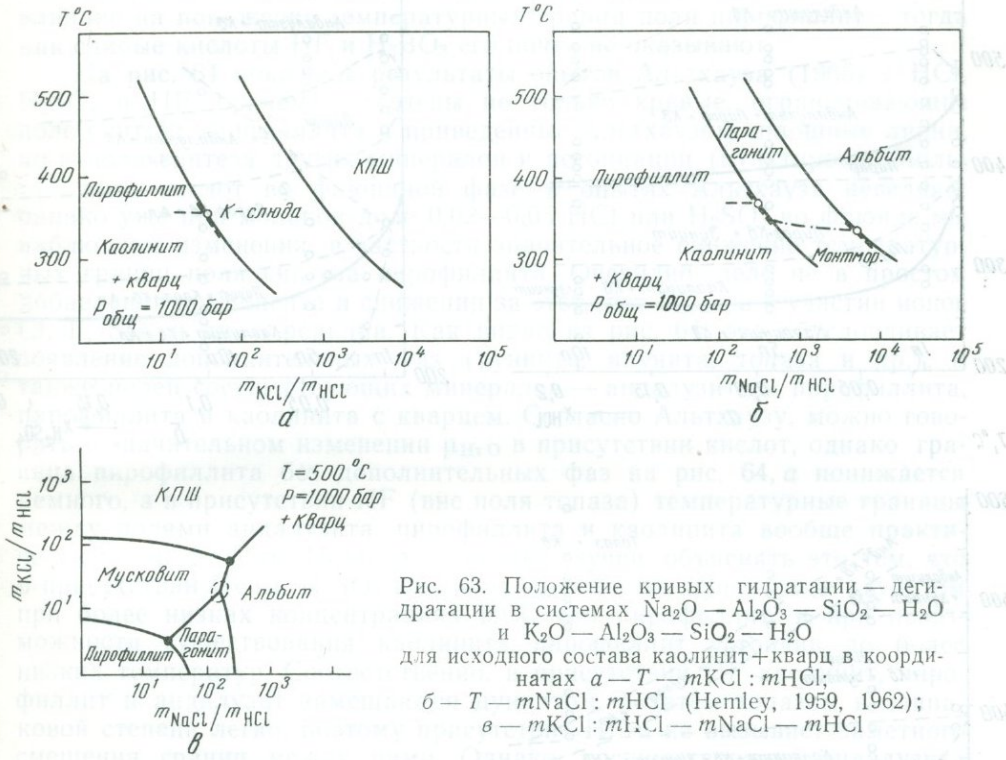


Рис. 63. Положение кривых гидратации — дегидратации в системах Na_2O — Al_2O_3 — SiO_2 — H_2O и K_2O — Al_2O_3 — SiO_2 — H_2O для исходного состава каолинит+кварц в координатах *а* — T — mKCl : mHCl; *б* — T — mNaCl : mHCl (Hemley, 1959, 1962); *в* — mKCl : mHCl — mNaCl — mHCl

поле синтеза кальциевых пироксенов резко сдвинуто к стороне треугольника $CaCO_3$, $CaCl_2$—SiO_2 (Калинин, 1966[1]).

Из кинетических эффектов, связанных с наличием хлоридов, кроме увеличения скорости реакций и уменьшения метастабильности (см. § 11), можно отметить, что были получены гранаты ряда гроссуляр — андрадит, пироксены, тремолит, волластонит до довольно низких температур (350—400° C), а геленит, куммингтонит и др. — до 500° C. Геленит и волластонит при таких низких температурах в природе образуются только в исключительных случаях, так как в природных системах всегда будет присутствовать CO_2, и эти минералы будут карбонатизироваться. Для остальных минералов указанные температуры являются, по-видимому, кинетическими границами синтеза. Об образовании гранатов вместо гидрогранатов в хлоридных растворах упоминалось в § 5. Другой неожиданный эффект — формирование аномальных гранатов, причем оно характерно только для промежуточных членов ряда андрадит — гроссуляр — при высоких температурах (750—800° C), хотя ранее было известно, что при нагревании этих гранатов аномалии исчезали при T около 700° C (Соловьев, Никогосян, 1938).

Интерес представляют также данные Хемли и Джонса (Hemley, Jones, 1964; Hemley, 1959, 1962; Hemley и др., 1961) для реакций гидратации — дегидратации в системах $Na_2O—Al_2O_3—SiO_2—H_2O$ и $K_2O—Al_2O_3—SiO_2$ для исходного состава каолинит+кварц в координатах температура — mKCl/mHCl и температура — mNaCl/mHCl (т. е. фактически в более сложной системе с хлором). В заведомо кислой области ими были получены кривые равновесия реакций серицитизации

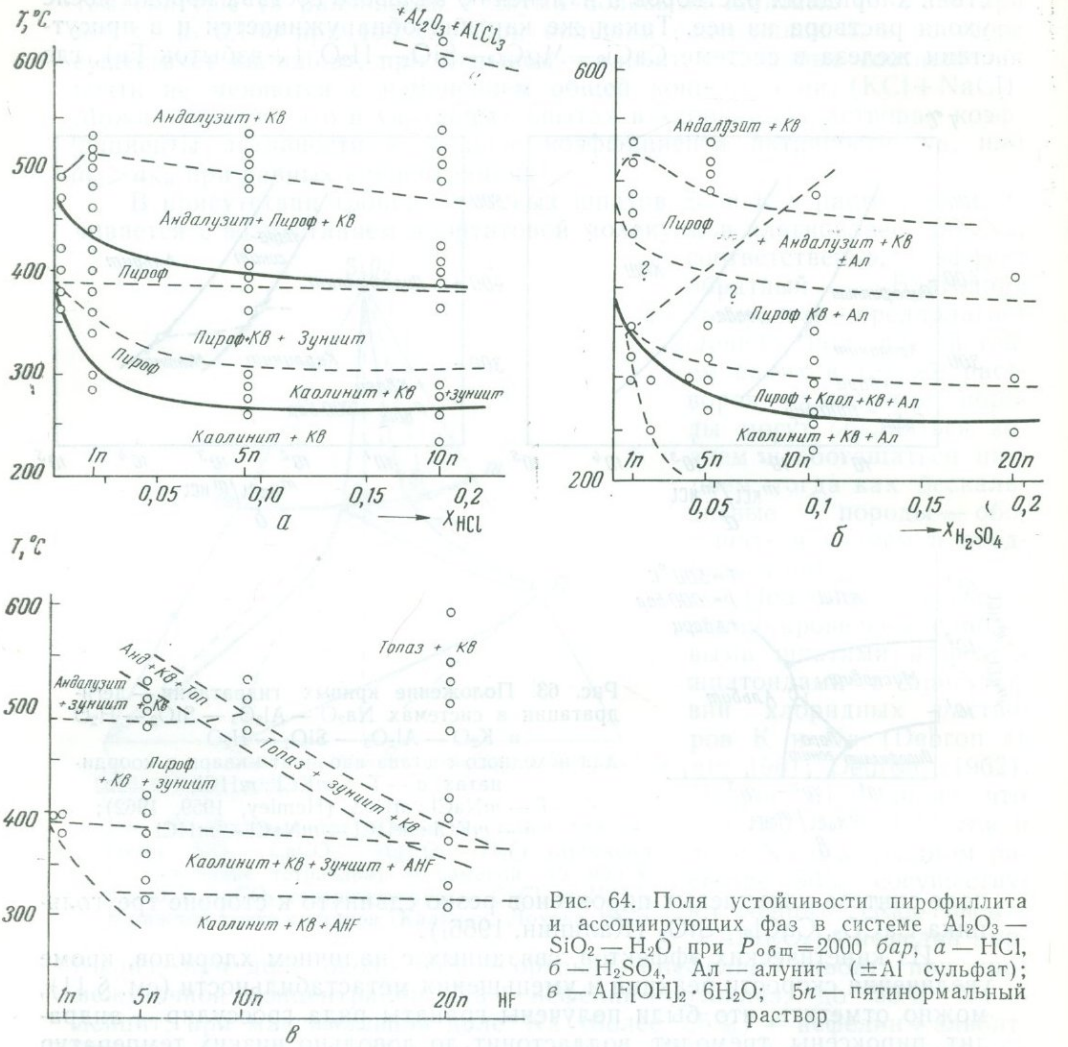


Рис. 64. Поля устойчивости пирофиллита и ассоциирующих фаз в системе Al_2O_3 — SiO_2 — H_2O при $P_{общ}$=2000 *бар*, *а* — HCl, *б* — H_2SO_4, Ал — алунит (±Al сульфат); *в* — $AlF[OH]_2 \cdot 6H_2O$; 5*п* — пятинормальный раствор

калиевого полевого шпата и развития парагонита по альбиту, а также равновесия пирофиллита (или каолина) со слюдами (рис. 63). Приведенные на рисунке кривые, строго говоря, не являются линиями моновариантных равновесий при постоянном $P_{общ}$, так как система включает и H_2 (или O), и Cl. На основании этих опытов можно считать, что и хлор, и кислород непосредственно в реакции не участвуют, и в первом приближении ими можно пренебречь. Поля устойчивости пирофиллита, слюд и полевых шпатов в зависимости от относительной концентрации K и Na в кислом хлоридном растворе (см. рис. 63, *в*) также иллюстрируют бóльшую активность K, чем Na (при равной

концентрации). Обращает на себя внимание очень узкое поле парагонита. Эти данные представляют интерес только для метасоматических пород, т. к. получены при большом относительном количестве раствора и высокой концентрации HCl.

Продолжая аналогичные кислотно-гидротермальные эксперименты при $P_{фл}=2000$ *бар*, моделирующие некоторые процессы выщелачивания, Альтхауз (Althaus, 1966$_3$) обнаружил, что реакции образования и расщепления пирофиллита (для смеси каолинита и кварца состава пирофиллита) становятся дивариантными в присутствии кислот, так что, по его мнению, для определения равновесий температуры необходимо учитывать не только общее флюидное давление, но и состав флюидной фазы. При этом сильные кислоты (HCl и H_2SO_4) оказывают сильное влияние на понижение температурных границ поля пирофиллита, тогда как слабые кислоты HF и H_3BO_3 его почти не оказывают.

На рис. 64 показаны результаты опытов Альтхауза (1966) с HCl, H_2SO_4 и HF, причем приведены не только кривые, ограничивающие поле синтеза пирофиллита и приведенные Альтхаузом сплошные линии, но и поля синтеза других минералов и ассоциаций (пунктиром). Мольная доля кислот во флюидной фазе в опытах Альтхауза невелика, однако уже при мольной доле 0,02—0,05 HCl или H_2SO_4 во флюиде мы наблюдаем изменения, в частности значительное снижение температурных границ поля синтеза пирофиллита. Очевидно, дело не в простом добавлении компонента и снижении за этот счет P_{H_2O}, а в участии ионов Cl, F, SO_4 и др. в реакции. Как видно из рис. 64, это обусловливает появление дополнительных фаз (цуниита, алунита, топаза и др.), а также полей сосуществующих минералов — андалузита и пирофиллита, пирофиллита и каолинита с кварцем. Согласно Альтхаузу, можно говорить о значительном изменении μ_{H_2O} в присутствии кислот, однако граница пирофиллита без дополнительных фаз на рис. 64, *а* понижается немного, а в присутствии HF (вне поля топаза) температурные границы между полями андалузита, пирофиллита и каолинита вообще практически не смещаются. Поэтому, вероятно, лучше объяснять это тем, что в присутствии HCl и H_2SO_4 каолинит замещается цуниитом и алунитом при более низких концентрациях HCl, чем пирофиллит, и при невозможности существования каолинита пирофиллит устойчив до более низких температур. Соответственно, в присутствии HF каолинит, пирофиллит и андалузит замещаются цуниитом, а затем топазом в одинаковой степени легко, поэтому присутствие HF и не вызывает заметного смещения границ между ними. Однако сосуществование андалузита с кварцем и пирофиллита без дополнительных фаз (см. рис. 64, *а*, *б*), вероятно, может быть объяснено только вхождением Cl и SO_4 в пирофиллит и андалузит. Это, конечно, также должно сказываться на полях устойчивости пирофиллита и, вероятно, слюд, так что результаты Хемли и Джонса относительно пирофиллита и слюд требуют дополнительного изучения.

Этот пример показывает, что введение любого дополнительного компонента повышает вариантность системы, причем его влияние на поля устойчивости минералов может быть значительным, если он участвует в реакции.

Мы уже упоминали о широком интервале pH при синтезе содалита. Д. В. Калинин (1966) приводит сведения о химических условиях синтеза Ca-гранатов и других силикатов. В частности, оптимальные условия синтеза андрадита лежат в области щелочных и нейтральных растворов. Однако андрадит может быть синтезирован и в слабо кислой обстановке. Гроссуляр, наоборот, лучше образуется в кислой области, но может быть получен также в нейтральной и слабощелочной обстановке. Д. В. Калинин делает вывод о зависимости железистости гранатов переменного состава от кислотности — щелочности среды.

Многочисленные сведения о влиянии pH на условия образования других минералов не исчерпываются вышеприведенными данными. Этому вопросу в последние годы придается большое значение, поэтому остановимся на нем подробнее.

Прежде всего отметим, что для любого истинного моно- или дивариантного равновесия при постоянных температуре и давлении pH и любые другие интенсивные факторы фиксированы. Поэтому существуют pH-буфера, аналогичные кислотным, широко используемые, например, в аналитической химии; в петрологических экспериментах их использовать, вероятно, труднее. Для равновесий с вариантностью больше двух при постоянных *PT* условиях, любой интенсивный параметр может изменяться в некотором интервале. Это в равной мере относится и к pH. При этом чем выше вариантность системы, тем труднее оценить возможные пределы изменения pH. Здесь эксперименты часто отражают только некоторые частные состояния этого равновесия.

Изменение pH может быть достигнуто только изменением состава раствора (и, следовательно, всей системы в целом). В принципе необходимо и достаточно знать состав раствора, чтобы знать pH. При метаморфизме и метасоматозе мы не знаем точно состав раствора, поэтому его изменение выступает как внешний фактор равновесия. Использование pH вместо состава раствора имеет некоторое преимущество, т. к. pH выступает в качестве некоторого суммарного эквивалента различным изменениям содержаний кислотных и щелочных компонентов (подобно P_{O_2} для различных окислительно-восстановительных реакций). Но трудности определения pH при высоких давлениях и температурах и различное изменение pH с изменением T и P в различных по составу системах сводят на нет это преимущество.

Изменение pH (или изменение концентрации кислотных — щелочных компонентов) приводит к изменению активностей других компонентов в растворе, что влечет изменение растворимостей и растворение одних — осаждение других минералов. Это изменяет состав твердых фаз и после того как раствор ушел — изменяется состав всей системы. Поэтому для многих инфильтрационно-метасоматических систем с большой относительной долей массы раствора существеннее знать состав раствора, чем исходной породы (см. табл. 9).

Однако это влияние изменения pH на твердые фазы в принципе всегда можно компенсировать изменением соответствующих концентраций компонентов. Например, если возрастание pH в растворе приводит к увеличению активности Ca, то надо уменьшить валовую концентрацию Ca. Поэтому изменение pH выступает в окончательном итоге как изменение состава системы, причем для метаморфизма, где относительное количество раствора мало, это изменение будет мало даже для больших колебаний pH. В дальнейшем мы можем не задумываться о pH растворов, а говорить об устойчивости минералов и ассоциаций в том или ином поле составов (при заданных T и P).

Как видно из вышеизложенного, в последние годы наряду с экспериментами с «чистыми» системами в присутствии H_2O наметилось другое направление — эксперименты с более сложными природными системами, близкими к типичным породам с добавлением тех или иных солей. Они преследуют цель экспериментального моделирования метаморфизма и метасоматоза. Несмотря на их кажущуюся наглядность и притягательную силу для геологов, они имеют тот существенный недостаток, что из-за сложности таких систем трудно однозначно интерпретировать результаты экспериментов по ним, так как слишком велико число влияющих факторов и возможных состояний в системе. Именно на это обращали внимание все ведущие петрологи и экспериментаторы (Заварицкий, Левинсон-Лессинг, Джонстон и Ниггли, Боуэн и др.),

когда в качестве главной задачи считали эксперименты в чистых системах, с постепенным увеличением числа компонентов. В то же время модельные эксперименты со сложными системами имеют большое значение как иллюстрации к соответствующим природным процессам.

Особое значение имеют в этом отношении эксперименты Винклера (Winkler, 1957; Winkler, Platen, 1958, 1961; Althaus, Winkler, 1962; Metz, Winkler, 1964), который изучал поведение различных осадочных пород (глин, граувакк и т. д.), при нагревании в присутствии H_2O (P_{H_2O} постоянно равнялось 2000 *бар*). Основные результаты этих экспериментов, имеющие наибольшее значение для метаморфизма, представлены на рис. 65 и в табл. 8.

Таблица 8

Метаморфические реакции при P_{H_2O} =2 *кбар* в присутствии добавочных солей

№ реакции	Реакция	Температура в системе с добавлением соли, °С					
		NaCl, KCl, $Ca_{0,5}Cl_2$, $Mg_{0,5}Cl_2$	Na_2SO_4 K_2SO_4, $CaSO_4$, $MgSO_4$	NaF, $Ca_{0,5}F$	NaOH KOH	Na_2CO_3	CaO, MgO
1	Na соль + иллит → анальцим	—	—	250	230	230	
2	Анальцим + КВ → альбит + H_2O	—	—	300	400	300	
2а	Na соль + иллит → альбит	350	350	—	—	—	
3	MgO + H_2O → брусит	—	—	—	—	—	300
4	К соль + иллит → серицит + КВ	350	350	—	300	—	—
5	Иллит (+ Ca, Mg) → мусковит + хлорит + КВ	350	350	—	—	—	—
6	К соль + серицит → КПШ + H_2O	520	400	—	300	—	—
7	Мусковит + хлорит + Ca соль → маргарит + биотит + КВ + H_2O	400	400	—	—	—	—
8	Серицит (+ иллит) → мусковит + биотит + КВ + H_2O	400	520	400	400	400	—
9	Мусковит + хлорит (брусит) + КВ → биотит + кордиерит + H_2O	550	580	—	—	—	580
10	Мусковит + биотит + КВ → → КПШ + кордиерит + H_2O	(Na, Mg) 630 (Ca) 650 (K) —680	630 650 680	— — —	630 — 650	665 — —	630 650 —
11	Мусковит + КВ → КПШ + силлиманит + H_2O	650 К 680—700	650 680—700	—	650 680	680	650

Примечания: КВ — кварц; КПШ — кал. полевой шпат; для реакций 10 и 11 температура оказывается различной, в зависимости от того, содержит ли добавочная соль Na, Mg, Ca или K, что и показано написанием соответствующих катионов перед строчкой.

Рис. 65 иллюстрирует последовательность метаморфических преобразований в различных породах. Они хорошо сопоставляются с результатами экспериментов в чистых системах (§ 3—8), хотя и наблюдаются некоторые неясности. Многие переходы, показанные на рис. 65, соответствуют не одной, а серии сопряженных реакций. На рис. 65 видно также несовпадение таких переходов, соответствующих «изоградам» (см. ниже) в различных по составу породах, с чем связана одна из трудностей фациальной классификации пород.

В таблице 8 приведены некоторые результаты метаморфических реакций при P_{H_2O}=2 *кбар* в присутствии добавочных солей; их влияние сходно с влиянием хлоридов и pH растворов. Для многих низкотемпературных реакций (с иллитом) указанные температуры являются

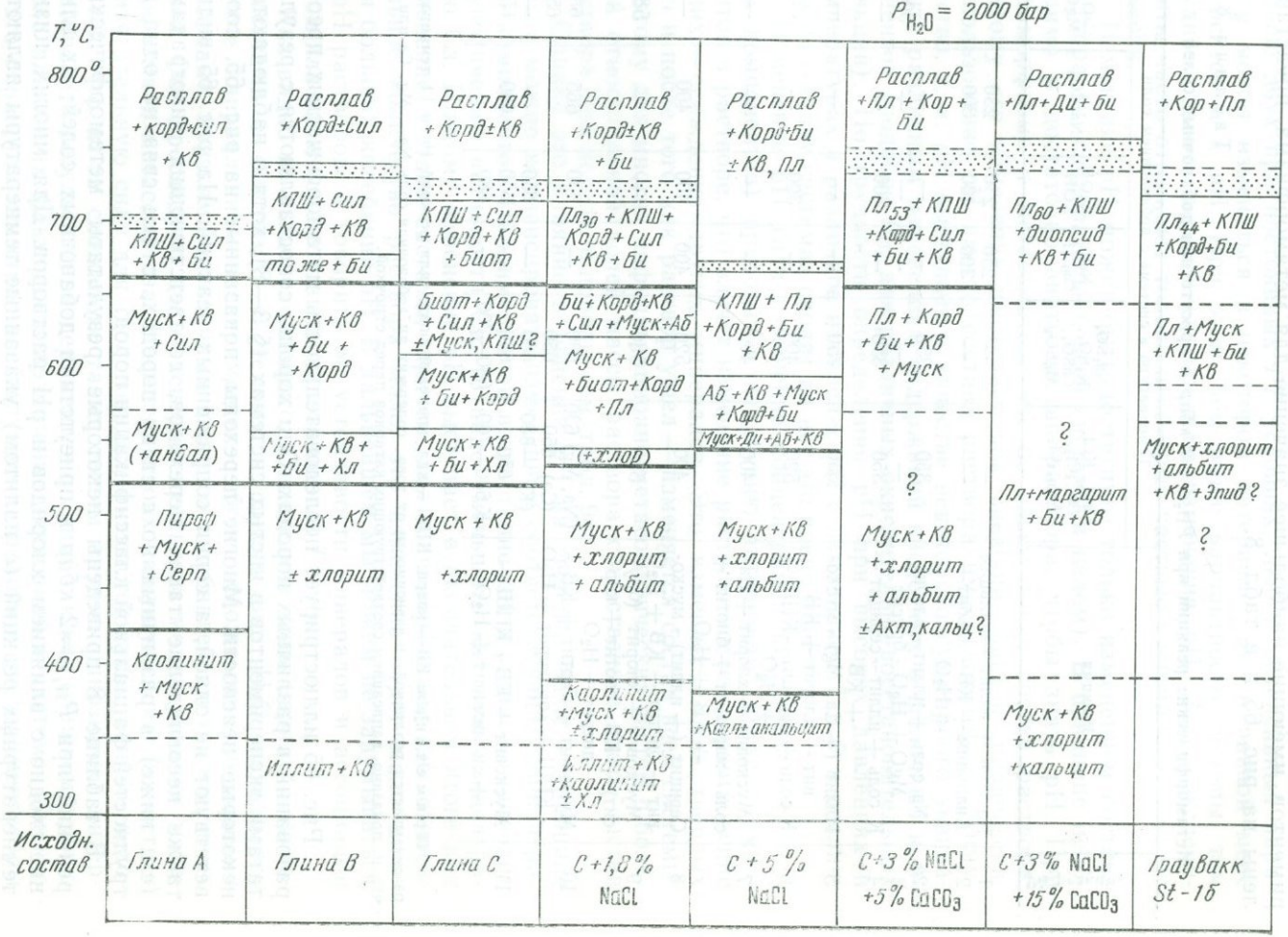


Рис. 65. Последовательность и температуры метаморфических преобразований в различных природных составах (Winkler, 1957; Winkler, Platen, 1958, 1961)

по существу кинетическим порогом, т. е. метаморфизм даже в присутствии H_2O и добавочных солей начинается с температур около 300° С. Истинно моновариантные равновесия (или приближающиеся к ним), такие, например как № 11, практически не зависят от добавочных солей (только избыток К несколько повышает фиксируемую температуру). Из прочих же реакций одни мало зависят от добавочных солей, другие, например, с серицитом и калишпатом (№ 6, 7, 8), — в значительной степени зависят от присутствия солей.

В заключение приведем результаты опытов по моделированию скарнирования алюмосиликатных минералов и пород по Д. В. Калинину (табл. 9). Часть из них упоминалась выше. Из табл. 9 видно, что при воздействии большого количества хлоридных растворов в зависимости от их катионного состава и концентрации получены различные скарновые ассоциации — от волластонитовых скарнов до магнезиальных скарнов при $T=500$—$650°$ С и $P=400$—800 *атм*. Наиболее существенный эффект обусловлен изменением валового состава твердой

Таблица 9

Опыты по скарнированию алюмосиликатных минералов и пород
(по Д. В. Калинину)

№ реакции	Реагирующая смесь (в растворе H_2)	$T°C$	P, *атм*	Результаты
1	Эпидот + NaCl + NaOH	500	800	Содалит + гроссуляр$_{50}$ + гер-цинит + магнетит
2	Эпидот + NaCl + HCl	500	800	Содалит + плагиоклаз + галенит
3	Плагиоклаз$_{45}$ + NaCl + Fe*	600	500	Содалит + волластонит + пара-гонит + «геденбергит»
4	Плагиоклаз$_{45}$ + NaCl	630		Содалит + геденбергит + андра-дит$_{70}$
5	Плагиоклаз$_{45}$ + NaCl + + KCl(+ Fe)	630	480	Содалит + волластонит + анор-тит + гроссуляр$_{30}$ + биотит
6	Плагиоклаз + NaCl	630	400	Содалит + гроссуляр$_{15}$ + биотит
7	Плагиоклаз$_{45}$ + CaCl + (Fe)	650	550	Анортит + гроссуляр$_{30}$ + волла-стонит + геденбергит
8	Плагиоклаз$_{45}$ + $CaCl_2$ + NaCl или KCl(Fe)	600—620	500—520	Анортит + гроссуляр$_{10-30}$
9	Плагиоклаз + $CaCl_2$ + $MgCl_2$ (мало) + Fe	600	580	Анортит + салит$_{70}$
10	Порфирит** + $CaCl_2$	650	600	Анортит + салит
11	Порфирит** + $CaCl_2$ + NaCl	650	600	Анортит + салит$_{40-45}$ + андра-дит$_{70}$
12	Порфирит + Ca + $CaCl_2$ + + KCl	650	600	Анортит + салит$_{45}$ + андра-дит$_{69}$ + волластонит
13	Плагиоклаз$_{50}$ + $MgCl_2$	600	650	Форстерит + шпинель
14	Плагиоклаз$_{50}$ + $MgCl_2$	620	640	Форстерит + шпинель + биотит
15	Плагиоклаз$_{50}$ + NaCl + + $CaCl_2$ + $MgCl_2$(+ Fe)	610—620	590—600	Анортит + салит$_{35-40}$ + оли-вин$_{80}$ ± роговая обманка

* Fe — стенки автоклава.
** Порфирит имеет состав: плагиоклаз$_{35}$ + биотит + роговая обманка + магнетит.

Примечания. В опыте 3 указан парагонит, но это, вероятно, более сложная слюда. Цифры около названия минерала указывают номер плагиоклаза и железистость граната и пироксена.

породы, что связано, как мы уже писали, с инконгруэнтным растворением силикатов и разными отношениями компонентов в растворе и сосуществующих твердых фазах в соответствии с их активностями в растворе. Конечно, эти данные имеют значение для оценки лишь типичных метасоматических пород.

§ 11. Некоторые данные о кинетике реакций

Достижение термодинамического равновесия при метаморфизме и в эксперименте определяется в конечном счете кинетикой реакции. Признавая важность кинетических проблем, в заключение обзора экспериментальных данных приведем некоторые сведения о кинетике реакций. Полный обзор экспериментальных и теоретических работ по этой проблеме применительно к метаморфизму составил бы самостоятельную большую работу, поэтому мы ограничимся наиболее интересными и важными, на наш взгляд, вопросами с учетом имеющегося обзора Файфа (Fyfe et al., 1958) и более новых многочисленных публикаций.

А. Общие положения

Понятие истиннного равновесия и обратимых реакций, введенное в классическую термодинамику, является лишь полезной абстракцией. Любая реальная реакция необратима, т. е. идет с конечной скоростью и на некотором удалении от равновесия (нагрев, переохлаждение, пересыщение). Под скоростью реакции понимают изменение какого-либо экстенсивного параметра системы ξ в результате реакции (например, изменение массы α_n или объема реактантов) в единицу времени t, т. е.

$$V = \frac{d\xi}{dt}, \text{ или } \frac{dn}{dt}.$$

Законы химической кинетики определяются двумя общими принципами (Мелвин-Хьюз, 1962): 1) скоростью реакции, которая находится в степенной зависимости от концентраций компонентов (в растворе) и в экспоненциальной от температуры и давления; 2) суммарной скоростью, определяемой скоростью наиболее медленной стадии последовательных превращений.

Влияние концентрации реагентов касается только «чистых» реакций в растворе и выражается различными уравнениями в зависимости от того, сколько компонентов участвует в реакции и в какой форме они присутствуют. Реакция имеет нулевой порядок, если ее скорость не зависит от концентрации. К таким реакциям относятся полиморфные превращения и многие фазовые переходы. Удельной скоростью (или константой скорости) реакции V_0 называют скорость реакции при концентрациях реагентов, равных единице. Для V_0 известно эмпирическое соотношение (уравнение Аррениуса):

$$V_0 = A \cdot \exp\left[-\frac{E}{RT}\right] (\text{сек}^{-1}).$$

В первом приближении A («фактор частоты») пропорционален T и энтропии активации ΔS^+, а E — энергия активации — пропорциональна теплоте реакции ΔH. В этих терминах предполагается, что фазовая реакция проходит через промежуточное, «активированное», состояние. Во многих случаях, как показывают эксперименты, активированное состояние близко к конечному и ΔS^+ незначительно отличается от ΔS реакции в целом. Действие фактора A можно представить так же, как степень отклонения от равновесия ΔT, так что при прочих равных условиях чем больше ΔT, тем больше скорость реакции. Однако часто большее значение имеет «энергетический порог» — энергия активации E.

Влияние давления на скорость реакции существенно для реакции в газово-жидкой среде, а также для некоторых случаев образования зародышей. Существенно подчеркнуть, что в отличие от многих других термодинамических эффектов повышение давления, так же как и повышение температуры, увеличивает скорость реакции.

Вероятно, самым существенным для природных реакций является ступенчатое течение их, причем, как мы отметили выше, суммарная скорость реакции определяется скоростью наиболее медленной ее ступени. Вышеприведенные зависимости относятся к абсолютной (суммарной) скорости реакции, но и скорость отдельных ее ступеней сводится к аналогичным выражениям. В метаморфических реакциях можно выделить в общем случае следующие ступени:

1) разрушение или растворение предыдущих фаз;
2) образование зародышей;
3) линейный рост кристалических индивидов;
4) привнос реагентов и вынос продуктов реакции, определяемый диффузией или другими процессами первой и третьей ступеней тесно связаны, но от четвертой ступени зависит также распространение реакции на всю породу и достижение равновесия. Для разных реакций наибольшее значение имеют первая или вторая или четвертая ступени.

Энергия разрушения или растворения ранее существовавших фаз составляет, по-видимому, существенную часть экспериментально определяемой энергии активации. Она зависит (при прочих равных условиях) от прочности связей в кристаллической решетке и в первом приближении может быть оценена, исходя из энергии кристаллической решетки. Для сравнения приведем некоторые величины экспериментально определенной энергии кристалической решетки: NaCl — 183,3; CaF_2 — 617,2; ZnS — 852; FeO — 964; TiO_2 (рутил) — 2813; Al_2O_3 (корунд) — 3618; SiO_2 кварц — 3097.

Как видим, она особенно велика для окислов Al и Si, того же порядка величины характеризуют большинство силикатов. Поэтому они разрушаются (растворяются) с трудом, обусловливая различные кинетические задержки реакций. Для силикатов, у которых энергия кристаллической решетки всегда велика, особо важное значение приобретает координационное число катионов, особенно Al. Алюмосиликаты с Al в четверной координации разрушаются гораздо легче, чем силикаты алюминия с Al в шестерной координации (Соболев, 1947, 1949). Прочность решеток повышают и высокие координации других катионов, например, восьмерная координация двухвалентных катионов в гранатах, восьмерная координация Zr в цирконе и т. д. Растворение как частный случай разрушения зависит также от свойств растворителя.

Образование зародышей связано с величиной поверхностной энергии, которя обусловливает разность давления внутри (P^0) и на поверхности (P') любого зерна. Благодаря этому потенциал фазы конечного радиуса μ_r отличается от потенциала μ_∞ «безразмерной» (бесконечного объема) фазы. Для шара радиусом r

$$\Delta\mu = \mu_r - \mu_\infty = 2\frac{\sigma \cdot V}{r},$$

где σ — удельная поверхностная энергия, V — молекулярный объем. Для «среднего» силиката $\mu = 10^{-2}$ *кал/мол* (Файф и др., 1962), т. е. для реальных кристаллов, когда $r > 10^{-4}$ *см,* этот эффект невелик. Но для зародышей величина r обязательно очень мала и они будут стабильны, т. е. начнут расти только в случае, если окажутся больше некоторого критического радиуса r_c:

$$r_c = \frac{2\sigma V_\beta}{\Delta T\,[S_\alpha - S_\beta]},$$

где α и β — фазы, превращающиеся одна в другую V и S — объем и энтропия. Для $\Delta T = 100°$ C и «среднего» силиката r_c — около $4 \cdot 10^{-6}$ *см*.

В связи с особенностями кинетики зародышевания большое значение приобретают затравки, а также эпитаксические нарастания и зале-

чивание трещин. Для дальнейшего роста уже готовых кристаллов (размера значительно большего, чем критический радиус) требуется пересыщение намного меньше, чем для образования зародышей. Поэтому, если растворимость метастабильной фазы меньше критической концентрации зародышевания, но выше концентрации насыщения, метастабильная фаза может расти на своих затравках, нарастать эпитаксически или залечивать трещины из растворов, слабо пересыщенных в отношении стабильной фазы. Этим может объясняться также одновременный рост стабильной и метастабильной фаз. Затравками могут служить не только собственные кристаллы, но и любые структурно сходные поверхности. В экспериментах с затравками единственным доказательством стабильности фазы A может служить одновременный рост затравок фазы A и исчезновение затравок фазы B.

Линейная скорость роста W и скорость образования зародышей V_c в чистых твердых фазах обнаруживает экспоненциальную зависимость от величины $\frac{\Delta G}{RT}$, где ΔG пропорциональна $\Delta\mu/r$. При более детальном рассмотрении обнаруживается, что: 1) экспоненциальный член имеет максимум при $T_{max} \approx {}^1/_2\ T_{равнов}$ (хотя при экспериментальном определении T_{max} часто ближе к $T_{равнов}$); 2) для данного пересыщения ΔT, V_c и W уменьшаются с увеличением ΔS реакции; 3) V_c и W через величину ΔG зависят также от давления, причем это влияние наиболее существенно для твердофазных реакций типа полиморфных превращений.

Линейная скорость роста W и ее соотношение со скоростью зародышевания V_c в основном влияет на структурные особенности пород, а не на общее равновесие в породе. В частности, при кристаллизации из гомогенного раствора или расплава соотношение W и V_c определяет полное число кристаллов в единице объема N' и максимальный размер кристаллов l_{max}:

$$N = \frac{0{,}06 V_c}{\sqrt[4]{12 V_c W^3}}; \quad l_{max} = \Pi \sqrt{\frac{W}{12 V_c}},$$

(предполагая, что W и V_c зависят только от ΔT, Жданов, 1961).

Диффузия является важнейшим механизмом, обеспечивающим перемещение компонентов во время реакции и достижение равновесия в породах. Если C — концентрации диффундирующих частиц, градиент концентрации (в направлении x) $\frac{dc}{dx}$, то скорость диффузии V_D определяется первым законом Фика:

$$V_D = -D \cdot S \cdot \frac{dc}{dx},$$

где D — коэффициент диффузии ($см^2/сек$); S — площадь поперечного сечения.

Средняя глубина перемещения за время t примерно равна

$$\bar{x} \approx 2D\sqrt{t}.$$

Зависимость D от температуры выражается экспоненциальным законом.

В таблице 10 приведены некоторые характерные значения коэффициента диффузии в твердых телах (силикатах) и растворах. Из этих данных видно, что диффузия в твердом состоянии (внутрикристаллическая) на несколько порядков меньше, чем в растворах, и при температурах менее 1000° С даже за очень длительные промежутки времени, например за 10 млн. лет, будет составлять не более нескольких санти-

Таблица 10

Некоторые коэффициенты диффузии и энергии активации диффузии в солях, силикатах и растворах

Диффузия	T°C	P, атм	D, см²/сек	E, ккал/моль
(1) Na в $CaCO_3$ (в присутствии H_2O)	400	300	10^{-7}	—
Na в NaCl	350—500	1	10^{-13}	1/48,5—2/18,5
Na в SiO_2 (кварц ∥ c)	300—500	1	$3,6 \cdot 10^{-3}$	24,0
Li в SiO_2 (кварц ∥ c)	300—500		$6,7 \cdot 10^{-3}$	20,5
Na в пертит	550	1	$10^{-11} \cdot 10^{-12}$	—
Na — K в ортоклаз — альбит	1020—1090	1	$1,5 \cdot 10^{-19}$	167,0
Ca в α-Ca_2SiO_4	1160	1	$2,0 \cdot 10^{-2}$	55,0
Ca в $CaSiO_3$	1514		$7,0 \cdot 10^{-4}$	112,0
Mg в Mg_2SiO_4	1070	1	$7,14 \cdot 10^{-11}$	—
—«—	1200		$1,3—2,6 \cdot 10^{-10}$	—
Si в MgO	1100—1200		10^{-16}	—
Si в Mg_2GeO_4	1070	1	$1,4 \cdot 10^{-10}$	—
—«—	1200	1	$2,8 \cdot 10^{-10}$	—
H_2O + в гейландит ⊥{010}	20	1	$<7 \cdot 10^{-12}$	5,4
∥{010}	20	1	$3,4 \cdot 10^{-7}$	
NaCl, KCl, KNO_3 в H_2O	18	1	10^{-5}	5,0
[OH] в MgO	410	1	$\left(\frac{D}{a^2} = 10^{-5}—10^{-6}\right)$*	

* a — радиус сферической частицы.

Примечание: (1) — по Jensen (1962); остальные цифры цитируются по Файору и др. (1962).

метров. Поэтому такие явления в заметных масштабах при метаморфизме происходить не могут. В то же время внутрикристаллическая диффузия оказывается достаточной для перемещения в пределах мелких зерен при твердофазных реакциях типа полиморфных превращений и ионных замещениях, например, полевых шпатов (диффузия ионов Na и K из раствора в решетку полевых шпатов; Jensen, 1965; Виар и Сабатье, 1965). Так, по расчетам В. В. Ревердатто (1964, см. сп. лит. ко второй части) при коэффициенте диффузии 10^{-12} *см*^{2}/*сек* на диффузионное перемещение 1% (от первоначальных 100%) ионов на расстояние порядка 1000 Å потребуется около минуты, а при длительности того же диффузионного перемещения 1% ионов в течение 5 лет оно составит 0,45 *мм* (при том же D и $T = 550°$ С). Из теории известно и подтверж-

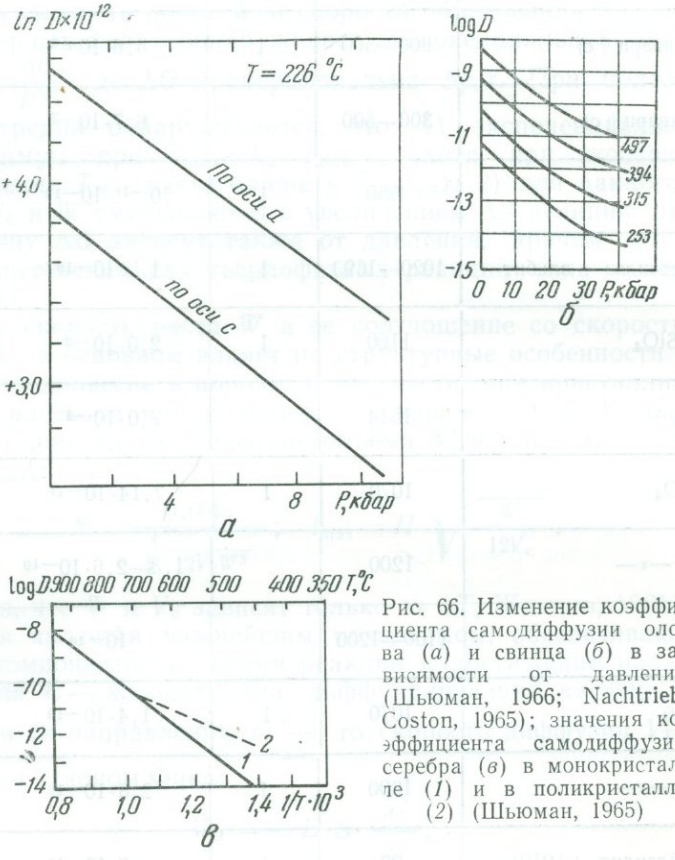


Рис. 66. Изменение коэффициента самодиффузии олова (*а*) и свинца (*б*) в зависимости от давления (Шьюман, 1966; Nachtrieb, Coston, 1965); значения коэффициента самодиффузии серебра (*в*) в монокристалле (*1*) и в поликристалле (*2*) (Шьюман, 1965)

дено экспериментально, что с увеличением давления образец теряет вакансии и дефекты, что в свою очередь уменьшает коэффициент диффузии в твердых телах. Из рис. 66 видно, что уменьшение коэффициента диффузии с давлением может достигать около одного порядка на 1000 *атм*. Во всяком случае ясно, что скорости реакций в твердом состоянии, контролируемые диффузией, с ростом давления не только не могут возрасти, но даже должны падать.

Диффузия по поверхности зерен и другие эффекты, ускоряющие диффузию в поликристаллических агрегатах по сравнению с монокристаллами, становятся несущественными при высокой температуре (выше 700° С), где скорости диффузии в монокристалле и поликристаллических агрегатах совпадают (см. рис. 66).

Б. Экспериментальные данные о кинетике конкретных реакций

При рассмотрении кинетических данных для конкретных метаморфических реакций удобно их разделить следующим образом:

1) полиморфные превращения и другие твердофазные реакции без участия H_2O и других минерализаторов;

2) те же реакции в присутствии H_2O (каталитическое действие H_2O);

3) реакции с участием H_2O или другой летучей фазы;

4) метасоматические реакции в растворе.

Для каждого типа наибольшее значение имеют различные ступени реакций и факторы, на них влияющие.

Кинетики полиморфных превращений мы уже касались в § 4 в связи со структурными аспектами полиморфных превращений. Необходимо подчеркнуть, что большинство геологически интересных полиморфных превращений и все прочие твердофазные реакции (образования и разложения соединений) происходят с разрушением предыдущей фазы и образованием зародышей новой. Эти стадии играют наибольшую кинетическую роль, обусловливая возможность появления метастабильных фаз по правилу ступеней Оствальда (см. § 14). Все вышеприведенные данные о трудностях разрушения исходных фаз (большая энергия активации), зародышевания (необходима большая степень пересыщения), о роли затравок и «залечивания» в наибольшей степени относятся к твердофазным реакциям. Хотя эти факторы усугубляются трудностью диффузии в твердом состоянии, однако энергия активации таких превращений (порядка 10 000 *кал/моль*) намного больше энергии активации диффузии, поэтому диффузия не может играть определяющей роли.

Если считать полиморфное превращение реакцией нулевого порядка, то ее скорость будет:

$$\frac{dx}{dt} = V_1^0 - V_2^0,$$

где V_1^0 и V_2^0 — константы скорости (удельная скорость) соответственно прямого и обратного перехода.

Из интересных для нас реакций полиморфных превращений лучше всего изучена кинетика превращений модификаций SiO_2 и арагонит — кальцит.

Для перехода кварца в кристобалит была предложена геометрическая модель, основанная на предположении, что первоначально кварцевые частицы представляли собой сферы и переход осуществлялся формированием сферических слоев сначала аморфной «переходной фазы», а затем кристобалита (Chaklader, 1963). Вычисленные содержания кварца, переходной фазы и кристобалита соответствовали содержаниям, определенным экспериментально (рентгеновским методом) при прокаливании кварца до T 1550° С. Трансформация предварительно сжатого (деформированного) кварца в кристобалит при 1200° С показала, что тридимит и аморфная фаза отсутствуют, возникающий кристобалит ориентирован беспорядочно и скорость его образования возрастает с увеличением давления предварительного сжатия (до 45 *кбар*); она зависит также от крупности исходного материала (Kuellmer et al., 1963). Влияние примесей (при образовании зародышей) показал Флёрке (Flörke, 1953). Гель SiO_2 при 850° С образовывал кварц в присутствии Li и тридимит в присутствии K.

Особый интерес представляет кинетика обратного перехода коэсита и стиповерита в кварц, поскольку эти плотные модификации в природе пока не встречены, кроме некоторых метеоритных кратеров. Было показано (Skinner, Fahey, 1963; Dachill, Roy, 1963), что стиповерит в поле кварца легко превращается в стекло сначала плотное, с шестер-

ной координацией Si, а затем в обычное с четверной координацией Si, причем при $T > 500°$ С этот переход совершается за несколько минут (рис. 67). Переход в стекло происходит путем зарождения центров

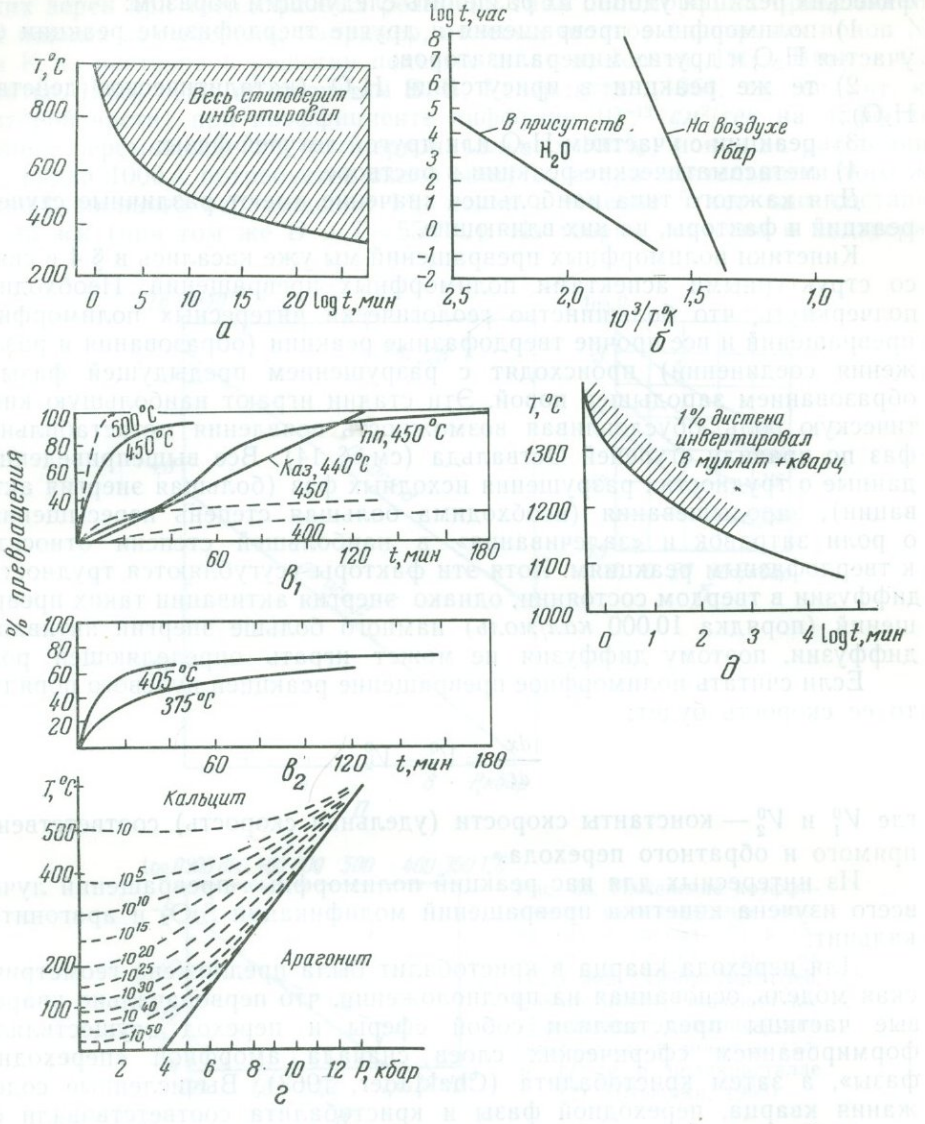


Рис. 67. Диаграммы кинетики перехода некоторых полиморфных модификаций при данных P и T

а — зависимость времени полного превращения стиповерита в стекло от температуры (Skinner, Fahey, 1963); *б* — логарифм времени превращения 10% арагонита в кальцит в зависимости от температуры; *в* — экспериментальные кинетические кривые перехода арагонита в кальцит (b_1) и кальцита в арагонит (b_2) при разных P и T (*Каз* — арагонит из Казадеро, *ПП* — арагонит из Пачехо Пасс), b_1 — сплошные линии — для $P=1$ *бар*, штриховой пунктир — для $P=8$ *кбар*; b_2 — для $P=15$ *кбар*; *г* — изохроны (*мин*) для превращения 99% арагонита в кальцит в поле кальцита; *б*, *в* и *г* — по данным Brown и др., 1962; *д* — время превращения 1% кианита в муллит+кварц в зависимости от температуры (Fyfe et al., 1959)

стекла вдоль границ зерен и роста этих центров в окружающем материале. Полученные данные показывают невозможность сохранения стиповерита на поверхности земли (кроме очень специфических условий кратеров метеоритов). Коэсит значительно более устойчив, чем стипо-

верит, и при $T<1000°$ С и 1 *атм* в сухом состоянии практически не превращается в кварц. Кварц легко образуется метастабильно в поле устойчивости как коэсита, так и стиповерита, возможно, с образованием промежуточной аморфной (ближнего порядка) фазы (Рябинин, 1963; Островский, 1965).

Подробное изучение кинетики перехода кальцит — арагонит было вызвано тем, что арагонит был встречен в качестве метаморфического минерала в лавсонит-глаукофановых сланцах Калифорнии. Первые опыты (Chaudron, 1954) показали, что скорость перехода арагонита в кальцит зависит от исходного образца (с колебаниями до 20%), а добавление затравок кальцита или Na селитры увеличивают скорость перехода. Изучением кинетики занимался также Браун и др. (Brown et al., 1962) путем нагревания при различных температурах: 1) при свободном доступе воздуха; 2) в запаянной пробирке с водой; 3) в запаянной пробирке с бензином. Наиболее быстрые превращения наблюдались с водой (см. рис. 67, *б*). Экстраполяция результатов показала, что в присутствии поровых растворов арагонит может сохраняться при 50° С около 100 000 лет, а при 10° С — несколько миллионов лет. При выходе на поверхность с глубины 20 *км* арагонит сохранится, если градиент $\frac{dT}{dh}$ будет не выше 10° на 1 *км* (Brown, Fyfe, Turner, 1962).

Более детальное изучение скорости перехода кальцит $\rightleftarrows$ арагонит при температурах до 500° С и P до 15 *кбар* в бериллиевой бомбе высокого давления, смонтированной с дифрактометром, показало, что скорость перехода зависит как от температуры, так и от давления (Davis, Adams, 1965). Замедление скорости превращения на всех кинетических кривых (см. рис. 67) объясняется уменьшением зародышевания и потерей накопленной деформации по мере развития перехода. Энергия активации для перехода арагонит → кальцит (при $P=1$ *бар*) составляет 106 *ккал/моль*. При 400° С скорость перехода кальцита в арагонит при 15 *кбар* аналогична скорости обратного перехода при $P=1$ *бар*. Экстраполяция результатов показывает, что при комнатной температуре скорость перехода арагонита в кальцит ничтожна. На рис. 67 показаны кривые времени, необходимого для перехода 99% арагонита в кальцит в области устойчивости кальцита при T от 0 до 500° С, построенные на основании экспериментальных данных.

Таблица 11

Некоторые удельные скорости переходов

Реакция	T°С	P	Удельная скорость, $v_0(к)$ 1%/*мин*	E актив., *ккал/моль*
Арагонит→ кальцит	350	1 *бар*	$1{,}2\times10^{-8}$	106,0
	400	»	$2{,}1\times10^{-5}$	106,0
	500	»	$5{,}8\times10^{-2}$	
	400	8 *кбар*	$7{,}8\times10^{-15}$	
	500	10 *кбар*	$3{,}7\times10^{-2}$	
Кальцит→ арагонит	405	15 *кбар*	$1{,}2\times10^{-5}$	
Кианит→ муллит+кварц	1090	1 *бар*	$7{,}2\times10^{-7}$	150
$MgO + H_2O \rightarrow Mg(OH)_2$	96	»	$5{,}5\times10^{-3}$	16,6
	180	»	$3{,}9\times10^{-5}$	
$Mg(OH)_2 \rightarrow MgO + H_2O$	310	»	$2{,}6\times10^{-3}$	45
	410		Мелкозерн. 4×10^{-2}	
			Крупнозерн. 6×10^{-2}	36
$2\,Al(OH)_3 \rightarrow Al_2O_3 + 3\,H_2O$	470	»	$3{,}9\times10^{-4}$	61,6
	530	»	$0{,}9\times10^{-2}$	61,6
Дегидратация каолинита	470	»	$4{,}05\times10^{-3}$	67,8
	530	»	$1{,}2\times10^{-2}$	67,8
Дегидратация хлорита	550	»	5×10^{-2}	46,5
	700	»	0,2	31,0
ЮВ				

В качестве примера обычной твердофазной реакции можно рассмотреть реакцию андалузит (кианит) → муллит + кварц. Кинетические данные (Файф и др., 1962), приведенные на рис. 67, *д* и в табл. 11, показывают очень медленное течение реакции даже при высоких температурах. Вычисленное значение энтропии активации $\Delta S^{+} \approx \approx 12{,}5$ *кал/моль·град*, по мнению Файфа, слишком мало и не соответствует представлению о «псевдогазовом» активированном состоянии. Другие аналогичные реакции в твердом состоянии (Jagitsch, 1949, Fyfe et al., 1958) характеризуются большими энергиями активации, порядка 100 *ккал/моль* (см. табл. 11), и при очень тонкозернистом исходном материале характеризуются очень быстрым, «взрывным» возрастанием скорости реакции выше некоторой температуры. Это объясняется, по Файфу, большими энергиями активации, так что, например, при 1000° К и $E = 200$ *ккал/моль* с возрастанием T всего на 50° скорость возрастает в 100 раз.

Другой пример касается реакции образования жадеита из альбита и нефелина (Dachille, Roy, 1962). В экспериментах при P до 50 *кбар* и T до 1000° С было показано, что скорость превращения за единицу времени растет как с повышением температуры, так и с повышением давления.

Каталитическое действие воды на фазовые реакции, в которых вода не участвует, а действует лишь как катализатор, сводится к трем направлениям: 1) растворяющему действию — разрушению исходных соединений и увеличению числа «активированных» частиц; 2) резкому увеличению скорости диффузии в водных растворах (см. выше); 3) увеличению скорости образования зародышей и роста кристаллов в водных растворах. В последних она выше, чем в соответствующих твердых веществах.

Сравнения суммарных скоростей реакций в сухом состоянии и с водой были проведены Шоу (Shaw, 1955; цитир. Fyfe et al., 1958) на примере реакции между SiO_2 и MgO с образованием форстерита или клиноэнстатита. В сухом состоянии реакция протекает с измеряемой скоростью только выше 800° С. При 1000° С с содержанием MgO около 26% преобразование происходит за 4 дня. Скорость реакции контролируется диффузией, коэффициент которой очень мал (10^{-16} *см²/сек* при 1100—1200° С), при этом мигрировал только Si в MgO. В водной среде скорость реакции быстрее в 10^{8}—10^{10} раз: реакция заканчивается в минуты при 450° С. Однако она протекает медленнее, чем простая гидратация MgO в брусит. Образование форстерита, по мнению Файфа, контролируется в основном растворением SiO_2 и переносом его в адсорбированных водных пленках, т. е. даже при низких давлениях, когда растворимость SiO_2 в паре очень невелика, скорость реакции меняется мало.

Растворимость окислов и большинства силикатов в H_2O очень низкая. В таких случаях, как показывают многочисленные примеры экспериментов в гидротермальных условиях (Yoder, 1952_1; Калинин, 1965, 1967_4 и др.), как правило фиксируется: 1) отсутствие перемещения материала в ходе кристаллизации (кроме некоторого перемещения наиболее растворимых компонентов, например SiO_2); 2) очень маленькие размеры новообразованных фаз. По мнению многих авторов (Мартынова, 1964; Калинин, 1967_4), реакции в таких случаях проходят через стадию формирования гидратированных окислов или других промежуточных гидратных форм, которые образуются довольно быстро. На следующей стадии они реагируют между собой или с некоторыми (наиболее растворимыми) компонентами раствора. Такое предположение позволяет избежать также трудностей при объяснении возникновения зародышей таких сложных фаз, как, например, тальк, кордиерит, роговая обманка и др. при низкой растворимости их компонен-

тов в растворе. Альтернативой является допущение о наличии сложных анионных компонентов в растворе, таких как $[AlSi_2O_6]^-$, $[AlSi_3O_8]^-$ и т. д. В некоторых экспериментах непосредственно наблюдалось, что, например, кордиерит образуется не непосредственно, а лишь в результате реакции между серпентином, клинохлором, пирофиллитом и Al в растворе.

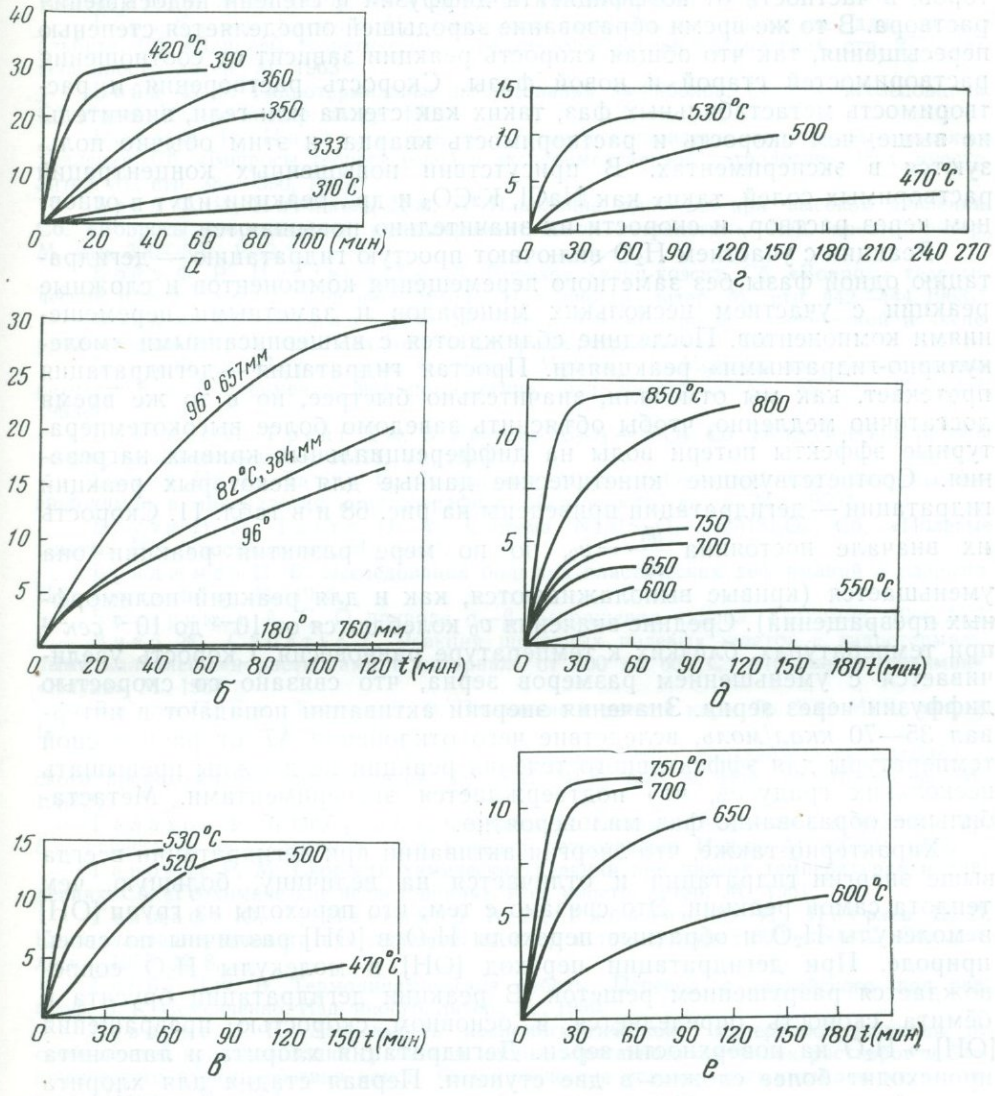


Рис. 68. Кинетические кривые гидратации (увеличения веса) и дегидратации (потери веса) в зависимости от времени (*мин*) и при разных температурах для разных минералов

Для: *а* — брусита, $H_2O = 30\%$, $E_{300-400} = 45$ *ккал/моль*, $E_{400-450} = 36$ *ккал/моль*; *б* — периклаза, $E = 16{,}6$ *ккал/моль*; *в* — бёмита, $H_2O = 15\%$; $E = 61{,}6$ *ккал/моль*; *г* — каолинита, $H_2O = 13{,}9\%$, $E = 67{,}8$ *ккал/моль*, давление — в *мм* ртутного столба; *д* — хлорита, $H_2O = 11{,}4\%$, $E_{550-700} = 46{,}5$ *ккаль/моль*, $E_{750-850} = 30$ *ккал/моль*; *е* — лавсонита, $H_2O = 11{,}45\%$ (Fyfe et al., 1958)

Таким образом, обычные фазовые реакции в присутствии H_2O соответствуют, вероятно, промежуточным «молекулярно-гидратным» реакциям, детально изученным в процессах твердения цемента и других вяжущих материалов. Наиболее существенными ступенями для них является растворение предыдущей фазы и образований зародышей

новой. Соответствующие эксперименты сопровождаются нередко образованием метастабильных фаз. Скорости обеих ступеней возрастают с увеличением T и P, причем давление влияет в основном на скорости образования зародышей, а также изменяет диэлектрические свойства воды и увеличивает ее растворяющую способность (см. § 5). Скорость растворения в H_2O при постоянных T и P зависит от нескольких факторов, в частности от коэффициента диффузии и степени недосыщения раствора. В то же время образование зародышей определяется степенью пересыщения, так что общая скорость реакции зависит от соотношения растворимостей старой и новой фазы. Скорость растворения и растворимость метастабильных фаз, таких как стекла или гели, значительно выше, чем скорость и растворимость кварца, и этим обычно пользуются в экспериментах. В присутствии повышенных концентраций растворимых солей, таких как NaCl, K_2CO_3 и др., реакции идут в основном через раствор, и скорости их значительно повышаются.

Реакции с участием H_2O включают простую гидратацию — дегидратацию одной фазы без заметного перемещения компонентов и сложные реакции с участием нескольких минералов и заметными перемещениями компонентов. Последние сближаются с вышеописанными «молекулярно-гидратными» реакциями. Простая гидратация — дегидратация протекает, как мы отмечали, значительно быстрее, но в то же время достаточно медленно, чтобы объяснить заведомо более высокотемпературные эффекты потери воды на дифференциальных кривых нагревания. Соответствующие кинетические данные для некоторых реакций гидратации — дегидратации приведены на рис. 68 и в табл. 11. Скорость их вначале постоянна $\frac{dh}{dt} = v_0$, но по мере развития реакции она уменьшается (кривые выполаживаются, как и для реакций полиморфных превращений). Средние значения v_0 колеблются от 10^{-3} до 10^{-7} *сек*$^{-1}$ при температурах, близких к температуре равновесия. Скорость увеличивается с уменьшением размеров зерна, что связано со скоростью диффузии через зерна. Значения энергии активации попадают в интервал 35—70 *ккал/моль*, вследствие чего отклонения ΔT от равновесной температуры для эффективного течения реакции не должны превышать нескольких градусов, что подтверждается экспериментами. Метастабильное образование фаз маловероятно.

Характерно также, что энергия активации при дегидратации всегда выше энергии гидратации и отличается на величину, большую, чем теплота самой реакции. Это связано с тем, что переходы из групп [OH] в молекулы H_2O и обратные переходы H_2O в [OH] различны по своей природе. При дегидратации переход [OH] в молекулы H_2O сопровождается разрушением решеток. В реакции дегидратации брусита и бёмита скорость определяется в основном скоростью превращения $[OH] \rightarrow H_2O$ на поверхности зерен. Дегидратация хлорита и лавсонита происходит более сложно в две ступени. Первая стадия для хлорита заключается в потере H_2O из бруситового слоя и имеет большую энергию активации. Лавсонит в первую стадию (до 700° С) теряет всю воду, кроме 2%, которые остаются в структуре типа анортита.

Реакции типа метасоматических замещений карбонатов, гипса и др. несиликатных пород с участием растворимых солей активных оснований и кислот (галогениды Na, K, Ca, Ba и др.) происходят наиболее быстро, определяются в основном диффузией катионов из растворов в твердые фазы и зависят в конечном счете (при данных T и P) от концентрации солей в растворе и размера замещаемых частиц. Соответствующая модель была детально рассмотрена и проверена экспериментально Эймсом (Ames, 1963) на примере реакции замещения:

$$CaSO_4 \cdot 2H_2O + \underbrace{BaCl_2}_{\text{раствор}} \rightarrow BaSO_4 + \underbrace{CaCl_2 + 2H_2O}_{\text{раствор}}.$$

ЛИТЕРАТУРА

Базаров И. П. Термодинамика, М., 1961.

Барсуков В. Л., Дерюгина Н. Н. Экспериментальные исследования условий образования котоит-ашаритовых руд. Геохимия, 1960, № 1.

Барсуков В. Л., Дерюгина Н. Н. Некоторые экспериментальные данные по условиям образования данбурита и датолита. Геохимия, 1961, № 3.

Бёрч Ф., Ле-Комте П. Диаграмма температура — давление для состава альбита. Сб. «Вопросы теоретической и экспериментальной петрологии», стр. 277—287. Изд. иностр. литер., М., 1963*.

Бойд Ф. Р. Гидротермальные исследования амфиболов. Геохим. исследования. Сб. статей. Изд-во иностр. литер., 1961*.

Бойд Ф. Р., Ингланд Дж. Л. Усовершенствование аппаратуры высокого давления. Сб. «Вопросы теоретической и экспериментальной петрологии». Изд. иностр. литер. М., стр. 385—390, 1963_1*.

Бойд Ф. Р., Ингланд Дж. Л. Плавление диопсида при высоком давлении. Сб. «Вопросы теоретической и экспериментальной петрологии». Изд. иностр. литер., М., стр. 390—391, 1963_2*.

Бойд Ф. Р., Ингланд Дж. Л. Переход кварц-коэсит. Сб. «Вопросы теоретической и экспериментальной петрологии». Изд. иностр. литер. М., стр. 442—444, 1963_2*.

Бойд Ф. Р., Ингланд Дж. Л. Пироп. Сб. «Вопросы теоретической и экспериментальной петрологии». Изд. иностр. литер., М., стр. 435—442, 1963*.

Бойд Ф. Р., Шерер Дж. Ф. Разрез $MgSiO_3$ — $CaMgSi_2O_6$. Сб. «Вопросы теоретической и экспериментальной петрологии». Изд. иностр. литер., М., стр. 353—358, 1963_5*.

Боуэн Н. Л., Грейг Дж. В. Система Al_2O_3 — SiO_2. Сб. «Классические работы по физ. химии силикатов». ОНТИ, Л., 1937*.

Боуэн Н. Л., Таттл О. Ф. Система MgO — SiO_2 — H_2O. Сб. «Вопросы физико-химии в минералогии и петрографии». Изд. иностр. литер. М., 1950*.

Боуэн Н. Л., Таттл О. Ф. Система $NaAlSi_3O_8$ — $KAlSi_3O_8$. Сб. «Полевые шпаты». Изд. иностр. литер., М., 1952*.

Бриджмен П. В. Исследования больших пластических деформаций и разрыва. Изд. иностр. литер., М., 1955.

Быстриков А. С. О природе α—β-превращения кварца. Геохимия, 1966, № 2.

Виар Ж., Сабатье Г. Реакция щелочных полевых шпатов с гидротермальными кальциевыми растворами в интервале от 300 до 600° С. «Проблемы геохимии». «Наука», М., 1965.

Вилли П. Дж., Таттл О. Ф. Плавление в земной коре. Тр. XXI МГК, вып. 2. Изд-во иностр. литер., М., 1963_1*.

Вилли П. Дж., Таттл О. Ф. Экспериментальное подтверждение магматического происхождения карбонатитов. Тр. XXI МГК, вып. 2. Изд. иностр. литер., М., 1963_2*.

Галахов Ф. Я. Обзор последних работ по системе Al_2O_3 — SiO_2 и муллиту. Тр. 6-го совещания по эксперим. и техн. минер. и петрографии. Изд-во АН СССР, 1962.

Гаррелс Р. М. Скорости химических реакций при низких температурах и давлениях. Сб. «Геохимические исследования». Изд. иностр. литер., М., 1961.

Геншафт Ю. С., Наседкин В. В., Рябинин Ю. И., Петров В. П. Кристаллизация базальта при давлений 25 *кбар* и температурах 800—1300° С. Сов. геология, 1965, № 8.

Гиббс Дж. В. Термодинамические работы. Перевод с английского под ред. проф. В. К. Семенченко. Изд. иностр. литер., М., 1950.

Говоров И. Н. Зависимость послемагматического минералообразования от особенностей кристаллизации гранитной магмы, агрегатного состояния растворов и специфического взаимодействия ионов. Физ.-химические условия магматизма и метасоматоза. «Наука», М., 1964.

Горансон Р. В. Физическое действие сверхвысоких давлений. Сб. «Экспериментальные исследования в области петрографии и рудообразования». Изд. иностр. литер., М., 1954*.

Добрецов Н. Л. Значение парциального давления H_2O и CO_2 в метаморфических системах. Докл. АН СССР, т. 166, 1966.

Жданов Г. С. Физика твердого тела. Физматгиз, 1962.

Заварицкий А. Н., Соболев В. С. Физико-химические основы петрографии изверженных пород. Госгеолтехиздат, 1961.

Иодер Х. С. Изменение температуры плавления диопсида под влиянием давления. Сб. «Экспериментальные исследования в области петрографии и рудообразования». Изд. иностр. литер., М., $1954*_1$.

Иодер Х. С. Полиморфные превращения кварца при давлении до 10 000 *бар*.

---

* Звездочкой отмечены переводные работы, первоисточники которых также даны ниже в списке литературы.

Сб. «Экспериментальные исследования в области петрографии и рудообразования». Изд. иностр. литер., М., 1954_2*.

Иодер Х. С. Система $MgO — Al_2O_3 — SiO_2 — H_2O$ и соответствующие метаморфические фации. Сб. «Экспериментальные исследования в области петрографии и рудообразования». Изд. иностр. литер., М., 1954_3*.

Иодер Х. С., Тилли С. Э. Происхождение базальтовых магм. Изд. иностр литер., М., 1962*.

Иодер Х. С. Влияние воды на плавление силикатов. Сб. «Вопросы теоретической и экспериментальной петрологии». Изд. иностр. литер., М., 1963*.

Иодер Х. С. (млад.), Вайр К. Е. Форма анальцима, существующая при высоком давлении, и изменение свободной энергии реакций с анальцимом при увеличении давления. Сб. «Вопросы теоретической и экспериментальной петрологии». Изд. иностр. литер., М., 1963_1*.

Иодер Х. С., Стюарт Д. Б., Смит Дж. Р. Полевые шпаты. Тройные полевые шпаты. Сб. «Вопросы теоретической и экспериментальной петрологии». Изд. иностр. литер., М., 1963_2*.

Иодер Х. С. (млад.), Тилли С. Э. Базальтовые магмы. Сб. «Вопросы теоретической и экспериментальной петрологии». Изд. иностр. литер., М., 1963_3*.

Иодер Х. С. (млад.), Тилли С. Э. Эклогиты. Сб. «Вопросы теоретической и экспериментальной петрологии». Изд. иностр. литер., М., 1963_4*.

Иодер Х. С. (млад.), Чиннер Г. А. Система гроссуляр — альмандин — пироп — вода. Сб. «Вопросы теоретической и экспериментальной петрологии». Изд. иностр. литер., М., 1963_5*.

Иодер Х. С., Шрейер В. Система муллит — H_2O. Сб. «Вопросы теоретической и экспериментальной петрологии». Изд. иностр. литер., М., 1963_5*.

Кадик А. А. Состояние воды и силикатных компонентов в расплавах (магмах) кислого состава при высоких давлениях паров H_2O. Сб. «Геохимические исследования в области повышенных давлений и температур». «Наука», 1965.

Калинин Д. В. Гидротермальные реакции плагиоклаза. 1) реакция с образованием граната. 2) реакция с образованием пироксенов. Матер. по генетич. и эксперим. минералогии, т. 4. Новосибирск, Сиб. отд. изд. «Наука», 1966_1.

Калинин Д. В. Гидротермальные реакции плагиоклаза с растворами хлоридов в приложении к скарнированию алюмосиликатных пород. Докл. АН СССР, т. 167, 1966_2, № 4.

Калинин Д. В. Разложение эпидота в растворах хлористого натрия с различной кислотностью — щелочностью при 500° С и 800 *атм.* Докл. АН СССР, т. 167, 1966_3, № 5.

Калинин Д. В. О нижних температурных границах образования тремолита диопсида и волластонита в гидротермальных условиях. Геология и геофизика, 1967_1, № 1.

Калинин Д. В. Разложение эпидота в растворах хлористого натрия с различной кислотностью — щелочностью при 550° С и 800 *атм.* Матер. по минерал. и петрогр. Изд. Томского ун-та, 1967_2.

Калинин Д. В. О связи анизотропии гранатов с их составом и химической обстановкой синтеза. Докл. АН СССР, 1967_3, т. 168, № 1.

Калинин Д. В. Синтез некоторых силикатов при реакции с растворами хлоридов Са и Mg. Матер. по генетич. и эксперим. минералогии, т. 5. Сиб. отд. изд. «Наука», 1967_4.

Калинин Д. В. Влияние исходных материалов на поля синтеза некоторых силикатов в гидротермальных условиях. Матер. по генетич. и эксперим. минералогии, т. 6. Сиб. отд. изд. «Наука», 1967_5.

Калинин Д. В., Лохова Г. Г. О синтезе силикатов в системе $CaO—MgO—SiO_2$ при 540° С и 460 *атм* в присутствии добавок хлоридов кальция и магния. Геология и геофизика, 1966, № 1.

Каллеруд Г. Сульфидные системы как геологические термометры. Сб. «Геохимические исследования». Изд. иностр. литер., М., 1961.

Карпов И. К. Термодинамический расчет $P — T$-диаграммы полиморфных модификаций Al_2SiO_5 и муллита. Докл. АН СССР, 1967, т. 174, № 2.

Киркинский В. А. Влияние давления на границы твердых растворов, Геохимия, 1965, № 5.

Киркинский В. А. О некоторых закономерностях поведения изоморфных смесей под давлением. Геохимия, 1966, № 3.

Кларк С. П. (млад.) Уравнения состояния и полиморфизм при высоком давлении. Геохимические исследования. Сб. статей под ред. В. В. Щербины. Изд. иностр. литер., М., 1961*.

Кларк С. П. (млад.). Точка плавления щелочных галоидов при высоком давлении. Сб. «Вопросы теоретической и экспериментальной петрологии» .Изд. иностр. литер., М., 1963*.

Кларк С. П. (млад.), Робертсон Е. К., Бёрч Ф. Экспериментальное определение соотношений равновесия системы кианит—силлиманит при высоких температурах и давлениях. Сб. «Вопросы теоретической и экспериментальной петрологии». Изд. иностр. литер., М., 1963*.

Козинцева Т. Н. Растворимость сероводорода в воде и солевых растворах при повышенных температурах. В сб. «Геохимические исследования в области повышенных давлений и температур». «Наука», 1965.

Коляго С. С., Калинин Д. В. О высокотемпературном гидротермальном синтезе андрадита и гроссуляра. Доклад. АН СССР, т. 175, 1967.

Коржинский Д. С. Факторы минеральных равновесий и минералогические фации глубинности. Тр. ИГН АН СССР, вып. 12, серия петрогр., № 5, 1940.

Коржинский Д. С. Минеральные парагенезисы системы $MgO — SiO_2 — H_2O — CO_2$ и режим воды и углекислоты при метаморфизме. Минералог. сб. Львов. геолог. об-ва, № 14, 1960.

Кренк И. Г., Ойя Р. В. Экспериментальное изучение анатексиса. Тр. XXI сесс. МГК, вып. 2. Изд. иностр. литер., М., 1963*.

Лебедев Е. Б., Хитаров Н. И. Начало плавления гранита и электропроводность его расплава в зависимости от высокого давления паров воды. Геохимия, 1964, № 3.

Лейси И. Д. Расплавы гранитного состава, их структура, свойства и изменение. Тр. XXI МГК, вып. 2. Изд. иностр. литер., М., 1963.

Мартынова О. И. Некоторые вопросы растворимости малолетучих неорганических соединений в водяном паре при высоких температурах и давлениях. Физическая химия, 1964, т. 38, № 5.

Мелвин-Хьюз Э. Л. Физическая химия. Перевод с анг. Изд. иностр. литер., М., 1962.

Мельник Ю. М. Термодинамический анализ условий образования рудных минералов при метаморфизме железорудной форм. Геология рудных м-ний, 1964, № 5.

Миль Б. В., Калинин Д. В. О нижней температурной границе образования гранатов в скарновом процессе (эксперим. данные). Докл. АН СССР, 1966, т. 167, № 3.

Мори Дж. В. и Хессельгессер Дж. М. Система $H_2O — Na_2O — SiO_2$ при $T = 400°$. Сб. «Экспериментальные исследования в области петрографии и рудообразования». Изд. иностр. литер., М., 1954.*

Мори Дж. В., Хессельгессер Дж. М. Растворимость некоторых минералов в перегретом паре при высоких давлениях. Сб. «Экспериментальные исследования в области петрографии и рудообразования». Изд. иностр. литер., М., 1954_2*.

Нельсон В., Рой Р. Синтез хлоритов и их структурный и химический состав. Сб. «Вопросы теоретической и экспериментальной петрологии». Изд. иностр. литер., М., 1963.

Николаев В. А. Диаграммы равновесия бинарных систем типа силикат — вода. Зап. Всесоюзн. минер. об-ва, 1945_1, ч. 74, № 2.

Николаев В. А. О критических явлениях в бинарных системах типа силикат — вода. Изв. АН СССР, серия геолог., 1945_2, № 5.

Николаев В. А. О тройных системах с летучими компонентами и принципе ограниченной растворимости летучих в силикатных расплавах. Зап. Всесоюзн. минер. об-ва, 1946, ч. 75, № 4.

Николаев В. А. К вопросу о генезисе гидротермальных растворов и этапах глубинного магматического процесса. Сб. «Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях». Изд-во АН СССР, 1953.

Николаев В. А., Доливо-Добровольский В. В. Основы теории процессов магматизма и метаморфизма. Госгеолтехиздат, М., 1961.

Овчинников Л. Н., Максенков В. Г. Экспериментальное изучение газового переноса и его роль в магматическом минералообразовании. Тезисы 1-го Уральского петрограф. совещ., т. 2, 1961.

Орвилл П. М. Исследование полевых шпатов. Сб. «Вопросы теоретической и экспериментальной петрологии». Изд. иностр. литер., М., $1963*_1$.

Орвилл П. М. Полевые шпаты. Сб. «Вопросы теоретической и экспериментальной петрологии». Изд. иностр. литер., М., 1963_2*.

Островский И. А. Искусственный щелочной гидроксил — амфибол. Докл. АН СССР, 1949, т. 69, № 5.

Островский И. А. Диаграмма равновесных состояний в системе силикат — вода для случая ограниченной смесимости и возможное истолкование данных Горансона. Докл. АН СССР, 1950, т. 72, № 3.

Островский И. А. Исследование по минералообразованию в некоторых силикатных расплавах под давлением водяного пара и водорода. Тр. ИГЕМ АН СССР, вып. 1, 1956.

Островский И. А. Условия минералообразования в некоторых водносиликатных системах при высоких давлениях и температурах. Тр. ИГЕМ АН СССР, вып. 9, 1957.

Островский И. А. Экспериментальное определение положения кривой фазового равновесия коэсит — стишовит. Изв. АН СССР, серия геолог., 1965, № 10.

Островский И. А., Мишина Г. П., Повилайтис В. М. $P—T$-проекция системы кремнезем — вода. Докл. АН СССР, 1955, т. 126, № 3.

Островский И. А., Мишина Г. П., Повилайтис В. М. *P—T*-диаграмма части системы SiO_2—H_2O. В сб. «Физико-химические проблемы формирования горных пород и руд» ,т. I. Изд-во АН СССР, 1961.

Пауков И. Е., Тонков Е. Ю., Миринский Д. С. Фазовая диаграмма серы при высоком давлении. Докл. АН СССР, 1965, т. 64, № 3, стр. 588—589.

Роббинс К. Р., Иодер Х. С. (млад.), Шерер Дж. Ф. Турмалин. Сб. «Вопросы теоретической и экспериментальной петрологии». Изд. иностр. литер., М., 1963.

Робертсон Е. К., Бёрч Ф., Гордон Дж. Ф., Мак-Дональд. Экспериментальное определение области стабильности жадеита при давлениях до 5 000 *бар*. Сб. «Вопросы теоретической и экспериментальной петрологии». Изд. иностр. литер., М., 1963.

Рой Р., Осборн Е. Исследования в системе глинозем — кремнезем — вода. Сб. «Экспериментальные исследования в области петрографии и рудообразования». Изд. иностр. литер., 1954.

Рябинин Ю. И. и др. Дальнейшие сведения об условиях образования плотных модификаций кремнезема при высоких давлениях и температуре. Изв. АН СССР, серия геолог., 1963, № 8.

Рябинин Ю. И., Родионов К. П., Алексеев Е. С. Некоторые представления о поведении твердых тел под давлением. Журн. техническ. физики, 1964 т. 34, вып. II (1913—1932).

Соболев В. С. Петрология восточной части сложного Коростеньского плутона. Уч. зап. Львов. гос. ун-та им. И. Франко, 1947. т. VI, серия геолог, вып. 5.

Соболев В. С. Проблема синтеза минералов на сессии Международной минералог. ассоциации. «Проблемы геологии на XXI сесс. МГК». Изд-во АН СССР, М., 1963.

Соболев В. С. Физико-химические условия минералообразования в земной коре и мантии. Геология и геофизика, 1964, № 1.

Соболев В. С. Влияние давления на пределы изоморфных замещений. Докл. АН СССР, 1965, т. 160, № 2.

Соболев В. С., Соболев Н. В. Ксенолиты в кимберлитах Сев. Якутии и вопросы строения мантии Земли. Докл. АН СССР, 1964, т. 158, № 1.

Соболев В. С., Соболева О. С. Физико-химическая трактовка изоморфизма, ч. I. Уч. зап. Львов. гос. ун-та им. Франко, 1949_1, т. IX, серия хим.. вып. 1.

Соболев В. С., Соболева О. С. Физико-химическая трактовка изоморфизма, ч. 2. Уч. зап. Львов. гос. ун-та им. Франко, 1949_2, т. IX, серия хим., вып. 2.

Соловьев С. П., Никогосян Х. С. Аномальные гранаты района Тырны-Ауза и переход их в изотропное состояние при нагревании. Зап. Всесоюзн. минералог. об-ва, 1938, ч. 67, № 4.

Смит Ф. Г. Обзор физико-химических свойств надкритических флюидов. Сб. «Экспериментальные исследования в области петрографии и рудообразования». Изд. иностр. литер., М., 1954.

Смит Ф. Дж., Джонс Р. Е. Растворимость твердых фаз в газах. Сб. «Вопросы теоретической и экспериментальной петрологии». Изд. иност. литер., М., 1963.

Стишов С. М. О внутреннем строении земли. Геохимия, 1962_1, № 8.

Стишов С. М. О границе ядро-мантия Земли. Геохимия, 1962_2, № 11.

Стишов С. М., Попова С. В. Новая модификация окиси кремния. Геохимия, 1961, № 10.

Стишов С. М., Тихомирова Н. А. Фазовая диаграмма теллура. Эксперимент и теоретич. физика, 1965, т. 49, № 2, стр. 618—620.

Стюарт Д. Б. Система $CaAl_2Si_2O_8$ — SiO_2 — H_2O. Сб. «Вопросы теоретической и экспериментальной петрологии». Изд. иностр. литер., М., 1963.

Тамман Г. Руководство по гетерогенным равновесиям (перевод с немец. яз.). ОНТИ, редак. хим. теорет. Л., 1935.

Тихомирова Н. А., Стишов С. М. Кривая плавления теллура до 23 *кбар*. Эксперимент. и теорет. физика., 1962, т. 43, № 6, стр. 2321.

Торопов Н. А., Галахов Ф. Я. Новые данные о системе Al_2O_3 — SiO_2. Докл. АН СССР, 1951, т. 78, № 2.

Торопов Н. А., Галахов Ф. Я. Твердые растворы в системе Al_2O_3 — SiO_2. Тр. 5-го совещания по эксперим. и техн. минер. и петрогр. Изд. АН СССР, 1956.

Турнок А. К. Шпинели. Сб. «Вопросы теоретической и экспериментальной петрологии». Изд. иностр. литер., М., 1961_1*.

Турнок А. К., Югстер Х. П. Хлориты, обогащенные железом. Сб. «Вопросы теоретической и экспериментальной петрологии». Изд. иностр. литер. М., 1963_2.

Турнок А. К., Югстер Х. П. Соотношение в системе магнетит-герцинит. Сб. «Вопросы теоретической и экспериментальной петрологии». Изд. иностр. литер., М., 1963_3*.

Туттл О. Ф., Боуэн Н. Л. Высокотемпературный альбит и соседние полевые шпаты. Сб. «Полевые шпаты». Изд. иностр. литер., М., 1952*.

Уайли П. Дж., Туттл О. Ф. Система CaO—CO_2—H_2O и происхождение карбонатитов. Сб. «Вопросы теоретической и экспериментальной петрологии». Изд. иностр. литер., М., 1963 *.

Уонс Д. Р. Разрез флогопит — аннит. Сб. «Вопросы теоретической и экспериментальной петрологии». Изд. иностр. литер., М., 1963_1*.

Уонс Д. Р. Окисно-закисножелезистые биотиты. Сб. «Вопросы теор. и экспер. петрологии». Изд. иностр. литер., М., 1963_2*.

Уонс Д. Р. Ферри-аннит. Сб. «Вопросы теор. и экспер. петрологии». Изд. иностр. литер., М., 1963_3.

Уонс Д. Р., Югстер Х. П. Биотиты в разрезе флогопит ($KMg_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$) — аннит ($KFe_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$). Сб. «Вопросы теор. и экспер. петрологии». Изд. иност. литер., М., 1963*.

Файф У., Тернер Ф., Ферхуген Дж. Метаморфические реакции и метаморфические фации. Изд. иностр. литер., М., 1962 *.

Халфердаль Л. Б. Хлоритоид. Сб. «Вопросы теоретической и экспериментальной петрологии». Изд. иностр. литер., М., 1963 *.

Харкер Р. И., Туттл О. Ф. Исследование системы $CaO—MgO—CO_2$, ч. I. Термальная диссоциация кальцита, доломита и магнезита. Сб. «Вопросы теоретической и экспер. петрологии». Изд. иностр. литер., М., 1963_1*.

Харкер Р. И., Туттл О. Ф. Исследование системы $CaO—MgO—CO_2$, ч. II. Пределы твердого раствора на бинарном разрезе $CaCO_3—MgCO_3$. Сб. «Вопросы теор. и экспер. петрологии». Изд. иностр. литер. М., 1963_2*.

Хитаров Н. И. Паровая фаза системы кремнезем — вода. Сов. геология, 1944, № 2.

Хитаров Н. И., Малинин С. Д. О равновесных фазовых соотношениях в системе $H_2O—CO_2$. Геохимия, 1958, № 7.

Хитаров Н. И., Пугин В. А., Чжаобин, Слуцкий А. Б. Соотношения между андалузитом, кианитом и силлиманитом в условиях умеренных температур и давлений. Геохимия, 1963, № 3.

Хитаров Н. И., Слуцкий А. Б., Арсеньева Р. В. Синтез и характеристика коэзита — устойчивой модификации кремнезема при высоких давлениях. Геохимия, 1957, № 8.

Хитаров Н. И., Бутузов Б. П., Литвин Ю. А., Кадик А. А. Фазовые превращения в базальте при давлении 42 000 *атм* и $T=1200—2000°$ С. Сб. «Проблемы геохимии». Юб. сб., посвящ. акад. А. П. Виноградову. «Наука», 1965_1.

Хитаров Н. И., Слуцкий А. Б. Влияние давления на температуры плавления альбита и базальта (по данным измерения электропроводности). Геохимия, 1965_2, № 12.

Холл Г. Исследования в области сверхвысоких давлений. Успехи физ. наук, т. XVII, вып. 4, 1959.

Чиннер Г. А., Шерер Дж. Ф. Сечение гроссуляр—пироп при атмосферном давлении. Сб. «Вопросы теор. и экспер. петрологии». Изд. иностр. литер. М., 1963.

Шерер Дж. Ф., Бойд Ф. Р. (млад.) Пироксены. Сб. «Вопросы теор. и экспер. петрологии». Изд. иностр. литер., М., 1963.

Шрейер В., Иодер Х. С. (млад.). Система кордиерит — H_2O. Сб. «Вопросы теор. и экспер. петрологии». Изд. иностр. литер., М., 1963 *.

Шьюмэн П. Диффузия в твердых телах. «Металлургия», 1966.

Эрвин Г. (млад.) и Осборн Е. Система $Al_2O_3 — H_2O$. Сб. «Экспериментальные исследования в области петрографии и рудообразования». Изд. иностр. литер., М., 1954 *.

Эрнст В. Г. Щелочные амфиболы. Сб. «Вопросы теор. и экспер. петрологии». Изд. иностр. литер., М., 1963 *.

Эйтель В. Физическая химия силикатов .Изд. иностр. литер., М., 1962 *.

Югстер Х. П. Реакция восстановления и окисления при метаморфизме горных пород. Сб. «Геохимические исследования». Изд. иностр. литер., М., 1961 *.

Югстер Х. П. Стабильность аннита. Сб. «Вопросы теоретической и экспериментальной петрологии». Изд. иностр. литер., М., 1963 *.

Югстер Х. П., Уонс Д. Р. Фазовые соотношения в водных силикатах и отношение Mg : Fl в промежуточных соединениях. Сб. «Вопросы теор. и экспер. петрологии». Изд. иностр. литер., М., 1963 *.

Akella J., Winkler H. G. F. Orthorombic amphibole in some metamorphic reactions. Beitr. Miner. Petr. v. 12, N 1, 1966.

Althaus F. Die Phasengrenze Andalusit/Sillimanit Naturwiss., B, 53, 129 1966_1.

Althaus E. Die Bildung von Pyrophyllit und Andalusit zwischen 2000 und 7000 *Bar* H_2O — Druck. Naturwiss., B. 53, 105, 1966_2.

Althaus E. Der Stabilitätsbereich des Pyrophyllits under dem Einfluss von Säuren II. Mitteilung: Pyrophyllit und Andalusitlagerstätten. Beitr. Min. Petr., v. 12, N 2, 1966_3.

Althaus E., Winkler H. G. F. Experimentelle Gesteinsmetamorphose VI. Einflus von Anionen auf metamorphe Mineral reactionen. Geochim. Cosmochim. Acta, v. 26, pp. 145—180, 1962.

Ames L. L. Jr. Kinetics of a replacement Reaction. Econ. Geol., v. 58, 8, p. 1229, 1963.

Anderson G. N., Burnham C. W. The solubility of quartz in supercritical water. Amer. Journ. Sci., v. 263, pp. 294—511, 1965.

Aramaki S., Roy R. Further Equilibrium studies in the system Al_2O_3—SiO_2—H_2O under hydrostatic and uniaxial pressure. Bull. Geol. Soc. Amer., v. 69, N 12, p. 1530 (abstract), 1958.

Aramaki S., Roy R. Revision of the Al_2O_3—SiO_2 diagram. Bull. Geol. Soc. Amer., v. 70, N 12, p. 2, 1959.

Aramaki S., Roy R. Revised phase diagram for the system Al_2O_3—SiO_2. Journ. Amer. Ceram. Soc., v. 45, N 5 ,pp. 229—242, 1962_1.

Aramaki S., Roy R. A new polymorphe of Al_2SiO_5 — and further studies in the system Al_2O_3 — SiO_2 — H_2O. Amer. Mineral., v. 48, N 11—12, pp. 1322—1347, 1962_2.

Bailey D. K. The stability relations of acmite. Carnegie Inst. Wash. Year Book N 62, pp. 131—133, 1963.

Bailey D. K. Temperature and vapor composition in carbonatite and kimberlite. Carn. Inst. Wash. Year Book N 63, pp. 79—81, 1964.

Barnes H. L., Ernst W. G. Reactions with superctitical alcaline aqueous solutions. Carnegie Inst. Wash. Year Book N 59, pp. 63—69, 1960.

Barnes H. L., Ernst W. G. Ideality and Ionization in hydrothermal fluids. The system MgO—H_2O—NaOH. Amer. Journ. Sci., v. 261, N 2, 1963.

Barrer R. M. Hydrothermal chemistry of the silicates. Journ. Chem. Soc., p. 2342, 1950.

Bell P. M. Aluminium silicate system: Experimental determination of the triple point. Sci., v. 143, p. 1055, 1963.

Bell P. M. High—Pressure Melting relations for Jadeite composition. Carnegie Inst. Wash., Wear Book, N 63, 1964.

Bell P. M., England J. L. High pressure differential analysis of a fast reaction with $CaCO_3$. Carnegie Inst. Wash., Year Book, N 63, pp. 176—178, 1964.

Bell P. M., Simmons G., Hays J. F. Shearing squeezer experiments with quartz and coesite. Carnegie Inst. Wash., Year Book, N 64, 1965.

Bell P. M., Roseboom. Phase diagram for the system nephelinequartz. Carnegie Inst. Year Book, N 64, 1965.

Birch F. Geophysical application of high pressure research. in the book «Solids under pressure», pp. 137—162, 1963.

Birch F. Density and composition of mantle and core. Journ. Geoph. Res., v. 69, N 20, p. 4377, 1964.

Birch F., Le Comte P. Temperature—pressure plane for albite composition. Amer. Journ. Sci., v. 258, pp. 209—217, 1960.

Bowen N. L. System diopside—forsterite—SiO_2. Zs. anorg. Chem. B. 90, 1915.

Bowen N. L., Greig J. W. The system Al_2O_3—SiO_2. Journ. Amer. Ceram., soc., 7, pp. 238—254 and 410, 1924.

Bowen N. L., Tuttle O. F. The system MgO—SiO_2—H_2O. Geol. Soc. Amer., Bull., v. 60, pp. 439—460, 1949.

Bowen N. L., Tuttle O. F. The system $NaAlSi_3O_8$—$KAlSi_3O_8$—H_2O. Journ. Geol., v. 58, p. 489—511, 1950.

Boyd F. R. Melting of diopside under high pressure. Carnegie Inst. Washington Year Book, N. 57, p. 173, 1958.

Boyd F. R. Hydrothermal investigation of amphiboles. Research in Geochem. pp. 377—397, New York, 1959_1.

Boyd F. R. Pyrope. Carnegie Inst. Washington Year Book, N 58, pp. 83—87, 1959_2.

Boyd F. R. Minerals of the mantle. Carnegie Inst. Washington Year Book, N 59, pp. 47—52, 1960.

Boyd F. R. Melting of silicates at high pressure. Carnegie Inst. Washington. Year Book, N 60, pp. 118—119, 1961_1.

Boyd F. R. Geological aspects of high pressure research. Sci., v. 145, pp. 13—20, 1961_2.

Boyd F. R., England J. L. Phase equilibria at high pressures. Carnegie Inst. Washington Year Book, N 55, pp. 154—157, 1956.

Boyd F. R., Schairer J. F. The join $MgSiO_3$—$CaMg(SiO_3)$ Carnegie. Inst. Washington Year Book, N 56, 1957.

Boyd F. R., England J. L. Improvement of high pressure apparatus. Carnegie Inst. Washington Year Book N 57, 1958.

Boyd F. R., England J. L. Quartz-coesite transition. Carnegie Inst. Washington Year Book N 58, 1959.

Boyd F. R., England J. L. Melting of silicates at high pressures. Carnegie Inst. Washington Year Book N 59, pp. 113—125, 1960_1.

Boyd F. R., England J. L. Minerals of the Mantle. Carnegie Inst. Washington Year Book, N 59, pp. 47—52, 1960_2.

Boyd F. R., England J. L. Effect of Pressure on the Melting of enstatite. Carnegie Inst. Washington Year Book, N 62, pp. 118—119, 1963_1.

Bold F. R., England J. L. Some effects of Pressure on phase relations in the system MgO—Al_2O_3—SiO_2. Carnegie Inst. Washington Year Book, N 62, pp. 121—124, 1963_2.

Boyd F. R., England J. L. The System Enstatite—Pyrope. Carnegie Inst., Washington Year Book, N 63, 1964_1.

Boyd F. R., Schairer I. F. The system $MgSiO_3$—$CaMgSi_2O_6$. Journ. Petrology, v. 5, pp. 275—309, 1964_2.

Boyd F. R., England J. L. The Rhombic Enstatite — Clinoenstatite Inversion. Annual Report of the Director Geophysical Laboratory. Carnegie Inst. Washington Year Book, N 64, 1965.

Bredig. Polymorphism of calcium orthosilicate. Am. Ceramic Soc. Journ., v. 33, pp. 188—192, 1950.

Bridgman P. W. The physica of high pressure. Bell and Sons, London, p. 398, 1931.

Bridgman P. W., Simon J. Effects of very high pressures on glass. Journ. Appl. Phys., 24, 4, p. 405, 1950.

Brown W. H., Fyfe W. S., Turner F. J. Aragonite in California giaucophane shists and the kinetics of the aragonite—calcite, transformation. Journ. Petrology, c. 3, N 3, 1962.

Buerger M. J. Crystallographic aspects of phase transformations, pp. 183—211: in: Smoluchowski, R., Editor, Phase transformations in solids, John Wiley and Sons, New York, p. 660, 1951.

Bundy F. P. Journ. Chem. Phys., v. 38, pp. 618, 1963.

Carr R. M. Synthesis fields of some aluminium silicates—Further studies. Geochim. et Cosmochim. Acta, v. 27, № 2, p. 133, 1963.

Carr R. M., Fyfe W. S. Synthesis fields of some aluminium silicates. Geochim. et Cosmochim. Acta, v. 21, № 5—6, 1960.

Chaklader A. C. D. Geometric model for quartz-cristobalite transformation. Journ. Amer. Ceramic. Soc., v. 46, № 4, pp. 192—193, 1963.

Chaudron G. Contribution a l'etude des reactions dans l'etat solide. Cinetique de la transformation agaronite—calcite. Proc. Intern. Symp. Reactivity of Solids. Gotherburg, pp. 9—20, 1954.

Chinner G. A., Schairer J. F. The join grossularite—pyrope at atmospheric pressure. Carnegie Inst., Washington Year Book, № 58, pp. 107—109, 1959.

Chinner G. A., Boyd F. R., England J. L. Carnegie Inst. of Washington Year Book, № 59, 1960.

Clark S. P. A note on calcite aragonite equilibrium. Amer. Mineralogist, 42, pp. 564—566, 1957.

Clark S. P. Jr., Robertson E. C., Birch F. Experimental determination of kyanite-sillimanite equilibrium relations at high temperatures and pressures. Amer. Journ. Sci., v. 255, 1957.

Clark S. P. Jr. Melting Point of alkali haloids at high pressure. Carnegie Inst., Washington Year Book, № 57, 1958.

Clark S. P. Jr. Equations of state and polymorphism at high pressures. Res. in Geochem., p. 495, New York, 1959.

Clark S. P. Kyanite revisited. Journ. Geophys. Res., 65, p. 2482, 1960.

Clark S. P. Jr. Kyanite—sillimanite Equilibrium. Carnegie Inst., Washington Year Book, № 59, pp. 52—55, 1960.

Clark S. P. Jr. A redetermination of equilibrium relations between kyanite and sillimanite. Amer. J. Sci., 259, pp. 641—650, 1961.

Clark S. P. Jr., Skinner B. J., Appleman D. E. Lattice parameters and thermal expansion of andalusite, kyanite and sillimanite. Carnegie Inst., Washington Year Book, № 59, pp. 55—57, 1960.

Clark S. P., Schairer J. F., de Neufville J. Phase relations in the system $CaMgSi_2O_6$—$CaAl_2SiO_6$—SiO_2 at low and high Pressure. Carneg. Inst., Washington Year Book № 61, p. 59, 1962.

Coes L. High-pressure minerals. Journ. Amer. Ceram. Soc., v. 38, N 8, p. 298, 1965.

Coes L., Jr. A new dense crystalline silica. Sci., v. 118, p. 131—132, 1953.

Crawford W. A., Fyfe W. S. Calcite—aragonite equilibrium at 100° C. Sci., v. 144, p. 1569, 1964.

Crawford W. A., Fyfe W. S. Lawsonite equilibria. Amer. Journ. Sci., v. 263, p. 262, 1965.

Crowley M. S., Roy R. Crystalline solubility in the muscovite and phlogopite groups. Amer. Mineral. 49, pp. 348—362, 1964.

Dachnille F., Roy R. In «Modern Very High Pressure Technic», ed. by R. H. Wentorf., p. 163, Butterworths, Washington, 1962.

Dachille F., Roy R. Mechanism and kinetics of the reversal reaction of stishovite and coesite. Geol. Soc. Amer. Spec. Pap., № 73, pp. 134—135, 1963_1.

Dachille F., Roy R. Effectiveness of shearing stresses in accelerating solid phase reactions at low temperatures and high pressures. Journ. Geol., v. 7, N 2, 1964.

Dachille F., Zero R., Roy R. Coesite and stishovite: stepwise reversal transformation. Sci., v. 140, N 3570, pp. 991—993, 1963_2.

Danielsson A. Das Calcit-Wollastonit gleichgewicht. Geochim. Cosmochim. Acta, v. 1, 1950.

Darken L. S., Gurry R. W. The system iron-oxygen: I, the wüstite fieeld and related equilibria. Amer. Chem. Soc. Journ., v. 67, pp. 1398—1412, 1945.

Davis B. T. C. The system enstatite-diopside at 30 kilobars pressure. Carnegie Inst. Wash. Year Book 62, pp. 103—107, 1963.

Davis B. T. C. The system Diopside—Forsterite—Pyrope at 40 kilobars. Carnegie Inst. Wash. Year Book 62, pp. 103—107, 1963.

Davis B. T. C., Schairer J. F. Melting relations in the join diopside—forsterite—pyrope at 40 kilobars and at one atmosphere. Carnegie Inst. Wash. Year Book, № 64, 1965_1.

Davis B. T. C., England J. L. The melting of forsterite up to 50 kilobars. Journ. Geoph. Res., v. 69, № 6, 1964.

Davis B. T. C., Adams L. H. Kinetics of the calcite—aragonite transformation. Journ. Geph. Res., v. 70, № 2, pp. 433—441, 1965_2.

Davis B. T. C., Boyd F. R. The join $Mg_2Si_2O_6$—$CaMgSi_2O_6$ at kilobars pressure and its application to pyroxenes from kimberlites. Journ. Geoph. Res., v. 71, № 4, pp. 3567—3576, 1966.

Debron G. Reaction d'echange des ions sodium et potassium dans le systeme leucite—analcime. C. R. Ac. Sci., v. 255, pp. 1629—1631, 1962.

Debron G., Donney G., Wyart S., Sabatier G. C. R. Ac. Sci., v. 252, p. 1255, 1961.

De Carli, Milton D. Stishovite: Synthesis by shock wave. Sci., v. 147, № 3654, pp. 144—145, 1965.

Dewton. Propertion of Group V/B Elementes. Melting S, Si, Fe. Phys. Rev., v. 137, Febr. p. 1131, 1965.

Eitel W. The physical chemistry of the silicates. The University of Chicago. Press Chicago, Illinois, USA, 1954.

Ernst W. G. Alkali amphiboles. Carnegie Inst., Washington Year Book, N 57, 1958.

Ernst W. G. Stability relations of glaucophane. Amer. Journ. Sci., v. 259, pp. 735—765, 1961.

Ernst W. G. Polymorphism in alkali amphiboles. Amer. Mineralogist, v. 4, pp. 241—260, 1963.

Ernst W. Synthesis and stability relations of ferrotremolite. Amer. Journ. Sci., v. 264, pp. 37—65, 1966.

Ervin G. Jr., Osborn E. F. The system Al_2O_3—H_2O. Journ. Geol., v. 59, № 4, pp. 381—394, 1951.

Eugster H. P. Synthesis and stability of the phlogopites. Amer. Mineral., v. 37, 1954.

Eugster H. P. Stability of annite. Carnegie Inst., Washington Year Book N 56, 1957.

Eugster H. P. Reduction and oxidation in metamorphism. Research in Geochim., pp. 397—427, New York, 1959.

Eugster H. P., Yoder H. S. Stability and occurrence of paragonite. Geol. Soc. Amer. Bull., v. 65, 1954.

Eugster H. P., Wons D. R. Phase relations of aqueous silicates and Mg/Fe ratio in the intermediate associations. Carnegie Inst. Washington Year Book N 57, 1958.

Eugster H. P., Wons D. R. Stability relation of the ferriferous biotite, annite. Journ. Petrol., v. 3, N 1, 1962.

Evans B. W. Applications of a reaction — rate method to the breakdown equilibria of muscovite and muscovite plus quartz. Amer. Journ. Sci., v. 263, pp. 647—667, 1965.

Fawcett J. J. The alumina content of talc. Carnegie Inst. Washington Year Book N 62, pp. 139—140, 1963_1.

Fawcett J. J. The upper stability limits of magnesium chlorites to 10 kilobars P_{H_2O}. Carnegie Inst. Washington Year Book N 62, pp. 140—143, 1963_2.

Fawcett J. J. The muscovite—chlorite—quartz assemblage. Carnegie Inst. Washington Year Book, N 63, pp. 137—141, 1964_1.

Fawcett J. J. Upper stability limits of magnesium chlorites. Carnegie Inst. Washington Year Book 63, pp. 136—137, 1964_2.

Fawcett J. J., Yoder H. S., Jr. Quartz—chlorite assemblages in the system MgO—Al_2O_3—SiO_2—H_2O. Carnegie Inst. Washington Year Book N 61, pp. 88—91, 1962.

Fawcett J. J., Yoder H. S., The liquids region at 10 kilobars P_{H_2O}. Carnegie Inst. Washington Year Book N 62, pp. 143—145, 1963.

Fawcett J. J., Yoder H. S., Jr. Phase relationship of chlorites in the system MgO—Al_2O_3—SiO_2—H_2O. Amer. Miner., v. 51, N 3—4, 1966.

Flörke O. W. Die Einflüss der alcali Ionen auf die Kristallisation des SiO_2. Fortsch. Miner., v. 32, pp. 13—33, 1953.

French B. M., Eugster H. P. Experimental control of oxygen fugasities by graphyte-gas equilibrium. Journ. Geoph. Res., v. 70, № 6, 1965.

Frondel C., Hurlbut C. S. and Collette R. C. Synthesis of tourmaline. Amer. Mineral., v. 32, pp. 680—681, 1947.

Fyfe W. S. On the relative stability of talc, anthophyllite and enstatite. Amer. Journ. Sci., v. 6, 1962.

Fyfe W. S., Turner F. J., Verhoogen J. Metamorphic reactions and metamorpihic facies Geol. Soc. Amer. Mem., v. 73, pp. 1—259, 1958.

Fyfe W. S., Valpy G. W. The analcime—jadeite phase boundary: some indirect deductions. Amer. Journ. Sci., v. 257, p. 4, 1959.

Fyfe W. S., Hollander M. A. Equilibrium dehydration of diaspore at low temperature. Amer. Journ. Sci., v. 262, pp. 709—712, 1964.

Garrels R. M. Rates of geochemical reactions at low temperatures and pressures. Res. in Geochem., pp. 25—37, New York, 1959.

Garrels R. M., Dreyer R. M. and Howland A. L. Diffusion of ions through intergranular spaces in waters-saturated rocks. Geol. Soc. Amer. Bull. v. 60, pp. 1809—1828, 1949.

Giardini A. A., Kohn J. A., Eckart D. M. and Tydings I. E. The formation of coesite and kyanite from pyrophyllite at very high pressures and high temperatures. Amer. Mineral., v. 46, pp. 976—982, 1961.

Gibbs I. W. On the equilibrium of heterogenous substances. Trans. Conn. Acad., v. 111, 1876—1878.

Gilbert M. Ch. Synthesis and stability relations of the hornblende ferropargasite. Amer. Journ. Sci., v. 264, N 9, pp. 698—742, 1966.

Gittins J., Tuttle O. F. The system CaF_2—$Ca(OH)_2$—$CaCO_3$. Amer. Journ. Sci., v. 262, pp. 66—75, 1964.

Gittins J., Wyllie P. J. The System albite—NaF—H_2O. Amer. Journ. Sci., v. 263, 1965.

Goranson R. V. The solubility of water in granite magmas. Amer. Journ. Sci., v. XXII, 1931.

Goranson R. V. Silicate-water system the osmotic pressure of silicate melts. Amer. Mineral., v. 22, 1937.

Goranson R. V. Silicate-water systems: phase equilibria in the $NaAlSi_3O_8$—H_2O and $KAlSi_3O_8$—H_2O at high temperatures and pressures. Amer. Journ. Sci., v. 35, 1938.

Goranson R. V. Physical effects of extreme pressures. Sci., Monthly, 51, December, pp. 524—535, 1940.

Green D. H. and Ringwood A. E. An experimental investigation of the gabbro to eclogite transformation and its petrological applications. «Petrology of the upper mantle». Dept. Geoph. Geochem. Austr. Nat. Univ. Publ. N 444, 1966_1.

Green D. H. and Ringwood A. E. The genesis of basaltic magmas. Ibid, 1966_2.

Green I. C. Alcali metasomatism in thermal gradient: two possible examples. Journ. Geol., c., 71, № 5, p. 653, 1963.

Green T. H. High pressure experiments on the genesis of anorthosites. «Petrology of the upper mantle». Dept. Geoph. Geochem. Austr. Nat. Univ. Publ. N 444, 1966

Green T. H. and Ringwood A. E. Origin of the calc-alcaline igneous suite. Ibid, 1966.

Greenwood H. J. Water pressure and total pressure in metamorphic rocks. Carnegie Inst. Washington Year Book 59, pp. 58—63, 1960.

Greenwood H. J. The system $NaAlSi_2O_6$—H_2O—argon: total pressure and water pressure in metamorphism. Journ. Geophys. Res., v. 66, № 11, 1961.

Greenwood H. J. Hydrous systems and metamorphic rocks. Gas mixtures. Carnegie Inst. Washington Year Book 62, pp. 137—139, 1963_1.

Greenwood H. J. The synthesis and stability of anthophyllites. Journ. Petrol., v. 4, N 3, 1963_2.

Griggs D. T., Fyfe W. S. and Kennedy G. C. Jadeite, analcite and nepheline-albite equilibria (abstract). Bull. Geol. Soc. Amer., v. 66, 12, p. 1569, 1955.

Griggs D. T., Kennedy G. C. A simple apparatus for high pressure and temperatures. Amer. Journ. Sci., v. 254, № 12, 1956.

Halferdal L. B. Chloritoid. Carnegie Inst. Washington Year Book No. 56, 1957.

Hamilton D. L., Mackenzie W. S. Nepheline solid solution in the system $NaAlSiO_4$—$KAlSiO_4$—SiO_2. Journ. Petrol., 1, 1960.

Harker R. J. The system MgO—CO_2 and the effect of inner pressure on certain types of hydrothermal reaction. Amer. Journ. Sci., v. 256, № 2, 1958

Harker R. J. The synthesis and stability of tilleyte $Ca_5Si_2O_7(CO_3)_2$. Amer. Journ. Sci., v. 257, N 9, 1959.

Harker R. J., Tuttle O. F. Studies in the system CaO — MgO — CO_2. Part I. The thermal dissociation of calcite, dolomite and magnesite. Amer. Journ. Sci., v. 253, № 4, 1955_1.

Harker R. J., Tuttle O. F. Studies in the system CaO — MgO — CO_2. Part II. Limits of solid solution along the binary join $CACO_3$ — $MgCO_3$. Amer. Journ. Sci., v. 253, № 5, 1955_2.

Harker R. J., Tuttle O. F. Experimental data on the P_{CO_2}—T curve for the reaction: calcite+quartz=wollastonite+carbon dioxide. Amer. Journ. Sci., v. 254, N 4, 1956.

Hays J. F. Stability and properties of the synthetic pyroxene $CaAl_2SiO_6$. Amer. Mineral., v. 51, N 9—10, pp. 1524—1529, 1966.

Hellner E., Heinrichsen T., Seifert F. The study of mixed crystals of minerals in metamorphic rocks. In the book «Controls of metamorphism». Edinburgh, London, 1965.

Hellner E., Schürman. Journ. of Geology, N 3, 1966.

Hemley J. J. Some mineralogical equilibria in the system $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$. Amer. Journ. Sci., v. 257, 1959.

Hemley J. J. Alteration studies in the systems $Na_2O—Al_2O_3—SiO_2—H_2O$ and $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$. Geol. Soc. Amer. Spec. Pap. 68, 1962.

Hemley J. J., Meyer Ch. and Richter D. H. Some alteration reactions in the system $Na_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$. Geol. Surv. Prof. Pap., D, pp. 338—340, 1961.

Hemley J. J., Jones W. R. Chemical aspects of hydrothermal alteration with emphasis in hydrogen metasomatism. Econ. Geol., 59, pp. 538—569, 1964.

Holm J. L., Kleppa O. I. The thermodynamic properties of the aluminium silicates. Amer. Miner., v. 51, pp. 1608—1622, 1966.

Hoschek K. G., Winkler H. G. F. Bildung von Staurolith und Chloritoid bei der experimentellen Metamorphose. Naturwiss. v. 52, № 21, pp. 589, 1965.

Holland H. Econ. Geol., v. 54, N 2, pp. 84—233, 1959.

Hori F. On the contact metamorphsim of a manganiferous carbonate rocks. Scient. Papers of the Coll. of Gener. Educ. Univ. Tokyo, v. 13, № 1, 1963.

Hsu L. C. Selected phase relationships in the system Al—Mn—Fe—Si—O—H. Journ. «Petrology», v. 9, N 1, 40—83, 1968.

Jagitsch. Geologische Diffusionen in Kristallierten Phasen. Arkiv f. Min. Och. Geol., B. 1, ss. 65—84, 1949.

Jahns R., Burnham C. W. Experimental studies of pegmatite genesis-melting and crystallisation of granites and pegmatites. (Abstract.) Geol. Soc. Amer. Bull., v. 69, № 12, pp. 1592—1593, 1958.

Jensen M. L. The rational and geological aspects of solid diffusion. The Canad. Mineral., v. 8, part. 3, 1965.

Johnes K. A., Galwe A. K. A study of possible factors concerning garnet formation in rocks from Ardara. Co. Donegal, Ireland. Geol. Mag., v. 101, № 1, pp. 76—92, 1964.

Keith M. L., Tuttle O. F. Significance of variation in the high low inversion of quartz: Amer. Journ. Sci., Bowen volume, pp. 203—280, 1952.

Kennedy G. C. A portion of the system silica-water. Econ. Geol., N 45, p. 629, 1950.

Kennedy G. C. Pressure-volume-temperature relations in CO_2 at elevated temperatures and pressures. Amer. Journ. Sci., v. 252, № 4, 1954.

Kennedy G. C. Pyrophyllite — sillimanite — mullite equilibrium relations to 20 000 *bars* and 800° C. Bull. Geol. Soc. Amer., v. 66, pp. 1584, 1955.

Kennedy G. C. Phase relations in the system $Al_2O_3 - H_2O$ at high pressures and temperatures. Am. Journ. Sci., v. 257, pp. 563—573, 1959.

Kennedy G. C. Phase relations of some rocks and minerals at high temperatures and high pressures. Trans. Amer. Geophys. Union, 41, pp. 283—286, 1960.

Kennedy G. C., Wasserburg G. J., Heard H. C. and Newton R. C. The upper three — phase region in the system $SiO_2 - H_2O$. Amer. Journ. Sci., v. 260, pp. 501—521, 1962.

Kitahara S., Takenouchi S. and Kennedy G. C. Phase relations in the system $MgO - SiO_2 - H_2O$ at high temperatures and pressures. Amer. Journ. Sci., v. 264, № 3, pp. 223—234, 1966.

Koizumi M., Roy R. Zeolite studies. 1, Synthesis and stability of the calcium zeolites. Journ. Geol., v. 68, pp. 41—53, 1960.

Kranck E. H., Oja R. V. Experimental studies of anatexis. Report of XXI sess. Int. Geol. Congr., issue II, Copenhagen, 1960.

Kuellmer F. I., Poc T. T. and Stevenson D. A. Reaction kinetics deformed quartz. Trans. Amer. Geophys. Union, v. 44, № 4, 1963.

Kullerud G. Norsk. Geol. Tidssk., B. 32, 1953.

Kullerud G. Sulfide systems as geological thermometers. Res. in Geochem. pp. 301—335, New York, 1959.

Kullerud G. Sulfide — silicate reactions and their bearing on ore formation under magmatic, postmagmatic and metamorphic conditions. Sympos. Problems of postmagmatic ore Deposition, v. 2, pp. 327—332, Praha, 1965.

Kushiro J. The system diopside — forsterite — enstatite at 20 kilobars. Carn. Inst. of Washington Year Book 63, pp. 101—108, 1964_1.

Kushiro J. Wollastonite — pseudowollastonite inversion Stability field of akermanite. Carn. Inst. of Washington Year Book, pp. 81—85, 1964_2.

Kushiro J. Clinopyroxene solid solutions at high pressures Carnegie Inst., Vear Book, 64 Washington, 1965_1.

Kushiro J. Coexistence of nepheline and enstatite at high pressures. Carnegie Inst. of Washington Year Book 64, 1965_2.

Kushiro J. The Liquidus Relations in the Systems Forsterite $CaAl_2SiO_6$—Silica and Forsterite — Nypheline — Silica at high pressures. Carnegie Inst. of Washington Vear Book 64, 1965_3.

Kushiro J., Yoder H. S. The reaction between forsterite and anorthite at high pressures. Carnegie Inst. of Washington Year Book 64, 1965_4.

Kushiro J., Yoder H. S. Experimental studies on the basalt — eclogite transformation. Carn. Inst. of Washington Year Book 63, pp. 108—114, 1964_1.

Kushiro J., Yoder H. S. Breakdown of monticellite and akermanite at high pressures. Carn. Inst. Washington Year Book № 63, pp. 81—83, 1964_2.

Kushiro J., Syono Y., Akimoto S. Effect of pressure on garnetpyroxene equilibrium in the system $MgSiO_3$— $CaSiO_3$— Al_2O_3. Farth and Rlanet. Sci. Let., v. 2, N 5. pp. 460—464, 1967.

Lacy E. D. Melts of granite composition, their structure properties and behavior. Report of XXI Sess. Int. Geol. Congr. Issue II, Copenhagen, 1960.

Lindsley D. H. Equilibrium relations of coexisting pairs of Fe—Ti oxides. Carnegie Inst., Washington Year Book 62, 1963.

Lindsley D. H. Orto — clino Inversion in ferrosilite. Annual Report of the Director Geophysical Laboratory. Carnegie Inst. Year Book 64, Washington, 1965_1.

Lindsley D. H. Intermediate Iron — Magnesium Pyroxenes. Annual Report of the Director Geophysical Laboratory. Carnegie, Inst. of Washington Year Book 64, 1965_2.

Lindsley D. H., Davis B. T. C., MacGregor I. D. Ferrosilite ($FeSiO_3$) Synthesis at high pressures and temperatures. Sci. v. 144, 3614, p. 73—74, 1964_1.

Lindsley D. H., MacGregor I. D., Davis B. T. C. Synthesis and Stability of Ferrosilite. Carnegie Inst. of Washington Year Book 63, 1964_2.

Luth W., Jahns R. H., Tuttle O. F. The granite system of pressures of 4 to 10 kilobars. Journ. Geophys. Res., v. 69, No. 4, 1964.

Luth W., Tuttle A. F. The alkali feldspar solvus in the system Na_2O — K_2O — Al_2O_3 — SiO_2 — H_2O. Amer. Min., 51, N 9—10, pp. 1359—1373, 1966.

MacGregor I. D. The Reaction 4 Enstatite = Forsterite + Pyrope. Carnegie Inst. of Washington Year Book 63, 1964.

MacGregor I. D. Stability Fields of Spinel and Garnet Peridotites in the Synthetic System MgO — CaO — Al_2O_3 — SiO_2. Annual Report of the Director Geophysical Laboratory. Carnegie Inst. Year Book 64, Washington, 1965_1.

MacGregor I. D. Aluminous Diopsides in the Three — Phase Asemblage Diopside solid Solution + Forsterite + Spinel. Annual Report of the Director Geophysical Laboratory, Carnegie Inst., Year Book, N 64, Washington, 1965_2.

MacGregor I. D., Ringwood A. E. The Natural System Enstatite — Pyrope. Carnegie Inst. of Washington Year Book 63, 1964.

Matt W. Molecular diffusion rates in supercritical water vapor estimated from viscosity data. Amer. Journ. Sci., v. 258, 6, pp. 385—404, 1960.

Matsushima Sh., 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. Jour. Sci., v. 265, p. 28—44, 1967.

Merrin S. Experimental investigation of epidote paragenesis : Ph. D. Thesis, College of Mineral Industries. The Pennsylvania State University, 1962.

Metz P. W., Winkler H. G. F. Geochim. et Cosmochim. Acta, v. 27, pp. 431—451, 1963.

Metz P., Winkler H. G. F. Experimentalle Untersuchung der Diopsidbildung und Tremolit, Calcit and Quartz. Naturwissenschaften, H. 19, S. 460, 1964.

Michel-Levy M. Synthesis of tourmaline and Jeremjevite. C. R. Acad. Sci., v. 228, pp. 1814—1816, 1949.

Michel-Levy M. Reproduction artificielle de la sillimanite. Comt. rend. Acad. Sci. Paris. 230, pp. 2213, 1950.

Miller R. L., Kahn I. S. Statistical analysis in the geological sciensc. John Wiley and Sons, inc., New York — London, 1962.

Morey G. W. Solubility of solids in «gases» or «vapors». Geol. Soc. Amer. Bull., v. 52, p. 1924, 1941.

Morey G. W. Solubility of solids in water vapor. Proc. Amer. Soc. Testing Mat., v. 42, p. 986, 1942.

Morey G. W. Hydrothermal synthesis. Journ. Amer. Ceram. Soc., 36, pp. 279—285, 1953.

Morey G. W. The system water — nepheline — albite: a theoretical discussion. Amer. Journ. Sci., v. 255, pp. 461—480, 1957.

Morey G. W. Data of geochemistry. Chapter L. Phase equilibrium relations of the common rock-forming oxides except water. Geol. Survey prof. Paper, 440—L, 1964.

Morey G. W., Hesselgesser J. M. The solubility of some minerals in superheated steam at high pressures. Econ. Geol., v. 46, № 8, pp. 821—835, 1951.

Morey G. W., Hesselgesser J. M. The system H_2O — Na_2O — SiO_2 at 400° C. Amer. Journ. Sci., Bowen volume, pt. 2, pp. 343—371, 1953.

Muan A. Phase equilibria at high temperatures in oxide systems involving changes in oxidation states. Amer. Journ. Sci., v. 256, pp. 171—207, 1958.

Nachtrich N. H. and Coston C. Self-diffusion in tin at high pressure. «Physics of solids at high pressure», edit. C. Tomizuka, R. Emrick. Academic press, New York — London, 1965.

Nelson B. W., Roy R. Synthesis of chlorites and their structural and chemical constitution. Amer. Mineralogist, v. 43, № 7, 8, 1958.

Newton R. C. The thermal stability of zoisite: Journ. Geology, v. 73, N 3, pp. 431—441, 1965.

Newton R. C. The status and Future of high static pressure in Geophysical Research. In Book «Advances in High Pressure Research». Acad. Press., v. 1, London — New York, 1966_1.

Newton R. C. Some calc-silicate equilibrium relations. Amer. Journ. Sci., v. 264, N 3, pp. 204—223, 1966_2.

Newton R. Kyanite — sillimanite equilibrium at 750° C. Science. v. 151, N 3715, pp. 1222—1225, 1966_3.

Newton R. C., Jayaraman A., Kennedy G. C. Journ. Geophys. Res. v. 67, p. 2559, 1962.

Newton R. C., Kennedy G. C. Some equilibrium reaction in the join $CaAl_2Si_2O_8$ — H_2O. Journ. Geophys. Res., v. 68, N 10, 1963.

Nitsch K. H., Winkler H. G. F. Bildungsbedingungen von Epidot und Orthozoisit. Beitr. Min. u. Petr., B. 11, № 5, SS. 470—486, 1965.

O'Hara M. J. Melting of garnet peridotite at 30 kilobars. Carnegie Inst. Washington Year Book № 62, pp. 71—76, 1963_1.

O'Hara M. J. Melting of bimieralic eclogite at 30 kilobars. Carnegie Inst. Washington Year Book № 62, pp. 76—77, 1963_2.

O'Hara M. J. The join diopside — pyrope at 30 kilobars. Carnegie Inst. Washington Year Book № 62, pp. 116—118, 1963_3.

O'Hara M. J., Schairer J. F. The join diopside — pyrope at atmosphere pressure. Carnegie Inst., Washington Year Book № 62, pp. 107—116, 1963_1.

O'Hara M. J., Yoder H. S., Jr. Origin of igneous rocks. Partial melting of the mantle. Carnegie Inst., Washington Year Book № 62, 1963_2.

Orville P. M. Studies of feldspars. Carnegie Inst., Washington Year Book № 57, 1958.

Orville P. M. Feldspars. Carnegie Inst., Washington Year Book N 58, 1959.

Orville P. M. Alakali-fe Idspar-alkali-chloride hydrothermal ion exchange. Carnegie Inst., Washington Year Book, № 59, p. 104—108, 1960.

Orville P. M. Alkali ion exchange between vapor and feldspar phases. Amer. Journ. Sci., v. 261, pp. 201—237, 1963.

Orville P. M., Greenwood H. G. Determination of Reaction from Experimental Pressure-temperature curves. Amer. G. Sci., v. 263, N 8, pp. 678—684, 1965.

Peters T., Luth W. C., Tuttle O. F. The melting of analcite solid solutions in the system $NaAlSiO_4$ — $NaAlSi_3O_8$— H_2O. Amer. Mineralogist, v. 51, N 5—6, 1966.

Pistorius C. W. F. T., Kennedy G. C. Stability relations of grossularite and hydrogrossularite at high temperatures and pressures. Amer. Journ. Sci., v. 258, p. 247, 1960.

Pistorius C. W. F. T., Kennedy G. C. and Sourirajan S. Some relations between phases anortite, zoisite and lawsonite of high temperatures and pressures. Amer. Journ. Sci., v. 260, № 11, 1962.

Pitcher W. S. Editor. «Controls of metamorphism», Edinburgh—London, 1965.

Ramberg H. The origin of metamorphic and metasomatic rocks. New York, 1952

Ringwood A. E. The constitution of the mantle: II. Further data on the olivine-spinel transition. Geochim. et Cosmochim. Acta, v. 15, p. 1889, 1958.

Ringwood A. E., Seabrook M. Some highpressure transformations in pyroxenes. Nature, v. 196, № 4857, pp. 883—884, 1962.

Ringwood A. E., Seabrook M. High-pressure phase transformations in germanate pyroxenes and related compounds. Journ. Geophys. Res., 68, № 15, pp. 4601—4609, 1963.

Ringwood A. E., Green D. H. Experimental investigations bearing on the nature of the Mochorovicic discontinuity. Nature, v. 201, p. 556, 1964.

Ringwood A. E., Green D. H. An experimental investigation of the gabbro-eclogite transformations and implications. Austral. Nation. Univ., Publications, № 444, 1966_1.

Ringwood A. E., Green D. H. An experimental investigation of the gabbro-eclogite transformation and some geophysical implications. Tectonophysics, v. 3, № 5, pp. 385—428, 1966_2.

Ringwood A. E. and Major A. A high pressure transformation in pyroxenes. Petrology of the upper mantle. Department of Geophysics and Geochemistry. Australian National University. Publication N 444, 1966_3.

Ringwood A. E. and Major A. «Synthesis of Mg_2SiO_4—Fe_2SiO_4 spinel solid solutions. «Petrology of the upper mantle. Department of Geophysics and Geochemistry. Australian National University. Publication. N 444, 1966_4.

Robbins K. R., Yoder H. S., Jr. and Schairer J. F. Tourmaline. Carnegie Inst. Washington Year Book, № 58, 1959.

Robertson E. C., Birch F. and Mac Donald G. J. F. Experimental determination of jadeite stability relations to 2500 bars. Amer. Journ. Sci., v. 255, 1957.

Roy D. M. Hydrothermal synthesis of andalusite. Amer. Mineralogist, v. 39, pp. 140—143, 1954.

Roy R., Osborn E. F. Studies in the system Al_2O_3—SiO_2—H_2O. Problems of clay and laterite genesis. Sympos. et Ann. Mett. Am. Inst. Min. a. Metal. Engineers, New York, pp. 76—80, 1952_1.

Roy D. M., Roy R. and Osborn E. F. Phase equilibria in the system MgO—Al_2O_3—H_2O. School of Min., Industries Rept., Penn. State College, p. 88, 1952_2.

Roy R., Osborn E. F. The system Al_2O_3—SiO_2—H_2O. Amer. Mineral., v. 39 № 11—12, pp. 853—886, 1954.

Roy D. M. Roy R. Synthesis and stability of minerals in the system MgO—Al_2O_3—SiO_2—H_2O. Amer. Mineral., v. 40, № 3—4, pp. 147—178, 1955.

Roy D. M., Roy R. The grossularite—$3CaOAl_2O_3 \cdot 6H_2O$ join. Pt. 6, system CaO—Al_2O_3—SiO_2—H_2O. (abs): Geol. Soc. America. Bull., v. 68, pp. 1788—1789, 1957.

Roy R., Tuttle O. F. Investigations under hydrothermal conditions. Physics and chemistry of the earth., v. 1, Pergamon Press. London and New York, 1956.

Scarfe C. M., Luth W. C., Tuttle O. F. An experimental study bearing on the absence of Leucite in plutonic rocks. Amer. Mineral., v. 51, N 5—6, 1966.

Schreyer W., Yoder H. S. Instability of anhydrous Mg—cordierite at high pressure. Carnegie Inst. Washington Year Book, № 59, pp. 90—91, 1960.

Seki Y., Kennedy G. C. An experimental study of the leucite—pseudoleicite problem. Amer. Min., v. 49, N 9—10, p. 1267, 1964.

Sharp W. E. and Kennedy G. C. The system CaO—CO_2—HO_2 in the two-phase region calcite+aqueous solution. Journ. Geology, v. 73, N 2, p. 391, 1965.

Simmons G., Bell P. Calcite—aragonite equilibrium. Sci., v. 139, pp. 1197—1198, 1963.

Sippel R. F., Foster M. R. Grain boundary and diffusion metasomatism. Journ. Geol., v. 71, № 2, p. 251, 1963.

Skinner B. J., Clark S. P., Jr. and Appleman D. E. Molar volumes and thermal expansions of andalusite, kyanite, sillimanite. Amer. Journ. Sci., v. 259, № 9, 1961.

Skinner B. J., Fahey J. J. Observations and the inversion of stishovite to silica glass. Journ. Geophys. Res., v. 68, № 19, p. 5595, 1963.

Smyth F. G. Review of physico—chemical data on the state of supercritical fluids. Econ. Geol., v. 48, N 1, pp. 14—38, 1953.

Smyth F. H., Adams L. H. The system calcium oxide—carbon—dioxide. Journ. Amer. Chem. Soc., v. 45, 1923.

Smyth F. J., Johns R. E. Solubility of solids in gases. Econ. Geol., v. 53, № 5, 1958.

Sourirajan S., Kennedy G. C. The system H_2O—NaCl at elevated temperatures and pressures. Amer. Journ. Sci., v. 260, N 2. pp. 115, 1962.

Stewart D. B. The system $CaAl_2Si_2O_8$—H_2O. Carnegie Inst., Washington Year Book № 56, 1957.

Takenouchi S., Kennedy G. C. The binary system H_2O—CO_2 at high temperature and pressures. Amer. Journ. Sci., v. 262, N 9, 1964.

Takenouchi S., Kennedy G. C. The solubility of carbon dioxide in NaCl solutions at high temperatures and pressures. Amer. Journ. Sci., v. 263, pp. 445—454, 1965.

Taylor D., Basset H. The system $Al_2(SO_4)_3$—H_2SO_4—H_2O. Journ. Chem. Soc., p. 4431, 1952.

Thompson J. The thermodynamic basis for the mineral facies concept. Amer. Journ. Sci., v. 253, N 2, pp. 65—103, 1955.

Tilley S. E., Yoder H. S., Jr. and Schairer J. F. Melting reaktions of bas-ats Carnegie Inst., Washington Year Book N 62, pp. 77—84, 1963.

Turnock A. C. Spinels. Carnegie Inst., Washington Year Book N 58, pp. 134—137, 1959.

Turnock A. K., Eugster H. P. Relationships of the system magnetite—hercynite. Carnegie Inst., Washington Year Book N 57, 1958_1.

Turnock A. K., Eugster H. P. Fe—rich chlorites. Carnegie Inst., Washington Year Book 57, 1958_2.

Turnock A. C., Lindsley D. H. Fe—Al and Fe—Ti spinels and related oxides. Carnegie Inst. Washington Year Book N 59, pp. 152—157, 1960.

Tuttle O. F., Bowen W. High-temperature albite and contiguous feldspars. Journ. Geol., v. 58, pp. 572—583, 1950.

Tuttle O. F., England J. L. A preliminary report on the system SiO_2—H_2O. Geol. Soc. Amer. Bull. 66, 1955.

Tuttle O. F., Harker R. J. Synthesis of spurrite on the reaction wollastonite+calcite-spurrite+carbon dioxide. Amer. Journ. Sci., v. 255, № 3, 1957.

Velde B. The muscovite-kaolinite reaction. Carnegie. Inst., Washington Year Book N 62, pp. 147—149, 1963.

Velde B. Upper stability of muscovite. Low-grade metamorphism of micas in pelitic rocks. Carn. Just. Washington Year Book N 63, pp. 141—147, 1964.

Velde B. Upper stability of muscovite. Amer. Mineral., v. 51, N 5—6, p. 924, 1966.

Waldbaum D. R. Thermodynamic properties of mullite, andalusite, kyanite and sillimanite. Amer. Mineral., v. 50, N 1—2, pp. 186—195, 1965.

Walter L. S. Experimental studies on Bowen's decarbonation series: I. P.—T univariant equilibria of the «Monticellite» and «Akermanite» reactions. Amer. Journ. Sci., v. 261, p. 5, 1963_1.

Walter L. S. Experimental studies on Bowen' & decarbonation series: II. Univariant equilibria of the reaction: forsterite+calcite-monticellite+ periclase+CO_2. Amer. Journ. Sci., v. 261, N 8, 1963_2.

Walter L. S. Data on the fugasity of CO_2 in mixtures of CO_2 and H_2O. Amer. Journ. Sci., v. 261, N 2, 1963_3.

Walter L. S., Wylie P. J. and Tuttle O. F. The system MgO—CO_2—H_2O at high pressures and temperatures. Journ. Petrol., v. 3, N 1, 1962.

Weeks W. F. A thermochemical study of equilibrium relations during metamorphism of silicons carbonate rocks. The Journ. Geology, c. 64, N 3, 1956.

Weill D. F. Hydrothermal synthesis of andalusite from kyanite. Amer. Mineral., v. 48, N 7—8, pp. 944—947, 1963.

Weill D. F., Fyfe W. S. A preliminary note on the relative stability of anda!, and sill. Amer. Mineral., v. 46, N 9, pp. 1191—1195, 1961.

Wentorf R. H. Stishovite synthesis. Journ. Geophys. Res., v. 67, p. 3648, 1962.

Winkler H. G. F. Experimentelle Gesteinmetamorphose, I. Geochim. et Cosmochim. Acta, 13, pp. 42—69, 1957.

Winkler H. G. F., von Platen H. Experimentelle Gesteinmetamorphose, II. Geochim. et Cosmochim. Acta, 15, 91—112, 1958.

Winkler H. G. F., von Platen H. Experimentelle Gesteinmetamorphose, IV. Bildung anatektischer Schmelzen aus metamorphisierten Grauwacken. Gecchim. et Cosmochim. Acta, 24, pp. 48—69, 1961.

Winkler H. G. F., Nitsch K. H. Zoisitbildung bei der experimentellen Metamorphose. Naturwissenschaften, 49, 24, 1962.

Wones D. R. Ferric—ferrous biotites. Carnegie Inst., Washington Year Book № 57, 1958_1.

Wones D. R. The join flogopite — annite. Carnegie Inst., Washington Year Book № 57, 1958_2.

Wones D. R. Ferri — annite. Carnegie Inst., Washington, Year Book № 58, 1959.

Wones D. R., Eugster H. P. Biotites along the join flogopite ($KMg_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$ — annite ($KFe_3AlSi_3O_{10}(OH_2)$. Carnegie Inst., Washington Year Book № 58, 1959.

Wyart J., Sabatier G. Mobilite des ions silicium et aluminium dans les cristaux de feldspath. Bull. Soc. Franc. Mineral. et crystallogr., v. 81, № 7—9, pp. 223—226, 1958.

Wyart J., Sabatier G. Bull. Soc. Franc. mineral. et crystallogr., v. 79, pp. 444—448, 1956.

Wyart J., Rupli C. and Sabatier G. Reaction du granite fondu sous pression d'eau avec la calcite et une argile. Application au métamoprhisme de contact. Bull. Soc. Franc. Miner. et cristallogr., v. 83, pp. 128—133, 1960.

Wyllie P. J. The effect of «impure» pore fluids on metamorphic dissociation reactions. Mineral. Magaz., v. 33, № 256, pp. 9—25, 1962.

Wyllie P. J., Tuttle O. F. Effect of carbon dioxide on the melting of granite and feldspars. Amer. Journ. Sci., v. 257, pp. 648—655, 1959.

Wyllie P. J., Tuttle O. F. Experimental verification for the magmatic origin of carbonatites. Report of XXI sess. Int. Geol. Congr., Copenhagen, 1960_1.

Wyllie P. J., Tuttle O. F. Melting in the Earth's crust. Report of XXI sess. of Int. Geol. Congr., Copenhagen, 1960_2.

Wyllie P. J., Tuttle O. F. The system CaO—CO_2—H_2O and the crigin of carbonatites. Journ. Petrol., 1, 1960_3.

Wyllie P. J., Tuttle O. F. Experimental investigation of silicate system containing two volatile components. Part 1. Geometrical considerations. Amer. Jour. Sci., v. 258, pp. 498—517, 1960.

Wyllie P. J., Tuttle O. F. The effect of NH_3 and HF in additon to H_2O on the melting temperatures of albite and granite. Amer. Journ. Sci., v. 259, № 2, 1961.

Wyllie P. J., Tuttle O. F. Experimental investigation of silicate system containing two volatile components. Part III. The effects of SO_3, P_2O_5, HCl and SiO_2 in addition to H_2O on the melting of albite and granite. Amer. Journ. Sci., v. 262, 1964.

Yoder H. S. Jr. High-low quartz inversion to 10.000 bars. Amer. Geophys. Res., v. 31, pp. 827—835, 1950_1.

Yoder H. S. Jr. Stability relations of grossularite. Journ. Geol., v. 58, № 3, 1950_2.

Yoder H. S. Jr. The MgO—Al_2O_3—SiO_2—H_2O system and the related metamorphic facies. Amer. Journ. Sci., Bowen volume, p. 11, 1952_1.

Yoder H. S. Jr. Change of melting point of diopside with pressure. Journ. Geol., v. 60. pp. 364—374, 1952_2.

Yoder H. S. Jr. Analcite stability curve. Carnegie Inst., Washington Year Book N 53, 1954.

Yoder H. S. Jr. Almandite garnet stability. Amer. Mineral., v. 40, pp. 3—11, 1955
Yoder H. S. Jr. Experimental studies on micas. a synthesis. 6th Nat. Conf. on clays and clay minerals. Proc., London, Pergamon Press, pp. 42—60, 1957_1.
Yoder H. S. Jr. Problems of isograd in the Fe—rich metamorphosed sediments. Carnegie Inst., Washington Year Book N 56, 1957_3.
Yoder H. S. Jr. Influence of water upon silicate melting. Carnegie Inst., Washington Year Book N 57, 1958.
Yoder H. S. Jr. Diopside — Anorthite — water at fife and ten kilobars and its bearing on explosive volcanism. Annual Report of the Director Geophysical Laboratory, Cornegie Institution Year Book, N 64. Washington, 1965.
Yoder H. S. Jr., Weir C. E. Change of free energy with pressure of the reaction nepheline+albite=2 jadeite. Amer. Journ. Sci., v. 249, pp. 683—694, 1951.
Yoder H. S., Jr., Eugster H. P. Phlogopite synthesis and stability range. Geochim. et Cosmochim. Acta, v. 6, 1954.
Yoder H. S., Jr., Eugster H. P. Synthesis and stability natural muscovite. Geochim. et Cosmochim. Acta, 8, 1955.
Yoder H. S. Jr., Stewart D. B. and Smyth J. R. Feldspars. Triple feldspars. Carnegie Inst., Washington Year Book N 56, 1957_1.
Yoder H. S. Jr., Tilley S. E. Basalt magmas. Carnegie. Inst. Washington Year Book N 56, 1957_2.
Yoder H. S. Jr., Tilley S. E. Eclogites. Carnegie Inst. Washington Year Book N 58, 1959_1.
Yoder H. S. Jr., Schraier W. The system muliite — H_2O. Carnegie Inst. Washington Year Book N 58, 1959_2.
Yoder H. S. Jr., Chinner G. A. Grossular — almandite — pyrope — water system. Carnegie Inst., Washington Year Book N 58, 1959_3.
Yoder H. S. Jr., Chinner G. A. Grossularite — pyrope — water system at 10.000 bars. Carnegie Inst., Washington Year Book N 59, pp. 78—81, 1960_1.
Yoder H. S. Jr., Tilley C. E. Origin of Basalt Magmas. An experimental study of Natural and Synthetic Rock Systems. Journ. Petrology, v. 3, № 3, 1962_1.
Yoder H. S. Jr., Chinner G. A. Almandite — pyrope — water system at 10.000 bars. Carnegie Inst. Washington Year Book № 59, p. 81—84, 1960_2.
Yoder H. S. Jr., Weir C. E. High — pressure form of analcite and free change with pressure of analcite reaction. Amer. Journ. Sci., N 258—A, Bradley volume, 1960_3.
Yoder H. S. Jr., Tilley S. E. Origin of basalt magmas: an experimental study of natural and synthetic rock systems. Journ. Petrol., v. 3, N 3, 1962
Yoder H. S. Jr., Tilley S. E. and Schairer Y. F. Pyroxenes and asseciated minerals in the crust and mantle. Pyroxene Quadrilateral. Carnegie Inst., Washington Year Book N 62, pp. 84—95, 1963_1.
Yoder H. S., Jr., Fawcett J. J. Probable stability of analcite + hypersthene. Carnegie Inst., Washington Year Book N 62, p. 145—147, 1963_2.
Zen E-an. The zeolite facies: an interpretation. Amer. Journ. Sci., v. 259, N 6, p. 401, 1961.

Часть II. УСЛОВИЯ МЕТАМОРФИЗМА В ПРИРОДЕ И ПРИНЦИП ФАЦИЙ

Глава IV

ГЛАВНЫЕ ФАКТОРЫ МЕТАМОРФИЗМА

§ 12. Общие сведения об условиях метаморфизма

Метаморфизм — это процесс преобразования горных пород, идущий без существенного их расплавления в результате изменения физико-химических условий. Такие преобразования происходят в очень широком интервале температур, начиная от изменения осадочных пород непосредственно вблизи земной поверхности и кончая температурами, при которых порода частично уже плавится. Однако метаморфизм обычно ограничивают такими процессами, которые происходят с отчетливым новообразованием минералов и притом в силикатных породах, а также с заметным изменением структуры. Такое ограничение исключает из группы метаморфических осадочные породы, претерпевшие так называемый диагенез с некоторым преобразованием лишь глинистых минералов, а также легко метаморфизуемые соли и перекристаллизованные карбонатные породы. Разумеется, в ряде случаев граница оказывается расплывчатой. Однако в целом указанные ограничения достаточно четко определяют большую группу метаморфических пород, образующихся при некотором значительном повышении температуры. Все сведения о метаморфизме по существу относятся к земной коре. Что касается условий мантии, то сведения о них очень отрывочны.

Температура образования типичных метаморфических пород охватывает область от 300—400 и до 1000°, редко до 1200 °. Как уже отмечалось, верхней границей метаморфизма является начало плавления наиболее распространенных пород. Правда, некоторые породы не плавятся до 1500—1600°. Такие температуры в природных процессах достигаются только в особых случаях.

Повышение температуры пород в земной коре может быть обусловлено двумя причинами:

1) поднятием снизу расплавленных масс магмы или связанных с ней растворов;

2) погружением пород на значительную глубину в результате геологических процессов.

Метаморфизм, связанный с первой причиной называют контактовым, а со второй — региональным. Однако накопленный фактический материал показал, что подобные разграничения не являются такими обоснованными и четкими, как это казалось на первый взгляд. Выяснилось, что при обычном геометрическом градиенте только погружение на 10—20 *км* еще не приводит к метаморфизму. В то же время образование типичных региональных метаморфических пород нередко происходит на значительно меньшей глубине и, несомненно, связано с воздействием магматических масс. Указанное обстоятельство привело

некоторых исследователей к полному отрицанию самого понятия «региональный метаморфизм» с заменой термина (Семененко, 1963$_{1,2}$; Заридзе, Татришвили, 1967). Такой подход нам кажется неправильным. Дело в том, что региональный метаморфизм выделен не просто исходя из предполагаемых его причин, а прежде всего по чисто геологическим признакам, что и отражено в самом термине. К региональным метаморфическим отнесены породы, распространенные на значительных площадях без непосредственной связи с контактами тех или иных интрузий. Эти породы обычно имеют ряд структурных и минералогических признаков, показывающих, что метаморфизм происходил в условиях повышенных давлений (более 5 *кбар*).

Учитывая сказанное, мы сохраняем деление на контактовый и региональный метаморфизм, но в несколько измененном смысле (см. подробнее гл. V).

Контактовый метаморфизм происходит иногда очень близко к земной поверхности и нижний предел давления определяется несколькими атмосферами. Успехи экспериментальных исследований в настоящее время позволяют на основании минералогических ассоциаций уточнить верхний предел давлений, возникающих в земной коре, — 17—25 *кбар*. Этот предел значительно выше литостатического давления, определяемого весом вышележащих пород. Допуская выход на земную поверхность пород, ранее погруженных на глубину до 20 *км*, мы вынуждены предполагать, что литостатическое давление при их метаморфизме ограничивалось величинами в 5—6 *кбар*, а для границы Мохоровичича даже при повышенной мощности земной коры в 50 *км* — 14 *кбар*. Отсюда несомненно возникновение значительных перегрузок, связанных с тектоническими движениями или иными причинами.

Эти новые данные позволяют разделить фации регионального метаморфизма на две группы. Фации средних давлений, которые могут возникать в земной коре без заметных перегрузок, — до 10 *кбар*, и фации высоких давлений, которые возникают лишь в условиях значительных перегрузок.

Весь фактический материал, накопленный по петрологии метаморфических пород, позволяет утверждать, что процесс метаморфизма всегда происходит в присутствии водных растворов, имеющих по своей плотности жидкообразный характер. Из лабораторных экспериментов также хорошо известно, что при температуре ниже 1000° в сухом состоянии большинство реакций и характерное для метаморфизма явления перекристаллизации силикатов либо совершенно не происходят, либо идут чрезвычайно медленно, приводя лишь к образованию субмикроскопических агрегатов. Метаморфизующие растворы могут поступать извне в результате магматических явлений и могут выделяться непосредственно при реакциях минералообразования. При прогрессивном метаморфизме выделение H_2O и CO_2 происходит непрерывно и лишь в случае регрессивного метаморфизма (или низкотемпературного метаморфизма, наложенного на изверженные породы), когда растворы отсутствуют, реакции метаморфизма прекращаются и мы имеем реликты неметаморфизованной породы или не успевших прореагировать минералов. Наряду с водой во флюидной фазе присутствуют и другие летучие компоненты, прежде всего CO_2. Парциальное давление CO_2 может колебаться в широких пределах; оно очень высоко при метаморфизме всех карбонатных толщ, а также многих пород, лишенных карбонатов, но спускается в ряде других случаев до очень низких величин.

При типичном метаморфизме, кроме некоторых процессов на малых глубинах, свободный кислород практически отсутствует, его образование и участие в соответствующих реакциях определяется диссоциацией H_2O и CO_2 и зависит в первую очередь от относительного содержания свободного водорода или CO во флюидном растворе. Другие летучие

компоненты могут присутствовать лишь в подчиненном количестве, играя, иногда, существенную роль при метасоматическом минералообразовании (Cl, F, SO_4, S и др.).

Издавна считалось доказанным, что метаморфизм в ряде случаев происходит без существенного изменения состава породы, в отношении всех компонентов, кроме H_2O и CO_2. Однако имеются и процессы, идущие со значительным привносом и выносом компонентов вплоть до полного вышелачивания с образованием полостей или вплоть до образования породы, состав которой совершенно не зависит от состава породы, от которой она образовалась. Такие процессы принято называть метасоматическими.

Фактический материал показывает, что разграничение этих двух случаев далеко не всегда является простым делом. Нередко породы, которые раньше считались метаморфизованными изохимически, при внимательном рассмотрении оказываются породами метасоматическими. Однако мы не можем согласиться с крайней точкой зрения, высказываемой сейчас некоторыми авторами, об отсутствии процессов метаморфизма без метасоматоза и сохраняем здесь в основном классическую схему.

Заканчивая очерк об общих условиях метаморфизма, остановимся на вопросе о роли метаморфизма в истории земли. Здесь, прежде всего, выделяются наиболее глубинные нижнеархейские породы возрастом более 2 млрд. лет. Все они претерпели высокотемпературный региональный метаморфизм, однако, как правило, без следов очень высоких давлений, превышающих давление нагрузки. Породы верхнего архея — протерозоя также являются регионально метаморфизованными, но среди них наблюдается гораздо большая пестрота фаций, вплоть до появления почти неметаморфизованных пород. С другой стороны, здесь широко развиты породы, метаморфизованные в условиях сверхвысоких давлений.

Начиная с верхнего докембрия и палеозоя, регионально метаморфизованные породы приурочены, главным образом, к отдельным поясам, связанным со складчатостью и глубинными разломами. Здесь также характерна быстрая смена фаций и развитие поясов с метаморфическими породами сверхвысоких давлений. Наблюдается тесная связь этих зон метаморфизма с проявлениями интрузивной деятельности и, в частности, с поясами гипербазитов. Более характерными для этого времени являются контактовый метаморфизм и метасоматоз, непосредственно связанный с ореолом интрузии или зонами циркуляции постмагматических растворов.

Вводные общие положения этого параграфа обосновываются всем дальнейшим фактическим материалом и обсуждаются более детально.

§ 13. Условия использования экспериментальных данных при рассмотрении реакций минералообразования

Большой накопленный экспериментальный материал и общие физико-химические теории являются сейчас солидной базой для решения вопроса об условиях метаморфических реакций. Это дало уже весьма ощутимый результат и углубило наши познания по метаморфизму. Однако наряду с этим имеются многочисленные возражения. Большей частью они не являются конкретными, а представляют собой лишь общие фразы о том, что явления в природе идут в иной, более сложной обстановке и поэтому данные, полученные при эксперименте, не могут быть использованы. Более определенны высказывания об отсутствии физико-химического равновесия в метаморфических породах, о решающей роли кинетических факторов (Johnston, Niggli, 1913; Лодочников, 1935 и др.).

Подобные предостережения, кроме объективных, имеют в своей основе и две субъективные причины. Первая — это отсутствие у многих петрографов и минералогов достаточно глубоких познаний в области физической химии. Это приводит к неправильному пониманию и применению общих законов и конкретных экспериментальных данных. Неправильные результаты разочаровывают и заставляют отказаться от самого метода. По мере изживания подобного недостатка постепенно исчезнут и его последствия. Другая причина более существенна. Она заключается в том, что ряд петрологов, а чаще всего те, которые занимаются преимущественно экспериментальными физико-химическими исследованиями, склонны к переоценке данного метода и созданию слишком широких обобщений без достаточных фактических основ. Противоречия между обобщениями и фактами также приводят к разочарованию, а иногда к отказу от обобщений вообще. Именно так обстояло дело, например, с эволюционной теорией и реакционным рядом Боуэна, правильными в своей основе, но применявшимися слишком широко. Осторожность при таких обобщениях и самое широкое участие в них самих минералогов, владеющих фактическим природным материалом, предохранит науку от подобных увлечений.

Отбрасывая неправильные концепции о непознаваемости законов минералообразования на основе экспериментально изученных физико-химических закономерностей, мы вместе с тем должны рассмотреть конкретные объективные ограничения, которые должны учитываться при их использовании. Они сводятся в основном к следующим моментам:

1) ошибки экспериментов;

2) не учитываются добавочные компоненты, участвующие в природных равновесиях;

3) неполное физико-химическое равновесие в породе или минеральном агрегате за счет сохранения реликтов, ранее существовавших минералов и парагенезисов;

4) возможность образования минералов за пределами области их устойчивости.

Последние два пункта, а также условия сохранения высокотемпературных ассоциаций относятся к общей проблеме термодинамического равновесия и роли кинетики в метаморфических реакциях, которую мы рассмотрим отдельно в следующих параграфах. Здесь мы остановимся на первых двух вопросах.

История экспериментальных исследований показывает, что при построении диаграмм равновесия ряда систем допускались серьезные ошибки, длительное время вводившие нас в заблуждение. Чаще всего они возникали там, где эксперименты проводились вблизи границ технических возможностей. Например, длительное время сохранялось представление об инконгруэнтном плавлении муллита, т. к. исследования систем при температурах выше 1600° — дело технически трудное. Очень долго существовало неправильное мнение о непрерывности ряда твердых растворов пироксенов — $MgSiO_3$ — $CaMgSiO_3$, так как отсутствовали точные методы диагностики фаз. В области равновесия силикатов с водой в первых проведенных исследованиях была пропущена область кристаллизации ромбического амфибола. Подобные примеры можно продолжить (см. гл. I, II).

Некоторые из этих ошибок рождали новые неправильные выводы. Например, после того как не удалось получить антофиллит в соответствующих системах, было высказано предположение, что либо он является метастабильным вообще, либо устойчив только в условиях недостатка воды (см. § 18). Оба эти предположения не могли удовлетворить минералогов. Гипотеза о недостатке воды отпадала сама собой, потому что, например, реакция тальк + энстатит ⇄ антофиллит проходит

без выделения или поглощения H_2O. Поэтому были сделаны попытки рассмотреть единственное остающееся объяснение: возможность образования антофиллита при давлениях более высоких, чем при эксперименте (Соболев, 1960). Хотя исходные данные были недостаточно убедительными, что было подчеркнуто автором, эта гипотеза была принята с соответствующими оговорками и затем совершенно правильно подверглась критике (Greenwod, 1963) после выявления ошибки эксперимента.

Все это заставляет быть весьма осторожным при оценке данных эксперимента, особенно когда сами опыты не дают убедительных результатов, а также когда их результаты расходятся с общими теоретическими положениями или не укладываются в систему минералогических наблюдений. Так, например, неоднократно высказывались замечания о сомнительности положения критической точки распада твердых растворов в системе $KAlSi_3O_8$—$NaAlSi_3O_8$ (Соболев, 1956). При недостаточно высоком давлении паров H_2O кривые плавкости и сольвуса пересекались в стороне от минимума плавкости и получилась диаграмма маловероятного типа. Орвилл (Orville, 1963), добившись лучшей кинетики реакции прибавлением хлоридов, исправил положение кривых сольвуса в предполагаемом направлении. Правда, его диаграммы еще не являются общепринятыми, но можно утверждать, что как раз они и представляют собой правильный вариант. Это подтверждено сейчас новыми исследованиями Луза и Таттла (см. § 4, рис. 19).

Другая подобная ошибка предполагается в системе $NaAlSi_3O_8$—$KAlSi_3O_8$—SiO_2. Точка тройного минимума здесь резко сдвинута по сравнению с точками минимума бинарного полевошпатового разреза (см. § 3). В то же время SiO_2 практически не растворяется в полевых шпатах и вряд ли может вызвать такое изменение, а результаты экспериментов из-за особенностей кристаллизации системы не вполне убедительны. Поэтому к данной точке приходится относиться с осторожностью, как и к тем выводам, которые отсюда делаются.

Из реакций, имеющих большое значение при рассмотрении метаморфизма, пока неудовлетворительные результаты дает изучение области устойчивости андалузита. Этот минерал либо совершенно не удается получить, либо при применении недостаточно разработанных методик область равновесия плохо согласуется с минералогическими наблюдениями. Не вполне убедительно также соотношение муллита и силлиманита. Все это мы должны относить за счет несовершенства методов исследования. Можно быть уверенным, что уже в ближайшие годы будут получены результаты, лучше согласующиеся с минералогическими наблюдениями.

Из четырех возможных типов экспериментальных результатов: 1) кристаллизация фазы или ассоциации; 2) разложение фазы или ассоциации; 3) отсутствие признаков разложения; 4) отсутствие кристаллизации фазы или ассоциации при соответствующем составе системы, — только второй дает однозначное толкование относительно соотношения поля устойчивости данной фазы (ассоциации) и *PT*-параметров при эксперименте. Разложение фазы или ассоциации возможно только вне поля ее устойчивости, тогда как все остальные результаты могут быть получены при *PT*-условиях и в поле ее устойчивости, и вне его. Поэтому доказательством наличия (или приближения) равновесия в экспериментах служит течение реакции в обе стороны, а при экспериментах с затравками — исчезновение затравок одной фазы и одновременный рост другой (см. подробнее § 16).

Переходя ко второму вопросу, мы должны иметь в виду следующее. Учет возможных осложнений и изменений в условиях равновесия при увеличении числа компонентов системы является трудной задачей

и далеко не всегда может быть решен однозначно и убедительно. В то же время это ни в коем случае не оправдывает отказа от рассмотрения и тщательного анализа данного вопроса и подмену его рассуждениями о том, что усложнение системы в природе может привести к любым отклонениям от экспериментально изученных закономерностей.

При детальном изучении природных объектов все чаще обнаруживаются случаи парагенезисов, не укладывающихся в рамки равновесных состояний для систем используемого упрощенного типа либо по числу фаз, либо по присутствию одновременно нескольких парагенезисов, предполагавшихся взаимоисключаемыми. Так, при построении первоначальных фациальных схем Эсколя и др. (см. гл. 5) FeO и MgO объединяли в один компонент. Сейчас уже установлено, что такое допущение неоправданно для большинства природных систем. Другой пример такого рода привел А. А. Маракушев (1965) в отношении «взаимоисключаемости» ассоциаций мусковита с кварцем и калишпата с силлиманитом, при этом, однако, преувеличив его значение.

Следовательно, взаимоисключаемость фаз и ассоциаций минералов, имеющих непересекающиеся области устойчивости по экспериментальным данным или из теоретических рассмотрений, не является абсолютной, поскольку эти эксперименты и рассмотрения всегда ограничиваются системами с относительно небольшим числом компонентов. Для более сложных по составу природных систем можно ожидать частичного перекрытия соответствующих полей устойчивости (например, для природных андалузита, силлиманита, дистена или для ассоциаций мусковит+кварц и силлиманит+ортоклаз).

Дальнейшая задача состоит в определении величин такого перекрытия и, по мере накопления разнообразного фактического материала, перехода к анализу все более сложных систем с участием все большего числа компонентов. Выбор числа таких компонентов, учитываемых при парагенетических построениях, должен исходить из безусловного признания равновесности фиксируемых состояний природных систем (см. § 14). Однако невозможно бесконечно усложнять рассматриваемые парагенетические схемы увеличением числа виртуальных компонентов, поэтому придется ограничиваться схемами, отвечающими природным системам «с достаточной точностью», примерно так, как это предполагалось Д. С. Коржинским (1957_1, 1965).

Для оценки соответствующей точности, вероятно, главным подходом является статистический. «Достаточно точной» можно считать ту схему, для которой вероятность несоответствия природного объекта ожидаемым соотношениям не выше некоторой величины. Оценкой этой вероятности будет частота встречаемости случаев соответствия, или наоборот, несоответствия. Например, если в 95 случаях из 100 мусковит+кварц и калишпат+силлиманит не встречаются совместно и резко сменяют друг друга в зональных комплексах, то можно считать эти ассоциации взаимоисключающими «с достаточной точностью». Вероятно, в будущем можно развить более строгий метод подобных оценок, учитывающий вероятности совместной встречаемости определенных концентраций элементов и пределы изоморфизма этих элементов в минералах.

Чаще всего приходится рассуждать о влиянии дополнительных компонентов на изменение *PT*-линии равновесия полиморфных превращений. Мы уже отмечали, что существенное влияние здесь могут оказать лишь те компоненты, которые растворяются в данных минералах. Однако трудность заключается в том, что в некоторых случаях сравнительно небольшие растворенные количества могут заметно влиять на изменение параметров равновесия, т. к. определяющими здесь являются не только абсолютные содержания, но и соотношение растворимостей такого дополнительного компонента для обеих модификаций. Смещение *PT*-линии равновесия тем значительнее, чем больше разность раство-

римостей и чем слабее зависимость предельных растворимостей дополнительного компонента в фазах от *PT*-условий (подробнее см. § 54).

В § 3 уже обсуждался характер влияния примесей на точки плавления при постоянном давлении. Аналогично определяется и сдвиг кривой равновесия на *PT*-диаграмме. Этот сдвиг подчиняется закону действующих масс: увеличение потенциала какого-либо компонента расширяет поле устойчивости той модификации, в которой его растворимость больше.

Мы уже видели примеры такой зависимости для полиморфных превращений в некоторых двухкомпонентных системах. Однако целый ряд возможных случаев в природе еще не исследован экспериментально, хотя результаты некоторых из них можно предвидеть

Этому же самому правилу подчиняются и более сложные реакции, изучение которых только лишь начинается, и оценку которых большей частью приходится делать из минералогических наблюдений.

В последнее время в литературе широко обсуждается вопрос о роли изменения кислотно-щелочных свойств среды на положение кривых равновесия. Д. С. Коржинским показано, что эти изменения можно предвидеть из общего принципа Ле-Шателье: повышение щелочности среды должно расширять поле кристаллизации тех минералов, которые содержат большее количество сильных катионов, т. е. выделение которых должно снизить щелочность растворов. Таким образом, повышение потенциала одного из компонентов, повышающих щелочность раствора, повышает потенциалы других сильных катионов.

Вопросы изменения положения кривой равновесия для реакций, идущих с выделением летучих компонентов, в первую очередь воды, при изменении парциального давления летучих, рассмотрены в § 8 и 18.

§ 14. Проблема термодинамического равновесия при метаморфизме

Использование законов классической термодинамики и экспериментально определенных равновесий при изучении природных объектов возможно, строго говоря, лишь в случае достижения в породах термодинамического равновесия или достаточно близкого к нему состояния. Как известно, положение о приближении пород во время метаморфизма к состоянию термодинамического равновесия утвердилось еще на первых этапах изучения метаморфизма (см. гл. 5) и является краеугольным камнем современного физико-химического учения о метаморфизме.

Необходимо, прежде всего, уточнить в каком смысле мы понимаем «равновесие в метаморфических породах». В данном вопросе существует много неясностей и произвольных толкований в петрологической литературе, порождающих различные противоречия. В этом параграфе, не вдаваясь в подробности, мы постараемся показать, что для наших целей вполне достаточно понятия «приближенного равновесия», равновесия в самом общем смысле, и что постулат о равновесии подтверждается всем ходом изучения метаморфических пород.

Классические определения термодинамического равновесия как равенства интенсивных параметров по фазам во всей системе (Базаров, 1961; Коржинский, 1957_1), т. е. отсутствия в ней градиентов температур, давлений и химических потенциалов компонентов, очевидно, неприменимы к любой природной системе. Правда, при обычном региональном метаморфизме *PT*-градиенты могут быть невелики, но они существенно возрастают, например, во многих зональных метаморфических комплексах и особенно при контактовом метаморфизме.

Присутствие в метаморфических толщах пород весьма различного минерального состава также определенно указывает на существование градиентов химических потенциалов компонентов и на неравновесность

(в классическом смысле) таких толщ в целом. Метасоматические явления отражают тенденцию этой природной системы к равновесию. Они протекают вследствие существования различий величин химических потенциалов компонентов между ее частями (которыми являются, например, две различные породы, порода и раствор) и только при наличии градиентов химических потенциалов в пределах всей метасоматической колонки. В связи с этим Д. С. Коржинский ввел понятие о «мозаичном равновесии» для системы, при общем неравновесии которой в целом и необратимом изменении ее, в каждый момент и в каждом достаточно малом участке сохраняется состояние равновесия (Коржинский, 1957_1). Аналогичное понятие использовал Томпсон (Thompson, 1959) под названием локального равновесия. Под таким же названием оно известно и в термодинамике необратимых процессов (Базаров, 1961; Де Гроот, Мазур, 1964). Однако такое определение не освобождается от целого ряда противоречий и трудностей. Дробление системы даже на очень небольшие части, строго говоря, не дает возможности рассматривать ее как мозаику равновесных областей. Скорость необратимых превращений, которая может быть мерилом степени неравновесности, зависит от величин пространственных градиентов интенсивных параметров, а не от их разностей для границ системы. Поэтому степень неравновесности участка системы в общем случае не зависит от его размеров.

Имеются попытки приложить общие методы термодинамики необратимых процессов к природным системам (Жариков, 1965). Однако в этом направлении делаются только первые шаги. Можно даже оспаривать саму необходимость этих попыток в рамках фациального и парагенетического анализа метаморфических пород. Действительно, нас интересуют в основном лишь определенные области, где возможно использование данных экспериментально изученных равновесий и правила фаз Гиббса, лежащих в основе парагенетического анализа. В этих рамках достаточно более широкого понятия «локального равновесия» как отсутствия метастабильных состояний, т. е. отсутствия минеральных фаз и ассоциаций вне соответствующей области их устойчивости в координатах значений температур, давлений и потенциалов всех компонентов.

Поясним это определение примером. Пусть природная система содержит две взаимоисключающие ассоциации A и B (например, две полиморфные модификации), так что для каждой ассоциации существуют поля устойчивости (например, в координатах P—T), разделенные линией моновариантного равновесия. Если в каждой точке системы (при любых градиентах в ней), где присутствуют ассоциации A или B, PT-условия отвечают соответствующему PT-полю устойчивости, и нет ни одной точки, где ассоциация A или B не соответствовала бы полю своей устойчивости, т. е. была «метастабильной», то такую систему будем считать «локально-равновесной». Очевидно, такое определение необходимо и достаточно для использования экспериментальных данных о равновесных кривых и полях устойчивости минералов и ассоциаций. Можно показать (см. § 15), что такое определение достаточно и для применения правила фраз и методов парагенетического анализа.

Существуют попытки доказать наличие или отсутствие термодинамического равновесия в метаморфических породах, исходя из соответствия правилу фаз и некоторых структурно-текстурных соотношений (Zen, 1960; 1963). Однако доказать строго ни наличие, ни отсутствие равновесия (локального равновесия) таким образом не удается.

Практически любая природная система включает в том или ином количестве едва ли не все химические элементы. Поэтому с помощью правила фаз никогда нельзя сделать безусловного заключения о ее неравновесности, поскольку число минеральных фаз всегда, строго

говоря, на порядок меньше. Морфологические критерии неравновесности также далеко не всегда надежны. Наряду с явными случаями диафтореза, многие другие реакционные соотношения минералов (каймы, келифитовые оболочки и т. п.) могут истолковываться не как признак их неравновесности, а как следствие смещения равновесий, т. е. постепенного разрастания одних минералов за счет других при непрерывном изменении их составов, вызванном изменением внешних условий (см. § 17; Хлестов, Ушакова, 1965). Но указанные выше признаки нужно учитывать при принятии предположения о наличии или отсутствии равновесия. В общем случае структурно-текстурное равновесие предполагает и физико-химическое равновесие, тогда как обратное заключение далеко не всегда справедливо.

Другими словами, мы можем принять как постулат положение об общем равновесии в метаморфических породах (в указанном «локальном» смысле) и на основании этого постулата делать дальнейшие построения до тех пор, пока выводы и следствия из них не придут в противоречие с наблюдаемыми фактами. Успех парагенетического анализа и многолетний опыт изучения метаморфических пород не только не дает оснований отвергнуть этот постулат, но и подтверждает правильность и плодотворность выбранного направления.

Наиболее ярким свидетельством в пользу физико-химического равновесия при прогрессивном метаморфизме является закономерное изменение состава сосуществующих минералов, повторяющееся в самых различных участках земной коры. Многочисленные примеры этого можно найти в литературе последних лет (Маракушев, 1965; Kretz, 1959, 1961, 1963; Atheron, 1965 и др.). Они будут рассмотрены в гл. VII и в обзоре фактического материала по метаморфическим породам. Другими важными доводами, подтверждающими постулат о равновесии, является непротиворечивость выводов и теорий метаморфизма и метасоматоза, основывающихся на положении о равновесии (см. гл. 5) и соответствие экспериментальных и природных минералогических данных. Более того, теории, построенные на этом постулате, позволяют вывести общие закономерности и предсказать многие ранее не наблюдаемые факты, что является лучшей проверкой теории. Наконец, мы уже упоминали о соответствии химического и минерального составов пород и закономерного их изменения с изменением условий, и о структурно-текстурных признаках равновесия — однородности большинства метаморфических пород на больших расстояниях и т. д. Невозможно предположить, чтобы совокупность всех этих признаков была результатом проявления сложных и многообразных кинетических законов (см. § 11 и 16).

Многочисленные попытки доказать неприменимость положения о равновесии и физико-химических законов к метаморфизму в большинстве случаев недостаточно аргументированы или явно ошибочны (например, не учитывались дополнительные компоненты, имелись ошибки экспериментов, смешивались вопросы структурных соотношений и физико-химического равновесия и т. д., см. обзор в гл. V).

§ 15. Правило фаз и парагенетический анализ

В основе построения всех парагенетических фациальных схем лежит одно из фундаментальных положений термодинамики, носящее название «правила фаз».

Для термодинамических систем в состоянии равновесия правило фаз определяет соотношение числа фаз Ф, числа компонентов К и вариантности системы (числа степеней свободы) n:

$$n = K - Ф + 2.$$

В данном случае число степеней свободы (вариантность системы) определяется числом интенсивных характеристик фаз*, величины которых могли бы быть одновременно и независимо изменены, не вызывая нарушения фазового состояния системы, т. е. не вызывая исчезновения присутствующих фаз и появления новых. Другими словами, величина вариантности системы указывает, значения скольких интенсивных характеристик фаз необходимо задать, чтобы этим самым однозначно задать и все остальные интенсивные характеристики фаз данного равновесия системы. Это определение вариантности системы как числа *независимых* интенсивных характеристик фаз является фундаментом большинства парагенетических построений.

Фигурирующее в уравнении правила фаз число компонентов представляет собой минимальное число химических элементов или любых их комплексов, алгебраическим суммированием которых может быть получен состав каждой из фаз рассматриваемого равновесия (в любых условиях, заданных предполагаемой моделью системы). Оставив детали вопроса, связанного с определением числа компонентов (§ 14), отметим только, что при анализе равновесия в самом общем плане (без каких-либо ограничений, обусловленных предполагаемой моделью системы) число компонентов равно числу химических элементов в системе. При анализе природных объектов, как показывает практика, в большинстве случаев число компонентов с достаточной точностью может быть определено как число химических элементов, присутствующих в заметных количествах. Элементы-примеси, не образующие самостоятельных минералов (таких, как циркон, апатит, монацит), могут быть исключены из рассмотрения практически без ущерба.

Число фаз Ф для природных объектов на единицу больше числа минералов (т. к. при метаморфизме всегда присутствует дополнительно жидкая фаза — поровый раствор). Следует выделить две основных сферы применения правила фаз при анализе *PT*-условий образования метаморфических пород:

1) при чисто фациальном подходе, когда конечным итогом исследования является отнесение физико-химической обстановки метаморфизма к некоторой конкретной *PT*-области (фация, субфация, ступень) без какой-либо дополнительной детализации *PT*-условий (подробнее см. § 33);

2) при более общем парагенетическом подходе, когда задача сводится к прямому определению (с той или иной точностью) температур и давлений при метаморфизме исследуемых толщ по данным о составах минералов в определенных парагенезисах.

Последняя задача, несомненно, является более трудной и во многих случаях осуществима пока лишь ее принципиальная постановка. Однако с развитием петрологической науки она приобретает все большее значение. И уже сейчас во многих исследованиях оба подхода весьма тесно переплетаются. Одновременно с фациальной характеристикой метаморфических пород часто делаются попытки использования различных геологических термометров (методы гомогенизации включений в минералах, определение температур по составу полевых шпатов, магнетита, по содержанию скандия в биотите и т. п.).

При фациальном подходе правило фаз помогает выделению взаимоисключающих (критических) минеральных ассоциаций, определяющих отнесение к тому или иному фациальному подразделению, поскольку дает возможность контролировать достоверность

---

* Интенсивными являются все характеристики фаз, не зависящие от их массы: концентрации компонентов, показатели преломления вещества, плотность, твердость, удельная теплоемкость фазы и т. п.

выводов о несовместимости каких-либо двух парагенезисов минералов в одних и тех же условиях.

При отсутствии прямых экспериментальных данных по соответствующим полям устойчивости две минеральные ассоциации *A* и *B* могут предполагаться взаимоисключающими, если выполняются, как минимум, два условия:

а) предполагается существование некоторого моновариантного равновесия, включающего минералы обеих этих ассоциаций;

б) соответствующая моновариантная линия на *PT*-диаграмме разделяет области устойчивости двух минеральных парагенезисов *X* и *Y*, причем один из них (*X*) входит в состав первой из сопоставляемых минеральных ассоциаций (*A*), а другой (*Y*) — в состав второй ассоциации (*B*).

Отсюда очевидно, что в *K-компонентной системе две минеральные ассоциации, поля устойчивости которых не установлены экспериментально, можно предполагать взаимоисключающими только при условии, если общее число минералов обеих ассоциаций по крайней мере на единицу больше числа компонентов K* (не считая H_2O).

В противном случае, определение фациальных подразделений на основании таких критических минеральных парагенезисов лишено строгости и надежности.

Таким образом, при чисто фациальном подходе правило фаз является важным контролирующим средством.

При парагенетическом подходе в его самой общей постановке правило фаз служит отправным моментом всех построений, поскольку основной принцип парагенетического анализа является прямым следствием этого термодинамического закона.

Суть данного принципа — предположение, что в соответствии с правилом фаз *PT*-параметры метаморфизма могут быть однозначно определены измерением ряда интенсивных характеристик минеральных фаз любого из парагенезисов, образовавшихся в этих условиях. Очевидно, число необходимых для этой цели характеристик равно вариантности соответствующего минерального равновесия.

Парагенетический анализ базируется при этом на допущении, что составы минералов (концентрации компонентов в них) не претерпевают существенных изменений в ходе всей их «послеметаморфической» истории. Это допущение, по-видимому, в достаточной мере справедливо для метаморфических пород, не подвергшихся интенсивным наложенным процессам. В ряде случаев первичный состав минералов может быть воссоздан даже несмотря на некоторые очевидные случаи их изменения, главным образом при распадах твердых растворов, которые сравнительно легко учитываются. Очевидно, аналогичные допущения нельзя распространять на другие интенсивные параметры минералов (плотность, оптические данные и т. п.). Эти свойства минеральных фаз могут использоваться лишь как косвенные характеристики их составов.

Поскольку для определения *PT*-условий метаморфизма по интенсивным праметрам n-вариантного минерального равновесия необходимо n *независимых* характеристик концентраций компонентов в минералах, то в принципе для целей парагенетического анализа пригодны все минеральные ассоциации, кроме мономинеральных пород. Для последних число независимых характеристик состава минералов (равное K — 1) меньше их вариантности (K+1). Концентрации компонентов в этом случае определяются только общим составом породы и не зависят от *PT*-условий метаморфизма.

Практически возможность использования при парагенетическом анализе той или иной характеристики состава минерала определяется соотношением между точностью ее измерения и степенью зависимости величины этой характеристики от температур и давлений метамор-

физма. Наиболее подходящими в этом отношении являются те параметры составов, колебания которых при изменении *PT*-условий для данного минерального парагенезиса по величине значительно превышают ошибки определения этих параметров. Не имеют смысла парагенетические построения на основании характеристик составов минералов, для которых изменчивость сопоставима с ошибками измерений, поскольку при этом точность определения *PT*-условий метаморфизма слишком низка.

Лишь относительно небольшое число параметров составов минералов можно признать достаточно «чувствительными» к изменениям термодинамической обстановки (это в основном железистость фемических минералов, основность плагиоклазов, глиноземистость некоторых минеральных фаз и т. п.). Число параметров, пригодных для косвенной характеристики *PT*-условий метаморфизма, дополнительно сокращается, если некоторые из них являются в сильной степени сопряженными (коррелируемыми). Из сопряженных характеристик лишь одна может быть принята как независимая.

Поэтому в общем случае для целей парагенетического анализа наибольшее значение имеет изучение многоминеральных ассоциаций, вариантность которых невелика. Возможно использование также некоторых парагенезисов с малым числом минералов, для которых предполагаются лишь несущественные колебания содержания многих из компонентов. Подобным примером может служить «полевошпатовый термометр» Т. Барта, в основе которого лежит предположение, что первичные соотношения калиевого и натрового компонентов в двух сосуществующих полевых шпатах зависят только от температуры их образования, а все другие компоненты, входящие в ничтожных количествах, не имеют существенного влияния.

Заранее невозможно сделать заключение относительно пригодности или непригодности конкретных характеристик минеральных фаз каких-либо ассоциаций для парагенетических построений. Окончательное решение этого вопроса возможно лишь на основании соответствующего фактического геологического и отчасти экспериментального материала. В этом отношении систематические парагенетические исследования природных объектов имеют первостепенное значение.

§ 16. Значение кинетических факторов

На специальном симпозиуме, посвященном контролирующим факторам метаморфизма (Pitcher, Flinn, 1965), так же как и в современных работах, в противовес тезису о равновесии, нередко высказываются мнения о том, что главными контролирующими факторами при метаморфизме являются кинетические факторы (Rast, 1965; Lacy, 1965). Мы уже касались этого вопроса в предыдущих параграфах и пришли к выводу, что метаморфические породы равновесны (в «локальном» смысле) и что кинетические факторы не могут определять наблюдаемые минеральные ассоциации прогрессивного метаморфизма. Однако значение кинетических факторов помогает оценить границы области применения положения о равновесии, в частности, при решении вопроса о равновесии реликтов. Кроме того, кинетические факторы (и фактор времени) являются, как правило, определяющими для структурно-текстурных особенностей пород.

Таким образом, при выяснении значения кинетических факторов при метаморфизме существенно различать три вопроса:

1) возможность метастабильного образования минералов вне поля их устойчивости;

2) сохранение высокотемпературных фаз (или иных реликтов) вне поля их устойчивости и различия между прогрессивным и регрессивным метаморфизмом;

3) генезис текстурно-структурных особенностей пород. Последний вопрос кратко рассмотрен в § 17, а здесь мы обсудим значение кинетики для решения первых двух проблем.

Длительность метаморфических преобразований, наличие межпорового флюида, отсутствие резких градиентов способствуют установлению равновесия в метаморфических породах (в смысле отсутствия метастабильных состояний). Из обзора кинетических данных (§ 11) следует, что при метаморфизме метастабильные состояния практически исключены для реакций дегидратации и декарбонатизации и для большинства других фазовых реакций в присутствии H_2O. Вероятность появления метастабильных состояний существенна лишь для регрессивных реакций, особенно в отсутствии воды (см. ниже), а также при некоторых быстропротекающих геологических процессах в низкотемпературных (ниже 300° С) условиях (при диагенезе, приповерхностных процессах, некоторых гидротермальных изменениях, застывании лав и т. д.). Все они не относятся к области типичного метаморфизма.

Случаи метастабильного образования фаз можно предсказать на основании известного «правила ступеней Оствальда», которое отражает кинетические законы. Согласно этому правилу, метастабильные фазы могут переходить в стабильные формы не сразу, а через промежуточные ступени метастабильных форм более устойчивых, чем исходная, но менее устойчивых, чем стабильная. Наиболее вероятная из появляющихся фаз не обязательно должна быть наиболее устойчивой. Правило ступеней Оствальда предполагает даже возможность образования фаз, вообще не имеющих собственного поля устойчивости (таких как γ-тридимит, γ-кристобалит, модификации TiO_2 и Al_2O_3).

Кинетическая сущность правила ступеней Оствальда сводится к тому, что образуется та фаза из возможных, скорость образования которой при данных условиях больше, хотя причины этого могут быть различны. Файф (Fyfe et al., 1959) связывает это, главным образом, с кинетикой зародышевания. Метастабильные фазы будут иметь тенденцию образовываться вместо фаз с наиболее низкими скоростями зародышевания, которые имеют наименьший удельный объем, большую поверхностную энергию и (или) наименьшую энтропию (кианит, андалузит, алмаз). О том же свидетельствует «принцип простоты Гольдшмидта» (Goldshmith, 1953), согласно которому, структурно более простые фазы с большой энтропией будут кристаллизоваться легче, чем эквивалентные им сложные и низкоэнтропийные фазы. Подтверждение этого можно найти во многих экспериментальных работах по силикатам, особенно в алюмосиликатных системах, где иногда образуются метастабильные ассоциации (Yoder, 1952; Roy, Osborn, 1954; Akella, Winkler, 1966 и др.). Чаще других метастабильно кристаллизуются ортосиликаты (например, муллит), а также тальк, пирофиллит (см. ниже). Можно предполагать даже, что ряд экспериментально изученных равновесий отвечает метастабильным переходам (см. например § 6).

Говоря о правиле ступеней Оствальда, необходимо подчеркнуть, что оно не носит характера обязательного закона: очень часто даже в положениях, далеких от равновесия, неустойчивая фаза превращается непосредственно в стабильную. Более того, в отношении каждого фазового перехода можно указать *PT*-область, в которой образование промежуточных метастабильных фаз заведомо невозможно. Это касается *PT*-областей, непосредственно примыкающих к линиям соответствующих моновариантных равновесий.

Между такой стабильной линией и *PT*-координатами условий, в которых переход $x \rightarrow z$ осуществляется по правилу ступеней Оствальд-

да с образованием промежуточных неустойчивых фаз $y_1, y_2, \ldots, y_n$, всегда должно лежать n линий метастабильных равновесий $x \rightleftarrows y_1$, $x \rightleftarrows y_2, \ldots, x \rightleftarrows y_n$. Эти линии во многих случаях могут быть метастабильными продолжениями линий равновесий, являющихся стабильными в некоторой другой *PT*-области. Если при этом переходы $x \rightarrow y$ и $y \rightarrow z$ идут значительно быстрее прямого перехода $x \rightarrow z$, то метастабильное продолжение линии равновесия $x \rightleftarrows y$ воспринимается как некоторая кинетическая граница в отношении перехода $x \rightarrow z$. Например, в системе углерода графитизация алмаза при малых давлениях осуществляется при температурах выше метастабильного продолжения линии алмаз — расплав (рис. 69), а спонтанное превращение графита в алмаз (в поле устойчивости последнего), в свою очередь, выше метастабильного продолжения линии графит — расплав (Bundy, 1963). В этом случае, видимо, следует предполагать переход в два этапа алмаз → «расплав» → графит или графит → «расплав» → алмаз. Процессы плавления неустойчивых фаз и кристаллизация из расплава стабильного продукта идут во много раз быстрее, чем прямые твердофазные превращения.

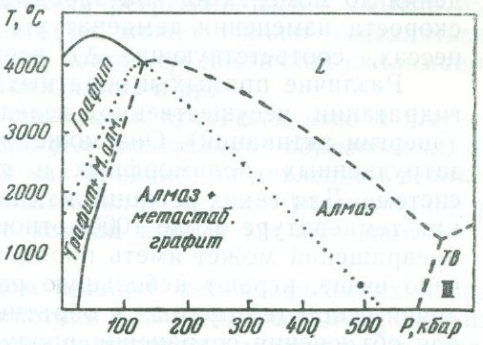


Рис. 69. Диаграмма состояния углерода (Bundy, 1962)

При метаморфизме изменение *PT*-условий во времени непрерывно и неустойчивая минеральная фаза (ассоциация) сначала переходит в *PT*-поле, где стабильнее ее только равновесная фаза (ассоциация), и лишь некоторое время спустя, пройдя *PT*-кривые метастабильных ее разложений, она попадает в *PT*-область, где устойчивее ее, кроме равновесной, также и другие фазы (ассоциации), т. е. где возможны переходы по правилу Оствальда. При медленном изменении *PT*-условий, которое характерно для глубинных процессов, полное превращение в равновесную фазу произойдет до того, как возникнет возможность перехода по правилу Оствальда.

Несомненные случаи соответствия правилу ступеней Оствальда относятся к экспериментальным условиям и лишь к тем природным состояниям, которые очень далеки от равновесия и возникают при быстром изменении PT-параметров системы — раскристаллизация стекол и гелей с образованием метастабильных форм SiO_2, некоторых сульфидов из коллоидов, раскристаллизация аморфного вещества раковин (арагонит), кристаллизация из сильно пересыщенных (переохлажденных) жидкостей и расплавов (стекла, арагонит, санидин и др.). *Все они к настоящему метаморфизму отношения не имеют.* Нигде нет доказательств, что такие случаи возможны при настоящем метаморфизме, т. е. при достаточно медленном течении процесса и при достаточно большой температуре (выше 250—300° С) и в присутствии H_2O. *Этим самым мы еще раз подчеркиваем постулат о равновесии при метаморфизме.*

Однако все вышесказанное касается процессов *образования минералов* в природе и не означает, что невозможно сохранение минералов вне поля их устойчивости. Вопрос о *сохранении минералов*, образовавшихся при метаморфизме, является чрезвычайно важным для воссоздания *T* и *P* в земной коре и обусловлен почти исключительно кинетическими факторами. В этом отношении резко отличается прогрессивный метаморфизм, т. е. метаморфизм с повышением температуры, где реликтов исходных ассоциаций не наблюдается (особенно при средне-

и высокотемпературном метаморфизме), и регрессивный метаморфизм, когда происходит лишь частичное замещение высокотемпературных ассоциаций.

Ниже рассмотрены основные факторы, объясняющие причины сохранения высокотемпературных фаз на поверхности и при регрессивном метаморфизме (понижении температуры).

А. *Скорость прямой реакции* (при повышении T) *всегда больше скорости обратной реакции* вследствие наличия «переступания» температур от положения равновесия на величину ΔT, так что прямая реакция происходит при температуре $T_{равн}+\Delta T$, а обратная — при $T_{равн}-\Delta T$ (Fyfe et al., 1958). Очевидно, величина перегрева или переохлаждения до момента начала зародышевания стабильной фазы зависит от скорости изменения температуры во времени, и в геологических процессах, соответствующие ΔT всегда меньше, чем в экспериментах.

Различие прямых и обратных скоростей реакции гидратации — дегидратации несущественно, вследствие малой величины ΔT и ΔH^+ (энергии активации). Оно может иметь значение только для некоторых затрудненных полиморфных и твердофазных превращений в сухой системе. Для таких реакций, как показал Файф и др. (Fyfe et al., 1958), при температуре около 1000° отношение скоростей прямого и обратного превращений может иметь порядок 10^3. Но «сухие» реакции, как отмечено выше, играют небольшую роль при метаморфизме, поэтому различия скоростей прямых и обратных реакций совершенно недостаточны для объяснения сохранения продуктов высокотемпературного метаморфизма в течение геологического времени.

Б. *Важнейшей причиной является различное поведение воды при метаморфизме прогрессивной и регрессивной стадий.* Отсутствие воды (или вообще «флюида») при температуре ниже 1000° практически прекращает метаморфические реакции благодаря резкому различию их скоростей в «сухих» и водных системах. При прогрессивном метаморфизме происходит постепенная дегидратация фаз и освобождение воды, которая способствует реакциям на месте, а уходя вверх, вызывает метаморфизм (или метасоматоз) вышележащих толщ. Можно ожидать, что в типичном случае после прогрессивного метаморфизма в породе несвязанной воды остается очень немного (в соответствии с объемом пор), и при снижении температуры, т. е. при регрессивной линии метаморфизма, эта вода еще на достаточно высокотемпературной стадии быстро расходуется на гидратацию относительно небольшой части минералов, в результате чего дальнейшие реакции прекращаются. При этом в литологически неоднородной толще степень гидратации пород различного состава может очень сильно отличаться. Те из них, в которых регрессивные реакции начинаются при наиболее высокой температуре, гидратируются сильнее всего и поглощают поровую влагу, находящуюся не только в них самих, но и в окружающей толще. Таким образом, свободная вода может практически исчезнуть до начала реакций гидратации в других породах. Поэтому метаморфические породы фиксируют, как правило, максимальную ступень прогрессивного метаморфизма, а диафторез в заметных масштабах происходит только при поступлении новых порций воды извне (преимущественно вдоль ослабленных зон и разломов; см. § 16 и гл. V).

В. *Общее понижение скорости реакций с понижением температуры* приводит к тому, что ниже 200—300° С практически не идут даже реакции дегидратации без привлечения специальных капитальных факторов. Этим объясняется резкая качественная ступень между низкотемпературными регионально метаморфизованными породами и диагенезированными осадками. Многие минералы фации зеленых сланцев и даже более высокотемпературных пород (диопсид, альбит, хлорит, калишпат и т. д.) устойчивы ниже 300° С, но не образуются или обра-

зуются очень слабо в осадочных породах вследствие низкой скорости реакций.

Возвращаясь к различиям регрессивного и прогрессивного метаморфизма, можно увидеть, что реакции дегидратации происходят всегда без задержки и ожидать остатков более гидратированных фаз нельзя (исключая некоторые низкотемпературные условия). Однако более сложно ведут себя твердофазные реакции, непосредственно не зависящие от наличия H_2O. Особую роль здесь играет давление, увеличение которого повышает скорость таких реакций, как и повышение температуры (см. § 10). Поэтому реакции прогрессивные или нейтральные в смысле изменения температуры могут оказаться регрессивными в смысле понижения давления, так что скорость их может сильно замедляться. Такое толкование иногда можно дать, например, частичной силлиманитизации дистена, неполной «деэклогитизации» и др.

Благодаря указанным резким различиям прогрессивного и регрессивного метаморфизма, мы анализируем ассоциации, образовавшиеся в максимальную (по температуре, и как правило, по давлению) *стадию метаморфизма.* Без этого фациальный анализ метаморфических пород как средство воссоздания T и P в земной коре в значительной мере потерял бы смысл.

Таким образом, при фациальном анализе метаморфических пород предполагается, что особенности кинетики различных метаморфических процессов существенно не сказываются на характере минеральных парагенезисов, образующихся в прогрессивную стадию. Соотношение скоростей этих процессов и времени метаморфизма всегда таково, что возникают лишь фазы и ассоциации фаз, устойчивые при данных PT-условиях в системах соответствующих составов. Более значительно влияние особенностей кинетики на регрессивных стадиях. Еще большее значение приобретает изучение кинетических факторов при исследовании метасоматических образований.

§ 17. Некоторые особенности текстур и структур метаморфических пород как отражение кинетических факторов

Генезис структурно-текстурных особенностей метаморфических пород составляет самостоятельную большую проблему. Мы рассмотрим ее лишь частично и не будем касаться методов «структурной петрологии» в понимании Н. А. Елисеева (микроструктурные диаграммы и др.). Физико-химические аспекты влияния ориентированного давления рассмотрены в § 23.

В отличие от типичных магматических пород, особенности структур метаморфических пород обусловлены отсутствием большого количества жидкости, которое давало бы возможность свободного роста кристаллов, и существенного дифференциального перемещения (течения). Свободный рост кристаллов возможен лишь в крайних случаях метасоматоза — в пустотах выщелачивания, трещинах и т. п. Текстура течения возможна также лишь при крайних случаях, когда «текут» твердые породы или при появлении расплава (мигматиты).

Эти особенности обусловливают принципиальные отличия классификации структур и текстур и даже значительно меньшую значимость структурно-текстурных признаков метаморфических пород по сравнению с магматическими. Не ставя задачи подробного рассмотрения этих вопросов, кратко остановимся лишь на основных законах роста минералов в метаморфических породах.

Особое значение имеет характер идиоморфизма, который в магматических породах отражает историю кристаллов, тогда как здесь это связано с индивидуальными особенностями роста каждого минерала и не отражает историю процесса.

Учет кинетических факторов (в первую очередь, скорости зародышевания, линейных скоростей роста минералов, скорости диффузионного перемещения различных компонентов), как уже указывалось (§ 14), имеет первостепенное значение при трактовке генезиса различных текстурно-структурных особенностей пород, анализ которых позволяет судить о направлении и скорости изменения *PT*-условий в ходе метаморфизма.

В общем случае фазовые превращения, идущие при быстром изменении внешних условий (температуры, давления, а также потенциалов подвижных компонентов при метасоматозе), должны вести к образованию относительно более равномерно- и мелкозернистых структур, т. к. с увеличением степени пересыщения скорость зародышевания новых фаз возрастает быстрее, чем скорость их линейного роста. Напротив, при медленном изменении внешних условий имеет место тенденция к образованию порфиробластических структур (особенно для минералов с наименьшими скоростями зародышевания, к каким относятся плотные фазы с большой удельной поверхностной энергией — гранат, ставролит, дистен и др.).

Эти закономерности достаточно хорошо проявляются в соотношениях структур контактовых и регионально-метаморфических пород. Равномернозернистость и мелкозернистость типичных контактовых роговиков издавна обращала на себя внимание. Эти признаки в ряде случаев даже используются как основания для заключения о контактово-метаморфическом генезисе пород. Однако подобные критерии нельзя переоценивать. Указанные закономерности имеют однозначное толкование лишь для пород совершенно однотипных как по валовому химическому составу, так и по характеру исходного материала пород (его дисперсности, однородности и т. п.). В большинстве же случаев возможен ряд дополнительных осложнений и отклонений, а общая тенденция к образованию тех или иных структур должна быть в некотором роде статистической.

Джонс и Голвей (Jones, Galwey, 1964) изучали некоторые аспекты этой проблемы на примере кристаллов граната из контактового ореола плутона Ардара. Были исследованы распределения относительного числа и величины зерен альмандина в различных образцах и эти величины сопоставлены с химическим составом пород. Общее количество граната, определяется общим химическим составом породы (в частности, содержанием FeO). Однако при прочих равных условиях в каждом образце наблюдался предпочтительный (средний) радиус кристаллов и вид функции распределения их размеров менялся с изменением этого среднего радиуса. Кроме того, число кристаллов на единицу объема коррелируется с отношением окислов, входящих в гранат, к сумме щелочей, препятствующих образованию граната, т. е., по мнению авторов, зародышевание было более быстрым в микроучастках, близких по составу к самому гранату.

Анализ кинетических факторов необходим не только для оценки относительной скорости изменения внешних условий, но в ряде случаев и для определения самого направления таких изменений по характеру различных минеральных превращений. Возникающие при таких превращениях реакционные соотношения минералов нередко весьма сложны и трактовка их во многих случаях не бесспорна. Это связано с тем, что при многофазовых реакциях обязательно происходит пространственное перераспределение компонентов в породе. И хотя перемещение вещества при этом ограничивается микромасштабами (в пределах первых миллиметров), существенным оказывается различие в скоростях движения отдельных компонентов. Установлено (Хлестов, Ушакова, 1965), что и при микроперемещениях соотношения скоростей движения компонентов соответствуют эмпирическому «ряду подвижности»

Д. С. Коржинского. Распределение продуктов метаморфических реакций таково, что наименее подвижные компоненты (SiO_2, TiO_2, Al_2O_3) в ходе превращения испытывают минимальные перемещения, тогда как щелочи и щелочные земли свободно перераспределяются в породе. Это нередко приводит к образованию различных кайм и келифитов весьма сложной формы. Их очень часто толкуют как признак неравновесия в породе, что далеко не очевидно. Анализ соответствующих минеральных парагенезисов с точки зрения правила фаз и исследование закономерностей в соотношениях составов ассоциирующих минералов для многих из таких пород показывает, что они в этом отношении неотличимы от образований, лишенных кайм и келифитов (см. § 14).

Видимо, правильнее рассматривать многие каймы и келифиты как проявления кинетических факторов («формы роста»), в ходе минеральных превращений, близких к равновесным. При определении характера соответствующего минерального превращения учет «ряда подвижности» оказывает значительную помощь. При большей подвижности компонентов при метасоматозе мы имеем переход к «кокардовым» структурам и полосчатости, видимой в образце, а при еще большей подвижности — к зонам, картируемым в обнажениях и на площади.

В ряде случаем мы как будто имеем доказательства, что келифитовые каймы образовались при прогрессивном метаморфизме (кордиерит вокруг граната, силлиманит вокруг дистена, основной плагиоклаз вокруг кислого и т. д.). В то же время эти реакции могут быть объяснены изменением (главным образом понижением) давления, которое с кинетической точки зрения является регрессивным (при понижении давления скорость реакций падает).

При любых толкованиях, если даже предположить, что такие каемки связаны с незаконченностью какого-то этапа метаморфизма, они позволяют расшифровать ход процесса и заслуживают самого тщательного изучения.

Далеко не ясен вопрос о влиянии скорости изменения внешних условий на степень распространенности структур типа кайм и келифитов. Его решение связано в значительной мере с вопросом о значении для метаморфических процессов явлений собирательной перекристаллизации, обусловленной влиянием поверхностной энергии. Если предположить, что собирательная перекристаллизация существенно проявляется на всех стадиях метаморфических превращений, то необходимо прийти к выводу, что каймы и келифиты могут сохраняться лишь в условиях относительно быстрого протекания метаморфических процессов. С другой стороны, этому противоречит широкая распространенность такого рода структур среды высокотемпературных образований докембрийских щитов (Коленко, 1926; Лавренко, 1957; Хлестов, Ушакова, 1965), где малые пространственные градиенты *PT*-условий свидетельствуют об их медленном изменении в ходе метаморфизма. Собирательная перекристаллизация связана с тем, что у каждой из фаз растворимость неодинакова для кристаллов различных размеров и формы. Согласно закону Фрейндлиха — Оствальда

$$C_r = C_\infty \cdot e^{F/r},$$

где C_r — концентрация насыщения для кристалла с радиусом r, C_∞ и F — некоторые постоянные для данной фазы величины, зависящие от T и P. Влияние радиуса кристаллов на их растворимость быстро убывает с его увеличением. Расчет показывает, что для большинства веществ оно существенно только при очень малых r (порядка 0,01 *мм* и менее; Григорьев, 1956; Бакуменко, 1963). Для более крупных кристаллов разности концентраций насыщения (даже при очень значительных различиях в их размерах) настолько невелики, что не обеспечивают доста-

точно интенсивной диффузии вещества от меньшего зерна к большему, а следовательно, обусловливают лишь очень малую скорость постепенного растворения первого и роста за его счет второго. Это особенно характерно для соединений с малой растворимостью, какими являются подавляющее большинство минералов. Для них возникающие градиенты концентраций и диффузионные потоки, по-видимому, настолько незначительны, что не приводят к сколько-нибудь заметному перераспределению вещества породы между зернами одних и тех же минералов даже в течение геологического времени. Крайние проявления процесса собирательной перекристаллизации (полное растворение наиболее мелких кристаллов), видимо, возможны лишь на стадиях, непосредственно следующих за образованием первых зародышей. В дальнейшем, на более поздних стадиях число кристаллических индивидов растущей фазы практически не меняется.

В этом отношении существенно иным может быть процесс при инфильтрации порового раствора. В этом случае происходит непрерывное перемещение растворов, ранее взаимодействовавших с мелкими зернами, к более крупным и наоборот — от крупных зерен к мелким. Такое «перемешивание» значительно ускоряет процесс перекристаллизации, особенно при достаточно интенсивной инфильтрации растворов. Это во многом объясняет известный факт относительной крупнозернистости метасоматических образований.

§ 18. Роль воды при метаморфизме

Проблема роли воды при метаморфизме издавна привлекает к себе внимание исследователей и является предметом наиболее острой дискуссии в последнее десятилетие. Важная роль воды при метаморфических реакциях отмечалась многими исследователями (исторический обзор соответствующих представлений преведен в гл. V).

Суммируя их, можно выделить два главных направления.

1. Концепция Бекке — Грубенмана, развитая Д. С. Коржинским и др. и подтвержденная экспериментально, состоит в следующем: реакции гидратации — дегидратации при метаморфизме определяются в основном температурой; присутствие соответствующих водосодержащих фаз является геологическим термометром. Эта концепция была в значительной мере использована при формулировке и разборке теории метаморфических фаций (П. Эскола и др.). Д. С. Коржинский дополнил ее положениями о жидкообразном характере метаморфических растворов и о прекращении метаморфического процесса при отсутствии воды.

2. Альтернативная концепция высказывалась В. Гольдшмидтом, В. А. Николаевым, Х. Иодером и др. Она кратко может быть сформулирована так: при метаморфизме обычны существенные колебания содержания H_2O в системе (вплоть до полного осушения системы); изменение парагенезисов минералов и смена фаций больше зависят от содержания H_2O, чем от температуры и давления.

Рассмотрим сначала аргументацию В. Гольдшмидта и В. А. Николаева, основанную на применении минералогического правила фаз. В частности, В. Гольдшмидт обратил внимание, что наряду с биотитовыми и гиперстеновыми гранитами и гнейсами существуют породы с парагенезисом биотит + гиперстен + калишпат + кварц. Принимая, что в этой ассоциации тремя компонентами являются $KAlSi_3O_8$ (Mg, Fe)O, SiO_2 Гольдшмидт был вынужден признать четвертым независимым компонентом H_2O*. При большом содержании H_2O образуются, по его

* Минералогическое правило фаз справедливо предполагает, что природные системы имеют вариантность не ниже двух (см. § 15, Гольдшмидт, 1933).

мнению, биотитовые граниты и гнейсы, при отсутствии H_2O — гиперстеновые, и наконец, присутствие обоих фемических минералов свидетельствует о недостатке воды для полной биотизации гиперстена.

Компоненты в этой ассоциации В. Гольдшмидтом выбраны неправильно. Отношение MgO : FeO в биотите и гиперстене, а K : Al в биотите и калишпате неодинаковы, как показали Д. С. Коржинский (1937) и В. С. Соболев (1929), следовательно, они должны быть признаны состоятельными компонентами. Наконец, было показано также значение кислорода для Fe-содержащих минералов. Таким образом, здесь фиксируется 6 (или 7 с учетом кислорода) компонентов при 4 фазах + раст-

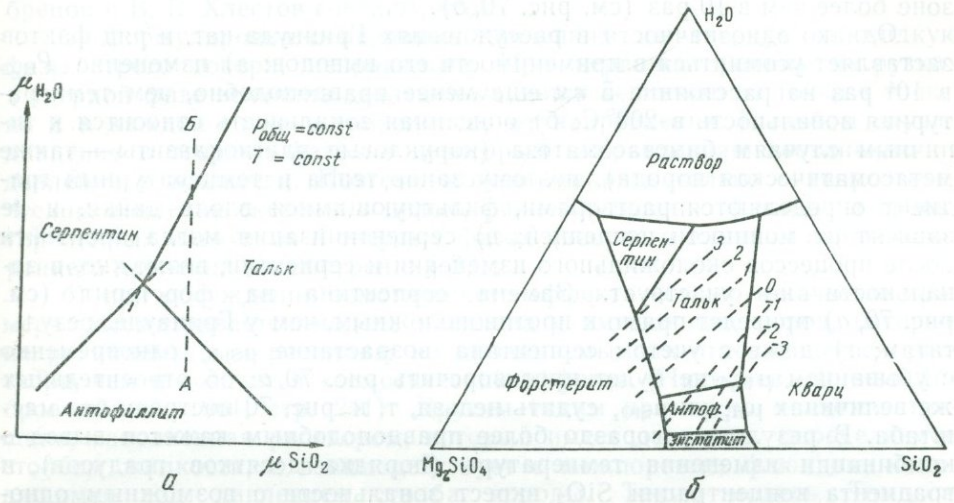


Рис. 70. Условия образования тальк-антофиллитовой зональности по Гринвуду (Greenwood, 1963)

а — поле устойчивости серпентина, талька и антофиллита в координатах μ_{H_2O}—μ_{SiO_2}
б — фазовый треугольник составов для системы Mg_2SiO_4—Si_2O—H_2O при T=500° С и $P_{общ}$=1000 *бар*, рассчитанный по методике Томпсона (Thompson, 1955), пунктир — изолинии для log P_{H_2O}

вор, так что равновесие будет многовариантным, и водный раствор может сосуществовать со всеми четырьмя фазами в некотором *PT*-поле. Значение других аналогичных реакций и ассоциаций, приводимых В. А. Николаевым (1947), Зеном (Zen, 1961) и др. в защиту альтернативной гипотезы, можно также оспаривать на основании учета дополнительных компонентов. Вообще, таким путем сделать однозначные выводы о режиме воды нельзя (см. § 14).

Для обоснования возможности независимого изменения потенциала воды при постоянной температуре используется несколько иная аргументация, основанная на анализе некоторых случаев метасоматической зональности. Рассмотрим ее на конкретном примере (Greenwood, 1963). В серпентинитах вблизи Честера (Пенсильвания) вокруг корунд-альбитовых жил наблюдается следующая зональность: 1) корунд + альбит; 2) антофиллит; 3) тальк; 4) серпентин. Мощность зон (2) и (3) — 2,5—5 *см*. Антофиллит имеет железистость не более 15%. Зональность может быть обусловлена: 1) градиентом активности SiO_2 поперек зональности; 2) градиентом температуры; 3) градиентом активности H_2O при постоянных μ_{SiO_2} и T; 4) комбинацией этих трех причин. Гринвуд полагает, что первые две причины не могли быть определяющими. Его доводы иллюстрируются рис. 70. На рис. 70, *а*, построенном по методу Д. С. Коржинского, видно, что зональность антофиллит — тальк — серпентин не может быть обусловлена изменением только μ_{SiO_2}, при по-

стоянном μ_{H_2O}, но наоборот, легко объясняется изменением μ_{H_2O} при постоянном μ_{SiO_2}. Предположив постоянное равновесие P_{H_2O} поперек зональности, Гринвуд получил, согласно расчетам, различие между антофиллитовой и серпентиновой зонами 200∓50° С, что на расстоянии 5—7,5 *см*, по его мнению, маловероятно. Кроме того, в случае прогрева интрузивными дайками имела бы место определенная зависимость между шириной образующихся зон и мощностью даек, чего на самом деле не наблюдается. Отсюда Гринвуд приходит к выводу, что зональность обусловлена главным образом изменением μ_{H_2O} вследствие изменения состава раствора при изотермических условиях. Гринвуд по расчетам получает изменение P_{H_2O} от серпентиновой к антофиллитовой зоне более чем в 10 раз (см. рис. 70, *б*).

Однако однозначности в рассуждениях Гринвуда нет, и ряд фактов заставляет усомниться в применимости его выводов: а) изменение P_{H_2O} в 10^4 раз на расстояние 5 *см* еще менее правдоподобно, чем температурная зональность в 200° С; б) описанная зональность относится к типичным случаям биметасоматоза (корундовые плагиоклазиты — также метасоматическая порода), поэтому запас тепла и температурный градиент определяются растворами, фильтрующимися вдоль дайки, и не зависят от мощности последней; в) серпентинизация могла произойти после процессов околожильного изменения и серпентин, возможно, в зональности не участвует. Замена серпентина на форстерит (см. рис. 70, *а*) приведет прямо к противоположным, чем у Гринвуда, результатам; г) даже с учетом серпентина возрастание μ_{SiO_2} одновременно с убыванием μ_{H_2O} не будет противоречить рис. 70, *а*; об относительных же величинах μ_{H_2O} и μ_{SiO_2} судить нельзя, т. к. рис. 70 построен без масштаба. В результате гораздо более правдоподобным кажется вывод о комбинации изменения температуры (порядка десятков градусов), и градиента концентрации SiO_2 вкрест зональности с возможным одновременным изменением μ_{H_2O}.

Наконец, некоторые результаты экспериментальных исследований позволили Иодеру и др. (см. гл. V) поддержать гипотезу о том, что «высокотемпературные» минералы при отсутствии воды могут образовываться при низких температурах. Так пироп-альмандиновый гранат, по мнению Иодера, может возникать при температуре около 500° С и ниже, если воды не хватило для образования хлорита. Отсюда вытекало представление о том, что смена различных фаций метаморфизма вызвана не изменением температуры, а изменением содержания воды.

Последующие эксперименты с водой и данные по кинетике реакций отвергли возможность «безводного» метаморфизма (см. § 6, 8, 11). Однако представления о «безводном метаморфизме» проникли в петрографию и нередко до сих пор используются. Вместе с тем вопрос о роли H_2O стал рассматриваться глубже с физико-химической точки зрения и понятие «недостатка воды» приобрело новый, более реальный смысл.

Прежде всего, следует безоговорочно признать, что при метаморфизме H_2O и CO_2 всегда находятся в «избытке», по выражению Эскола, т. е. вода присутствует в виде отдельной фазы (флюида) и без нее метаморфизма не будет. Количество ее (т. е. масса воды) в системе может изменяться за счет механического перемещения раствора без изменения какой-либо из интенсивных характеристик фаз системы. С этим связана большая «подвижность» (в механическом смысле) H_2O и CO_2 при метаморфизме и независимость их содержания в системе от первоначального содержания. Но количество H_2O в системе не влияет на парагенезисы минералов, т. к. потенциал H_2O в твердых фазах системы при наличии воды как избыточной фазы (раствора) во всех случаях является предельным для данных P и T, совершенно аналогично потенциалу SiO_2 в кварцсодержащих породах, который не зависит от процентного содержания кварца (см. § 43).

«Недостаток воды» таким образом можно понимать только как понижение парциального давления H_2O в системе по сравнению с общим давлением флюидной фазы. Это объясняют двумя причинами.

1) P_{H_2O} может быть меньше $P_{общ}$ в результате присутствия дополнительных компонентов во флюиде (CO_2, водорода, инертных газов и т. д.). Теоретическое и экспериментальное рассмотрение таких систем (при общем гидростатическом давлении) было приведено в § 8.

2) Общее давление флюида — $P_{фл}$ (в том числе чистой воды) может быть меньше давления на твердые фазы в результате неравностороннего давления и осмотических явлений, т. е. $P_{тв} > P_{фл}$. Это положение спорно и высказываются различные суждения. Например, Н. Л. Добрецов и В. В. Хлестов считают, что:

а) формулировка о неравных давлениях на твердую и жидкую фазы, строго говоря, неправильна. При неравносторонних нагрузках в твердой фазе величина давления меняется не только от точки к точке, но и в каждой точке в зависимости от направления. В любом случае давление в твердой фазе по некоторым направлениям неотличимо от давления в жидкости. Поэтому можно говорить только о гидростатическом давлении системы в целом, равном давлению флюида, и ориентированных нагрузках в твердых фазах (вопрос о влиянии неравностороннего давления рассмотрен в § 23);

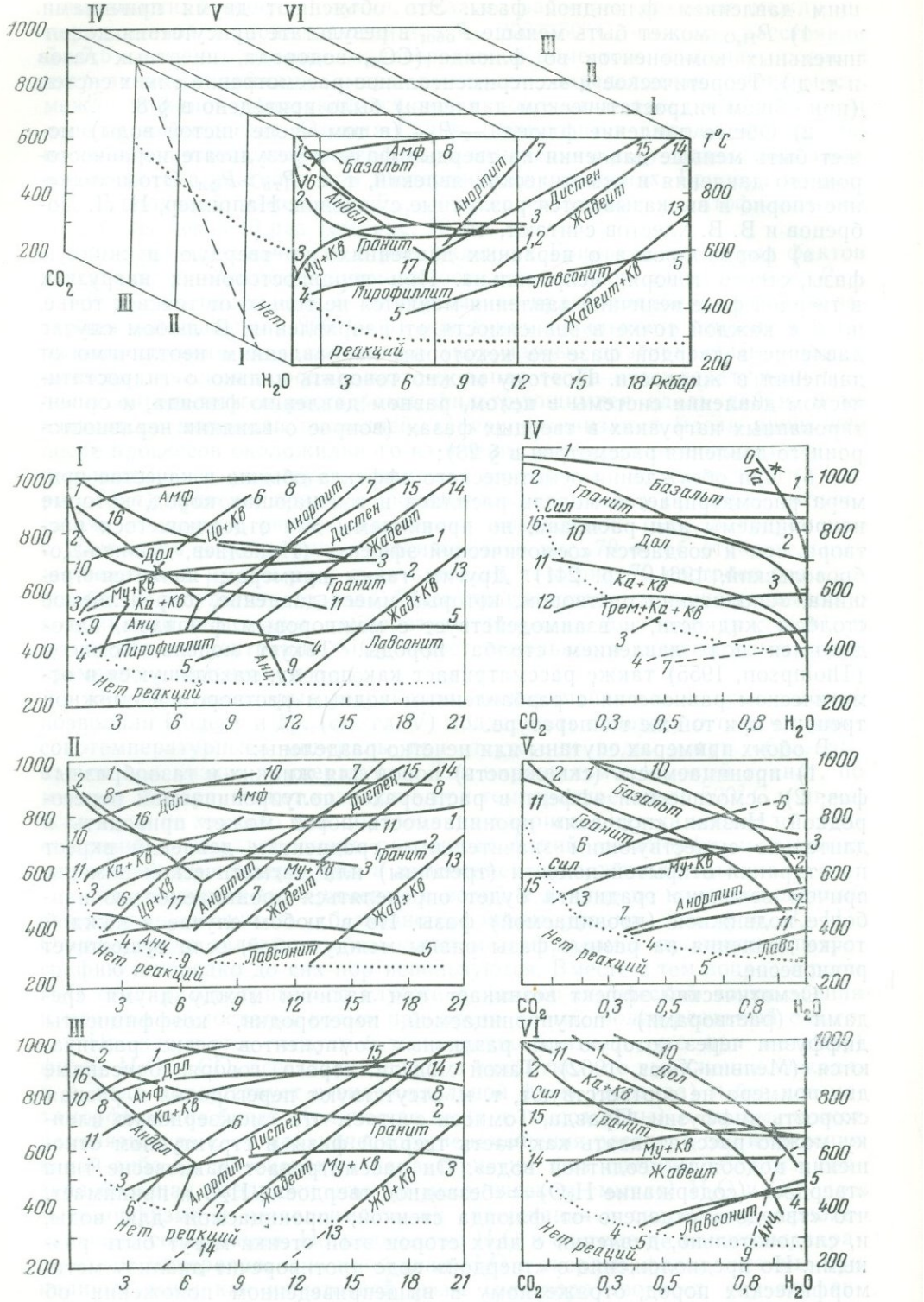
б) при обсуждении осмотического эффекта обычно в качестве примера рассматривается модель расплава и вмещающих пород, которые непроницаемы для расплава, но проницаемы для отделяющегося раствора, чем и создается «осмотический эффект» (Николаев, Доливо-Добровольский, 1961, стр. 241). Другим таким примером является трещина, заполненная раствором, который имеет давление, определяемое столбом жидкости, и взаимодействует с межпоровым флюидом, находящимся под давлением столба породы. Такую модель Томпсон (Thompson, 1955) также рассматривает как породу, находящуюся в осмотическом равновесии с разбавленным водным раствором в смежной трещине при той же температуре.

В обоих примерах спутаны или нечетко разделены:

1) проницаемость (скважность) пород для жидких и газообразных фаз; 2) осмотический эффект в растворах с полупроницаемой перегородкой. Низкая «поровая» проницаемость пород может приводить к длительно существующим значительным градиентам давлений вкрест простирания открытой полости (трещины) или магматической камеры, причем величина градиента будет определяться проницаемостью наиболее подвижной (проницаемой) фазы. Но в любом случае в каждой точке давления на разные фазы равны между собой, если существует равновесие.

Осмотический эффект возникает при наличии между двумя средами (растворами) полупроницаемой перегородки, коэффициенты диффузии через которую для различных компонентов резко различаются (Мелвин-Хьюз, 1962). Такой модели, строго говоря, описанные два примера не соответствуют, т. к. отсутствуют перегородка и разная скорость диффузии. Правда, Томпсон считает, что «межзерновую пленку можно рассматривать как часть твердой фазы в структурном отношении подобную цеолитной воде». Он рассматривает равновесие типа «твердое» (содержание H_2O) $\rightleftarrows$ «безводное твердое» $+ H_2O$ и принимает, что «твердое» отделено от флюида стенкой, проницаемой для воды, и, следовательно, давления с двух сторон этой стенки могут быть разными. Но предположение о «твердой» воде противоречит анализу метаморфических пород, отраженному в вышеприведенном положении об водном флюиде как об отдельной, механически подвижной фазе.

Предположение о наличии «перегородок» является искусственным. Фактически, оно нужно Томпсону только затем, чтобы представить $P_{фл}$


IV
V
VI
III
II
I
1000
800
600
400
200
CO_2
H_2O
3
6
9
12
15
18 Ркбар
T°C
Амф
базальт
Анортит
Дистен
Жадеит
Андал
Гранит
Му+Кв
Пирофиллит
Лавсонит
Жадеит+Кв
Нет
реакций
Дол
Ца+Кв
Ка+Кв
Анц
Жад+Кв
Трем+Ка+Кв
Сил
Ка
Лавс

как независимый фактор равновесия и перейти к уравнениям, аналогичным приведенным в § 8, где P_{H_2O} — независимый параметр.

Признать, что при метаморфизме $P_{тв} > P_{фл}$ мы не можем. Кроме того, метаморфические реакции идут с участием флюида и через флюид, поэтому для нас практически имеет значение только $P_{фл}$. Однако все расчеты и выводы Томпсона справедливы в любом случае, если признать P_{H_2O} независимым фактором, даже если это не связано с осмотическими явлениями.

Таким образом, мы принимаем, что при метаморфизме понижение парциального давления H_2O создается только дополнительными компонентами во флюиде, так что:

$$P = P_{фл} \approx P_{H_2O} + P_{CO_2} + P_x,$$

где P_x — давление H_2, CH_4, азота и других инертных газов и пр. При этом мы предполагаем, что в большинстве случаев парциальное давление пропорционально молярной доле компонента. Особый случай возникает при несмесимости или неидеальной смесимости каких-либо компонентов во флюиде, т. е. при предположении, что инертные газы или водород присутствует в виде отдельной газообразной фазы, находящейся в равновесии с раствором H_2O+CO_2 (этот случай мы рассмотрим в § 21).

Попытаемся оценить средние значения и пределы колебания P_{H_2O} при метаморфизме в целом и в каждой метаморфической фации. Это можно сделать на основании расчетных данных (см. рис. 70). Для полной убедительности необходимы специальные исследования включений растворов. Имеющиеся пока данные весьма малочисленны и относятся почти исключительно к интрузивным и метасоматическим породам.

Как мы уже отмечали, давно утвердилось мнение, что при метаморфизме жидкообразная фаза состоит главным образом из H_2O и CO_2 при явном преобладании H_2O. Это подтверждается и средними содержаниями в земной коре элементов, образующих легколетучие соединения, которые отражают в первом приближении средний состав ювенильного флюида. Пересчет кларковых содержаний шести наиболее распространенных «летучих» элементов на молярные доли во флюиде по земной коре в целом дает следующие результаты (%): H_2O — 91,9; CO_2 — 5,3; HCl — 1,1, HF — 0,8; H_2S — 0,6; N_2 — 0,3; для литосферы без гидросферы и атмосферы (соответственно) — 84,4; 10,1; 1,4; 1,8; 1,9; 0,4. Однако можно ожидать изменения P_{H_2O} во флюиде с изменением T и P, а также в карбонатных и некарбонатных породах.

Рис. 70А. Упрощенная модель метаморфических реакций в координатах состав раствора — T — $P_{общ}$ при предположении, что $P_{общ} = P_{H_2O} + P_{CO_2}$. Вверху — трехмерная модель с разрезами I—VI, помещенными внизу; пунктир — ориентировочное положение плоскости, примерно соответствующей природным условиям, в которой построена схема фаций (см. рис. 76). Положение линий реакций с участием H_2O и CO_2 на разрезах дано в соответствии с упрощенной методикой расчетов (см. § 8)

Реакции начала плавления: *0* — кальцита (на разрезе IV); *1* — «среднего» базальта; *2* — гранита. *Реакции гидратации — дегидратации:* *3* — мусковит+кварц (*му+кв*) ⟶ калишпат+Al_2SiO_5; *4* — разложение пирофиллита; *5* — разложение лавсонита; *6* — цоизит+кварц (*цо+кв*) ⟶ гроссуляр; *7* — гидратация анортита; *8* — разложение роговой обманки (ориентировочно); *9* — дегидратация анальцима (*анц*). *Реакции декарбонатизации:* *10* — доломита (*дол*); *11* — кальцит+кварц (*кц+кв*) ⟶ волластонит; *12* — тремолит+кальцит+кварц (*трем+кц+кв*) ⟶ диопсид (на разрезе IV, экспер. данные). Твердофазные реакции, не зависящие от соотношений P_{H_2O} и P_{CO_2}; *13* — жадеит+кварц (*жад+кв*) ⟶ альбит; *14* — жадеит ⟶ альбит+нефелин; *15* — дистен ⟶ силлиманит (*сил*); *16* — андалузит (*андал*) ⟶ силлиманит; *17* — дистен ⟶ андалузит I—$P_{H_2O} = 0{,}8\ P_{общ}$, $P_{CO_2} = 0{,}2\ P_{общ}$; II—$P_{H_2O} = 0{,}5\ P_{общ}$, $P_{CO_2} = 0{,}5\ P_{общ}$; III—$P_{H_2O} = 0{,}3\ P_{общ}$, $P_{CO_2} = 0{,}7\ P_{общ}$; IV—$P_{общ} = 1{,}5$ *кбар*; V—$P_{общ} = 7{,}5$ *кбар*; VI—$P_{общ} = 12$ *кбар*

На рис. 70 *А* на основании данных, приведенных в § 8, построена «петрогенетическая модель в координатах T—$P_{общ}$—P_{H_2O}». Принято, что $P_{общ}=P_{H_2O}+P_{CO_2}$, но для реакций с участием только H_2O дополнительное давление $P_x=P_{общ}-P_{H_2O}$ может создаваться любым нереагирующим компонентом. Сопоставляя рис. 70 *А* и диаграммы § 8 с природными наблюдениями, можно прийти к следующей оценке давления H_2O при метаморфизме (см. табл. 12; верхний предел регионального метаморфизма, судя по устойчивости доломита и составам существующих пироксенов, в эклогитовой и гранулитовой фациях — около 1000° С).

При определении пределов P_{H_2O} использованы следующие соотношения природных данных и кривых на рис. 70 *А*:

1. В гранулитовой и эклогитовой фациях базальтовые породы начинают плавиться вблизи верхнего температурного предела метаморфизма (1000° С), что дает $P_{H_2O}\geqslant 0{,}2\,P_{общ}$. Гранитная «эвтектика» обычно выплавляется до самого нижнего температурного предела гранулитовой фации (800° С), из чего следует, что P_{H_2O} (максимальное) будет не ниже 0,4 $P_{общ}$. Для гранитоидов, застывших в этой фации (магматических чарнокитов), верхний предел P_{H_2O} снижается до 0,3 $P_{общ}$.

2. Согласно экспериментальным данным и расчетам в условиях эклогитовой фации амфибол в породах базальтового состава неустойчив (каринтиновые эклогиты относятся к более низкотемпературной фации дистеновых гнейсов) и верхний предел $P_{H_2O}\leqslant 0{,}35\,P_{общ}$.

3. Биотит железистостью 50% может кристаллизоваться из гранитного расплава только при $P_{H_2O}\geqslant 0{,}35\,P_{общ}$ (аннит — при $P_{H_2O}\geqslant 0{,}6\,P_{общ}$, флогопит — при $P_{H_2O}\geqslant 0{,}1\,P_{общ}$). Это определяет верхний предел P_{H_2O} безбиотитовых чарнокитов и нижний предел P_{H_2O} анатектических биотитовых гранитов в амфиболитовой фации; отсутствие магнезиальных хлоритов в амфиболитовой фации, возможно, свидетельствует, что P_{H_2O} там не выше 0,5—0,6 $P_{общ}$.

4. Кристаллизация мусковита из гранитного расплава (при $P_{общ}=5$ *кбар)* возможна лишь при $P_{H_2O}\geqslant 0{,}8\,P_{общ}$. Вероятно, это служит верхним пределом P_{H_2O} для амфиболитовой и эпидот-амфиболитовой фаций, поскольку в этих фациях неизвестен первичный магматический мусковит в связи с пегматитами и анатектитами.

Аналогично, принимая для лавсонит-глаукофановых сланцев нижний температурный предел 400° С, получим $P_{H_2O}\geqslant 0{,}8\,P_{общ}$ (для 300° С $P_{H_2O}\geqslant 0{,}5\,P_{общ}$), а для альмандин-лавсонитовых ассоциаций (500° С) — $P_{H_2O}\geqslant 0{,}9\,P_{общ}$. Это тем более справедливо для лавсонитовых сланцев с жадеитом и кварцем. В зеленосланцевой фации P_{H_2O}, вероятно, может колебаться в небольших пределах, в зависимости от состава толщ, хотя вероятно, P_{H_2O} никогда не опускается очень низко.

Из приведенных выше, а также и других аналогичных материалов можно сделать следующие выводы:

1. В некарбонатных породах (разрез I на рис. 70А) большинства фаций регионального метаморфизма, исключая высокотемпературные фации, доля H_2O во флюиде наиболее высока и приближается к средним значениям в литосфере. Вновь выделившаяся при прогрессивном метаморфизме вода независимо от первоначального состава становится преобладающим компонентом во флюиде. Действительно, при переходе от низко- к высокотемпературным ступеням метаморфизма породы теряют около 2—3% воды, тогда как при пористости кристаллических пород порядка 1% (Пэк, 1963), заполняющий поры флюид составляет не более 0,4—0,5% от веса пород.

2. При регрессивном метаморфизме (диафторезе) режим H_2O и CO_2, очевидно, иной; в частности, P_{H_2O} может значительно снизиться за счет расхода H_2O и реакции прекратятся. Это служит одной из

главных причин сохранения высокотемпературных ассоциаций (см. § 11).

3. Соотношение H_2O и CO_2 во флюиде изменяется не только в зависимости от доли карбонатных пород в разрезе (см. § 19), но и с возрастанием температуры метаморфизма. Относительная роль реакций декарбонатизации на средне- и особенно высокотемпературных ступенях значительно выше, чем на низкотемпературных. Это ведет к увеличению отношения $CO_2 : H_2O$ во флюиде высокотемпературных фаций. Такая тенденция должна особенно резко проявиться с момента начала анатексиса. В *PT*-условиях амфиболитовой фации гранитный расплав способен содержать около 10 вес. % H_2O, тогда как CO_2 в нем практически нерастворима. При переплавлении даже небольшой части пород, с малым количеством флюида (пор), большая часть воды перейдет в расплав, и при удалении расплава в более высокие этажи произойдет существенное обезвоживание системы.

4. Признавая возможность колебаний P_{H_2O} и P_{CO_2} при метаморфизме, мы в то же время считаем, что эти колебания при региональном метаморфизме закономерны и не очень велики. Табл. 12 показывает,

Таблица 12

Изменение температуры (°С) разложения мусковита с кварцем в зависимости от $P_{общ}$ и P_{H_2O}

$P_{H_2O}/P_{общ}$	$P_{общ}$			
	2 *кбар*	5 *кбар*	10 *кбар*	15 *кбар*
0,5	520	600	650	665
0,8	575	655	680	690?
1,0	600	675	700	710?

например, что для верхнего температурного предела устойчивости мусковита, разграничивающего фации эпидотовых амфиболитов и дистеновых сланцев с более высокотемпературными фациями — амфиболитовыми и дистеновыми гнейсами — сопоставимы величины колебаний, обусловленные изменениями общего давления и доли в нем P_{H_2O} в установленном для этих фаций интервале. Максимальное перекрытие температурных пределов соседних фаций при умеренных давлениях невелико — не более 50° и только при очень высоких давлениях достигает больших значений. Значительные колебания P_{H_2O} возможны, по-видимому, также в некоторых случаях контактового метаморфизма, но данных здесь еще недостаточно.

Таким образом, основа фаций в координатах *PT* сохраняет свое значение и взаимозамещения метаморфических фаций в широких пределах температур за счет колебаний P_{H_2O}, которое предполагалось Х. Иодером (Yoder, 1952), не происходит.

Сложнее вопрос о роли воды в реакциях минералообразования, идущих в земной мантии при давлениях, превышающих 20—25 *кбар*. Мы еще до сих пор не имеем убедительных доказательств существования здесь минералов, содержащих воду, и ничего не знаем о роли воды при глубинном магмообразовании. Большие пределы колебаний P_{H_2O} привели бы к очень большим колебаниям температур плавления, что маловероятно. В предполагаемых ксенолитах мантии — оливиновых нодулях в базальтах — обнаружены включения только чистого жидкого CO_2 (Roedder, 1965). Возможно, при возрастании *P* и *T* развитие вышеотмеченных тенденций приведет к очень низким содержаниям H_2O, так что при очень высоких давлениях, способствующих, кроме того, закрытию пор, вода присутствует только в связанном виде в минералах.

Повышение содержания H_2O (привнос) приводит к немедленному плавлению и растворению H_2O в расплаве. Поэтому, вероятно, водные растворы в виде отдельной фазы в мантии отсутствуют. Не исключено, что здесь существуют только CH_4, CO, H_2 и углеводороды и не в виде отдельной фазы (см. § 21). Но, с другой стороны, температура кристаллизации ксенолитов гранатовых перидотитов, которые имеют несомненные магматические структуры, понижена по сравнению с сухим расплавом на 400° С, что трудно объяснить без присутствия воды. До сих пор дискуссионным является вопрос о месте образования порфировых вкрапленников биотита в кимберлитах.

§ 19. Роль CO_2 при метаморфизме

В отличие от воды, CO_2 входит в качестве компонента лишь в немногие силикаты (например, спуррит, тиллит и др.). Однако образование и в особенности разложение карбонатов играют чрезвычайно большую роль в процессах метаморфизма. Особое значение эти реакции имеют в системах, содержащих значительные количества CaO. Карбонаты щелочей, особенно K, по-видимому, возникают в растворах, но никогда не принимают участия в минералогических ассоциациях метаморфических пород. Карбонаты трехвалентных породообразующих минералов вообще неустойчивы.

Большая роль CO_2 при метаморфизме карбонатных пород давно считалась доказанной. Реакции с участием CO_2 использовались для определения давления при метаморфизме, исходя из разного наклона линий реакций H_2O и CO_2 (при малых $P_{общ}$). Эта идея лежала в основе петрогенетической решетки Коржинского-Боуэна (см. гл. V). Однако роль реакций декарбонатизации как барометров переоценивалась, т. к., во-первых, кривые декарбонатизации с ростом $P_{общ}$ выполаживаются и становятся параллельными кривым дегидратации, во-вторых, они зависят от P_{CO_2}, а не от $P_{общ}$. Гипотеза же о прямой зависимости P_{CO_2} от глубины (в представлениях Д. С. Коржинского) и тем более от $P_{общ}$, не связанного с глубиной, противоречит целому ряду минералогических наблюдений. Даже Д. С. Коржинский отметил примеры таких противоречий (образование эклогитов и др., см. гл. V), но он отвергал необходимость высоких давлений для образования эклогитов. Затем были найдены волластонитовые породы на Алдане вблизи разломов и было отмечено, что режим CO_2 вблизи разломов существенно меняется. В ходе дискуссии об эклогитах и глаукофановых сланцах были приведены многочисленные доказательства высокого общего давления, но низкого P_{CO_2} при их образовании. Вопрос о роли углекислоты в метаморфических породах требует специальных исследований.

Тем не менее А. А. Маракушев (1965) по-прежнему считает P_{CO_2} функцией глубины, хотя и модернизирует представления Д. С. Коржинского. В основе его выводов лежит представление о несмесимости H_2O и CO_2 до давлений и температур, переходных к гранулитовой фации; он считает, что только в ней флюид становится однородным с увеличением отношения $CO_2 : H_2O$. Эти представления противоречат экспериментальным данным системы $H_2O — CO_2$. Уже в условиях фации зеленых сланцев маловероятно, чтобы флюид был негомогенным, а CO_2 мог отделяться и мигрировать, обогащая в результате остающуюся жидкообразную фазу H_2O. Это возможно только в трещинах в результате резкого падения T и P, или в сильно минерализованных водах (рассолах), где вследствие влияния солей (NaCl) смесимость H_2O и CO_2 уменьшаются (см. § 7). Тем более маловероятно отделение и миграция CO_2 в других фациях при более высоких P и T.

При образовании контактовых и регионально-метаморфических мраморов парциальное давление CO_2 весьма высокое, а P_{H_2O} соответ-

ственно, низкое. Гринвуд (Greenwood, 1963) приводит пример метаморфизованных кремнийсодержащих доломитов р-на Балмат (штат Нью-Йорк), которые включают слои почти чистого антофиллита, сосуществующего с кварцем и тремолитом и замещающегося тальком. Оценка по косвенным данным дает температуру максимального метаморфизма пород 510±50°, что значительно меньше нижнего предела устойчивости антофиллита в присутствии чистой H_2O (680° С при 2 *кбар*). Гринвуд заключает, что в карбонатных породах преобладающий компонент флюида CO_2, а P_{H_2O} составляет небольшую часть общего давления, возможно всего несколько бар. Для архейских мраморов парциальное давление CO_2 может достигать 5 *кбар* и выше.

По Д. С. Коржинскому, при образовании некарбонатных пород незаметно сдвигов реакций, отвечающих большому понижению парциального давления углекислоты, но имеются некоторые данные свидетельствующие о таком понижении. Несомненным является тот факт, что при метаморфизме сверхвысоких давлений (10 *кбар* и более) парциальное давление CO_2 нередко оказывается очень низким (Соболев, 1955). Здесь встречается целый ряд кальциевых силикатов, которые при высоких давлениях CO_2 должны разлагаться; они относятся Д. С. Коржинским к абиссофобным минералам.

Таким образом, *в существенно карбонатных толщах флюид может заметно обогащаться углекислотой за счет частичной декарбонатизации пород. Полного выравнивания соотношений* H_2O *и* CO_2 *на крупных участках земной коры, по-видимому, не происходит.* Известны примеры присутствия в карбонатных и некарбонатных породах, тесно пространственно ассоциирующих в одной и той же метаморфической ступени, взаимоисключающих ассоциаций, отвечающих различным давлениям CO_2. Например, волластонит и кальцит с кварцем (Костюк, 1955), тремолит и хлорит+кальцит+кварц (Turner, 1935) и др. Вероятно, для метаморфизма в целом разрез I на рис. 70 будет характеризовать некарбонатные толщи, разрез II — карбонатные.

В то же время в последние годы появляется все больше данных, подтверждающих тезис Д. С. Коржинского о большой роли углекислоты в некарбонатных толщах. Весьма интересные сведения приведены Роддером (Roedder, 1965) для оливинов перидотитовых нодулей в базальтах. Он нашел здесь включения жидкой углекислоты и показал, что при температуре магмы P_{CO_2} должно достигать 5 *кбар*. Это еще раз доказывает глубинное происхождение CO_2 и позволяет предполагать, что CO_2 играет большую роль при метаморфических процессах и без непосредственной зависимости от реакций декарбонатизации.

Значительные количества CO_2 обнаружены также в метаморфических минералах, например, во включениях в дистене из пегматитов и метаморфических пород, не связанных с карбонатными толщами (Долгов и др., 1967), где $P_{CO_2} \geqslant 0{,}35\,P$.

Для определения пределов P_{CO_2} в различных метаморфических фациях (см. табл. 12) мы использовали сопоставления экспериментальных и расчетных данных с природными наблюдениями. Рассмотрим следующие соотношения, иллюстрируемые рис. 70А.

1) кварц-кальцитовые мраморы в гранулитовой фации ($P_{общ} \geqslant 5$ *кбар*) устойчивы при $P_{CO_2} \geqslant 0{,}6\,P_{общ}$, т. к. при более низких P_{CO_2} устойчив волластонит. При $P > 5$ *кбар* и $T > 800°$ С для доломитовых мраморов $P_{CO_2} \geqslant 0{,}35\,P_{общ}$. В некарбонатных породах гранулитовой фации с волластонитом $P_{CO_2} < 0{,}6\,P_{общ}$;

2) в тесной пространственной ассоциации с эклогитами указываются волластонитсодержащие породы (Eskola, 1920), что давало бы $P_{CO_2} < 0{,}5\,P_{общ}$, однако изофациальность тех и других, как и во всех случаях с эклогитами, не может считаться доказанной;

3) ассоциация анортит+кальцит (вместо цоизита), характерная для амфиболитовой фации, неустойчива при низких P_{CO_2} (при средних значениях $P_{общ}$); вероятно, при этом $P_{CO_2} \geqslant 0{,}6\,P_{общ}$. Близкие значения характеризуют и фацию дистеновых гнейсов, в которой устойчивы мраморы с магнезитом (юго-западный Памир);

4) в лавсонит-глаукофановой фации многие мраморы содержат лавсонит, в них $P_{CO_2} \leqslant 0{,}2\,P_{общ}$. В связи с этой фацией в телах родингитов в серпентинитах известен волластонит, появление которого при 450—500° С возможно лишь при $P_{CO_2} < 0{,}1\,P_{общ}$.

На разрезах IV, V, VI, (см. рис. 70) хорошо видно, что пересечение кривых декарбонатизации, плавления и дегидратации при постоянном $P_{общ}$ определяет некоторые довольно узкие интервалы изменения температур и соотношения $P_{CO_2} : P_{H_2O}$; например, при давлениях свыше 7 *кбар* на контакте с гранитами при высоких P_{CO_2} образуется кальцит с кварцем, а в некарбонатных породах — волластонит.

Суммируя вышеприведенные данные, приходим к следующим выводам:

1. Парциальное давление CO_2 увеличивается с возрастанием температуры и глубинности процессов минералообразования, а также при переходе от разрезов, бедных карбонатными породами, к карбонатным толщам.

2. Низкие парциальные давления CO_2 характерны для метаморфических процессов, происходящих при высоких давлениях на относительно небольших глубинах (лавсонит-глаукофановая фация).

Все вышеприведенные рассуждения относятся к случаю неограниченной смесимости H_2O и CO_2. В двухфазовой области (т. е. ниже 300° С, см. § 7) картина сложнее. Если существуют две фазы с низкой взаимной растворимостью компонентов, то парциальные давления H_2O и CO_2 в этом случае приближаются к величине общего давления, т. е. $P_{H_2O} \approx P_{общ}$, $P_{CO_2} \approx P_{общ}$ (см. § 21). Этот эффект особенно значителен для CO_2, т. к. уже в фации зеленых сланцев во флюиде преобладает H_2O. Поэтому при низкотемпературном метасоматозе вследствие уменьшения разрыва смесимости между H_2O и CO_2 реакции карбонатизации происходят так, как будто система состоит почти из чистого CO_2, хотя содержание его по отношению к H_2O может быть низкое. В результате резко усиливается роль карбонатов в самых низкотемпературных образованиях, что хорошо согласуется с минералогическими наблюдениями.

§ 20. Режим кислорода при метаморфических реакциях

Реакции, в которых участвует кислород, ограничиваются главным образом минералами, содержащими железо. Кроме них имеют значение также соединения с Mn переменной валентности (Mn^{2+}, Mn^{3+}, редко Mn^{4+}), в исключительно редких случаях — Ti (Ti^{4+}, но в гранатах определенно — Ti^{3+}). Изменение валентности всех этих катионов и, следовательно, устойчивость соответствующих парагенезисов минералов, определяются температурой и независимым изменением парциального давления кислорода (вследствие изменения содержания H_2, CO и др. газов). Давление на потенциал кислорода влияет мало. Другой важной группой реакций, определяемых P_{O_2}, являются реакции окисления H_2S (до H_2SO_4). Хотя соответствующие ионы редко входят непосредственно в метаморфические минералы, их равновесие в растворах часто определяет ход реакций минералообразования.

Остановимся прежде всего на возможных пределах P_{O_2} при метаморфизме. Можно считать установленным, что типичные метаморфические реакции проходят без доступа свободного (добавочного) кисло-

рода, а источником кислорода является диссоциация H_2O и CO_2, которая сдвигается в зависимости от добавления в систему H_2, CO, свободного углерода и т. д. Поэтому валовый состав газовой смеси обычно не обогащается кислородом по сравнению с валовым составом, соответствующим чистым H_2O и CO_2, и парциальное давление кислорода в такой смеси («чистые» H_2O и CO_2) является верхним пределом P_{O_2} природных метаморфических процессов (кроме некоторых приповерхностных условий). Для разных температур метаморфизма этот предел P_{O_2} составляет около 10^{-6}—10^{-12} *атм* (см. табл. 13 и § 9). Учитывая, что H_2O и CO_2 находятся в равновесии, верхним пределом надо считать меньшие цифры, не очень отличающиеся от величин P_{O_2} для «чистого» CO_2.

Наиболее низкий потенциал кислорода в системе C—O лимитируется реакцией Будуара, т. е. смесью CO_2 и CO в равновесии с самородным углеродом, с максимально возможным содержанием CO. Однако в природных смесях (H_2O+CO_2) равновесие с углеродом становится (при постоянном $P_{общ}$) дивариантным, и P_{O_2} без минеральных буферов не фиксировано (см. § 9).

Д. С. Коржинский отмечал (1940), что при постоянных *PT*-условиях парциальное давление кислорода линейно связано с отношением парциальных давлений CO_2 и CO $\left(P_{O_2}=K,\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}\right)$. Однако его утверждение, что именно это отношение ограничивается реакцией Будуара — неточно, поскольку данная реакция ограничивает отношение парциального давления CO_2 к квадрату величины парциального давления CO $\left(\text{отношение}\ \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}\right)$, минимальное в равновесии с углеродом (Капустинский, 1933). Упомянутые два отношения связаны однозначно лишь при условии $P_{CO_2}+P_{CO}=\text{const}$. В противном случае (в присутствии дополнительных газов) отношение $\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}$, а значит и парциальное давление кислорода, может варьировать при постоянстве величины $\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}$ (т. е. в равновесии с углеродом). При этом легко заметить, что при $P_{общ}=\text{const}$ и $T=\text{const}$ снижение величины $P_{CO_2}+P_{CO}$ сопровождается уменьшением величины нижнего предела парциального давления кислорода. Для систем со свободным углеродом отношение парциальных давлений углекислоты и кислорода при фиксированных *PT*-условиях не зависят от состава флюида (поскольку из равновесия $C+O_2=CO_2$

Таблица 13

Пределы колебаний $\log P_{O_2}$ при метаморфизме

P, *бар*	*T*, °C	Верхний предел		Нижний предел		
		чистая H_2O	минеральные буферы в присутствии H_2O и CO_2	реакции Будуара $C+CO=CO_2$ (без H_2O)	минеральные буферы в присутствии (H_2O+CO_2)	
2000	800	—7	—9* (мт+гем+эгирин)	—15	—17,6 (мт+вюст)	—15,5 (мт+фаялит+кв)
	600	—10	—14 (гем+мт)	—20	—24 (мт+вюст)	—20,5 (мт+фаялит+кв)
	400	—12	—23* (гем+мет)	—27	—34 (мт+Fe)	—29 (сидер+графит)

* С одним гематитом P_{O_2} может быть любое, в том числе больше 10^{-9}.

следует $\frac{P_{CO_2}}{P_{O_2}} = \text{const}$). Поэтому при метаморфизме толщ, содержащих графит, растворы, богатые углекислотой, создают более окислительную обстановку.

Интервал P_{O_2} для природных метаморфических процессов может быть оценен также исходя из минеральных парагенезисов. Так, для общего давления в 2000 *бар* и $T = 820°$ С мы можем принять для верхнего предела $P_{O_2} = 10^{-8}$, отвечающем предельному равновесию магнетит + + гематит + эгирин. Ассоциация с гематитом (без магнетита), где возможны более высокие P_{O_2} известна преимущественно в низкотемпературных породах, где поле гематита расширяется и он становится устойчивым при более низких P_{O_2} ($<10^{-15}$).

Для нижнего предела может быть взята буферная кривая магнетит — вюстит (железо), для которой при $P_{общ} = 2$ *кбар* $\log P_{O_2}$ падает от (—) 17 при 900° С до (—) 34 при 400° С (табл. 13). Эти цифры меньше, чем для реакции Будуара при 2000 *бар*, и отвечают реакции Будуара в системе С—О лишь для низких давлений (800° при 100 *атм;* см. рис. 59), т. е. при региональном метаморфизме такие фации O_2 возможны только во флюиде, бедном CO_2. Буферная кривая магнетит + фаялит + кварц дает нижний предел $\log P_{O_2}$ от (—) 13 при 900° С до (—) 21 при 600° С, почти совпадающий с цифрами при реакции Будуара для системы С—О. Таким образом, при обычном метаморфизме колебания P_{O_2} составляют около 10 порядков. Абсолютные значения P_{O_2} довольно заметно убывают с падением температуры.

Как отмечают многие авторы (Югстер, 1961; Коржинский, 1940) явной корреляции между фациями метаморфизма (температурой) и степенью окисления не наблюдается. Известно, например, что как гематит, так и магнетит являются устойчивыми даже при самой высокой степени метаморфизма (James, 1955). Частота встречаемости гематита явно уменьшается с возрастанием температуры, но сдвиг соответствующего равновесия в сторону магнетита может быть и при постоянном P_{O_2}.

Принципиально иные условия создаются вблизи земной поверхности при доступе кислорода либо непосредственно из атмосферы, либо растворенного в нисходящих водах, например, в некоторых контактовых и контактово-метасоматических породах ($\log P_{O_2}$ здесь поднимается нередко до (—)2 и даже (—)1 и идут интенсивные окислительные реакции). С другой стороны здесь возможны сильные органические восстановители, полностью разлагающие CO_2 и приводящие, например, к выделению самородного железа или меди при низких температурах. Повышение давления благоприятствует реакции Будуара, уменьшая предельное содержание CO и повышая нижний предел возможного P_{O_2}. Поэтому с глубиной возможные пределы колебания P_{O_2}, по мнению Ф. С. Коржинского (1940), уменьшаются. Эти рассуждения о нижнем пределе P_{O_2} справедливы, строго говоря, лишь для систем с флюидом, приближающимся к чистому CO_2. Во флюидах, богатых H_2O и другими компонентами, картина более сложная. Буферные равновесия, определяющие верхний предел P_{O_2} например, магнетит — гематит, или «чистое CO», смещаются в область более низких P_{O_2}. Поэтому вывод о сужении пределов колебаний P_{O_2} с возрастанием давления кажется справедливым.

Особо следует остановиться на возможном поведении кислорода в мантии. Минералы доступных нашему исследованию ксенолитов в кимберлитах, в частности, алмазоносных эклогитов, в отношении режима кислорода принципиально не отличаются от минералов земной коры, а алмаз, вероятно, образуется в присутствии CO_2 в результате реакции Будуара. Однако, как указывалось выше, присутствие самородного угле-

рода не ограничивает P_{O_2} и поэтому на больших глубинах, например, в нижней мантии, не исключено дальнейшее понижение P_{O_2} вплоть до устойчивости изоморфных смесей FeO—MgO в переходном слое и самородного железа, предполагаемого в земном ядре (в частности, из сравнения с железными метеоритами).

Второй вопрос о роли кислорода относится к его подвижности. Разные исследователи, изучавшие эту проблему, приходят к одинаковому заключению о малой подвижности кислорода при метаморфических процессах. Д. С. Коржинский (1940) доказывает малоподвижность кислорода как при обычном метаморфизме, так и при метасоматозе на основании того, что FeO и Fe_2O_3 выступают как самостоятельные компоненты, соотношение которых в первичных осадках определяет образование соответствующих минералов (например, либо кварц-фаялитовые, либо кварц-магнетитовые, либо кварц-фаялит-магнетитовые породы).

Весьма интересны также данные о метаморфизме докембрийских железорудных формаций, примером которых является гуронская формация штатов Мичиган и Миннесота (James, 1955; Yoder, 1957). Здесь в некоторых участках границы между кварц-гематитовыми и кварц-магнетитовыми прослоями резкие. В других участках вблизи границы прослоев (на расстоянии до 1 *м*) появляются линзы магнетита среди гематитовых прослоев и наоборот. Водные силикаты с Fe^{2+} (грюнерит, миннесотаит) имеются только в магнетит-кремнистых прослоях и отсутствуют в гематитовых. Вероятно, в последних P_{O_2} было слишком высоким для образования этих силикатов. Фаялит в кварц-магнетитовых прослоях появляется при повышении температуры в некоторых контактовых ореолах.

Эти и аналогичные примеры в большинстве случаев неоднозначны и не доказывают резких колебаний P_{O_2} от слоя к слою. Например, чередование магнетитовых и гематитовых прослоев в одних районах, или кварц-магнетитовых и кварц-фаялитовых в других может существовать при постоянном значении μ_{O_2} (при определенной температуре) во всем слоистом комплексе. Более показателен пример с грюнеритом. Чистые грюнерит и миннесотаит невозможны в поле гематита при любой температуре, и их появление в кварц-магнетитовых прослоях, наряду с существованием кварц-гематитовых прослоев, свидетельствует о резком скачке P_{O_2} при переходе от одного слоя к другому. Однако и здесь возможна неточность, т. к. грюнерит и миннесотаит содержат Mg, магнетит — титан и т. д., т. е. система является более многокомпонентной, чем Fe—Si—O, и все эти минералы могут находиться в равновесии в некотором (хотя, вероятно, узком) P—T-поле.

Однако основания для предположения малой подвижности кислорода имеются. В частности, несомненны факты наличия в крупных участках и отдельных пластах ассоциаций, близких к буферным (т. е. моновариантных при постоянном $P_{общ.}$; см. § 10).

Д. С. Коржинский (1940) объяснял малую подвижность кислорода тем, что давление его при метаморфизме очень мало, отсюда следуют ничтожные разности концентрации O_2 и медленность его диффузии. Это объяснение, по нашему мнению, неверно. Парциальное давление кислорода контролируется термической диссоциацией H_2O и CO_2, при которой одновременно возникают значительные концентрации H_2 и CO; *их диффузия и определяет* P_{O_2}. Как справедливо заметил Югстер (1961), «в природных условиях вода всегда присутствует в зонах, где имеется водород», и «водород, конечно, является наиболее подвижным из всех летучих компонентов горных пород».

Главной причиной, как нам кажется, является большая «емкость» соответствующих буферов, возникших при первичном осадконакоплении, и отсутствие притока свободного водорода или других сильных восстановителей — окислителей извне. При обычных условиях метамор-

физма диссоциация H_2O или CO_2 мала, так что нужны очень большие их объемы, чтобы окислить или восстановить заметное количество окислов железа. Поэтому, если в слоистой толще имеется достаточное количество окислов, то при метаморфизме с повышением температуры, даже при идеально быстром выравнивании P_{H_2} (а следовательно, и P_{O_2}) во всей толще мы неизбежно попадем на моновариантную кривую и P_{O_2} в такой толще будет изменяться только с изменением температуры. Такой буфер может установиться и в каждом пласте, но на границе пластов должны быть промежуточные состояния. Это согласуется также с выводом Томпсона (Thompson, 1957) о том, что во многих пелитовых толщах P_{O_2} определяется самой минеральной ассоциацией, а не внешней системой. Гораздо реже P_{O_2} может меняться независимо: в случае малого количества «буферных» минералов и (или) большого притока H_2O (тем более H_2, CO и др.) один из «буферных» минералов израсходуется и P_{O_2} будет контролироваться P_{H_2} (P_{CO} и др.) во внешней системе. Такие случаи особенно важны при метасоматозе (см. гл. VI).

Таким образом, для парциального давления кислорода возможны довольно большие изменения, что следует учитывать при анализе метаморфических и особенно метасоматических процессов.

В работах Д. С. Коржинского (1960, 1963) и А. А. Маракушева (1965) подробно обсуждается также вопрос о взаимосвязи окислительного потенциала — E, кислотности — щелочности — pH и химического потенциала кислорода — μ_{O_2} (или P_{O_2}). Возможно изменение всех этих трех факторов независимо друг от друга, хотя, как уже упоминалось выше, они могут быть обусловлены только независимым изменением содержаний, по крайней мере, трех компонентов системы. Однако в растворах, по мнению Д. С. Коржинского и А. А. Маракушева, устанавливается зависимость благодаря равновесию

$$2H_2O \rightleftarrows 4H^+ + O_2 + 4e^- . \qquad (1)$$

Поэтому при постоянной T определенным значениям двух из них будет соответствовать определенное значение третьего (но лишь при дополнительном условии, когда $P_{H_2O}=\text{const}$, что, как отмечено выше, не следует непосредственно из условия $T=\text{const}$). Как отмечает А. А. Маракушев, окислительно-восстановительная (E—pH) система может быть сведена к более простой системе, в которой учитываются химические потенциалы окислителей (кислорода и др.) или восстановителей (водорода и др.).

Д. С. Коржинский (1963$_2$) считает, что, как следствие различного поведения кислорода в глубинных условиях при метаморфизме и метасоматозе возрастанию щелочности (pH) отвечает возрастание потенциала кислорода μ_{O_2}, тогда как в приповерхностных условиях, наоборот, с возрастанием P_{O_2} возрастает кислотность (убывает pH растворов). Д. С. Коржинский объясняет это тем, что в первом случае главную роль играют реакции диссоциации H_2O и CO_2 типа (1) при постоянном восстановительном потенциале $F \cdot E = \mu e^-$, поддерживаемом благодаря «буферным реакциям» с участием H_2, O_2, CO, так что

$$\frac{\partial \mu_{O_2}}{\partial \mu_{H^+}} = -\frac{\partial n_{H^+}}{\partial n_{O_2}} = -4.$$

В приповерхностных условиях реакция диссоциации воды затормаживается и главное значение имеют реакции типа окисления сероводородной кислоты в серную, или CO в углекислоту, происходящими под воздействием притока избыточного (атмосферного) кислорода без участия побочных восстановителей — окислителей. Например, для реакции

$$CO + {}^1/_2 O_2 + H_2O = (1-\alpha)\,H_2CO_3 + 2\alpha H^+ + \alpha \cdot CO_3, \qquad (2)$$

где α — степень диссоциации, принятой для упрощения одноэтапной; зависимость μ_{O_2} и pH становится обратной:

$$\frac{\partial \mu_{O_2}}{\partial \mu_{H^+}} = -\frac{\partial n\, H^+}{\partial n\, O_2} = +4\alpha.$$

В то же время реакции типа: $2Cl_2 + 2H_2O = 4HCl + O_2$ (3) по-прежнему дают прямую связь μ_{O_2} и pH, несмотря на приток кислорода. А. А. Маракушев (1965) считает, что прямая зависимость активности кислорода от щелочности (pH) растворов является существенной лишь в относительно высокотемпературных условиях. Таким образом, указанные зависимости μ_{O_2} и pH не являются общими.

В этих и других аналогичных рассуждениях электрон e^- принимается за самостоятельный компонент, а E рассматривается как независимая переменная. Однако это имеет смысл только тогда, когда можно предположить какую-либо электрическую систему, способную подводить или отводить электроны (т. е. когда имеется изменение электрической энергии). Без этого, например, в вышеприведенных реакциях не ясно, зачем реакцию писать с участием электрона,

$$2H_2O = 4H^+ + O_2 + 4e^-,$$

а не просто $2H_2O = 2H_2 + O_2$ (как она писалась выше, см. § 9 и др.), если все равно и e^- и H^+ остаются в системе и друг друга нейтрализуют.

По нашему мнению, нет оснований предполагать метаморфические системы в целом (порода + раствор) электрически заряженными и считать электрон независимым компонентом. Мы не учитывает электрическую энергию, так же как гравитационную, магнитную и др. Все метаморфические глубинные процессы происходят при $E = 0$ и никаких дополнительных объяснений к постоянству E не требуется.

Существенно также и то, что о действительной величине pH среды минералообразования мы, как правило, ничего не знаем, и зависимости между P_{O_2} и pH дают нам очень мало. О возрастании щелочности обычно судят по возрастанию потенциала (или концентрации) Na и K, что в общем случае неверно (см. § 46) . Как показано для типичного примера железистых кварцитов, появление эгирина и других минералов в этих породах определяется соотношением μ_{N_2O} и μ_{O_2} и при буферном режиме μ_{O_2} (возможном по причине большой «емкости» — буфера), объясняется просто понижением температуры.

§ 21. Другие летучие компоненты при метаморфизме

Помимо рассмотренных выше главных летучих компонентов H_2O и CO_2, существенное значение при метаморфизме могут иметь тесно связанные с ними H_2, CO и CH_4, а также, возможно, инертные газы. Высокая концентрация других летучих компонентов (сера, бор, фтор, хлор), кроме, возможно, Cl в виде хлоридов (NaCl, KCl), достигается лишь при специфических, главным образом метасоматических процессах, и мы их рассмотрим отдельно (см. ниже и § 42).

Водород, CO и CH_4 существенную роль приобретают при наиболее высокой температуре и в наиболее восстановительной обстановке. Верхним пределом P_{H_2} и P_{CO} можно считать их содержание в равновесии с буфером магнетит + фаялит + кварц и реакцию Будуара (для чистой системы C — O). Для первого буфера при максимальной температуре 900° C и давлении более 2000 *бар* P_{H_2} составляет 200—250 *бар*, P_{CO} = = 180—200 *бар*, т. е. 10—15%. Для реакции Будуара при $T = 927°$ C и $P = 2000$ *бар* $P_{CO} = 230$ *бар* (см. § 9). Аналогичные цифры — 5—12% от общего давления для давления водорода в водной смеси в равновесии с биотитом и магнетитом экспериментально получил И. А. Островский.

По-видимому, эти цифры являются максимальными, а в обычных условиях метаморфизма суммарное содержание CO, H_2 и прочих «дополнительных» газов гораздо меньше и составляет около 5%, что отвечает «среднему» содержанию соответствующих элементов в земной коре (см. § 15). Эти цифры достаточно малы, и в большинстве случаев «добавочное давление» этих компонентов можно игнорировать (за исключением случаев, когда эти компоненты непосредственно участвуют в реакциях и влияют, например, на окислительно-восстановительные равновесия).

Особая роль принадлежит метану. В сложной системе C — H — O, отвечающей природному флюиду, роль метана увеличивается с возрастанием T и убыванием P_{O_2} благодаря реакции $C+2H_2 \rightarrow CH_4$. Он может стать даже преобладающим компонентом в особых, наиболее восстановительных и высокотемпературных условиях, например, в равновесии с графитом и буфером магнетит+фаялит+кварц при температуре свыше 1000° C (см. § 9). Можно предположить, что такие условия возможны в самых глубоких частях земной коры и в мантии. Однако здесь по мере возрастания давления метан должен полимеризоваться (сжижаться). Это делает неприменимыми указанные выше оценочные соотношения, основанные на расчетах Френча для газообразного CH_4. Однако для реакции $C+2H_2 \rightarrow CH_4$ (жидк.) давление будет еще более сдвигать равновесие в сторону образования метана или жидких углеводородов. Таким образом, можно ожидать возрастания роли метана и углеводородов с увеличением P и T вплоть до вытеснения H_2O и CO_2 в мантии. Об этом же может свидетельствовать наличие большого количества метана и углеводородов в щелочных породах и в некоторых дунитах (Петерсилье и др., 1964; Жданов, 1963). Это ставит целый ряд новых проблем и, в частности, перекликается с проблемой неорганического происхождения нефти (Кудрявцев, 1959).

Из метаморфических аспектов роли CH_4 в земной коре представляет интерес тот случай, когда поток поднимающихся из мантии CH_4 или других углеводородов (если таковой поток существует), встретится с мраморами (или CO_2 — флюидом) в области более низких давлений; но достаточно высоких температур (в гранулитовой фации). Тогда вероятны следующие реакции с разложением части карбонатов и образованием графита, которым благоприятствует понижением давлений:

$$(CH_4)_{ж} + CO_2 \rightarrow 2H_2O + 2C;$$

$$CH_4 + CaCO_3 + SiO_2 \rightarrow 2H_2O + 2C + CaSiO_3.$$

Не этим ли объясняется постоянная приуроченность графита к карбонатным толщам в гранулитовой фации?

Во всех описанных случаях, когда H_2, CH_4 (или инертные газы) достигают значительной концентрации, может возникнуть ситуация, при которой эти компоненты не растворяются полностью в H_2O или CO_2 и образуют отдельную фазу. Такой двухфазовый флюид (газ + + жидкость) мы уже упоминали в системе H_2O+CO_2 при низких температурах.

При идеальной смесимости компонентов во флюиде их парциальное давление пропорционально молярной доле, а сумма парциальных давлений равна общему давлению (единице при $P_{общ.}=1$). В реальных смесях наблюдаются значительные отклонения, поэтому используют понятие летучести или фугитивности (Льюис, Рендалл, 1936, см. § 8).

Представим два летучих компонента, которые практически не смешиваются друг с другом (к ним, возможно, приближается смесь H_2O и инертного газа; см. § 8). Тогда общее давление равно давлению каждой фазы, которое в свою очередь практически равно парциальному давлению компонентов, а сумма парциальных давлений стремится к

$2P_{общ.}$. При ограниченной растворимости (например, H_2O и Ar или H_2O и CH_4), когда появляется вторая фаза, P_{H_2O} будет близко к $P_{общ.}$, а количество второй фазы (богатой Ar или CH_4) не влияет на P_{H_2O}, так как фаза, богатая H_2O, остается предельно насыщенной Ar или CH_4. В системе $H_2O - CO_2$ в двухфазовой области соотношение количества фаз, богатых H_2O и CO_2, также не имеет значения, а парциальные давления H_2O и CO_2 близки к $P_{общ.}$.

При приближении к PT-области, в которой появляется разрыв смесимости во флюиде, сумма парциальных давлений также должна превышать $P_{общ.}$. Это важное положение можно представить в следующем виде: в бинарных растворах жидкостей или газов соотношение парциального давления P_i-компонента и его мольной доли X_i выражается формулой:

$$\frac{P_i}{P_{общ}} = X_i \cdot e^{(1-X_i)^2} \cdot \alpha,$$

где α — константа для данного бинарного раствора при постоянных PT-условиях (Мелвин-Хьюз, 1962). Для водных растворов отношение $\frac{P_{H_2O}}{P_{общ}}$ называют «влажностью». Случай $\alpha=0$ отвечает идеальному раствору $\left(\frac{P_i}{P_{общ}} = X_i \text{ по закону Рауля}\right)$. При $\alpha<0$ $\frac{P_i}{P_{общ}} < X_i$, при $\alpha>0$ $\frac{P_i}{P_{общ}} > X_i$, а при $\alpha>2$ имеется разрыв смесимости компонентов. В отношении воды эксперименты показывают (см. § 8), что при данной мольной доле воды — X_{H_2O} — «влажность» ниже идеальной, если растворены твердые фазы (например, NaOH) и может значительно повышаться, если дополнительный растворенный компонент воды в ней летучий (например, CO_2 или аргон). При постоянном составе раствора снижение температуры, как в большинстве случаев и повышение давления, повышает «влажность» раствора (в смеси $H_2O - CO_2$ давление сказывается при $P_{общ.} \geqslant 2$ *кбар*). Отсюда можно заключить, что в условиях средне- и особенно низкотемпературного метаморфизма парциальные давления H_2O и CO_2 могут значительно отличаться от общего давления только для растворов очень бедных данным компонентом, что, видимо, представляет редкое исключение. Температуры природных равновесий в этом случае близки к соответствующим экспериментальным системам с чистой водой (или углекислотой). В высокотемпературных условиях расхождения могут быть более значительными, т. к. смесь $H_2O - CO_2$ приближается к идеальной и P_{H_2O} и P_{CO_2} пропорциональны их мольной доле.

Можно утверждать также, что те дополнительные компоненты (инертные газы, CH_4, возможно, H_2), которые мало растворимы в жидкообразном флюиде (H_2O+CO_2) и образуют отдельную фазу, практически не изменяют парциальных давлений H_2O и CO_2 и поэтому очень мало влияют на равновесие с участием только H_2O и CO_2. Именно так можно трактовать некоторые результаты экспериментов в присутствии H_2O+Ar (см. § 8). В экспериментах Иодера добавление аргона при $T=400°$ С и P до 1000 *бар* почти не влияло на равновесие анальцим→альбит+нефелин+H_2O, а в аналогичных повторных более точных опытах Гринвуда при $T=500°$ С и $P_{общ.}$ до 2500 *бар* равновесное парциальное давление воды в смеси, содержащей 40% мол. H_2O, составило 1200 *бар*, а не 720. Вероятно, в условиях экспериментов Гринвуда смесимость H_2O и аргона была выше, чем у Иодера, однако, разрыв смесимости возможен в обоих случаях, объясняя сильное повышение P_{H_2O} в смеси.

Переходя к другим дополнительным компонентам (Cl, F, B, S), которые *растворены* во флюиде, отметим прежде всего, что их концен-

трация при обычных процессах метаморфизма очень невелика. Исключение составляет, возможно, только хлор в виде хлоридов. Изучение включений минералообразующих растворов показывает большую роль хлоридов при метасоматозе, значительная концентрация хлоридов возможна также при некоторых низкотемпературных метаморфических, а также контактово-метаморфических процессах. В качестве минералов-узников во включениях нередко можно наблюдать кристаллики хлоридов что свидетельствует о существовании рассолов высоких концентраций (более 25% NaCl).

Суммируя данные, приведенные в § 10, можно свести роль хлора и хлоридов к следующему:

1. Хлор в форме хлоридов присутствует в растворе, не входя, как правило, непосредственно в силикаты, но являясь важнейшим переносчиком K, Na, Ca, Mg, Fe во флюидах. K и Na растворимы и в форме других солей, но Ca, Mg и Fe могут переноситься при метаморфизме и метасоматозе почти исключительно в форме хлоридов.

2. Присутствие хлоридов изменяет соотношение растворимостей (или активностей) компонентов и может приводить к существенной метасоматической переработке породы, если масса раствора достаточно велика.

3. Присутствие хлоридов в растворе играет важную кинетическую роль, способствуя установлению равновесия в породах.

4. Хлор фиксируется в минералах (содалит, скаполит, зуниит, дашкесанит) лишь при специфических составах систем и при высокой концентрации его в растворе значительно реже, чем фтор.

Фтор присутствует в некоторых контактово-метаморфических и метасоматических породах в большем количестве, чем в магматических. При повышении его концентрации помимо апатита и флюорита, образуется целый ряд фторсодержащих минералов, главным образом магния (группа хондродита), реже кальция (кюспидин) и глинозема (топаз). Следует еще раз подчеркнуть, что в отличие от хлора фтор играет небольшую роль как «переносчик» породообразующих элементов в растворах (большинство фторидов менее растворимы), но гораздо сильнее влияет на плавление силикатных пород (см. § 3).

Сера в виде ионов S^{-2}, SO_3^{-2}, SO_4^{-2} входит в некоторые минералы преимущественно метасоматических пород, образующихся при относительно невысоких температурах. Однако роль этих ионов при метасоматозе значительно больше, чем при образовании сульфидов и сульфатов, и их взаимный переход и равновесие, связанное с потенциалом кислорода, в значительной степени определяют кислотность растворов (см. § 20 и 46). В большом количестве H_2S удается определить в составе газовой фазы включений в минералах пегматитов (топаза и кварца; см. § 46).

B_2O_3 входит в состав многих метаморфических минералов: силикатов и боратов. Высокий потенциал бора с образованием соответствующих минералов достигается лишь при интенсивном метасоматозе. Однако он фиксируется в минералах и при обычном метаморфизме за счет B_2O_3, присутствующего в метаморфических породах. Наиболее характерным борсодержащим минералом, который образуется при наиболее низком потенциале бора, является железистый турмалин.

В метасоматических породах достигается иногда гораздо более высокий потенциал бора, фиксируемый образованием дюмортьерита. Верхний предел потенциала бора отвечает образованию еремеевита и достигается лишь в уникальных месторождениях.

Более подробный анализ роли перечисленных летучих компонентов будет дан при рассмотрении особенностей метасоматоза и характеристике метасоматических пород (см. § 46).

§ 22. Плавление и метаморфизм

Типичные метаморфические реакции происходят в твердой среде в присутствии растворов. Типичные магматические процессы характеризуются кристаллизацией из расплава. Промежуточное положение занимают реакции, в которых взаимодействуют расплав и твердые фазы. Сюда относятся:

1) реакции между ранее выделившимися твердыми фазами и расплавом;

2) реакции между захваченными ксенолитами и расплавом;

3) реакции между твердой породой и инъецированным расплавом;

4) метаморфизм и кристаллизация породы, подвергшейся частичному расплавлению (для этого явления обычно применяются термины «анатексис» или «палингенез»).

Реакции, указанные в пункте 1, весьма характерны для кристаллизации большинства магматических пород. Являясь по своей природе магматическими, они в то же время приводят к образованию структур, сходных со структурами метаморфических пород.

В процессах, упомянутых в пунктах 2 и 3, мы можем различить два ряда одновременно идущих реакций: реакции кристаллизации из расплава и реакции метаморфизма твердой породы. Процессы в случае 2 при полной дезинтеграции ксенолитов в конечном итоге приводят к образованию гибридизированных магматических пород. Однако, если процесс не идет до конца, хорошо выделяются метаморфизованные ксенолиты и их изучение помогает выяснению закономерностей контактового метаморфизма. В то же время здесь приходится всегда учитывать возможность взаимодействия магмы и породы с привносом и выносом вещества особенно в краевых частях ксенолитов. Если в большей степени это относится к случаю 3. Соответствующие породы уже считаются метаморфическими, инъецированными гнейсами и сланцами, если не наблюдается достаточно четкая граница между расплавом и твердой породой (мигматиты), т. е. граница в значительной степени стерлась в результате реакций обмена.

В случае 4, когда весь расплав является автигенным, образовавшимся на месте, не приходится говорить о метаморфизующей роли расплава, поскольку он на всех стадиях отвечает той же температурной ступени, что и вмещающие породы. Взаимодействие кристаллического вещества с расплавом при этом можно рассматривать как частный случай метаморфических реакций между минералами с той лишь особенностью, что один «минерал» является жидким. Картина усложняется только из-за относительно высокой механической подвижности расплава, с чем связаны более интенсивные проявления пространственной дифференциации материала метаморфических пород.

Разумеется, что характер процессов образования метаморфических пород для случаев 3 и 4 различен.

При участии внедренного расплава, с температурой отличной от температуры вмещающей толщи, превращения в расплаве и твердой фазе имеют «встречный» характер: они регрессивны для расплава и прогрессивны для породы. При «чистом» анатексисе все превращения одинаково направлены и для расплава и для вмещающих пород. Однако исследования последних десятилетий показывают, что в большинстве случаев породы мигматитового облика, образовавшиеся двумя указанными путями, не могут достоверно различаться и часто с трудом отличаются также и от первично полосчатых пород. Термину «мигматит» можно оставить лишь морфологические, а не генетические признаки.

Авторы данной работы склонны считать, что породы с начальными стадиями плавления (анатектиты) широко распространены среди вы-

сокотемпературных метаморфических образований. Типичные инъекционные гнейсы встречаются гораздо реже. Возможности послойного перемещения внедренного силикатного расплава зависят от величины его вязкости. Для водосодержащих расплавов пока нет соответствующих экспериментальных данных. Во всяком случае, инъекционный механизм образования больших полей мигматитов представляется мало правдоподобным. Некоторые перемещения расплава происходят (и фиксируются) даже в типичных анатектитах, но лишь на небольших расстояниях (порядка метров и первых десятков метров) и преимущественно не послойно, а по сильно ослабленным зонам (трещины, срывы, раздувы в замках складок и т. п.).

Участие автигенного расплава в процессах формирования пород магматитового облика признается в настоящее время даже некоторыми сторонниками теории гранитизации и реоморфизма (Климов и др., 1964; Равич и др., 1965), хотя ведущая роль в этих процессах ими по-прежнему отводится метасоматическим явлениям. Лишь немногие исследователи придерживаются еще и сейчас крайних позиций теории гранитизации, совершенно отрицая участие расплава в образовании большинства гранитоидных и близких к ним пород.

Критический разбор положений теории гранитизации не является задачей данного раздела работы. Некоторые аспекты этой теории, связанные с рассмотрением метасоматических явлений и метаморфизма, затронуты при изложении фактического материала и в заключительной части. Здесь мы только отметим, что практически все случаи, для объяснения которых привлекается теория гранитизации, могут иметь также вполне удовлетворительную трактовку, исходящую из более простого предположения о дифференциальном плавлении пород.

Рассмотрим в связи с вышеизложенным три основных вопроса, касающихся особенностей природных процессов при метаморфизме с частичным плавлением пород:

1. *PT*-условия образования расплавов, как ограничивающие область типичных метаморфических процессов.

2. Состав расплава на начальных стадиях анатексиса; его зависимость от состава пород и от *PT*-условий; возможность образования различных типов палингенных магм.

3. Взаимодействие палингенного расплава с поровым флюидом метаморфических пород.

Как показывают экспериментальные данные, наиболее низкими температурами начала плавления обладают породы гранитоидного состава*. Представления о порядках величин соответствующих температур могут быть получены из экспериментов по системе $NaAlSi_3O_8$—$KAlSi_3O_8$—SiO_2, для которой точка начального плавления при 10 *кбар* давления H_2O может опускаться до 625° С (при $P_{H_2O}=2$ *кбар* плавление происходит при 680—690° С)**. Полное переплавление пород, отвечающих среднему составу гранитов, при избытке воды происходит в сравнительно небольшом интервале температур: от 640 до 750 при 5 *кбар* P_{H_2O}. Плавление пород базальтового состава при средних давлениях H_2O начинается значительно позже, чем гранитоидов (850—900° С при $P_{H_2O}=2$ *кбар*; Кренк, Ойя, 1963; Yoder, Tilley, 1962), но при более высоких P_{H_2O} плавление начинается для обеих групп пород

---

* Еще ниже температуры плавления для нефелиновых сиенитов (Yoder, Tilley, 1962), но породы такого типа не имеют распространения среди метаморфических образований.

** Следует отметить, что эти температуры близки к соответствующим точкам плавления полевых шпатов (при $P_{H_2O}=10$ *кбар* альбит плавится при температуре 650° С; Иодер, 1960). По-видимому, указанные температуры практически неотличимы от альбит-калишпатового минимума при тех же условиях.

при достаточно близких значениях температур (при $P_{H_2O} = 10$ *кбар* минимальная температура плавления базальтов 650° С). Полное переплавление пород базальтового состава, согласно Иодеру и Тилли (Yoder, Tilley, 1962), происходит до температур около 1050—1100° С при $P_{H_2O} = 2$ *кбар* и до 1000—1050° С при $P_{H_2O} = 10$ *кбар*.

Еще больше минимальные точки плавления снижаются в силикатных системах в присутствии различных соединений фтора. В частности, во флюоритсодержащих пегматитах при $P_{H_2O} = 2$ *кбар* плавление фиксировалось уже при температуре 555° С (Jahns, Burnham, 1958). Соединения, мало растворимые в магмах (CO_2, H_2, N_2 и т. п.), входя в состав флюида, заметно уменьшают эффект его влияния на температуры плавления силикатов. Природные поровые флюиды высокотемпературных метаморфических пород содержат их в достаточно большом количестве, как показывают некоторые сопоставления экспериментальных и минералогических данных (Соболев и др., 1966; см. § 18), они значительно снижают парциальное давление воды. Поэтому начало анатексиса в реальных условиях, по-видимому, соответствует несколько более высоким температурам: порядка 700—800° С при средних давлениях и 800—900° С — в гипабиссальных условиях. Это подтверждается также тем, что следы плавления в основных породах не наблюдаются при интенсивных проявлениях анатексиса кислых образований даже в фациях высоких давлений.

Переходя к вопросу о характере анатектических расплавов, необходимо сразу подчеркнуть, что состав начальных выплавок зависит не от количественных соотношений минералов в породе, а только от их качественного состава. Количественными соотношениями минералов определяется лишь доля такого «эвтектического» расплава в породе и при последующем повышении температуры — направление изменения состава этого расплава.

Состав «эвтектического» расплава для системы $NaAlSi_3O_8$ — $KAlSi_3O_8$ — SiO_2, соответствующего минимуму на диаграмме плавления при давлении в 1 *атм*, отвечает соотношению кварц : альбит : ортоклаз $\approx 9 : 11 : 11$ (в вес. %, см. § 1). При высоких давлениях воды для данного «эвтектического» расплава можно ожидать прежде всего некоторое обеднение кремнеземом, т. к. с повышением P_{H_2O} увеличиваются различия температур плавления между кварцем и полевыми шпатами (см. § 3). Соотношение же альбитового и ортоклазового компонентов может также меняться, поскольку для этих минералов влияние P_{H_2O} на температуры плавления различно (во всяком случае начиная с P_{H_2O} 3,6 *кбар*).

В четверной системе $CaAl_2Si_2O_8$ — $NaAlSi_3O_8$ — $KAlSi_3O_8$ — SiO_2 состав первичных выплавок зависит от соотношения альбита и анортита. При этом общая доля плагиоклазового компонента падает с увеличением основности плагиоклаза породы; одновременно возрастает содержание ортоклазового и отчасти кварцевого компонентов. Для количественной оценки этой зависимости нужны специальные экспериментальные и геологические исследования.

Для более сложных систем, в которых помимо полевых шпатов и кварца участвуют также фемические и глиноземистые минералы (биотит, гранат, силлиманит и др.), минимальные температуры плавления, по-видимому, мало отличаются от температур плавления тройной системы. Это связано с тем, что данные минералы устойчивы до гораздо более высоких температур, чем полевые шпаты. Поэтому «эвтектические» расплавы таких сложных систем должны содержать лишь небольшие количества компонентов, соответствующих фемическим и глиноземистым минералам, т. е. практически они неотличимы от «эвтектики» тройной системы $NaAlSi_3O_8$ — $KAlSi_3O_8$ — SiO_2 (при отсутствии Ca компонента) или от первичных выплавок для соответствующего соста-

ва системы $CaAl_2Si_2O_8$ — $NaAlSi_3O_8$ — $KAlSi_3O_8$ — SiO_2 *. Это положение хорошо согласуется с наблюдениями по составу метатекта мигматитов.

Более сложные соотношения должны фиксироваться при особенно высоких давлениях H_2O, в условиях, когда из расплава может непосредственно кристаллизоваться мусковит. Однако вопрос о возможности природного первичномагматического мусковита является дискуссионным. Здесь нет единого мнения даже у авторов настоящей работы.

Согласно одной точке зрения (В. С. Соболев), ставится под сомнение первичномагматическое происхождение мусковита всех двуслюдяных гранитов, пегматитов и пр. Основой для такого вывода является отсутствие мусковита во вкрапленниках излившихся и гипабиссальных магматических пород **, а также постоянно наблюдаемые более или менее отчетливые признаки развития мусковита гранитов и пегматитов за счет ассоциирующих минералов. Как считает В. С. Соболев, отсутствие магматического мусковита связано с тем, что давление H_2O никогда не достигает нужных для этой реакции высоких значений.

Согласно другой точке зрения (В. В. Хлестов), во многих случаях при высоких общих давлениях и давление H_2O также достаточно велико, чтобы обеспечить кристаллизацию мусковита непосредственно из расплава. Как аргумент в пользу этого вывода рассматривается неоднократно отмечавшаяся (Гинзбург, Родионов, 1960) приуроченность всех известных районов мусковитовых пегматитов к зонам развития дистеновых сланцев и постоянное присутствие в этих зонах мусковита также в метатекте мигматитов, обычно широко здесь развитых. Возможность образования таких больших количеств мусковита за счет одного гидролиза полевых шпатов ставится под сомнение, т. к. при этом требуется вынос очень значительных масс калия. Отсутствие же мусковита во вкрапленниках магматических пород, по мнению В. В. Хлестова, объясняется тем, что изливающиеся расплавы никогда не обогащены глиноземом настолько, чтобы мусковит становился первой кристаллизующейся минеральной фазой (это подтверждается и тем, что силлиманит также неизвестен в качестве вкрапленников в магматических образованиях). Кристаллизация мусковита из таких расплавов должна происходить только на конечной, эвтектической стадии, что в значительной мере объясняет его взаимоотношения с ассоциирующими минералами.

При допущении возможности существования магматического мусковита следует ожидать, что состав «эвтектических» выплавок из слюдяных гнейсов при высоких давлениях H_2O заметно обогатится глиноземом. Отделение соответствующих палингенных магм и перемещение их в верхние структурные этажи может привести к образованию высокоглиноземистых и двуслюдяных гранитов, характерных для многих регионов (Изох, 1965). Для проверки этого предположения требуются дополнительные исследования, касающиеся в первую очередь особенностей геологического положения гранитов такого рода.

Вопрос о характере взаимодействия анатектических выплавок с поровым флюидом является важным для анализа режима H_2O в условиях высокотемпературного метаморфизма и уже обсуждался в этом плане (Соболев и др., 1966).

Кислые силикатные расплавы в условиях средних и высоких давлений способны содержать большое количество воды (до 10 вес. %, согласно Кадик, 1965). Метаморфические системы высокотемпературных стадий гораздо беднее водой. В них H_2O содержится не более

* Подобные соотношения можно проследить на примере хорошо изученных двухкомпонентных систем (в частности, альбит — диопсид).

** Мусковит отсутствует даже в невадитах, где вкрапленники составляют до 90% породы.

0,5—1,5% по весу (включая поровый флюид и присутствующие немногочисленные водосодержащие минералы). Поэтому увеличение массы расплава в ходе анатексиса должно приводить к переходу значительных количеств воды из порового флюида метаморфических пород в анатектический расплав. При существующем коэффициенте распределения концентраций H_2O между расплавами и метаморфической системой этот эффект имеет реальное значение даже в случае переплавления относительно небольшой доли пород (10—15%). Следствием этого должно быть быстрое снижение парциального давления воды в метаморфических породах с момента начала анатексиса. Это приведет к увеличению во флюиде доли соединений, мало растворимых в расплавах (CO_2, H_2 и др.), а в случае флюидов, вначале очень богатых водой, — к сильному падению общего давления флюида (и соответственно, расплава). Если при этом образовавшийся расплав переходит в более высокие структурные этажи, то вся метаморфическая система в целом значительно обедняется водой. Такой механизм является, по-видимому, одной из основных причин относительной «сухости» пород высокотемпературной двупироксен-гнейсовой (гранулитовой) фации. Следствием этого же процесса должно быть и то, что температурный интервал плавления гранитных пород в природных условиях гораздо шире, чем в экспериментах с постоянным составом избыточной газовой фазы (флюида). Начиная плавиться при сравнительно низких температурах (в условиях достаточно высоких парциальных давлений воды), гранитоидные породы полностью переходят в анатектический расплав лишь к моменту, когда парциальное давление H_2O в метаморфической системе уже значительно падает. Ожидаемое при данном механизме увеличение температурного интервала плавления гранитоидов хорошо согласуется с наблюдениями на природных объектах.

В связи с рассматриваемым вопросом о соотношениях расплав — флюид важным моментом являются различия процессов регрессивной стадии для анатектитов и внедренных расплавов. Кристаллизация неперемещенных анатектических выплавок идет одновременно с регрессивными превращениями во вмещающих породах. При этих превращениях заметная доля отделяющихся из магмы летучих — «плавней» — (в первую очередь H_2O, а также фтор) поглощается вследствие реакций типа гидратации. При кристаллизации внедренного расплава вмещающие породы контактового ореола (с меньшей температурой) испытывают прогрессивные превращения и не только не поглощают летучих, а даже являются дополнительным их источником вследствие реакций типа дегидратации. Парциальное давление летучих в последнем случае должно быть выше, чем при кристаллизации анатектитов. Поэтому остаточные расплавы (типа пегматитовых) у внедренных гранитов могут существовать при более низких температурах, чем анатектические расплавы при том же общем давлении.

Можно ожидать, что эта особенность наиболее четко проявится для гранитоидов, внедренных в очень слабо метаморфизованные или неметаморфизованные толщи.

Особую проблему представляет вопрос о возможности плавления карбонатных пород при метаморфизме. Согласно экспериментам Уайли и Таттла (Wyllie, Tuttle, 1960; см. § 3, 7, 8), плавление кальцита в присутствии богатых водой растворов начинается с 740° С при давлении порядка 1000 *бар* и выше. Однако вплоть до довольно высоких температур (890—920° С) оно возможно только под воздействием флюидов с очень малыми содержаниями углекислоты (не более 5—12 вес. % или 3—6 мол. % CO_2). С дальнейшим повышением температуры этот предел расширяется и доходит при 1000° С до 35 вес. % CO_2 (21—22 мол. %). При тех же температурах поровый флюид метаморфических пород, как правило, заметно богаче углекислотой (см. § 18,

19). При прогрессивном метаморфизме он непрерывно обогащается CO_2 за счет частично декарбонатизации различных силикатсодержащих мраморов. Параллельно происходит также относительное увеличение концентрации углекислоты во флюиде в результате ухода из него значительной части воды в анатектические расплавы кислых образований. Вследствие этих причин парциальное давление CO_2, видимо, при всех температурах метаморфизма не опускается настолько, чтобы вызвать плавление известняков. Геологическое изучение высокотемпературных метаморфических толщ не дает каких-либо признаков существования карбонатных расплавов. Подвижность карбонатного материала при высоких температурах не выше, чем в средне- и низкотемпературных условиях, где образование всякого рода карбонатных жил и прожилков даже несколько более характерно.

§ 23. Ориентированное давление как фактор минерального равновесия

Многочисленные примеры возникновения в метаморфических породах ориентированных структур, необъяснимых особенностями исходного материала, позволяют считать, что значительную роль в их формировании играют ориентированные нагрузки (стресс), существовавшие при метаморфизме. В связи с этим важной проблемой является оценка степени влияния ориентированных (неравносторонних) давлений на пределы устойчивости минеральных фаз и ассоциаций, а следовательно, и вопрос о приложимости к реальным объектам схемы фаций, построенной на основе модели с равносторонним (гидростатическим) давлением.

Одна из крайних точек зрения по данной проблеме была выражена в концепции стресс- и антистресс-минералов А. Харкера (Harker, 1932). Согласно представлениям этого автора, существует ряд минералов, устойчивых только при наличии неравносторонних нагрузок (стресс-минералы). Сюда отнесены наиболее плотные минеральные фазы с резкой анизотропией физических свойств: дистен, ставролит, хлоритоид, антофиллит и т. д. Антистресс-минералы, напротив, устойчивы только в отсутствии неравносторонних давлений. К ним принадлежат, по А. Харкеру, кордиерит, андалузит, фельдшпатоиды и др.

В настоящее время можно считать, что концепция стресс- и антистресс-минералов в ее первоначальной формулировке не отвечает фактически наблюдаемым явлениям и должна быть отвергнута. Многочисленны случаи описания роста типичных стресс-минералов при явном отсутствии односторонних нагрузок и ориентированных структур* (пегматиты, полости в гидротермальных жилах и т. п.), а также примеры совместного нахождения стресс- и антистресс-минералов в одной породе (андалузит со ставролитом и дистеном, кордиерит с дистеном и ставролитом, андалузит с хлоритоидом и др.). Факты, ранее рассматривавшиеся как аргументы в пользу концепции А. Харкера, получили новое объяснение на основании экспериментов по полям устойчивости минералов. Это касается и частой приуроченности антистресс-минералов к контактовому метаморфизму, а стресс-минералов — к типичным регионально-метаморфическим образованиям, что объясняется просто различиями величин общего давления (гидростатического или литостатического).

Отказ от концепции А. Харкера в ее чистом виде не снимает, однако, важного вопроса о характере и величине влияния неравносторонних нагрузок на минеральные превращения. Эта проблема обсуждалась неоднократно в физической и геологической литературе. Еще в

* Для стресс-минералов закономерная ориентировка относительно направления сжимающего усилия является обязательной (Соболев, 1957; Thompson, 1955).

1895 г. Э. Рикке (Ricke, 1895) сформулировал общее положение о том, что в нагруженном (деформированном) состоянии для твердых фаз с увеличением нагрузки повышается растворимость и понижается точка плавления, что должно приводить к росту ненагруженных и слабо деформированных кристаллов этой фазы за счет сильно деформированных («принцип Рикке»). Им выведена зависимость между величинами снижения температуры плавления (ΔT) и линейного сжатия (C):

$$\Delta T = TC^2/2\rho_0 \varepsilon Q,$$

где T — температура плавления недеформированной фазы; ε — модуль Юнга; Q — скрытая теплота плавления, ρ_0 — плотность. Те же выводы в общем виде были даны также В. Гиббсом (Gibbs, 1906).

Позднее Э. Вильямсон (Williamson, 1917) и Р. Горансон (Goranson, 1930), исследуя тот же вопрос, пришли к выводу, что точки плавления (и растворимость) твердых фаз, находящихся под неравносторонней нагрузкой, различны для их свободных поверхностей и поверхностей, непосредственно сдавливаемых. Это заключение подверглось критике со стороны Дж. Ферхугена (Verhoogen, 1951). В частности, им показано, что принятое в основу выводов Р. Горансона выражение для потенциала деформированной фазы

$$Z = U - TS - {}_1/\rho_0 \sum e_i X_i \quad (i = 1,2 \ldots, 6),$$

где X_i — компоненты стресса, а e_i — компоненты деформации, недостаточно обосновано, поскольку оно не дает $Z = U - TS + pV$ для случая гидростатического давления.

Широко известно полученное Дж. Ферхугеном (Verhoogen, 1951) достаточно простое выражение зависимости химического потенциала μ твердого вещества от «среднего давления» P (равного $\frac{X_1+X_2+X_3}{3}$, где X_i — составляющее стресса по трем взаимноперпендикулярным направлениям).

Согласно Дж. Ферхугену,

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_{T,X} = V.$$

При этом $X = \frac{\sqrt{(X_1-X_2)^2 + (X_2-X_3)^2 + (X_3-X_1)^2}}{3}$, где X — «октаэдрическое скалывающее напряжение».

Из данного соотношения обычно делается ошибочное заключение о том, что влияние неравносторонних давлений на химический потенциал твердого вещества равносильно влиянию гидростатического давления, по величине равного «среднему давлению». В частности, такой вывод делает и сам Дж. Ферхуген (Verhoogen, 1961, p. 255), получая, например, для случая простого сжатия ($X_1 = X_2 = 0$, $X_3 = C$):

$$d\mu = VdP = \frac{V}{3} dC.$$

Ошибка здесь очевидна, поскольку для случая простого сжатия при $C \neq \text{const}$ ($P \neq \text{const}$) также $X \neq \text{const}$ и выражение $\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_{T,X}$ здесь лишено смысла.

Нет никаких оснований предполагать, что условие $X = \text{const}$ соблюдается при метаморфизме при всех случаях, и в то же время нет способа контролировать степень отклонения от этого условия. Таким образом, данное ограничение лишает возможности использовать полученное Дж. Ферхугеном соотношение для каких-либо конкретных выводов о влиянии неравносторонних давлений на химические потенциалы твердых фаз, и следовательно, не позволяет оценивать соответствующие смещения минеральных равновесий.

Некоторые грубые оценки могут быть получены сравнением мольных свободных энергий различных фаз для простейшей модели одностороннего сжатия монокристалла в изотермических условиях. Для двух полиморфных фаз (или двух различных минеральных ассоциаций с одинаковым валовым составом) соотношение мольных свободных энергий определяет их относительную термодинамическую устойчивость. В каждом случае фаза (ассоциация) с меньшей мольной свободной энергией является более устойчивой.

Общее приращение свободной энергии F зерна минерала за счет стресса по величине равно работе, которую необходимо совершить над окружающими это зерно телами для перевода зерна из ненагруженного в нагруженное состояние. Очевидно, если пренебречь малыми значениями энергий упругой деформации * и изменениями поверхностной энергии, то для зерна, имеющего длину h в направлении приложения сжимающего усилия θ соответствующее приращение свободной энергии будет:

$$\Delta F_s = \theta \cdot h.$$

Для поликристаллических агрегатов с очень малой пористостью при одностороннем давлении P_s=усилие, прилагаемое к отдельному зерну, с достаточной точностью определяется как

$$\theta = P_s \cdot S_{\max},$$

где $S_{\max}$ — максимальная для данного зерна площадь сечения, нормального к направлению стресса.

Приращение мольной свободной энергии ΔF за счет стресса неодинаково для сечений одного зерна с разной площадью. Для сечения S_1:

$$\Delta F_s^0 = \frac{\theta \cdot V^0}{S_1} = \frac{P_s \cdot S_{\max} \cdot V^0}{S_1},$$

где V^0 — мольный объем.

Отсюда, в общем случае, для зерна с переменным сечением:

$$\Delta F_0^s \geqslant P_s \cdot V^0,$$

а для кристаллов постоянного сечения

$$\Delta F_s^0 = P_s \cdot V^0.$$

Поскольку в изотермических условиях приращение мольной свободной энергии за счет изменения гидростатического давления $P_l = \Delta P_l \cdot V^0$, то следует заключить, что влияние одностороннего давления на свободную энергию кристаллических фаз равно или несколько превышает влияние гидростатического давления той же величины.

Исходя из этого можно ожидать, что при одностороннем сжатии превращения «твердое — твердое» должны происходить при тех же или меньших давлениях, что и в опытах с гидростатическим давлением. Это хорошо согласуется с данными, приводимыми Ф. Дакиллом и Р. Роем (Dachill, Roy, 1962). Ими сравниваются результаты экспериментов по четырем твердофазным реакциям, изученным в гидростатических (или квазигидростатических) условиях и с помощью аппаратов типа наковален. Для трех превращений — кварц → коэсит, кальцит → арагонит, альбит + нефелин → жадеит — давление при переходе в более плотную фазу в опытах с наковальнями примерно на 1 *кбар* ниже, чем в гидростатических условиях. В экспериментах с CS_2 для обоих типов аппаратуры давления не отличались.

---

* До давлений в 10—15 *кбар* величина энергии упругой деформации примерно на 1,5—2 порядка меньше общего приращения свободной энергии за счет стресса.

Однако нет возможности полностью отождествлять характер влияния ориентированного давления на твердофазные превращения с его значением для метаморфических реакций, поскольку в последних, помимо твердых фаз, всегда участвует также поровый раствор. Следует ожидать, что кристаллизация из раствора и при стрессе является преобладающей, тогда как превращения непосредственно в твердом веществе имеют подчиненное значение и, если могут быть существенны, то лишь исключительно для полиморфных переходов. При этом допущении необходимо предположить, что характер *вновь образующихся* зародышей фаз должен целиком определяться давлением флюида и не зависеть от односторонних нагрузок. Иная картина может наблюдаться в случае, когда дополнительное зародышевание твердых фаз не происходит, а имеет место лишь разрастание одних из присутствующих в породе минералов за счет других (при переменных составах минералов).

Если при этом осуществимы значительные пересыщения растворов без зародышевания новообразований, то равновесие в породе может существенно сместиться в сторону плотных минералов, более устойчивых при стрессе (имеющих меньшую растворимость). Таким образом, составы фаз и их количественные соотношения в породе будут соответствовать величине ориентированного давления (а не давления флюида) до тех пор, пока пересыщения растворов вследствие стресса не достигнут таких больших масштабов, что приведут к образованию зародышей новых фаз. В последнем случае рост этих фаз, происходящий преимущественно в участках породы с пониженным напряжением, должен вести к ее интенсивной «усадке» (уменьшению общего объема пор), постепенному повышению давления флюида и переходу к условиям, близким к гидростатическим. При отсутствии зародышей новых фаз скорость «усадки» значительно ниже и переход к гидростатическим условиям осуществляется гораздо медленнее.

В связи с этим интерес представляет определение зависимости степени пересыщения растворов от величины одностороннего давления. В качестве оценки степени пересыщения может быть использовано отношение концентрации раствора $C_{\text{стресс}}$, устойчивого с напряженной фазой, к равновесной концентрации C_0 насыщенного раствора при тех же T и $P_{\text{фл}}$ в отсутствии стресса.

При малых концентрациях растворов, как известно, соотношение мольной доли N вещества в растворе и химического потенциала этого вещества определяется выражением:

$$\mu = \mu_0 + RT \ln N.$$

Отсюда,

$$\frac{C_{\text{стресс}}}{C_0} = \frac{N_{\text{стресс}}}{N_0} = e^{\frac{\mu_{\text{стресс}} - \mu\,(T,\,P_{\text{фл}})}{RT}}.$$

Из (2) следует:

$$\frac{C_{\text{стресс}}}{C_0} \geqslant e^{\frac{P_{\text{стресс}} \cdot V^0}{RT}}.$$

Экспериментальные данные по растворимости кварцов в условиях простого сжатия (Correns, Steinborn, 1939) подтверждают это соотношение.

Для большинства твердых веществ соответствующий расчет показывает, что при температурах 300—1000° С концентрации растворов, устойчивых с напряженными фазами, должны превышать C_0 по крайней мере в 1,5—2 раза уже при ориентированных давлениях порядка 1,5—2 *кбар*. Дальнейшее повышение стресса еще резче увеличивает пересыщение раствора, поскольку зависимость здесь экспоненциальная.

Таким образом, очень большие односторонние давления должны привести к таким значительным пересыщениям порового флюида, что неизбежно возникновение новых центров кристаллизации фаз, равновесных при давлениях этого флюида, а следовательно, в этом случае в результате усадки породы ориентированное давление в значительной мере и достаточно быстро трансформируется в гидростатическое. Несоответствие равновесий твердых фаз давлению флюида, по-видимому, может иметь место только при относительно небольших значениях стресса (вряд ли выше 1—2 *кбар*), хотя эти значения пока нельзя оценить вполне надежно. Видимо, можно считать, что соответствующие отклонения сопоставимы с величинами ошибок экспериментов и существенно не сказываются на фациальных построениях, основанных на моделях с гидростатическим давлением.

Таким образом, влияние стресса на минеральные превращения в основном сводится к явлениям, связанным с повышением давления флюида за счет усадки породы при односторонних нагрузках, и с достаточной точностью можно принять, что минеральные равновесия в целом отвечают давлению порового флюида метаморфических пород.

§ 24. Основные законы изменения структур минералов в зависимости от температуры, давления и состава

Направление реакций определяется термодинамическими параметрами. Однако эти параметры, в первую очередь ΔV, а в основном и ΔQ, зависят от структуры участвующих в реакции фаз. Поэтому могут быть сформулированы общие закономерности, отнюдь не подменяющие термодинамических уравнений, но позволяющие предвидеть общий эффект на основе сопоставления структуры.

Наибольший объемный эффект наблюдается в том случае, когда в структуре меняется координационное число катионов. Впервые общие закономерности здесь были выяснены для важнейших превращений в силикатах, связанных с переходом алюминия из четверной координации в шестерную (Соболев, 1947; Thompson, 1948). В дальнейшем это было дано в более общей форме и показано на других катионах (Соболев, 1949). В настоящее время эти положения сформулированы в работах многих авторов. Однако до настоящего времени эти признаки недооцениваются, что приводит иногда к необоснованным гипотезам, например, к гипотезе о роли алюминия в ромбическом пироксене (Соболев, 1963) и о пироксенитовой фации высоких давлений (Yoder, Tilley, 1963; Н. Соболев и др., 1966).

Зависимость координационного числа от факторов равновесия может быть выражена следующим образом. Повышению координационного числа катиона благоприятствуют: 1) повышение давления; 2) понижение температуры; 3) понижение концентрации сильных оснований (Соболев, 1949). Первое положение является общим и не имеет исключений, так как повышение координации всегда связано со значительным уплотнением и выигрышем объема. Разумеется, для сложных реакций в некоторых случаях этот эффект может быть подавлен объемным эффектом, связанным с образованием других соединений. Второе положение связано с обычной зависимостью между ΔQ и ΔV и является правилом, имеющим исключения, при которых линии фазовых реакций приобретают отрицательный наклон. Такое исключение в силикатах известно для превращения Ca_2SiO_4, который, правда, не встречается в природе, а в минералах, видимо, имеет место для линии равновесия андалузит — силлиманит.

Само собой разумеется, что здесь еще в большей степени вносить изменения может эффект других компонентов, участвующих в реакции,

особенно реакции гидратации, всегда связанные с большими значениями ΔQ. Третье положение также иногда маскируется сложным характером реакций, но позволяет в общем случае выявить зависимость между структурой и составом системы.

Как уже отмечено, важнейшим наиболее распространенным превращением с изменением координации в силикатах является изменение координации алюминия. Повышение давления приводит к целому ряду реакций, связанных с переходом $Al^{IV} \rightarrow Al^{VI}$, которые лежат в основе фациальных делений: кордиерит = гранат + силлиманит + кварц; альбит = = жадеит + кварц; анортит = гроссуляр + дистен + кварц; силлиманит = = дистен и многие другие. Перечисленные реакции происходят еще при давлениях, возникающих при метаморфизме в земной коре, то есть до 25 *кбар*. Можно утверждать, что с дальнейшим увеличением давления весь алюминий должен перейти в шестерную координацию, что подтверждается наблюдениями в алмазоносных эклогитах (Н. Соболев, Кузнецова, 1966$_2$). Последним должен был бы разложиться калишпат, но это не имеет существенного значения, так как калия, по-видимому, в минералах мантии очень мало. Гораздо более существенно то обстоятельство, что алюминий должен исчезнуть из радикалов ромбических и моноклинных пироксенов, что исключает возможность существования глубинной пироксенитовой фации, идея которой выдвинута Иодером и Тилли.

Переход $Al^{IV} \rightarrow Al^{VI}$ в зависимости от температуры сопровождается образованием эпидота, пумпеллиита, мусковита, лавсонита и ряда других минералов. Интересно, что повышение концентрации щелочей противодействует такому переходу и образуются алюмосиликаты — цеолиты и пренит — при низких температурах (в последнем половина алюминия находится в четверной координации). Не совсем понятным исключением из общего правила является хлорит, где значительная часть алюминия остается в четверной координации при низкой температуре и отсутствии сильных оснований.

Из других минералов, в которых катионы могут менять свое координационное число, наиболее интересным примером являются гранаты (Соболев, 1949). Если для кальция и марганца восьмерная координация является обычной, то уже альмандин становится возможным лишь при повышенных давлениях, а переход магния в восьмерную координацию требует уже очень высоких давлений.

Особо следует остановиться на роли необычной структуры шпинели, в которой при общей большой плотности магний находится в необычной четверной координации. Это приводит в некоторых реакциях к расширению поля шпинели при высоких температурах. Что касается давления, то пока при образовании шпинели происходит переход алюминия из четверной координации в шестерную, поле шпинели при повышении давления расширяется. В дальнейшем, при более высоком давлении, когда почти весь алюминий находится в шестерной координации и в реакциях участвует гранат с восьмерной координацией магния, реакция идет в сторону разложения шпинели. Таким образом, шпинелевые пироксениты образуются при промежуточных давлениях между оливиновыми габбро и гранатовыми пироксенитами.

Можно найти еще целый ряд примеров с переходом координационных чисел. Из них мы упомянем о восьмерной координации кальция в моноклинных пироксенах, что отражается на соотношении их с ромбическими пироксенами (см. § 56).

Большое значение подобного подхода уже проверено в ряде примеров, из которых самым разительным является предсказание модификаций кремнезема с Si в шестерной координации, устойчивой при высоких давлениях. В то время как эта гипотеза вызывала самую резкую критику, как необоснованное предположение, она была бле-

стяще подтверждена экспериментально. Несомненно, что и в дальнейшем этот подход явится важным орудием к оценке таких равновесий, проверка которых еще недоступна экспериментально и прямым наблюдениям, а именно, рассуждениям о фазовых превращениях в мантии земли (Ермаков, 1950).

§ 25. Определение температуры и давления при образовании метаморфических минералов по включениям растворов

Наиболее объективные данные для определения температуры образования минералов дает изучение включений минералообразующих растворов. Хотя эти исследования для магматических и метаморфических пород стали возможны лишь в самое последнее время, после создания новой высокотемпературной микротермокамеры Ю. А. Долгова и Л. Ш. Базарова (1965), полученные данные уже сейчас позволяют по-новому подойти к оценке многих температур (Соболев, Долгов и др., 1964).

В табл. 14 сведены данные по гомогенизации включений в минералах гранитов, пегматитов и нефелиновых сиенитов. Можно утверждать, что образование этих минералов происходило при температурах более высоких, чем температуры гомогенизации включений, даже если эти включения являются первичными (вследствие поправки на давление). Из табл. 14 видно, что температуры кристаллизации изученных гранитоидов и нефелиновых сиенитов значительно выше 800° С, а часто и 900° С. Таким образом, существовавшая в последнее десятилетие тенденция к значительному занижению температур кристаллизации этих пород, в первую очередь, гранитов, не может считаться оправданной, что и учтено нами в настоящей работе.

Еще более высокие температуры, порядка 1100—1300° С и даже выше, получены для гомогенизации стекловатых включений во вкрапленниках эффузивных пород. Эти температуры, по-видимому, определяют начальные стадии кристаллизации вкрапленников, хотя этот вопрос заслуживает дальнейшего изучения.

Непосредственные наблюдения над метаморфическими минералами, главным образом, из метасоматических пород привели к обнаружению включений, гомогенизирующихся как в жидкую, так и в газовую фазу. Так как большинство этих включений являются вторичными, температуры гомогенизации, известные по литературным данным, дают лишь нижний предел для температурных оценок. В ранних гранатах известковых скарнов известны включения, гомогенизирующиеся в газовую фазу при температуре 620—730° С (В. Д. Сазонов). В монтичеллите из магнезиальных скарнов максимальные температуры гомогенизации достигали 870—890° С: включения гомогенизировались в жидкую фазу (наблюдения В. И. Синякова и М. М. Федосеевой). На более поздних стадиях в скарновых гранатах, аксините, шеелите, флюорите, эпидоте захватываются включения, гомогенизирующиеся при температурах порядка 300—450° С и выше.

Меньше всего материала имеется по минералам из кристаллических и метаморфических сланцев. Для суждения о температурах метаморфизма зеленых сланцев полезны данные по горному хрусталю из гнезд, начало образования которых, по-видимому, непосредственно следует за метаморфизмом. Эти температуры для Полярного Урала (в кварцах с включениями хлорита) достигают 295° С (Пизнюр, 1959), а для Алдана — 260° С (Бергер, 1961), т. е. метаморфизм проходил при более высокой температуре.

Особый интерес представляют первые данные по андалузиту из пегматитов, образовавшемуся, очевидно, при не очень низких давлениях. Температуры гомогенизации достигают здесь 800° С, что подтверж-

Таблица 14

Температуры гомогенизации высокотемпературных включений в минералах интрузивных пород

Порода и минерал	Температура гомогенизации	Тип гомогенизации	Район	Примечания
Нефелиновый сиенит:				
нефелин	680—850	В жидкость	Ботогол (В. Саян)	По данным Т. Ю. Базаровой (1966)
пироксен	700—800			
Нефелиновый сиенит:				
нефелин	700—850	То же	Нюрганский массив (В. Саян)	
Миаскиты:				
нефелин	800—950	»	Ильменские горы (Урал)	То же
Пегматиты:				
нефелин	700—800	»	То же	»
Уртит:				
нефелин	810—980 и до 1050°С	»	Ловозерский массив (Кольский п-ов)	Имеется крошечная твердая фаза
Фойяит:				
нефелин	700—740	»	То же	
эгирин	700—720	»	»	
Луяврит:				
нефелин	700—720	В газ	»	
Хибинит:				
нефелин	700—720	»	Хибины (Кольский п-ов)	При нагревании при 300° появляется твердая фаза
Гранит:				
кварц	820—860	»	Шток, прорывающий Заурулюнгуевский массив (Забайкалье)	По данным З. В. Щербаковой
Гранит:				
кварц	860—880	В жидкость	Цаган-Олуевский массив (Забайкалье)	
Гранит:				
кварц	800—860	В газ	Куйтунский массив (Забайкалье)	
Гранит:				
кварц	780—820	»	Джельтау (Казахстан)	
Пегматиты хрусталеносного типа, аплитовидная и графическая зона:				
кварц	780	»	Тот же	
Гранит:				
кварц	800—880	В жидкость	Бектау-Ата (Казахстан)	
Пегматиты хрусталеносного типа, аплитовидная зона:				
кварц	780—880	То же	Тот же	По данным Л. Ш. Базарова (1965)
Гранит:				
кварц	760—900	В газ	Кент (Казахстан)	
Пегматиты хрусталеносного типа, аплитовидная зона:				
кварц	680	»	Тот же	

дает возможность образования этого минерала при достаточно высоких температурах и учтено нами при составлении сводной диаграммы системы «силлиманит — дистен — андалузит».

Особняком стоят дистены из пегматитовых жил кристаллических сланцев Сибири. Температуры исчезновения газового пузырька здесь

сравнительно невысоки — порядка 320° С. Однако определение температуры минералообразования по этим данным затрудняется поправкой на давление, которую очень трудно оценить. Помогли наблюдения над включениями, содержащими кристаллики соли (Соболев, Базарова, 1963; Долгов и др., 1967). Оказалось, что растворение кристаллов лишь иногда происходит при температуре 575° С. Обычно же соль остается и при 650—700° С. Эта температура и является нижней температурной границей образования дистена.

Интересно отметить, что низкая температура исчезновения газового пузырька найдена для дистенов из пегматитовых жил Румынии (Pomirleanu и др., 1965). Однако румынские авторы не приводят наблюдения над включениями с твердой фазой и, отказываясь также от косвенной оценки температурной поправки на давление по кривой равновесия «дистен — силлиманит», приходят к необоснованным выводам о низкой температуре образования дистена (порядка 340—385° С).

При изучении включений с твердой фазой иногда удается непосредственно судить о величине давлений. Такие данные мы получаем в том случае, если растворение кристаллов соли происходит при температуре T_1 более высокой, чем температура растворения газового пузырька — T_2. Разница $T_1—T_2$ для неаномальных включений концентрированных растворов меньше или равна поправке на давление. Для газово-жидких включений 30-процентных растворов поправка на давление к температурам исчезновения газовой фазы (при 150—400° С) колеблется от 70 до 100° С на 1 *кбар* (Леммлейн и Клевцов, рис. 4, 1956). Однако она верна лишь для двухфазовых газово-жидких включений. Для рассматриваемых многофазовых включений экспериментальные данные отсутствуют. Но можно ожидать, что поправка будет еще меньше.

По данным З. В. Щербаковой, в некоторых гранитах Забайкалья $T_1—T_2=340°$ С, т. е. давление оценивается в 3400 *бар* даже при поправке в 100° С на 1 *кбар*, а при меньших поправках эта цифра увеличится. Однако такие цифры встречаются редко и обычно $T_1—T_2$ — не более 120—140° С, что отвечает давлению не менее 1,2—1,4 *кбар*.

Более обычными являются методы оценки давлений по учету температур гомогенизации и фазовых соотношений во включениях (Калюжный, 1960; Бакуменко и др., 1965). Не останавливаясь на методике, изложенной в указанных работах, отметим, что для момента гомогенизации включений давления для блоковых кварцев из пегматитов Кента, Бектау-Аты и Джельтау (Казахстан) равны соответственно 1170, 1360 и 1430 *атм* (по Л. Ш. Базарову). Близкие цифры получены для нефелиновых сиенитов Ботогола, Ильменских гор и Ловозера — соответственно 1470, более 1400 и 1530 *атм* (по Т. Ю. Базаровой).

Интересные результаты получены Э. Роддером (Roedder, 1965). Он исходит из плотности CO_2, определенной по степени заполнения первичных углекислотных включений в оливинах из базальтов (0,7—0,9 *г/см*^{3} в нодулях и около 0,2 *г/см*^{3} в фенокристаллах). Путем экстраполяции данных Кеннеди (Kennedy, 1954) по системе CO_2, при предполагаемой температуре захвата включений в 1200° С, расчетные давления оказались 2500—5000 *атм* в нодулях и около 600 *атм* в фенокристаллах. Эти приближенные оценки Роддер считает скорее минимальными, чем завышенными.

Наконец, исследование включений дает непосредственные данные и о составе минералообразующих растворов (Хитаров, 1965; Ходаковский, 1965). Однако, особенно для минералов метаморфических пород, они пока весьма скудны.

Для метаморфических пород особое значение для суждений о давлении и составе растворов имеют наблюдения, сделанные над дистеном из пегматитов, залегающих в кристаллических сланцах Вост. Сибири

(Долгов и др., 1967). Детальные исследования показали, что как в упомянутых выше многофазовых включениях, так и в более поздних двухфазовых включениях «газовый пузырек» фактически представляет собой уплотненную жидкую углекислоту.

Двухфазовые включения характеризуются большим разнообразием количественных соотношений фаз, что свидетельствует об их захвате в момент расслоения системы H_2O—CO_2 на две несмешивающиеся жидкости — существенно водную с 20 мол. % CO_2 и существенно углекислотную с 60 мол. % CO_2. Температура этого расслоения достигает 240—280° С. По диаграмме системы H_2O—CO_2 этим параметрам соответствует давление порядка 2500—3200 *атм*.

Кроме того, встречены однофазовые углекислотные включения. По высоким плотностям углекислоты (газовая фаза появляется при замораживании включений лишь при отрицательных температурах от —12 до —27° С) давление оценивается в 2400—3200 *атм* (при условии захвата включений также при 240—280° С). Очевидно, что при этих параметрах, лежащих в области устойчивости пирофиллита, происходит залечивание трещин в дистене. Но наиболее интересным является присутствие большого количества углекислоты в метаморфических растворах, удаленных от карбонатных толщ. По приблизительным подсчетам весовые содержания CO_2 достигают здесь 50%, а молекулярные — 35%.

Дальнейшее изучение состава включений и особенно температур и давлений должно дать новый материал для выявления условий метаморфизма.

§ 26. Температуры метаморфизма и минералогические термометры

У Гольдшмидта (Goldschmidt, 1911, 1922) интервал температур метаморфизма оценивался цифрами от 0 до 1500° С. Особенно же завышался верхний предел метаморфизма, что не позволило В. Гольдшмидту использовать рассчитанную им реакцию карбонатизации волластонита для оценки давлений. Эти нереальные, как теперь очевидно, цифры были следствием отсутствия экспериментальных данных и недостаточности фактического материала.

Еще до получения экспериментальных данных, по мере накопления геологического и минерало-петрографического материала цифры Гольдшмидта подверглись критике, т. к. были получены более реальные оценки температур метаморфизма *. В частности, верхний предел температуры метаморфизма был снижен до 900—1000° С. Однако в развитии идей о температурах метаморфизма обнаружилась ошибочная тенденция занижений их. Например, Барт (Barth, 1952) интервал температур регионального метаморфизма оценивал в 100—700° С и только для некоторых контактово-метаморфических пород он признавал температуры в 700—1000° С (см. гл. V). Соответственно были занижены температурные интервалы образования всех фаций регионального метаморфизма примерно на 100—150° С. В частности, занижение температур формирования высокотемпературных фаций метаморфизма было связано с идеями о метасоматической гранитизации, а также с идеями Иодера о резких колебаниях H_2O и возможности «сухого» метаморфизма (см. § 20). Только в последние годы по мере развития экспериментальных исследований появилась возможность более уверенных определений температур метаморфизма. Был поднят вопрос о нижней границе регионального метаморфизма в интервале 300—400° С (Fyfe et al., 1959; Соболев, 1960; Соболев и др., 1964 и др.) и о более высокой температуре образования гранитов и анатексиса (Соболев и др., 1965) и т. д.

* Из советских работ большое значение имели работы Д. С. Коржинского в 30-х годах.

Однако еще и до сих пор оценить температуры метаморфизма трудно и мнения по этому вопросу у разных исследователей различны. При расшифровке экспериментальных данных существуют две трудности: 1) наличие наклона кривых равновесий, т. е. зависимость температур превращения от давления (поэтому без указания хотя бы примерного давления оценка температур, как правило, очень затруднительна); 2) колебание температур равновесий в зависимости от парциального давления воды. В тех случаях, когда влияние давления невелико, т. е. линии равновесия почти параллельны оси давлений, они могут заметно снижаться вследствие изменения доли P_{H_2O} во флюиде (для реакций дегидратации и декарбонатизации) и (или) вследствие вхождения изоморфных примесей в природные минералы по сравнению с экспериментально изученными фазами. Однако дело далеко не безнадежно, т. к. существуют методы оценки влияния P_{H_2O} и изоморфных примесей (см. § 14). Особенно важны те данные, которые появляются для независимого определения температуры, в частности, данные по температурам гомогенизации газово-жидких включений в минералах (см. § 25).

Рассмотрим, прежде всего, вопрос о верхней и нижней температурных границах метаморфизма. Температуры лав и минеральные ассоциации в породах показывают, что температуры контактового метаморфизма (и метаморфизма вообще) вряд ли превышали 1300° С. Более высокие температуры (до 1500° С) достигаются только в специфических горелых породах. Температура образования гранитоидов и гранитоидных контактов занижалась, но непосредственные измерения показали, что она достигает 900° С и выше (в гипабиссальных условиях; см. § 25). Это подтверждает соображения о режиме H_2O в данных условиях (§ 7, 20). Отсюда вытекает необходимость пересмотра температур образования скарнов магматической стадии и других контактовых пород. Наблюдениями установлено, что температура в этих условиях достигает 950° С.

Верхний температурный предел регионального метаморфизма определить сложнее. Однако ряд данных показывает, что температуры регионального метаморфизма достигают 900° С. Об этом свидетельствует содержание Al в ромбических пироксенах (см. § 56), составы сосуществующих моноклинных и ромбических пироксенов, шпинелей и Fe—Ti окислов и другие минералогические «термометры» (см. ниже). В то же время температуры регионального метаморфизма не превышали 1000° С, что подтверждается отсутствием массового плавления базальтоидов, составами ортопироксенов и сосуществующих пироксенов, присутствием доломита во всем интервале гранулитовой фации, отсутствием распада пироп-альмандиновых гранатов (чистый альмандин при 9000 *бар* распадается при 1000° С). Во всяком случае, в земной коре верхний предел регионального метаморфизма определяется в интервале 900—1000° С. И даже в верхних частях мантии, судя по минералогическим особенностям ксенолитов мантии, температура вряд ли превышала 1000—1100° С.

Нижний температурный предел контактового метаморфизма без метасоматоза, как правило, не опускается ниже 500° С. Почти все описываемые более низкотемпературные образования связаны с явлениями метасоматоза.

Для регионального метаморфизма (фации зеленых сланцев) *нижняя температурная граница* составляет около 350—400° С. Она фиксируется по отсутствию в низкотемпературных метаморфических сланцах каолинита, диаспора, цеолитов, по полиморфным модификациям хлоритов и слюд, по температурам включений в кварцевых жилах в зеленых сланцах (см. § 25) и по целому ряду других минералогических термометров. При более низких температурах образуются только метасома-

тические образования «цеолитовой фации» и «фации регионального эпигенеза». В области высоких давлений (лавсонит-глаукофановая фация) нижняя температурная граница снижается до температур порядка 300° С, но никогда не достигает температур 100—200° С, как было представлено в схемах Барта и других авторов. Это объясняется тем, что нижняя граница метаморфизма является по существу кинетической границей: при более низких температурах реакции идут настолько медленно, что преобразования захватывают лишь наиболее реакционноспособные материалы (гелеподобные образования в цементе, стекла и т. д.) или идут лишь в присутствии активных концентрированных растворов. Но даже в этих случаях равновесие нередко не достигается.

Наиболее важной температурной границей при переходе от среднек высокотемпературному метаморфизму является реакция между мусковитом и кварцем. С учетом реальных значений P_{H_2O}, эта граница соответствует температурам 600—650° С. Это подтверждается также и минералогическими данными.

В заключение приведем краткий обзор и сопоставление косвенных минералогических термометров *, связанных с различными равновесиями.

Минералогические термометры можно разбить на три группы и систематизировать в следующем порядке.

I. *Полиморфные превращения и другие твердофазные реакции:*

1) полиморфные модификации: а) α—β-кварц; б) тридимит; в) α—β-волластонит; г) силлиманит — андалузит; д) малокальциевые протопироксены⇄ортопироксены;

2) минералы, распадающиеся или образующиеся с понижением температуры: а) муллит; б) геденбергит; в) мелилит.

Приведены примеры превращений, которые меньше других твердофазных реакций зависят от давления, но все же и этим влиянием давления, как правило, пренебречь нельзя. Другие равновесия, например с участием пироксена, очень зависят от состава фаз; некоторые минералы, например, α-волластонит, встречаются редко. Поэтому использовать эти термометры можно ограниченно. Наибольшее значение могло бы иметь превращение α—β-кварц (с учетом повсеместной распространенности кварца), однако оно идет в обе стороны без задержек и очень трудно восстановить по косвенным признакам наличие α-кварца в первоначальной породе (см. § 4, 5);

3) структурные модификации, связанные с явлениями упорядочивания или близкие к ним: а) в полевых шпатах (степень упорядоченности; б) в слюдах (например, *1M—2M*-мусковит); в) в хлоритах (7 Å и 14 Å-хлориты).

Все эти превращения идут с трудом, очень часты задержки, и метастабильные состояния и зависят не только от температуры, но и от других факторов. Поэтому можно считать, что степень упорядоченности полевых шпатов не может служить надежным температурным указателем (см. § 49). Мало перспектив имеет также использование структурных модификаций слюд и хлоритов, т. к. и здесь дело осложняется вялостью превращений и метастабильностью, а также зависимостью от состава и трудностями экспериментального изучения.

II. *Распад твердых растворов и распределение компонентов между сосуществующими фазами:*

---

* В основном они рассмотрены в предыдущих параграфах и в гл. V, а также в разделах о соответствующих минералах; здесь мы лишь суммируем основные результаты и применимость соответствующих термометров на данном этапе.

4) распад твердых растворов: а) полевые шпаты (пертиты и антипертиты; см. § 49); б) кальциевые и малокальциевые пироксены (см. § 56); в) титановые окислы; 2) кальцит — доломит;

5) распределение элементов между сосуществующими минералами: а) содержание альбита в сосуществующих полевых шпатах (двуполевошпатовый термометр Т. Барта; см. § 49); б) содержание TiO_2 магнетита (метод Баддингтона). Строго говоря, должно рассматриваться содержание Ti в магнетите в равновесии с ильменитом; без ильменита оно может быть не предельным для данной температуры и зависеть от общего состава породы; это равновесие зависит также от P_{O_2} (см. § 10); в) содержание Sc в биотите (метод Офтедаля). Метод не имеет ясных теоретических обоснований, т. к. в равновесии с биотитом, как правило, нет минералов, определяющих предельное содержание Sc в биотите, содержание Sc в биотите зависит не только от температуры, но и от общего содержания его в породе; г) содержание Al в ромбическом пироксене в равновесии с пироп-альмандиновым гранатом и (или) Al-шпинелью («ортопироксеновый термометр и барометр», см. § 56)*.

Наибольшее распространение до сих пор имели методы Барта, Баддингтона и Офтедаля. Два метода Баддингтона и для «ортопироксенового» барометра имеются соответствующие экспериментальные данные. Однако применение большинства методов II гр. к конкретным породам (табл. 15) показывает значительное занижение вероятных температур метаморфизма. Это объясняется тем, что все эти методы имеют ограничения, из-за которых они пригодны лишь для определения нижнего (иногда заведомо очень низкого) температурного предела. Важнейшей причиной этого является следующее:

1) состав твердых растворов (например, пертитов) фиксирует не температуру образования соответствующего минерала, а температуру распада твердых растворов, который мог произойти значительно позже, при температуре более низкой, чем образование минерала; наиболее ранние явления распада могут быть также затушеваны перекристаллизацией минералов (особенно для пары кальцит — доломит);

2) точные экспериментальные данные для большинства соответствующих равновесий отсутствуют, вследствие чего, например, двуполевошпатовый термометр Барта (1962) проградуирован исходя из приблизительных, явно заниженных оценок температур некоторых «реперных» пород. Кроме того, как подчеркивает сам Т. Барт, этот термометр определяет минимальную температуру равновесия в породе, хотя здесь можно ожидать, что перераспределение компонентов между минералами с понижением T происходит труднее, чем простой распад твердых растворов. В результате, по данным Барта и других исследователей, в гнейсах преобладающим «фоновым» значением температуры, определенным по двуполевошпатовому термометру, нередко является температура в 350—400° С, что соответствует нижнему температурному пределу (кинетическому по своей природе) метаморфизма вообще. Данные по титаномагнетитам в основном получены до уточненных экспериментальных данных (Lindsley, 1963, см. § 10) и дают сильно заниженные температуры;

3) колебания давления, возможно, сказываются на температурах соответствующих равновесий сильнее, чем это обычно принимается. Предварительные расчеты Б. Г. Лутца (1967) показывают, что для методов Барта и Баддингтона влияние давления существенно.

---

* В последнее время Л. Л. Перчуком ($1967_{1,2}$) опубликован ряд интересных диаграмм распределения, непосредственно относящихся к минералам метаморфических пород. По его мнению, наилучшие результаты дают «термометры», связанные с равновесиями с участием воды, как, например, распределение Fe и Mg в паре гранат — биотит. В то же время некоторые из его диаграмм дают совершенно неудовлетворительные результаты (например, гранат-пироксеновый «термометр»).

Таблица 15

Сопоставление палеотемператур, полученных по различным минералогическим термометрам

Породы, формации	Источник	Предполагаемая истинная T	Температуры по косвенным методам				
			двуполевошпатовый термометр	упорядочение плагиоклаза	содержание Ti в магнетите	содержание Sc в биотите	g в кальците и доломите
1. Докембрий Южной Норвегии							
а) гнейсы	Barth, 1960	—	400	—	—	—	—
б) гранито-гнейсы диапировые	Барт, 1962	650	550	300—510	—	—	—
в) пегматиты и очковые гнейсы	То же	—	600—650	400—450	—	—	—
2. Финляндия, пегматиты	Simonen, 1961	650	850—630	—	—	—	—
3. Южная Карелия							
а) ладожская серия	Лобач-Жученко, Крылов, 1966	650—750	350—410	—	—	800	—
б) гранодиориты	Лобач-Жученко, Крылов, 1966	—	450—500	—	500	800	—
в) аляскитовые граниты и пегматиты	Лобач-Жученко, Крылов, 1966	—	350—675	—	500	575—740	—
г) порфиробластовые граниты	Лобач-Жученко, Крылов, 1966	600—650	600	—	500	660—700	—
д) пегматиты, пегматоидные граниты	Крылова, Васильева, 1966	—	520—690	—	—	—	—
4. Гранулитовая фация Анабарского щита							
а) гранитоиды и гнейсы	Лутц, 1964	800—850	535—860	—	450—600	—	—
б) карбонатные породы	Иоффе, 1966	—	—	—	—	—	475—610
5. Алданский комплекс: (аляскиты, пегматиты)	Крылова, Васильева, 1966	750—850, до 650	660—830	—	470—530	—	—
6. Становой комплекс:							
а) пегматиты и граниты	Судовиков и др., 1965	630	480—630	—	—	530—540	—
б) становые гранитоиды		650	590—610	—	—	—	—
в) перекристаллизованные (диафторез), граниты	Судовиков и др., 1965	650	490—690	—	—	—	—

Указанные соображения надо иметь в виду и учитывать не минимальные, а максимальные температуры, получаемые по термометрам II группы. Эти температуры будут ближе к истинным.

III. *Реакции дегидратации и декарбонатизации.* Значение этих реакций как главных «термометров» метаморфизма подробно разобрано в § 18, 19. Здесь мы отметим только, что главными осложняющими факторами при использовании результатов экспериментов по этим реакциям является снижение парциального давления H_2O (CO_2) и добавочные примеси. Для реакций дегидратации снижение P_{H_2O} и добавление таких примесей как железо, марганец и др. понижают температуры образования природных соединений, поэтому экспериментальные данные по «чистым» системам в большинстве случаев являются верхними температурными пределами природных процессов.

Таким образом, *все минералогические термометры дают лишь приблизительные температуры метаморфизма. Однако совместный их анализ и общий парагенетический подход, с обязательным учетом ограничений и необходимых поправок, дает возможность достаточно точно определять температуру метаморфизма.*

Термометры II группы дают нижний предел температуры, термометры III группы — верхний предел, а термометры I группы обычно зависят от давления и чаще используются как барометры, если температура определена другими методами.

§ 27. Величины давления при метаморфизме в земной коре и в мантии

До недавнего времени давление при метаморфизме определяли исходя из литостатических нагрузок по мощностям отложений, т. е. давление считалось прямой функцией глубины. Хотя на этот счет и высказывались сомнения, но прямых данных, позволяющих независимо оценить давление, не было.

Имеется два типа реакций, по которым можно независимо от литостатических нагрузок оценивать давление:

1) реакции с учетом газовой фазы, которые имеют заметный наклон кривых к оси давлений. Такие реакции стали использоваться уже давно, особенно реакции декарбонатизации, наклон кривых которых считался более крутым, чем кривых дегидратации. Однако, все реакции с участием H_2O и CO_2 зависят от парциального давления H_2O и (или) CO_2. Поэтому оценки давлений и выводы в значительной степени зависят от допущений, которые принимаются для режима H_2O и CO_2. Кроме того, при давлениях свыше 3 *кбар* кривые реакций и дегидратации, а также декарбонатизации в большинстве случаев становятся почти параллельными оси давлений и из-за этого они вообще непригодны для оценки давлений. Поэтому оценка давлений по реакциям с участием газовой фазы не может считаться объективной и точной.

2) твердофазные реакции, главным образом, полиморфные превращения и реакции образования, или распада минералов (без участия H_2O, CO_2 и др.). Из них наиболее пригодны те, кривые которых круто наклонены к оси давлений и включают наиболее распространенные минералы. Количество реакций, линии которых на *PT*-диаграмме получены экспериментально, в последние годы сильно возросло. Из них можно отметить линии образования пиропа, жадеита, разложение альбита, анортита, полиморфных переходов с образованием дистена, арагонита, коэсита, алмаза, реакции с участием граната, кордиерита и шпинели (эклогитизации и другие; см. § 5). Для определения давления пригодны и другие твердофазные равновесия, которые мы упоминали выше для определения температуры, но они больше зависят от

температуры, т. е. кривые их наклонены полого, и точность определения по ним давления невелика.

Главное преимущество твердофазных реакций типа полиморфных превращений состоит в том, что они не зависят от режима H_2O и CO_2 и вообще от содержания летучих компонентов. Более того, на линиях равновесия, наиболее круто наклоненных, мало сказываются ошибки в определении температуры, а также смещения, вызываемые вхождением дополнительных изоморфных компонентов (конечно, до известных пределов). Поэтому твердофазные реакции будут для нас главными геобарометрами. Однако, при определении давления необходимо учитывать влияния изоморфных примесей и возможный эффект неравностороннего давления (см. § 23).

С учетом соответствующих поправок, мы можем следующим образом оценивать давления при метаморфизме: верхний предел давления в земной коре (25—30 *кбар*) определяется линией коэсита: коэсит в коре не встречен, кроме метеоритных кратеров. Если даже в будущем он будет найден, то это будет большой редкостью.

Давления около 15—20 *кбар* в земной коре достигаются. Это доказывается целым рядом факторов, сопоставляемых с экспериментальными данными (см. § 5). Эклогитизация осуществляется практически на всем интервале железистости пород, поле дистена достигается на всем протяжении дистеновой кривой; известны очень маложелезистые пиропы, правда, всегда с некоторым содержанием Ca (см. § 52), при низких температурах достигается кривая жадеита с кварцем и т. д.

В то же время, исходя из мощности земной коры, доступной наблюдению, оценка литостатической нагрузки получается заметно меньше: для глубин 40—60 *км* она составляет 10—15 *кбар*. Известно, что в ряде случаев глубины залегания пород, образовавшихся при высоких давлениях, были гораздо меньше — порядка 5—10 *км*, т. е. литостатические нагрузки не превышали 3—5 *кбар*. Следствием этого несоответствия является тезис о возможности значительных перегрузок давления по сравнению с литостатическим давлением при метаморфизме (Соболев, 1951, 1960, 1964; Добрецов, 1964). Иногда величина перегрузок на сравнительно малых глубинах достигает 10 *кбар*.

Идеи о значительных колебаниях давления на одной и той же глубине вследствие тектонических перегрузок развивались многими геофизиками. Одними из первых опубликованы расчетные оценки

Таблица 16

Прочность (предельное касательное напряжение S) и возможные колебания общего давления на разных глубинах

(Uffen, Jessop, 1963)

Глубина, км	T, °C	Гранит		Базальт		Дунит	
		S, кбар	P, кбар	S, кбар	P, кбар	S, кбар	P, кбар
0	0	1,5	0±2,0	2,0	0±2,7	2,0	0±2,7
5	200	5,95	1,3±7,9	8,0	1,3±0,7	8,0	1,3±10,7
10	350	7,05	2,7±9,4	9,15	2,7±12,2	9,15	2,7±12,2
20	550	7,35	5,5±9,8	10,15	5,5±13,5	10,15	5,5±13,5
30	700	6,6	8,4±8,8	10,6	8,4±14,1	10,6	8,4±14,1
40	850	4,8	11,5±6,4	10,15	11,5±13,5	10,15	11,5±13,5
50	980	2,6	15,6±3,5	9,9	15,0±13,3	9,9	15,0±13,2
60	1100	0	18,0±0	9,55	18,0±12,75	9,55	18,0±12,7
100	1500	—	—	6,3	31,0±8,4	6,3	31,0±8,4
200	1950	—	—	0	65,0±0	0	5,0±0

Примечание: подчеркнута величина с максимальными отклонениями по давлению для разных пород; литостатическое давление соответствует средней плотности земной коры, т. е. оценки колебаний давления даны для массивов гранита (габбро или дунита), включенных в «среднюю» земную кору.

Ф. Берча (Birch, 1955), согласно которым, до глубин 30—50 *км* максимальные отклонения от гидростатического давления могут достигать 4000 *бар*.

Эти и аналогичные оценки (Coleman, Lee, 1962; Uffen, Jessop, 1963) пределов колебаний давления исходят из прочностных свойств пород. Ф. Берч принял среднюю прочность коры для этих глубин в 3000 *бар* (касательное напряжение $S=3$ *кбар*). Более новые и полные данные для различных типов пород по Р. Аффену и Жессопу приведены в табл. 16. По этим данным, прочностные свойства и пределы колебаний давления на одной и той же глубине значительно выше, чем принято Берчем. Средняя цифра максимальных перегрузок на глубине 5—30 *км* составляет 8—14 *кбар*, что хорошо соответствует цифре 10 *кбар*, полученной по минералогическим данным.

Однако точность таких оценок невелика из-за малого количества экспериментов по прочностным свойствам пород и трудностям учета фактора времени. Кроме того, вышеприведенные цифры соответствуют безводным условиям, тогда как в присутствии воды уже при 850° С и 15 *кбар* дунит, анортозит и кварцит имеют нулевую прочность (т. е. текут; Griggs, Blacic, 1965). Из факта глубокофокусных землетрясений следует, что кратковременные перегрузки могут существовать на глубинах до 700 *км*. Но могут ли существовать тектонические или иные перегрузки длительное время, необходимое для процессов метаморфизма? По мнению В. С. Соболева (1962), такие перегрузки длительное время могут существовать даже на глубинах более 100 *км*, тогда как, по мнению Н. Л. Добрецова (1964), длительное существование перегрузок для больших глубин с нагретыми и потому высокопластичными породами маловероятно и, наоборот, весьма вероятно для относительно небольших глубин (до 20 *км*).

Несмотря на то, что тезис о тектонических перегрузках не нов (см. например. Backlund, 1936 и обзор в гл. V), он все еще дискутируется, т. к., кроме указанных спорных моментов, до сих пор не ясны причины и механизмы «тектонических перегрузок». Часть возражений со временем снимается, и идея о высоких давлениях, не связанных с мощностями пород, постепенно пробивает себе дорогу. Об этом свидетельствует, например, изменение взглядов Д. С. Коржинского (1964) на глаукофановые сланцы. В последние годы появились компромиссные решения. Признавая необходимость высоких давлений для образования соответствующих пород, исследователи объясняют их тектоническими «вдавливанием», локальным и очень быстрым погружением соответствующих зон (Miyashiro, 1961; Essene, Fyfe, Turner, 1965; Коржинский, 1966 и др.). По существу в этих моделях оспаривается возможность оценки литостатических нагрузок по мощностям пород (реставрации разреза) и в новом виде возрождается тезис о давлении, как функции глубинности.

Возможны и другие механизмы возникновения перегрузок, в частности, «автоклавный» механизм, или флюидное сверхдавление (Scheidegger, 1963; Добрецов, 1964). Независимо от причин повышения давления на твердые породы, только повышение давления флюида обеспечит образование соответствующих ассоциаций, служащих барометрами высоких давлений, если признать, что реакции идут с участием флюида и через него. Отсюда ясно, что необходимым и, возможно, главным условием образования пород высоких давлений в земной коре является полная замкнутость системы в отношении порового флюида, т. е. невозможность флюида свободно перемещаться в участки пониженных давлений. В решения проблемы высоких давлений в земной коре необходимо дальнейшее и тщательное изучение всех указанных вопросов.

Однако, независимо от причин и механизма повышенных давлений в земной коре, необходимо выделение и картирование соответствующих

комплексов высоких давлений. Поэтому главной особенностью предлагаемой ниже схемы фаций (гл. V) является четкое и последовательное выделение фаций высоких давлений. Предварительный анализ распространения пород соответствующих фаций показывает их закономерную приуроченность к определенным структурам и тектоническим зонам (Miyashiro, 1961; Добрецов и др., 1965, 1966). Это не только способствует решению проблемы высоких давлений, но и дает новую информацию геологам и тектонистам и ставит перед ними новые проблемы.

Границей раздела фаций высоких и средних давлений, обычных для регионального метаморфизма, служат вышеуказанные кривые устойчивости дистена, пиропа, жадеита, арагонита и линия полной эклогитизации базальтоидов. Эти линии, кроме дистеновой, располагаются на *PT*-диаграмме в виде компактного пучка (см. рис. 76) и определяют область давления свыше 10—17 *кбар*, которая не достигается за счет литостатических нагрузок при обычных мощностях земной коры и геотермических градиентах.

Поле дистена, согласно последним экспериментальным данным (Newton, 1966; Althaus, 1966), отходит от вышеописанного пучка в область более низких давлений и характеризует промежуточные условия, которые в некоторых случаях могут достигаться и без существенных перегрузок (тектонического или иного характера). Однако, мы сохраняем эту линию как границу фаций высоких давлений из-за распространенности дистена — силлиманита и, вследствие того, что при той же температуре породы с дистеном образовались при более высоком давлении, чем породы с силлиманитом или андалузитом. Породы же с жадеитом, пиропом, арагонитом и т. д. характеризуют следующую ступень еще более высоких давлений, которую мы рассматриваем как соответствующую субфацию фаций высокого давления.

Другая граница давления должна быть проведена между фациями средних давлений, соответствующих обычному региональному метаморфизму, и фациями низких давлений, куда попадает большинство контактово-метасоматических пород. Как сказано в § 31 и в гл. VII, эта граница соответствует примерно величинам 3—5 *кбар*. Однако, граница эта нерезкая и существуют группы пород, которые образовались при промежуточных давлениях. Приблизительность оценки (3—5 *кбар*) связана с недостаточностью экспериментальных данных.

Сведения о давлениях в мантии пока ограниченны. По присутствию типичных фаций высоких давлений (эклогиты) для верхней мантии предполагаются давления не менее 20 *кбар*, а находки алмазов указывают на существование еще более высоких давлений (свыше 45 *кбар*).

Глава V

УЧЕНИЕ О МЕТАМОРФИЧЕСКИХ ФАЦИЯХ

На рубеже XIX—XX веков начал распространяться физико-химический подход к изучению метаморфизма и глубинных явлений вообще. Постепенно различные исследователи пришли к общему представлению о метаморфизме как о серии сложных химических реакций в породах с участием порового флюида, ведущих к термодинамическому равновесию. В развитии этих идей можно наметить три главных направления: 1) концепция метаморфических фаций; 2) применение правила фаз и парагенетический анализ; 3) относительная роль равновесия и кинетики реакций, применимость расчетных и экспериментальных данных. Содержанием настоящей главы является исторический обзор и современное состояние учения о метаморфических фациях.

Формулировка и развитие концепции метаморфических фаций является результатом накопления фактического материала по геологическому картированию с углубленным минералогическим изучением пород и последовательного приложения физико-химических принципов к метаморфическим породам. Концепция метаморфических фаций относится к важнейшим достижениям метаморфической петрологии XX века. Она является частью общей проблемы фаций в геологии, и хотя возникла позже, чем учение об осадочных фациях, достигла стадии достаточно строгой и стройной теории.

§ 28. От зон глубинности Бекке и Грубенмана до схемы фаций Эскола

Наиболее ранние представления, сходные с некоторыми положениями современного учения о «метаморфических фациях», появились почти одновременно с первыми работами физико-химического направления в геологии. Они связаны с именами Ван-Хайза, Бекке и Грубенмана, создавших представления о «глубинных зонах метаморфизма». Однако на связь между глубиной образования и парагенезисами метаморфических пород указывали еще Седерхольм (Sederholm, 1891), а также Вильямс (Williams, 1889), Мишель-Леви (1878—1879) и некоторые другие исследователи.

Ван-Хайз (Van Hise, 1898, 1904) выделил две физико-химические зоны в земной коре. В верхней зоне «катаморфизма» преобладают экзотермические «ассоциативные» реакции (окисления, гидратации, карбонатизации, т. е. реакции под воздействием подземных вод и воздуха). Она может быть подразделена на подзоны выветривания и цементации. Бо-

лее глубинная зона «анаморфизма» характеризуется преобладанием эндотермических реакций диссоциативного характера (восстановления, дегидратации и декарбонатизации), сопровождающихся уменьшением объема образующихся минералов. По соотношению механических и химических преобразований он выделяет три зоны: верхнюю, где преобладает катаклаз, промежуточную, где комбинируются механические и химические преобразования, и нижнюю, где формируются структуры течения, образуются кристаллические сланцы и гнейсы. Ван-Хайз разделял также равностороннее и неравностороннее давления и ввел для последнего название «стресс». Как видим, в понятие «метаморфизм», по Ван-Хайзу, включены все процессы изменения пород. Им намечен первый вариант зон глубинности и проведено четкое разделение приповерхностных и глубинных (собственно метаморфических в современном понимании) процессов.

Более глубокими, действительно основополагающими были идеи Бекке (Becke, 1896, 1903, 1921). В его работах, посвященных метаморфизму, можно выделить два главных направления.

1. Работы о правиле объемов при метаморфизме (Volumgesetz), т. е. расчеты реакций образования минералов и пород с выигрышем объема, которым благоприятствует повышение давления (см. § 5). Почти одновременно с Бекке на объемные эффекты минералообразования обратил внимание Ф. Ю. Левинсон-Лессинг (1899), введя понятие о «плюс»- и «минус»-минералах.

2. Работы Бекке о двух глубинных зонах метаморфизма (рис. 71). В соответствии с различными физическими условиями в этих зонах при региональном метаморфизме образуются различные минеральные ассоциации:

а) для верхней зоны характерны такие минералы, как цоизит, эпидот, мусковит, альбит, хлорит, антигорит, хлоритоид; многие из них гидроксилсодержащие. В этой зоне происходит серия реакций гидратации и карбонатизации при умеренных температурах и высоких давлениях, причем реакции определяются главным образом возрастающим давлением и подчиняются требованиям закона объемов;

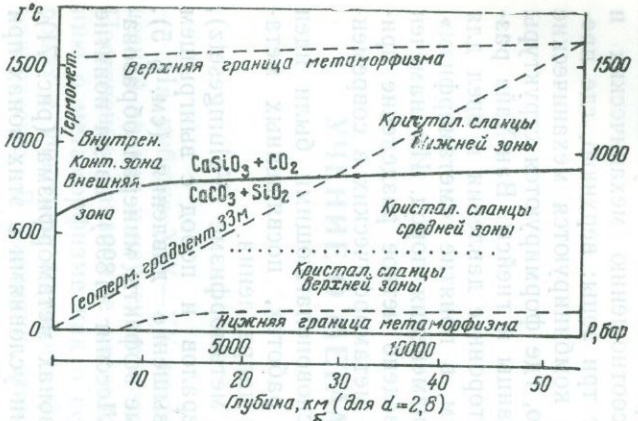
б) для нижней зоны типичны пироксены, биотит, гранаты, основной плагиоклаз, калишпат, силлиманит, кордиерит, оливин. Здесь давление может быть очень высоким, но влиянию давления противодействует очень высокая температура и поэтому требования закона объемов не выполняются, в частности, калишпат и кальциевый плагиоклаз менее плотны, чем их эквиваленты — слюда и эпидот. В этой зоне многие реакции характеризуются выделением H_2O и CO_2.

В обеих зонах могут присутствовать кварц, роговая обманка, турмалин, ставролит, сфен, рутил. При подъеме ближе к поверхности земли и уменьшении температур и давления порода из глубинной зоны переходит в условия верхней зоны, однако, минеральные ассоциации нижней зоны при этом в основном сохраняются по причине резкого уменьшения скорости реакций. Это объяснение Бекке устойчивости продуктов высокотемпературного метаморфизма вошло в большинство более поздних руководств по метаморфизму.

Представления о глубинных зонах метаморфизма наиболее полно развиты в работах Грубенмана (Grubenmann, 1904, 1910). Они вошли во все более поздние учебники (иногда их называют «зонами Грубенман — Ниггли»). Первоначально (почти одновременно с Бекке) Грубенман выделил три зоны — верхнюю, среднюю и нижнюю и соответствующие им группы пород — эпи-, мезо- и катапороды. Позже классификации Грубенмана и Бекке объединили и стали говорить об эпизоне, мезозоне и катазоне метаморфизма. Основные положения Грубенмана о метаморфических зонах представлены в табл. 17.


T
C
Нижняя зона (катапороды)
Средняя зона (мезопороды)
Верхняя зона (эпипороды)
A
P

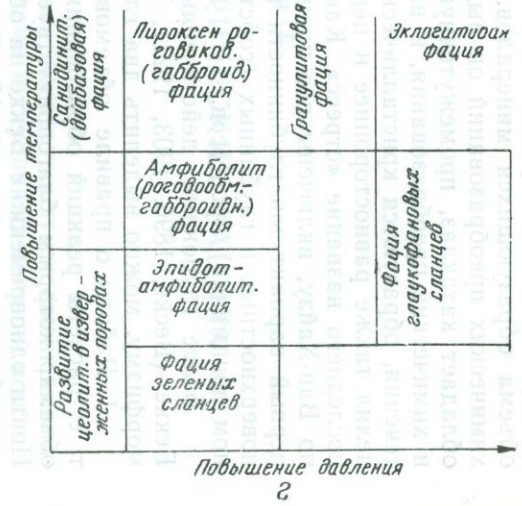
а


T°C
1500
1000
500
0
Термометт.
Верхняя граница метаморфизма
Внутрен.
Конт. зона
Внешняя зона
$CaSiO_3 + CO_2$
$CaCO_3 + SiO_2$
Кристал. сланцы нижней зоны
Кристал. сланцы средней зоны
Кристал. сланцы верхней зоны
Геотерм. градиент 33м
Нижняя граница метаморфизма
P, бар
5000
10000
10
20
30
40
50
Глубина, км (для d=2,8)

б

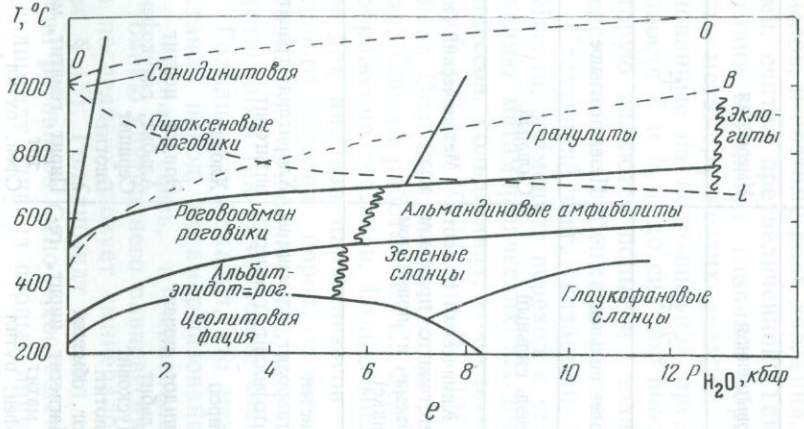

T
Санидинит.
Пироксен-роговиковая фация
Эклогитовая фация
Амфиболитовая фация
Фация зеленых сланцев
P

в


Повышение температуры
Санидинит. (диабазовая) фация
Пироксен роговиков. (габброид.) фация
Гранулитовая фация
Эклогитовая фация
Амфиболит (роговообм.-габброидн.) фация
Фация глаукофановых сланцев
Эпидот-амфиболит. фация
Развитие цеолит. в изверженных породах
Фация зеленых сланцев
Повышение давления

г





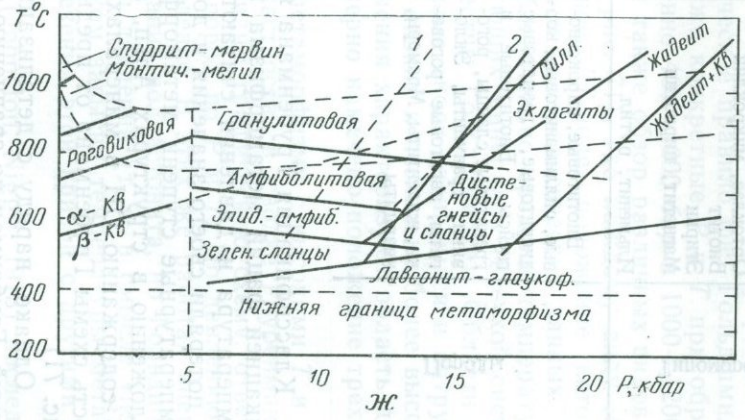


Рис. 71. Схемы фаций метаморфизма по разным авторам
а — Бекке — Грубенман (1903—1910); *б* — Гольдшмидт (1912); *в* — Эскола (1920); *г* — Эскола (1939); *д* — Рамберг (1952); *е* — Тернер, Ферхуген (1959—1961); *ж* — Соболев (1964)

Таблица 17

Характеристика глубинных зон метаморфизма по Грубенману (1904)

	Зоны	Нижняя (катазона)	Средняя (мезозона)	Верхняя (эпизона)
Физико-химические условия	Температура	Очень высокая	Повышенная	Умеренная
	Тепловой эффект	(—)	(—) +	+
	$P_{гидрост}$	Очень сильное	Более сильное	Незначительное
	Стресс	Более слабый	Очень сильный	Сильный
	Преобладающий вид метаморфизма	Химический (медленная перекристаллизация с сохранением форм)	Химический (в соответствии с правилом объема и принципом Рикке)	Механический (катаклаз)
Типоморфные минералы		Силлиманит Альмандин Ромбич. пироксен, оливин Пироп, кордиерит, шпинель Анортит Альбит, жадеит Ортоклаз, микроклин Биотит Эгирин Магнетит, пирротин Ильменит, рутил	Дистен Ставролит, альмандин, антофиллит, грюнерит Пироп Эпидот, цоизит Альбит Мусковит Биотит Рог. обманки Магнетит, пирит, гематит Сфен, рутил	Хлоритоид, гранат, антигорит Хлорит Эпидот, цоизит Альбит, глаукофан Серицит Биотит ? Пирит, гематит, магнетит Сфен, рутил
Породы		Биотитовые, пироксеновые, силлиманитовые, кордиеритовые, гранатовые гнейсы. Биотитовые и гранатовые сланцы, роговики, гранулиты, Эклогиты, авгитовые роговики, жадеититы. Мраморы, кварциты	Мусковит-биотитовый сланец. Гранатовые, ставролитовые, роговообманковые сланцы, нефриты, амфиболиты. Гранулиты, слюдяные, роговообманковые, гранатовые и эпидотовые гнейсы. Мраморы, кварциты	Кварц-серицитовый и Са-филлит; хлоритоидные кварцитовые глаукофановые, тальковые сланцы, серпентиниты, эпидотовые роговики, породы типа порфироидов

Классификация Грубенмана является, по существу, первой классификацией фаций метаморфизма по одному параметру глубинности, а температура и давления считаются функцией глубины. Эти три зоны не потеряли своего значения и до сих пор, т. к. отражают три крупные температурные ступени метаморфизма, выделенные геологически — по положению в структурах Альп, а минералогически, главным образом по содержанию OH в минералах. Нетрудно видеть также преемственность схемы Грубенмана от предыдущих, особенно от схемы Бекке (см. рис. 71).

Однако, наряду с детализацией и развитием прогрессивных положений, Грубенман по сравнению с Бекке допустил и некоторые ошибки, а именно: он недооценил самостоятельность роли давления и по существу все преобразования свел к изменению температуры. Это касается особенно твердофазных реакций, идущих с изменением объема,

которые по сути дела не отражены в его классификации. Он считал, что соответствующие объемные эффекты невелики, в частности, объемы силикатов лишь очень незначительно отличаются от суммы объемов окислов, и поэтому роль давления, подчеркиваемую предыдущими авторами, считал преувеличенной. Таким образом, зоны глубинности Грубенмана отражают, главным образом, температурную последовательность метаморфических реакций. Эта классификация и терминология, основанные на неправильной предпосылке об однозначной взаимосвязанности T и P, и до сих пор вносят некоторую путаницу, реакцией на которую являются попытки полного отрицания рационального ядра представлений Грубенмана (Семененко, 1963).

Следующий шаг, связанный с именами Гольдшмидта, Джонстона и Ниггли, знаменует переход к углубленному физико-химическому толкованию метаморфических ассоциаций минералов и метаморфических процессов. Гольдшмидт, консультировавшийся у Бекке, в своей классической работе (Goldschmidt, 1911$_1$) о контактовом метаморфизме района Осло дал, по существу, первый пример парагенетического анализа. Следуя работам Е. С. Федорова о применении геометрии для изображения составов, Гольдшмидт воспользовался графическим методом для анализа парагенезисов. Построенные им диаграммы минерального состава пород, исходя непосредственно из наблюдаемых ассоциаций, позволяют предвидеть еще не наблюденные парагенезисы и установить так называемые «запрещенные парагенезисы» (см. § 40).

Гольдшмидт показал, что между химическим и минералогическим составом пород, метаморфизованных в сходных условиях, существует однозначная связь, и минеральные ассоциации приближаются к состоянию внутреннего равновесия и подчиняются правилу фаз Гиббса. Из последнего следует «минералогическое правило фаз Гольдшмидта» (см. § 15). Гольдшмидт оценил также конкретные P и T при образовании роговиков Осло — соответственно 400—1000 *бар* и 1000—1200° С. Гольдшмидт один из первых привел также обзор различных видов метаморфизма на PT-диаграмме (см. рис. 71), где каждому виду метаморфизма соответствует определенное PT-поле, положение которого примерно известно из геологических и минералогических данных. Так, верхняя граница соответствует приблизительно средним температурам плавления важнейших породообразующих минералов (в сухой системе по тем данным, которые были известны Гольдшмидту). Области термального и контактового метаморфизма около излившихся и интрузивных пород располагаются от самых низких к несколько более высоким давлениям. Еще более высокие давления характеризуют область динамометаморфизма, для которой примерно намечено положение трех зон Грубенмана.

Хотя данные по контактовому метаморфизму с высокими T и низкими P приводились и раньше, в частности, в сводке Грубенмана, в работе Гольдшмидта мы впервые видим графическую схему, отвечающую разделению метаморфических пород по P и T. По давлению им принято по существу двучленное деление. В этих же работах впервые дан расчет кривой реакции образования волластонита, но Гольдшмидт не смог использовать ее для оценки давлений (т. е. в смысле «петрогенетической решетки»), т. к. слишком завысил температуры метаморфизма и поэтому не получил пересечения этой кривой с другими кривыми высокотемпературных реакций.

В работе Джонстона и Ниггли (Johnston, Niggli, 1913) последовательное применение физико-химических принципов к метаморфическим породам считалось основным в развитии учения о метаморфизме. Они отметили, в частности, что сами по себе эти принципы просты, но их приложение к сложным природным объектам вырастает в трудную

проблему. Джонстон и Ниггли рассмотрели различные аспекты реакций, имеющих значение для метаморфизма (твердофазные, плавления и др.), уделив особое внимание кинетике реакций и влиянию неравностороннего давления (стресса), приводящего к условию неравного давления на твердые и жидкие фазы. Касаясь применения правила фаз при метаморфизме, объемных эффектов реакций и других вопросов, они привели целый ряд предостережений и ограничений, способствуя распространению скептических взглядов на применение физико-химии в метаморфизме (Лодочников, 1935; подробнее см. § 13 и 31).

В то время Джонстон и Ниггли могли оперировать лишь весьма незначительным цифровым и экспериментальным материалом и поэтому одной из главных задач они считали широкие экспериментальные исследования. Это тем более примечательно, что работа была написана в Геофизической лаборатории института Карнеги, которая сыграла впоследствии выдающуюся роль в экспериментальном изучении минеральных равновесий. Большое значение имели первые экспериментальные работы группы Ф. Ю. Левинсон-Лессинга в Петербурге (Левинсон-Лессинг, 1923; Гинзберг, 1951).

Работы Гольдшмидта сразу же получили отклик и дальнейшее развитие. Ниггли (Niggli, 1912) при анализе некоторых метаморфических сланцев Швейцарии и особенно Эскола (Eskola, 1914, 1915) в своей классической работе о метаморфизме района Ориярви показали простые и закономерные соотношения между метаморфическими ассоциациями и их обусловленность общим химическим составом породы. Эскола отметил, что наряду с чертами сходства парагенезисов в Осло и Ориярви, между ними имеются и существенные отличия, например, ассоциация калишпата и андалузита в Осло сменяется в Ориярви идентичной ей по составу ассоциацией мусковита с кварцем. Он это объяснял тем, что температура во время метаморфизма в Ориярви была ниже, а давление выше, чем в районе Осло.

И Эскола сделал следующий решительный шаг, введя понятие «метаморфической фации». При этом он исходил из предположения, что «в любой породе метаморфической формации*, которая достигла химического равновесия при метаморфизме в условиях постоянной температуры и давления, минеральный состав определяется только химическим составом». По аналогии с термином «стратиграфическая фация», по мнению Эскола, «метаморфическая фация объединяет породы, которые, как можно предполагать, были метаморфизованы в идентичных условиях. К определенной фации мы будем относить породы, которые при идентичном химическом составе состоят из тех же самых минералов» (Eskola, 1915, стр. 114—115).

В более поздней подробной работе о принципе фаций (Eskola, 1920), опубликованной после консультации с Гольдшмидтом, им даны общее понятие «минеральной фации» и первая классификация метаморфических фаций. «Минеральная фация» охватывает все породы, возникшие при таких сходных условиях температуры и давления, что определенный химический состав приводит к одной и той же совокупности минералов независимо от способа кристаллизации — из магмы или из водных растворов и газа, путем непосредственной кристаллизации из раствора или путем постепенных изменений более ранних минералов (метаморфическая перекристаллизация) (Eskola, 1920, стр. 145).

Годом позже Эскола (Eskola, 1921, p. 4) писал, что минеральная фация охватывает те кристаллические горные породы, минеральный

* Эскола не дает четкого определения метаморфической формации, но из текста можно понять, что подразумевается конкретная метаморфическая толща.

состав которых зависит только от общего химического состава. Изменение первого сопровождается закономерным параллельным изменением второго. Допускается, что породы одной определенной фации образовались при сходных условиях давления и температуры и находятся в состоянии равновесия, которое не зависит от способа кристаллизации — метаморфического или магматического. Таким образом, каждой метаморфической фации может соответствовать фация изверженных пород, так что метаморфическая фация является частным случаем минеральной фации.

В первоначальной схеме Эсколя (Eskola, 1920) выделил пять фаций: 1) санидиновую фацию; критические минералы — санидин и пижонит; нахождение пород этой фации в виде ксенолитов в вулканических породах указывает на пирометаморфические условия — очень высокую температуру и низкое давление (термальный метаморфизм по Гольдшмидту);

2) роговиковую фацию; критические ассоциации: диопсид — гиперстен и ортоклаз — андалузит; типичная геологическая позиция — во внутренних зонах контактовых ореолов (например, роговики типа Осло);

3) амфиболитовую фацию; критическая ассоциация: роговая обманка — плагиоклаз; преобладание в докембрийских областях (например, Ориярви в Финляндии) предполагает более высокие давления, чем в роговиковой фации, тогда как присутствие во внешних зонах ореолов указывает на более низкие температуры; богатство водными минералами указывает на существенную роль водного флюида;

4) фацию зеленых сланцев; характерные ассоциации: мусковит — хлорит — кварц и альбит — эпидот — кварц, которые, судя по геологической позиции, представляют собой продукты регионального метаморфизма в верхних горизонтах земной коры, где температура и гидростатическое давление относительно низкие;

5) эклогитовую фацию; критическая ассоциация: омфацит + пироп — альмандин + рутил; благодаря их очень высокой плотности и некоторым особенностям залегания предполагается, что они образовались в очень глубинных условиях при крайне высоком давлении и высокой температуре.

Таким образом, в основу классификации (схемы) фаций Эсколя положил две системы признаков: 1) некоторые критические минералы и ассоциации; 2) геологическую позицию, которая при отсутствии экспериментальных данных позволила примерно наметить физические условия метаморфизма. Нетрудно также видеть соответствие этой схемы с пятью или шестью полями на *PT*-диаграмме Гольдшмидта, причем сохранено двухступенчатое деление по давлению, отвечающее разделению контактового и регионального метаморфизма (см. рис. 71).

Вслед за работами Эсколя (Eskola, 1920, 1921) были опубликованы критические статьи Бекке (Becke, 1921), затем Тилли (Tilley, 1924) и др. Бекке отметил, что термин «фация» — неудачный, т. к. он уже используется в стратиграфии, палеонтологии, литологии в разных значениях, а в магматической петрологии также имеет другой смысл (например, «краевая фация»). Бекке, которого поддержал Тилли, считал необходимым более дробно расчленить амфиболитовую и эклогитовую фации (в первой схеме Эсколя), в частности предложил выделить также фацию с критическими минералами: роговой обманкой, эпидотом, альбитом или олигоклазом (позже — «эпидот-амфиболитовая фация»). Оба считали существенным ограничением фациального подхода довольно частое, по их мнению, отклонение от химического равновесия.

С учетом этих и других работ и с накоплением фактического материала в более поздней и полной схеме фаций Эсколя (Eskola, 1939) выделено дополнительно к вышеприведенным пяти еще три фации;

6) гранулитовая фация; критическая ассоциация: кварц — ортоклаз — плагиоклаз — альмандин — гиперстен; характерно отсутствие роговой обманки, слюд, волластонита, гроссуляра; отсутствие водных минералов может свидетельствовать о «сухих» условиях; геологическое положение указывает на региональный метаморфизм при высоких температурах и давлениях, но вероятно, меньших чем в эклогитовой фации;

7) фация эпидотовых амфиболитов; критическая ассоциация: кварц — альбит — эпидот — роговая обманка; геологическое положение и минералогия указывают на промежуточные условия между фациями зеленых сланцев и амфиболитов;

8) фация глаукофановых сланцев; критические минералы: глаукофан, кроссит, лавсонит, пумпеллиит. Некоторые аналогии позволили Эскола сопоставить эту фацию с эклогитовой, но считать ее более низкотемпературной. Эскола обсуждал также вопрос о выделении цеолитовой фации и пришел к выводу, что выделять ее как метаморфическую фацию нет основания, но можно говорить о минеральной цеолитовой фации («образование цеолитов»).

В этих работах Эскола сделал следующий важный шаг в развитии учения о фациях, являющийся отходом от классической зависимости T и P в кристаллических сланцах. Он разделил эти фации не только по температуре, но и по давлению. Относительное расположение фаций Эскола в координатах температура — давление приведены на рис. 71. Эта схема по существу очень близка к современным схемам фаций. Сам Эскола сопоставление фаций с давлением считал в значительной мере умозрительным. Все же, если Гольдшмидт, занимавшийся в основном контактовым метаморфизмом, не подчеркивал самостоятельную роль давления, то Эскола, детально изучивший норвежские эклогиты, фактически именно по роли давления с учетом объемных эффектов реакций по Бекке выделил эклогитовую и глаукофан-сланцевую фации.

В последнем своем обстоятельном обзоре фаций (Eskola, 1939, p. 339) Эскола еще раз приводит определение метаморфической фации: «В определенную фацию объединяются породы, которые при идентичном общем составе имеют идентичный минеральный состав, причем этот минеральный состав при изменении общего состава породы изменяется в соответствии с определенными законами. Таким образом, значение принципа фаций основано на почерпнутом из геологического опыта факте, что минеральные парагенезисы метаморфических пород во многих случаях подчиняются законам химического равновесия; однако определение фации не содержит допущения о преобладании химического равновесия. Единственным признаком принадлежности к данной фации является то, что один и тот же химический состав имеет один и тот же минеральный состав». Как отмечал Тернер (Fyfe et al., 1959), определения Эскола 1939 г. более консервативны, чем ранние его определения 1915—1920 гг., предполагавшие более широкое физико-химическое толкование фаций.

Таким образом, основой принципа фаций Эскола является положение, что минеральный состав метаморфических пород является функцией химического состава и физических условий метаморфизма. Отсюда появляется возможность восстановить эти физические условия по особенностям минеральных ассоциаций. Эта обратная задача наиболее ясно ставится и решается при допущении, что метаморфические ассоциации являются равновесными ассоциациями (см. § 14, 15).

§ 29. Метаморфические зоны и концепция изоград

Мы ясно прослеживаем физико-химическую линию развития представлений о фациях (Бекке — Грубенман — Эскола), приведшую к формулировке понятия «метаморфическая фация» и к первой классификации фаций. В то же время зоны метаморфизма Ван-Хайза — Бекке —

Грубенмана продолжали существовать параллельно и независимо от фаций Эсколя и развивались Озанном (1923, русск. 1934), Ниггли (Grubenmann, Niggli, 1924), Перреном и другими представителями французской и немецкой школ (см. также примечания Лодочникова к кн. Розенбуш, 1934), намечая несколько другую, «геологическую» линию. Наряду с упрощенным, линейным фациальным принципом (учитывается главным образом температура) в этих работах делается попытка выделить зоны метаморфизма, отражающие также геолого-структурные особенности и соотношения с магматизмом. Эти работы перекликаются с картированием зональных метаморфических комплексов и приводят к созданию концепции изоград Барроу — Тилли, с преимущественной интерпретацией ее как температурной зональности.

Работа Дж. Барроу о зонах прогрессивного метаморфизма в далрадинских сланцах Шотландии (Barrow, 1893) была опубликована на 10 лет ранее работ Бекке и Грубенмана. Барроу закартировал серию зон в пелитовых (глинистых) метаморфизованных породах на основании их минерального состава, текстуры и структуры, наличия жил и т. д. Среди них он выделил: 1) зоны «кластической слюды» и «перекристаллизации слюды»; 2) зоны биотита; 3) граната; 4) ставролита; 5) кианита и 6) силлиманита. Последовательность этих зон сопоставлялась с возрастающим давлением и температурой при метаморфизме. Барроу на основании наличия гранитов в силлиманитовой зоне считал, что повышение температур обусловлено интрузией гранитных масс. Это мнение Барроу в настоящее время Тилли и большинство других авторов считают ошибочным.

Метод Барроу для картирования метаморфической зональности и, по существу, первая фациальная классификация долгое время оставались почти незамеченными, хотя в 1912 г. Барроу (Barrow, 1912) вновь возвращается к этим проблемам. Те же вопросы рассматривал Вейншенк (Weinschenk, 1900, 1903), который на основании наличия зональности в кристаллических сланцах и ее аналогии с контактовыми ореолами пришел к выводу о регионально-контактовом происхождении кристаллических сланцев. Вопросы зональности метаморфических пород затрагивал Гольдшмидт при описании не только контактовых ореолов района Осло (Goldschmidt, 1911_1), но и «кальциевых гнейсов» и «кальциевых слюдяных» и других метаморфических сланцев района Ставангер и других (Goldschmidt, 1921).

Только после классических работ Тилли (Tilley, $1921_{1,2}$, 1925) и детальных картирований метаморфической зональности концепция изоград была окончательно сформулирована и приобрела широкое признание. Работа Тилли была написана вскоре после работ Эсколя о принципе фаций и, несомненно, под их большим влиянием. Тилли расширил, видоизменил и конкретизировал представления Барроу. Он показал, что пелитовые породы далрадинской системы можно считать имеющими примерно постоянный химический состав, а потому изменения минерального состава в них отражают изменения физических условий (температуры и в меньшей мере давления). Эти изменения можно представить в виде последовательности зон, границы которых фиксируются появлением в пространстве (при движении от областей «слабого» метаморфизма) нового, характерного и распространенного в пелитовых породах «индекс-минерала». Такие границы Тилли предложил называть «изограда», например, «изограда биотита», «изограда силлиманита». «Этот термин — писал он — можно использовать в том же значении, что и изотерма или изобара. Таким образом, изограду можно определить как линию, соединяющую точки сходных значений температуры и давления, при которых... породы образовались. В действительности, изограды представляют пересечение изоградных поверхностей с земной поверхностью» (Tilley, 1924_2, стр. 169). Тилли ввел

также понятие «степени метаморфизма» и вкладывал фациальный смысл в зоны, выделяемые при помощи изоград. Он писал: «Можно считать, что породы, относящиеся к одной и той же фации, представляют одну и ту же степень метаморфизма и могут быть обозначены... как изофациальные и изоградные, которые я теперь предлагаю. Изоградные породы — это такие породы, которые образовались при весьма сходных условиях температуры и давления» (Tilley, 1924_2, стр. 168).

Как видим, Тилли в отличие от Эсколя фацией предлагал называть некоторую совокупность физических условий (определенный интервал T и P), а образовавшиеся в этой фации породы — изофациальными, или изоградными.

В своих конкретных работах Тилли описал контактовые зоны вокруг диоритов Комри (Tilley, 1924_1) и показал их сходство с роговиковыми зонами Осло. В классическом районе Далрадиан Тилли несколько видоизменил зональность Барроу и заснял соседние районы. По мнению Тилли, зональность определяется глубиной погружения, а также близостью инъекционных масс гранитной магмы на более глубоких уровнях. Хлоритовую и биотитовую зоны он сопоставлял с фацией зеленых сланцев, а самые высокотемпературные — с амфиболитовой фацией Эсколя. Одновременно он ставил вопрос о более дробной классификации фаций и отмечал, что в разных породах по разным «индекс-минералам» изограды не совпадают и считал, что разобраться в этом можно только на основе фациального подхода.

Тилли (Tilley, 1925) при определении степени метаморфизма наряду с признанием важной роли температуры считал существенным и давление, что проявилось и в более поздних его работах, посвященных кианитовым эклогитам и кианитовым сланцам (Tilley, 1936, 1939). Однако, большинство последующих авторов приравняли изограды к изотермам и стали представлять метаморфическую зональность, по существу, как температурную зональность, вернувшись на позиции несколько детализированной схемы Грубенмана — Ниггли.

Кроме того, во многих работах забыта основная предпосылка концепции «индекс-минералов» о том, что только при постоянном общем химическом составе пород изменения минерального состава, в частности появление индекс-минералов, отражает изменение физических условий. Без этого рассматриваемая зональность по индекс-минералам может отражать просто изменение общего состава пород, например, вследствие метасоматоза, без изменения (или на фоне изменения) физических условий.

Концепция изоград и методика картирования зональных метаморфических комплексов по «индекс-минералам» оказались очень плодотворными и в первые 15 — 20 лет (конец 20-х — 30-е годы) заслонили другие проблемы метаморфических фаций. Было опубликовано большое число работ по картированию метаморфической зональности в конкретных метаморфических комплексах (Vogt, 1927; Elles, Tilley, 1930; Barth, 1936; Billings, 1937; Turner, 1938; Charman, 1939; Kennedy, 1949; James, 1955; Seki, 1958 и др.). Опубликованные карты метаморфической зональности представляют собой по существу первые карты фаций, обычно детальные (масштаба 1 : 100 000 и крупнее) и охватывающие только небольшие районы.

Помимо пород пелитового состава для выявления зональности использовались и другие породы, преимущественно метабазиты, известковистые осадки, граувакки.

Харкер (Harker, 1932), возродив идею стресса Ван-Хайза (см. § 28) как самостоятельного фактора метаморфизма, добавил ее к концепции изоград. Несмотря на то что мы не можем согласиться с положениями Харкера о роли стресса, «стресс- и «антистресс-минералов» (см. § 23), несомненно, положительным является то, что он один из первых обра-

тил внимание на различные типы зональности (т. е. различный набор зон), обусловленные изменением не только температуры, но и других физических условий метаморфизма. Так, в той же далрадианской толще Шотландии наряду с зональностью, описанной Барроу — Тилли, имеется (в районе Бахен и др.) другой тип зональности.

О «группах» или «сериях» фаций, отличающихся геологическими условиями образования, говорили также Гольдшмидт и Фогт. Харкер объяснил эти отличия недостаточно интенсивным стрессом в районах типа Бахен. Описанные в других районах примеры зональности в пелитовых породах также приближаются к одному из этих двух типов, которые стали называть «тип Барроу» и «тип Бахен — Абакума».

С современных позиций ясно, что эти различия объясняются главным образом общим давлением. Это отражено в схеме Мияширо, который по геологическому положению и характерным минералам, указывающим на величину давлений, предложил выделять три типа зональных комплексов, или три типа метаморфизма:

1) андалузит-силлиманитовый; 2) дистен-силлиманитовый; 3) жадеит-глаукофановый и два промежуточных между ними типа.

Такое разделение иллюстрирует первые попытки формационного подхода к метаморфическим комплексам.

В других работах о метаморфической зональности развиваются иные подход и толкование причин метаморфизма и самой зональности. Так, французская школа, начиная с работ Мишель-Леви (1878 — 1888), до самого последнего времени развивает структурно-минералогическую схему зональности, основанную на минералогии и структурах пород. В Центральном массиве Франции по пелитовым породам устанавливается следующая зональность, сопоставляемая с глубиной образования (Jung, Roques, 1952):

1. Зона метаморфизованных пород: глинистые сланцы. Глубина 0 — 4000 *м*.

2. Верхняя зона слюдистых сланцев: серицитовые кристаллические сланцы. Глубина 4000—7000 *м*.

3. Нижняя зона слюдистых сланцев: двуслюдистые кристаллические сланцы; может присутствовать гранат, ставролит, кианит. Глубина 7000 — 10 000 *м*.

4. Верхняя зона гнейсов. По своей минералогии сходна с зоной 3, но породы ее имеют гнейсовую текстуру. Глубина 10 000—14 000 *м*.

5. Нижняя зона гнейсов: биотит-силлиманит-гранатовые гнейсы без мусковита. Глубина 14 000 — 20 000 *м*.

Эта схема, несомненно, восходит к самым первым работам Барроу и Мишель-Леви. Структурные особенности пород гораздо менее определенны для генетической интерпретации, и эта схема вряд ли представляет существенный шаг вперед.

Обычная интерпретация метаморфической зональности предполагает, что зональность отражает пространственные градиенты температур и давлений в максимальную стадию метаморфизма. Длительная дискуссия ведется только по вопросам источников тепла, роли гранитной магмы и погружения пород и т. д. Однако существует мнение о метасоматическом происхождении такой зональности, которая представляет собой ряд «фронтов», вызванных метасоматической гранитизацией. По крайней мере, в рассмотренных примерах, это не соответствует действительности и отражает ошибочное толкование концепции изоград.

По мере картирования метаморфической зональности во все новых районах, обнаружения отклонений от классических схем и накопления материала стало ясно, что сопоставление различных зон в разных районах невозможно без дальнейшего развития общей теории метаморфических фаций и теоретико-экспериментальной базы, и внимание исследователей вновь обратилось к этим вопросам.

§ 30. Работы Коржинского, Боуэна, Тернера, Рамберга и др. и дальнейшее развитие учения о фациях

Д. С. Коржинский (1957), продолжая разработку парагенетического анализа метаморфических парагенезисов, начатую Гольдшмидтом, поднял ее на новую, более высокую ступень и создал цельную теорию. В первых же работах 30-х годов Д. С. Коржинский (1935, 1936, 1937) высказал целый ряд принципиальных идей в отношении парагенетического анализа, из которых здесь можно отметить три:

1) более полно применил правило фаз с отношением степеней свободы не только к температуре и давлению, но и к концентрациям компонентов, а также применил правила фаз к открытым системам (§ 42);

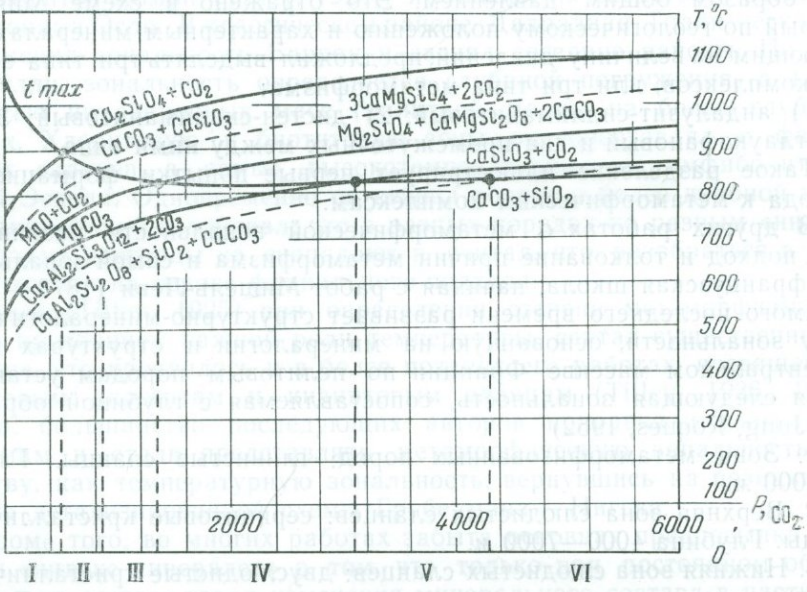


Рис. 72. Фации глубинности Д. С. Коржинского в зависимости от P_{CO_2}

I — ларнит-мервинитовая; II — геленит-монтичеллитовая; III — периклазовая; IV — волластонитовая; V — гроссуляровая; VI — безгроссуляровая

2) ввел понятие об инертных и вполне подвижных компонентах, следствием чего явилось минералогическое правило фаз Коржинского. Эти понятия определили успешную разработку физико-химической теории метасоматоза (§ 42);

3) подчеркнул роль переменности составов минералов, в частности, их железистости и сопряженности в изменении состава таких минералов (§ 37).

Коржинский развил также графические методы анализа парагенезисов, применив к ним методику Скрейнемакерса (§ 43).

Пользуясь этими методами парагенетического анализа, Д. С. Коржинский показал, что закономерности изменения метаморфических парагенезисов гораздо более сложные, чем это представлялось Гольдшмидту и Эскола.

Прежде всего, Д. С. Коржинский (1935) по-новому выделил «фации глубинности», считая давление функцией только глубины. Для суждения о давлении, в отличие от Бекке и Эскола, он впервые использовал реакции с участием CO_2. При этом на основании изучения комплексов метаморфических пород он считал, что парциальное давление CO_2

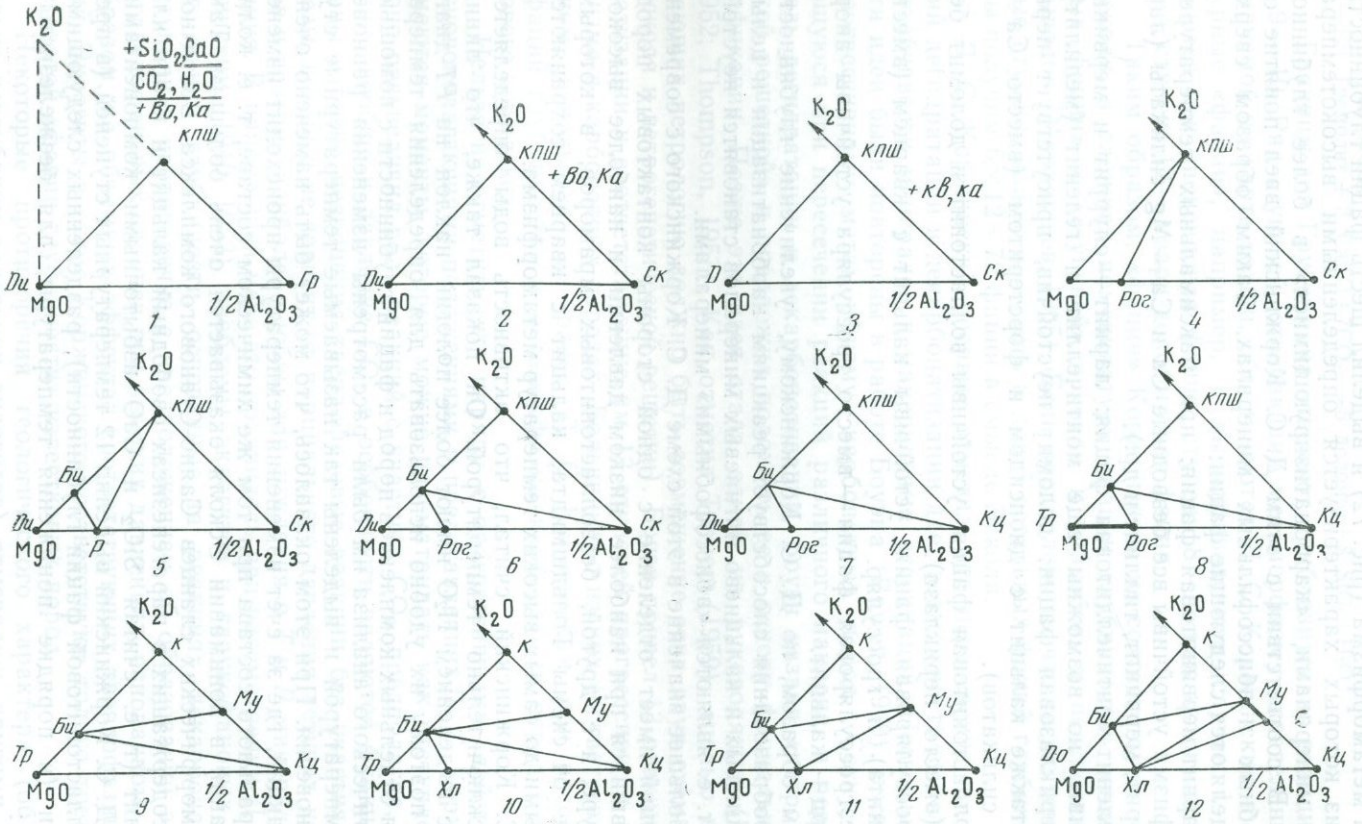


Рис. 73. Температурные ступени Д. С. Коржинского в пределах волластонитовой фации глубинности
Гр — гроссуляр; *Во* — волластонит; *Кц* — клиноцоизит, *Му* — мусковит; *Ск* — скаполит; *Кв* — кварц; *К* — калишпат; *Ка* — кальцит; *Р* — роговая обманка; *Хл* — хлорит; *Тр* — тремолит; *Д* — доломит; *Б* — флогопит

пропорционально давлению нагрузки, т. е. зависит только от глубинности процессов. Понизив верхнюю температурную границу метаморфизма до 850—900° С и рассчитав несколько реакций декарбонатизации, аналогичных рассчитанной Гольдшмидтом реакции образования волластонита, он показал их пересечение с линией максимальной температуры метаморфизма (рис. 72) и выделил шесть фаций глубинности, каждая из которых характеризуется определенными высокотемпературными минералами, «карбонатизирующимися» в более глубинной «фации». В соответствии с этим Д. С. Коржинский ввел понятие об абиссофобных и абиссофильных минералах. Таким образом сверху вниз выделяются следующие фации:

1. Ларнит-мервинитовая фация: при максимальных температурах метаморфизма устойчивы все безводные Ca и Ca — Mg силикаты (ларнит, спуррит, мервинит, тиллиит и др.).

2. Геленит-монтичеллитовая фация: ларнит — спуррит и мервинит неустойчивы, но возможны еще монтичеллит и геленит (мелилит).

3. Периклазовая фация: доломит неустойчив, присутствует периклаз, а также кальцит с диопсидом и форстеритом (вместо Ca и Ca — Mg силикатов).

4. Волластонитовая фация: устойчивы волластонит и доломит без кварца (вместо периклаза).

5. Гроссуляровая фация: устойчивы кальцит с кварцем (вместо волластонита) и гроссуляр.

6. Безгроссуляровая фация — вместо гроссуляра устойчивы анортит + кварц + кальцит.

Таким образом, по Д. С. Коржинскому, увеличение глубинности минералообразования способствует реакциям карбонатизации и целый ряд кальциевых и кальциево-магниевых минералов становятся неустойчивыми, т. е. являются «абиссофобными» минералами.

Наибольшее значение в этой схеме Д. С. Коржинского с современных позиций имеет отделение с одной стороны контактовых пород, образовавшихся при наиболее низком давлении и наиболее высокой температуре, и с другой, безволластонитовых мраморов, в которых, в отличие от схемы Гольдшмидта, кальцит с кварцем сохраняются устойчивыми до самых высоких температур метаморфизма.

Д. С. Коржинский считал, что активность воды определяется почти исключительно температурой. Он показал также, что линии реакций с выделением H_2O имеют более пологий наклон на *PT*-диаграмме и поэтому их удобно использовать для определения температуры. Для отдельных комплексов пород и фаций глубинности с помощью парагенетического анализа им были рассмотрены изменения равновесий с температурой и выделены так называемые температурные ступени равновесия. При этом оказалось, что может быть намечено очень много реакций, где за счет изменения температуры происходит изменение минерального состава при том же химическом составе, т. е. количество фаций в понимании Эскола оказывается очень большим. Так, для метаморфических сланцев Саяно-Станового комплекса Восточной Сибири, содержащих в парагенезисах свободный кальцит и кварц или волластонит (т. е. считая SiO_2 и CaO избыточными компонентами; рис. 73), Д. С. Коржинский выделил 12 температурных ступеней (в пределах волластонитовой фации глубинности), разделенных следующими реакциями (в порядке понижения температуры, для безжелезистых составов):

1—2) 3 гроссуляр + $6CO_2 \longrightarrow$ 3 скаполит + 3 кв + 5 кальцит.
2—3) Волластонит + $CO_2 \longrightarrow$ кальцит и кварц.
3—4) 12 диопсид + 3 скаполит + $3H_2O + 9\ CO_2 \longrightarrow$ 3 паргасит + 10 кальцит.
4—5) 3 диопсид + калишпат + $H_2O + 3CO_2 \longrightarrow$ флогопит + 3 кальцит + 6 кв.
5—6) 3 паргасит + 4 калишпат + $3CO_2 + H_2O \longrightarrow$ 4 флогопит + 3 скаполит + 15 кв + $CaCO_3$.

6—7) 3 скаполит + H_2O ⟶ эпидот + CO_2.
7—8) 5 диопсид + $3CO_2$ + H_2O ⟶ тремолит + $3CaCO_3$ + 2 кв (SiO_2).
8—9а) 15 паргасит + 14 $CaCO_3$ + 21 SiO_2 + $2H_2O$ ⟶ эпидот + 12 тремолит + 14 CO_2.
8—9б) 3 калишпат + эпидот + $4CO_2$ + $2H_2O$ ⟶ 3 флогопит + 4 $CaCO_3$ + 6 SiO_2.
9—10) Эпидот + 3 тремолит + $8H_2O$ + 10 CO_2 ⟶ 3 хлорит + 10 $CaCO_3$ + 21 SiO_2.
10—11) 15 флогопит + 8 эпидот + $28H_2O$ + 32 CO_2 ⟶ 15 мусковит + 9 хлорит + 21 SiO_2 + + 32 $CaCO_3$.
11—12) Тремолит + 3 $CaCO$ + $7CO_2$ ⟶ 5 доломит + 8 SiO_2 + H_2O.

Границы зон Грубенмана отвечают приблизительно реакциям 6 — 7 и 9 — 10. Ряд ступеней, отвечающих метаморфизму определенной, картируемой на карте толщи, объединяются Д. С. Коржинским в температурные «фации», например, в вышеприведенном случае 1—7 выделяются как диопсидовая фация, ступени 8—11 как актинолитовая фация, ступень 12 — кварц-доломитовая фация.

Таким образом, «фации» Коржинского не соответствуют «фациям» Эскола, а сложная номенклатура «фации глубинности», «температурных фации» и «ступеней» привели к разнобою и неясности многих выводов (Маракушев, 1965). Если предположить, что те же температурные ступени можно выделить и для 5 остальных фаций глубинности, то мы получим $6 \times 12 = 72$ фации в смысле Эскола.

Д. С. Коржинский впервые отметил, что пересечение линий реакций дегидратации и декарбонатизации дает возможность выделять поля устойчивости минералов и минеральных ассоциаций. Несколько позже эти идеи были повторены в работе Боуэна (Bowen, 1940), посвященной прогрессивному метаморфизму карбонатных пород. Сетку, получающуюся при пересечении реакций различного наклона, в первую очередь дегидратации и декарбонатизации, Боуэн назвал «петрогенетической решеткой» и предложил положить ее в основу фациальной классификации. Позже эта идея стала одной из руководящих (Ramberg, 1952; Thompson, 1957). Как отметил Тернер (1959), «целью всех изучающих петрологию должно быть совмещение этих двух схем» (фаций Эскола и петрогенетической решетки). Боуэн привел 13 реакций карбонатизации и соответствующие им 13 ступеней прогрессивного метаморфизма в карбонатных породах. Большинство из них соответствует реакциям, использованным ранее Д. С. Коржинским при рассмотрении «фаций глубинности» и метаморфизма карбонатных пород Саяно-Станового комплекса.

Нельзя не отметить, что наряду с прогрессивными, действительно основополагающими положениями, в представлениях Д. С. Коржинского имеются моменты, которые можно рассматривать как отступления. Он явно преувеличил роль реакций с участием CO_2, предполагал, что давление вообще и давление CO_2 в особенности являются функцией глубины и резко недооценил твердофазовые реакции без участия газовой фазы, которые не зависят от парциального давления летучих компонентов и поэтому наиболее удобны для суждения о T и P минералообразования. В наибольшей мере это проявилось при рассмотрении Д. С. Коржинским (1940, 1953) проблемы эклогитов и глаукофановых сланцев. Его фации глубинности, основанные на реакциях декарбонатизации, вступили в противоречие с предположением об образовании эклогитов и глаукофановых сланцев при высоких давлениях, основанном, главным образом, на объемных эффектах соответствующих твердофазных реакций. Эклогиты в схеме Коржинского соответствуют только третьей или четвертой «фации глубинности» известковых пород.

Некоторые противоречия геологического характера (об относительно неглубоком залегании эклогитов) отмечались другими исследователями, например, Баклундом (Backlund, 1936), но он объяснил это противоречие наличием при образовании эклогитов сильного стресса, обусловленного тектоническими причинами. Д. С. Коржинский же в качестве выхода из обоих противоречий предположил, что эклогиты не

являются породами высоких давлений и что при высоких температурах и давлении разность удельных объемов фаз и соответствующий объемный эффект реакций может значительно измениться. Д. С. Коржинский отрицал также высокие давления при образовании других плотных минералов; в частности, характерные для глаукофановых сланцев лавсонит и пумпеллиит он отнес к абиссофобным минералам, предполагая, что на большой глубине они карбонатизируются. Соответственно, образованиями малых глубин и давлении, по Д. С. Коржинскому, стали и связанные с ними глаукофан и жадеитовый пироксен. Специфические же ассоциации и условия нахождения глаукофановых сланцев он объяснял с помощью гипотезы взаимодействия оснований в растворах, обусловливающих высокий потенциал Na (Коржинский, 1953).

В 30—40-х годах появляются и другие работы по проблеме фаций, в частности, работы Тернера. В одной из первых работ Тернер (Turner, 1935) предложил учитывать роль воды и углекислоты; при выделении им субфаций в фации зеленых сланцев учитывалось соотношение H_2O и CO_2, установленное исходя из характера ассоциаций. Позже Тернер отказался от этого подразделения и этой идеи, согласившись с Бартом (Barth, 1936), что выделенная таким образом субфация представляет собой «простой пример пород различного химического состава, относящихся к той же фации».

Большое значение имела упоминавшаяся выше сводка Эскоя по метаморфическим фациям (Escola, 1939), подводящая итог данным и выводам, полученным за 20-летний период после введения принципа фаций. После 1945 г. основные положения этой работы с небольшими изменениями были изложены также Тернером (Turner, 1948; Turner, Verhoogen, 1951) и Рамбергом (Ramberg, 1952). Эти авторы сделали некоторые дополнения к схеме Эскоя.

Работы Тернера непосредственно развивают представления Эскоя. Его определение фации по существу аналогично определению Эскоя (Тернер, 1951, стр. 77): «Метаморфическая фация включает породы любого химического состава (и, следовательно, разнообразного минерального состава), которые достигли химического равновесия при метаморфизме при определенных физических условиях». Тернер указывает, что одни ассоциации устойчивы в широких пределах P и T и могут принадлежать нескольким фациям, другие, называемые «критическими», характеризуют одну фацию. По его мнению, каждую фацию должен определять комплекс характерных («критических») ассоциаций. В сводках 1948 и 1951 гг. Тернер в основном стремился сохранить фации Эскоя, но в соответствии с новыми материалами должен был выделить субфации, более приближающиеся к клеткам «петрогенетической решетки». Прежде всего, были выделены подразделения, соответствующие контактовым и регионально-метаморфическим породам, в эпидот-амфиболитовой (переименованной в альбит-эпидот-амфиболитовую) и амфиболитовой фациях. В амфиболитовой фации — ставролито-кианитовая (региональная) и кордиерит-антофиллитовая субфации (контакт); в альбит-эпидот-амфиболитовой — хлоритоидно-альмандиновая (региональная) и актинолит-эпидот-роговиковая (контактовая) субфации. Позже эти две контактовые субфации были признаны самостоятельными фациями. В санидинитовой фации были выделены две субфации (по Коржинскому) — ларнит-мервинитовая и монтичеллит-мелилитовая, а в фации зеленых сланцев — мусковит-хлоритовая и биотит-мусковитовая, соответствующие хлоритовой и биотитовой зонам.

В то же время был сделан и определенный шаг назад — фация глаукофановых сланцев была упразднена и соответствующие породы считались аналогами фации зеленых сланцев, т. е. фактически — метасоматическими породами, возникшими под воздействием особых, богатых натрием растворов. Эти представления, поддержанные и другими

исследователями (Routhier, 1959; Schürman, 1951, 1953; Brothers, 1954 и др.), отражали господствующую в то время тенденцию преуменьшить роль давления (см. § 27) и увеличить роль метасоматоза.

В своей известной книге Рамберг (Ramberg, 1952) многое сделал в том же плане, что и Д. С. Коржинский, по-видимому, независимо от последнего, но намного позже. Особое внимание Рамберг уделил переменности составов, особенно железистости важнейших метаморфических минералов и подчеркнул ее роль для познания метаморфических реакций и фаций (Ramberg, 1952). Он построил целую серию качественных диаграмм, показывающих смещение равновесия, например, изменение температуры равновесия с изменением составов сосуществующих минералов в отношении железистости, содержания Al, Ca (в плагиоклазе). Такие схематические диаграммы были построены для равновесия плагиоклаза с эпидотом (цоизитом), плагиоклаза с роговой обманкой и пироксеном, биотита с мусковитом и хлоритом и другие.

Несмотря на гипотетический характер этих диаграмм, они правильно передают общий характер зависимости. Собственно, только после этих диаграмм и других работ Рамберга в зарубежной литературе утвердилась идея о необходимости учета переменности состава минералов при рассмотрении соответствующих равновесий, что в предыдущих работах по существу игнорировалось (см. § 37).

Особое значение имело равновесие плагиоклаза с эпидотом, рассмотренное Рамбергом. Он примерно проградуировал с учетом первых упрощенных экспериментов изменение состава плагиоклаза для разных температур. В дальнейшем эта диаграмма была положена в основу температурного разделения низкотемпературных метаморфических фаций и субфаций. Но заниженные и в общем неверные, как теперь оказалось, температуры этого равновесия, принятые Рамбергом, способствовали распространению тенденции снижать температуры метаморфизма, что встретило в свое время решительное возражение части минералов и петрографов, в частности В. С. Соболева. Эта тенденция снижать нижние пределы температуры метаморфизации господствовала, хотя и встречала возражения.

Рамберг рассмотрел также значение свыше 130 различных метаморфических реакций, преимущественно дегидратации и декарбонатизации, часть из которых будет разобрана в главах о соответствующих фациях. Как и из работ Д. С. Коржинского и Г. Боуэна, из этих данных также следует насколько велико число метаморфических ступеней, разграниченных соответствующими реакциями, и насколько велико число фаций в определении Эсколя. Это привело к необходимости все более дробного разделения фаций Эсколя на «субфации», предпринятого и неоднократно пересматривавшегося, в частности в работах Тернера. Определение фации, данное Рамбергом, уже отражает идею о петрогенетической решетке: «Породы, образованные или перекристаллизованные внутри поля P—T, ограниченного устойчивостью некоторых критических минералов определенного состава, относятся к той же минеральной фации» (Ramberg, 1952, стр. 136).

Позже выделение фаций, соответствующих каждой клеточке петрогенетической решетки, наиболее явно было сделано Томпсоном (Thompson, 1957; Томпсон, 1961[2]). Например, пелитовые породы он моделировал системой K_2O—Na_2O—Al_2O_3—SiO_2—H_2O и, рассчитав в ней около 15 моновариантных равновесий, получил на PT-диаграмме 23 поля, соответствующих 23 минеральным фациям. Если учесть еще возможность разложения альбита на жадеит и кварц, получим 44 возможных фаций — клеточек. С увеличением числа компонентов число клеток возрастает в десятки раз. Ясно, что лишь часть из них реализуется в природе, еще меньше — широко распространены, поэтому такие дробные подразделения не имеют практической ценности.

§ 31. Дискуссии по проблеме фаций в связи с экспериментальными работами

Наряду со всеобщим признанием и широким применением принципа фаций, последние 15—20 лет характеризуются также острыми дискуссиями по проблемам фаций и метаморфизма вообще, возникающими при интерпретации минералого-петрографических наблюдений и сопоставлении их с данными эксперимента. Среди этих проблем Тернер выделил следующие: 1) значение метасоматоза; 2) возможная роль кинетики реакций; 3) соотношение физико-химических и геолого-минералогических критериев в определении фаций и классификации метаморфических пород; 4) роль парциального давления CO_2 и H_2O. К ним необходимо добавить: 5) роль давления при метаморфизме; 6) общие проблемы термодинамического равновесия при метаморфизме. Все эти проблемы в той или иной мере затрагивались в предыдущих главах. Здесь мы приведем исторический обзор дискуссии по проблемам о роли воды и давления, разрешение которых наиболее тесно связано с успехами экспериментальных исследований в последние годы.

В послевоенные годы широко развернулись экспериментальные исследования силикатных систем с участием H_2O и CO_2, имевших непосредственное значение для учения о метаморфических фациях. Одна из первых работ в этом направлении была опубликована еще в 1938 г. Горансоном (Goranson, 1938, см. первую часть). Подтвердив ранее высказанное положение о значительном снижении температуры плавления силикатов, в частности гранитов, при высоком водном давлении, он показал, в отличие от преобладавших тогда мнений, что растворимость воды в силикатном расплаве даже при высоких давлениях H_2O весьма ограниченна. В 50-х годах была опубликована диаграмма состояния воды при высоких температурах и давлениях (Smith, 1953) и проведена целая серия экспериментов по изучению систем с водой, главным образом сотрудниками Геофизической лаборатории института Карнеги и Пенсильванского университета в США (Bowen, Tuttle, 1949; 1950; Yoder, 1952; Yoder, Eugster, 1954; 1955; Roy, Osborn, 1954; Roy, Roy, 1955; Boyd, 1955; Halferdahl, 1956 и др., см. литер. I гл.). До 1955—1956 гг. в этих экспериментах давление H_2O равнялось общему давлению или вообще не контролировалось, а сами давления не превышали 3—4 *кбар*. Но и в такой постановке данные этих экспериментов позволили значительно уточнить температуры минералообразования.

Однако, некоторые результаты экспериментов казались противоречивыми, были допущены их поспешные толкования, что породило оживленную дискуссию о роли H_2O и CO_2 при метаморфизме. Эта дискуссия началась еще в упоминавшихся работах Гольдшмидта, Джонстона и Ниггли, Коржинского, Тернера и др. До экспериментальных работ наметились два различных подхода к проблеме. По мнению П. Эскола, Д. С. Коржинского и др. при нехватке водных растворов (жидкообразная H_2O) процесс минералообразования прекращается. Другие, например Гольдшмидт (Goldschmidt, 1911) считали, что при недостатке воды происходят реакции иного типа с образованием даже в относительно низкотемпературных условиях парагенезисов, более бедных водой. В качестве примера Гольдшмидт приводил ассоциацию калишпата с гиперстеном и биотитом. Ошибочность такой трактовки была доказана Д. С. Коржинским и В. С. Соболевым (см. § 18).

В. А. Николаев (1947) также рассмотрел целый ряд моновариантных равновесий с учетом H_2O и CO_2 и привел дивариантные ассоциации, будто бы возможные (и образующиеся реально) при недостатке воды. Например, в равновесии 3ставролит + 2кварц $\rightleftarrows$ 5андалузит + альмандин + $3H_2O$, в четырехкомпонентной системе дивариантная, по его мнению, ассоциация ставролит + кварц + андалузит + альмандин, рас-

пространенная в природе, может указывать или на образование ее при недостатке воды, или неравновесность (незаконченность реакции вследствие прекращения притока тепла в систему). На самом же деле система является, по крайней мере, пятикомпонентной, т. к. железистость ставролита и альмандина — разная, и Feo и MgO выступают как отдельные компоненты. Подчеркивая различия прогрессивного метаморфизма в отношении режима H_2O (и CO_2), В. А. Николаев (1947) писал: «В прогрессивных этапах обязательно выделяется полностью или частично вода, которая имеется в связанном состоянии в соответствующих минеральных фазах. Нет никаких оснований утверждать, что вода в прогрессивных этапах метаморфизма «всегда имеется в избытке» (стр. 20). В реакциях дегидратации и декарбонитизации освобождающиеся H_2O и CO_2 часто рассеиваются полностью или почти полностью в окружающих массах горных пород... Успех регрессивных реакций целиком зависит от поступления извне H_2O (CO_2)». По существу эти утверждения не противоречат положениям Д. С. Коржинского и П. Эскола, а лишь несколько видоизменяют их, как справедливо указал В. С. Соболев (1949).

Подводя итоги первых экспериментов с участием H_2O, Иодер (Joder, 1952, 1955) поставил вопрос еще более остро, затрагивая самые основы принципа фаций. Рассматривая результаты экспериментов в системе $MgO—Al_2O_3—SiO_2—H_2O$, он пришел к выводу о взаимозамещаемости фаций с изменением содержания воды в системе. «Очевидная трудность заключается не в принципе классификации фаций, а в выборе критических ассоциаций, представляющих различные условия температуры и давления при прогрессивном метаморфизме... Изменения состава на несколько процентов (включая воду H_2O^+) могут вызвать значительные изменения в минеральном составе. То, что было истолковано Эскола и другими, как изменение в условиях давления и температуры, может в действительности возникать для большей части в результате изменения общего состава» (Yoder, 1952, стр. 616, см. Файф и др., 1962).

Выводы В. А. Николаева и особенно Иодера сразу же подверглись серьезной критике со стороны петрологов, в частности, Д. С. Коржинского, В. С. Соболева, Ф. Тернера. В своих рассуждениях Иодер и Николаев приравнивают воду к другим компонентам закрытой системы, развивая старые представления Гольдшмидта и не вполне ясно истолковывают «недостаток» или «избыток» воды. Как заметил Тернер (1959), Иодер слишком поспешно отказался от общепринятой интерпретации метаморфических фаций. Д. С. Коржинский и В. С. Соболев указали, что при наличии «избытка H_2O» в смысле наличия ее в виде отдельной фазы, когда P_{H_2O} не опускается слишком низко, количество этой фазы не влияет на равновесие. Потенциал воды μ_{H_2O} в этом случае независимо от количества водной фазы остается постоянным во всех фазах равновесной системы при заданных температуре, давлении и составе флюида. Если же Иодер имеет в виду изменение P_{H_2O} при постоянном общем давлении, например, за счет изменения состава флюида, то, как заметил Тернер, это не противоречит общепринятой точке зрения о фациях, т. к. каждая фация по Тернеру и др. (Fyfe et al., 1959) характеризуется и определенным интервалом P_{H_2O}.

Несколько с иных позиций подошел к этой проблеме Томпсон (Thompson, 1955). Рассматривая термодинамические основания принципа фаций, он за основу принял модели с различным соотношением P_{H_2O} и $P_{общ}$ и разобрал их основные термодинамические соотношения (см. § 8, 18). Эта работа сыграла большую роль как в развитии экспериментов, так и в решении проблемы фаций. Позже аналогичные вопросы влияния понижения P_{H_2O} по сравнению с $P_{общ}$ рассмотрел также

Д. С. Коржинский (1960). Он впервые признал возможность изменения P_{H_2O} за счет изменения состава раствора.

Экспериментальные работы последних лет (Harker, Tuttle, 1958; Greenwood, 1961; Wyllie, 1962 и др.) с несколькими летучими компонентами позволили моделировать условия $P_{H_2O} < P_{общ}$ и подтвердили основные положения Томпсона (см. § 18, 8). Здесь можно только еще раз подчеркнуть, что колебания P_{H_2O} и P_{CO_2} коррелируются с изменением P и T от фации к фации, так что смещение границ фаций не очень велики и взаимозамещения их, как предполагал Иодер, не происходит.

Дискуссия о роли давления началась задолго до экспериментальных работ при высоких давлениях. Как мы уже отмечали, значение твердофазных реакций с изменением объема было понято, начиная с Бекке и Эскола. Несмотря на ряд сомнений, их обсуждение продолжалось и оживилось в связи с рассмотрением структурных (кристаллохимических) аспектов метаморфических минералов. В 40-х годах в работах В. С. Соболева (1944, 1947, 1949) и независимо — Уикмана (Wickman, 1943) и Томпсона (Thompson, 1947) развивается представление о том, что повышению координационного числа катионов, прежде всего Al, способствует повышение давления. Это дало возможность подойти к оценке направлений различных реакций. Было показано, что шестерная координация алюминия в некоторых пироксенах (жадеите), дистене, лавсоните, эпидоте, по сравнению с четвертной координацией в алюмосиликатах, и восьмерная координация Mg в пиропе, по сравнению с шестерной координацией Mg в других силикатах, обусловливает повышенную плотность этих минералов и указывает на повышенные давления при их образовании. Это позволило, в частности, В. С. Соболеву (1955) возразить Д. С. Коржинскому в вопросе о роли жадеита и лавсонита в глаукофановых породах и показать, что они должны быть образованы при повышенных давлениях по сравнению с их химическими эквивалентами (в зеленых сланцах).

С другой стороны, в связи с первоначальными неудачами синтеза плотных минералов (жадеита, пиропа и др.) и увлечением метасоматозом, роль давления при образовании плотных минералов и пород отрицалась, оспаривалась правомерность сравнения объемов фаз, измеренных при стандартных условиях, правильность применения принципа Ле-Шателье и т. д. Многие авторы пытались подвести под эти сомнения соответствующую теоретическую базу. Мы уже упоминали о позиции Д. С. Коржинского в этом вопросе, Иодер (Yoder, 1955) прямо писал в это время: «с давления нужно снять покров его мистического могущества». Он оспаривал высокие давления при образовании жадеита, пиропа, эклогитов (Yoder, 1950). Соответствующие эффекты Иодер объяснял ролью воды или же кинетикой реакции. Появление индекс-минералов, таких, как гранат в прогрессивной метаморфической зональности, он рассматривает в зависимости от скорости роста, а не вследствие достижения особого давления и температуры. В дискуссии о жадеите Адамс, возражая Иодеру, на основании термодинамических расчетов, показал, что жадеит должен образовываться при давлении не менее 6000 *атм* при 600° С. В. С. Соболев считал и эту цифру заниженной и поднимал ее до 10—12 тыс. *атм*.

Факт, что многие плотные минералы и породы, например, эклогиты, жадеитовые породы и т. п. образовались на относительно небольшой глубине (до 5—10 *км*), служил одной из главных причин скептического отношения геологов к очень высокому давлению при их образовании. Поэтому большое значение имела последовательно отстаиваемая В. С. Соболевым (1949, 1955, 1960, 1961 и др.) идея о том, что общее давление при метаморфизме не определяется только весом вышележащих пород, а может значительно превышать давление нагрузки, по-ви-

димому, вследствие тектонических причин. Аналогичные идеи высказывались и ранее, в частности, Баклундом (Backlund, 1936), но долгое время не получали широкого признания среди петрологов. Уже в 1949 г. В. С. Соболевым была приведена диаграмма (рис. 74), на которой отдельно рассматривались давление нагрузки и общее давление. На этой диаграмме общее давление для эклогитовой фации оценивается в 12 *кбар*. В последующих работах говорится о перегрузках порядка 10 *кбар*, которые возможны уже на сравнительно небольшой глубине (Соболев, 1955, 1960, 1961).

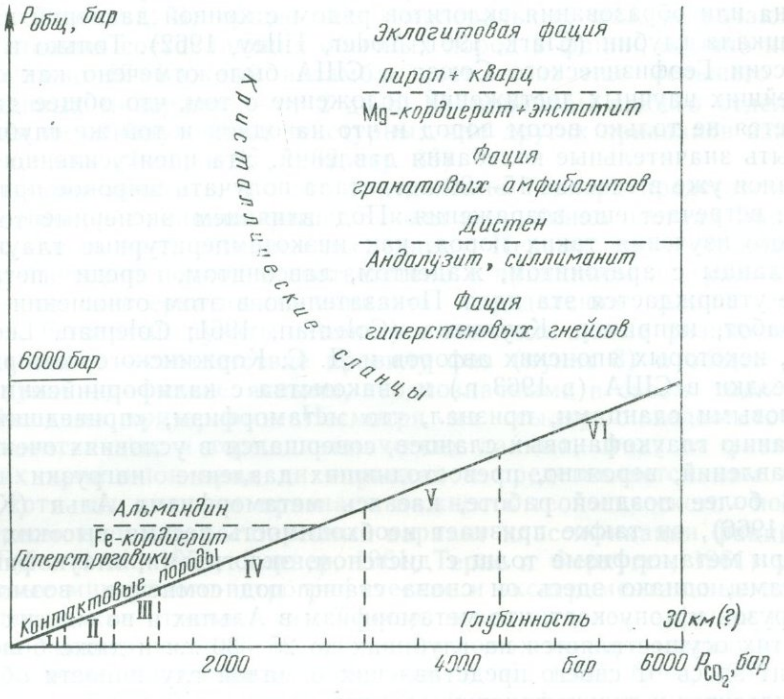


Рис. 74. Схема высокотемпературных фаций метаморфизма по В. С. Соболеву (1949)

Величины колебаний давлений на одной и той же глубине пытался оценить также Ф. Бёрч (Birch, 1955) исходя из других, главным образом, геофизических данных и общей модели земной коры.

С 1955—1956 гг. начинаются экспериментальные работы при высоких температурах и давлениях (доведенных в настоящее время до 150—200 *кбар*). Эти эксперименты постепенно ставят все на свои места и блестяще подтверждают правильность общих подходов, заложенных еще в начале века. Первые удачные опыты при высоких T и P осуществил Коус (Coes, 1953, 1955), синтезировав такие минералы, как плотная модификация SiO_2, названная позже коэситом, жадеит, лавсонит, дистен, различные гранаты. Но он не изучал поля устойчивости минералов. Вскоре были получены первые экспериментальные данные о полях устойчивости жадеита, дистена, пиропа (Robertson, и др., 1955, 1957; Griggs, Kennedy, 1956). Удалось синтезировать также алмаз при давлении свыше 50 *кбар* и подтвердить расчетную линию равновесия графит — алмаз (Bundy, 1963; Giardini, Tiddings, 1962 и др.). В 1961 г. советскими исследователями был синтезирован стиповерит (Стишов, Попова, 1961), и с тех пор вклад советских экспериментаторов становится все более ощутимым.

В настоящее время проведен синтез и изучено (с разной степенью детальности) поле устойчивости всех минералов и пород, образование которых при метаморфизме предполагалось при высоких давлениях: жадеита, жадеита с кварцем, дистена, пиропа, эклогитов, лавсонита, арагонита и др. Иодер (Yoder, Tilley, 1962), теперь уже успешно синтезировавший пироп и изучивший переход габбро в эклогит, больше не упоминает о своих предыдущих утверждениях о малой роли давления.

Но старые представления живучи. В частности, до самого последнего времени преобладало представление о том, что давление определяется только глубиной, и например, на *PT*-диаграммах с кривой дистена или образования эклогитов рядом с кривой давлений приводилась шкала глубин (Clark, 1961; Yoder, Tilley, 1962). Только в 1963 г. на сессии Геофизического Союза в США было отмечено как одно из важнейших научных достижений положение о том, что общее давление создается не только весом пород и что на одной и той же глубине могут быть значительные колебания давлений. Эта идея усиленно отстаивавшаяся уже в течение 15—20 лет, стала получать широкое признание, хотя и встречает еще возражения. Под влиянием экспериментов и детального изучения таких пород, как низкотемпературные глаукофановые сланцы с арагонитом, жадеитом, лавсонитом, среди петрологов также утверждается эта идея. Показательно в этом отношении сравнение работ, например, Коулмена (Coleman, 1961; Coleman, Lee, 1962, 1963), некоторых японских авторов и Д. С. Коржинского, который после поездки в США (в 1963 г.) и знакомства с калифорнийскими глаукофановыми сланцами, признал, что метаморфизм, «приведший к образованию глаукофановых сланцев, совершался в условиях очень высоких давлений, вероятно, превосходивших давление нагрузки пород».

В более поздней работе, касаясь метаморфизма Альп (Коржинский, 1966), он также признает необходимость весьма высоких давлений при метаморфизме толщ с дистеном, эклогитами, глаукофановыми породами, однако здесь он снова ставит под сомнение возможность перегрузок и допускает, что метаморфизм в Альпах и во многих других областях осуществляется на глубинах до 25—30 *км* и даже более, т. е. отходит здесь от своего представления о малой глубинности образования эклогитов и глаукофановых сланцев.

Еще не все важные равновесия изучены, не все ясно, например, с эпидотом, глаукофаном, амфиболизацией эклогитов и т. д. Но каждый новый эксперимент приближает нас к точному знанию температур и давлений процессов минералообразования.

§ 32. Последние схемы фаций Тернера, Винклера, Маракушева, Миаширо

По мере накопления и под влиянием петрологических, теоретических и экспериментальных данных, Тернер предпринял дальнейший пересмотр и детализацию классификации фаций и субфаций. Важнейшее значение в этом отношении имела работа «метаморфические реакции и метаморфические фации», написанная в 1955 г. Тернером совместно с физико-химиками и экспериментаторами У. Файфом и Дж. Ферхугеном (Fyfe et al., 1958). Эта книга сыграла большую роль, и различных аспектов, затронутых в ней проблем, мы будем неоднократно касаться. Здесь, чтобы закончить обзор работ Тернера и развития идеи о фациях, мы рассмотрим только определение фаций и новую схему фаций, приводимую Тернером.

Тернер предлагает отказаться от определений, основывающихся на физико-химических критериях, считая недостаточными экспериментальные и термодинамические данные о метаморфизме, и высказывается за

«возможно более консервативное определение фаций» с явным «геологическим подходом». «Метаморфическая фация определяется как серия минеральных ансамблей, соответствующих следующим характеристикам: 1) некоторые или все ансамбли обычно ассоциируют во времени и в пространстве (например, в контактовом ореоле или в картируемой метаморфической зоне). Серии ансамблей обнаруживают тенденцию повторяться в различных районах и породах разного возраста; 2) минералогический состав каждого ансамбля — функция общего химического состава породы. Постепенный переход от одного ансамбля к другому внутри фации может быть сопоставлен с определенным изменением химического состава; 3) общее число минеральных фаз, встречающихся в виде главных составляющих обычных пород в фации, обычно невелико, возможно 12. Каждый ансамбль состоит из еще меньшего числа существенных минералов — от 2 до 6; 4) минералы любого отдельного ансамбля не обнаруживают текстурных или других признаков взаимного замещения» (Файф и др., 1962, стр. 36).

Нетрудно заметить, что это определение Тернера представляет собой совмещение принципа фаций Эскола и принципа изоград Барроу — Тилли с явным предпочтением последнему. Первый пункт отражает чисто геологический подход в соответствии с принципом изоград. Второй пункт — это «консервативный вариант» определения фаций Эскола. Третий и четвертый пункты — попытка заменить ясные физико-химические принципы — соответствие правилу фаз (пункт 3) и общее равновесие (пункт 4) — менее ясными, неоднозначными в своем толковании геологическими критериями. Несмотря на ссылку о недостаточности экспериментальных и термодинамических данных, отказ от физико-химических принципов вряд ли оправдан и представляется нам шагом назад, хотя мы целиком признаем важность геологического подхода.

Пересмотренный, расширенный вариант классификации фаций Тернера (Fyfe, et al., 1958; Тернер, 1961; Терне и Ферхуген, 1961) учитывает новые минералого-петрографические и экспериментальные данные. В частности, как отмечает сам Тернер, новое выделение фации глаукофановых сланцев основано во многом на новых экспериментальных данных о жадеите и лавсоните (Robertson et al., 1957; Coes, 1955). При выделении субфаций альмандиновых амфиболитов учтена работа Френсиса (Francis, 1956) о фациальных границах в метапелитах. При выделении цеолитовой фации — работы Кумбса по Новой Зеландии (Coombs, 1954) и экспериментальные данные по цеолитам (Fyfe et al., 1958) и т. п. Однако, Тернером почти не учтены русские работы, как справедливо замечает Д. С. Коржинский (1962) в предисловии к русскому изданию. Ниже приведена последняя схема фаций Тернера, принятая в настоящее время большинством исследователей. В ней выделены две параллельные серии, соответствующие контактовому и региональному метаморфизму.

А. Фации контактового метаморфизма. $P_{нагр}$=100—3000 *бар*, P_{H_2O} очень переменчиво, от очень низких значений до $P_{H_2O} > P_{нагр}$.

1) альбит-эпидот-роговиковая фация;
2) роговообманково-роговиковая фация;
3) пироксен-роговиковая фация;
4) санидинитовая фация.

В карбонатных породах выделяются более дробные 13 ступеней (по Боуэну).

Б. Фации регионального метаморфизма. $P_{H_2O} \approx P_{нагр}$=3000—12 000 *бар*.

5) цеолитовая фация;
6) фация зеленых сланцев. Субфации:
   а) кварц-альбит-мусковит-хлоритовая;
   б) кварц-альбит-биотитовая;
   в) кварц-альбит-альмандиновая (вместо альбит-эпидот-амфиболитовой фации);
7) фация глаукофановых сланцев;
8) альмандин-амфиболитовая фация. Субфации:

а) ставролит-кварцевая;
б) кианит-мусковит-кварцевая;
в) силлиманит-альмандиновая;
9) гранулитовая фация. Субфации:
а) роговообманково-гранулитовая;
б) пироксен-гранулитовая;
10) эклогитовая фация.

Таким образом, вместе с субфациями выделено 16 подразделений. Они соответствуют схеме фаций Эсколя, лишь детализируя ее. В этой схеме менее заметно, чем в схеме Эсколя, трехчленное деление фаций

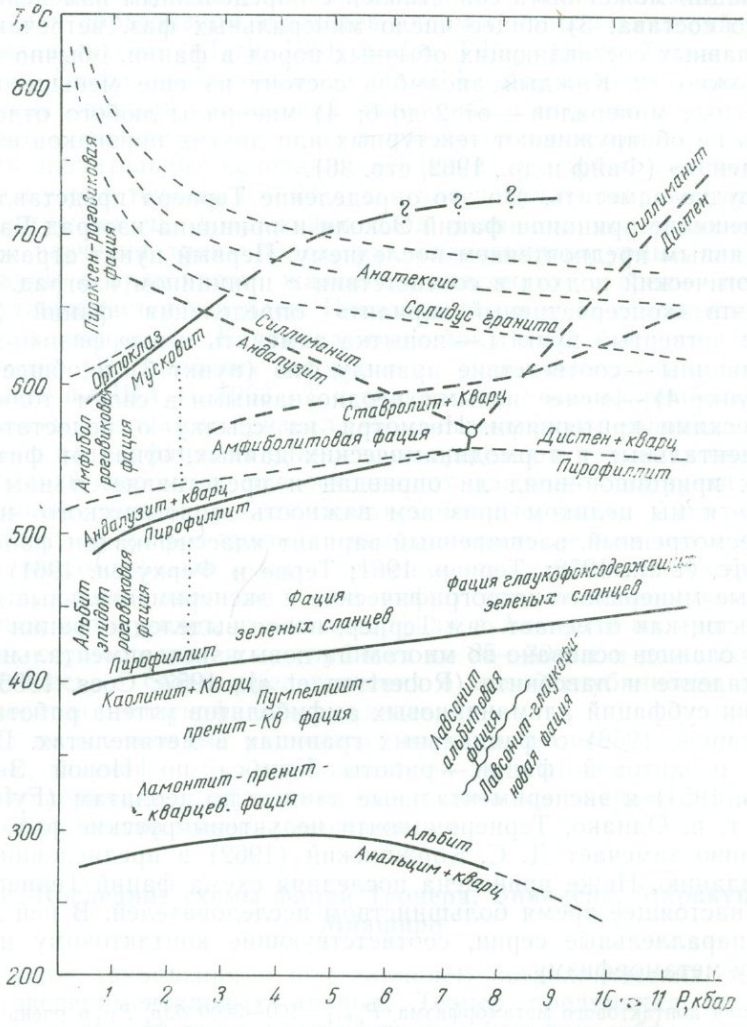


Рис. 75. Схема фаций по Винклеру (Winkler, 1965)

по рядам (давлениям) без обособления эклогитовой и глаукофан-сланцевой фаций, и, это, несомненно, является шагом назад, отражением тех дискуссий, которые велись и ведутся в петрографической литературе по проблемам метаморфизма.

Рассмотрим некоторые другие схемы фаций, опубликованные в последние годы. На рис. 75 показана схема фаций Х. Винклера (Winkler, 1965). Разделение фаций контактового метаморфизма соответствует схеме Тернера. Четкой границы между ними он не проводит, имеется лишь общее положение о том, что контактовый метаморфизм происходит до глубин 10 *км*, т. е. до давлений 3 *кбар*. Кроме этого, в соответ-

ствии с Кумбсом (Coombs, 1961), он выделяет дробные фации низкотемпературного метаморфизма погружения, куда включает и лавсонит-глаукофановую фацию (фацию глаукофановых сланцев). Фации контактового метаморфизма, по Винклеру, соответствуют подразделению Тернера с той лишь разницей, что Винклер не рассматривает санидинитовую фацию. Динамотермальный метаморфизм Винклер подразделяет только на 2 фации — фацию зеленых сланцев и амфиболитовую фацию, а на субфации подразделяет их отдельно для типов метаморфизма, или двух типов фациальных серий: типа Барроу (аналогично субфациям Тернера) и типа Абакума. Гранулитовую и эклогитовую фации Винклер выделяет совершенно обособленно, считая их специфическими в земной коре, и дает их характеристику и подразделения на субфации в полном соответствии с Тернером.

Таким образом, полная схема фаций, по Винклеру, имеет следующий вид.

I. Роговиковые фации контактового метаморфизма (без субфаций):
1) альбит-эпидот-роговиковая фация;
2) роговообманково-роговиковая фация;
3) пироксен-роговиковая фация.

II. Региональный динамотермальный метаморфизм (с дополнительным притоком тепла и возникновением термальных куполов).
A — фациальная серия типа Абакума (без дистена и хлоритоида).
A. 1 — фация зеленых сланцев;
A. 1. 1. — кварц-альбит-мусковит-биотит-хлоритовая субфация;
A. 1. 2. — кварц-андалузит-плагиоклаз-хлоритовая субфация;
A.2 — кордиерит-амфиболитовая фация;
A. 2. 1 — андалузит-кордиерит-мусковитовая субфация;
A. 2. 2 — силлиманит-кордиерит-мусковит-альмандиновая субфация;
A. 2. 3 — силлиманит-кордиерит-ортоклаз-альмандиновая субфация;
B — фациальная серия типа Барроу (повышенных давлений с хлоритоидом и дистеном без андалузита).

Подразделения B.1.1, B.1.2, B.1.3, B.2.1, B.2.2, B.2.3 аналогичны схеме Тернера для фации зеленых сланцев и альмандиноамфиболитовой фации.

III. Особые фации
1) гранулитовая (по Тернеру);
2) эклогитовая

IV. Метаморфизм погружения, как продолжение диагенеза.
1) средние давления нагрузки, средний градиент $P — T$
а) цеолитовая фация — ломонтит-пренит-кварцевая фации;
б) пумпелиит-пренит-кварцевая фация;
2) высокие давления нагрузки, низкий градиент $P — T$
а) лавсонит-глаукофановая фация — фация глаукофановых сланцев;
б) лавсонит-альбитовая фация.

Всего дано 21 подразделение, включая субфации. Схема Винклера расширяет схему Тернера введением субфаций типа Абакума и фаций IV группы (фаций метаморфизма погружения). Наиболее спорно толкование фаций и субфаций IV группы. Мы выделяем в нашей схеме сходные подразделения, но даем им другое толкование и другие $P—T$-границы (см. § 34 и гл. 9 и 10).

Приведем также краткий обзор тех фациальных подразделений, которые выделены Д. С. Коржинским, а в последние годы учеником и последователем Д. С. Коржинского А. А. Маракушевым (1965). Этими авторами фациальный принцип расширен введением понятия «минеральная фация». Минеральная фация, по Д. С. Коржинскому и А. А. Маракушеву, «объединяет ряд ступеней минеральных равновесий, образовавшихся в определенной области внешних физических (T, P) и геохимических условий. Учет геохимической обстановки приводит к представлению о метасоматических минеральных фациях, каждая из которых определяется режимом минералообразования в отношении инертности — подвижности компонентов. Выделение по этому признаку различных

типов природных систем создает основу для систематики минеральных фаций с охватом разнообразия условий глубинного минералообразования» (Маракушев, 1965, стр. 5).

В работах Д. С. Коржинского (1953) и А. А. Маракушева (1965) впервые выделены метасоматические фации, как разновидности минеральных фаций. Выделение таких фаций предполагает допущение о широкой распространенности при метаморфизме процессов с вполне подвижным поведением ряда компонентов, помимо воды и углекислоты, что в настоящее время является дискуссионным. С этой точки зрения вопрос о целесообразности выделения метасоматических фаций не бесспорен (см. также § 33).

А. А. Маракушев считает метод построения диаграмм химических потенциалов компонентов основным при изучении минеральных фаций горных пород, причем «анализ равновесий между минералами переменного состава играет... главную роль в разрешении многих проблем генезиса метаморфических и метасоматических горных пород» (Маракушев, 1965, стр. 6). В этом отношении работы А. А. Маракушева, несомненно, имеют большое значение. При разработке своей схемы фаций А. А. Маракушев разделил метаморфические породы на три группы: 1) бедные кальцием (метапелиты); 2) известковые, бедные алюминием (метабазиты, мергели) и 3) известковые, пересыщенные Al (эклогиты и др.). Для каждой группы с помощью диаграммы P—μ_{H_2O}, которую он считает заменителем диаграмм P—T и «единственно удобным методом изучения минеральных фаций», он выделил отдельные минеральные фации. Так, для метапелитов им выделяются фации: гранат-кордиеритовая, биотит-силлиманитовая, биотит-кварц-оливиновая, оливин-куммингтонитовая и более редкие фации малой глубинности — фаялит-кордиеритовая, фаялит-мусковитовая и кордиерит-биотит-мусковитовая. Название каждой фации дано по важнейшим парагенезисам, поле которых ограничено соответствующей линией реакций на диаграмме P—μ_{H_2O}. При этом оказывается, что поскольку линии реакций пересекаются, одно и то же поле на диаграмме может принадлежать одновременно нескольким фациям (например, поле 15 на фиг. 104 у Маракушева принадлежит одновременно гранат-кордиеритовой и биотит-кварц-оливиновой фациям). Такая схема, очевидно, не соответствует ни идее петрогенетической решетки, ни понятию фации, по определению самого А. А. Маракушева.

Кроме того, А. А. Маракушев в этих же породах в гранат-кордиеритовой фации выделил три температурные ступени и пять субфаций глубинности, названные им: I — Сутамской, II — Алданской, III — Ханкайской; IV — Намчедонской, V — Приморской (наименее глубинная). В результате для метапелитов на диаграмме P—μ_{H_2O} (Маракушев, 1965, рис. 104) он дал 24 подразделения, не соответствующие ни полям диаграммы, ни вышеназванным фациям.

Он считает, что «даже в этой ограниченной группе метаморфических пород имеет место весьма пестрая мозаика парагенезисов» и разбивка их на группы, соответствующие понятиям «гранулитовая», «амфиболитовая» и т. д., при изучении конкретных комплексов не целесообразна. К сожалению, он не приводит полного сравнения с общепринятыми фациальными схемами. Нам кажется, что пользоваться практически такой сложной схемой затруднительно, тем более, что она фактически построена в условной шкале и не отражает конкретные T и P, несмотря на учет переменности составов минералов. Поэтому такая дробность и сложность схемы является, по крайней мере, сейчас, неоправданной.

Существенно также то, что А. А. Маракушев, подобно Д. С. Коржинскому, подменяет давление понятием глубинности и накладывает

еще целый ряд ограничений (однозначная связь P_{CO_2} с давлением и глубиной, зависимости μ_{H_2O} только от температуры), что не позволяет нам принять схему Маракушева. Но сам детальный разбор парагенезисов с учетом переменности состава широко используется нами в дальнейшем.

В заключение еще раз коснемся вопроса о формационном подходе при изучении метаморфических толщ (см. § 29). Один подход был намечен еще в работах Фогта, Гольдшмидта, Харкера и получил сейчас широкое распространение среди зарубежных петрологов (Мияширо, Зварт, Винклер и др.). Большую роль в этом отношении сыграли работы А. Мияширо (Miyashiro, 1961, 1966). Он выделил пять «серии фаций», закономерно сменяющих друг друга в метаморфических зональных комплексах и соответствующих определенным «типам» метаморфизма, и рассмотрел различные теоретические аспекты этой проблемы, в частности, различия в давлениях в разных «сериях фаций», которые он объяснял главным образом вариациями геотермического градиента (или вообще термальной истории); различия в парциальных давлениях H_2O и CO_2 и др. Следует отметить, что выделение этих серий фактически соответствует разделению метаморфических комплексов по давлению, развиваемое, например, В. С. Соболевым и отраженное на «Карте метаморфических фаций СССР» (Добрецов и др., 1966). В развитие этих представлений на совещании Рабочей группы по составлению Карты метаморфических поясов мира в 1966 г. в Дании (при участии А. Мияширо, Ц. Зварта, В. С. Соболева и др.) за основу было принято выделение трех серий фаций по давлению (низких, средних и высоких давлений) и групп фаций, соответствующих разной температуре метаморфизма. Этот подход отличается от выделения «фаций глубинности» Д. С. Коржинским и А. А. Маракушевым (см. выше), основанного как на анализе парагенезисов минералов, так и стратиграфического положения комплексов, при предположении, что давление есть функция только глубины *.

В то же время А. А. Маракушев предлагает совершенно иной подход при выделении метаморфических формаций, основанный на учете «геохимической обстановки метаморфизма» и связанный с его представлениями о региональном метасоматозе (см. § 44). А. А. Маракушев (1965) выделяет три ряда пород: формация А — натровый ряд пород (эклогиты, амфиболиты, глаукофановые сланцы, спилиты и др.), который соответствует раннему «догранитному» метаморфизму эпохи погружения и ранних этапов складчатости. Формация Б — калиевый ряд пород с субформациями: Б. I — породы бедные калием (эндербиты, плагиогнейсы, мусковитовые, ставролитовые и др. сланцы) и Б. II — породы, богатые калием (чарнокиты, ортоклазовые гнейсы, мигматиты, слюдяные сланцы). Субформация Б. I нередко является более ранней, чем Б II и обычно связана с первичноосадочными глиноземистыми комплексами пород.

Наконец, намечается подход, связанный с выделением полифациальных и полиметаморфических комплексов по истории их возникновения и диафтореза и геологической (структурно-фациальной) приуроченности (De-Roever, 1961, 1965 и др.; Хорева, 1965). Этот наиболее «геологический» подход перекликается частично со взглядами А. А. Маракушева, но меньше внимания уделяет геохимическим проблемам. Структурно-тектонический подход Б. Я. Хоревой (1965) правильно под-

---

* В процессе подготовки данной книги появилась схема фаций А. Хиетанен (Hietanen, 1967) в основу которой положены те же принципы, которые развиваются авторами как в настоящей работе, так и в ранних публикациях (Соболев, 1964; Добрецов, 1964; Добрецов и др., 1965, 1966).

черкивает связь метаморфизма и тектоники, но, по нашему мнению, вносит существенный элемент субъективизма в эту проблему.

Нам представляется наиболее перспективным первое направление (ряды фации), с бо́льшим, однако, вниманием к структурно-тектоническому положению метаморфических комплексов. Необходимо в качестве формаций выделять не только полифациальные комплексы складчатых областей (типа Абакума, Бахен и т. д.), но и однородные толщи, например, фации двупироксеновых гнейсов — типичную формацию глубоко эродированных частей платформ и т. д.

§ 33. Основное содержание принципа фаций

Основное значение и цель принципа фаций заключается в том, чтобы по особенностям минеральных ассоциаций пород восстановить физико-химические условия их образования, прежде всего, температуру и давление и отразить различия этих условий в пространстве (на карте). Таким образом, цель состоит не столько в создании классификации комплексов пород, сколько в получении алгоритма, позволяющего, хотя бы в принципе однозначно воссоздать физико-химические условия в земной коре. Задача фациального подхода является диагностической.

Из этой целевой установки следует, что на первое место должен выдвигаться физико-химический подход к метаморфическим породам, но в то же время нельзя упускать и важности геологического подхода (требование картируемости). Из предыдущего опыта можно считать, что оптимальное решение задачи лежит в сочетании принципа фаций Эсколя, «петрогенетической решетки» Коржинского — Боуэна и принципа изоград Барроу — Тилли с учетом современных физико-химических представлений и экспериментов. Разберем принципиальные основы такого подхода.

Прежде всего, уточним понятие о «фации» и «породах фации». «Минеральная фация» в соответствии с первыми определениями Эсколя и особенно Тилли (Tilley, 1924_2), Д. С. Коржинского и др. представляет собой некоторую область в пространстве координат интенсивных факторов состояния системы (температура, давление, химические потенциалы и т. д.). Эти параметры отражают «внешние условия», не фиксируемые непосредственно в породах, в отличие от «внутренних» факторов. Породы же, образовавшиеся в пределах данной области «пространства параметров» — данной фации, можно называть изофациальными (изоградными) или лучше просто — породами данной фации. (Последний термин преимущественно мы и будем использовать).

Метаморфическая фация (или фация метаморфизма) — есть наиболее важный случай минеральной фации, характеризующийся тем, что соответствующее пространство координат ограничено температурой и давлением; возможно указание на способ образования пород («метаморфический» в отличие «магматического»). К этим фациям могут быть отнесены как собственно метаморфические породы, так и метасоматические, независимо от числа вполне подвижных компонентов. Дальнейшее подразделение может быть проведено по потенциалам вполне подвижных компонентов и по составу раствора (который также является внешним фактором, см. § 42). Но эта классификация представляет собой уже подразделение второго порядка и необходимость его во многих случаях нами ставится даже под сомнение, т. к. главной задачей является именно воссоздание условий T и P в земной коре. Возможно, и терминологию метасоматических подразделений надо изменить, не употребляя термина «фация», чтобы не создавать излишней путаницы.

Здесь излагается материал только по метаморфическим фациям и лишь кратко рассматривается положение в пределах этих фаций соответствующих метасоматических пород.

С самого начала в основе фациального подхода при изучении метаморфизма пород лежало представление о метаморфических породах, как системах, достигших состояния равновесия или близких к нему. Для нашей задачи представление о равновесии существенно только в отношении двух допущений: 1) соответствие правилу фаз Гиббса и 2) отсутствие метастабильных равновесий (т. е. образование минералов и минеральных ассоциаций только в поле их устойчивости). Эти допущения удовлетворяются представлением не «очень строгого» или «мозаичного» равновесия (см. § 14). По существу, это равносильно некоторому «огрублению» природных систем, то есть признанию, что поправки, вводимые кинетическими факторами, в большинстве случаев не очень велики. В то же время это допущение позволяет применить мощный аппарат парагенетического анализа (см. § 15) и сопоставить экспериментальные данные с природными парагенезисами. Следует отметить, что вследствие длительности процессов и других причин метаморфические системы наиболее удовлетворяют двум указанным допущениям, что подтверждается и предыдущим опытом. Это позволяет развивать фациальный принцип наиболее строго именно в отношении метаморфических фаций.

Другой, существенный, момент (см. § 14, 16) заключается в том, что ассоциации предшествующих этапов метаморфизма, как правило, не сохраняются, а регрессивный метаморфизм, наоборот, или не проявлен или проявлен лишь частично. Таким образом, в обычном случае мы будем иметь метаморфические ассоциации, находившиеся в состоянии равновесия (в указанном выше смысле) при максимальных P и T метаморфизма.

Как показано выше (§ 15), при неограниченном количестве экспериментального материала и с учетом переменности состава минералов, мы в идеале могли бы однозначно определять P и T в каждой точке картируемого пространства. В таком случае, фациальный подход вообще был бы не нужен и мы использовали бы только более общий парагенетический принцип.

Однако, по крайней мере, сейчас такое прямое определение T и P в каждой точке невозможно, хотя и ясно, что с изменением их от точки к точке минеральный состав хоть в каком-нибудь отношении меняется. Поэтому возникает необходимость выделить некоторые области (поля) в P—T-координатах таким образом, чтобы можно было найти соответствие между этими полями и минеральными ассоциациями, наблюдаемыми в природе. Можно воспользоваться идеей «петрогенетической решетки» и разбить пространство координат линиями всех возможных истинно моновариантных реакций (для данного набора минералов). Тогда каждая «клеточка» такой решетки будет соответствовать ассоциациям, отличающимся от ассоциации того же состава соседних клеточек (хотя бы по одной ассоциации), т. е. соответствовать понятию фации в первоначальном определении Эсколя.

Но таких «клеток», учитывающих хотя бы только качественные отличия минеральных ассоциаций, окажется слишком много (на несколько порядков больше числа минералов). Для практического использования такая схема фаций, конечно, не годится, даже, если почти все такие «клеточки» могут существовать в природе. Поэтому старое определение фации не подходит. Мы должны брать более крупные подразделения (или, так сказать, «групповые» фации), и использовать в качестве границ фации лишь наиболее важные реакции, которые прослеживаются в наибольшем количестве пород и разграничивают какие-

то естественные ассоциации этих пород (комплексы). Другими словами, такие границы должны отвечать в какой-то мере принципу изоград, чтобы соответствующие границы смен минеральных парагенезисов можно было картировать. Это обстоятельство по существу уже учитывалось в предыдущих работах.

Таким образом, метаморфическая фация, по нашему определению, есть *PT*-область метаморфизма, ограниченная линиями нескольких наиболее важных реакций, удовлетворяющих следующим условиям: 1) чтобы они прослеживались в наиболее распространенных природных составах пород; 2) чтобы они хотя бы примерно соответствовали границам *PT*-условий образования естественных ассоциаций метаморфических горных пород. Соответствующие породы, образовавшиеся в пределах данного *PT*-поля, называются породами данной фации. Таким образом, в отличие от первоначального определения Эскола, внутри фации при одном и том же химическом составе некоторые породы могут менять свой минеральный состав (в соответствии с более дробными подразделениями). Многие авторы, кроме координат $P_{общ.}$ и T предлагают ввести в определенные фации P_{H_2O} (или P_{CO_2}). Но, как показано в § 20, P_{H_2O} и примерно коррелируется с T и P метаморфизма, т. е. не является полностью независимым фактором в соответствии с представлениями Тернера, Коржинского и других. Поэтому мы считаем нецелесообразным, по крайней мере, сейчас вводить P_{H_2O} в определение фации метаморфизма.

Более дробные подразделения могут быть проведены по линиям менее важных реакций. Как показано в § 47, наиболее распространенными являются три группы пород; 1) глинистые (метапелиты, кварцево-полевошпатовые и др.); 2) основные (метабазиты и пр.) и 3) известковые. Линии реакции, прослеживающиеся почти во всех составах каждой группы, будем считать границами «субфаций». Некоторые из них являются также границами фаций, причем мы будем стремиться к тому, чтобы выделять границы фаций по идентичным или почти совпадающим в *PT*-координатах границам для разных групп пород. Все прочие, более мелкие подразделения, если они окажутся необходимыми, будем называть «метаморфическими ступенями».

Переходя к вопросам диагностики и картирования метаморфических фаций и субфаций в поле, отметим, прежде всего, что принцип изоград «в чистом виде» предполагает прослеживание пород совершенно идентичного состава в разных зонах метаморфизма, например, прослеживание одного и того же пласта. В таком случае, появление каждого нового минерала или исчезновение другого, независимо от общего характера ассоциаций, будет отмечать качественную границу, или изограду *PT*-условий метаморфизма. Во всех других случаях необходимо учитывать возможность появления новых (или исчезновения старых) минералов только за счет отклонения в составе, на первый взгляд, аналогичной породы. Поэтому более общим методом при картировании зональности и особенно при сопоставлении метаморфических пород разных районов является использование взаимоисключающих ассоциаций с теми разъяснениями, которые обсуждены выше (§ 15).

Простейшим надежным примером таких взаимоисключающих минералов являются полиморфные модификации, например, взаимоисключающие ассоциации нефелин+альбит и жадеит, силлиманит и дистен, кварц и коэсит, графит и алмаз. Взаимоисключающими ассоциациями (с участием H_2O) являются мусковит+кварц и калишпат+Al_2SiO_5+ +H_2O. Во всех других случаях надо особенно тщательно учитывать переменность состава природных минералов, откуда мы приходим (по крайней мере при строгом подходе) к необходимости использования многоминеральных ассоциаций (см. § 15).

Для более полной характеристики все минералы и ассоциации, возможные в данной фации, можно подразделить на четыре категории, с учетом названий, предложенных Бекке, Бартом (Барт, 1952) и др.:

1) критические — возможные только в данной фации;

2) типоморфные, или характерные, — широко распространенные (т. е. возможные в широком интервале составов пород) в данной фации, но возможные при некоторых более редких составах пород и в других фациях;

3) обычные;

4) редкие ассоциации.

Кроме того, могут быть выделены также 5) запрещенные ассоциации — невозможные в данной (и возможно, других) фациях.

Диагностика и картирование фаций должны быть основаны, прежде всего, на критических и запрещенных минералах и ассоциациях. Поэтому при характеристике фаций им уделяется особое внимание. Вспомогательное значение имеют ассоциации второй категории. До сих пор при обычном картировании метаморфической зональности изограды выделялись в основном именно по характерным минералам и ассоциациям, и во многих случаях такого приближенного решения оказывается достаточно. В результате, как правило, получаем, что у нас будет однозначно диагностированы (отнесены к определенной фации или субфации) далеко не все точки (обнажения) изученной площади. Но учитывая непрерывность изменения P и T в пространстве и приведенное выше положение о принципиальной возможности определить фацию в каждой точке, мы имеем право интерполировать между этими точками как при обычных геохимических или геофизических потребностях, используя линейную или любую другую интерполяцию.

§ 34. Предлагаемая схема фаций

Предлагаемая схема фаций (рис. 76) основана на изложенных в предыдущем параграфе положениях и представляет собой дальнейшее развитие и уточнение известных схем Эсколя (Eskola, 1939), Тернера и Ферхугена (1961). Первый вариант схемы доложен в 1963 г. и опубликован в 1964 В. С. Соболевым (Соболев, 1964), а затем в последующих работах несколько уточнялся и видоизменялся (Добрецов, 1964; Добрецов и др., 1965). В предложенную схему также внесены небольшие изменения. Принципиальной особенностью нашей схемы является: 1) четкое выделение фаций высокого давления, которое до сих пор не выдерживалось; 2) по возможности четкое определение границ и объема фаций с помощью важнейших моновариантных равновесий (с взаимоисключающими ассоциациями по разные стороны линии реакции). Таким образом, сделана попытка, если и не избавиться полностью от недостатков существующих схем (что, по-видимому, пока невозможно), то, во всяком случае, по возможности избежать их.

Несомненно, по мере накопления качественно новых геологических и экспериментальных исследований, которые позволят учитывать пределы переменности составов минералов важнейших парагенезисов в PT-областях каждой из фаций, эта схема будет уточняться.

При составлении схемы фаций максимально использовались твердофазовые реакции (типа полиморфных превращений), не зависящие от парциального давления H_2O и других летучих. Из числа реакций гидратации — дегидратации в качестве температурных границ использовались лишь важнейшие и те из них, которые меньше всего зависят от изменения P_{H_2O} (см. § 6 и 20). Все границы на рис. 76 приведены с учетом значений P_{H_2O} и P_{CO_2} для некарбонатных пород.

Объем фаций в предлагаемой схеме лишь приблизительно соответствует схемам Эскола и Тернера, поэтому встает вопрос о пересмотре традиционных названий фаций, многие из которых неудачны и по другим причинам. Например, большинство названий и границы фаций в этих схемах даны по основным породам, а гранулитовая — по ме-

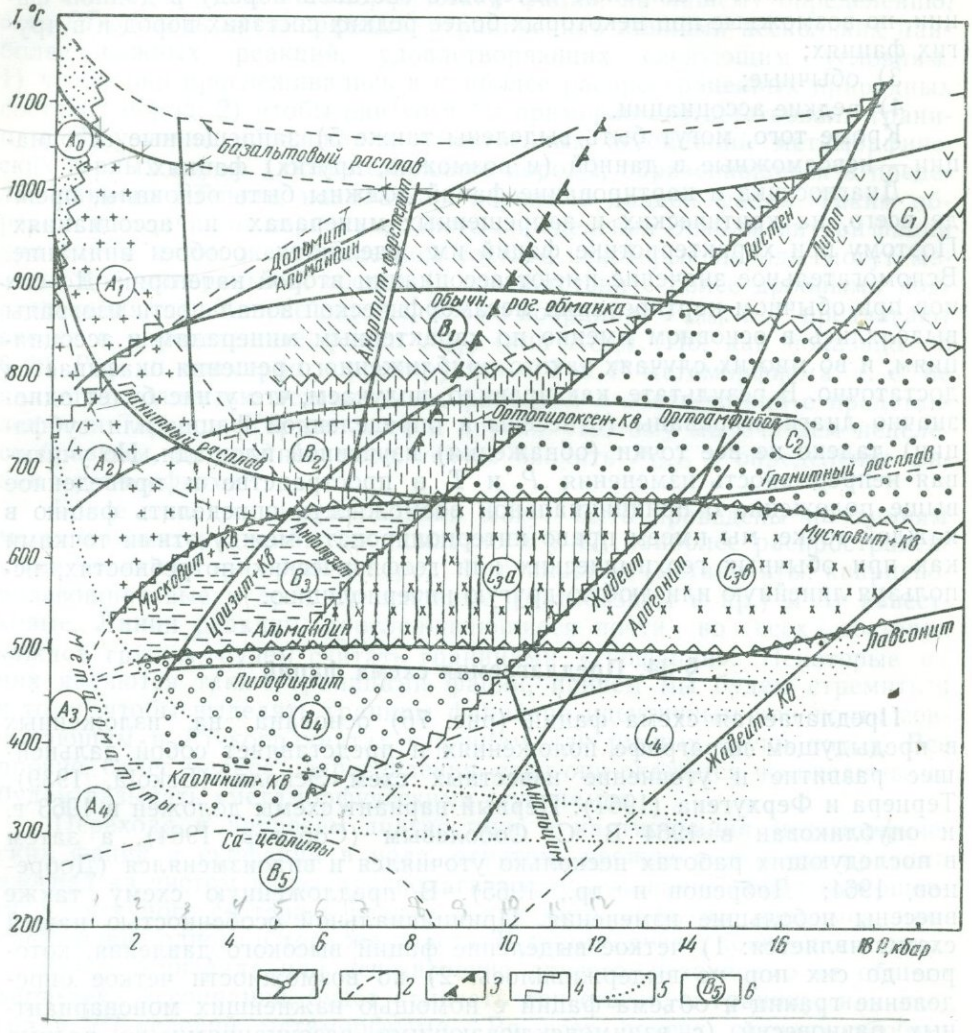


Рис. 76. Предлагаемая схема фаций контактового и регионального метаморфизма

1 — линии минеральных равновесий, ограничивающие поля устойчивости важнейших минералов и ассоциаций: их названия надписаны с той стороны линии, где они устойчивы; линии проведены с учетом последних экспериментальных данных для разных значений P_{H_2O} (см. рис. 70 А): от 0,3 $P_{общ}$ в высокотемпературной части (базальтовый расплав, доломит) до 0,9 в низкотемпературной (лавсонит); *2* — то же для равновесий, для которых недостаточно экспериментальных данных; для плавления базальта пунктирная линия относится к более основным базальтоидам, для плавления гранита — сплошная линия при $P_{H_2O}=0{,}6\,P_{общ}$, пунктирная — при $P_{H_2O}=P_{общ}$; *3* — начало эклогитизации большинства базальтоидных пород (Yoder, Tilley, 1962; Ringwood, Green, 1966); *4* — границы фаций (и субфаций C_3a—$C_3в$); *5* — вероятные границы поля метаморфизма; две нижние границы — два возможных положения низкотемпературного кинетического порога метаморфизма; *6* — буквы и крап — поля отдельных фаций; для фации C_3 выделены две субфации (C_3a и $C_3в$) по давлению (объяснения в тексте)

тапелитам, причем типичные саксонские гранулиты не относятся к этой фации, санидинитовая фация названа по санидину, который не свидетельствует о каких-либо определенных *PT*-условиях минералообра-

зования и т. д. Потому мы предлагаем некоторые изменения в терминологии, сводящиеся к следующему: 1) упразднению наиболее неудовлетворительных названий (санидинитовая фация); 2) некоторому уточнению названий фаций контактового метаморфизма; 3) введению для средне- и высокотемпературных фаций названий по метапелитовым парагенезисам (а для гранулитовой фации, напротив, — синонима по метабазитам), которые в отношении фаций среднего давления используются наравне со старыми названиями.

В предлагаемой схеме фаций четко выделены группы фаций по давлению: *A* — фации низких давлений, примерно соответствующие контактовому метаморфизму; *B* — фации средних давлений, соответствующие «обычному» региональному метаморфизму; *C* — фации высоких давлений, соответствующие метаморфизму зон высоких давлений в земной коре; *D* — фации сверхвысоких давлений (в мантии). Исключая группу *D* остальные три ряда разделены на четыре части — фации по температуре, например, B_1, B_2, B_3, B_4. Низкотемпературный метаморфизм в группе *A* отсутствует и соответствующая фация A_4 представлена только метасоматическими гидротермальными образованиями. С другой стороны, в группе *A* выделяется фация очень высоких температур A_0 (бывшая санидинитовая фация пирометаморфизма). В группе *B* к фации зеленых сланцев B_4 примыкает «цеолитовая фация» и региональный эпигенез, которые, строго говоря, не соответствуют понятию «метаморфическая фация», но могут быть выделены, как (B_5) — минеральная фация, где должны быть учтены кинетические и др. факторы. Таким образом, выделяется 11 основных фаций метаморфизма в земной коре, три подразделения, примыкающие к низкотемпературным фациям и соответствующие более широкому понятию «минеральные фации», и три фации в верхней мантии (группа *D*).

Достаточно четко описывается граница между группами фаций *B* и *C*. Фациям группы *C* соответствует *PT*-область с давлениями большими, чем для линий равновесия: 1) силлиманит-дистен; 2) альбит + нефелин = 2 жадеит; 3) арагонит — кальцит; 4) линии устойчивости пиропа и полной эклогитизации пород нормального базальтового состава. Могут быть учтены также линии устойчивости анортита + H_2O и омфацита с кварцем. Эти линии близки между собой (см. рис. 76), кроме линии дистена.

Многие исследователи, как указывалось выше, не были согласны с тем, что соответствующие породы (эклогиты, дистеновые гнейсы и сланцы, глаукофан-жадеитовые сланцы и др.) образовались при высоких давлениях, так как это не укладывалось в понятие «гидростатического» давления, связанного только с глубиной залегания пород при метаморфизме. Многие такие породы, действительно, образуются на небольшой глубине. Выделение пород метаморфических фаций группы *C* на карте, обоснованное общими принципиальными положениями и современными экспериментальными данными, как раз и даст возможность разобраться в соотношении глубины, давлении нагрузки, тектонического давления, и подойти к решению многих общих вопросов тектогенеза и строения глубинных зон Земли. Породы фаций группы *C* выделены по минералогическим и парагенетическим признакам, но при этом оказывается, что они занимают и вполне определенное, очень характерное положение в структуре земной коры, нередко локализуясь в зонах типа зон «глубинных разломов». Это не может быть случайным и лишний раз подтверждает правильность и важность выделения фаций группы *C*.

Граница между группами фаций *A* и *B* менее четкая. Из экспериментально определенных равновесий здесь можно использовать только линии реакций: 1) доломит = кальцит + $MgO + CO_2$; 2) диопсид + кальцит = акерманит + CO_2; 3) оливин + анортит = энстатит + диопсид + шпинель; кальцит + форстерит + диопсид = монтичеллит + CO_2; 4) линии фор-

стерит + кордиерит = энстатит + шпинель. К сожалению, эти равновесия или зависят от соотношения $P_{H_2O} : P_{CO_2}$ или смещаются при изменении состава минералов, участвующих в реакции (железистости оливина, пироксенов, граната, кордиерита, номера плагиоклаза и т. д.). Мы принимаем, что в породах фаций группы *B* всегда устойчивы доломит, диопсид с кварцем, энстатит + шпинель. Наоборот, в породах фаций группы *A* характерен периклаз, возможен монтичеллит с акерманитом и кальцитом, форстерит с кордиеритом, фаялит с герцинитом и Fe-кордиеритом, и оливин устойчив с любыми плагиоклазами (т. е. характерны оливиновые габбро, изофациальные с различными контактовыми ореолами). Сочетание всех этих данных намечает границу в интервале 3—4 *кбар*, так, что породы, образовавшиеся при более низких давлениях, обнимают большинство контактовых пород.

В то же время еще недостаточно данных для определения четкой границы и сужения этого интервала. Поэтому разделение фаций групп *A* и *B* должно опираться также на геологические данные. Мы относим к группе *A* типичные контактовые ореолы, если даже минералогических данных недостаточно. Но переход от типичных контактовых ореолов к региональному метаморфизму постепенный, так, что существуют целые промежуточные комплексы пород, например, глубинные контактовые ореолы или зональные комплексы типа Бахен — Абакума, которые называют нередко регионально-контактовыми, результатом «плутонометаморфизма», следствием внедрения больших масс гранитов и т. д. Существуют, конечно, еще более неясные по геологической ситуации случаи. Во всех таких случаях при диагностике предпочтение надо отдавать данным о минеральных ассоциациях и только, но иногда вопрос так и не может быть решен однозначно. В будущем, с накоплением экспериментального и минералогического материала, вероятно, можно будет более строго придерживаться фациального принципа при разграничении этих групп.

Среди температурных границ наиболее четкой является линия: силлиманит (андалузит) + калишпат = мусковит + кварц, разграничивающая высоко- и низкотемпературный (мусковит-кварцевые ассоциации) метаморфизм в группах *B* и *C*. Мусковит-кварцевые ассоциации в группе *A* возможны, по-видимому, только в очень низкотемпературных условиях (см. гл. 8). Другие границы указаны ниже при перечислении фаций. Более подробная характеристика фаций, выделенных на рис. 76, по важнейшим минералам и ассоциациям приведена в табл. 18 и 19, и в соответствующих главах при характеристике отдельных фаций.

Группа А. Фации низкого давления, соответствующие в основном контактовому метаморфизму. Общие давления от 1 до 3000—4000 *бар*. В большинстве же случаев максимальные давления, по-видимому, не превышают 3000 *бар*. Характерны сильные колебания парциальных давлений H_2O и CO_2. Возможен даже «сухой» метаморфизм в наиболее высокотемпературных условиях фации A_0. Температурный интервал собственно метаморфизма от 700° (чаще от 1000—1100°) до 1200°.

1) A_0 — спуррит-мервинитовая фация. Примерный аналог санидинитовой фации Эскольа. Соответствует наиболее высоким температурам: 900—1200° и наиболее низким давлениям — от 1 до 200—300 *атм*. При очень низких давлениях температуры могут быть несколько ниже 800° и выше 1100° С. При относительно высоких давлениях, редко достигающих 350 *атм*, температуры могут достигать 1000° (до 1100—1200°). Сверху по температуре и давлению поле фации ограничено линией плавления базальта. Фация для класса карбонатных составов подразделяется на две субфации:

а) мервинит-кальцитовую — более высокотемпературную;

б) монтичеллит-спуррит-тиллиитовую — относительно более низкотемпературную;

2) A_1 — пироксен-роговиковая фация; характерна для внутренних частей ореолов, генетически связанных с телами различных габброидов. Соответствует температурам от 700—800° до 900° и несколько (до 1200° при более высоких давлениях). Давление от первых десятков атмосфер чаще — от первых сотен атмосфер до 3000—4000 *атм.* Сверху поле фации ограничено линией устойчивости кварца, силлиманита (?), волластонита с кальцитом, гранатов, биотита и др., а также — линией плавления базальта. Может быть подразделена на субфации:

а) волластонит-геленит-анортитовую — относительно более высокотемпературную; б) гроссуляровую — низкотемпературную. Выделение субфаций возможно в породах известковистых составов.

Таблица 18

Характеристика фаций контактового метаморфизма по важнейшим минералам и минеральным ассоциациям

Фация	Критические	Запрещенные	Обычные (+ характерные редкие)
		запрещены для всей группы А: дистен, ставролит, гранат (>20 % пиропа), жадеит, лавсонит, глаукофан	
Спуррит-мервинитовая	CaO, ларнит, мервинит, спуррит, тиллиит, ранкинит, муллит, тридимит, железистый волластонит(?)	Андалузит, гранаты, амфиболы, слюды (за исключением флогопита?), волластонит + кальцит, доломит, кварц + калишпат	Санидин (высокотемпературные плагиоклазы), (кордиерит шпинель, силлиманит), фассолит + + шпинель, (пироксены), (волластонит), (оливин), (Mg = сапфирин), периклаз + кальцит, монтичеллит + мелилит + кальцит
Пироксен-роговиковая	Монтичеллит + мелилит + волластонит + кальцит, монтичеллит + мелилит + гроссуляр + кальцит, форстерит + кордиерит + флогопит, (ферро-кордиерит + фаялит + герцинит), (гроссуляр + диопсид + волластонит + + кальцит)	Ромб. амфиболы, мусковит, эпидот, доломит, кальцит + кварц	(Гиперстен), (диопсид), (ортоклаз), (плагиоклазы), (кордиерит), (биотит, силлиманит), корунд + санидин, (кордиерит + калишпат), периклаз + кальцит
Амфибол-роговиковая	(Альмандин), (ромбический амфибол), (тремолит + доломит + диопсид), (тремолит + диопсид + кальцит), (форстерит + доломит + кальцит), (плагиоклаз + роговая обманка + кварц), (диопсид + форстерит + кальцит + кварц)	Пирофиллит, доломит + кварц, хлорит + мусковит + кварц, эпидот	(Обыкновенные роговые обманки), (андалузит), (силлиманит), (биотит), (полевые шпаты), (кордиерит), (диопсид), (кальцит + кварц), (доломит)
Мусковит-роговиковая	(Биотит + кордиерит + мусковит + андалузит + кварц), (хлорит + биотит + мусковит + андалузит), (хлорит + магнетит + кварц), (хлорит-тремолит + тальк?), (тальк + + диопсид?)	Силлиманит, альмандин	(Мусковит), (биотит), (хлорит), (андалузит), (кордиерит), (тальк), (доломит), (кальцит), (термолит), (кальцит + кварц)

3) A_2 — амфибол-роговиковая фация. Характерна в основном для контактов с гранитами или для средних частей ореолов, генетически связанных с габбро. Соответствует температурам от 550°, чаще от 600°, до 800° при более высоких давлениях. Давления — от первых десятков, чаще — от первых сотен, до 3000—4000 *атм.* Сверху поле фаций ограничено линией устойчивости альмандина, доломита, а также — кальцита с кварцем. Может быть подразделена на субфации:

а) силлиманитовую субфацию амфиболовых роговиков;

б) андалузитовую субфацию амфиболовых роговиков (меньшие T).

4) A_3 — мусковит-роговиковая фация. Самые внешние части контактовых ореолов (температуры метаморфизма менее 550—600° С).

5) A_4 — минеральные фации, соответствующие гидротермальным и метасоматическим породам, связанным с контактовыми ореолами и образовавшимся при низких давлениях. Сюда могут быть отнесены вторичные кварциты, грейзены, пропилиты, аргиллитизированные и пропилитизированные, а также некоторые цеолитизированные породы.

В табл. 18 приведены специфические, запрещенные и обычные минералы и ассоциации, характеризующие фации группы A (контактового метаморфизма). В скобках даны минералы и их ассоциации, устойчивые в более широком интервале давлений, чем давления характеризующие соответствующую фацию, т. е. эти минералы являются критическими (или обычными) для фаций контактового метаморфизма только в смысле температур, но не давлений.

В типичных случаях на основании петрографических признаков и, главным образом, геологических полевых наблюдений, метаморфические породы можно отнести либо к фациям регионального, либо контактового метаморфизма. Контактовый метаморфизм в отличие от фаций регионального метаморфизма, характеризуют небольшие давления (до 3 *кбар*), связь с интрузивными телами и локальное развитие в течение поздних стадий орогении.

По одним только минералам и их ассоциациям не всегда представляется возможным различать контактовые и региональные метаморфические породы. В качестве критериев для диагностики контактового метаморфизма иногда можно использовать состав минералов, например, железистость кордиерита — более 50% Fe-компонента.

Однако наиболее надежным признаком отличия минеральных ассоциаций фаций низкого давления от регионального метаморфизма пока остается локальное развитие первых на фоне и в окружении более слабо метаморфизованных пород.

Группа В. Фации среднего давления, соответствующие «обычному» региональному метаморфизму. Для P_{H_2O} закономерно убывает от низкотемпературных фаций B_4 и B_5 к высокотемпературным фациям B_1 и B_2, где оно опускается до 0,2—0,3 $P_{общ}$. Напротив, P_{CO_2} возрастает в соответствующих пределах. Общие давления меняются в пределах от 3—5 до 10—15 *кбар*. Температурный интервал метаморфизма от 300—400° С до 900—1000° С.

5) B_1 — фация двупироксеновых гнейсов (гранулитовая), соответствующая примерно гранулитовой фации предыдущих авторов; температуры метаморфизма — от 750—800 до 900—1000° С, давление — от 4—5 до 12—13 *кбар*. Сверху по температуре и давлению поле фации ограничено линией плавления базальта, устойчивости альмандина и доломита, а также составами сосуществующих пироксенов и предельной глиноземистости ортопироксенов. Субфации не выделяются. В дальнейшем может быть подразделена по температуре (Al в пироксенах) и по давлению (содержание Mg в гранате в эклогитоподобных и кордиеритсодержащих породах).

6) B_2 — фация силлиманит-биотитовых гнейсов (амфиболитовая). Верхний температурный предел фации ограничивается равновесиями

ортопироксен + клинопироксен + калишпат + кварц ⇄ гранат + биотит + амфибол, исчезновением ромбических амфиболов и биотит-силлиманит-кварцевой ассоциации. Она соответствует температурам 650—800° С. По давлению фации B_1 и B_2 от фаций C_1 и C_2 отграничены линиями дистена и полной эклогитизации.

7) B_3 — фация андалузит (силлиманит)-мусковитовых сланцев (эпидот-амфиболитовая). Верхний температурный предел фации определяется устойчивостью мусковита с кварцем и ставролита с кварцем, соответствуя температурам 600—650° С. Нижняя температурная граница фации фиксируется сменой альмандина хлоритом с кварцем, исчезновением роговой обманки (сменяющейся актинолитом с эпидотом и альбитом) и ставролита (вытесняющегося хлоритоидом). Это отвечает температурам около 500° С.

Подразделение фации (по температуре) может быть сделано по предельной основанности плагиоклаза и по железистости граната в ассоциации со ставролитом, андалузитом (силлиманитом) и кварцем.

По давлению фация B_3 от фации C_3 отделена линией устойчивости дистена, что соответствует давлениям 7,5—10 *кбар*.

8) B_4 — фация зеленых сланцев. Температурный интервал от 350—400 до 500—550° С. Сверху по температуре она ограничена устойчивостью хлорита с кварцем, характеризуется отсутствием роговой обманки, альмандина, олигоклаза. В большей части фации устойчивы также пирофиллит, пумпеллиит. Нижняя граница фации может проходить при несколько различных температурах в зависимости от давления и местных кинетических условий. Нижний ее предел фиксируется отсутствием в фации зеленых сланцев каолинита, диаспора, цеолитов, высоководных Са-минералов и др. По давлению *PT*-области зеленосланцевой и лавсонит-глаукофановой фации разделяется линиями устойчивости лавсонита (с кварцем), арагонита и жадеита, что соответствует давлениям 7—10 *кбар*.

Температурные подразделения могут быть сделаны по изограде биотита, а также по появлению на наиболее низкотемпературных ступенях пренит-пумпеллиитового парагенезиса, что соответствует в большинстве случаев породам, переходным к регионально-диагенизированным осадкам.

9) B_5 — «цеолитовая фация» и региональный эпигенез. Температуры от 100 до 300—350° С, давления обычно не превышают 3—5 *кбар*.

Группа С. Фации высокого давления. Давления 8 *кбар* при низких T и свыше 14 *кбар* при высоких T. Температурный интервал — 300—1000° С. Обычно локализуются в узких тектонических зонах («локальный метаморфизм»).

10) C_1 — эклогитовая фация. Настоящие эклогиты (без амфиболов) характерны только для мантии. Эклогиты, встречающиеся в земной коре, как правило, содержат амфибол, который может быть связан с регрессивным метаморфизмом. Часть эклогитов возникает в условиях фаций средних давлений или более низкотемпературных фаций, в связи с чем для выделения фации большое значение имеет предельный состав минералов (особенно предельное содержание пиропа в гранате — $f<50\%$).

11) C_2 — фация дистеновых гнейсов и амфиболитов. Нижней границей фации, как и амфиболитовой является линия устойчивости мусковита с кварцем, ограничивающей устойчивость дистена и калишпата. Фация аналогична по температуре биотит-силлиманитовой фации, частично гранулитовой, но отличается присутствием дистена вместо силлиманита. Температура от 650 до 800—850° С, давление свыше 10 *кбар*, но редко достигает (в условиях земной коры) 15—17 *кбар*.

12) C_3 — фация дистен-мусковитовых сланцев (глаукофан-альмандиновая). Нижняя ее граница определяется устойчивостью дистена и

Таблица 19

Характеристика фаций регионального метаморфизма по важнейшим минералам и минеральным ассоциациям

Фации	Критические	Запрещенные	Обычные (+ характерные редкие)
	Фации средних давлений (группа *B*)		
	Запрещены: дистен, жадеит, лавсонит, Гр (>50% пиропа)		
Гранулитовая — B_1 (двупироксеновых гнейсов)	$Гип_{<50}$ + Ди + Кв $Гип_{<60}$ + Гр + Кпш $Гип_{>45}$ + Корд + Кпш Гип + Гр + Корд + Кпш $Гип_{<20}$ + Кв Гип + Ди + Пл + Кпш Гр + Сил + Корд + Герцинит	Ромб. афм, Кум Ставр, Муск, Эп. Анд Дист, $Би_{<30}$ + Кв, Рог + Ка + Кв, Кв + Кпш + $Пл_{<20}$, Рог + Гр + + Би + Кв, форстерит + анортит	Гр + Сил + Кв + Кпш (+Корд), Гип + +Кпш + Пл + Кв (+Гр), Ди + + Пл + Ка + Кв; характерные редкие: Корунд + Кпш, Энстатиг + + Сапфирин; при повышенном давлении: Гип (также и Вг)
Амфиболитовая — B_2 (биотит-силлиманитовых гнейсов)	Би + Сил + Кпш + Кв, (Анд + Кпш) Гр + Шп + Ставр + Силл	Хлоритоид, Fe-Эп Став + Кв, Эп + $Пл_{<50}$ Тр-Акт в богатых Al_2O_3 породах, Дол + Кв	Би, различные амфиболы, Корд Гр, Сил, Анд, различные Пл Кпш, Сил (Анд) + Гр + Корд
Эпидот-амфиболитовая — B_3 (силлиманит-(андалузит) мусковитовых сланцев)	Ставр + Кв + Сил (Анд) (Ставр + Кв), Муск + Кв Сил + Муск + Кв + Альм + Би Рог + Би + Эп + $Пл_{(30-10)}$ + Кв	Fe и Fe-Mg-Хл, Вол	Различные амфиболы, Гр, Эп Ставр, Анд, Хлоритоид, Пл Би + Муск + Кв; Сил при повыш. *P*
Зеленосланцевая — B_4	Хл + Ка + Кв, Дол + Кв, Пирофиллит + Кв, Муск + Хл + Стильп Альб + Кв + Муск + Хл + Эп + + Альб + Кв, Муск + Хл + Акт + + Альб + Кв	Ставр, Корд, Сил, Анд Альмандин, $Пл_{>10}$, Al-Амфибол, Би (редко)	Разнообр. Хл. Тр. Акт, Тальк Муск + Тальк, Муск + Кв, Эп

Жадеит-лавсонит-глаукофановая — C_4	Лавсонит, Арагонит, Жадеит Кв, Глаукофан + Са — Al-минералы (Эп, Пумпеллиит, Лавсонит, Цоизит)	Те же, что в B_4 + Дист	Фенгит, Mg — пумпеллиит, Эп Глаукофан, Хл, Эгирин-Жадеит
Дистеновых сланцев — C_3	Глаукофан + Гр, Дист + Ставр + Кв, Дист + Муск + Кв	Дист + Кпш	То же, что в фации B_3
Дистеновых гнейсов и амфиболитов — C_2	Дист + Кпш, Осн. Пл + Дист Гр. + Каринтин + Омф Дист + Жедр + Гр	Сил, Анд, Корд + Гр	То же, что в фации B_2
Эклогитовая — C_1	$Гр_{<50}$, Гр + Омф + Рутил	Гип + Пл, Сил, Корд Ставр, Амфиболы, Пл?	Гр + Ди, Жадеит, Ол + Гр, Дист + + Ди

Примечания: Гип-гиперстен, Ди — моноклинный пироксен, Омф — омфацит, Ромб, амф — ромбический амфибол, Жедр — жедрит, Рог — роговая обманка, Кум — куммингтонит, Тр — Акт — тремолит — актинолит, Гр — пироп-альмандиновый гранат, Ставр — ставролит, Корд — кордиерит, Эп — эпидот, Дист — дистен, Сил — силлиманит, Анд — андалузит, Би — биотит, Муск — мусковит, Хл — хлорит, Вол — волластонит, Кпш — калиевый полевой шпат; Пл — плагиоклаз, Кв — кварц, Ол — оливин, Ка — кальцинит,т Дол — доломит (стильп—стильпномелан). Цифровые индексы указывают железистость минералов или номер плагиоклаза.

альмандина в области давлений до 15 *кбар* и линией лавсонита при $P_{общ} > 15$ *кбар*. Температура — от 500 до 650° С.

На рис. 76 фация разделена на две субфации $C_3^а$ и $C_3^в$ линией устойчивости жадеита.

13) C_4 — жадеит-лавсонит-глаукофановая фация. Температурный интервал — 300—550° С, давление свыше 8—10 *кбар*. Фация, для которой наиболее очевидны высокие давления при относительно низких температурах, не соответствующих обычному P—T-геотермическому градиенту, ограничена линией устойчивости лавсонита с кварцем, по давлению — также глаукофана, с лавсонитом или эпидотом или эпидотом и жадеитом.

Фация должна быть подразделена на ряд субфаций с выделением толщ, переходных к зеленым сланцам (с лавсонитом без глаукофана), и особенно кварц-жадеитовой субфации, отвечающей наиболее высоким давлениям, достигающимся в земной коре при низких температурах (более 12 *кбар*).

Краткая характеристика всех фаций группы B и C по минералам и минеральным ассоциациям приведена в табл. 19. Главное значение, как мы указывали, имеют критические и запрещенные минералы и ассоциации.

Особняком стоят фации верхней мантии, доступные непосредственному изучению (по ксенолитам в кимберлитах). Давления свыше 25—30 *кбар*, температура около 900—1100° С.

1) эклогитовая фация, гросспидитовая субфация;
2) коэситовая фация (?);
3) фация алмазоносных эклогитов.

Более полное обоснование разграничения фаций, а также схемы их дальнейшего подразделения будут даны при описании соответствующих фаций в последующих томах.

ЛИТЕРАТУРА

Аверьев В .В., Набоко С. И., Пийп Б. И. Современный гидротермальный метаморфизм в областях активного вулканизма. Докл. АН СССР, 1961, т. 137, № 2.

Базаров И. П. Термодинамика, 1961.

Базаров Л. Ш. Включения в апатитах из кальцит-флогопитовых жил Слюдянки. «Матер. по генетич. и эксперим. минералогии», № 2, 1964.

Базаров Л. Ш. Изменения температуры и давления в процессе формирования флюоритоносного пегматита. Докл. АН СССР, 1965, т. 165, № 4.

Базарова Т. Ю. «Физико-химические условия формирования некоторых нефелиносодержащих пород». Автореферат, Новосибирск, 1966.

Базаров Л. Ш. «Геологические и физико-химические условия формирования кварц-флюоритоносных пегматитов». Автореферат, Новосибирск, 1965.

Баклунд О. О. Проблема гранитизации. Сб. «Проблема образования гранитов». Изд-во иностр. литер., М., (1946), 1950.

Бакуменко И. Т. «Скелетная графика» в пегматитах. «Матер. по генетич. и эксперимен. минералогии», № 1. Тр. ин-та ГиГ, вып. 15. Изд-во СО АН СССР, Новосибирск, 1963.

Бакуменко И. Т. Закономерные кварц-полевошпатовые срастания в пегматитах и их генезис. «Наука», 1966.

Бакуменко И. Т., Долгов Ю. А., Базаров Л. Ш. Метод определения давления во включениях с помощью совместного применения гомогенизации и криометрии. Тезисы докладов II Всес. совещ. по геотермобарометрии. Новосибирск, 1965.

Барт Т. Теоретическая петрология. Изд. иностр. литер., М., 1956.

Барт Т. Ф. Измерения палеотемператур гранитных пород. Чтения им. В. И. Вернадского, IV. Изд-во АН СССР, М., 1962.

Барт Т. Ф. Соотношение натрия в изверженных и осадочных породах. Проблема геохимии. Сб., посвящен. А. П. Виноградову. «Наука», М., 1965.

Бергер В. И. Гидротермальные изменения вмещающих пород на месторождениях горного хрусталя юга Алданского щита. Тр. ВСЕГЕИ, нов. серия, т. 57, 1961.

Бетехтин А. Г. О метаморфических породах, образующихся за счет ультраосновных изверженных пород. Сб. «Вопросы петрографии и минералогии», 1. Изд-во АН СССР, 1953.

Боуэн Н., Таттл О. Система $MgO—SiO_2—H_2O$. Сб. «Вопросы физико-химии в минералогии и петрографии». Изд. иностр. литер. М., 1950.

Вербичев К. Х. Результаты минералотермометрических исследований некоторых минералов Тырны-Ауза. Тр. Новочеркасского политехнич. ин-та, 103, 1959.

Винчелл А., Винчелл Г. Оптическая минералогия. Изд. иностр. литер., М., 1953.

Влодавец В. И. Вулканы и вулканические образования сейсмического р-на (Камчатка). Тр. лаборат. вулканологии АН СССР, вып. 15. Изд-во иностр. литер. М., 1950.

Вульчин Е. И. Физико-химическая интерпретация термодинамических измерений методом гомогенизации включений. Мин. сб. Львов. геолог. об-ва, 1951, № 5.

Гиббс Дж. В. Термодинамические работы. Изд-во иностр., литер., М., 1950.

Гинзберг А. С. Экспериментальная петрография. Изд-во ЛГУ, 1951.

Гинзберг А. С. Давление и процессы петрогенеза. Сб. «Вопросы петрографии и минералогии», 11. Изд. АН СССР, 1953.

Гинзбург А. И., Родионов Г. Г. О глубинах образования гранитных пегматитов. Геол. рудных месторождений, 1960, № 1.

Глаголев А. А. Взаимоотношения эгирина и щелочного амфибола железистых кварцитов Курской магнитной аномалии. Докл. АН СССР, 1958, т. 119, № 6.

Глаголев А. А. Щелочной метаморфизм железистой формации Курской магнитной аномалии и его температурные фации. Физико-химические проблемы формирования горных пород и руд. Изд-во АН СССР, 1961.

Говоров И. Н. Физико-химические свойства водных растворов в глубинных условиях и пневматолитовая стадия в рудсобразующем процессе. Конфер. «Пробл. постмагм. рудообр.», т. 2, стр. 512, Прага, 1965_1.

Говоров И. Н. Об изменении состава рудоносных дистиллятов в процессе кристаллизации гранитной магмы. Конфер. «Пробл. постмагм. рудообраз.», т. 2, стр. 413—418. Прага, 1965_2.

Говоров И. Н., Стунжас А. А. Форма переноса бериллия и зональность его м-ний при щелочном метасоматозе. Конфер. «Пробл. постмагм. рудообр.», т. 1, стр. 396—402. Прага, 1963.

Гольдшмидт В. М. Законы ассоциации минералов с точки зрения правила фаз. Сб. «Основные идеи геохимии», вып. 1. Госхимиздат, 1963_1.

Гольдшмидт В. М. О метасоматических процессах в силикатных породах. Сб. «Основные идеи геохимии», 1, 1933_2.

Григорьев Д. П. Перекристаллизация минералов. Зап. Всес. мин. об-ва, ч. 85, № 2, 1956.

Грубенман У. и Ниггли П. Метаморфизм горных пород. Геолразведиздат, 1933.

Дагелайский В. Б. Об анатексисе глиноземистых гнейсов. Тр. лабор. геолог. докембрия АН СССР, вып. 11, 1960.

Дагелайский В. Б. Химизм амфиболитов. Сб. «Региональный метаморфизм докембрийских формаций СССР». «Наука», М., 1965.

Дагелайский В. Б. Реакционные структуры при метаморфизме. Ультраметаморфизм и метасоматоз докембрийских формаций СССР. «Наука», М., 1966.

Де Гроот С., Мазур П. Неравновесная термодинамика. «Мир», 1964.

Добрецов Н. Л. Минералогия, петрография и генезис гипербазитов альбититов и жадеитов хр. Борус. (Зап. Саяны). Тр. ин-та ГиГ, вып. 15. Изд-во СО АН СССР, «Матер. по генетич. и эксперимент. минералогии», № 1, 1962.

Добрецов Н. Л. Жадеитовые породы как индикатор высоких давлений в земной коре. МГК, XXII сессия, докл. сов. геол., пробл. 16. «Наука», М., 1964.

Добрецов Н. Л., Соболев В. С., Ревердатто В. В., Соболев Н. В., Ушакова Е. Н., Хлестов В. В. Основные закономерности распределения фаций регионального метаморфизма на территории СССР. Геология и геофизика, 1965, № 4.

Добрецов Н. Л., Ревердатто В. В., Соболев В. С., Соболев Н. В., Ушакова Е. Н., Хлестов В. В. Фации регионального метаморфизма СССР. «Наука». Изд-во СО АН СССР, Новосибирск, 1966.

Долгов Ю. А., Базаров Л. Ш. Камера для исследования включений минералообразующих растворов и расплавов при высоких температурах. Сб. «Минералог. термометрия и барометрия». «Наука», М., 1965.

Долгов Ю. А., Макагон В., Соболев В. С. «Жидкие включения в дистене из метаморфических пород и досматитов Мамского района (Северо-Восточное Забайкалье). Докл. АН СССР, т. 175, № 2, 1967.

Елисеев Н. А. Метаморфизм. Изд. ЛГУ, 1959.

Елисеев Н. А. Метаморфизм. «Недра», М., 1963.

Елисеев Н. А., Никольский. Метасоматиты Криворожского рудного пояса. Тр. лабор. геолог. докембрия АН СССР, вып. 13, 1961.

Елисеев Н. Н. Метаморфизм печенгских горных пород. Сб. «Ультраосновные и основные интрузии и сульфидные медно-никелевые месторождения Печенги». Изд. АН СССР, 1952.

Еллис А. Дж. Геохимия гидротерм вулканических районов. «Проблемы геохимии». Сб., посвященный 50-летию А. П. Виноградова. «Наука», М., 1965

Ермаков Н. П. Исследования минералообразующих растворов. Изд. Харьковского ун-та, 1950.

Жариков В. А. Термодинамическая характеристика необратимых природных процессов. Геохимия, 1965, № 10.

Жариков В. А., Дюжикова Т. Н., Максакова Э. М. Экспериментальное и теоретическое исследование фильтрационного эффекта. Изв. АН СССР, серия геолог., № 1, стр. 41—65, 1962.

Жданов В. В. Некоторые вопросы формирования гипербазитовых поясов. Сов. геология., 1963, № 8.

Заридзе Г. М., Татришвили Н. Ф. Соображения о метаморфических фациях. Вопросы геологии. Тр. к XXIII сессии МГК, стр. 43, 1964.

Изох Э. П. Гипербазит-габбро-гранитный формационный ряд и формация высокоглиноземистых гранитов. АН СССР, Сиб. отд. Новосибирск, 1965.

Ингерсон И. Природа рудообразующего флюида на различных стадиях. В кн. «Земная кора». Изд-во иностр. литер. М., 1957.

Иодер Х. Система $MgO—Al_2O_3—SiO_2—HO_2$ и соответствующие метаморфические фации. Сб. «Экспериментальные исследования в области петрографии и рудообразования». Изд. иностр. литер., М., 1954.

Иоффе Л. И. Опыт исследования магнезиальных кальцитов из метаморфических пород в целях термометрии. В сб. «Геология и петрология докембрия Алданского щита». «Наука», М., 1966.

Каденский А. А. Об условиях метаморфизма и ультраметаморфизма архейских пород Алданского щита. Изв. АН СССР, серия геолог., 1956, № 9.

Калюжный В. А. Жидкие включения в минералах как геологический барометр. Минералог. сб. Львов. геол. об-ва, № 9, 1955.

Калюжний В. А. Методи вивчення багатофазових включень у минералах. Вид. АН УССР, Київ, 1960.

Капустинский А. Ф. Термодинамика химических реакций и ее применение в металлургии и неорганической технологии. Цветметиздат, 1933.

Капустинский А. Ф. К теории Земли. Вопр. геох. и минерал. Изд-во АН СССР, 1956.

Карпов И. К. Термодинамические условия равновесия рутила и сфена в известково-кварцсодержащих породах мамской толщи. Геология и геофизика, 1966, № 1.

Кицул В. И. Ступени прогрессивного регионального метаморфизма карбонатных пород ладожской формации. Тр. лабор. геологии докембрия. Изд-во АН СССР, вып. 11, 1960.

Климов Л. В., Равич М. Г., Соловьев Д. С. Чарнокиты восточной Антарктиды. МГК, XXII сессия, докл. сов. геологов, пробл. 13, 1964.

Константинов Р. М., Жариков В. А., Омельяненко Б. И., Петровский Н. В., Шарапов Е. Т. Изучение закономерностей размещения минерализации при металлогенических исследованиях рудных районов. «Недра». М., 1965.

Костюк В. П. Парагенетический анализ кристаллических пород Подолии в р-не г. Винницы. Изд-во АН УССР, Киев, 1955.

Коржинский Д. С. Термодинамика и геология некоторых метаморфических реакций с выделением газовой фазы. Зап. Всерос. минер. об-ва, 2, 64, вып. 1, 1935.

Коржинский Д. С. Подвижность и инертность компонентов при метасоматозе. Изв. АН СССР, серия геолог., 1936, № 1.

Коржинский Д. С. Зависимость минералообразования от глубины. Зап. Всесоюзн. об-ва, 1937, т. 66, вып. 2.

Коржинский Д. С. Факторы минеральных равновесий и минералогические фации глубинности. Тр. ИГН АН СССР, вып. 12, серия петрографич. (№ 5), 1940.

Коржинский Д. С. Соотношение между минералогическим составом и величиной химических потенциалов компонентов. Зап. Всесоюзн. минер. об-ва, 1944, т. 73, вып. 1.

Коржинский Д. С. Закономерности ассоциации минералов в породах архея Восточной Сибири. Тр. ИГН АН СССР, вып. 1, 1945.

Коржинский Д. С. Принцип подвижности щелочей в магматических породах, связанных со сквозьмагматическими растворами и гранитизацией. Сб., посвящ. акад. Д. С. Белянкину. Изд-во АН СССР, 1946.

Коржинский Д. С. Фильтрационный эффект и его значение в геологии. Изв. АН СССР, серия геолог., № 2, 1947.

Коржинский Д. С. Открытые системы с вполне подвижными компонентами и правило фаз. Изв. АН СССР, серия геолог., 1949, № 2.

Коржинский Д. С. Гранитизация как магматическое замещение. Изв. АН СССР, серия геолог., 1952, № 2.

Коржинский Д. С. Метаморфизм горных пород. БСЭ, т. 27, 1954.

Коржинский Д. С. Очерк метасоматических процессов. Сб. «Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях». Изд-во АН СССР, 1955_1.

Коржинский Д. С. Проблемы петрографии магматических пород, связанные со сквозьмагматическими растворами и гранитизацией. Сб. «Магматизм и связь с ним полезных ископаемых», 1955_2.

Коржинский Д. С. Вывод термодинамических потенциалов систем с подвижными компонентами. Докл. АН СССР, 1956_1, т. 106, № 2.

Коржинский Д. С. Факторы равновесия при метасоматозе. Изв. АН СССР, серия геолог., 1956_2, № 3.

Коржинский Д. С. Физико-химические основы анализа парагенезисов минералов. Изд-во АН СССР, 1957_1.

Коржинский Д. С. Режим кислотности послемагматических растворов. Изв. АН СССР, серия геолог., 1957_2, № 12.

Коржинский Д. С. Экстремальное состояние в системах с вполне подвижными компонентами. Физическая химия, 1958, т. 32, вып. 7.

Коржинский Д. С. Кислотность — щелочность при магматических процессах. Сб. «Гранито-гнейсы». МГК, XXI сессия, докл. сов. геологов, пробл. 14. Изд. АН УССР, Киев. 1960.

Коржинский Д. С. Роль щелочности в образовании чарнокитовых гнейсов. Тр. Вост.-Сиб. геолог. ин-та. Изд-во АН СССР, вып. 5, 1961_1.

Коржинский Д. С. Зависимость метаморфизма от глубинности в вулканических формациях. Тр. лаборат. вулканолог. АН СССР, вып. 19, 5—11, 1961_2.

Коржинский Д. С. Проблемы физико-химической теории петрологических процессов. Изв. АН СССР, серия геолог., 1962_1, № 1.

Коржинский Д. С. Поведение воды при магматических и постмагматических процессах. Геол. рудных м-ний, № 5, 1962_2.

Коржинский Д. С. Гипотеза опережающей волны кислотности в постмагматических растворах. Конфер. «Пробл. постмагм. рудообраз.», т. I. стр. 429—434, Прага, 1963_1.

Коржинский Д. С. Термодинамические потенциалы открытых систем, кислотности, восстановительный потенциал которых определяется внешними условиями. Докл. АН СССР, т. 152, № 2, 1963_2.

Коржинский Д. С. Общие закономерности постмагматических процессов. Конфер. «Пробл. постмаг. рудообразов.», т. 1. стр. 305—316, Прага, 1965_1.

Коржинский Д. С. К дискуссии о трактовке термодинамического равновесия в открытых системах. Изв. АН СССР, серия геолог., № 10, 1965_2.

Коржинский Д. С. Сессия АЗОПРО в Австрии, 1965 г. Изв. АН СССР, сер. геол., 1966, № 2.

Краускопф К. Б. Определение состава магматической газовой фазы по равновесным расчетам. Сб. геохим. исслед. стр. 333—358. Изд. иностр. литер., М., 1961.

Кропоткин П. Н., Валяев Б. М. О природе аномальновысоких пластовых давлений в нефтяных и газовых месторождениях. Изв. АН СССР, серия геол. 1965, № 11.

Крылова И. Д., Васильева С. И. О температурах формирования жильного материала мигматитов докембрия. Ультраметаморфизм и метасоматоз докембрийских формаций СССР .«Наука», М., 1966.

Кудрявцев Н. А. Нефть, газ и твердые битумы в изверженных и метаморфических породах. Гостоптехиздат, 1959.

Кумбс Д. С. Минеральные фации низких ступеней метаморфизма в Новой Зеландии. Тр. XXI МГК, вып. 2. Изд. иностр. литер., М., стр. 146—167, 1963.

Лавренко Е. И. Парагенетические соотношения в богатых глиноземом кристаллических сланцах и гнейсах Алданского комплекса. Зап. Всес. минер. общ-ва, 1957, № 7.

Лебедев В. И. О плюс и минус минералах с точки зрения закона объемов и принципов второй главы кристаллохимии силикатов. Вест. Ленингр. ун-та, серия геолог. и географ, 1962, № 6.

Левинсон-Лессинг Ф. Ю. Учение о изверженных породах. Санкт-Петербург, стр. 327, 1899.

Левинсон-Лессинг Ф. Ю. Успехи в петрографии России. Изд. Геолкома, 1923.

Леммлейн Г. Г., Клевцов П. В. Соотношения термодинамических параметров для воды и 30%-ных водных растворов NaCl. Зап. всесоюзн. мин. общ-ва, т. 85, 1956, вып. 4.

Леонтович М. А. Введение в термодинамику. Гостехтеориздат, 1950.

Лесняк В. Ф. Опыт минералотермического исследования Тырны-Аузского скарново-рудного комплекса на Северном Кавказе. Тр. ВНИИП, вып. 2, 1956.

Линдгрен В. Минеральные месторождения. Перевод с англ. ОНТИ, 1934—1935.

Лобач-Жученко С. Б., Крылов И. Н. Об использовании минералов для термометрии пород докембрия. Геохимия, 1966, № 2.

Лодочников В. Н. Методы изображения многокомпонентных систем. Изв. Ин-та физ.-хим. анализа, 1924, т. 11, вып. 2.

Маракушев А. А. Проблемы минеральных фаций метаморфических и метасоматических горных пород. «Наука», М., 1965.

Масленников В. А., Бондаренко Л. П., Дагелайский В. Б. Древнейшие горные породы Кольского п-ова. Тр. лабор. геолог. докембрия АН СССР, вып. 12. Изд-во АН СССР, 1961.

Методика геологического картирования метаморфических комплексов. Под редакцией В. А. Николаева. Госгеолтехиздат, 1957.

Мелвин-Хьюз Э. А. Физическая химия, кн. 1, 2. Изд. иностр. литер., М., 1962.

Менерт К. Новое о проблеме гранитов. Изд. иностр. литер., М., 1963.

Мильтон И. и Югстер Г. Минеральные ассоциации формации Грин-Ривер. Сб. «Геохимические исследования», стр. 155—194. Изд-во иностр. литер., М., 1961.

Набоко С. И. Современные гидротермальные процессы и метаморфизм вулканических пород. Тр. лабор. вулканологии АН СССР, вып. 19, 1961.

Набоко С. И. Гидротермальный метаморфизм пород в вулканических областях. Изд-во АН СССР, 1963.

Ниггли П. Магма и ее продукты. Госгеолиздат, 1946.

Николаев В. А. О некоторых особенностях реакций метаморфизма с участием воды и углекислоты. Изв. АН СССР, серия геолог. 1947, № 4.

Николаев В. А. К вопросам теории равновесных процессов и их значение в генезисе магматических и метаморфических пород. Тр. лабор. геолог. докембрия АН СССР, вып. 5. Изд-во АН СССР, 1951_1.

Николаев В. А. О процессах осмотической дистилляции и растворения газовой фазы в силикатных системах Зап. Всесоюзн. минерал. об-ва, т. 84, № 4 (также Изв. АН СССР, серия геолог., № 5), 1955_2.

Николаев В. А. О применении термодинамики к некоторым петрохимическим процессам. Зап. Всесоюзн. Минер. об-ва, 1957, 86, № 2.

Николаев В. А. О вариантности природных систем и применение к ним правила фаз. Зап. Всесоюзн. минер. об-ва, 1958, т. 87, вып. 3.

Николаев В. А. О петрогенетическом значении процессов при неравном давлении на фазы природных систем. В кн. «Магматизм и связь с ним полезных ископаемых». Госгеолтехиздат, 1960.

Овчинников Л. Н. Исследование инфильтрации растворов под давлением. Тр. ИГЕМ АН СССР. Изд-во АН СССР, вып. 6, 1956.

Овчинников Л. Н., Максенков В. Г. Экспериментальное изучение газового переноса и его роли в магматическом минералообразовании. Тез. Уральского петрограф. совещ., т. 2, 1961.

Павленко А. С., Коваленко В. И. Зависимости парагенезисов щелочных метасоматитов в алюмосиликатных обедненных кальцием породах от потенциала щелочей. Геохимия, стр. 980—987, 1961, № 11.

Перрэн Н., Рубо М. О гранитной проблеме, 2-й сб. «Проблемы образования гранитов». Изд. иностр. литер., М., 1950.

Перчук Л. Л. Равновесия породообразующих минералов. Диссерт., М., 1967_1.

Перчук Л. Л. Пироксен-гранатовое равновесие и фауны глубинности эклогитов. Изв. АН СССР, сер. геолог., 1967_2, № 11.

Петерсилье И. А. Газовая составляющая и рассеянные битумы изверженных и метаморфических горных пород. МГК, XXII сессия, докл. сов. геологов, пробл. № 16, 1964.

Петкевич Г. И., Вербицкий Т. З. Исследование упругих свойств пористых геологических сред, содержащих жидкости. «Наукова думка», Киев, 1965.

Пизнюр А. В. Некоторые замечания о характере минералообразующих растворов при образовании хрустальных жил Приполярного Урала. Зап. Всесоюзн. минер. об-ва, ч. 88 ,№ 4, 1959.

Полканов А. А. Метаморфизм горных пород. Литогр. изд. «Кубуч», 1931.

Полканов А. А., Герлинг Э. К. Геохронология и геологическая эволюция Балтийского щита и его складчатого обрамления. Тр. лабор. геолог. докембрия АН СССР. Изд-во АН СССР, вып. 12, 1961.

Половинкина Ю. И. Куммингтонит и щелочные амфиболы Кривого Рога. Минерал. сб. Львов. геолог. об-ва, № 7, 1953.

Пэк А. А. К вопросу о причинах движения гидротермальных растворов. Геол. рудн. месторождений, 1965, № 3.

Равич М. Г., Климов Л. В., Соловьев Д. С. Докембрий Восточной Антарктиды. «Недра», М., 1965.

Разницын В. А. К вопросу о происхождении земной коры и о главных этапах ее развития. Геология и разведка, 1965, № 10.

Рахманов А. М. К вопросу об агрегатном состоянии и температурах минералообразующих растворов скарново-редкометального месторождения Майхура (Южный Гиссар). Сб. «Минералог. термометрия и барометрия». «Наука», 1965.

Рашин Г. А. К вопросу об особой роли железа при кристаллизации силикатных расплавов в неравновесных условиях. Изв. АН СССР, серия геолог., 1961, № 11, стр. 42—49.

Региональный метаморфизм докембрийских формаций СССР. «Наука», М., 1965.

Ревердатто В. В. К вопросу об ионном замещении (катионном обмене) при процессах щелочного метасоматоза. Геохимия, 1964, № 8.

Рябчиков И. Д., Маракушев А. А. К дискуссии о трактовке термодинамического равновесия в открытых системах. Изв. АН СССР, серия геолог., 1965, № 10.

Сазонов В. Д. Некоторые физико-химические особенности процессов гипоген-

ной минерализации на примерах отдельных месторождений. Таджикистан. Автореферат диссерт. Душанбе, 1962.

Саид Рушды. Геология Египта. «Мир», М., 1965.

Семененко Н. П. Генетическая классификация метаморфических пород и процессов. В сб. «Магматизм и связь с ними полезных ископаемых». Тр. II петрограф. совещ. Изд. АН СССР, 1963_1.

Семененко Н. П. Метаморфизм подвижных зон. Изд. АН УССР, Киев, 1963_2.

Синяков В. И. О температуре образования магнезиальных скарнов гипабиссальной фации глубинности. Докл. АН СССР, 1967, т. 176, № 1.

Симазду. Роль воды в региональном метаморфизме и физич. св-ва земной коры. Тикю Кагаку, 2959, № 46, 38—41 (японск., рез. англ.), 1959.

Скрейнемакерс Ф. А. Нонвариантные, моновариантные и дивариантные равновесия. Изд. иностр. литер., М., 1948.

Смуликовский К. Замечания об эклогитовой фации регионального метаморфизма. Тр. XXI МГК, вып. 2. Изд. АН УССР, Киев, 1963.

Соболев В. С. Кристаллохимия двойных солей и их роль в петрологии и минералогии. Изв. АН СССР, серия геолог., 1944, № 5.

Соболев В. С. Значение координационного числа алюминия в силикатах. Мин. сборник Львов. геолог. об-ва. № 1, 1947.

Соболев В. С. Введение в минералогию силикатов. Изд. Львовского гос. ун-та. Львов, 1949.

Соболев В. С. До проблеми метаморфізму. Геолог. жур. АН УРСР, 1951, № 11.

Соболев В. С. О статье Н. А. Боуэна и О. Ф. Таттла. Система $NaAlSi_3O_8$ — $KAlSi_3O_8$. Минералог. сб. Львов. геолог. об-ва, № 6, 1952.

Соболев В. С. О роли давления при минералообразовании. Минералог. сб. Львов. геолог. об-ва, № 9, 1955.

Соболев В. С. Дополнения к диаграммам плавкости систем нефелин — калиофиллит — кремнезем и ортоклаз — альбит — анортит. Минерал. сб. Львов., геолог. об-ва. № 10, 1956.

Соболев В. С. Об условиях минералообразования при ориентированном давлении. Минералог. сб. Львов. геолог. об-ва, 1957, № 11.

Соболев В. С. Об условиях образования антофиллита. Минералог. сб. Львов. геолог. об-ва, 1960, № 14.

Соболев В. С. Роль высоких давлений при метаморфизме. МГК, XXI сессия, докл. сов. геологов, пробл. 14. Изд. АН УССР, Киев, 1960.

Соболев В. С. О давлении при процессах метаморфизма. Физико-химические проблемы формирования горных пород и руд. Изд. АН СССР, 1961.

Соболев В. С. Особенности вулканических проявлений на Сибирской платформе и некоторые общие вопросы геологии. Геология и геофизика, 1962, № 7.

Соболев В. С. Физико-химические особенности минералообразования в земной коре и мантии. Геология и геофизика, 1964, № 1.

Соболев В. С., Базарова Т. Ю. О температуре кристаллизации дистена в пегматите. Докл. АН СССР, 1963_1, т. 153, № 4.

Соболев В. С., Долгов Ю. А., Базаров Л. Ш., Бакуменко И. Т., Щербакова З. В. Высокотемпературные включения в минералах пегматитов и гранитов. Докл. АН СССР, 1964_2, т. 157, № 2.

Соболев В. С., Добрецов Н. Л., Хлестов В. В. Режим H_2O и CO_2 при прогрессивном региональном метаморфизме. Докл. АН СССР, 1966, т. 166, № 2.

Соболев Н. В., Зюзин Н. И., Кузнецова И. К. Непрерывный ряд пиропгроссуляровых гранатов в гроспидитах. Докл. АН СССР, 1961_1, т. 167, № 4.

Соболев Н. В., Кузнецова И. К. Минералогия алмазоносных эклогитов. Докл. АН СССР, 1966_2, т. 167, № 6.

Ссадецкий-Кардош Е. О некоторых характерных миграционных исследованиях в процессах петрогенеза. Физико-химические проблемы формирования горных пород и руд. Изв. АН СССР, 1966.

Судовиков И. Г. Метасоматические граниты. Вестн. Ленингр. ун-та, серия геолог. и географ., № 6, № 10, 1950.

Судовиков И. Г. Мигматиты, генезис и методика изучения. Тр. лабор. геолог. докембрия АН СССР, вып. 5, 1955.

Судовиков Н. Г. Ультраметаморфизм и гранитообразование. Вестн. Ленингр. ун-та, сер. геол., № 6, 1959.

Судовиков Н. Г. Региональный метаморфизм и некоторые вопросы петрологии. Изд. ЛГУ, 1964.

Тернер Ф. Эволюция метаморфических пород. Изд. иностр. литер., М., 1951.

Тернер Ф. Дж. Пересмотр метаморфических фаций. Физико-химические проблемы формирования горных пород и руд. Изд. АН СССР, 1961.

Тернер Ф., Ферхуген Дж. Петрология изверженных и метаморфических пород. Изд. иностр. литер., М., 1961.

Тилли С. Э. Парагенезис нефелин — щелочной полевой шпат. Сб. «Вопросы теоретической и экспериментальной петрологии». Изд. иностр. литер., М., стр. 47—61, 1963.

Томпсон Дж. Б. Локальное равновесие в метасоматических процессах. Сб. «Геохимические исследования», стр. 528—560. Изд. иностр. литер. М., 1961_1.

Томпсон Дж. Б. Минеральные фации в пелитовых сланцах. Физико-химические проблемы формирования горных пород и руд. Изд-во АН СССР, 1961_2.

Томпсон Дж. Б. (младший). Термодинамические основы теории минеральных фаций. Сб. «Вопросы теоретической и экспериментальной петрологии». стр. 171—222. Изд-во иностр. литер., М., 1963.

Файф У., Тернер Ф., Ферхуген Дж. Метаморфические реакции и метаморфические фации. Изд. иностр. литер., М., 1962.

Ферхуген Дж. Распределение температур и тепловой поток при региональном метаморфизме. Физико-химические проблемы формирования горных пород и руд. Изд. АН СССР, 1962.

Френкель Я. И. Введение в теорию металлов. ОГИЗ, 1948.

Харкер А. Метаморфизм. ОНТИ, 1937.

Хитаров Д. Н. Изучение состава и других особенностей газово-жидких включений в минералах на современном этапе. Сб. «Минеральные микровключения». «Наука», М., 1965.

Хлестов В. В., Ушакова Е. Н. Метаморфизм пород китойской свиты в Восточном Саяне. «Матер. по генетич. и эксперим. минералогии». № 3. Тр. Ин-та геологии и геофизики СО АН СССР. «Наука», Новосибирск, 1965.

Хорева Б. Я. Типы регионального метаморфизма и тектонические условия их проявления в подвижных поясах. Тектоника, 1966, № 10, стр. 64.

Шабынин Л. Н. Еще раз о значении железистости фемических минералов. Минералог. сб. Львов. геол. об-ва. № 12, 1958.

Эскола П. Геологические и геохимические особенности кристаллического фундамента Финляндии. Физико-химические проблемы формирования горных пород и руд. Изд. АН СССР, 1961.

Югстер Г. П. Реакции восстановления и окисления при метаморфизме горных пород. Сб. «Геохимические исследования», стр. 495—528. Изд. иностр. литер., М., 1961.

Ходаковский И. Л. Характеристика гидротермальных растворов по данным изучения газово-жидких включений в минералах. Сб. «Минералог. термометрия и барометрия». «Наука», М., 1965.

Цветков А. И. Изоморфные замещения в группе бесщелочных пироксенов. Тр. ИГМ. АН СССР, вып. 138, петрограф. серия, № 41, 1951.

Циес Е. Г., Чейз Ф. Состав псевдолейцита из гор Бэрпо, Монтана. Сб. «Вопросы теоретической и экспериментальной петрологии», стр. 417—421. Изд-во иностр. литер. М., 1963_1.

Циес Е. Г., Чейз Ф. Псевдолейцит в Тингуане горы Бэрно. Монтана. Сб. «Вопросы теоретической и экспериментальной петрологии», стр. 454—458. Изд. иностр. литер., М., 1963_2.

Чиннер Г. А. Значение содержания кислорода в сериях естественных пород. стр. 472—476, 1963.

Ames L. L. Volume relationships during replacement reactions. Economic Geology. v. 56, N 8, 1961.

Atherton M. The composition of garnet in regionally meta — morphosed rocks. Controls metamorphism. Edinburgh and London, 1965.

Backlund H. G. Zur genetischen Deutung der Eclogite. Geol. Rundschau, 27, t. 1, SS. 47—61, 1936.

Backlund H. G. Die Umgreuzung der Svekafenniden. Bull. Geol. Inst. Upsola, v. 27, 1937.

Barrow G. On intrusion of muscovite — biotite gneiss in the south — east highlands of Scotland. Geol. Soc. London. Quart. Journ., v. XLVIX, pp. 330—358, 1893.

Barrow G. on the Geology of lower Dee — side and the southern Highland border. Geol. Assoc. Proc. XXIII, 1912.

Barth T. F. W., Structural and petrologice studies in Dutches Country New — York, Geol. Soc. Bull. 47, 11, 1936.

Barth T. F. W., Correns C. W., Eskola P. Die Enstehung der Gestheine, 1939.

Barth T. F. W. Theoretical petrology. New York, London, 1952.

Bautsch H. I. Öber die p—t—x Bedingungen der Eklogit fazies. Ber. Geol. Ges. G. N 1, 33—36, 1961.

Becke F. Uber die Beziehungen zwischen Dynamometamorphose und Molekularvolumen. Wiener akadem. Anzeiger. 1896.

Becke F. Über Mineralbestand und Struktur der Kristallinischen Schiefer. Denkschr. der Wiener. Akademic 7. Mai. 1903.

Becke F. Zur Facies klassifikation der metamorphen Gesteine Tschermak's Min. Petr. Mitteil. v. 35, p. 215—230, 1921.

Benson W. H. The origin of serpentine, a historical and comparative study. Amer. Journ. Sci. MXLVI, 4, 1918.

Billings M. P. Regional metamorphism of the Littleton — Moosilanke area, New Hamsphire. Geol. Soc. Amer. Bull., 48, p. 463—566, 1937.

Birch F. Physics of the crust. Geol. Soc. Amer. Special Paper, 36, 1955.

Birch F. Density and composition of mantle and core. Journ. Geoph. Research, v. 69, N 20, 15 oct., 1964.

Bowen N. L. Progressive metamorphism of siliceous limestone and dolomite Journ. Geol., vol. 48, N 3, 1940.

Bridgman P. W. The physics of high pressure. Bell and Sons, London, 1961.

Brothers R. N. Claucophane schists from the North Berkelly Hilss, California. Amer. Journ. Sci. N 252, pp. 614—626, 1954.

Buddington A. F., Fahey J., Vlisidis A. Degree of oxidation of Adirondak iron oxide and iron titanium oxide minerals in relation to petrogeny. Journ. Petrology. 4, N 1, 1963.

Bundy P. Journ. Chem. Phys., 38, 618, 1963.

Chapman C. A. Geology of the Mascoma Quadrangle. New Hampshire. Geol. Soc. Amer. Bull. 50, pp. 127—180, 1939.

Corrrens K. W., Steinborn W. Experimente zur Messung und Erklarung der sogenannten Kristallisationskraft. Zeits. Krist. 101, 1939.

Clark S. P. A redetermination of equilibrium relation between kyanite and sillimanite. Amer. Journ. Sci. v. 259, pp. 648—650, 1961.

Coleman R. D. Jadeite deposits of the clear Greek area, New Idria district, San benito county, California. Journ. of Petrology, v. 2, pp. 209—47, 1961.

Coleman R. D., Lee D. E. Metamorphic aragonite in the glaucophane schists of Cazadero, California.Amer. Journ. Sci., 26, N 8, 1962.

Coleman R. D., Lee D. E. Glaucophane bearing metamorphic rock types of the Casadero Arca, California. Journ. of Petrology, v. 4, part 2, pp. 260—301, 1963.

Coombs D. S. The nature alteration of some triassic sediments from Southland, New Zealand. Roy. Soc. New Zealand trans. 82, pt. 1, pp. 65—102, 1954.

Coombs D. S. Lower grade mineral facies in New Zealand. Report of 22—sess. Norden. p. XIII, p. 339—351, 1960.

Coombs D. S. Some recent work on the Lower grades of metamorphism. Austral. Journ. Sci. v. 24, N 5, p. 203, 1961.

Elles G. L., Tilley C. E. Metamorphism in relation to structure in the Scottish Highlands. Roy. Soc. Edinburgh Trans. v. 56, p. 621—646, 1930.

Eskola P. On the relation and mineralogical composition in the metamorphic rocks of the Orijärvi region. Com. Geol. Finlande Bull. 44, 1915.

Eskola P. The mineral facies of rocks. Norsk. geol. tidsskr., 6, 1920.

Eskola P. On the eclogites of Norway. Vidensk. Skrift., I. Mat. Nat. kl. 8, 1921.

Eskola P. Petrographische Charakteristik der Kristallinen. Gesteine von Finland. Forschr. Min. Krist. und petr., 11, 1927.

Eskola P. On the prineiples metamorphic differentiation. Comm. Geol. Finlande Bull. 97, 1932.

Eskola P. On the differential anatexis of rocks. Com. geol. Finlande Bull. 97, 1933.

Eskola P. A note on diffusion on reaction in solids. Comm. Geol. Finlande Bull. 104, 1934.

Eskola P. Die metamorphen Gesteine, in the book: Barth T. E. W., Correns C. W. Eskola P. Die Entstehung der Gesteine, Berlin, 1939.

Eskola P. Geological and Geochemical pecularties of crystalline foundation (base) of Finlande. Physico-chemical problems of rocks formation and ores. Publish. AN USSR, 1961.

Essene E. J., Fyfe W. S., Turner F. J. Petrogenesis of Francisean Glaucophane Schists and associated Metamorphic Rocks, California. Beitrage Mineral Petr. II, 695—704, 1965.

Flinn D. Deformation in metamorphism. «Controls of metamorphism». Edinburgh and London, 1965.

Fransis G. H. Facies in pelits boundaries at the middle grades of regional metamorphism. Geol. Magaz. 1956.

Forbes R. B. The comparative chemical composition of Eclogite and basalt. Journ. Geoph. Research. v. 70, N 6, 1965.

Fyfe W. S., Turner F. J., Verhoogen Y. Metamorphic reactions and metamorphic facies. Geol. Soc. Amer. Memoirs, v. 73, 1959.

Gibbs J. W. On the equilibrium of heterogeneous substances. Trans. Coun. Acad v. 111, 1876—1878.

Gibbs J. W. Scientific papers. Longmans. Greenlo, p. 434, 1906.

Goldschmidt V. M. Die kontaktmetamorphose im Kristriangebiet. Oslo. Vidensk. Skrift. I, Mat. naturv. Kl., N 11, 1911_1.

Goldschmidt V. M. Anwendung der Phasenregel auf Silikatgesteine. Zeits. Elektrochem. 17, pp. 686—689, 1911_2.

Goldschmidt V. M. Die Gesetze der Mineralassoziation vom Standpunk der Phasenregel. Zeits. Anorgan. Chem., pp. 313—322, 1911_3.

Goldschmidt V. M. Die Gesetze der Gesteinsmetamorphose mit Beispielen aus der Geologie des südlichen Norwegens. Vidensk Skrift., I. Mat. Nat. Kl. 22, 1912.

Goldschmidt V. M. Injecktionsmetamorphose im Stavangergebiete. Vidensk. skrifter mat. nat. Kl., 10, 1921.

Goldschmidt V. M. On the metasomatic processes in silicate rocks. Econ. Geol. 17, 1922.
Goldschmidt V. M. Geochemistry. Clarendon Press Oxford, 1954.
Goldschmith J. R. A «simlexity principle» and its relation to «ease» of krystallisation. Journ. Geol. N 61, 439—451, 1953.
Goodspeed G. E. Some textural features of magmatic and metasomatic rocks. Amer. Miner. v. 44, N 3—4, 1959.
Gretener P. E. «Can the state of stress be determined from hydraulic fracturing data». Journ. Geoph. Research. v. 70, N 24, 1965.
Griggs D. T., Blacic J. D. Water-weakening of silicates. Trans. Amer. Geophys. Union, v. 46, N 1, p. 163, 1965.
Grubenmann U. Die Kristallinen Schiefer. Borntraeger, Berlin, H. 2, p. 280, 1904.
Grubenmann U. Die Kristallinen Schiefer. Berlin, Borntraeger, p. 298, 1910.
Grubenmann U., Niggli P. Die gesteinsmetamorphose. Berlin, 1924.
Handin J. Flow, fracture and strength of works in the laboratory. Amer. Geophys. Union Trans. v. 41, N 2, p. 162—165, 1960.
Hanshau B. B., Zen E-an. Osmotic equilibrium and overthrust faulting. Geol. Soc. Amer. Bull. v. 76, N 12, 1965.
Harker A. A Metamorphism. London, Methuen, 1932.
Hellner E., Hinrichsen T., Seifert F. The study of mixed crystal of minerals in metamorphic rocks. «Controls of metamorphism». London, 1965.
Hess H. The problem of serpentinization and the porigin of certain chrysotile—asbestos, talk and soapstone deposits. Econ. Geol. 28, 1933.
Hess H. H. History of ocean basins. Petrologic studies, v. Buddington, New York, USA, 1962.
Hietanen A. On the Facies Series in various Types of Metamorphism. The Journal of Geology, vol. 75, No. 2, 1967.
Holm J. L., Kleppa O. I. The thermodynamic properties of the aluminium silicates. Amer. Miner. v. 51, pp. 1608—1622, 1966.
Howie R. A. The pyroxenes of metamorphic rocks. «Controls of metamorphism». A symposium held under the auspices of the Liverpool Geological Society, Edinburgh and London, 1965.
James H. L. Zones of regional metamorphism in the Precambrian of northern Michigan. Bull. Geol. Soc. Amer., 66, p. 1455, 1955.
Johnston, Niggli. The general principles underlying metamorphic prosseses. Journ. Geology, v. 21, N 6—7, p. 481—516, 588—624, 1913.
Jones K. A., Galwey A. K. A study of Possible factors concerning Garnet formation in rocks from Ardara. Co. Donegal, Ireland. Geol. Mag. v. 101, N 1, pp. 76—92, 1964.
Jung J., Rogues M. Introduction a l'etude zoneographique des formation cristallophylliennes, serv. Carn. Geol. France Bull., N 235, L, p. 152, 1952.
Kehle R. O. The determination of tectonic stresses through analysis of hydraulic well fracturing. Geoph. Res. v. 69, N 2, 1964.
Kennedy W. Q. Geolog. Magaz. v. 86, pp. 43—56, 1949.
King B. C. The nature and origin of migmatites: metasomatism or anatexis. «Controls of metamorphism». Edinburg and London, 1965.
Knopf E. B. Retrogressive metamorphism and phyllonitization. Amer. Journ. Sci. № XX, 1931.
Kretz R. Chemical study of garnet, biotite, and hornblende from gneisses of southwestern Quebec with emphasis on distribution of elements on coexisting minerals. Journ. Geol., v. 67, N 4, 1959.
Kretz R. Some applications of thermodynamice to coexisting minerals of variable composition. Journ. Geol. No. 69, p. 361, 1961.
Kretz R. Distribution of magnesium and calcic pyroxene in natural mineral assemblages Journ. Geol. № 71, p. 773, 1963.
Laffite P. Introduction al'etude des metamorphiques. Paris, 1957.
Lacy E. D. Factors in the study of metamorphic reaction rates. «Controls of metamorphism». Edinburgh and London, 1965.
Leake B. E. The relationship between composition of calciferous amphibole and grade of metamorphism. «Controls of metamorphism». Edinburgh and London, 1965.
Lindgren W. Volume changes in metamorphism. Journ. Geol., N 26, pp. 542—554, 1918.
Lindgren W. Mineral Deposits, 4th ed. Me. Graw—Hill, New York, 1933.
MacKenzie W. S. Some comments on the application of experimental results to the study of metamorphism. «Controls of metamorphism». Edinburgh and London, 1965.
Michel-Levy. Sur l'origine des terrains cristallins primitiqus. Bull. soc. geol. France, 1878—1879.
Michel-Levy. Note sur les formation gneissiques. Bull., soc. geol. France, 1887—1888.
Misch P. Zoned plagioclase in metamorphic rocks. Amer. Mineral., 40, 1955.
Miyashiro A. Evolution of metamorphic belts. Journ. Petrol., v. 2, N 3, 1961.
Miyashiro A. Oxidation and reduction in the Earth's crust with special reference to the role of graphite. Geochimica and Cosmoch Acta, v. 28, pp. 717—729, 1964.

Miyashiro A. Metamorphic rocks and metamorphic belts., 1965.
Moelwyn-Highes E. A. Physical chemistry. Pergamon press, London—New York—Paris, 1961.
Niggli P. Chloritoidschiefer des nordöstlichen Gotthard—massives. Beiträge geol. Karte. Schweiz. N. F., 36, 1912.
Pecora W. T. Coesite craters and space geology. Geotimes, v. 5, No. 23, p. 16—19, 32, 1960.
Perrin R. On the Granit—problem. Journ. Geol., 57, 4, 1949.
Phillips A. H., Hess H. H. Metamorphic differentiation at contacts between serpentine and ciliceous country rock. Amer. Mineral. 4, 21, 1956.
Pitcher W. A., Flinn C. W. Controls of metamorphism. A symposium held under the auspices of the Liverpool Geological society, Edinburgh and London, 1965.
Pomirleany V., Apostoloiu A., Maieru O. Temperature de cristalizase a destenului din cristalinul sebesului. Anal. Stiint. Universit. «Al. J. Cuza», Sect. II, t. XI, 7—12, 1965.
Ramberg H. The thermodynamics of the earths crust. Journ. Nash. Geol. Tiddskr., 24, 1944.
Ramberg H. The origin of metamorphic and metasomatic rocks. Chicago, 1952.
Rast N. Nucleation and growth of metamorphic minerals. «Controls of metamorphism». Edinburgh and London, 1965.
Riecke E. Uber der Gleichgewicht zwischen einem festen, homogen, deformirten Korper und einer flussigen Phase. An. Phys., v. 45, p. 731—738, 1895.
Roedder. Liquid CO_2 inclusions in olivine—bearing nodules and phenocrysts from basalts. Amer. Mineral., v. 50, 1965.
Roever de W. P. Mantelgesteine und Magmen tiefer Herkunft. Fortsch. Mineral. 39, N 1, pp. 96—107, 1961.
de Roever W. P. On the cause of the preferential distribution of certain metamorphic minerals in orogenic belts of different age. Geol. Rundschau. 54, 933—943, 1965.
de Roever W. P. Some differences between post—Paleozoic and older regional metamorphism. Geologie en Mijnbouw, nw. ser. 18, 123—127, 1956.
Rosenbusch H. Elements der Gesteinslehre, 1923.
Rosenfeld J. L. The contamination—reaction rules. Amer. Journ. of Sci., v. 259, N 1, p. 1—23, 1961.
Rosenquist J. T. The metamorphic Facies and Fedspar Minerals. Universitet i Bergen. Arbok 4, 1952.
Routhier P. Etude geologique du versant occidental de la Nouvelde Caledonie. Soc. geol. de Fr. Mem. 67, 1953.
Roy R., Osborne E. F. The system Al_2O_3—SiO_2—H_2O. Amer. Mineral., v. 39, N 11—12, pp. 853—886, 1954.
Roy D. M., Roy R. Synthesis and stability of minerals in the system MgO—Al_2O_3—SiO_2—H_2O. Amer. Mineral. 40, N 3—4, pp. 147—178, 1955.
Rutland R. W. R. Tectonic overpressures. «Controls of metamorphism». Edinburgh and London, 1965.
Sederholm J. J. Studien über archäische Eruptivgesteine aus dem südwestlichen Finnland. Tscherm. min. petr. Mitt. 12, pp. 134—142, 1891.
Sederholm J. J. On syntetic minerals. Comm. geol. Finlande Bull., 1916.
Sederholm J. J. On migmatites and associated precambrian rocks of southwest Finland. Comm. geol. Finlande Bull. 58, 77, 107, 1934.
Scheidegger A. E. Principles of geodynamics, Berlin, 1963.
Schürman H. M. E. Beiträge zur Glaukophan—frage. Neues Jahrb. Min. Monatsh., 63, 1951.
Schürman H. M. E. Beiträge zur Glaudkophan-frage. Neues Jahrb. Mineral. Abh. v. 85, p. 303—394, 1953.
Seki Y. Glaucophanitic regional metamorphism in the Kauto Mountains, central Japan. Jap. Journ. Geol. v. 29, pp. 233—58, 1958.
Seki Y. Behaviour of carbon — dioxide in low — grade regional metamorphism Journ. Ass. Mineral. Petr. Econ. Geol. N 1, v. 54, 1965.
Smulikowski K. Comments on eclogite facies in regional metamorphism. Report. of XXI ses. Inter. Geol. Congr. II, Copenhagen, 1960.
Sobolev V. S. Role of the high pressure in metamorphism. Rept. Internat. Geol Congr. XXI Session, 1960.
Sutton J. Some recent advances in our undestanding of the controls of metamorphism. «Controls of metamorphism». Edinburgh and London, 1965.
Thompson J. B. Role of aluminium in rock-forming silicates. Bull. Geol. Soc. Amer., v. 58, 1947.
Thompson J. E. The thermodynamic basis for the mineral facies concept. Am. Journ. Sci., v. 253, N 2, 1955.
Thompson J. B. The graphical analysis of mineral assemblages in pelitic schists. Amer. Mineral. v. 42, 1957.
Thompson J. B. Local Equilibrium in Metasomatic process. Research. in Geoch. p. 427—458, New York, 1959.

Tilley C. E. Contact metamorphism in the Comrie of the Perthsthire Highlands Geol. Soc. London Quart. Journ. v. 80, 1924_1.

Tilley C. E. The facies classification of metamorphic rocks. Geol. Magaz. LXI, pp. 167—171, 1924_2.

Tilley C. E. A preliminary study of metamorphic zones in the southern Highlands of Scotland Geol. Soc. London Quart. Journ. 71, pp. 100—112, 1925.

Tilley C. E. The paragenesis of the kyanite eclogites. Mineral Magaz., v. 24, pp. 422—432, 1936.

Tilley C. E. The kyanite—gedrite paragenesis. Geol. Magaz. pp. 326—330, 1939.

Tilley C. E. A note on the progressive metamorphism of siliceous limestones and dolomites. Geol. Mag. v. 88, 1951.

Tilley C. E. Nepheline—alkali feldspar paragenesis. Am. G. Sci. N 252, 2, 1954.

Tilley C. E. Leucite nepheline dolerite of Meiches. Vogelsberg, Hessen, Amer. Mineral. 43, Gule, Aus. 1958.

Turner F. J. Contribution to the interpretation of mineral facies in metamorphic rocks. Am. Journ. Sci. NXXIX, 1935.

Turner F. J. Progressive regional metamorphism in Southern New Zealand. Geol. Mag. 75, p. 160—174, 1938.

Turner F. J. Mineralogical and structural evolution of the metamorphic rocks. Geol. Soc. Amer. Mem. 30, p. 1948.

Turner F. J., Verhoogen J. Igneous and metamorphic petrology. New York, Mc Graw-Hill, 1951.

Turner F. J., Verhoogen J. Igneous and metamorphic petrology. Second edition. New York, Toronto, London, 1960.

Tuttle O. F., Bowen N. L. High—temperature albite and contiguous feldspars. Journ. Geol., v. 58, p. 572—583, 1950.

Uffen R., Jessop A. U. The stress release hypothesis of magmaformation. Bull. vol.c., 26, B. V. 1963.

Van Hise C. R. Metamorphism of rocks and rock flowage. Bull. Geol. Soc. Amer. v. 9. 1898.

Van Hise C. R. A Treatise on Metamorphism. U. S. Geol. Survey Mon. 47, 1904.

Verhoogen J. The chemical potential of a stressed sohd. Amer. Geophis. Union. Trans. 32, p. 251—258, 1951.

Vogt T. Sulitelmafeltets geologi petrografi. Norges Geol. Unders. N 121, (English Summary, p. 449—531), 1927.

Waard de D. Note on compile reactions in the greenschist—amphibolite transition. Proc. Koninke. Nederl. acad. Wet. B64, N 2, pp. 228—230, 1961.

Weisbrod A. Etude thermodynamique de Tequilibre quartz+olivine=2 pyroxenes. Bull. Soc. Franc. Mineral. Cristallogr. N 3, v. LXXXVI, 1963.

Weill D. F. Stability relations in the Al_2O_3—SiO_2 system calculated from solubilities in the Al_2O_3—SiO_2—Na_3AlF_6 system.

Weinschenk E. Tscherm. Mineral., Petrogr. Mitt., B 22, p. 76, 1903.

Weyl P. K. Pressure solution and the force of crystallization (a phenomenological theory). «J. Geophys. Res.», 64, N 11, 2001—25, 1959.

Wickman F. E. Some aspects of the geochemistry of igneous rocks and of differentiation by crystallization. Geol. foren. Stockholm. Forh. 65, p. 371—396, 1943.

Wickoff D. Metamorphic facies in the Wissahickon schist near Philadelphia Pennsylvania. Geol. Soc. Amer. Bull. 63, I, 1952.

Williams. Some modern aspects of geology. Popular Sci. Monthly, 35, pp. 640—648, 1889.

Williamson E. D. The effect of strain on heterogeneous equilibrium. Phys. Rev., v. 10, pp. 275—283, 1917.

Winchell G. N. Elements of optical mineralogy. John, New York, p. 427, 1945.

Winkler H. G. F. Die Genese der Metamorphen Gesteine. Berlin, 1965.

Wyllie P. J. The effect of «impure» pore fluids on metamorfic dissociation reactions. Mineral. Magaz. v. 33, N 256, p. 9—25, 1962.

Wyllie P. J., Tuttle O. F. The system CaO—CO_2—H_2O and the origin of carbonatites. Journ. Petr. N 1, 1960.

Yoder H. S. The jadeite problem. Amer. Journ. Sci. v. 235—248, pp. 312—324, 1950.

Yoder H. S. The MgO—Al_2O_3—SiO_2—H_2O system and the related metamorphic facies. Amer. Journ. Sci. Bowen Volume, pp. 569—627, 1952.

Yoder H. S. Role of water in metamorphism. In Poldervaart. A, Editor, «Crust of the Earth». Geol. soc. am special paper, v. 62, p. 505—523, 1955.

Yoder H. S. Problem of isograde in the Fe—rich metamorphosed sidements. Carnegie Inst. Wash. Wear Book 56, 1957.

Yoder H. S., jr. C. E. Tilley. Origin of Basalt Magmas: An Experimental and Synthetic Rock Systems. Journ. Petrology. v. 3, N 3, 1962.

Zen E-an. Metamorphism of lower paleozoic rocks in the vicinity of the Takonic range in west—central Vermont. Amer. Mineral., v. 45, p. 129, 1960.

Zen E-an. The Zeolite Facies an Interpretation. Amer. Journ. Sci. v. 259, p. 401, 1961.

Zen E-an. Components, Phases and Criteria of Chemical Equilibrium in Rocks. Amer. Journ. Sci., v. 261, N 10, 1963.

Часть III. ВЕЩЕСТВЕННЫЙ СОСТАВ МЕТАМОРФИЧЕСКИХ ПОРОД

Глава VI

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ МЕТАМОРФИЗМА. МЕТАМОРФИЗМ И МЕТАСОМАТОЗ

§ 35. Изохимический характер метаморфизма. Химический состав метаморфических пород

Со времени первых обобщений по метаморфизму Бекке, Грубенмана и Гольдшмидта утвердилось представление, что метаморфизм, как контактовый, так и региональный, является по существу «изохимическим»: метаморфические породы сохраняют состав исходной осадочной или изверженной породы и существенных перемещений (привноса-выноса») компонентов, кроме H_2O и CO_2, в пределах довольно крупных участков (пачка пород, толща или массив) не происходит. В то же время, как подчеркивал Ниггли (Грубенман, Ниггли, 1933) и другие классики-петрографы, небольшие перемещения в пределах соседних зерен или маломощных прослоев не только широко распространены, но являются обязательными при любых фазовых превращениях в породах и не противоречат понятию «изохимического метаморфизма».

Таким образом, с самого начала различали изохимический метаморфизм пород в целом (в достаточно крупных участках) и неизохимические превращения в малых объемах. Это важно подчеркнуть, т. к. во многих случаях доказательства широко проявленного «метасоматоза» основываются на микроструктурных и микротекстурных наблюдениях. Возможно, необходимым окажется различать:

1) перемещение компонентов в крупных участках (толща, массив); 2) перемещение в пределах пласта (зоны или на границе их); 3) перемещение в небольших участках (несколько зерен, жилки и т. д.).

В последние годы наблюдается явный отход от классических представлений: распространилось мнение об ограниченной роли «изохимического метаморфизма» и широком распространении «регионального метасоматоза». Это было связано главным образом с проблемой гранитов и гипотезой «метасоматической гранитизации» (Lapadu-Hargues, 1945; Perrin, Roubault, 1949; Фролова, 1962); позже появились гипотезы базификации и др. Особенно большое значение придается режиму щелочей. В последних работах Д. С. Коржинского (1953, 1960_2, 1967) неоднократно высказывалось мнение, что щелочи при магматических и многих метаморфических процессах вполне «подвижны» и этим объясняется их специфика. Широко распространено также мнение о «натровом метасоматозе» при образовании спилитов и глаукофановых сланцев и т. д. Одной из крайних точек зрения в этом вопросе являются взгляды А. А. Маркушева (1965), который считает, «что метаморфизм горных пород в общем случае осуществляется с изменением содержания в породах не только воды и углекислоты, но также щелочей, нередко кальция и других компонентов» (стр. 265). Более того, он

на основании учета «геохимического режима метаморфизма» (т. е. характера метасоматоза) выделяет формационные ряды и формации метаморфических пород и считает, что геохимические условия «прежде всего характеризуют тип метаморфизма в большей степени, чем фациальные (P—T) условия».

Поднятые А. А. Маракушевым вопросы важны для целей формационного анализа, а также с точки зрения восстановления первичного состава и происхождения метаморфических пород представляют большой интерес.

Поэтому важно на обширном статистическом материале показать, что регионального метасоматоза — широкого перемещения компонентов первого типа (в крупных участках) при метаморфизме, как правило, не происходит и изохимический характер метаморфизма сохраняет свое значение. В то же время микроперемещения компонентов в большинстве случаев следует считать закономерными и обязательными.

Основным доказательством сохранения первичного состава и отсутствия больших перемещений компонентов служило тонкое переслаивание пород различного состава, имеющих резкие границы и с точки зрения химического равновесия (гомогенности) несовместимых между собой. Позже стали привлекать соображения, основанные на применении правила фаз (многоминеральность метаморфических пород). Однако эти доводы не противоречат и другим взглядам. В частности, по мнению А. А. Маракушева, подвижны только некоторые компоненты (главным образом щелочи), тогда как большинство их инертно. Поэтому большое значение имеет статистическое изучение поведения предполагаемых подвижных компонентов.

В дискуссиях чаще всего говорят о валовом (механическом) перемещении компонентов при прогрессивном метаморфизме, независимо от физико-химического смысла «вполне подвижного поведения компо-

Таблица 20

Средние составы метапелитов и гранитов

(в мол. %, по Лопадю-Арг, 1050)

Компоненты	Осадочные сланцы		Серицитовые и мусковитовые сланцы, II	Двуслюдяные сланцы, III	Двуслюдяные гнейсы, IV	Гнейсы и гранитогнейсы, V	Граниты, VI	Гранулиты (аплиты), VII
	а	*б*						
SiO_2	74,5	70,7	73,2	73,65	75,35	77,8	78,6	81,2
Al_2O_3	12	15,5	13,5	11,75	10,25	9,50	8,75	8,24
Fe_2O_3	3,4	1,6	1,3	1,2	0,7	0,60	0,45	0,4
FeO		3,6	3,5	3,4	3,3	1,8	1,5	0,75
MgO	4,3	3,9	3,4	3,3	3,0	1,6	1,5	0,6
CaO	1,8	0,7	0,85	1,85	1,9	2,0	2,1	1,0
Na_2O	1,2	1,3	1,4	2,15	3,0	3,7	3,75	4,0
K_2O	2,8	2,7	2,85	2,70	2,5	3,0	3,45	3,8
$K_2O + Na_2O$	4,0	4,0	4,25	4,75	5,50	6,25	7,00	7,75
$\frac{Na_2O}{Na_2O + K_2O}$	0,30	0,33	0,30	0,45	0,54	0,59	0,52	0,52
$\frac{Na_2O + K_2O}{Al_2O_3}$	0,33	0,26	0,32	0,40	0,53	0,66	0,80	0,84
Число анализов	51	27	25	37	51	64	74	24

Примечания: *а* — осадочные сланцы, среднее по Кларку (Clark, 1916); *б* — то же по Лопадю-Арг (1950).

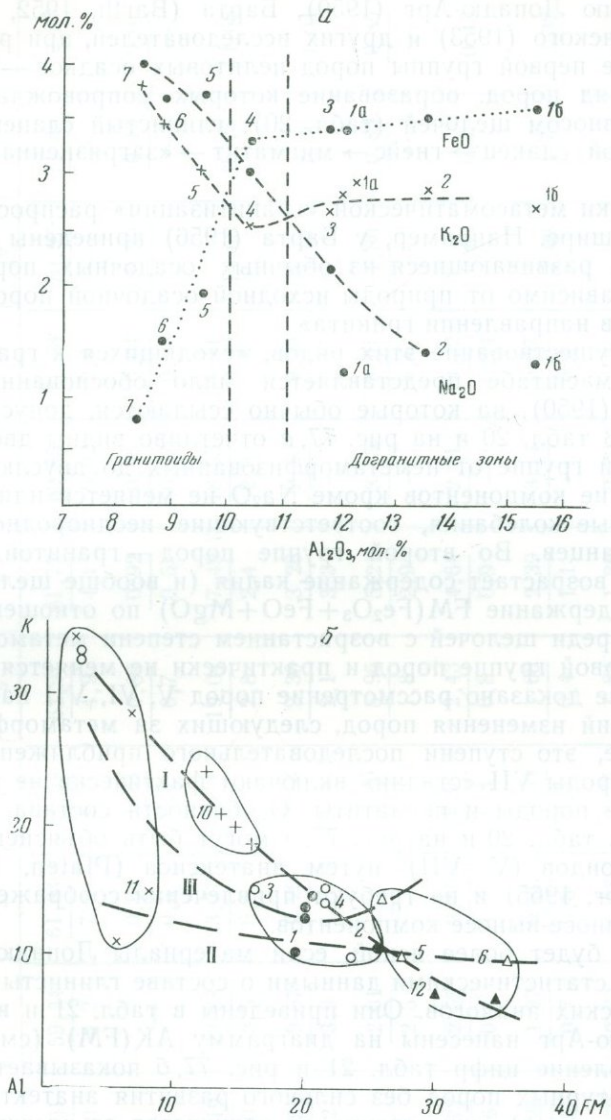


Рис. 77. Вариации содержаний окислов в разных зонах метаморфизма (а) по данным Лопадью-Арг (см. табл. 20); средние составы глинистых осадочных, метаморфических и гранитоидных пород (*б*). Показана часть треугольника AK (FM) (FM= $=Fe_2O_3+FeO+MgO$ в мол.%.) Номера точек соответствуют табл. 21; овалы — поля преобладающих глинистых пород (точка), метаморфических глиноземистых пород (треугольники), гранитов (прямые кресты), пегматитов (косые кресты). Линии I, II и III соответствуют различным типам анатексиса

нентов» (см. § 42). Поэтому подробнее рассмотрим вопрос о существовании регионального привноса-выноса в двух важнейших группах метаморфических пород по составу: 1) метапелитах (бедных Ca породах); 2) метабазитах.

По мнению Лопадю-Арг (1950), Барта (Barth, 1952, 1956, 1965), Д. С. Коржинского (1953) и других исследователей, при региональном метаморфизме первой группы пород пелитовых осадков — имеет место следующий ряд пород, образование которых сопровождалось региональным привносом щелочей (табл. 20): глинистый сланец→филлит→ →двуслюдяной сланец→гнейс→мигматит→«загрязненная» магма→ →гранит.

Сторонники метасоматической «гранитизации» распространяют эти выводы еще шире. Например, у Барта (1956) приведены метасоматические серии, развивающиеся из обычных осадочных пород. По его мнению, «независимо от природы исходной осадочной породы они сходятся всегда в направлении гранита».

Однако существование этих рядов, «сходящихся к граниту», в региональном масштабе представляется мало обоснованным. Данные Лопадю-Арг (1950), на которые обычно ссылаются, допускают и иное толкование. В табл. 20 и на рис. 77, *а* отчетливо видны две группы пород. В первой группе от неметаморфизованных до двуслюдяных гнейсов содержание компонентов кроме Na_2O не меняется или испытывает незакономерные колебания, соответствующие неоднородному составу исходных сланцев. Во второй группе пород — гранитоидах (V, VI, VII) — резко возрастает содержание калия (и вообще щелочей) и SiO_2 и убывает содержание $FM(Fe_2O_3+FeO+MgO)$ по отношению к Al_2O_3. Доля Na_2O среди щелочей с возрастанием степени метаморфизма возрастает в первой группе пород и практически не меняется в гранитоидах. Ничем не доказано рассмотрение пород V, VI, VII как последовательных стадий изменения пород, следующих за метаморфизмом ряда I—IV. Скорее, это ступени последовательного приближения к эвтектике, т. к. породы VII «стадии» включают фактически не гранулиты, а аплитовидные породы и пегматиты. Особенности состава пород, представленных в табл. 20 и на рис. 77, *а* могут быть объяснены образованием гранитоидов (V—VII) путем анатексиса (Platen, 1965; см. II часть; Winkler, 1965) и не требуют привлечения соображений о региональном привносе-выносе компонентов.

Картина будет более ясной, если материалы Лопадю-Арг дополнить новыми статистическими данными о составе глинистых пород и их метаморфических аналогов. Они приведены в табл. 21 и вместе с данными Лопадю-Арг нанесены на диаграмму AK(FM) (см. рис. 77, *б*).

Сопоставление цифр табл. 21 и рис. 77, *б* показывает, что состав низкотемпературных пород без сильного развития анатектитов (пегматитов и мигматитов) существенно не отличается от состава осадочных пород. К аналогичным выводам на конкретном примере метаморфизма полеозойских осадочных толщ пришли Мияширо и Харамура (Miyashiro, Haramura, 1966). Они считают, что метаморфизм был изохимическим, исключая удаление H_2O и окисление Fe. Их данные, приведенные в табл. 21, особенно интересны потому, что относятся к породам одного района (о. Хонсю); при этом предполагается, что породы, состав которых охарактеризован в колонках 2 и 3, образовались за счет осадочных пород зоны *N* (колонка 1), а метаморфические породы, состав которых дан в колонках 5 и 6 — за счет пород зоны *S* (колонка 4).

В толщах, насыщенных пегматитами и мигматитами «субстрат» пород обогащается теми компонентами, которыми обеднены пегматиты и граниты — продукты дифференциального выплавления — и наоборот. Наибольшая степень обогащения наблюдалась в самых высокотемпературных метапелитах — породах с силлиманитом — или в поро-

Таблица 21

Средние значения и дисперсии содержаний окислов для метапелитов и гранитоидов

Компоненты		Глинистые породы		Низкотемпературные метапелиты без пегматитов и мигматитов		Метапелиты, содержащие пегматиты и мигматиты			Пегматиты и граниты				Гранулитовая фация
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Весовые, %	SiO_2	61,61 / 3,0	59,34 / 4,2	61,84 / 7,5	54,58 / 9,5	63,91 / 4,9	61,77 / 4,1	62,85 / 6,02	71,73 / 2,9	70,97 / —	71,86 / —	72,86 / —	58,2 / 3,4
	TiO_2	—	—	0,94 / 0,5	1,34 / 0,5	0,80 / 0,7	0,92 / 0,5	0,95 / 0,22	0,04 / 0,05	0,39 / —	0,13 / —	0,07 / —	1,20 / 0,34
	Al_2O_3	25,19 / 2,0	22,88 / 3,5	23,77 / 6,5	27,11 / 7,8	19,04 / 2,8	17,49 / 2,4	18,65 / 2,0	15,11 / 1,6	14,65	16,25	14,68	21,0 / 2,8
	Fe_2O_3	5,54 / 1,2	9,67 / 3,9	2,26 / 1,0	2,72 / 1,2	2,30 / 2,1	3,28 / 3,3	2,30 / —	0,35 / 0,17	1,58	0,70	1,04	2,70 / 1,3
	FeO	—	2,01 / 2,5	—	7,39 / 4,8	5,96 / 1,8	5,21 / 2,9	3,75 / —	0,61 / 0,6	1,80 / —	0,85 / —	0,89 / —	7,2 / 1,6
	MgO	2,77 / 0,6	2,55 / 0,8	2,06 / 1,0	2,0 / 0,8	2,43 / 0,8	4,64 / 0,9	2,31 / —	0,22 / 0,14	0,89	0,4	0,45	3,70 / 0,55
	CaO	1,25 / 0,5	1,27 / 0,7	0,85 / 0,8	0,54 / 0,3	1,08 / 0,4	2,39 / 1,1	3,14 / —	0,57 / 0,3	2,02	1,7	2,32	1,45 / 0,8
	Na_2O	0,69 / 0,34	0,63 / 0,14	1,08 / 0,6	0,74 / 0,32	1,84 / 1,1	1,20 / 1,2	2,79 / —	3,26 / 0,45	3,53	3,52	3,75	1,60 / 0,75

Продолжение табл. 21

Компоненты		Глинистые породы		Низкотемпературные метапелиты без пегматитов и мигматитов		Метапелиты, содержащие пегматиты и мигматиты			Пегматиты и граниты				Гранулитовая фация
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Весовые %	K_2O (вес. % пересчитан на сухое вещество и приведены к 100%)	3,38 / 0,6	3,77 / 1,0	4,99 / 2,6	3,71 / 2,4	2,87 / 1,6	3,13 / 1,1	4,08 / —	8,00 / 1,5	4,17	4,49	2,22	2,60 / 1,25
	П. п. п. (вес. % до приведения к 100 %)	7,56 / 1,69	6,83 / 2,81	5,71	2,70	1,04	1,43	1,71	0,8	—	—	—	1,2
Молекул. % приведено к 100%	Al	68,1	61,2	64,9	64,7	56,3	50,7	53,8	50,6	51,5	57,2	57,5	58
	Fe	9,5	16,6	8,2	16,7	16,3	16,8	11,8	2,4	8,1	3,6	4	16
	Mg	9,5	8,7	7,1	6,1	9,0	16,9	8,4	1,0	4,0	1,8	2,5	12
	Na	2,9	2,8	5,0	3,0	9,0	5,6	13,2	17,6	20,4	20,2	26	6,5
	K	10,0	10,7	14,8	9,5	9,4	10,0	12,8	28,4	16,0	17,2	10	7,5
	Число анализов	37	45	7	7	10	8	21	11	546	29	12	15

Примечания: 1 — глинистые породы, флишевая формация (менилитовая серия, Карпаты); *2* — глинистые породы платформенного типа (ушицкая свита, рифей Украинского массива), по Вильчину (1966); *3* — сланцы хлорит-мусковитовой субфации; 4 — сланцы «ставролит-альмандиновой субфации»; 5 — сланцы дистен-альмандиновой субфации с пегматитами; 6 — породы силлиманит--альмандин-мусковитовой субфации, мамская серия, Прибайкалье, по данным Великославинского (1966); 7 — биогитовые гнейсы (из них 5 с гранатом, 6 — с силлиманитом), Кяхта, Забайкалье, по данным В. В. Хлестова; 8 — микроклиновые пегматиты Украинского щита, среднее по данным Юрк (1956); 9 — средний гранит по Дэли; 10 — гранитные и аплитовые пегматиты мамской серии; 11 — «бластометаморфические» пегматиты мамской серии, Великославинской и др. (1963); 12 — «Кингициты» и др. глиноземистые породы гранулитовой фации, среднее по данным Равич и др. (1965), Бондаренко (1966), Scheumann, Huckenhols (1961), Howie (1965). В числителе — среднее содержание, в знаменателе — среднеквадратичное отклонение.

Таблица 21а

Средний состав полеозойских метаморфизованных и неметаморфизованных пелитовых пород о. Хонсю, Япония

(Miyashiro, Haramura, 1966)

Компоненты		1	2	3	4	5	6
Весовые %, пересчитаны на сухое в-во и приведены к 100%	SiO_2	67,95	64,75	68,04	68,66	69,91	69,87
	TiO_2	0,66	0,73	0,78	0,61	0,57	0,52
	Al_2O_3	16,45	18,62	16,45	15,95	16,24	16,04
	Fe_2O_3	1,90	1,03	0,65	1,54	1,18	0,96
	FeO	3,38	4,76	3,97	3,42	3,32	3,90
	MnO	0,08	0,08	0,08	0,12	0,10	0,13
	MgO	2,16	2,41	2,01	1,91	1,98	2,04
	CaO	0,35	1,21	0,91	0,51	0,56	0,61
	Na_2O	2,17	2,16	2,28	3,06	2,54	2,29
	K_2O	4,00	4,12	3,92	3,40	3,44	3,57
	P_2O_5	0,11	0,14	0,12	0,13	0,16	0,08
	C	0,79	—	0,80	0,70	—	—
H_2O+ до пересчета		3,36	2,25	1,89	2,88	3,21	3,63
Молекулярные отношения	$K/Na+K$	0,55	0,57	0,53	0,42	0,47	0,51
	Al/Na	4,60	5,70	4,38	3,17	3,88	4,26
	$\frac{Al}{Na+K+0,5\,Ca}$	1,92	1,84	1,70	1,66	1,81	1,88
Число анализов		31	30	8	12	9	8

Примечания: 1 — неметаморфизованные породы зоны *N*; 2 — метаморфические породы районов Дяндо и Кисокомагане, метаморфический пояс Рионе; 3 — метаморфические породы района Тукуба, пояс Рионе; 4 — неметаморфизованные породы зоны *S*, прилегающей к Тихому океану; 5 — метаморфические породы района Мибугава, метаморфический пояс Санбагава; 6 — метаморфические породы района Бесси, Санбагава.

дах гранулитовой фации типа кинцигитов (колонка 6 и 12 в табл. 21). Если сложить породы типа кинцигитов в той или иной пропорции с гранитами, пегматитами или аплитами, мы получим состав, близкий к исходным осадочным породам.

На рис. 77, *б* показаны три характерных случая таких соотношений, зависящие от состава выплавок: I — выплавляются породы, богатые калишпатом, а остающиеся высокометаморфизованные метапелиты обедняются не только Al_2O_3 и $(FeO+MgO)$, но и K_2O; II — выплавляются плагиограниты или плагиопегматиты, как это наблюдается в мамском комплексе (Великославинский и др., 1965; Макрыгина, 1966), а в остающихся метапелитах существенного обогащения K_2O не наблюдается; III — возможный случай, когда выплавление сопровождается региональным привносом щелочей. Состав выплавок зависит не только от состава исходных пород, но и от $P_{общ.}$ и P_{H_2O}, а в некоторых случаях от наличия регионального привноса щелочей.

Таким образом, с начала анатексиса основная тенденция эволюции состава метапелитов выражается в последовательном увеличении содержания FeO, MgO и уменьшении содержания Al_2O_3 иногда K_2O, т. е. «дегранитизации» пород нередко с одновременным накоплением продуктов выплавления, т. е. «гранитизацией» в других местах. К сходным выводам пришли и другие авторы — Д. А. Великославинский (1966), Н. Г. Судовиков, (1964), Engel, Engel, (1960), Mehnert, (1961), Platen (1966) и др.; об этом же писали еще раньше Рамберг (Ramberg, 1951), Эсколя и др. В то же время в некоторых вопросах мы

расходимся с указанными авторами. В частности, по нашему мнению, Д. А. Великославинский (1966) не совсем обоснованно говорит о том, что в осадочные породы, прилежащие к области ультраметаморфизма, MgO вносится больше чем FeO. Уменьшение железистости даже всех минералов при прогрессивном метаморфизме, что отмечают многие авторы, не обязательно свидетельствует об уменьшении железистости (FeO/FeO+MgO) породы.

Следует также отметить, что валовое содержание Na_2O, а также отношение $Na_2O : K_2O$ может возрастать на всех стадиях метаморфизма и даже более значительно в «догранитную» стадию. Но это является общей особенностью всех метаморфических пород и возможно связано, как мы увидим ниже, с поглощением Na_2O из захороненной в осадках морской воды (Барт, 1965).

Для более обоснованных выводов требуются специальные систематические исследования и обобщения данных по химизму метапелитовых пород и гранитоидов в целом и по отдельным регионам, с надлежащей статистической обработкой и применением статистических критериев. Во всяком случае, пока региональный привнос щелочей, особенно в «догранитную» стадию не доказан. В то же время нельзя исключить возможность привноса щелочей, особенно K_2O при широкой мигматизации и образовании гранитов.

Что касается режима щелочей при метаморфизме, то, как показывают наблюдения, в некоторых случаях не приходится отрицать их подвижность в довольно широких участках, о чем свидетельствует, например, замещение калишпатом силлиманита, биотитом — граната и гиперстена; особенно это касается регрессивной стадии, когда образуется мусковит за счет андалузита и силлиманита, биотит — за счет FeMg-минералов и пр. В большинстве случаев калиевый метасоматоз можно связать с наложенными гранитами или пегматитами. Правда, в результате таких реакций обычно образуется несколько минералов, в том числе полевые шпаты, и не всегда однозначно удается показать привнос K_2O. С другой стороны, интенсивное выщелачивание — вынос щелочей — проявляется широко и отчетливо, в том числе и в глубинных условиях.

Таким путем образуются многие высокоглиноземистые породы вне связи с первичным обогащением Al_2O_3 (Хлестов, Ушакова, 1963; Кориковский, 1964; Бондаренко, 1966).

Признавая большую подвижность щелочей по сравнению с другими компонентами, мы считаем, что она проявляется лишь локально, так как имеются доказательства инертности щелочей во многих метаморфических породах, основанные на многоминеральности пород. В частности, в метаморфических породах обычно парагенезисы силлиманита (дистена) с калишпатом и кварцем или дистена, мусковита и кварца без всяких следов реакции между ними.

Во второй группе пород метабазитов необходимо, прежде всего, учитывать довольно большое разнообразие исходных базальтоидов, особенно по содержанию щелочей, Al_2O_3 и SiO_2. Представление об этом дают первые четыре колонки из табл. 23, в которой приведены составы различных формационных типов базальтов.

Нам представляется наиболее существенным рассмотреть низкотемпературный метаморфизм базальтоидов в связи с широко распространенным мнением о региональном привносе щелочей («Na-метасоматозе») при образовании спилитов, глаукофановых сланцев и других низкотемпературных пород.

Сопоставление рифейской диабазовой толщи Алтая, метаморфизованной в фации зеленых сланцев (по данным А. Ф. Белоусова), с базальтами показывает, что по содержанию большинства компонентов

диабазы от неметаморфизованных траппов отличаются незначимо*, кроме значимых отличий в содержании Na_2O и CaO: Na_2O больше, а CaO меньше в метадиабазах, чем в базальтоидах, и даже — в щелочных оливиновых базальтах. Очевидно, эти отличия объясняются перераспределением Na и Ca в процессе метаморфизма. Еще резче эти различия проступают в спилитовых толщах. Типичные спилиты (табл. 23, № 6) заметно обогащены Na_2O и обеднены CaO, тогда как по средним содержаниям остальных компонентов они не отличаются от неметаморфизованных базальтоидов (траппов и толеитов). Однако в целом спилитизированные толщи содержат как богатые Na («альбитизированные»), так и богатые Ca (эпидозиты и пр.) породы. Это хорошо видно из сравнения дисперсии Na_2O и CaO в спилитах и метадиабазах с дисперсиями их в базальтах. Средние же содержания CaO в зеленых сланцах и зеленокаменных толщах незначимо отличаются от содержаний в базальтоидах. В спилитизированных породах и особенно в ассоциирующих с ними кератофирах, как показал Баттей (Battey, 1956), происходит также перераспределение Na_2O и K_2O при неизменном среднем содержании их в толще.

Таким образом, при зеленокаменном изменении и спилитизации базальтоидов в основном происходит перераспределение Na_2O, CaO и K_2O между пластами пород и участками их при почти неизменном среднем содержании их в толще в целом. При этом, в случаях явного метасоматоза нередко выносится Ca, а Na не привносится, за счет этого возрастают содержания всех компонентов, в том числе SiO_2 и Al_2O_3.

В то же время некоторое обогащение Na в процессе низкотемпературного метаморфизма является общей особенностью как метапелитов, так и метабазитов. В табл. 22 приведены средние составы осадков, метаморфических и изверженных пород коры, на основании которых

Таблица 22

Содержание главных элементов в изверженных, осадочных породах и в породах континентов
(вес. % без учета H_2O, CO_2 и C)

Компоненты	Изверженные породы	Осадочные породы	Средний состав континента
SiO_2	59,8	61,2	68,0
Al_2O_3	15,5	15,9	15,7
Fl_2O_3	3,1	7,6	2,3
FeO	3,8	—	3,5
MgO	3,5	3,2	2,9
CaO	5,1	5,2	4,2
Na_2O	3,9	1,3	3,1
K_2O	3,2	3,2	3,2
Прочие	2,1	2,4	2,1
Сумма	100,0	100,0	100,0

Барт (1965) пришел к выводу, что увеличение содержания Na_2O в метаморфических породах по сравнению с «осадочными» объясняется поглощением Na_2O из погребенной в порах осадков морской воды, причем при исходной пористости осадка в 10—20% объема каждый грамм осадка поглощает 0,1—0,2 *мг-экв* Na, и этого количества вполне достаточно, чтобы объяснить существующую разницу. Другими словами, исходным материалом для метаморфических пород надо считать осадки

* Незначимость различий на основании t — критериев при данном числе наблюдений и уровне значимости 5% (статистические руководства) — значит, что различия с вероятностью 95% лежат в пределах случайных отклонений.

плюс 10—12% морской воды. Аналогично Барт (1965) объясняет и проблему спилитов. В то же время в отличие от своих ранних взглядов, он подчеркивает, «что региональный метаморфизм химически консервативен», и «не наблюдается увеличения содержания натрия по мере усиления метаморфизма пород». Лишь в процессе ультраметаморфизма и анатексиса, по его мнению, «происходит геохимическая миграция щелочей с более глубоких уровней орогенических зон вверх» (стр. 428), причем источник щелочей расположен в самих геосинклинальных осадках с высоким содержанием Na.

Наряду с этим, мы не отрицаем несомненные случаи локального низкотемпературного Na-метасоматоза типа биметасоматоза, например, на контактах и внутри гипербазитов, а также довольно широких зон

Средние содержания (числитель) и среднеквадратичные отклонения (знаменатель)

(вес. % су

Компоненты	Траппы Сибири	Толенты Гавайских островов	Базальты Камчатки и Курильских островов	Щелочные базальты океанические	Метадиабазы Алтая	Спилиты	Зеленые сланцы
	1	2	3	4	5	6	7
SiO_2	49,25	49,85	51,69	46,74	50,76	51,57	48,08
	1,48	1,43	1,48	1,88	4,0	4,08	4,03
TiO_2	1,50	2,34	0,98	3,08	1,54	1,68	2,20
	0,61	0,31	0,29	0,72	0,99	0,88	0,81
Al_2O_3	15,61	15,00	17,94	14,84	15,01	15,78	13,51
	1,37	0,75	1,49	1,90	2,14	2,91	2,11
Fe_2O_3	3,65	3,69	4,19	3,60	2,97	3,21	10,80
	1,62	1,26	1,50	1,40	2,15	2,01	
FeO	9,55	7,92	5,56	9,00	9,23	8,47	2,37
	1,85	1,14	1,66	1,70	2,39	2,26	
MnO	0,19	0,17	0,18	0,16	0,22	0,19	0,25
	0,08	0,01	0,10	0,05	0,09	0,09	0,05
MgO	6,28	7,80	5,82	8,26	6,82	6,00	8,68
	1,24	1,15	1,64	2,55	2,38	2,25	3,56
CaO	10,88	10,59	9,59	9,89	8,77	7,60	10,66
	1,22	0,56	0,81	1,69	2,38	2,50	4,15
Na_2O	2,22	2,08	2,67	2,89	3,68	4,45	2,47
	0,61	0,18	0,45	0,60	1,62	1,30	1,35
K_2O	0,74	0,31	1,18	1,11	0,73	0,81	0,98
	0,47	0,42	0,40	0,45	0,47	0,73	0,83
P_2O_5	0,13	0,25	0,19	0,43	0,22	0,24	0,31
	0,14	0,03	0,22	0,10	0,19	—	—
Сумма	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
H_2O+CO_2	1,60	1,50	1,0	1,9	3,90	5,60	7,75
Число анализов	179	84	62	60	96	76	15

Источники: 1, 2, 3, 4 — Кутолин (1965); 5 — по материалам А. Ф. Белоусова; 6, 7, 8 — Добреоклазовые; 13 — альбитовые амфиболиты; 14, 15 — Кутолин (1964).

Na-метасоматоза например, в спилитах и железистых кварцитах (см. т. III).

Изохимический характер метаморфизма, несомненно, устанавливается также для толщ глаукофановых сланцев (Добрецов и др., 1966). Статистическое изучение показано, что гипотеза регионального Na-метасоматоза не подтверждается ни в конкретных толщах, ни в глаукофановых сланцах. В среднем по содержанию Na_2O глаукофановые толщи беднее спилитов и не отличаются от зеленокаменных толщ и базальтоидов (табл. 23).

При биметасоматозе и локальных проявлениях метаморфической дифференциации существенные перемещения наблюдаются чаще не для Na_2O, а для CaO (особенно на ранних стадиях преобразования

Таблица 23

окис лов базальтовых пород и их метаморфических эквивалентов

хо й породы)

Глаукофановые сланцы Северо-Запад. Камчатки	Амфиболиты		Амфиболиты			Эклогиты метаморфических комплексов	Эклогиты кимберлитов
	«пар»	«орто»	Украина нижний архей	Украина, нижний протерозой			
8	9	10	11	12	13	14	15
49,16	49,6	50,8	48,64	50,18	50,92	48,00	47,15
4,35	2,37	2,32	2,79	5,95	9,12	2,56	2,86
2,01	1,5	1,1	1,16	0,84	0,92	1,47	0,45
0,66	1,03	0,71	0,27	0,25	0,20	1,26	0,21
14,74	14,4	15,0	14,38	15,47	15,73	15,22	16,68
2,26	2,71	1,88	4,37	6,55	5,43	2,86	4,23
	3,25	3,15	4,44	2,48	3,39	3,69	3,93
11,55	1,90	1,60	7,18	1,72	4,71	1,79	2,33
2,27	10,45	8,9	10,29	10,09	9,64	8,10	6,26
	3,0	2,14	2,72	5,02	6,40	3,21	1,89
0,20			0,21	0,16	0,22	0,10	0,20
0,05	—	—	0,005	0,005	0,05	0,12	0,13
7,59	7,8	7,35	7,78	7,90	6,41	8,38	14,36
2,69	2,46	2,58	3,69	5,31	4,84	2,62	4,79
10,69	10,1	10,3	10,26	10,28	9,30	11,25	10,35
4,14	1,91	1,72	2,02	2,62	3,61	2,27	2,54
2,93	2,3	2,5	2,23	2,16	2,84	2,42	1,26
1,14	0,82	0,85	0,18	0,67	0,88	0,80	1,31
0,78	0,6	0,9	0,62	0,49	0,64	0,39	0,36
0,87	0,44	0,55	0,07	0,15	0,34	0,30	0,36
0,31							
—	—	—	—	—	—	—	—
100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	101,0
5,40	1,60	1,80	1,20	1,74	2,40	0,9	2,5
67	55	80	28	52	46	37	30

цов и др. (1967); 9, 10 — Лопадю-Арг (1953); 11, 12, 13 — В. Свиридов (1967); 11, 12 — плаги-

пород) и SiO_2 (в типичных глаукофановых сланцах). Более высокая подвижность CaO, чем Na_2O в основных породах является, по-видимому, характерной особенностью многих низкотемпературных образований.

Значительные пределы колебаний содержаний большинства компонентов (большие среднеквадратичные отклонения) характерны для метаморфизованных основных пород по сравнению с некоторыми типами базальтов. Но наиболее значительны они для SiO_2, Al_2O_3 и MgO и в особенности для низкотемпературных пород (см. табл. 23, 7, 8, 12, 13); поэтому можно предположить, что в основном отличия среднеквадратичных отклонений обусловлены неоднородным составом исходным метаморфизованных базальтоидов, в которых смешаны различные формационные типы. В то же время большинство метаморфизованных основных пород близки к траппам (платобазальтам) или толеитам, а среднеквадратичные отклонения содержаний компонентов уменьшаются в более высокотемпературных породах, что может свидетельствовать о некоторой «гомогенизации» пород или о большем проявлении метаморфической дифференциации в низкотемпературных породах.

Среди высокотемпературных метаморфических пород основного состава пытаются различать по среднему составу «параамфиболиты» и «ортоамфиболиты» (Дагелайский, 1965; Лопадю-Арг, 1953). Однако, как видно из цифр, приводимых в табл. 23, они отличаются только по содержанию SiO_2 и FeO, но не больше, чем отличаются по SiO_2 и FeO траппы и толеиты. Если сравнить средние содержания компонентов в «параамфиболитах» и траппах с помощью t-критерия, то отличия окажутся незначимы (случайны). Эклогиты в метаморфических комплексах по среднему составу ближе всего соответствуют толеитам (см. табл. 23): отличия по всем компонентам незначимы, кроме TiO_2, содержание которого в эклогитах ближе к траппам. Эклогиты в кимберлитах, вынесенные, вероятно, из мантии, отличаются от метаморфических эклогитов и базальтоидов средними содержаниями SiO_2, TiO_2, MgO, Na_2O. Эклогиты обеих типов (в метаморфических комплексах и в кимберлитах) бедны K_2O (Forbes, 1965), приближаясь в этом отношении только к толеитам Гавайских островов.

А. А. Маракушев (1965) считает приведенные статистические сопоставления непредставительными, особенно для эклогитов, для которых характерны многочисленные вторичные изменения. Но в нашу выборку (см. табл. 23, № 11) включены только слабоизмененные эклогиты, о чем свидетельствует, в частности, небольшое значение $H_2O + CO_2$. А. А. Маракушев предлагает другой путь — сравнение на основе пересчета первичного минерального состава, но при этом он делает произвольные допущения. Так, для метаморфических эклогитов Южного Урала он считает средним состав с объемным соотношением гранат: омфацит, равным 1 : 3 при отсутствии первичного кварца. Используя составы конкретных проанализированных минералов, он получает химическим эквивалентом эклогитов щелочной оливиновый базальт по схеме:

$$0{,}5Al_m^{Ca} + 2{,}0Di^{Na} + Ru \rightarrow 0{,}735Di + 0{,}26Ol + 1{,}2Pl_{45} + 0{,}25Ne + 0{,}26Мт.$$

Считая, что такие базальты в геосинклинальной толще маловероятны, А. А. Маракушев предполагает следующую схему эклогитизации габбро-норита с выносом кремнезема и восстановлением железа:

$$Di + Hyp + Fl + Мт \rightarrow Al_m^{Ca} + Di^{Na} + Ru\,(+ SiO_2 + O_2)\uparrow.$$

Однако эти выводы кажутся произвольными. Действительно, если принять кварц первичным, каковым он, несомненно, является во многих

эклогитах, и другие количественные соотношения граната и омфацита, то получим составы, аналогичные платобазальтам или толеитам, что соответствует среднему химическому составу метаморфических эклогитов. К сходным выводам о соответствии состава эклогитов Кокчетавского массива среднему составу платобазальтов пришел И. А. Ефимов (1964), об аналогии эклогитов габброидам писали Кеннеди (1961), Иодер и Тилли (Yoder, Tilley, 1962) и др.

Таким образом, *признавая довольно распространенными локальные явления метасоматоза с дифференциальной подвижностью компонентов* (о чем подробнее смотри § 42), *мы считаем, что подавляющая часть метаморфических пород образовалась при изохимическом метаморфизме,* т. е. остаемся на позиции классических представлений. Этот вопрос заслуживает тщательного дальнейшего изучения как путем прямых минералого-петрографических исследований, так и с помощью специальных математико-статистических обобщений.

В заключение рассмотрим вопрос о возможности восстановления первичного состава и происхождения метаморфических пород. Этот вопрос представляет самостоятельную большую проблему, которая включает также изучение структурно-текстурных и других особенностей пород и выходит далеко за рамки настоящей работы. С точки зрения особенностей состава можно выделить, прежде всего, пять групп пород, не соответствующих изверженным породам:

1) высокоглиноземистые породы, пересыщенные глиноземом, т. е. $Al_2O_3 > 2(Na_2O + K_2O) + CaO$ (мол. кол-ва). Правда, сюда попадают и некоторые составы гранитов, но при понижении содержания SiO_2 эти составы отвечают только неизверженным породам;

2) породы, пересыщенные кальцием, особенно карбонатные породы;

3) кварциты (SiO_2 более 80 вес. %, или кварца >40%);

4) железистые породы;

5) марганцовистые породы.

Однако все эти породы могут быть не только первичноосадочными образованиями, но и метасоматическими, а некоторые из них — остатками после выплавки эвтектоидных анатектических расплавов. Так, некоторые силлиманитовые и андалузитовые породы, несомненно, представляют собой продукты глубинного выщелачивания (Хлестов, Ушакова, 1963; 1965), а многие высокоглиноземистые породы в гранулитовой фации являются остатками после выплавления и удаления анатектических расплавов. Поэтому предположения о широком развитии в архее кор выветривания (Фролова, 1962) и «глиноземистом» характере осадконакопления не всегда достаточно обоснованы. Аналогичные примеры «остаточного» происхождения и более редкие случаи метасоматоза можно найти также в некоторых карбонатных, железистых породах и кварцитах.

Таким образом, четыре из перечисленных группы пород являются либо осадочными, либо измененными метасоматозом или выплавлением. Кроме того, известна обширная группа метаморфических пород, которые по химическому составу имеют аналогов среди гранитоидов, пород основного состава, ультраосновных и щелочных. Очевидно, что такой же состав могут иметь и многие осадочные породы. Сюда относятся, прежде всего, пирокластические породы, а также песчаники и аркозы (соответствующие гранитоидам), мергели, которые могут соответствовать базальтоидам и т. д. Ультраосновные и щелочные породы фактически не имеют аналогов среди осадочных пород, но они очень редки.

Различие вышеперечисленных классов пород по минеральному составу зависит от условий их метаморфизма — температуры и давления.

Например, при средних и высоких температурах и не очень высоких давлениях четко обособляются глиноземистые и кальциевые породы: в первых присутствуют силлиманит, андалузит или другие высокоглиноземистые минералы, во-вторых — пересыщенные кальцием минералы. При понижении температуры эти минералогические границы стираются: мусковит, вытесняющий высокоглиноземистые минералы, развивается также в метабазитах и карбонатных породах и устойчив в парагенезисе с кальцитом. При повышении давления, благодаря появлению

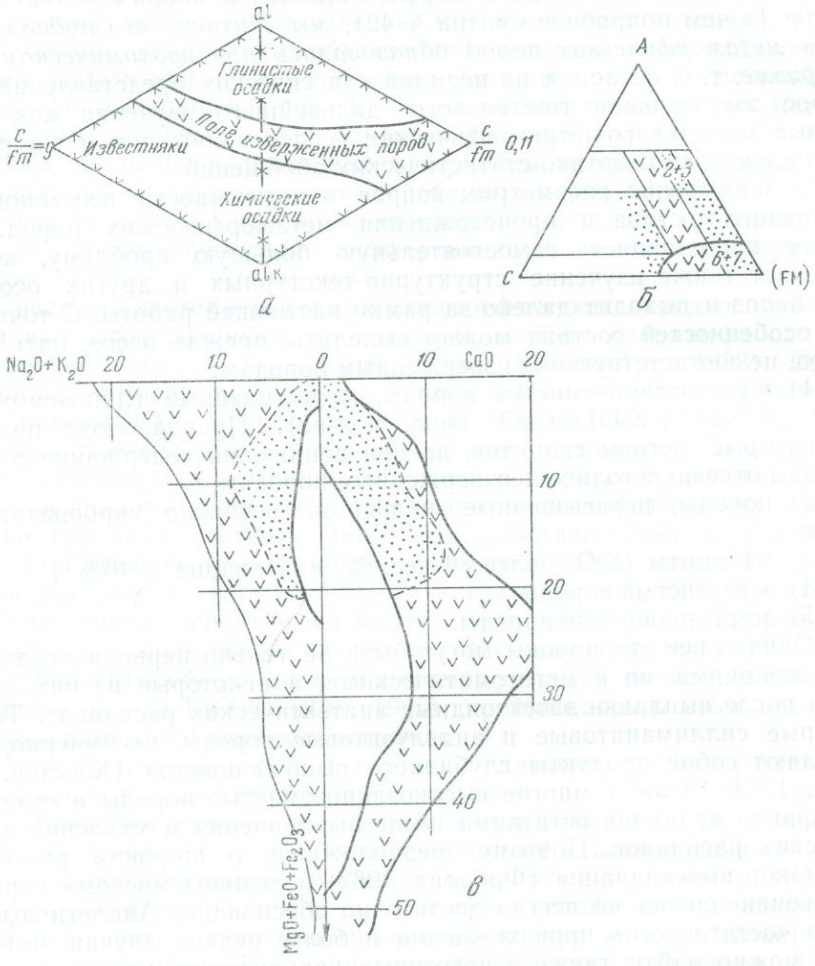


Рис. 78. Поля первичноосадочных и изверженных пород

а — на развертке тетраэдра Ниггли (1933); *б* — на треугольнике AC(FM) по Н. П. Семененко (1963); *в* — на диаграмме Доморацкого (1964). Точками показаны поля обычных осадочных пород, птичками — изверженных

граната в ассоциации с высококальциевыми и высокоглиноземистыми минералами и разложению минералов с образованием силлиманита и дистена, минеральный состав и глиноземистых, и гранитоидных, и кальциевых пород также сближается.

Существуют многочисленные попытки графического разделения составов изверженных и осадочных пород с помощью трех и четырехкомпонентных диаграмм (Грубенман, Ниггли, 1933; Заварицкий, 1960; Семененко, 1963; Доморацкий, 1964 и др.). На рис. 78 приведены три примера таких диаграмм — тетраэдр Ниггли с полями изверженных и осадочных пород, треугольник AC(FM) по И. П. Семененко (1963)

с полями осадочных, изверженных и смешанных пород, и одна из диаграмм Н. А. Доморацкого (1964), сходная с известной разверткой тетраэдра А. Н. Заварицкого. Сопоставляя анализы метаморфических пород с приведенными или аналогичными полями диаграмм, пытаются определить первичную природу метаморфических пород. Различия вариантов обусловлены различиями выбора и объединения компонентов инертных компонентов у Н. А. Доморацкого. Однако такой путь не дает удовлетворительного решения вопроса по причинам большого перекрытия полей для главных классов составов пород и наложения метасоматоза и анатексиса.

Гораздо более существенна различная корреляция между компонентами в метаморфических породах, поскольку для изверженных пород существуют определенные закономерности сопряженного изменения главных компонентов. Для осадочных пород такие закономерности отсутствуют или носят иной характер.

Например, различия между предполагаемыми пара- и ортоамфиболитами по среднему составу, как указывалось выше, не дают удовлетворительных результатов. В то же время в безгиперстеновых амфиболитах некоторые корреляции не соответствуют закономерностям изверженных пород (например, железистость роговой обманки и кальциевость плагиоклаза связаны положительно, см. § 57). Это позволяет предполагать, что многие из таких амфиболитов действительно парапороды. Наоборот, корреляция состава плагиоклаза и железистости пироксенов в двупироксеновых гнейсах предполагают их первичномагматическое происхождение.

Сейчас материалов по этому вопросу еще мало. Оптимальным представляется путь использования дискриминатных функций, которые учитывают различия не только средних содержаний, но и корреляций между компонентами главных изверженных и осадочных пород. Это требует постановки специальных статистических исследований.

В качестве примера использования метода дискриминатных функций приведем уравнение, которое получили Шоу и Кудо (Shaw, Kudo, 1965) для разделения пара- и ортоамфиболитов:

$$D(x) = 7{,}07 \log TiO_2 + 1{,}91 \log Al_2O_3 - 3{,}29 \log Fe_2O_3 + 8{,}48 \log FeO + \\ + 2{,}97 \log MnO + 4{,}81 \log MgO + 7{,}80 \log CaO + \\ + 3{,}92 \log P_2O_5 + 0{,}15 \log CO_2 - 15{,}08.$$

Это уравнение соответствует гиперплоскости в многомерном пространстве, где по координатным осям отложены логарифмы содержаний компонентов (в вес. %); гиперплоскость наилучшим образом разделяет «облака» точек в этом многомерном пространстве, соответствующие пара- и ортоамфиболитам. Подставив цифры анализа амфиболита в уравнение, мы получим ответ: если $D(x) > 0$, то порода принадлежит к ортоамфиболитам, если $D(x) < 0$, то порода принадлежит к паарамфиболитам. Теоретическая ошибка такой классификации 5,7%, т. е. из 100 образцов неправильно будут классифицировать шесть. Этот результат кажется очень хорошим, если вспомнить, что сравнение средних составов пара- и ортоамфиболитов в табл. 23 не дало удовлетворительных результатов. Главное значение для классификации, согласно вышеприведенному уравнению, имеют содержания TiO_2, FeO, CaO и P_2O_5, а CO_2 играет небольшую роль. Однако ценность и применимость этого уравнения, также как цифра точности 5,7%, зависят от справедливости принятых допущений при вычислении уравнения (в частности, нормальный закон распределения компонентов, равенство ковариационных матриц) и от представительности исходных совокупностей пара- и ортоамфиболитов, на основании которых было вычислено это уравнение.

Могут быть использованы также данные по второстепенным компонентам, корреляция железистости минералов и номера плагиоклазов, а также данные изотопного анализа. Критерий корреляции номера плагиоклаза и железистости минералов, основанный на принципе магматической дифференциации (возрастание количества легкоплавких компонентов сопровождается повышением железистости минералов), мы будем частично использовать в дальнейшем. Но решение всей задачи в целом — воссоздание первичной природы метаморфических пород по особенностям их состава, до сих пор не давало удовлетворительного ответа и должно явиться предметом специального исследования. Здесь мы только наметили основные пути решения этой задачи, представляющей большой интерес для геологии.

§ 36. Главные компоненты метаморфических пород и закономерности их распределения

Главные компоненты метаморфических пород почти не отличаются от компонентов магматических пород. Единственным существенным отличием является бóльшая роль в первых CO_2 и H_2O. Однако в метаморфических породах в связи с более широким диапазоном изменения температуры и давления закономерности распределения компонентов гораздо сложнее, чем в магматических породах, не говоря уже о значительно более широких пределах изменения их количественных соотношений.

При образовании минералов в горных породах распределение окислов связано со следующими правилами: а) определенной последовательностью реакций образования силикатов с возникновением либо недосыщенных силикатов, либо выделением избытка кремнезема в виде кварца; б) формированием двойных силикатов алюминия и сильных оснований (в магматических породах обычно алюмосиликаты) также с распределением Al_2O_3 в определенной последовательности; в) образованием двойных солей кальция и магния; г) изоморфным замещением ряда элементов, в первую очередь $Mg—Fe^{2+}$. Остановимся на первых трех пунктах.

Закономерности распределения SiO_2 в метаморфических породах, в частности для условий низких и отчасти средних давлений и высоких температур, близки к закономерностям в магматических породах. Однако, минералы, характеризующие недосыщенность SiO_2 метаморфических пород, значительно отличаются от минералов магматических. В первых (кроме некоторых случаев контактового метаморфизма) совершенно отсутствуют недосыщенные алюмосиликаты и гораздо меньшую роль играет оливин. В этих условиях недосыщенными силикатами являются некоторые магнезиальные амфиболы и биотиты, а в контактовых породах — ряд редких силикатов кальция. Появляются также окислы — шпинель, корунд, а в контактовых породах и периклаз. Наконец, важными минералами, недосыщенными кремнеземом, являются карбонаты — в первую очередь доломит.

При изменении температуры и давления характер равновесия с кварцем изменяется. При повышении давления CO_2 кальцит возможен в равновесии с кварцем, то-есть он оказывается в числе насыщенных минералов. Еще гораздо большие изменения происходят с понижением температуры. Основная часть реакций, идущих при диафторезе, сводится к образованию силикатов, более бедных SiO_2, и карбонатов с выделением свободного кварца. К таким силикатам относятся магнезиальный биотит, мусковит, магнезиальные амфиболы, хлориты. Из карбонатов первым становится устойчивым с кварцем кальцит и лишь

при более низких температурах — доломит и карбонаты, содержащие железо. Таким образом, чем ниже температура, тем менее распространены породы, которые можно назвать недосыщенными SiO_2, и в большинстве парагенезисов становится устойчивым кварц. Поэтому соответствующее разделение групп (см. § 47) по существу справедливо лишь для пород, метаморфизованных при достаточно высоких температурах и не может быть распространено для низкотемпературной области.

При распределении Al_2O_3 в соответствующей группе высокотемпературных фаций низкого и среднего давлений опять-таки сохраняются закономерности магматических пород. Здесь можно как и в магматических породах выделить три класса:

1) $Na_2O + K_2O > Al_2O_3$; 2) $Na_2O + K_2O < Al_2O_3 < Na_2O + K_2O + CaO$;

3) $Al_2O_3 > Na_2O + K_2O + CaO$.

Первый класс, аналогичный щелочным породам, оказывается еще более редким, чем среди магматических пород. Он характеризуется появлением эгириновых пироксенов или щелочных амфиболов типа родусита — кроссита — рибекита. Второй класс весьма обычен. Здесь отсутствуют как щелочные амфиболы и пироксены, так и минералы, пересыщенные Al_2O_3. В отличие от магматических пород чрезвычайно большое значение имеет третий класс с целым рядом характерных минералов: корунд, гранат, андалузит, силлиманит, дистен и др.

Резкие изменения в соотношениях происходят при сильном повышении давления. Суть реакции сводится к тому, что CaO и Al_2O_3 разделяются и минералы, пересыщенные алюминием, оказываются возможными во втором классе вместе с минералами, пересыщенными кальцием: гранаты альмандин-пиропового ряда сначала с роговой обманкой, потом с моноклинным пироксеном, моноклинный пироксен с дистеном и др. Поэтому четкое минералогическое разделение между классами метапелитов и метабазитов теряется (см. § 35 и 47).

Аналогичная тенденция появляется и с понижением температуры. Здесь образуются водные силикаты, пересыщенные глиноземом, находящиеся в равновесии с минералами, пересыщенными кальцием вплоть до равновесия мусковит — кальцит и опять-таки, отсутствует четкое разделение классов 2 и 3 по минералогическим признакам.

Наконец, последним вопросом, который имеет большое значение для метаморфических пород, является соотношение между CaO и $MgO+FeO$. В огромном большинстве магматических пород $CaO—Al_2O_3 \leqslant MgO+FeO$ (т. е. Ca, оставшийся от образования алюмосиликатов $< MgO+FeO$). В метаморфических породах появляется целая группа с обратным соотношением, для которой характерно появление ряда минералов, пересыщенных кальцием: волластонита, кальциевых гранатов, везувиана и др. Однако и этот признак достаточно хорошо выдерживается только для высокотемпературных пород. При понижении температуры кальций часто отделяется от магния и железа, образуя кальцит в присутствии таких силикатов, как актинолит и хлорит.

§ 37. Закономерности распределения компонентов в минералах переменного состава. Минералы, содержащие $Mg—Fe^{2+}$

Важной особенностью метаморфических и магматических пород является наличие фаз переменного состава, причем различные элементы одновременно входят в несколько минералов. Составы сосуществующих минералов изменяются закономерно и сопряженно, что свидетельствует об относительной равновесности процессов минералообразования.

Важнейшими изоморфными элементами породообразующих минералов является железо и магний. Вопрос о соотношения этих компонентов в совместно существующих равновесных твердых растворах в парагенетическом анализе был поднят одновременно Д. С. Коржинским (1936) для метаморфических пород и Боуэном и Шерером (Bowen, Schairer, 1935) для равновесий с расплавами. Указанные авторы для соотношения пар гранат — кордиерит, биотит — ортопироксен в метаморфических породах и для равновесия оливина с пироксенами (экспериментально) показали с точки зрения правила фаз, что отношение магния и железа в сосуществующих фазах является

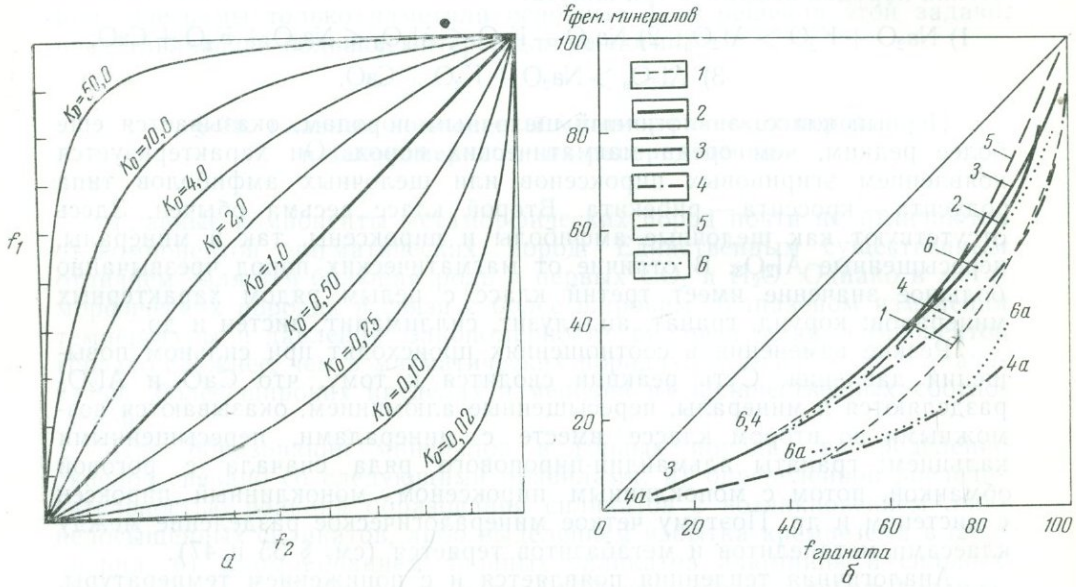


Рис. 79. Общий вид диаграммы распределения (*а*) по Kretz (1961); на кривых даны коэффициенты распределения (P_2); сводная диаграмма (*б*) распределения железистости граната и других фемических минералов (Соболев, 1964)

1 — гранат — кордиерит; *2* — гранат — биотит; *3* — гранат — ромбический пироксен; *4* — гранат — диопсид (гранулитовая фация); *4а* — гранат — диопсид (эклогитовая фация); *5* — гранат — жедрит; *6* — гранат — роговая обманка

взаимосвязанным при наличии степени свободы и становится определенным в нонвариантном равновесии.

В дальнейшем конкретные примеры и теория рассматриваемого вопроса изучались рядом авторов, причем при анализе соотношений использовались обычные парагенетические диаграммы, на которых сопряженные составы связывались коннодами. Более наглядным способом изображения являются так называемые диаграммы распределения, в основе которых лежат диаграммы Розебума, применяющиеся в химии для характеристики соотношений в системе соль — вода (Соболева, 1952) и иллюстрирующие зависимости между солями в твердых растворах и солевой массой растворов.

Диаграмма распределения представляет собой квадрат, в котором по сторонам отложены отношения компонентов в сравниваемых фазах (рис. 79). Все полученные точки соединяются плавной кривой, называемой кривой распределения. В случае идеальной смесимости сравниваемых фаз системы, коэффициенты распределения во всех точках будут равными. Коэффициент распределения вычисляется по формуле:

$$K_D = \frac{f_1 (1 - f_2)}{(1 - f_1) f_2},$$

где f_1 и f_2 — железистость сравниваемых минералов (FeO/FeO+MgO).

В случае равной железистости сравниваемых минералов $K_D=1{,}0$ и все точки ложатся на диагональ квадрата, с увеличением разницы в железистости коэффициент уменьшается, если $f_2>f_1$ и увеличивается, если $f_1>f_2$.

Помимо диаграмм с более или менее постоянным коэффициентом распределения, существуют пары минералов, для которых кривые распределения пересекают диагональ квадрата в точке с $K_D=1$, что для дивариантных равновесий отвечает экстремуму (см. § 39).

Кроме указанного типа диаграмм распределения, применяются также диаграммы, где по осям координат откладываются отношения количеств изоморфных компонентов (в данном случае FeO и MgO) в сосуществующих минералах. При постоянстве коэффициента распределения все точки ложатся на одну прямую, проходящую через начало координат.

В процессе изучения породообразующих минералов накоплен большой фактический материал по соотношению железо-магнезиальных компонентов для целого ряда пар. Однако, интерпретация его вызывает целый ряд трудностей, главным образом из-за многообразия факторов, влияющих на условия минералообразования. Среди сравниваемых пар могут попадаться минералы из разных фаций, образовавшихся при разных температуре и давлении. Возможно также влияние дополнительных компонентов. Разброс точек на диаграмме может быть связан с тремя обстоятельствами: 1) системы сравниваются при разных условиях; 2) случай, когда сравниваются неравновесные ассоциации; 3) ошибки за счет неточности анализа. Тем не менее, выявляются некоторые общие закономерности, позволяющие разделить железо-магнезиальные минералы на три группы:

1) наиболее железистые силикаты, уступающие только окислам, — железо-магнезиальные гранаты. Из других силикатов с ними можно сравнить ставролит;

2) силикаты средней железистости — ромбические пироксены, амфиболы, биотит, оливин;

3) наименее железистые силикаты — кордиерит и моноклинный пироксен.

В 1948 г. В. С. Соболев отмечал, что при близости ионных радиусов ионы Fe^{2+} и Mg резко отличаются по своему типу и поляризующей способности. В связи с этим, в совместно существующих минералах железом по сравнению с магнием должны обогащаться те соли, в которых анион сильнее поляризуется. Это хорошо видно при распределении анионов между окислами и силикатами, у которых в большинстве случаев выявляется очень большая разница в железистости, например, для пары оливин — ильменит или оливин — магнетит. Исходя из аналогичных позиций (величины электроотрицательности), Рамберг (Ramberg, 1952) опубликовал специальную работу о распределении магния и железа в силикатах. При этом он сделал вывод, что в совместно существующих минералах железистость силикатов должна уменьшаться с переходом их от ортосиликатов к более сложным постройкам. Это отвечает и понижению поляризуемости кислорода. Однако, разница в поляризуемости здесь весьма незначительна, и это правило внутри силикатов имеет так много исключений (например, поведение оливина), что, по сути дела, не может называться правилом, и лучше непосредственно исходить из эмпирических данных, чем из предвзятых положений.

В том случае, когда сравниваются пары минералов, отнесенных нами к разным группам, разница в железистости достаточно велика и никаких экстремумов, несомненно, не наблюдается. В качестве примера

можно привести соотношение железистости граната с различными фемическими минералами, относящимися ко второй и особенно третьей группе. Кривые распределения гранатов и ряда фемических минералов (см. рис. 79, *б*) показывают, что железистость всех рассматриваемых минералов и, по-видимому, всех силикатов вообще, меньше железистости ассоциирующих с ними гранатов. Из бескальциевых минералов самое низкое положение с наиболее низким коэффициентом распределения $K_D=0{,}10$ занимает кривая кордиерит — гранат (в присутствии

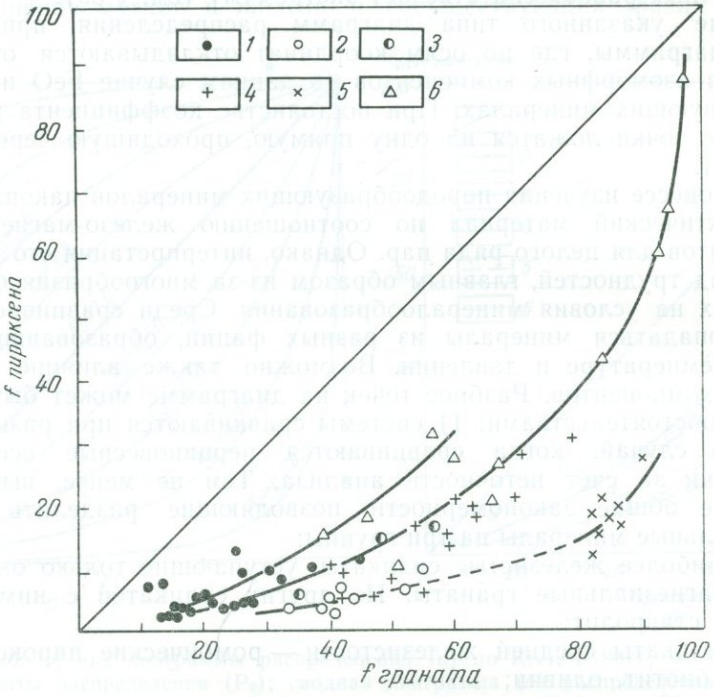


Рис. 80. Распределение железистости граната и моноклинного пироксена

1 — из пироповых перидотитов; *2* — из гроспидитов; *3* — из алмазоносных эклогитов; *4* — из эклогитов метаморфических комплексов; *5* — из эклогитов, ассоциирующих с глаукофановыми породами; *6* — из эклогитоподобных пород

кварца). Низкий коэффициент распределения характерен также для соотношения граната с моноклинными пироксенами, причем значительный разброс точек здесь в некоторой степени может быть связан с изменением коэффициента распределения в зависимости от температуры и давления. На рис. 80 можно наметить три кривые распределения с коэффициентами, равными примерно 0,50; 0,20 и 0,10. Первая кривая объединяет часть точек эклогитоподобных пород, вторая — основное количество точек эклогитов и часть эклогитоподобных пород, третья — совершенно отчетливо проходит через точки гроспидитов и эклогитов, связанных с глаукофановыми сланцами. Здесь хорошо видно, что K_D зависит от условий образования пород и в общем подтверждается эмпирическая закономерность о том, что при $K_D>1$ он увеличивается с понижением температуры и с повышением давления. Не совсем понятно положение точек алмазоносных эклогитов, которое заставляет предполагать для них более высокие температуры, компенсирующие влияние давления. То же самое, очевидно, относится к пироповым перидотитам. Данная диаграмма является примером системы с тремя или более степенями свободы (из-за влияния Na, Ca и др.).

Характерным примером дивариантного равновесия железо-магнезиальных минералов является пара гранат — кордиерит в любом четырехминеральном парагенезисе (см. рис. 86). При заданной температуре и давлении железистость обоих минералов является фиксированной, и на парагенетической диаграмме будет вырисовываться в виде треугольника фаз. Диаграмма распределения относится к переменному давлению или переменной температуре. Так как реакция идет с большим изменением объема, она весьма чувствительна к давлению и при высоких температурах является хорошим барометром (см. § 53). С понижением температуры разница в железистости граната и кордиерита, по-видимому, увеличивается, *PT*-кривые равновесия становятся более пологими, имея (в присутствии воды) отрицательный наклон, а при этих *PT*-условиях данные равновесия могут стать важным геологическим термометром.

Кривые распределения между гранатом и минералами второй группы характеризуются более высоким коэффициентом распределения, порядка 0,35 и на сводной диаграмме (см. рис. 79, *б*) видно, что они очень близки между собой. Если строить соответствующие кривые распределения между указанными минералами, то их коэффициенты распределения приблизятся к единице.

Если диаграмма распределения строится для пары силикатов, принадлежащих одной из выделенных выше групп (гл. обр. второй), — коэффициент распределения достигает величины 0,6 и более (например, пара оливин — ромбический пироксен, гиперстен — роговая обманка и др.).

При высоком коэффициенте распределения, приближающемся к единице, полоса распределения точек частично захватывает и даже пересекает диагональ. В связи с этим сам тип диаграммы оказывается не вполне определенным, и можно предположить существование экстремума. Большое количество подобных экстремумов, главным образом, для минералов, отнесенных нами по распределению железистости ко второй группе, было построено А. А. Маракушевым. Считая, что подобные экстремумы в отдельных случаях вполне возможны, мы вместе с тем полагаем, что имеющиеся данные в связи с большим рассеянием точек по разобранным выше причинам пока недостаточны для их обоснования.

В качестве примера можно остановиться на соотношении гиперстена и биотита. Этой минеральной паре придавал большое значение Д. С. Коржинский, причем на основании оптических данных он показал, что железистость биотита всегда больше железистости гиперстена. Он считал, что это равновесие нонвариантно при заданной температуре и давлении, и так как реакция замещения гиперстена биотитом идет с поглощением воды, она должна быть особенно чувствительной к изменению температуры. В дальнейшем было показано, что данная реакция зависит от потенциала K_2O. В. П. Костюк (1955) отметил, что разница между железистостью гиперстена и биотита значительно меньше, чем полагал Д. С. Коржинский, и имеет обратный знак. В дальнейшем А. А. Маракушев (1965), используя литературные и свои данные, пришел к заключению о существовании экстремума и зависимость распределения от состава представил в виде диаграммы (рис. 81). Вполне достоверными данными, которые можно значительно дополнить, здесь доказана меньшая железистость биотита, чем гиперстена в левой части диаграммы, т. е. установлены соотношения, обратные тем, которые были отмечены Д. С. Коржинским. Что касается правой части диаграмммы, то две точки здесь даны лишь по оптическим данным, причем, при одинаковых показателях преломления гиперстенов, железистость их принята с разницей 8%. Вторая точка с наиболее железистым биотитом также не может считаться вполне надежной,

так как биотиты из железистых пород нередко содержат большое количество Fe_2O_3, сильно повышающее их показатель преломления. Таким образом, имеющихся материалов недостаточно для доказательства существования экстремума. Если обратиться к косвенным данным и сравнить диаграммы распределения гранат — биотит и гранат — гиперстен (см. рис. 79), то точка пересечения их неотчетлива и находится в области значительно большей железистости. Следовательно, этот вопрос так же, как и для многих других пар, заслуживает дальнейшего изучения методами парагенетического анализа и путем экспериментальных исследований, которые могут быть проведены при заданных условиях и дать вполне однозначный ответ.

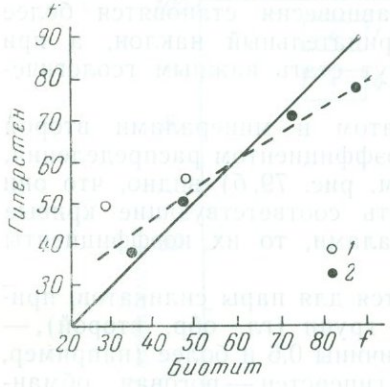


Рис. 81. Диаграмма корреляции железистости гиперстена и биотита (по Маракушеву, 1965)
1 — по данным химических анализов; *2* — по данным оптического изучения

Более сложным случаем является исследование равновесия трех минералов переменного состава. В системе из трех компонентов при заданной температуре и давлении эти составы являются фиксированными и выражаются треугольником фаз. Однако, с изменением температуры и давления, а также потенциалов добавочных компонентов треугольники фаз будут смещаться и в некоторых случаях могут выродиться в прямую линию, что опять-таки будет соответствовать экстремальному состоянию системы. Существование подобного экстремума для железо-магнезиальных минералов В. С. Соболев предполагал для парагенезиса гиперстен — роговая обманка — моноклинный пироксен. Большое количество подобных экстремумов в различных системах предполагается А. А. Маракушевым, в частности, например, экстремум для равновесия кордиерит — биотит — гиперстен, имеющий особенно большое значение для рассмотрения пород гранулитовой и амфиболитовой фаций. Однако, для данного и большинства других случаев здесь справедливо замечание, уже сделанное выше для более простых равновесий (где на одну линию ложатся два минерала и один минерал постоянного состава), и большинство указанных экстремумов не могут считаться доказанными (см. также § 39).

Кроме рассмотренных случаев распределения изоморфных элементов на парагенетических диаграммах, выявляются и другие закономерные изменения состава сосуществующих минералов, имеющие более сложный характер. Наличие таких связей может быть проверено чисто статистически. В качестве примера может быть приведена связь между содержанием алюминия в пироксене и кальция в гранате, в парагенезисе гранат — клинопироксен в эклогитовых породах. Эта связь достаточно отчетлива и может быть выражена количественно при помощи коэффициента корреляции. При этом оказывается, что связь $Al+Fe^{3+}$ с кальцием ($r=0{,}82$) гораздо выше, чем алюминия с кальцием ($r=0{,}60$). Алюминий, входящий в жадеитовый компонент пироксена, не учитывался.

К подобного же рода равновесиям относится и распределение натриевого компонента в плагиоклазах и калинатровых полевых шпатах. Это распределение зависит от температуры и используется в качестве полевошпатового термометра Барта (см. § 49).

Помимо эмпирического пути возможно выяснение зависимости распределения компонентов между минералами от внешних условий также

и с помощью упрощенных термодинамических расчетов. Для термометра Барта это сделано И. Д. Рябчиковым (1965). Целый ряд важнейших минеральных равновесий был рассмотрен с этой точки зрения Л. Л. Перчуком ($1967_{1,2}$), поставившим задачей приспособить эти равновесия для определения температур и отчасти давлений минералообразования. При этом для калибровки этих термометров и манометров им учтены экспериментальные данные для некоторых реперных точек, а также наиболее вероятные оценки P и T по ряду природных примеров. Несомненно, что построение этих диаграмм является важным шагом в анализе парагенезисов переменного состава. Однако, как отмечалось (§ 26), точность получаемых «отсчетов» и в некоторых случаях и принцип построения диаграмм вызывают серьезные сомнения. Указанные работы должны послужить поводом для дискуссии.

Помимо соотношения железистости, диаграммы распределения могут быть применены также для выявления других форм закономерной связи изменения составов ассоциирующих минералов. В качестве примера можно рассмотреть соотношение основности плагиоклаза с железистостью фемических минералов — пироксенов и амфиболов. Система здесь является многовариантной и принципиально возможны самые широкие, по сути, ничем не ограниченные изменения. Однако, в магматических породах эти изменения контролируются кристаллизационной дифференциацией, приводящей к понижению номера плагиоклаза и повышению железистости фемических минералов в породах, образующихся из остаточных расплавов. При этом существуют два крайних варианта, намеченные еще В. С. Соболевым (1936). Породы платформенных областей характеризуются быстрым повышением железистости фемических минералов, а серии орогенов — более быстрым изменением основности плагиоклазов. В дальнейшем, Осборном (Osborn, 1959) было показано, что эти изменения связаны, в основном, с изменением потенциала кислорода. Так как при образовании осадочных пород подобного закономерного изменения составов в общем случае не наблюдается, проверка соотношения в породах метаморфических может пролить свет на их происхождение. Довольно четкая обратная связь между основностью плагиоклаза и железистостью ассоциирующих ортопироксенов намечается в метаморфических породах.

§ 38. Второстепенные компоненты и закономерности их распределения. Акцессорные и рассеянные компоненты

Переходя к второстепенным компонентам, прежде всего следует отметить, что в метаморфических породах чаще, чем в магматических, стирается грань между главными и второстепенными компонентами и последние входят в число главных. Так, нередко встречаются породы, весьма богатые марганцем, в которых появляются специфические марганцевые минералы, содержащие MnO, реже Mn_2O_3, а также минералы с Fe_2O_3 и др. Однако, в большинстве пород разделение главных и второстепенных компонентов сохраняет свою суть.

Катионы второстепенных компонентов входят в виде изоморфных примесей в минералы, которые образуются главными компонентами. При этом, в зависимости от величины ионных радиусов и условий равновесия предельная растворимость будет меняться в весьма широком интервале. Исходя из соотношения этих пределов и количественных отношений компонентов, можно выявить два крайних случая: 1) растворимость второстепенных компонентов в главных минералах настолько мала, что при обычных, даже весьма незначительных концентрациях, предел насыщения достигается, и они образуют свой особый минерал либо в виде окислов, либо в соединении с главными

компонентами; 2) при обычных концентрациях иногда гораздо более высоких, чем для компонентов первой группы, предел насыщения в главных минералах не достигается, и второстепенные компоненты как бы рассеиваются, не образуя специфических минералов. Первую группу компонентов мы будем называть акцессорными, а соответствующие им минералы — акцессорными минералами. Именно такое уточнение соответствует наиболее обычному представлению об акцессорных минералах, но хотя такое определение уже было дано (Соболев, 1949), до сих пор иногда при определении акцессорного минерала во главу угла ставится лишь количественный признак, и к акцессорным относят все минералы, которые в данной породе находятся в малом количестве. В последнее время об уточнении понятия «акцессорный минерал» и «акцессорный компонент» писал О. И. Матковский (1965).

Типичными акцессорными компонентами магматических и метаморфических пород являются ZrO_2 (циркон), P_2O_5 (апатит), TiO_2 (рутил, сфен), Fe_2O_3 (магнетит, гематит), Cr_2O_3 (хромшпинель). Вторую группу компонентов мы будем называть рассеянными. К ним относятся MnO, BeO, SrO, Sc_2O_5 и многие другие компоненты, по существу обнимающие все оставшиеся элементы менделеевской системы.

Поскольку указанная грань между первой и второй группами зависит от ряда причин, в том числе и от содержания компонента, то естественно, что она может сдвигаться. Наиболее типичными акцессорными компонентами являются ZrO_2 и P_2O_5, что связано с их ничтожной растворимостью в главных минералах. При парагенетическом анализе они по существу могут совершенно исключаться из рассмотрения с вычетом эквивалентных количеств главных компонентов. Однако, TiO_2 и Fe_2O_3 весьма существенно растворяются в некоторых фемических минералах, и во многих породах даже при значительном их содержании могут оказаться рассеянными компонентами, заметно сдвигая условия равновесия.

Наоборот, содержание некоторых рассеянных компонентов, как уже отмечалось, может достигать таких величин, что появляются новые специфические минералы, как например марганцевые гранаты, родонит, пьемонтит, марганцевые амфиболы и др.

Исключая рассеянные компоненты из общего числа компонентов при построении парагенетических диаграмм (см. § 40), что облегчает их геометрическое изображение, мы отнюдь не имеем права забывать об их присутствии. Как отмечено в § 14, в некоторых случаях уже незначительная изоморфная примесь довольно резко сдвигает границы равновесия. Это относится в особенности к полиморфным превращениям. В частности, можно думать, что присутствие MgO, FeO и особенно MnO расширяет поле устойчивости андалузита. Не исключена возможность, что именно в этом кроется, хотя бы частично, причина расхождения между оценкой этого поля по данным минералогии и эксперимента.

§ 39. Экстремальные состояния равновесий

В последние годы Д. С. Коржинским (1958, 1960, 1963), а затем А. А. Маракушевым (1963, 1965) значительное внимание уделено развитию теории экстремальных состояний равновесий применительно к изучению пределов устойчивости парагенезисов с минералами переменного состава. Основы этой проблемы разработаны Д. С. Коржинским. А. А. Маракушев использовал положения теории экстремальных состояний при анализе широкого круга природных объектов и пришел к выводу о большой распространенности экстремальных равновесий. Однако, следует сразу оговориться, что в работах последнего автора

имеется ряд спорных моментов и в целом значение экстремумов для изучения минеральных равновесий А. А. Маракушевым, по-видимому, несколько переоценено. Во всяком случае, этот вопрос требует более углубленного анализа.

Рассмотрим кратко основные положения и следствия теории экстремальных состояний равновесий и в первую очередь само определение экстремального состояния.

При некоторых постоянных условиях экстремальным состоянием минерального равновесия является такое из его состояний, которое отвечает предельному (минимальному или максимальному) значению какого-нибудь из интенсивных параметров (T, P, химические потенциалы компонентов) для данного равновесия при этих условиях. Простейшие случаи экстремальных состояний (при постоянном давлении) соответствуют, например для равновесий «расплав — твердая фаза» точками минимума или максимума на изобарических диаграммах плавления бинарных твердых растворов II и III типов по Розебуму.

Данные экстремумы ограничивают по температуре поле устойчивости равновесий «расплав — твердая фаза» (при $P=\text{const}$); в случае максимума экстремум отвечает верхней температурной границе поля устойчивости твердой фазы, в случае минимума — нижней границе поля устойчивости расплава.

Хорошо изучены также экстремальные состояния трехкомпонентных систем для дивариантных равновесий: двойная соль — водный раствор — пар. В них экстремум отвечает случаю, когда отношения солей в твердой фазе и растворе одинаковы (пар — практически чистая H_2O). При этом давление пара минимально по отношению ко всем состояниям данного равновесия при той же температуре.

Положение указанных и подобных им точек фиксируется главным образом по результатам экспериментальных исследований. Но теория экстремальных состояний позволяет определять эти состояния также и без прямых данных о зависимости между составом системы и интенсивными параметрами соответствующих минеральных равновесий, а используя лишь экстенсивные характеристики фаз, входящих в эти равновесия (объемы фаз, их энтропии, содержания компонентов). Это особенно важно при исследовании сложных природных систем с фазами переменного состава, для которых эксперименты по определению полей устойчивости минералов и их парагенезисов сопряжены со значительными трудностями, тогда как характеристики фаз, входящих в соответствующие равновесия, относительно легко определяются на природном материале. Теория экстремальных состояний открывает таким образом принципиальную возможность определения для важнейших минеральных фаз и их парагенезисов таких «предельных» составов, которые отвечают границам их полей устойчивости (при некоторых заданных условиях) и которые могут быть использованы как критерии для различных фациальных построений. Определение экстремального состояния минерального равновесия через экстенсивные характеристики его фаз основано на том, что все экстремальные состояния обладают однотипным соотношением таких характеристик по фазам. Суть этого соотношения сводится к следующему.

В K-компонентной системе с $K+2$ независимыми интенсивными параметрами (температура, давление, химические потенциалы K-компонентов) сопряжены $K+2$ экстенсивные характеристики каждой из фаз (соответственно: энтропия и объем фазы, количества в ней компонентов). Для n-вариантного равновесия экстремальное состояние определяет минимум или максимум величины одного из интенсивных параметров при постоянстве некоторых $(n-1)$ других. При этом, если из экстенсивных фазовых характеристик, сопряженных с остальными

$(K+2-n)$ параметрами, образовать определитель $(K+2-n)$-го порядка (в котором строки соответствуют фазам, а столбцы их экстенсивным характеристикам), то величина этого определителя для экстремального состояния всегда равна нулю. Справедливо и обратное утверждение: если в K-компонентной системе для n-вариантного равновесия равен нулю определитель $(K+2-n)$-го порядка, образованный из каких-либо экстенсивных характеристик его фаз, то данное состояние равновесия является экстремальным. Ниже указанные положения формулируются в наиболее общем виде, необходимом для последующего разбора возможных случаев их использования при анализе природных объектов.

Каждое состояние Φ-минерального равновесия K-компонентной системы может быть описано матрицей экстенсивных характеристик, содержащей Φ строк при $K+2$ столбцах:

$$\left\| \begin{matrix} N_{11}N_{12}N_{13} \ldots N_{1k}S_1V_1 \\ N_{21}N_{22}N_{23} \ldots N_{2k}S_2V_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ N_{\phi 1}N_{\phi 2}N_{\phi 3} \ldots N_{\phi k}S_\phi V_\phi \end{matrix} \right\|,$$

где Nij — количество j-го компонента в i-й фазе, S_i — энтропия i-й фазы, V_i — объем i-й фазы.

Экстремальным является то из состояний, для которого определитель D порядка Φ, построенный из каких-либо Φ столбцов соответствующей этому состоянию матрицы, равен нулю *.

Например:

$$D = \begin{vmatrix} N_{11}N_{12}N_{13} \ldots N_{1\phi} \\ N_{21}N_{22} \ldots N_{2\phi} \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ N_{\phi 1}N_{\phi 2} \ldots N_{\phi\phi} \end{vmatrix} = 0$$

Поскольку определитель не может быть приравнен 0 при умножении строки или столбца на любое число, неравное 0, не имеет значения в каких единицах выражены количества компонентов в фазах, объемы и энтропии. Отсюда в первую очередь следует, что определение экстремального состояния не зависит от выбора единичных мольных количеств компонентов **, как это считает Д. С. Коржинский (1963). Количественные соотношения фаз в этом случае также не играют роли. Для построения соответствующей матрицы могут браться любые (неравные 0) количества фаз.

---

* Д. С. Коржинский (1963) и А. А. Маракушев (1965) считают, что ранг матрицы экстремального состояния всегда меньше Φ, т. е., что любой определитель из Φ ее столбцов равен 0. Это положение не является общим. Для определения экстремального состояния достаточно, чтобы хотя бы один из таких определителей равнялся 0.

** Это положение справедливо во всех случаях для экстремальных состояний моно- и дивариантных равновесий, а для равновесий большей вариантности — при условии, что стехиометрия элементов в компонентах, не входящих в определитель, задана постоянной.

Обозначим при этом столбцы, вошедшие в определитель D, как $x_1^d, x_2^d, \ldots, x_\Phi^d$, а столбцы матрицы, не вошедшие в D, как $x_1^0, x_2^0, \ldots, x_{k+2-\Phi}^0$. Соответственно, каждый интенсивный параметр, сопряженный с экстенсивной характеристикой столбца x_i^0, обозначим через A_i^0.

Важнейшим следствием указанного условия экстремального состояния равновесия является то, что значения любого A_i^0 при постоянстве всех $(K+1-\Phi)$ остальных A_j^0 являются экстремальными (т. е. либо максимальными, либо минимальными).

Простейшим примером экстремального состояния равновесия является для бинарных систем случай азеотропной смеси двух фаз (жидкость — газ) или совершенно аналогичный пример точки минимума (или максимума) диаграммы плавкости твердого раствора II—III типов по Розебуму. И в том и в другом случае концентрации компонентов A и B одинаковы для обеих сосуществующих фаз I и II, т. е.

$$\frac{N_{IA}}{N_{IB}} = \frac{N_{IIA}}{N_{IIB}}, \text{ откуда } D = \begin{vmatrix} N_{IA} & N_{IB} \\ N_{IIA} & N_{IIB} \end{vmatrix} = 0.$$

Следовательно, при $P=\text{const}$ это состояние имеет экстремальную температуру, что хорошо иллюстрируется обычной изобарической диаграммой. В то же время данное состояние является экстремальным и в отношении давления при $T=\text{const}$.

Для моновариантного равновесия $(\Phi=K+1)$ наибольшее значение могли бы иметь два типа экстремальных состояний. Соответствующие им определители имеют вид:

$$D_1 = \begin{vmatrix} N_{11} & \ldots & N_{1k}V_1 \\ \vdots & & \vdots \\ N_{\phi 1} & \ldots & N_{\phi k}V_k \end{vmatrix} = 0, \quad D_2 = \begin{vmatrix} N_{11} & \ldots & N_{1k}S_1 \\ \vdots & & \vdots \\ N_{\phi 1} & \ldots & N_{\phi k}S_k \end{vmatrix} = 0.$$

Первый случай отвечает экстремальному значению температуры соответствующего равновесия, второй — экстремуму давления для него. Однако, практическое отыскание таких состояний весьма затруднительно, поскольку ни для одного из моновариантных равновесий с фазами переменного состава пока нет достаточно полной информации о взаимосвязи составов входящих в него минералов. Это еще в большей мере относится к объемным и тем более энтропийным характеристикам минералов таких равновесий.

Для дивариантного равновесия $(\Phi=K)$ наибольшее значение имеет экстремальное состояние, соответствующее случаю, когда

$$D = \begin{vmatrix} N_{11} & \ldots & N_{1\phi} \\ \vdots & & \vdots \\ N_{\phi 1} & \ldots & N_{\phi\phi} \end{vmatrix} = 0.$$

Смысл этого состояния, отвечающего некоторым конкретным P_0 и T_0, сводится к тому, что оно характеризуется экстремумом температур, по отношению ко всем другим состояниям данного равновесия при том же давлении P_0, и экстремумом давлений, по сравнению со всеми состояниями данного равновесия при $T=T_0$. В то же время следует иметь в виду, что возможны состояния этого же равновесия при $T\neq T_0$ и $P\neq P_0$, по отношению к которым T_0 и P_0 не являются экстремальными.

Очевидно, что если для дивариантного равновесия существует хотя бы одно экстремальное состояние указанного вида, то подобных состояний существует бесконечное множество. PT-точки, соответствующие этим состояниям, образуют линию на PT-диаграмме, ограничивающую поле устойчивости данного дивариантного равновесия. Таким образом, особенностью дивариантных Φ-фазовых равновесий, имеющих экстремальные состояния, является то, что их PT-поля устойчивости хотя бы в одной части ограничены не линией $(\Phi+1)$ — фазового моновариантного равновесия, а «линией вырождения» данного дивариантного равновесия, проходящей через PT-точки его экстремальных состояний.

Для тривариантного равновесия $(\Phi=K-1)$ интерес представляет отыскание экстремального состояния, отвечающего случаю, когда

$$D=\begin{vmatrix} N_{11}N_{12} & \cdots & N_{1\,(k-2)}\,N_{1\,(k-1)} \\ \cdot & & \cdot \\ \cdot & & \cdot \\ \cdot & & \cdot \\ N_{\phi 1}N_{\phi 2} & \cdots & N_{\phi\,(k-2)}N_{\phi\,(k-1)} \end{vmatrix}=0.$$

В этом состоянии равновесие обладает экстремумом потенциала K-го компонента (не вошедшего в определитель), по сравнению со всеми состояниями при тех же T и P*. Толкование того же состояния, как экстремума T при $P=\text{const}$ и $\mu_K=\text{const}$ или как экстремума P при $T=\text{const}$ и $\mu_K=\text{const}$, вряд ли имеет смысл, поскольку нет возможности сравнивать потенциалы компонентов двух состояний с различными температурами или давлениями.

Для равновесий с вариантностью более 3 исследование экстремальных состояний редко может быть полезным. В лучшем случае это приведет к заключению, что такое состояние отвечает экстремуму потенциала некоторого компонента при постоянстве T, P и потенциалов n других компонентов (если вариантность системы равна $3+n$). Последнее условие трудно контролируется, поскольку нет возможности надежно приравнивать потенциалы каких-либо компонентов двух различных состояний**.

Формально же рассмотрение экстремальных состояний можно распространить на равновесия любой вариантности, вплоть до минеральных пар. Однако рассмотрев, например, пару роговая обманка — биотит с равной железистостью, как экстремальное состояние двуминерального равновесия, можно лишь получить результат такого типа: данное состояние отвечает экстремуму температур этого равновесия, по сравнению со всеми другими состояниями при том же давлении и тех же значениях потенциалов K_2O, Na_2O, CaO, Al_2O_3 и SiO_2.

Ценность такого вывода более, чем сомнительна. В целом вряд ли оправдано применение термина «экстремум» для точки инверсии соотношения железистостей этой пары минералов (Кориковский, 1964) или

---

* Примеры таких экстремумов рассмотрены А. А. Маракушевым (1965) в отношении парагенезисов гиперстен-оливин и гиперстен—оливин—магнетит. Для первого из них показано наличие максимума величины химического потенциала FeO в области промежуточных значений железистости. Для второго имеется минимум величины активности кислорода также при средней железистости силикатов.

** Представляет интерес рассмотрение экстремальных состояний $(3+n)$-минеральных равновесий лишь для моделей метасоматических систем, если есть возможность предположить, что химические потенциалы некоторых n из вполне подвижных компонентов в пределах всей колонки выдерживаются приблизительно постоянными. При справедливости такого допущения обнаружение экстремального состояния поможет установить общую тенденцию пространственного изменения химического потенциала интересующего компонента (столбец которого, как и столбцы упомянутых компонентов, при этом не включается в определитель D).

в других подобных примерах. Это тем более важно подчеркнуть, что в общем случае при участии в равновесии более чем двух железомагнезиальных минералов в экстремальном состоянии все эти минералы имеют различные железистости.

Рассматривая экстремальные состояния равновесий с вариантностью более 1, А. А. Маракушев в ряде случаев упускает, что соответствующий экстремум какого-либо из интенсивных параметров не имеет абсолютного значения для этих равновесий, а относится лишь к множеству состояний с равными значениями других интенсивных параметров. В частности, для одних и тех же дивариантных равновесий экстремумы температур при различных давлениях в общем случае должны отвечать различным составам минералов. А. А. Маракушевым это никак не учитывается и для отыскания экстремальных составов без всяких оговорок используются данные по образованиям весьма различных *PT*-условий, что снижает аргументированность всех его последующих выводов.

Так, например, анализируя соотношения составов биотита и гиперстена А. А. Маракушев (1965, стр. 78—82), одновременно использует соответствующие минеральные пары из кимчекского и ханкайского комплексов, для которых им самим подчеркиваются значительные различия в условиях образования (главным образом по давлению). То же относится и к его рассмотрениям применительно к минеральным парам плагиоклаз—скаполит, гиперстен—оливин, биотит — роговая обманка.

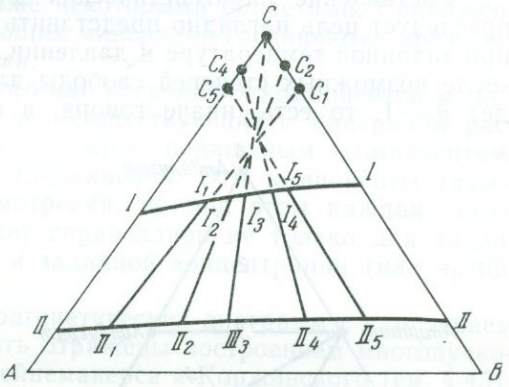


Рис. 82. Схематическая диаграмма трехвариантной ассоциации двух минералов переменного состава в трехкомпонентной системе

Следует отметить, что рассуждения о степени распространенности экстремальных состояний среди природных систем лишены всякого смысла, когда речь идет о равновесиях с вариантностью больше двух. Легко показать, что любое состояние такого равновесия можно представить как экстремальное при соответствующем выборе компонентов. На рис. 82 для примера схематически изображена диаграмма состояний трехвариантной ассоциации двух минералов переменного состава I и II в трехкомпонентной системе (при постоянных T и P). Конноды I—II показывают связь между составом равновесных фаз I и II. Легко видеть, что равновесие I_3—II_3 экстремально в системе ABC, а равновесия I—I_2—II_2, II_1—II_5 — экстремальны, соответственно, в системах ABC_1, ABC_2, ABC_4, ABC_5. Поскольку выбор компонентов всегда произволен и предполагает лишь минимум их числа для выражения состава любой части системы, то указанное положение имеет общее значение для всех равновесий с вариантностью три и более.

Поэтому имеет смысл различать «истинные экстремумы» моно- или дивариантных равновесий и «условные экстремумы» равновесий большей вариантности, зависящие от условия выбора компонентов. По-видимому, не будет преувеличением сказать, что сейчас практически еще нет достоверных примеров «истинных экстремумов» минеральных равновесий кроме упоминавшихся выше минимумов для температур плавления многокомпонентных систем, а также тривиальных случаев, когда такой экстремум отвечает «крайнему» состоянию системы — с нулевым содержанием какого-либо из компонентов. Можно было бы

также указать несколько примеров экстремумов моновариантных равновесий плавление — кристаллизация некоторых простых веществ, для которых экспериментально получены кривые плавления с максимумом температур на *PT*-диаграммах. Но эти случаи касаются равновесий, не распространенных в природе (Стишов, Тихомирова, 1965; см. сп. лит. к I части).

Данных же по важнейшим минеральным равновесиям, в частности, по рассмотренным А. А. Маракушевым (1965), в большинстве случаев пока явно недостаточно.

§ 40. Простейшие парагенетические диаграммы

Составление парагенетических диаграмм метаморфических пород преследует цель наглядно представить равновесия и составы минералов при заданной температуре и давлении. При этом условии максимальное число возможных степеней свободы для системы из n компонентов будет $n-1$, то есть, иначе говоря, в виде плоской диаграммы можно представить равновесие трехкомпонентной системы, в виде пространственной — равновесие четырехкомпонентной системы. Такие диаграммы трехкомпонентной системы впервые были применены Гольдшмидтом. Их строят на основе обобщения изученного фактического материала по породам, образовавшимся в одинаковых условиях температуры и давления. Преимущества этого метода заключаются в том, что диаграмма может быть построена по небольшому количеству данных и позволяет предвидеть: а) возможность целого ряда еще не наблюденных парагенезисов; б) выяснить запрещенные парагенезисы.



Рис. 83. Диаграмма ACF для пород пироксеново-роговиковой фации с избытком SiO_2. В каждой ассоциации могут присутствовать кварц и ортоклаз (по Гольдшмидту). Цифры — все возможные двух- и трехминеральные парагенезисы

Пример такой диаграммы, построенной Гольдшмидтом для кварцсодержащих роговиков района Осло, представлен на рис. 83. Здесь выделены 10 классов роговиков, охватывающих почти все возможные ассоциации. В то же время, на этой диаграмме очень наглядно видны запрещенные парагенезисы, невозможные при данных условиях, в частности: андалузит — диопсид, гроссуляр — андалузит, кордиерит — диопсид и др.

После Гольдшмидта этим способом долгое время не пользовались, так как основной трудностью являлось большое число компонентов в метаморфических породах.

Следующий шаг — это детальная разработка Д. С. Коржинским методов сведения сложных систем к более простым. При таких упрощениях следует учитывать, что во многих системах во всех равновесиях участвует некоторый минерал, который может быть исключен из рассмотрения и не изображаться на диаграмме, что снижает на единицу возможное число степеней свободы. Вместе с этим минералом из диаграммы должен быть исключен один из компонентов. Проще всего, когда этот минерал соответствует по составу компоненту, например, кварц; если он имеет более сложный состав, то из рассмотрения исклю-

чается один из главных его компонентов, в зависимости от удобства (как, например, в системе с калишпатом, исключается K_2O, с кальцитом, исключается CaO и др.).

Во многих системах содержание одного из изоморфных компонентов во всех фазах — ниже предельного, то-есть сохраняется одна степень свободы и предельно уменьшается возможное число фаз. В этом случае данный компонент может быть исключен из рассмотрения и обычно он объединяется с тем компонентом, который он изоморфно замещает. Из главных компонентов сюда чаще всего относится Fe^{2+}, замещающее Mg. В тех случаях, когда содержание компонентов хотя бы в одной из фаз достигает предельного, такое обозначение уже не может быть применено. Если MgO, и FeO учитываются отдельно, то минералы переменного состава будут изображаться на диаграмме линиями, а в трехкомпонентных системах даже некоторыми областями. Сопряженные составы совместно существующих минералов соединяются прямыми линиями, называемыми коннодами.

Наконец, концентрацией одного или нескольких компонентов может быть исчерпана степень свободы в сосуществующих с минералом растворах. Это относится к так называемым подвижным компонентам, понятие о которых ввел Д. С. Коржинский. Эти компоненты также могут быть исключены из рассмотрения, но при этом каждая такая парагенетическая диаграмма будет справедлива не только для заданной температуры и давления, но и заданной концентрации (или активности) подвижных компонентов.

Закономерные изменения парагенетических диаграмм с изменением параметров равновесия могут быть отражены построением многопучковых диаграммм по правилам Скрейнемакерса и Коржинского (см. § 43).

§ 41. Метасоматоз и метаморфическая дифференциация. Признаки различия метаморфических и метасоматических пород

Основные вопросы современной теории метасоматических процессов изложены в многочисленных работах Д. С. Коржинского ($1936_{1,2}$, $1946_{1,2}$, 1953, 1957 и др.) и его учеников — В. А. Жарикова (1964, 1965, 1967) и А. А. Маракушева (1966). Нет необходимости повторять все их основные положения. В этом и следующих параграфах мы коснемся только некоторых важных проблем теории метасоматоза, имеющих непосредственное отношение к метаморфизму и метаморфическим фациям.

Необходимо, прежде всего, определить метасоматоз, разобрать признаки различия метаморфизма, метаморфической дифференциации и метасоматоза. Среди признаков следует рассмотреть: 1) привнос — вынос компонентов и его масштабы; 2) постоянство объема и расчет баланса вещества; 3) простоту минерального состава; 4) метаморфическую зональность, как отражение дифференциальной подвижности компонентов; 5) некоторые текстурно-структурные особенности.

Под метасоматозом, начиная с Линдгрена (1933) и Гольдшмидта (Goldschmidt, 1922), принято понимать замещение одних минеральных ассоциаций другими с изменением химического состава системы, при котором растворение и отложение происходит почти одновременно, так, что породы все время сохраняют твердое состояние. Последнее обстоятельство фактически есть гипотеза и реально метасоматоз понимают, как минеральные преобразования с существенным изменением состава системы кроме H_2O и CO_2, ибо процессы, идущие с изменением содержаний лишь H_2O и CO_2 относятся, как отмечалось в § 12, к категории метаморфических явлений.

Таким образом, привнос — вынос компонентов является определяющим и важнейшим признаком метасоматоза (в отличие от «изохими-

ческого» метаморфизма). Однако, такой подход существенно определяется масштабами выбранной системы, ибо в пределе любое минеральное преобразование предполагает перемещение компонентов, если ограничиться достаточно малым объемом породы. Также и метасоматоз, очевидно, можно свести к изохимическим условиям, выбрав достаточно большой участок Земли, включающий источник вещества и место его отложения. Следовательно, в рамках настоящего исследования необходимо уточнить масштабы, а также причины и способы перемещения компонентов при метаморфизме и метасоматозе.

Метасоматические колонки обычно удобно изучать в практическом отношении, как открытые системы, так как источник привносимого вещества часто неизвестен или находится на значительном расстоянии от замещаемого объема породы. Поэтому при изучении метасоматических объектов разумнее ограничиться незначительными участками земной коры, такими, например, как отдельные пласты, блоки или другие массы горных пород, целиком или частично замещенные агрегатами новых минералов. К таким явлениям может относиться, в частности, окремнение пластов известняка или замещение их скарнами или рудами. Под таким замещением и понимают обычно собственно метасоматоз горных пород в смысле В. Гольдшмидта (Goldschmidt, 1922). Расширять размеры системы за границы блока метасоматически измененных пород представляется в ряде случаев нецелесообразным.

Наибольшие трудности возникают в том случае, когда метасоматоз захватывает еще более значительные участки земной коры и сопровождается сравнительно небольшими в количественном отношении изменениями состава пород. Именно эти случаи труднее всего доказуемы и вызывают споры.

Все более мелкие формы метасоматоза, включая псевдоморфизацию и замещение на молекулярном уровне в кристаллических решетках, могут встречаться и при явлениях метаморфизма пород, благодаря тому, что перемещение вещества здесь происходит в незначительных масштабах и «метасоматоз» осуществляется, по существу, в микрообъемах. Более значительные процессы перемещения компонентов при метаморфизме идут при промежуточных явлениях, называемых метаморфической дифференциацией вещества (Turner, Verhoogen, 1960): валовый химический состав пластовых массивов пород здесь, однако, остается неизменным.

Итак, все случаи перемещения вещества в земной коре и мантии можно классифицировать следующим образом:

1. Глобальные перемещения, т. е. дифференциация земной коры и мантии, которые происходят главным образом вследствие процессов выплавления в глубинных частях земли и осадочной дифференциации на ее поверхности.

2. Региональный метасоматоз (в пределах толщи, массива или целого участка земной коры). По нашему мнению (см. § 35, 44), такой метасоматоз исключительно редок или, по крайней мере, в большинстве случаев не доказан.

3. Обычный или локальный метасоматоз в пределах отдельного пласта, блока или на контакте тел различного состава.

4. Метаморфическая «макроскопическая» дифференциация (сегрегации в виде крупных порфиробласт, жилок и т. д.).

5. «Микроскопические» перемещения вещества (псевдоморфозы, реакционные каемки и другие перемещения в масштабах зерен).

Явления, отмеченные в пункте 5, характеризуют изохимический метаморфизм в узком смысле слова. От изохимического метаморфизма по существу неотделимы и явления пункта 4, хотя они представляют собой ступень к метасоматозу.

Существенно также и то, что типы перемещения вещества отличаются движущими силами и механизмом движения вещества. Региональный метасоматоз, если он существует, может быть вызван только мощным потоком инфильтрующихся растворов, объем которых в общем случае должен превосходить объем замещаемой толщи. При обычном метасоматозе вещество также перемещается на гораздо более значительные расстояния, чем при метаморфизме. Это обусловлено способностью компонентов к усиленной миграции в поровых растворах, что может быть достигнуто либо промыванием жидкообразной (газообразной) фазой горных пород, когда компоненты увлекаются течением раствора (инфильтрационный метасоматоз), либо посредством диффузии компонентов через неподвижные растворы, когда необходимым условием перемещения вещества является высокий градиент концентрации (диффузионный метасоматоз), либо обоими этими способами одновременно (Коржинский, 1955).

Во всех этих случаях предполагается большой объем порового раствора с высоким содержанием растворенных компонентов. Данное обстоятельство является одной из главных особенностей метасоматоза, отличающего его от метаморфизма.

Механизм малых перемещений 4 и 5 типа тесно связан с самим метаморфизмом. Остановимся подробнее на явлениях метаморфической дифференциации, широко распространенных в условиях практически всех фаций. Граница явлений «макроскопической» дифференциации достаточно условна и зависит только от того, какие минимальные масштабы принимаются для «макроскопических» участков. Мы будем говорить главным образом о вполне самостоятельных геологических образованиях от латераль-секреционных тел типа альпийских жил до мелких жилок и крупных порфиробласт.

Широко распространены серии мелких прожилков, сложенных кварцем, кальцитом или эпидотом в фации зеленых сланцев, альпийские жилы, глаукофановые жилки в лавсонит-глаукофановых сланцах, кварц-полевошпатовые пегматоидные жилы с характерными биотитовыми или роговообманковыми каймами в высокотемпературных сланцах и т. д. В детально изученных случаях, касающихся, например, альпийских жил и сходных образований (Карякин, 1955; Roberts, 1953; Касаницки, 1959), а также глаукофановых сланцев (Добрецов и др., 1967), доказано, что материал соответствующих жил и прожилков не имеет каких-либо отдаленных источников, а сегрегируется из относительно небольшого объема окружающих пород. По-видимому, такое заключение справедливо по отношению к большинству сходных примеров.

Нет единого мнения о причинах и механизме метаморфической дифференциации (Turner, 1949; Turner, Verhoogen, 1960). Наиболее приемлемым, на наш взгляд, является объяснение ее влиянием односторонних нагрузок.

В § 23 уже показано, что растворимость минералов значительно возрастает даже при относительно небольших односторонних нагрузках. При этом активное осаждение минерального вещества пересыщенных растворов возможно лишь в сравнительно ограниченном количестве открытых полостей и трещин в породе. Создается определенный градиент концентраций в поровых растворах от напряженных участков к открытым полостям. Скорость диффузионного перемещения минерального вещества к месту осаждения при прочих равных условиях зависит от величины градиента концентраций. Для малорастворимых веществ такой градиент не может быть высоким. Поэтому переотложению подвергаются преимущественно минералы с наибольшей растворимостью (кварц, кальцит и т. п.).

В зависимости от температур и гидростатических давлений соотношения растворимостей минералов меняются, с чем, в частности, можно, по-видимому, связывать изменение характера прожилков в породах фаций высоких давлений.

Наличие потоков поровых растворов убыстряет процесс переотложения, не меняя его общих тенденций. Влияние инфильтрации здесь весьма сходно с влиянием ее на собирательную перекристаллизацию (см. § 17). В высокотемпературных условиях метаморфическая дифференциация связана преимущественно с частичным плавлением пород и приводит к обособлению эвтектоидного кварц-полевошпатового материала (см. § 22). Весьма характерным при этом является образование на контакте таких анатектических обособлений со вмещающими породами биотитовых (или реже роговообманковых) кайм. Можно, по-видимому, связывать их образование с механизмом, указанным выше для низкотемпературных прожилков. Участки, где возникает расплав, становятся полостями с гидростатическим давлением и материал цветных минералов переотлагается сюда поровым раствором из массы породы, находящейся под ориентированным давлением.

Необходимые для предполагаемого механизма нагрузки могут иметь тектоническую или чисто гравитационную природу.

Из более мелких, «микроскопических» форм перемещения вещества следует выделить, вслед за А. Н. Заварицким (1943), «псевдоморфные формы замещения по отдельным зернам или кристаллам минералов; а) случаи простой псевдоморфизации, состоящие в замещении минералов агрегатами одного или нескольких новых минеральных видов, с полным изменением состава и несохранением закономерностей в ориентировке; б) особые случаи образования псевдоморфоз по отдельным минералам, когда происходит замена в кристаллической решетке группы атомов другой их группой с изменением структуры решетки, но с сохранением ее непрерывности (целостности) во всем зерне, когда один кристаллический индивид замещаемого минерала дает также один индивид нового минерала, закономерно ориентированный по отношению к замещаемому» (Заварицкий, 1943, стр. 37); такие псевдоморфозы возникают при образовании амфибола по пироксену, хлорита по биотиту и т. д.; в) случаи замещения в кристаллической решетке отдельных атомов, их групп или отдельных ионов другими атомами и группами «без нарушения структуры атомной постройки». Последние случаи А. Н. Заварицкий (1943) назвал изоморфным, или ионным, замещением. Из более крупных явлений с ними связаны процессы амазонитизации микроклинов, некоторые явления, происходящие при щелочном метасоматозе и т. д.

Возможность появления псевдоморфоз, а также других мелких форм замещения в масштабе зерен (порфиробласты, реакционные каемки) определяется кинетическими условиями.

Явления псевдоморфного замещения минеральных зерен и агрегатов особенно отчетливо проявляются в породах, сохранивших текстурно-структурные особенности первичных (исходных) отложений. Классические примеры такого замещения широко известны. Они имеют место, например, при серпентинизации кристаллов оливина и энстатита в гипербазитах, при окварцевании карбонатных пород, в которых нередко находят псевдоморфозы по кораллам, при каолинизации плагиоклаза диабазов с сохранением офитовой структуры и т. п. (Lindgren, 1933; Turner, Verhoogen, 1960). Основываясь на подобных фактах, В. Линдгрен пришел к выводу, что в горных породах метасоматоз происходит без существенного изменения объема породы, сформулировав тем самым так называемый закон, или правило, «постоянства объемов».

Прежде всего следует заметить, что это правило не относится к региональным метаморфическим реакциям, которые приводят к объемным эффектам в целых толщах, с чем могут быть связаны значительные перемещения в земной коре. Что касается метасоматического замещения (а также метаморфизма) отдельных тел, идущих с увеличением объема, то значительные деформации окружающих пород типа «метасоматических куполов» в данном случае редки. Другими словами, давление здесь действительно перестает быть независимым фактором равновесия. В принципе это может быть справедливо при метаморфизме, например при «деэклогитизации» изолированного тела эклогита; вследствие этого может происходить вынос части компонентов за пределы тела. Наконец, для метасоматоза (и других превращений), идущих с уменьшением объема твердых фаз, по существу никаких ограничений не имеется. Здесь нередки явления метасоматической усадки даже значительных масштабов, например при «метасоматической контракции» (Коржинский, 1953). В данном случае фактором равновесия вместо объема считается давление окружающих пород. Эксперименты по прямому моделированию метасоматических процессов подтверждают, что возможно замещение как с сохранением прежнего объема, так и без сохранения, однако в этом случае жесткое окружение вокруг замещаемого объема породы, по-видимому, отсутствует.

Таким образом, «закон (правило) постоянства объема» при метасоматозе требует учета конкретной обстановки, в частности, структурно-текстурные особенности пород по-прежнему являются важным отправным пунктом рассмотрения особенностей метасоматических пород.

Эти вопросы впервые детально были рассмотрены Д. С. Коржинским, но здесь еще осталось много неясного. По мнению части авторов (Н. Л. Добрецов, В. В. Хлестов), говорить об объеме как факторе равновесия — не точно, так как давление на твердые фазы и само относительное постоянство объема тела контролируется прочностными свойствами твердого окружения. Такая модель оказывается очень сложной и теоретически недостаточно разработана. В частности, объем тела в отношении твердых фаз может меняться мало, тогда как объем растворов в теле и, следовательно, объем всей рассматриваемой системы изменяется значительно. Избыток давления на твердые фазы в каком-то конкретном теле будет приводить к растворению наиболее растворимых фаз и переотложению их за пределами тела в участках пониженных давлений. Именно такой механизм мы предположили для метаморфической дифференциации.

Исходя из «постоянства объема» пытаются рассчитать количество привносимого и выносимого вещества при метасоматических реакциях. В пределах требуемой точности такие попытки возможны при соблюдении условия даже примерного сохранения прежнего объема при процессах замещения, но гораздо большее значение имеет точное знание химического состава породы до и после метасоматоза. Пытаются также вычислить баланс вещества, исходя из постоянства таких параметров, как масса породы, содержание кислорода, содержание «устойчивого» компонента и т. п. Так же как и для объема, совершенно однозначно доказать постоянство этих параметров в процессе метасоматоза не представляется возможным. В силу этого все расчеты, обосновывающие привнос или вынос при замещении того или иного количества вещества, могут содержать существенную ошибку.

Разнобой в методах определения баланса вещества при метасоматозе показывает сложность этого вопроса. Один из наиболее распространенных (особенно за рубежом) «кислородный метод» Барта (Barth, 1955) наиболее уязвим для критики (см., например, Наковник, 1958): 1) для случая действительного сохранения объема он дает оши-

бочные результаты, т. к. объем, приходящийся на 1 ион кислорода, в ячейках различных минералов может быть резко различен (так, для корунда он равен 14,05Å^3, для дистена — 28,9Å^3 и т. д.); 2) для случаев с изменением объема он правилен лишь при процессах типа катионного обмена. В принципе также трудно обосновать универсальное постоянство любого данного компонента.

Понятно, что простое сравнение анализов (в валовых или молекулярных процентах) также не дает в большинстве случаев прямого ответа на вопрос о привносе и выносе вещества. Здесь можно рекомендовать два метода:

1) в том случае, когда в пределах требуемой точности расчетов объем замещаемой породы можно считать постоянным, наиболее удобен метод расчета содержаний компонентов на единицу объема. Для этого цифры анализа (вес. %) нужно умножить на объемный вес породы *. Разности полученных количеств компонентов для «метасоматитов» и «исходных пород» дадут цифры привноса — выноса (в граммах на единицу объема);

2) если по тем или иным причинам предполагается существенное изменение объема породы и для одного из компонентов ожидается отсутствие привноса — выноса, то удобно вести расчет на постоянное количество данного инертного компонента. Для этого содержания всех компонентов делят на содержание инертного компонента. Полученные разности дадут привнос — вынос вещества на некоторое единичное количество этого компонента (либо на 1 *г*, либо на 100 *г* и т. п.).

В табл. 24 приведен пример обоих пересчетов для одного и того же случая. Использована часть материала по метасоматитам Кяхтинского месторождения, для которых показано отсутствие существенных перемещений SiO_2, Al_2O_3 и TiO_2 (Хлестов, 1964). Как видно из таблицы, при объемном методе в отношении этих компонентов получена ложная картина привноса. Для других компонентов тенденции привноса — выноса сохраняются одинаковыми при обоих пересчетах, но цифры заметно различаются.

При любой системе пересчета (упомянутой здесь и не упомянутой) очень удобной характеристикой является «относительный привнос — вынос» компонента, т. е. отношение его привноса — выноса к соответствующему «приведенному» количеству его (на 100 *г*, 100 *см*^{3} и т. п.) в исходной породе. Можно показать, что независимо от модели привноса — выноса и системы пересчета для всех «неперемещенных» компонентов относительный привнос — вынос имеет одинаковую величину (см. табл. 24, $\frac{\Delta C}{C_1}$ для SiO_2, TiO_2, Al_2O_3).

Следует также подчеркнуть, что при всех таких сравнениях совершенно необходим статистический подход. Единичные анализы, как случайные измерения имеют свою дисперсию, слагающуюся из аналитических ошибок и геологической вариабильности признаков. Полученные на основании сравнения единичных анализов различия могут быть случайными.

Другим существенным моментом при расчетах типа «привнос — вынос» является точное знание состава породы до и после метасоматоза. Если для определения состава метасоматически измененной породы достаточно химического анализа, то первичный (исходный) состав предполагает подчас, помимо исследования доступных для анализа пород, сложную систему умозаключений в отношении тождествен-

---

* Но не на удельный вес, так как в общем случае необходимо учитывать разную пористость пород. Разновидности этого метода связаны с приведением к той или иной удобной форме выражения (100 *г*/*см*^{3}; Наковник, 1949, 1958; число атомов в ячейке объемом 1000 *кХ*; Рудник, 1966 и др.) и принципиального значения не имеют.

Таблица 24

Расчет баланса вещества при метасоматическом выщелачивании пород Кяхтинского силлиманитового месторождения

Компоненты	Содержание компонентов, г/100 г породы		При постоянном содержании инертных компонентов (SiO_2, TiO_2, Al_2O_3)				При постоянном объеме			
			г/100 г SiO_2				г/100 см³			
	1	2	C_1	C_2	ΔC	$\frac{\Delta C}{C_1}$	C_1	C_2	ΔC	$\frac{\Delta C}{C_1}$
SiO_2	65,17	67,85	100	100	—	0	173,69	181,86	+7,33	+0,05
TiO_2	0,71	0,74	1,09	1,09	—	0	1,89	1,98	+0,09	+0,05
Al_2O_3	16,01	16,65	24,57	24,53	—	0	42,66	44,62	+2,96	+0,05
Fe_2O_3	2,20	0,40	3,38	0,59	−2,78	−0,82	5,86	1,07	−4,79	−0,82
FeO	2,30	4,24	3,53	6,25	+2,72	+0,77	6,13	11,36	+5,23	+0,85
MgO	1,51	0,69	2,32	1,02	−1,30	−0,56	4,02	1,85	−2,17	−0,54
MnO	0,02	0,01	0,03	0,02	—	—	—	—	—	—
CaO	2,45	1,89	3,76	2,79	−0,97	−0,26	6,53	5,07	−1,46	−0,23
$(K_2O + Na_2O)$	8,20	4,17	12,58	6,15	−6,43	−0,51	21,85	11,17	−10,68	−0,48
П. п. п.	1,22	3,92	1,87	5,78	+3,91	+2,09	3,25	10,51	+7,36	+2,26
Сумма	99,79	100,55								
Уд. вес	2,664	2,680								

Примечания: 1 — первичные биотитовые гнейсы, среднее из 5 анализов; 2 — силлиманитсодержащие метасоматиты, среднее из 6 анализов. C — рассчитанные концентрации компонентов.

ности анализированных пород с объектами, замещенными при метасоматозе. При этом полной уверенности в такой тождественности почти никогда нет, за исключением непосредственного перехода по простиранию неизмененной породы в измененную, например, при локальных процессах каолинизации или алунитизации потоков застывших лав. Однако, в последнем случае при расчетах баланса вещества возникает трудность в доказательстве постоянства объема и т. д.

§ 42. Понятие о вполне подвижных и инертных компонентах и зональность метасоматических образований

Существенной особенностью метасоматических пород следует считать малое число минералов даже в тех парагенезисах, которые считаются многокомпонентными. Для объяснения случаев несоответствия между вариантностью системы и числом компонентов Д. С. Коржинским была выдвинута концепция инертности — подвижности компонентов при процессах минералообразования и принцип дифференциальной подвижности компонентов (Коржинский, 1955, 1957). Эта концепция, разработанная в настоящее время Д. С. Коржинским и его учениками до состояния теории, хорошо объясняет некоторые особенности строения и состава метасоматических пород.

В природных системах присутствуют компоненты с разной подвижностью. Именно это определяет смысл принципа дифференциальной подвижности компонентов, который состоит в изменении поведения составных частей при изменении физико-химических условий. При этом одни из компонентов («вполне подвижные») в системах открытого типа (к их числу, очевидно, следует отнести метасоматические системы) обладают независимым изменением химических потенциалов и концентраций, т. е. их поведение целиком определяется внешними условиями (в частности, источником растворов), независимо от условий внутри системы.

Компонентами второго типа, или «инертными», являются те, которые в качестве независимых параметров, или факторов равновесия, имеют массы вещества, т. е. их содержание в продуктах метасоматоза целиком зависит от исходного содержания компонента в породе. Каждый вполне подвижный компонент должен, таким образом, обладать одной степенью свободы и, следовательно, переход компонента во вполне подвижное состояние приводит к уменьшению на единицу числа возможных в системе фаз.

В природных системах присутствуют компоненты с разной подвижностью. Наиболее наглядно изменение подвижности компонентов проявляется при формировании метасоматической зональности, т. е. при образовании метасоматических зон, каждая из которых обладает в процессе метасоматоза определенным набором инертных и подвижных компонентов. Переход компонента из инертного в подвижное состояние осуществляется на фронте замещения соответствующей зоны, где концентрация этого компонента в растворе и химический потенциал его достигают определенного уровня.

Включив в число интенсивных факторов, или в число степеней свободы, химические потенциалы вполне подвижных компонентов, Д. С. Коржинский (1957) получил несколько иную форму записи правила фаз. Поскольку, как известно, число степеней свободы n представляет собой максимальное число взаимонезависимых интенсивных параметров, то оно не может быть меньше общего числа интенсивных факторов равновесия системы f_{in}, если величина последних произвольна, т. е. $n \geqslant f$. Отсюда $\Phi = \kappa + 2 - n \leqslant \kappa + 2 - f_{in}$, где κ — число компонентов, а Φ — число фаз. Однако, общее число независимых пара-

метров интенсивных и экстенсивных (f_{ex}) в равновесной системе равно $\kappa+2$. Следовательно, $f_{in}+f_{ex}=\kappa+2$ и $\Phi\leqslant f_{ex}$. К экстенсивным факторам Д. С. Коржинский относит только инертные компоненты (κ_i), поэтому $\Phi\leqslant\kappa_i$. Таким образом, максимальное возможное число минералов в равновесной системе равно числу инертных компонентов. Выражение $\Phi\leqslant\kappa_i$ является уточнением минералогического правила фаз В. Гольдшмидта (Goldschmidt, 1911), позволяющего, если принять концепцию дифференциальной подвижности компонентов, определять роль компонентов в метасоматическом процессе. Действительно, согласно вышесказанному, лишь инертные компоненты должны определять число минеральных фаз и количество каждого минерала при метасоматозе (в некоторых особых случаях, правда, может быть образован минерал, сложенный одними, вполне подвижными компонентами, — при метасоматозе, проходящем при постоянном объеме). Участие же инертного компонента в химическом составе какого-то определенного минерала при заданном химическом потенциале этого компонента, температуре и давлении целиком зависит от соотношения подвижных компонентов в данной системе. Таким образом, отмеченное выше несоответствие между многокомпонентностью метасоматических ассоциаций и их маломинеральностью с позиций Д. С. Коржинского легко объясняется переходом ряда компонентов системы во вполне подвижное состояние.

С позиций принципа подвижности — инертности компонентов достаточно легко объясняются и некоторые другие особенности строения метасоматических пород, в частности зональность, т. е. полосчатое строение метасоматических залежей, наличие резких границ между соседними зонами и т. п.

Эти особенности являются, вместе с тем, и весьма характерными морфологическими признаками, позволяющими отличать метасоматические породы от метаморфических (Коржинский, 1955; Соболев, 1949). Зональное строение метасоматических пород обычно выражается в закономерном пространственном чередовании полос определенного минерального и химического составов. Наиболее ярко оно проявляется, например, при формировании контактово-реакционных скарновых залежей, при метасоматическом изменении вмещающих пород около трещин с фильтрующимися растворами и т. п. При этом образующиеся метасоматические зоны (или полосы) ориентируются параллельно плоскости интрузивного контакта или простиранию трещины. Они представляют собой продукт реакционного взаимодействия мигрирующих из расплавленной или застывшей магмы гидротермальных растворов с находящимися с ними в неравновесных соотношениях вмещающими породами. По Д. С. Коржинскому (1955, 1957), каждая реакционная зона характеризуется вполне определенным составом, выдержанным в пределах всей зоны. Состав зоны обусловлен существованием определенных термодинамических условий и соотношением инертных и подвижных компонентов в замещаемом объеме. Переход от зоны к зоне происходит при смене этих условий и изменении подвижности компонентов, причем формирование резких границ между зонами обусловлено изменением вариантности системы вследствие перехода одного из компонентов в подвижное состояние и уменьшения числа фаз системы.

Нужно отметить также, что в большинстве случаев метаморфические породы обладают несколько меньшим размером минеральных зерен по сравнению с породами метасоматического генезиса. Это, повидимому, легко объясняется высокой степенью насыщения пород растворами. По мнению Д. С. Коржинского (1955), образование в таких породах особо крупных кристаллов может быть объяснено явлениями перекристаллизации мелких, более ранних кристаллических форм

в условиях понижающейся концентрации компонентов в растворе. Этот раствор оказывается насыщенным или пересыщенным в отношении зерен средней и большой величины, но недосыщен в отношении мелких зерен, что вызывает растворение последних и рост их за счет крупных кристаллов. Таким образом, перекристаллизация, сопровождающая метасоматоз, приводит к увеличению среднего размера зерен породы.

В некоторых случаях химический и минеральный состав образующихся при метасоматозе пород настолько своеобразен, что уже одни особенности состава могут свидетельствовать об отсутствии изохимических условий при минералообразовании и о мощных явлениях привноса — выноса компонентов. В частности, при некоторых метасоматических процессах чрезвычайно характерен интенсивный привнос щелочей (фельдшпатизация, скаполитизация, фенитизация, нефелинизация и т. п.), при других — рудных компонентов (медно-никелевое, полиметаллическое, магнетитовое и т. п. оруденение), бора, фтора и т. д. Минеральные новообразования, возникающие вследствие такой метасоматической деятельности, характеризуются весьма необычными для метаморфических процессов парагенезисами, своеобразными структурно-текстурными особенностями и др. Несомненны отличия и в отношении химического состава: метаморфическим путем без привноса вещества такие породы не могут быть получены, так как неметаморфизованные (исходные) их эквиваленты, по-видимому, в природе отсутствуют. К числу таких пород могут быть отнесены некоторые десилицированные породы типа корундовых плагиоклазитов, боросные скарны и др. Однако, в большинстве случаев простое сопоставление составов пород ничего не говорит о способе их образования. Это заставляет использовать при выяснении вопроса о генезисе пород другие признаки, такие, как факты маломинеральности многокомпонентных систем, относительная крупнозернистость минеральных агрегатов и т. п. Существенную помощь могут оказать также наблюдения по особенностям строения тех или иных пород, наличие зональности, пространственная связь с контактами тел изверженных пород (в некоторых случаях) и др. Следует, однако, заметить, что и эти признаки проявляются далеко не всегда, и в целом ряде случаев генезис пород остается невыясненным.

§ 43. Многопучковые диаграммы Д. С. Коржинского. Смысл диаграмм $\mu_{H_2O} - \mu_{CO_2}$

Для изображения фазовых соотношений многокомпонентных систем наиболее удобны диаграммы, разработанные Скрейнемакерсом (1948). Они позволяют достаточно наглядно изображать равновесие систем с пятью переменными, из которых две откладываются на осях координат, а три изображаются в виде парагенетических треугольников. В крайнем случае, количество переменных может быть доведено до шести, если вместо треугольника взять тетраэдр, но изображение их на плоскости уже не явится достаточно наглядным. Принципиально этот метод позволяет изображать в равновесии системы с большим числом компонентов, но при этом еще больше теряется наглядность и требуется введение дополнительных условий.

Скрейнемакерс пользовался лишь диаграммами, в которых на осях координат откладывались температура и давление. Д. С. Коржинский (1957) разработал теорию применения этих диаграмм для систем, в которых по осям координат откладываются потенциалы подвижных компонентов. В дальнейшем А. А. Маракушев (1965) и др. применили их для так называемых условно подвижных компонентов закрытых систем. Построение этих диаграмм явилось большим шагом вперед и

открыло новые возможности перед парагенетическим анализом природных систем, обычно включающих большое число компонентов.

Отсылая за подробностями к работам Д. С. Коржинского, Скрейнемакерса, А. А. Маракушева, кратко остановимся на методах построения и применения указанных диаграмм.

В качестве примера многокомпонентной системы рассмотрим парагенезисы системы в зависимости от двух подвижных компонентов. В такой системе при наличии общего числа компонентов $\kappa+2$ и заданных T и P, максимальное число минералов согласно правилу фаз будет $\kappa+2$. Ассоциация из максимального числа минералов устойчива в нонвариантной точке, из которой исходит $\kappa+2$ моновариантных кривых. Если для упрощенного случая принять составы минералов постоянными, то линии равновесия будут прямыми. Каждая линия является моновариантной и соответствует ассоциации $\kappa+1$ минерала. В полях между линиями равновесия устойчивы дивариантные ассоциации с числом минералов κ. Построение начинается с действительного узла, для которого характерна нонвариантная равновесная ассоциация минералов. Положение нонвариантной точки первого узла на диаграмме потенциалов выбирается произвольно.

Для выяснения направления и наклона моновариантных линий составляются уравнения реакций по числу моновариантных линий пучка, в которых участвует $\kappa+1$ минерал, причем каждая реакция обозначается символом минерала в ней отсутствующего. После подбора коэффициентов путем решения системы уравнений по отношению коэффициентов при подвижных компонентах определяется наклон линий равновесия, на основании закона действующих масс. Направление линии равновесия и положение на ней ассоциаций из левой и правой частей реакции определяется на основании принципа Ле-Шателье, согласно которому от линии равновесия в сторону повышения потенциала одного из компонентов устойчива часть реакции, идущая с поглощением этого компонента. Каждая линия равновесия реальна только по одну сторону от нонвариантной точки. Поэтому при пристройке второго и следующих лучей следует придерживаться правила Скрейнемакерса; согласно ему, лучи, в которых отсутствуют минералы, устойчивые в одной полуплоскости, например, слева от построенной линии равновесия, реальны справа от этой линии, то есть находятся в другой полуплоскости.

Как было отмечено выше, для удобства построения диаграммы многокомпонентных систем на плоскости число инертных компонентов чаще всего сводится к трем с тем, чтобы парагенезисы можно было изобразить в парагенетических треугольниках: число одновременно устойчивых минералов в полях диаграммы в этом случае не превышает трех. При построении пучка должно быть соблюдено правило замкнутости цикла, когда двигаясь от первого поля по часовой стрелке, мы должны в результате к нему же и возвратиться. Для обозначения парагенезисов полей строятся трехкомпонентные диаграммы в виде парагенетических треугольников, на которые наносятся все устойчивые в нонвариантной точке минералы. Реакционные соотношения между этими минералами изображаются в виде коннод, причем, при переходе от одного поля к другому через луч возможны два типа реакций между минералами:

1) $A+B=C+D$ — смена одного парагенезиса другим при изменении потенциала подвижного компонента. На треугольной диаграмме коннода, связывающая два минерала, сменяется крест-накрест расположенной коннодой, связывающей другие два минерала;

2) $A=B+C+D$ — образование одного минерала или разложение его с образованием трех других. В этом случае состав, изображающий

разлагающийся минерал, находится внутри треугольника, изображающего состав трех других минералов.

Нередко при расчете реакций лучей коэффициент при одном из минералов реакции оказывается равным нулю. Это так называемое вырожденное равновесие, когда два или более луча совпадают по направлению. При этом они могут быть действительны по одну сторону от исходной точки или по разные стороны. При обозначении этих лучей мы будем придерживаться поправки, введенной В. С. Соболевым (1960), т. е. обозначать их как совпадающие лучи, ставя раздельно в скобках символы отсутствующих минералов, например: (A), (B).

В данной системе возможно появление других узлов с участием нового минерала. Все минералы такой системы совместно существовать не могут, так как количество степеней свободы будет отрицательным. Выбор второго узла также производится на основе реальных парагенезисов, причем точка принимается на соответствующем луче, на произвольном расстоянии от первого узла. После этого дальнейшие узлы получаются в результате пересечения соответствующих лучей, т. е. возможно предсказание соответствующих природных парагенезисов.

Д. С. Коржинским показано, что в мультисистемах с одной отрицательной степенью свободы, т. е. с числом минералов $k+3$ теоретически возможны два варианта, из которых один является действительным, а другой мнимым. В том случае, когда нет несомненных многоминеральных парагенезисов, отвечающих двум узлам, могут быть построены оба варианта, после чего выбирается действительный вариант путем сравнения реальных и запрещенных парагенезисов. При дальнейшем увеличении числа минералов построение ведется теми же методами, но количество возможных вариантов возрастает в геометрической прогрессии, что увеличивает возможность ошибки при неправильном выборе узлов.

Дальнейшие усложнения диаграмм возникают при появлении минералов переменного состава. В соответствии с правилом фаз, в узле все такие минералы будут иметь постоянный состав, который должен быть определен в реальном парагенезисе и принят для расчета (Коржинский, 1946; Соболев, 1960). При движении вдоль луча эти составы могут меняться, что приводит к изменению коэффициентов реакции, а следовательно, и к изменению наклона луча. Таким образом, вместо прямой линии мы получаем кривую. Для каждой такой кривой строго определенными являются касательные в соответствующих узлах. В некоторых случаях такие кривые имеют особые точки, в которых касательные параллельны одной из осей координат, что отвечает экстремальным состояниям системы.

При искривлении лучей возможны особые случаи, когда два луча, выходящие из одного узла, пересекаются в одной точке (Соболев, 1960). В этой точке равновесие становится вырожденным, то есть одновременно отсутствуют два минерала и кривые линии имеют общую касательную. По разные стороны от этой точки знаки коэффициентов соответствующих минералов меняются и они меняют свое положение относительно лучей. Примеры подобных равновесий даны для мультисистем, иллюстрирующих кристаллизацию магматических пород (Соболев, 1949).

Для определения состава переменных минералов в любой точке поля должны проводиться специальные изолинии, относящиеся к каждому парагенезису поля и сходящиеся в соответствующих точках на лучах. Построение таких изолиний для простейшего случая вырожденного равновесия плагиоклаз — калишпат впервые было сделано Д. С. Коржинским при разработке самой методики. Более сложные случаи даны В. С. Соболевым (1949), А. А. Маракушевым (1965) и др.

Здесь тоже могут быть экстремальные составы, для которых касательная к изолинии оказывается параллельной одной из осей.

Д. С. Коржинским и рядом других ученых особая роль приписывается мультисистемам, в которых на одной из координат откладывается потенциал H_2O. Если исходить из положения, что потенциал воды в системе является в основном функцией температуры, а все соответствующие диаграммы строятся с условием, что температура является постоянной, само построение подобных диаграмм является бессмысленным. Однако, Д. С. Коржинским сделано допущение, что последовательность реакций такой диаграммы идентична последовательности реакций аналогичной диаграммы, в которой координатой является температура; причем повышение потенциала воды отвечает снижению температуры. Это преобразование недостаточно полно разобрано теоретически и не сделан целый ряд оговорок. Прежде всего, следовало бы подчеркнуть, что при этом совершенно не показана зависимость от температуры реакций, идущих без участия воды. Такая оговорка делается обычно лишь для реакций с выделением CO_2. Не учитывается и роль объемного эффекта в самих реакциях дегидратации, который иногда может быть настолько велик, что определяет большой наклон линий на $P-T$-диаграмме и даже их знак. Само собой разумеется, что здесь не учтены и возможные колебания парциального давления воды (см. § 18). Поэтому рядом исследователей, в том числе и авторами данной монографии (Хлестов, Добрецов), высказываются суждения, что построение подобных диаграмм как температурных зависимостей должно быть отброшено и они имеют смысл лишь в качестве диаграмм, показывающих влияние изменения состава раствора в отношении H_2O и CO_2. Однако, этот вопрос является дискуссионным и авторы настоящего параграфа придерживаются мнения, что при учете сделанных оговорок построение указанных диаграмм может быть полезным для приближенного учета температуры реакций, после их соответствующего преобразования.

В первоначальном варианте многопучковые диаграммы использовались Д. С. Коржинским лишь для тех случаев, когда потенциалы компонентов, откладываемые на осях, заданы извне, то есть доказана их подвижность. Однако это условие не входит в принципиальную основу построения диаграмм и по сути дела они могут применяться для любых систем из пяти и более компонентов, расширяя просто наши графические возможности. Этим воспользовался А. А. Маракушев, введя понятие об условно подвижных компонентах, которые обладают только внутренними степенями свободы. Изменение потенциалов этих компонентов приводит к образованию новых минеральных фаз при постоянстве всех других факторов минерального равновесия. К таким компонентам, обусловливающим переменность состава минералов, прежде всего относится FeO, изменение потенциала которого меняет железистость ассоциирующих минералов и ряд других. В дальнейшем А. А. Маракушев стал строить такие диаграммы, откладывая по осям другие компоненты, в частности SiO_2.

Следует специально остановиться на тех особенностях, которыми будут отличаться многопучковые диаграммы мультисистем, с отложенными на осях подвижными и инертными компонентами (что до сих пор не сделано в литературе). При подвижных компонентах точки составов пород, как правило, будут ложиться между лучами диаграммы, отвечая парагенезисам из κ компонентов. Лишь в особых случаях они будут попадать на лучи, причем в породах будут хорошо видны соответствующие реакции замещения, еще реже — на узлы диаграмм. При изменении потенциала подвижного компонента в определенной колонке пород точки будут располагаться на линии или полосах, пересекающих

лучи диаграммы. Еще реже парагенезисы будут соответствовать узлам. В том случае, когда по осям координат отложены потенциалы инертных компонентов, изменяющиеся по мере течения реакции минералообразования, сами реакции будут способствовать передвижению соответствующих точек к лучам, а затем вдоль лучей по направлению к узлам. Конечно, при этом возможны случаи, когда один из минералов полностью исчезает до достижения узла, и точка сойдет с луча, пересекая определенное поле. Однако при сопоставлении ряда пород, метаморфизованных в одинаковых условиях, значительная часть точек будет располагаться на лучах и узлах, переходя из одного поля в другое по ломаным линиям.

Наконец, в самое последнее время делаются попытки построения комбинированных диаграмм, на которых одной из координат является давление (выше уже оговорены диаграммы с координатой температуры; Маракушев, 1965). Второй координатой является потенциал какого-либо компонента, чаще всего H_2O, FeO, SiO_2, Na_2O. Для определения наклона моновариантных линий таких диаграмм необходим расчет объемного эффекта реакций, что достигается суммированием молекулярных объемов реагирующих минералов. Для минералов переменного состава их находят интерполяцией данных для крайних членов.

Для ряда фаций, в частности для эклогитовой, А. А. Маракушев (1965) рекомендует построение диаграмм типа $P - \mu_{SiO_2}$ $P - \mu_{Na_2O}$ и др. для расчленения на субфации по давлению. Пример такой диаграммы, $P - \mu_{SiO_2}$, построенной нами для случая эклогитизации гипербазитов, приводится в главе об эклогитах.

§ 44. Относительная роль метасоматоза при разных условиях *T* и *P*

Метасоматические процессы, как уже отмечалось, обычно очень тесно связаны с метаморфическими. В некоторых случаях метасоматоз, представляя с метаморфизмом единый в генетическом плане процесс, тем не менее оказывается разорванным с ним во времени. Таковы, например, некоторые случаи диафтореза при региональном метаморфизме, случаи скарнирования роговиков в контактовых ореолах плутонических масс и т. п. В других — метаморфизм по существу не идет без существенного изменения состава исходных пород, превращаясь в метасоматический метаморфизм, или метасоматоз.

Метасоматические породы могут образовываться в самой различной геологической обстановке: в условиях контактового метаморфизма, при региональном метаморфизме и при метаморфизме в зонах больших давлений. Однако, количественное соотношение метаморфических и метасоматических пород в каждой метаморфической фации существенно зависит от конкретных термодинамических условий процесса преобразования исходных отложений. Это соотношение в разных *PT*-условиях метаморфизма (в широком смысле слова) может быть очень различным (рис. 84, *а*).

При контактовом метаморфизме в условиях очень высоких температур и чрезвычайно низких давлений (спуррит-мервинитовой фации) метасоматических явлений не происходит. Почти аналогичная ситуация имеет место и в пироксеново-роговиковой фации, исключая сравнительно редкие случаи образования магнезиальных и некоторых известковистых скарнов, которые возникают на магматической стадии формирования интрузивных масс, при температурах, вероятно, превышающих 800° С. Однако, уже в условиях амфиболово-роговиковой фации, при относительно более низких температурах контактового метаморфизма, картина резко меняется: здесь, на фоне довольно слабо проявляемых существенно метаморфических преобразований, метасо-

матические явления преобладают. К их числу следует прежде всего отнести известковистые, боровые и т. п. скарны, скаполититы, приконтактовые амфиболовые и эпидотовые породы, некоторые щелочные метасоматиты — фельдшпатизированные, фенитизированные, биотитизированные (флогопитизированные) и другие породы, контактово-метасоматические, постскарновые, железные, вольфрамовые и медные руды и т. д.

Часть из них может формироваться в весьма широком температурном интервале, явно поднимаясь к температурам пироксеново-роговиковой фации (некоторые редкие скарны и щелочные метасоматиты типа нефелиновых фенитов и т. п) .или опускаясь, в других случаях, ниже температур устойчивости амфиболовых роговиков (приконтактовые щелочные метасоматиты типа адинолов, десмозитов и спилозитов, некоторые эпидозиты и рудные образования). Автометасоматические явления, происходящие в течение этой же, или несколько более ранней, высокотемпературной стадии, включают грейзенизацию, скаполитизацию габбро, содалитизацию и фельдшпатизацию преимущественно гранитоидных или щелочных изверженных пород, формирование стеатитов при отальковании и карбонатизации гипербазитов и т. п. Некоторые из этих процессов идут не только при низких, но и при весьма высоких давлениях — при региональном метаморфизме (например, фельдшпатизация и др.).

При еще более низких температурах, т. е. при температурах, при которых еще не достигаются условия амфиболово-роговиковой фации, контактовый метаморфизм по существу почти совершенно не проявляется (если не считать случаи образования узловатых роговиков). Но здесь широко развиты разнообразные низкотемпературные гидротермальные процессы типа серицитизации, березитизации, лиственитизации, аргиллитизации, алунитизации, сидеритизации, хлоритизации, пренитизации, серпентинизации, цеолитизации, низкотемпературной альбитизации, адуляризации; формируются породы типа вторичных кварцитов и т. п. При этих процессах метасоматическое замещение пород обычно происходит в связи с фильтрацией гидротермальных растворов по трещинам и трещинным системам. Поэтому оно может быть названо «околожильным» метасоматозом (Коржинский, 1955). Однако, в толщах интенсивно трещиноватых и пористых отложений околотрещинное метасоматическое замещение может охватывать большие массы боковых пород. Таковы, например, метасоматические залежи сидеритов, магнезитов, березитов, алунитовых пород, вторичных кварцитов и т. п. Некоторые из таких процессов, приводящие к формированию толщ низкотемпературных метасоматитов, имеют значительные масштабы

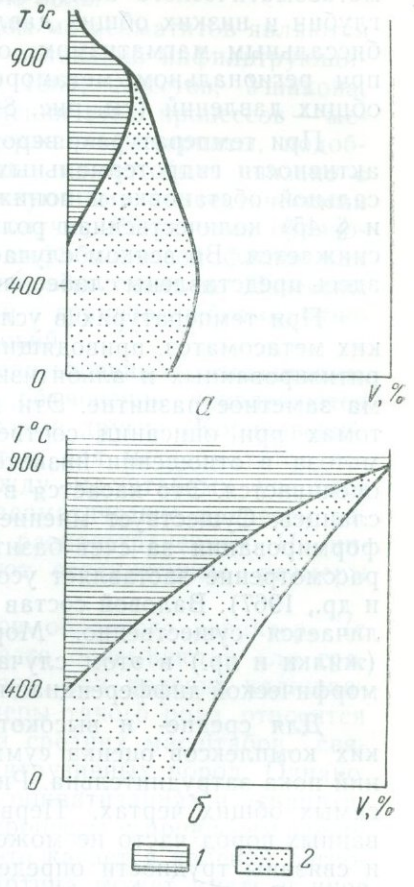


Рис. 84. Схема соотношения объема пород метаморфического и метасоматического генезиса при низком (*а*) и высоком (*б*) давлениях в зависимости от температуры
1 — метаморфические породы; *2* — метасоматические породы

проявления и по этому признаку могут быть сопоставлены с явлениями регионального характера. К числу последних относятся, в частности, процессы цеолитизации, сольфатарной аргиллизации в вулканических областях, серицитизации, хлоритизации и т. п. В силу сказанного, вероятно, невозможно строго разграничить явления низкотемпературного метасоматического замещения, происходящего в условиях небольших глубин и низких общих давлений, в связи с субвулканическим и гипабиссальным магматизмом, от подобных же процессов, происходящих при региональном метаморфизме, в обстановке достаточно высоких общих давлений (см. рис. 84, *а, б*).

При температурах, вероятно, ниже 300° С вследствие пониженной активности гидротермальных растворов в субвулканической и гипабиссальной обстановке и пониженной растворимости силикатов (см. § 6 и § 45) количественная роль метасоматоза, по-видимому, несколько снижается. Во всяком случае, метасоматические преобразования пород здесь представлены слабее, чем при более высоких температурах.

При температурах в условиях фации зеленых сланцев и более низких метасоматоз, приводящий к образованию серицитизированных, хлоритизированных и альбитизированных пород, может также иметь весьма заметное развитие. Эти явления будут рассмотрены в следующих томах при описании соответствующих фаций. Однако роль метасоматоза в отношении низкотемпературных образований нередко переоценивается. Это касается в первую очередь проблемы глаукофановых сланцев. Существует мнение о необходимости привноса натрия при их формировании за счет базитов (Коржинский, 1953). Более детальное рассмотрение заставляет усомниться в этом (Соболев, 1955; Добрецов и др., 1967). Валовой состав глаукофановых сланцев и базитов не различается существенно. Морфологические «признаки» метасоматоза (жилки и пр.) в этом случае оказываются лишь проявлениями метаморфической дифференциации (см. § 41).

Для средне- и высокотемпературных регионально-метаморфических комплексов оценка суммарной доли метасоматических образований пока затруднительна. Рис. 84, *б* отражает эти соотношения лишь в самых общих чертах. Первоначальная природа высокометаморфизованных пород часто не может быть установлена вполне надежно, с чем и связаны трудности определения степени их метасоматического изменения. Соответствующие оценки возможны лишь при статистической обработке значительных объемов информации по химизму высокотемпературных метаморфических толщ. Без такой работы в равной мере голословными выглядят утверждения как о преобладании изохимического метаморфизма, так и повсеместном метасоматическом изменении пород (Маракушев, 1965). Можно, конечно, считать, что инфильтрация восходящих потоков поровых растворов, сопровождающая прогрессивные стадии метаморфизма, в неоднородных толщах всегда приводит к некоторым метасоматическим явлениям. Однако, отношение пород к типичным метасоматитам или к продуктам изохимических преобразований зависит от того, какие масштабы изменения состава рассматриваются как существенные. Поэтому отсутствие данных об интенсивности восходящих потоков и о величинах колебаний концентраций компонентов в растворах, взаимодействующих с различными породами, не дает возможности определить роль метасоматитов, исходя из модельных представлений. Подвижность каких-либо компонентов, установленная с помощью парагенетического анализа, также еще далеко не явное свидетельство того, что метасоматоз был «существенным».

Достоверные метасоматиты на всех средне- и высокотемпературных ступенях представлены преимущественно контактово-биметасоматиче-

скими образованиями типа скарнов или десилицированных пегматитов, развивающихся при взаимодействии пород с резко различным содержанием таких компонентов, как SiO_2, MgO, FeO, CaO. Размеры соответствующих метасоматических тел невелики, и в общей массе метаморфических толщ они играют незначительную роль.

Другим довольно распространенным типом метасоматитов являются образования, связанные с выщелачиванием оснований инфильтрующимися поровыми растворами (Кориковский, 1964; Хлестов, Ушакова, 1963, 1965; Хлестов, 1964). Крайние проявления этих процессов — метасоматические кианит- или силлиманитсодержащие кварциты, подобные вторичным кварцитам. Их возникновение может быть связано с формированием гнейсо-гранитов и с сопутствующими анатектическими и постмагматическими явлениями. В этом случае *PT*-условия образования таких метасоматитов соответствуют амфиболитовой фации или высокотемпературным ступеням фации дистеновых сланцев. Известны сходные примеры и в отсутствии явной связи с гранито-гнейсами, относящиеся к более широкому интервалу *PT*-условий.

Причины возникновения растворов, недосыщенных основаниями, пока не выяснены окончательно. Для их объяснения привлекаются гипотезы кислотно-щелочной волны и некоторые другие (Кориковский, 1964; Хлестов, 1964). Общей закономерностью для метасоматитов подобного типа является обратная связь между масштабами участков выщелачивания и его интенсивностью. Метасоматические процессы такого рода, возможно, пользуются широким распространением. Но интенсивно выщелоченные тела обычно имеют ограниченные размеры (в пределах десятков метров).

Проявления метасоматических процессов обратного характера (с поглощением преимущественно щелочей) часто описываются для гранито-гнейсовых компонентов, главным образом, как явления калишпатизации и гранитизации. Достоверные примеры такого рода относятся к метаморфическим образованиям малых и средних масштабов, связанных с зонами разломов или с телами интрузивных пород. Однако, во многих других случаях наблюдаемая «калишпатизация» и «гранитизация» недостаточно аргументированы как процессы с привносом щелочей и других компонентов, особенно когда это касается явлений региональных масштабов. Часто описываемая картина может иметь и иное толкование (метаморфическая дифференциация, частичное переплавление и т. д.). Обоснование предполагаемого характера исходных пород в этих случаях является наиболее трудным и ответственным моментом.

Можно утверждать, что на всех температурных ступенях относительная роль инфильтрационного метасоматоза выше, чем диффузионного. Об этом свидетельствует тот факт, что высокотемпературные толщи в целом не отличаются от низкотемпературных заметно бóльшей однородностью, чего можно было бы ожидать при преобладании диффузионного метасоматоза (поскольку коэффициенты диффузии быстро растут с повышением температуры). Интенсивность же инфильтрационного метасоматоза в общем не связана прямо с температурой.

§ 45. Относительная подвижность компонентов при метасоматозе в разных условиях

Отнесение того или иного компонента к разряду подвижных или инертных при метасоматозе является весьма трудной задачей и большинство возникающих здесь недоразумений связано именно с этим обстоятельством. Поскольку данная книга не посвящена систематическому изложению теории метасоматоза, мы здесь не будем останавливаться на многих деталях, отсылая заинтересовавшегося читателя к трудам Д. С. Коржинского и В. А. Жарикова. Приведем лишь некото-

рые общие положения, которые могут быть нам полезны в дальнейшем изложении.

Выше уже было дано физико-химическое определение подвижности и инертности компонентов (см. § 42). Связь между миграционной способностью компонентов при метасоматозе (динамической подвижностью) и его физико-химической подвижностью можно достаточно наглядно проиллюстрировать с помощью такой модели. В определенный объем породы происходит миграция в водной среде компонента, вступающего во взаимодействие с веществом породы. В том случае, если скорость химической реакции окажется больше скорости притока вещества в систему, то привносимый компонент должен быть инертным, поскольку его концентрация (и химический потенциал) определяется концентрациями других компонентов (в замещаемом объеме породы). Если же скорость реакции меньше скорости поступления вещества, то концентрация компонента (и его химический потенциал) существенно зависит лишь от внешних условий, т. е. этот компонент является вполне подвижным. Таким образом, если допустить, что в первом приближении скорость реакции является величиной постоянной, то подвижность или инертность компонента будут определяться скоростью притока его в систему.

Как уже нами отмечалось (см. § 42), компоненты при метасоматическом замещении пород могут перемещаться либо посредством диффузии через поровые растворы, либо переноситься механически при просачивании растворов через толщу горных пород. В соответствии с этим различаются два крайних типа метасоматоза: диффузионный и инфильтрационный (Коржинский, 1955). В естественных условиях эти типы замещения осуществляются обычно совместно. Действующим началом диффузионного метасоматоза является градиент концентрации компонентов, в направлении которого и происходит перемещение вещества. Инфильтрационный же метасоматоз имеет своей причиной движение поровых растворов через толщу пород в направлении градиента давления или (и) температуры.

Для случая диффузионного замещения скорость привноса вещества в систему равна

$$\frac{\partial x}{\partial t} = -D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} : \frac{da}{dx},$$

где x — расстояние вдоль потока вещества; t — время; D — коэффициент диффузии компонента; c — концентрация компонента в растворе; a — содержание компонента в единице объема породы (Коржинский, 1962).

Скорость диффузии вещества в растворе зависит от градиента концентраций, особенностей данного иона и термодинамических условий. При этом известно, что относительная дифференциальная подвижность компонентов при метасоматозе отвечает ряду диффузионной подвижности ионов в водных средах, экспериментально изученных в электрохимии. Анионы обычно несколько подвижнее катионов, а подвижность последних уменьшается с уменьшением радиуса иона и увеличением валентности. Это обстоятельство связано с явлениями гидратации ионов в водных средах, которая состоит в том, что расположенные около данного иона молекулы воды поворачиваются к нему противоположно заряженной стороной своего диполя. К свободным концам этих диполей притягивается еще один слой молекул и так до тех пор, пока силы притяжения к иону не станут меньше энергии молекулярного движения в растворе. Таким образом, вокруг иона создается достаточно толстая оболочка из ориентированных молекул воды, которая перемещается вместе с ним и сильно замедляет его движение (Некрасов, 1965).

Примерно так же, как и у ряда диффузионной подвижности ионов

в водных средах увеличивается и растворимость компонентов в воде. Эти две, совпадающие в общих чертах, последовательности компонентов соответствуют ряду дифференциальной подвижности компонентов при явлениях диффузионного метасоматоза, в котором каждый ранее стоящий компонент подвижнее стоящего далее (Коржинский, 1955).

В случае, когда подвижность компонентов близка, другие факторы, в частности скорость самой реакции, могут изменять их порядок в ряду дифференциальной подвижности. Поэтому часто вместо определенной последовательности химических компонентов строят ряд, в котором отдельными членами являются целые группы компонентов. В общем виде подобный ряд может быть записан в следующем виде: анионы — ионы щелочных металлов — двухвалентные катионы — кремний — алюминий — титан.

Особенно большие взаимные перемещения компонентов в ряду происходят при изменении валентности ионов, при комплексообразовании и т. п. С этим, в частности, связывается изменение подвижности железа, которое при переходе в трехвалентную форму становится даже менее подвижным, чем кремний. В сильных щелочных и кислых растворах становится подвижным глинозем и т. п.

В числе других факторов, определяющих подвижность компонента в растворе, следует упомянуть наряду со скоростью диффузии вещества также и площадь сечения канала (как суммарную величину диаметров капиллярных отверстий — пор, насыщенных растворами). Поэтому граница между инертными и подвижными компонентами даже в определенном ряду подвижности зависит от степени насыщенности растворами пород, подвергающихся замещению. В метаморфических породах таких каналов нет, здесь сообщаются между собой лишь ближайшие поры. Поэтому при метаморфизме подвижными компонентами являются обычно лишь H_2O и CO_2. При метасоматозе же породы пропитываются большим объемом фильтрующейся по каналам жидкости, поэтому здесь подвижность компонентов значительно больше. Крайним выражением последнего случая можно считать открытую трещину, наполненную раствором, в которой подвижными являются все компоненты.

В качестве примера ряда дифференциальной подвижности компонентов при диффузионном метасоматозе можно привести ряд, составленный Д. С. Коржинским (1955), для флогопитовых месторождений, образованных на контакте архейских гранито-гнейсов с доломитами: H_2O, CO_2, S, SO_3, Cl, K_2O, Na_2O, F, CaO, Fe, P_2O_5, BaO/MgO, SiO_2, Al_2O_3, TiO_2. На участках метасоматоза только четыре последних компонента инертны (отделены чертой), остальные компоненты ведут себя в различной степени подвижно.

Что касается инфильтрационного метасоматоза, то здесь дело обстоит гораздо сложнее. В принципе можно составить ряд дифференциальной подвижности компонентов и для процессов инфильтрационного метасоматоза (Коржинский, 1955), поскольку пределы растворимости отдельных веществ в растворе при обоих способах метасоматоза (диффузионного и инфильтрационного) подобны (разница состоит только в массе растворителя). Однако это сопряжено и с известными трудностями, так как зональность при инфильтрационном замещении обычно выражена гораздо хуже, чем при диффузионном. Последнее объясняется, по-видимому, тем, что диффузия предполагает более четкие и определенные границы замещения по фронту потока мигрирующего вещества, чем инфильтрация, при которой изопотенциальные линии химических компонентов в системе могут сильно варьировать вследствие чисто гидродинамических факторов.

По мнению Д. С. Коржинского (1955 и др.), различие в динамической подвижности компонентов (т. е. в их миграционной способности) при инфильтрационном метасоматозе достигается при помощи так на-

зываемого «фильтрационного эффекта», которым называют отставание растворенного вещества от растворителя при движении последнего через толщу пористых горных пород. (Физико-химическая подвижность компонентов при этом остается одной и той же при любом способе замещения — диффузионном или инфильтрационном.) Природу данного явления в настоящий момент нельзя считать полностью выясненной, хотя этот вопрос изучался многими авторами и исследовался экспериментально. Неясна в настоящее время и роль «фильтрационного эффекта» в геологических явлениях.

Одни авторы утверждают, объясняя свои эксперименты, что при фильтрации растворов через пористые среды с сильно развитой поверхностью (типа песков) «фильтрационный эффект» существенно определяется механизмом обменной сорбции ионов на поверхностях твердых частиц с вытеснением иона водорода адсорбционного слоя ионами растворенного вещества (Чернобережский, 1963; Гарибянц, Голубев, Беус, 1966 и др.). С течением времени явления сорбции ослабевают и «фильтрационный эффект» затухает. Другие же авторы доказывают, что при фильтрации растворов через ультрамикропористые среды «фильтрационный эффект» имеет иную природу. Он определяется в данном случае главным образом электрокинетическими взаимодействиями между мигрирующими в воде ионами и двойным электрическим слоем, формирующимся на стенках пор (Овчинников, Шур, 1953; Жариков, Дюжикова, Максакова, 1962, 1963; Гарибянц, Голубев, Беус, 1966). Однако, при этом для достижения «фильтрационного эффекта», по-видимому, необходим весьма значительный градиент давлений, порядка атмосферы на сантиметр высоты фильтра. Не исключено, что при повышенных температурах на степень «фильтрационного эффекта» существенно влияют и явления гидролиза, которые приводят к образованию сложных ассоциаций катионов с гидроксильными группами, имеющих достаточно крупные размеры и при фильтрации затормаживающихся пористой (ультрамикропористой) средой (Овчинников, Масалович, Меттих, 1966; Овчинников, Масалович, 1966).

Подводя итог вышесказанному в отношении выяснения природы «фильтрационного эффекта», следует отметить, что затруднения в расшифровке механизма этого явления весьма сильно осложняют и возможности интерпретации геологических наблюдений с данной точки зрения. Поэтому здесь особенно необходимы дальнейшие исследования с привлечением экспериментального и природного материала.

§ 46. Летучие компоненты и метасоматоз. Кислотность и щелочность растворов

Теоретические аспекты влияния летучих на минеральные равновесия и скорости реакций были нами рассмотрены выше (см. §§ 3, 6—10, 18—21). В настоящем параграфе обсуждается лишь фактический материал, касающийся количественной роли летучих компонентов в процессах формирования метаморфических и метасоматических пород.

Уже на основании изучения только состава некоторых метасоматически измененных пород иногда представляется возможным утверждать, что при процессах замещения должно в той или иной мере проявляться обогащение вызывающих метасоматоз растворов летучими компонентами. В частности, несомненно, что при формировании котоит-людвигит-ашаритовой, датолит-аксинитовой и т. п. минерализации в скарнах должен иметь место мощный привнос бора, при формировании грейзенов, флюоритовых метасоматитов, хондродит-гумитовых и кюстеритовых скарнов — привнос фтора, при формировании некоторых скаполитовых пород — привнос хлора, при формировании сульфидных и сульфатных метасоматических залежей — привнос серы и т. д.

В число минералов метасоматического генезиса, содержащих повышенные количества летучих компонентов, следует включить помимо водосодержащих фаз такие весьма широко распространенные силикаты, как хлор- и фторсодержащие амфиболы, слюды, турмалин, аксинит, датолит, топаз, скаполит, содалит, гельвин, канкринит и т. п., бораты типа ашарита, людвигита, котоита, флюоборита, фосфаты (апатит), карбонаты (кальцит, доломит, анкерит), сульфаты (барит, ангидрит, алунит), фториды (флюорит), всевозможные сульфиды и др.

Однако, по составам пород и минералов даже в таких очевидных случаях, когда летучие являются минерало- и породообразующими компонентами, невозможно определенно судить об истинном химическом составе минералообразующей среды. Последнее связано с тем, что растворы уходят из контакта с минералами, оставив в составе твердых фаз лишь часть своих компонентов. Совершенно естественно при этом, что в составе растворов уходят из системы именно легкорастворимые соединения (галиды щелочей и щелочных земель, сульфаты и пр.) и летучие компоненты (типа растворенных газов), а труднолетучие компоненты в составе минеральных новообразований остаются на месте. Что это именно так следует из анализа составов газовожидких включений в кристаллах минералов гидротермально-метасоматического генезиса.

Компонентный состав растворов, участвовавших в формировании метасоматических пород, изучен по данным включений еще чрезвычайно слабо. Но можно полагать, что он в химическом отношении не очень сильно отличается от растворов гидротермальных жил и пегматитов, которые исследовались в этом отношении гораздо более подробно.

Большинство минералогов, занимавшихся этим вопросом, отмечает следующий компонентный состав наиболее важных летучих в таких включениях: H_2O, CO_2 (в водных растворах в виде аниона HCO_3^-), хлор, сера, иногда фтор, бор и др. Последние присутствуют либо в форме газов (HCl, H_2S, HF и др.), либо в виде анионных комплексов (в растворах). Обычно отмечаются также в тех или иных (а иногда больших) количествах азот, водород, аммиак, метан и другие углеводороды, редкие газы, кислород и т. п. (Хитаров, 1965; Ходаковский, 1965 и др.). В приведенных ниже таблицах 25, 26 и выводах даны количественные соотношения этих и других компонентов из включений в минералах пегматитов и гидротермальных жил.

Таблица 25

Результаты химических анализов сухих газов из минералов пегматитов Майдантала. По Элинсон и Полыковскому (1961)

Минерал	Температура образования, °С	Объем газа в образце, *см³/кг*	Содержание компонентов, *см³/кг*					
			CO_2	H_2	CH_4	Ar	He	N_2
Полевой шпат	750—550	113,8	8,0	5,2	0,0	0,8	0,00	96,8
Полевой шпат	750—550	82,9	22,8	3,8	0,0	2,7	0,00	53,6
Кварц «сотовый» . .	550—480	623,0	128,2	254,2	0,0	5,6	0,25	238,0
Кварц «сотовый» . .	550—480	603,0	126	13,87	0,0	7,5	0,06	455,5
Кварц дымчатый . .	480—300	270	23,5	3,5	0,0	—	—	243
Кварц дымчатый . .	480—300	163	16,6	6,1	17,25	1,65	0,00	121,3
Апатит	300—200	159,6	49,2	0,0	0,70	0,70	0,00	109,0
Аметист	150—90	370,0	11,1	2,73	0,0	3,4	0,01	325,6
Цитрин	—	406,0	31,67	10,35	0,0	—	—	373,8
Цитрин	—	109,0	4,69	2,07	0,0	1,18	0,00	101,1
Горный хрусталь . . .	—	494,0	10,37	6 42	0,00	5,43	0,02	271,8
Горный хрусталь . . .	—	13,0	0,3	0,14	0,0	0,17	0,00	12,4

а)

Ионы	Концентрация			
Na^{+1}	34,34	*г/кг*	149,31	*мг-экв*
K^{+1}	9,2	»	230,07	»
Ca^{+2}	12,65	»	632,9	»
Mg^{+2}	7,16	»	589,0	»
Sr^{+2}	0,27	»	6,2	»
Cl^{-1}	101,0	»	2848,4	»
SO_4^{-2}	3,33	»	69,2	»
HCO_3^{-1}	0,6	»	10,0	»
SiF_6^{-2}	0,695	»	10,0	»

Общая концентрация раствора 168,95 *г/кг*

б)

$CO_2 + H_2S$	27,8
O_2	1,33
CO	—
H_2	16,04
Азот и редкие газы	47,08
CH_4	7,75
C_nH_m	0,0

Объем газа, *мл* на 100 *г* минерала

в)

Компоненты	Блоковый кварц		Морион		
$\frac{V_{пуз}}{V_{вкл}}$	—	120	82	213	2
$H_2S + SO_2$	0	0	8,0	4,0	6
CO_2	80	96	90	94	88
NO	0	0	0	0	0
O_2	0	0	0	0	0
CO	0	0	0	0	0
H_2	0	0	0	0	0
Азот и редкие газы	20	4	2	2	6

$\frac{V_{пуз}}{V_{вкл}}$ — увеличение объема газового пузырька при вскрытии включения при комнатной температуре 1,9

г)

Компоненты	Текаб (Таджикистан)	Хайдаркан (Киргизия)	Аурахмат (Казахстан)
CO_2	0,0	0,0	0,0
H_2	0,0	0,0	0,0
CH_4	0,0	14,8	26,2
Тяжелые углеводороды	0,0	1,4	0,0
Азот и редкие газы	100	84,52	73,8

Результаты химических анализов: *а* — содержимого макровключения из мориона пегматитов Волыни, по Калюжному (1961); *б* — сухих газов из топаза пегматитов Волыни (в объемн. %), по Калюжному (1961); *в* — сухих газов из кварцев пегматитов «Золотая Гора», Борщовочный кряж, Вост. Забайкалье (в объемн. %), по И. Т. Бакуменко; *г* — газов из включений во флюорите (%), по Элинсон (1956).

Таблица 26

Результаты химических анализов содержимого включений из кварцев Коунрадских месторождений, Казахстан (вес. %).

По Ф. В. Чухрову

Компоненты	Восточно-Коунрадское м-ние			Северо-Коунрадское м-ние
	жильный кварц	поздний полосчатый кварц	друзовый кварц	жильный кварц
Удельное газосодержание ($см^3/кг$)	5,6—47	3,3	4—19	4,6—32
CO_2 и другие кислые газы (объем. %)	12,2—75,8	23,4	30,1—84,4	34,4—75,7
H_2 (объем. %)	22,2—84,2	58,5	13,2—65	20—61,2
CO (объем. %)	0,0	0,0	0,0	0,0
CH_4 и тяжелые углеводороды (объем. %)	0,0	0,0	0,0	0,0
Азот и редкие газы (объем. %)	0,6—14,6	18,1	2,4—4,4	3,9—9,8

Однако, изучение включений все же дает весьма ограниченное количество материала для суждения о составе минералообразующей среды. Это объясняется тем, что далеко не всегда в исследуемых минералах удается обнаружить доступные для анализа газово-жидкие включения. К тому же химический состав растворов из включений может лишь приблизительно характеризовать состав жидкой фазы в момент кристаллизации минералов, так как в какой-то степени (иногда может быть существенной; Бетехтин, 1955) этот раствор всегда является уже «отработанным», т. е. остаточным после выпадения твердых фаз. Последнее, вероятно, не влияет лишь на взаимные соотношения компонентов, не принимавших непосредственного участия в реакциях образования минералов (таких как азот, редкие газы, H_2, CH_4, вода во включениях в безводных силикатах, CO и CO_2 во включениях некарбонатов и т. п.). Формы нахождения веществ в содержимом анализируемых включений при низких температурах и кислотно-щелочные характеристики растворов могут существенно отличаться от таковых при высоких температурах, вследствие изменения растворимостей веществ и констант диссоциации, процессов химического взаимодействия и распада соединений и т. п. Поэтому, по данным анализа, в лучшем случае можно говорить лишь о химическом составе гидротермальных растворов, но не о формах нахождения веществ в них. Гораздо более полными являются данные по минералам-узникам включений (Ермаков, 1950; Калюжный, 1960; Лесняк, 1956; см. сп. лит. второй части). Весьма часто в минералах (в том числе и метаморфических пород) встречаются кристаллы NaCl. Это означает, что концентрация соли в растворе превышала 25%, а в отдельных случаях можно даже говорить о хлоридно-водных расплавах. Реже встречаются также фториды, сульфаты и другие соли. Однако, для включений в минералах метаморфических пород такие исследования только начинаются (см. § 25). Имеющиеся количественные данные совершенно недостаточны и они пока не вполне достоверны. Дальнейшие исследования в этом направлении, включающем новые методические и технические разработки, совершенно необходимы.

Прямые определения состава вулканических эксгаляций, участвующих в современных процессах гидротермально-метасоматического изменения горных пород в районах четвертичного вулканизма, обнаруживают примерно тот же набор летучих компонентов, что и в составе газово-жидких включений. В вулканических газах обычно присутствуют такие составляющие, как H_2O, H_2S, SO_2, SO_3, H_2, CO, CO_2, HCl, HF,

Таблица 27

Составы газов Камчатских вулканов (в объем. %).

По Башариной (1966)

Место взятия пробы	Температура, °С	Компоненты без H_2O, O_2, N_2									Фумарольные газы			Без O_2 и N_2	
		HF	HCl	SO_2	H_2S	CO_2	CO	H_2	NH_3	CH_4	вулканические	O_2	азот и инертные	H_2O	вулканические газы
Ключевской вулкан															
Кратер Заварицкого	358	1,3	27,0	7,9	0,0	0,0	23,7	39,8	0,3	0,0	0,63	20,05	79,32	95,2	4,8
Кратер Апахончин	500	Не опр.	7,4	0,0	0,0	0,0	23,1	69,5	0,0	0,0	1,08	19,58	79,34	84,0	16,0
Кратер Былинкиной	300	4,0	45,0	1,0	0,0	0,0	19,0	31,0	0,0	0,0	1,5	19,85	78,65	92,0	8,0
Лавовый поток	224	0,0	29,0	1,0	0,0	38,0	0,0	0,0	23,0	0,0	0,52	19,25	80,23	94,0	6,0
Лавовый поток	220	0,0	42,0	0,0	0,0	32,0	0,0	0,0	26,0	0,0	0,19	19,40	80,41	98,0	2,0
Кратер Белянкина	680	3,5	35,0	0,0	0,0	0,0	26,0	35,0	0,0	0,0	4,2	12,80	83,0	75,0	25,0
Лавовый поток	520	3,1	32,0	2,0	0,0	23,0	14,9	25,0	0,0	0,0	1,4	16,6	82,0	82,7	17,3
Вулкан Шевелуч															
Центральные фумаролы	285	0,6	34,0	24,0	0,0	39,0	1,0	1,4	0,0	0,0	26,9	14,0	59,1	91,0	9,0
Центральные фумаролы	265	0,4	23,0	44,6	0,0	29,0	1,0	1,0	0,0	0,0	19,3	14,7	66,0	95,0	5,0
Купол Каран	80	0,0	0,0	0,0	0,5	98,5	0,0	0,0	0,0	1,0	80,5	3,6	15,9	91,0	9,0
Купол Суелич	360	0,3	35,0	27,0	0,0	14,5	10,0	13,0	0,0	0,0	2,45	18,4	79,1	89,5	10,5
Вулкан Безымянный	100	0 0	0,0	1,1	0,2	98,0	0,7	0,0	0,0	0,0	22,25	8,75	69,0	94,5	5,5
Агломератовый поток	99	0,0	0,0	0,3	10,6	87,0	0,6	0,0	0,0	1,5	7,55	15,8	76,65	91,5	8,5
Фумаролы кратера	190	0,0	11,0	28,0	0,0	46,0	5,5	9,5	0,0	0,0	0,6	16,9	82,5	97,6	2,4
Фумаролы кратера	200	0,6	18,0	21,4	0,0	57,0	0,0	0,0	0,0	0,0	8,2	15,0	76,8	98,0	2,0

NH_4Cl и др. Отмечается также присутствие брома, йода, мышьяка (Иванов, 1960; Набоко, 1963; Кононов, 1965). Некоторое представление о наборе летучих компонентов в составе вулканических газов может дать таблица 27*, составленная по материалам исследований эксгаляций вулканов Камчатки (Башарина, 1966), и табл. 28, составленная по материалам Ивасаки и др. (Iwasaki et al., 1965).

Таблица 28

Результаты химических анализов (объем. %) фумарольных газов из действующих вулканов Японии

(Iwasaki et al., 1965)

Вулкан	T, °C	H_2O, %	Химические составы сухих газов							
			HF	HCl	SO_2	H_2S	S_2	CO_2	N_2 и др.	H_2
Иво-Дзима	7?0	97,8 98,4	2,2 1,4	5,0 5,5	44,3 43,0	3,4 3,2	0,0 0,0	25,5 25,7	1,6 1,8	18,0 19,4
Назу	5?0	98,0 98,0	0,7 0,7	3,0 3,1	8,9 8,9	35,6 35,2	0,0 0,0	47,6 48,1	4,2 4,0	
Асо	206	94,9 95,0	0,02	2,7 2,5	12,1 12,4	6,7 6,8	0,8 0,8	77,0 76,8	0,7 0,8	
Иво-Дзима	200,5	95,3 95,1	5,3 5,2	43,7 42,8	34,2 31,8	5,9 5,5	0,9 0,9	9,6 13,4	0,4 0,4	
Иво-Дзима	105,5	95,0 95,0	4,2 4,1	53,1 53,3	19,3 19,5	17,6 17,8	0 0	4,2 4,2	1,6 1,6	
акано-Си ма	100	98,4 98,5	— —	4,9 6,0	26,0 26,6	3,4 3,7	0,4 0,6	64,7 62,5	0,6 —	

Накопленный к настоящему времени фактический материал (Иванов, 1960; Набоко, 1963; Башарина, 1966 и др.) позволяет утверждать, что магмы независимо от их состава обнаруживают одни и те же летучие в газовой фазе. Но количественные соотношения их во многом различны и определяются составом магмы и ее температурой. В процессе охлаждения магм (лав) происходит дифференцированное отделение летучих компонентов, вследствие чего состав эксгаляций закономерно изменяется во времени.

Вода среди летучих магмы в количественном отношении является главным компонентом. Отделение воды из магмы контролируется ее растворимостью. Поскольку основные магмы в общем случае менее насыщены водой, чем кислые, то на магматической стадии базальтовый расплав обычно не выделяет воду. Она накапливается в магме по мере кристаллизации силикатов и отделяется лишь тогда, когда в остаточном расплаве достигается в отношении воды какая-то степень пересыщения. Чаще всего это происходит на постмагматической стадии. Средние и кислые лавы в силу большей насыщенности летучими могут выделять воду и на магматической стадии, однако в общем случае и

* Получаемые при химическом анализе газов фактические данные подчас не вполне достоверны. Причина этого состоит главным образом в загрязнении ювенильных газов компонентами воздуха, изменяющими первичную концентрацию летучих и вызывающими окисление некоторых газовых составляющих атмосферным кислородом. Однако в тех случаях, когда такое загрязнение исключается, результаты проводимых химических исследований, очевидно, вполне правильно отражают истинный компонентный состав вулканических газов. Причем можно даже утверждать, что достоверно определяется не только химический состав смеси газов, но и состав многих летучих соединений.

здесь количество отделяющейся воды на постмагматическом этапе, по-видимому, больше, чем на магматическом. Сказанное помимо теоретического обоснования (Хитаров и др., 1959, Yoder, Tilley, 1962; Hamilton, Burnham, Osborn, 1964) имеет и фактическое: базальтовая и андезито-базальтовые лавы Ключевского вулкана менее насыщены водой, чем андезитовая лава вулканов Шевелуч и Безымянного (Башарина, 1966).

CO_2, CO и CH_4 могут выделяться из магмы (лавы), по-видимому, на всех этапах ее кристаллизации. На высокотемпературном этапе количество окиси углерода в вулканических газах составляет (без воды, азота и кислорода) обычно не более 40% (в объем. %). При более низких температурах углекислый газ составляет уже 70—98%. Одновременно возрастает отношение CO_2+CO к HCl и O_2 (Башарина, 1966; Iwasaki et al., 1965).

Сера в вулканических газах проявляется в форме различных соединений: SO_2, SO_3, H_2S, COS, указывающих на различную степень окисления. В высокотемпературных эманациях среди газов этой группы преобладает SO_2; в конденсатах таких газов образуются сернистая и серная кислоты, что позволяет предполагать отделение от магмы ювенильного сернистого газа.

Существенным компонентом вулканических газов является водород, который в высокотемпературных газах составляет 20—60 объем. %. В связи с высоким содержанием H_2 и CO высокотемпературные газы обычно имеют восстановительный характер (Башарина, 1966).

Хлор, хорошо растворимый магмами, выделяется из них длительное время и преимущественно в период остывания. Газы базальтовых лавовых потоков особенно богаты хлором. Эксгаляции начальных эксплозий вулканов типа Шевелуч и Безымянного с андезитовой лавой обеднены им. Однако в период остывания андезитовых лав роль хлора увеличивается и величина отношения S : Cl уменьшается (Башарина, 1966).

На всех стадиях кристаллизации и остывания магм (лав) газами выносятся и многие металлы. Вынос осуществляется при участии паров воды, фтора, хлора, серы и т. п. Установлено, что наиболее интенсивно металлы выносятся в соединении с серой и галоидами, причем их количество явно связано с температурой газовых эманаций: более высокотемпературные газы обычно выносят бóльшее количество металлов (Башарина, 1966).

Совокупность вышеизложенных сведений о химическом составе летучих, принимающих активное участие в разнообразных процессах метасоматического преобразования горных пород, следует дополнить и фактами о каталитической роли соединений типа KCl, NaCl, $CaCl_2$, HCl, NaF во многих реакциях минералообразования. Данный вопрос был рассмотрен нами в §§ 10 и 11 (см. также Ames, 1961 и др.).

Обратимся к теме особой роли летучих в явлениях метасоматического замещения. Известно, что метасоматоз немыслим без значительного объема H_2O в качестве растворителя компонентов. Это отличает его от метаморфизма, где количество жидкообразной фазы весьма невелико. Вода при метасоматозе выступает не только в виде среды, в которой осуществляются метасоматические реакции, и не только в форме химического компонента, входящего в состав некоторых минеральных новообразований, но и в качестве активного переносчика трудно- и легколетучих веществ, участвующих в тех или иных процессах метасоматического замещения горных пород. Вторым по важности компонентом выступает при метасоматозе CO_2. Роль его особенно, очевидно, возрастает при замещении карбонатных отложений, где CO_2 существенно обогащает жидкую фазу вследствие реакций декарбонатизации.

На основании экспериментальных данных можно утверждать (см.

§ 6), что в субвулканических и гипабиссальных условиях, вплоть до давлений 1000—1500 *бар*, и при температурах выше 600—800° С вода должна находиться в виде газообразной фазы низкой плотности. Метасоматические процессы, идущие в этих условиях, должны быть близки к пневматолитическим. В более глубинной обстановке метасоматоз осуществляется с участием обычных гидротермальных растворов. В отношении CO_2 (см. § 7) мы также можем утверждать, что при давлениях менее 700—1500 *атм* этот компонент должен находиться в газообразном виде. В обстановке же повышенных давлений углекислый газ становится подобным жидкости. Эти два компонента — H_2O и CO_2 — при температурах выше 360—400° С и при любых давлениях обладают полной взаимной смесимостью (см. § 8). Поэтому можно было бы ожидать, что метасоматоз в очень широком интервале температур и давлений должен происходить при взаимодействии горных пород с единой жидкообразной или газообразной фазой, содержащей переменные количества воды и углекислоты. Сейчас еще нельзя полностью учесть влияние растворимых солей (в частности, хлоридов; см. § 10), которые несколько повышают температуры распада смеси воды и углекислоты. Захваченные метаморфическими и метасоматическими минералами включения такой единой фазы при обычных температурах будут двух- или трехфазовыми (вода + жидкая углекислота или вода + жидкая углекислота + газ), что и подтверждается сейчас новейшими исследованиями (см. § 25).

В соответствии с рассмотренными в § 6 данными по физико-химическим свойствам водных газовожидких растворов можно утверждать, что в большей части *PT*-области, отвечающей неглубинным метасоматическим процессам (до 2—3 *кбар* общего давления), поровые, пневматолито-гидротермальные растворы характеризуются несколько пониженной реакционной способностью по сравнению, например, с межзерновой водной фазой, участвующей в реакциях типичного регионального метаморфизма. Особенно низкая активность гидротермальных растворов, очевидно, должна проявляться при прочих равных условиях, при низкотемпературных метасоматических процессах (ниже 300° С), где вода имеет чрезвычайно низкую константу диссоциации. Область же пневматолитовых и флюидных растворов с высокой плотностью характеризуется более высокой реакционной способностью в силу более высокой степени диссоциации воды (см. рис. 30). Но важнейшие электролиты (такие как KCl, NaCl, HCl и др.) ведут себя в этих условиях в растворах как слабые, что при одинаковой степени минерализации в конечном итоге обусловливает несколько пониженную активность флюида и пневматолитовой фазы (и пониженную растворимость силикатов), по сравнению с растворами типичного регионального метаморфизма (см. § 6). Отсюда следует, что в низкотемпературных приповерхностных условиях, а также в некоторых среднетемпературных, метасоматоз возможен только при достаточно высоких концентрациях активных веществ в растворах. Именно поэтому метаморфических преобразований здесь нет (контактового метаморфизма), а низкотемпературный метасоматоз проявляется только в связи с интенсивно минерализованными гидротермами. С этим, возможно, связано и некоторое понижение количественной роли метасоматоза при температурах ниже 300—400° С.

Высокая температура, выше 200° С, при плотности фазы не ниже 0,4—0,5 *г/см*^{3}, приводящая к значительному усилению диссоциации воды, по мнению У. Файфа, Ф. Тернера и Дж. Ферхугена (Fyfe, Turner, Verhoogen, 1958), способна обусловить преимущественный перенос летучих компонентов при метасоматических процессах не в форме анионных групп, растворенных в воде солей хлоридов, фторидов, сульфидов, карбонатов и т. п., а в виде потоков соответствующих газов —

HCl, HF, H_2S, CO_2 и др. — частично или полностью также растворенных в воде*. Это происходит, по-видимому, потому, что высокодиссоциированная вода** при повышенных температурах, сравнимых с магматическими, или несколько более низкими, приобретает сильные гидролизующие свойства. При этом также, вероятно, изменяется и порядок силы обычных кислот (как и степень диссоциации других электролитов): наиболее слабые при комнатной температуре кислоты достигают максимальной диссоциации других электролитов, наиболее слабые при комнатной температуре кислоты достигают максимальной диссоциации при высоких температурах.

Можно ожидать, что вследствие этого вода должна оказывать активное гидролизующее действие на многие галиды, и, возможно, некоторые карбонаты и сульфиды металлов, вытесняя анионные группы из солей, которые, соединяясь с водородом диссоциированной воды, образуют газы. Этим, как полагают У. Файф и др. (Fyfe et al., 1958), объясняется факт фиксации галоидов, серы и некоторых других летучих компонентов, преимущественно не на магматической, а на постмагматической, гидротермально-метасоматической стадии формирования изверженных масс, т. е. при не очень высоких температурах. Сказанное в какой-то степени относится и к явлениям метаморфизма гранулитовой, пироксено-роговиковой и других высокотемпературных фаций.

Следует, конечно, иметь в виду, что далеко не все соли из числа упомянутых подвергаются гидролизу в одинаковой степени***. Можно полагать, что некоторые из них, в частности многие сульфиды, карбонаты и т. п., гораздо более устойчивы к воздействию высокотемпературных гидротерм, чем галиды. Кроме того, как было показано выше, степень диссоциации важнейших сильных электролитов типа галоидных солей снижается при небольших давлениях, с увеличением температуры. Гидролизу же, очевидно, наиболее легко должна подвергаться именно диссоциированная часть растворенных в воде веществ. Поэтому, по-видимому, следует ожидать, что степень гидролиза для рассматриваемого класса соединений несколько уменьшится при росте температуры, после перехода в какой-то точке через максимум.

Вместе с тем необходимо учитывать, что пока имеется очень мало надежных экспериментальных данных по гидролизу галоидных солей,

---

* Очень вероятно также, что какая-то часть летучих компонентов переносится при этих и несколько более низкотемпературных условиях в виде комплексных соединений с металлами (Barton, 1957; Калинин, 1964; Беус, Соболев, 1964 и др.). Распад последних при изменении физико-химических условий (снижения температуры, изменения pH и т. д.), возможно, играет важную роль в формировании рудных концентраций, наряду с явлениями смещения гидролитических равновесий при изменении констант диссоциации воды и др. Здесь особенно существенно то, что комплексообразование (с формированием хлоридных, фторидных, аммиачных и т. п. комплексных соединений с металлами) в общем случае, особенно при повышенных температурах, весьма сильно способствует переводу металлов в растворимое состояние (Pauling, 1958; Беус, Соболев, 1964), которое может сохраняться в условиях довольно широких вариаций pH (Беус, Соболев, 1964; Павлов, 1968; Павлов и Павлова, 1968). Ведущая роль в переносе металлов при метасоматических процессах, вероятно, принадлежит хлору.

** Согласно экспериментальным данным (Franck, 1956), константа диссоциации жидкой воды в докритической области растет с ростом температуры, достигая своего максимального значения в области 200—300° С. При дальнейшем повышении температуры степень диссоциации жидкой воды снижается, имея минимальные значения, по-видимому, при 374° С (Рафальский, 1966). Однако степень диссоциации жидкообразной воды в надкритической области и паре высокой плотности при температуре выше 374° снова увеличивается. Константа диссоциации воды здесь значительно превышает максимальные значения диссоциации докритической жидкой воды (Говоров, 1964).

*** Как известно, при невысоких температурах наиболее легко гидролизу в водных растворах подвергаются соли слабых кислот и сильных оснований или соли сильных кислот со слабыми основаниями, обладающие достаточной растворимостью в воде (Соболев, 1948).

сульфидов и карбонатов при высоких температурах. Можно привести лишь немного работ такого рода, среди которых наиболее важное место занимает статья Дж. Уорфа, У. Клайна и Р. Тевебо (Warf, Cline, Tevebaugh, 1954), касающаяся результатов экспериментов по активному гидролизу таких галидов, как ThF_4, UF_6, AlF_3, BiF_3, CeF_3, MgF_2, UBr_4, UF_3, ZnF_2, ZrF_4, BF_2, BeF_2, CaF_2, LiF_2, NaF, SrF_2, K_2NbF_7, K_2TaF_7, K_2TiF_7, K_2ZrF_6, $NaBeF_4$, Na_2SiF_6, $CeCl_3$, $TiCl_3$, UCl_4, $BaCl_2$, $CaCl_2$, $SrCl_2$, LiCl, NaCl и др. в токе водяного пара при 700—1000° С и при $P=1$ *атм*. Подтверждением факта гидролиза в этих исследованиях являлся анализ количества вытесненной галоидной кислоты на выходе из экспериментальной установки. Со ссылкой на другие исследования Дж. Уорф, У. Клайн и Р. Тевебо сообщают о результатах гидролиза при повышенных температурах соединений CuF_2, FeF_3, AgF, FeF_2, CrF_3, NiF, CoF_2, CdF_2, MnF_2, BaF_2, UF_4, PbOCl, PbOBr и др. Однако пока отсутствуют какие бы то ни было эксперименты по гидролизу сульфидов, карбонатов и других подобных соединений в высокотемпературной обстановке, что, естественно, затрудняет обобщение материалов по данному вопросу.

Сложность и недостаточная разработанность этого вопроса очевидна. Тем не менее тенденцию к гидролизу при достаточно высоких температурах многих природных несиликатных соединений, содержащих летучие (преимущественно, галидов и карбонатов), можно проследить и на геологическом материале. Действительно, уже давно было подмечено, что скопления карбонатов, боратов, некоторых сульфидов и т. п. минеральных образований не встречаются обычно в центральных частях крупных изверженных массивов, формирование которых происходило, как полагают, при высоких температурах. Однако, известно, что соответствующие газы, содержащие те же летучие, в больших объемах выделяются из вулканических аппаратов. Это позволяет утверждать, что накопление летучих, особенно галогенов, маловероятно в магматических и высокотемпературных метаморфических условиях. Оно имеет большие масштабы в низкотемпературных условиях, где вследствие значительного снижения степени диссоциации воды ослабевают явления гидролиза.

Изменения констант диссоциации кислот и воды и гидролиз сильных электролитов должен приводить в высокотемпературных условиях к явлениям нейтрализации кислотных свойств природных растворов. Вследствие этого в высокотемпературной обстановке кислые растворы должны встречаться редко и быть узко локализованы (Fyfe, Turner, Verhoogen, 1958). Щелочные же и нейтральные условия, очевидно, могут встречаться здесь несравненно чаще вследствие явлений активного гидролиза и т. п. Это хорошо согласуется с широко распространенными в настоящее время представлениями, основывающимися на других соображениях о том, что обособляющиеся при интрузивных процессах высокотемпературные (магматические или ранние постмагматические) гидротермальные растворы должны, как правило, обладать щелочными свойствами (Бетехтин, 1955; Коржинский, 1955, 1960, 1966 и др.).

В низкотемпературной области имеется гораздо больше вариаций, особенно при давлениях, вероятно, не превышающих 1 *кбар*.

Среднетемпературные условия, в интервале между самыми высокотемпературными, рассмотренными выше, и достаточно низкотемпературными характеризуются, очевидно, промежуточными кислотно-щелочными свойствами, хотя здесь, по-видимому, также существенны разного рода вариации, обусловленные главным образом составами гидротермальных растворов.

Проблема кислотности — щелочности гидротермальных растворов вызывает большой интерес со стороны геологов — специалистов по рудным месторождениям, ибо с ней связаны важные вопросы генезиса

руд, механизма миграции рудных компонентов, их концентраций и т. п. Однако данных для чисто качественных суждений по этой проблеме пока совершенно недостаточно. Это связано с неполнотой наших знаний по химическим составам гидротермальных растворов и формам нахождения веществ в них при разных термодинамических условиях. Явно недостаточно и экспериментальных данных для суждений в отношении составов растворенных в воде веществ при переменных P и T, их степени диссоциации и активности, склонности к комплексообразованию и др.

Самые общие представления по этой проблеме можно свести к следующему. Опираясь на ряд известных примеров (Mason, 1952; Иванов, 1960; Набоко, 1963), мы, очевидно, вправе утверждать, что в близповерхностных условиях низкотемпературные гидротермальные растворы испытывают значительные колебания в концентрациях летучих компонентов, существенно отражающихся на колебаниях концентраций водородных ионов, т. е. значений pH. Последние изменяются почти от 1 до 10 и более. Ультракислые растворы с pH=1—3 являются обычно результатом обогащения воды кислыми газами (HCl, HF, H_2S, CO и др.) и окисления некоторых из них атмосферным кислородом. Сера при этом, по-видимому, взаимодействует в форме H_2S с H_2O и O_2 по схеме: $H_2S+O_2 \rightarrow H_2+SO_2$; $SO_2+{}^1/_2O_2+H_2O \rightarrow H_2SO_4$ (Соболев, Фишкин, 1953). Ультращелочные растворы с pH=10—11 возникают при некоторых условиях высокой концентрации в горячих поверхностных источниках натрия и калия, которая может достигаться, наряду с другими причинами, например, при потере водами углекислоты по мере подъема их к поверхности (Эллис, 1965) и т. п.

Однако можно согласиться с мнением У. Файфа, Ф. Тернера и Дж. Ферхугена (Fyfe, Turner, Verhoogen, 1958), что значения pH менее 3—4 и более 9—10 являются необычными, поскольку исключительно кислые и щелочные эндогенные растворы не могут существовать длительное время в равновесии с окружающей их средой — горными породами. Кислоты при этом должны удаляться при взаимодействии с полевыми шпатами, а сильные основания должны использоваться при образовании глин, цеолитов, фельдшпатидов и т. п. Не исключена и нейтрализация водами, просачивающимися с поверхности. Примеры такого взаимодействия минерализованных растворов с породами вулканических областей хорошо известны (Набоко, 1963; Эллис, 1965 и др.). Можно полагать, что в больших масштабах процессы гидротермально-метасоматической переработки, включающие в себя явления кислотного или щелочного выщелачивания, могут проявляться лишь в условиях длительного сохранения неравновесных соотношений между растворами и породой, при непрерывном поступлении все новых и новых порций растворов с крайними или близкими к крайним значениям pH (вероятно, от 1 до 4 и от 8 до 10). В подобной обстановке формируются, например, каолинизированные, цеолитизированные, адуляризованные, алунитизированные и другие породы, опалиты, вторичные кварциты и др.

Основываясь на вышеизложенном, можно заключить, что большинство низкотемпературных и приповерхностных растворов должно иметь pH, близкие к нейтральным, т. е .в пределах 6—8 (Fyfe, Turner, Verhoogen, 1958). Возможные отклонения, хотя и не часты, но весьма существенны, поскольку они определяют характер ряда постмагматических метасоматических явлений — заключительных этапов эндогенной деятельности.

Сказанное в меньшей степени касается среднетемпературных гидротермальных процессов, так как нейтральные условия здесь, по-видимому, менее вероятны и более сильно и непосредственно сказывается влияние эндогенных факторов.

Существующие представления в значительной степени склоняются к тому, что в области умеренных температур преобладающая масса растворов должна характеризоваться явно выраженными кислотными свойствами (Коржинский, 1955, 1957, 1960$_{1,2}$, 1962, 1966 и др.; Беус, Соболев, 1964; Жариков, 1966$_{1,2}$ и др.). Эти представления, широко развиваемые Д. С. Коржинским и его школой, предполагают в качестве главных причин повышения кислотности растворов следующее: 1) обогащение растворов кислотами на постмагматическом этапе; 2) конденсацию газообразной фазы или уплотнение флюида при понижении температуры; 3) взаимодействие растворов с боковыми породами (принцип «кислотно-основного взаимодействия»); 4) кислотно-фильтрационный эффект, т. е. эффект преимущественной фильтрации через горные породы «кислотных компонентов» раствора с формированием опережающей «волны» кислотности; 5) понижение активности кислорода (см. § 20) и др.. (Коржинский, 1957, 1964, 1966; Жариков, 1966$_{1,2}$). Трудно в настоящее время оценить правомочность этих предположений, которые следует пока рассматривать не более, как гипотезу. Однако несомненно, что имеются факты кислотного выщелачивания пород при температурах более высоких, чем описанные в связи с низкотемпературной гидротермальной деятельностью в областях современного вулканизма. Поэтому мы склонны считать, что при средних температурах (700—400° С), как и при низких (менее 400° С), возможны существенные вариации кислотно-щелочных свойств растворов, хотя они всегда должны быть достаточно узко локализованы в пределах зон метасоматоза. Не исключено, однако, что среднетемпературный метасоматоз в значительной степени осуществляется и при участии нейтральных растворов, особенно при неионных способах переноса газов сильных кислот, которые, по-видимому, еще возможны в этих условиях, хотя и с меньшей вероятностью, чем при высоких температурах.

В заключение следует отметить, что нередко геологи в рассуждениях о кислотности — щелочности гидротермальных растворов смешивают два различных понятия: изменение концентрации водородных ионов (pH) и изменение химических потенциалов компонентов — калия, натрия, хлора и др. В общем случае это, как уже отмечалось в § 20, неверно, так как при изменении потенциала компонента могут сохраняться и нейтральные условия среды, а одно присутствие натрия или калия в растворе ничего не говорит о его щелочности. В частности, такие «щелочные» минералы, как содалит, могут быть синтезированы в широком интервале pH — от щелочных до явно кислых (см. § 10). Также неверным является и вывод об обязательной кислотности среды в случае присутствия в ней сильных кислот. Раствор в этом случае может содержать большую концентрацию оснований, наряду и независимо от концентрации кислот, что приведет к взаимной нейтрализации компонентов и установлению в растворе нейтральных условий. Не все до конца здесь проясняют и непосредственные замеры значений pH в содержимом газовожидких включений в минералах, ибо кислотно-щелочные свойства среды минералообразования, как отмечалось выше, могут существенно отличаться от определенных pH-метром, причем не только в силу того, что законсервированный раствор уже в значительной степени является «отработанным», но и вследствие смещения равновесных соотношений в жидкой фазе при изменении термодинамических условий. Имеющиеся попытки экстраполяции расчетных и экспериментально установленных данных, касающихся pH растворов, вплоть до высоких температур и давлений (Камел, 1963; Павлов, 1964, 1968; Граменицкий, 1966 и др.) пока тоже очень приблизительны.

§ 47. Классификация метаморфических и метасоматических пород по составу

Известно большое число различных классификаций метаморфических пород по составу, отличающихся в зависимости от целей набором классификационных признаков и детальностью классификации. Все они по существу представляют собой систематику, в которой для удобства известные метаморфические породы разделены на группы. Из всех классификаций мы отметим лишь некоторые, наиболее распространенные.

Одна из наиболее ранних классификаций У. Грубенмана приведена во многих более поздних руководствах, в частности в последнем издании курса Н. А. Елисеева (1963, стр. 25—26). По химическому составу У. Грубенман разделил породы на 12 групп и для каждой привел характерные породы в эпи-, мезо- и катазоне. Эти группы включают как распространенные, так и редкие типы пород: 1) кислые породы («щелочно-полевошпатовые гнейсы»); 2) глинистые породы («люмосиликатные гнейсы»); 3) средние породы («гнейсы с известково-натровым полевым шпатом»); 4) основные породы (эклогиты и амфиболиты); 5) ультраосновные породы (магнезиально-силикатные сланцы); 6) щелочные (жадеитовые породы); 7) то же (хлоромеланитовые породы); 8) песчаники (кварцитовые породы); 9) нечистые карбонатные породы (Са-силикатные гнейсы); 10) карбонатные породы (мраморы); 11) железистые осадки (окисно-железистые породы); 12) бокситы (алюмо-окисные породы). В скобках приведены названия групп в первом варианте классификации Грубенмана (Grubenmann, 1904). Эта классификация не четко разделяет породы, насыщенные и недосыщенные SiO_2 и слишком дробна для наших целей, так что многие группы можно объединить с другими либо по причине их редкости, либо потому, что они по минеральным ассоциациям почти не различаются (например, 1 и 8, 3 и 4 и др.).

Это сделано в более поздней классификации Тернера (Williams, Turner, Gilbert, 1954), которая теперь широко используется, особенно за рубежом. Наиболее распространенные метаморфические породы по составу разделены им на 5 классов, каждый из которых подразделяется на подклассы: с избытком SiO_2 (кварцсодержащие) и с недостатком SiO_2 (табл. 29).

Таблица 29

Классификация метаморфических пород по составу
(Williams, Turner, Gilbert, 1954).

Класс	Подкласс	Исходные породы
1. Пелитовый	а. Избыток SiO_2 б. Недостаток SiO_2	Глины, глинистые сланцы, алевролиты
2. Кварц-полевошпатовый	а. Избыток SiO_2	Песчаники, кислые изверженные породы
3. Карбонатный	а. Избыток SiO_2 б. Недостаток SiO_2	Известняки, доломиты (с примесями)
4. Основной	а. Избыток SiO_2 б. Недостаток SiO_2	Основные и средние изверженные породы, туфогенные породы, некоторые граувакки, мергели
5. Магнезиальный	а. Избыток SiO_2 б. Недостаток SiO_2	Некоторые осадки, ультраосновные породы

Еще один вариант классификации метаморфических пород по составу (Семененко, 1963), приведенный на рис. 78, сходен с классификацией Грубенмана, и также сложен для наших целей. Он представляет собой искусственно разделенный треугольник AC(FM), в котором не учтены щелочность и насыщенность в отношении SiO_2.

В табл. 30 приведена классификация составов метаморфических пород по В. С. Соболеву, частично рассмотренная в § 35 и отражающая разделение первичноосадочных и метаморфизованных изверженных пород. Однако, поскольку первичным составом метаморфических пород мы специально не занимаемся, для наших целей возможно объединение некоторых классов. Прежде всего можно не выделять класс кварцитов, имеющих лишь количественные, а не качественные минералогические отличия от классов 1, 2 и 6. Класс 6 по минералогическим особенностям очень близок к классу 1, если исключить выплавки магматического происхождения. Наконец, можно объединить в одну группу редкие типы пород классов 4, 5, 8, 9.

Таблица 30

Классификация составов метаморфических пород по В. С. Соболеву

А. Породы, не соответствующие никаким изверженным породам

1. Высокоглиноземистые	2. Пересыщенные кальцием (карбонатные)	3. Кварциты	4. Железистые	5. Марганцовистые

Б. Породы, соответствующие изверженным

6. Кислые и отчасти средние	7. Основные	8. Ультраосновные	9. Щелочные

В результате получаем классификацию, близкую к классификации Ф. Тернера, но его пелитовый и кварц-полевошпатовый классы объединены в один, так как в большинстве случаев они не отличаются по парагенезисам (а отличаются лишь количественным соотношением минералов) и моделируются одной и той же системой K_2O—Al_2O_3—FeO—MgO—SiO_2, так как Ca и Na в них входит, как правило, только в один минерал (плагиоклаз). Наоборот, разделение основных (Ca—Mg)-пород и карбонатных существенно, так как, во-первых, эти две группы пород четко выделяются геологически и легко картируются, во-вторых, они существенно различаются режимом CO_2 и обязательным присутствием карбонатов в карбонатных породах, в-третьих, в карбонатных породах интервал железистости минералов обычно невелик, и во многих случаях соответствующие породы можно моделировать как безжелезистые. Остальные более редкие типы пород можно объединить в класс редких пород с соответствующими подклассами.

Таким образом, при дальнейшем описании фаций мы используем следующие основные подразделения:

1. «Метапелиты» (пелитовый+кварц-полевошпатовый классы по Тернеру). Моделируются системой K_2O — MgO — FeO — Al_2O_3 — SiO_2.
2. Метабазиты (основной класс по Тернеру). Моделируются системой Na_2O — CaO — MgO — FeO — Al_2O_3 — SiO_2.
3. Карбонатные породы (карбонатный класс). Моделируются системой CaO — MgO — (FeO) — Al_2O_3 — SiO_2 — CO_2 (в скобках даны компоненты, которые во многих случаях можно не учитывать).
4. Редкие породы: а) магнезиальные (ультраосновные); б) щелочные; в) железистые; г) марганцовистые.

Три главных класса подразделяются на подклассы: кварцсодержащие и недосыщенные SiO_2 породы. Кварцсодержащие подклассы трех главных классов являются основными для фациальной классификации

и детального парагенетического анализа, так как эти породы преобладают или во всяком случае достаточно распространены в земной коре, а присутствие избыточного кварца позволяет исключить SiO_2 как компонент и упростить рассмотрение систем. Недосыщенные SiO_2 парагенезисы и редкие породы играют вспомогательную роль.

Минералогические отличия между тремя основными классами и подклассами, которые положены в основу предлагаемой схемы, по мере снижения температуры и повышения давления, как уже отмечалось в § 35, 36, стираются. Особенно это касается избыточного кварца, который в низкотемпературных породах присутствует почти всегда (в трех главных классах), и практически исчезают минералы, невозможные с кварцем (недосыщенные SiO_2), так что разделение на кварцсодержащие и недосыщенные SiO_2 породы в значительной мере теряет смысл. Частично это относится и к различению основных и карбонатных пород по парагенезисам, так как карбонаты почти постоянно присутствуют и в зеленых сланцах основного состава. Однако геологическое разделение

Таблица 31

Классификация метаморфических и метасоматических пород по составу для фациального анализа

Метаморфические породы			Метасоматические образования	
Классы	Подклассы			
Метапелиты (глиноземистые + полевошпатово-кварцевые породы)	С кварцем		Выщелоченные породы	Вторичные кварциты, силлиманитовые метасоматиты, грейзены
	Недосыщенные SiO_2			Корундовые, сапфириновые, диаспоровые породы
Метабазиты	С кварцем		«Скарноиды» и околоскарновые образования	Эпидозиты, пропилиты, «спилиты», диопсид-плагиоклазовые породы
	Недосыщенные SiO_2			Магнезиальные скарны
Карбонатные (+ пересыщенные кальцием)	С кварцем		Скарны, карбонатно-околоскарновые породы	Известковые скарны, везувиановые и гроссуляровые метасоматиты
	Недосыщенные SiO_2			Известковые скарны, родингиты, карбонатиты
Редкие породы	Железистые, с кварцем		Железистые и марганцовистые руды, метасоматиты	
	Марганцовистые, с кварцем			
	Щелочные	С кварцем	Эгирин-рибекит-кварцевые породы, фениты, альбититы	
		Недосыщенные SiO_2	Нефелиновые, флогопитовые метасоматиты, жадеититы, хлор-меланитовые породы, альбититы, глаукофаниты	
	Ультраосновные недосыщенные SiO_2		Некоторые магнезиальные скарны, антофиллит-тальковые, серпентиновые, хлоритовые метасоматиты	

и картируемость этих двух классов пород, как мы уже отмечали, четко выдерживается и в низкотемпературных образованиях. Все же во многих случаях минералогические различия оказываются недостаточными и необходимо использовать химический состав, количественно-минералогические подсчеты или текстурные признаки исходных пород.

Наконец, следует сопоставить и основные типы метасоматических пород, классифицированных в § 41, с выделенными классами метаморфических пород. Используемая в книге при дальнейшей характеристике фаций классификация метаморфических и метасоматических пород по составу приведена в табл. 31.

I класс (метапелиты) в случае необходимости (в высокотемпературных образованиях) подразделяется на собственно глиноземистые ($Al_2O_3 > 2Na_2O + 2K_2O + CaO$) и полевошпатово-кварцевые (гранитоидные). К III классу относятся также апокарбонатные пересыщенные Ca породы, иногда и не содержащие карбонатов (вследствие декарбонатизации). Обычно они называются известково-силикатными породами. В случае необходимости эти породы (собственно карбонатные и известково-силикатные) рассматриваются отдельно.

Глава VII

ГЛАВНЕЙШИЕ ГРУППЫ ПОРОДООБРАЗУЮЩИХ МИНЕРАЛОВ МЕТАМОРФИЧЕСКИХ ПОРОД

§ 48. Общие особенности минералов и минерального состава метаморфических пород

Минеральный состав метаморфических пород отличается от состава магматических пород гораздо большим разнообразием. Лишь небольшое число минералов магматических пород не встречается или почти не встречается в породах метаморфических. Сюда относятся высокотемпературные минералы, сохраняющиеся в магматических породах лишь при закалке: неупорядоченные кали-натровые полевые шпаты и плагиоклазы, лейцит, кристобалит, тридимит, базальтические оксиамфиболы, пироксены ряда клиноэнстатит — диопсид. Однако и эти минералы, за исключением лейцита и кристобалита, встречаются в наиболее высокотемпературной фации контактового метаморфизма. Не характерны для метаморфических пород также минералы ультращелочных комплексов типа Хибинских и Ловозерских тундр и Гренландии. В типичных метаморфических породах потенциалы щелочей, очевидно, никогда не достигают таких высоких уровней, вследствие большей подвижности. Однако большинство из этих редких минералов имеют автометасоматическое происхождение в самих щелочных породах и встречаются в метасоматических образованиях, связанных с этими породами, т. е. по своему генезису не могут быть исключенными из списка метаморфических минералов в широком понимании этого слова.

Расширение списка метаморфических минералов по сравнению с магматическими связано прежде всего с большим разнообразием состава метаморфических пород (см. § 12, 35). Здесь нарушается обычное для магматических пород соотношение между щелочами и кальцием, с одной стороны, и глиноземом — с другой. В породах, пересыщенных глиноземом (метапелитах), возникает целая серия минералов, богатых Al_2O_3: андалузит, силлиманит, дистен, гранаты ряда пироп — альмандин, кордиерит. В изверженных породах эти минералы или совсем не встречаются, или являются весьма редкими, возникая в специфических условиях. В породах, пересыщенных кальцием, образуется волластонит, кальциевые гранаты, и, наконец. характерными минералами этих пород являются кальцит и доломит, возможность магматического происхождения которых (в карбонатитах) по меньшей мере дискуссионна. В более редких породах появляются также минералы, обогащенные марганцем: спессартин, тефроит, родонит, а также обогащенные цинком и др. Характерны значительные колебания железистости фемических минералов и нарушение корреляционных связей между железистостью и составом плагиоклазов, столь обычной для магматических пород.

Второй причиной, вызывающей большое разнообразие метаморфических минералов, является широкий диапазон температур, в которых они образуются. Если минералы наиболее высокотемпературных фаций приближаются к минералам магматических пород, то при средних и низких температурах возникает целый ряд минералов, более богатых водой, сходных с постмагматическими минералами изверженных горных пород. Сюда относятся разнообразные амфиболы (ряда антофиллит — жедрит, куммингтонит, актинолит, родусит), слюды (мусковит, парагонит), минералы группы эпидота и, наконец, наиболее богатые водой — хлориты и серпентины. Значительно увеличивается также количество и разнообразие карбонатов.

Интересно отметить, что минералы, устойчивые при наиболее высоких давлениях, также мало характерны для магматических пород. Правда, для эклогитов и гипербазитов верхней мантии структурная разница между магматическими и метаморфическими породами настолько стирается, что диагностика их затруднительна, хотя, несомненно, имеют место и те, и другие случаи. Однако породы с магматическим коэситом (кроме единичных включений в алмазах) или с жадеитом неизвестны, т. е. кристаллизация подобных магм начинается в условиях меньших давлений.

Еще более расширяется список минералов для метасоматических пород. Хотя в каждом парагенезисе здесь, как правило, встречается мало минералов, общее число возможных минеральных видов значительно увеличивается за счет широких диапазонов концентраций летучих компонентов. Появляются разнообразные боросиликаты и бораты, фторсиликаты и даже минералы, содержащие SO_4, Cl, PO_4 и другие летучие компоненты.

Общий список метаморфических и матасоматических минералов охватил бы больше половины всех минеральных видов. Мы ограничимся приведением таких списков с соответствующей классификацией в каждой фации. В данной части будет сосредоточено внимание на рассмотрении главнейших групп породообразующих метаморфических минералов, причем наиболее новые данные приведены там, где уже проведена статистическая обработка с той или иной степенью детальности на основе исследования парагенезисов (§§ 52 — 59). Для ряда групп эта работа еще не закончена, и мы рассчитываем продолжить ее в дальнейшем.

§ 49. Полевые шпаты

Минералы группы полевых шпатов — кали-натровые полевые шпаты и плагиоклазы — являются наиболее важной составной частью горных пород верхней литосферы (земной коры). Они очень обильно представлены в изверженных породах, часть из которых почти на 60 вес.% сложена именно минералами данной группы. Лишь в некоторых ультраосновных и редких щелочных породах полевые шпаты отсутствуют.

Полевые шпаты являются одной из важнейших составных частей также большинства метаморфических пород. Они выступают в качестве главного минерального компонента в очень многих гнейсах и сланцах — продуктах регионального метаморфизма — и в некоторых термально-метаморфизованных породах типа роговиков и т. п. Только в эклогитах (но не в эклогитоподобных образованиях), метаморфизованных карбонатных осадках и высокомагнезиальных породах, а также в метабазитовых глаукофановых сланцах минералы группы полевых шпатов не встречаются или встречаются весьма редко. (Хотя, конечно, бесполевошпатовые ассоциации в частном случае вследствие особенностей химического состава пород могут быть встречены в любой из фаций метаморфизма.)

Большинство полевых шпатов может быть классифицировано в химическом отношении как члены тройной системы $NaAlSi_3O_8$ — $KAlSi_3O_8$ — $CaAl_2Si_2O_8$. Члены серии $NaAlSi_3O_8$ — $KAlSi_3O_8$ обычно рассматриваются в качестве щелочных или кали-натровых полевых шпатов. Конечные же члены $NaAlSi_3O_8$ и $CaAl_2Si_2O_8$ ограничивают изоморфную серию плагиоклазов. Щелочные полевые шпаты обычно содержат не более 5 — 10% анортитового компонента ($CaAl_2Si_2O_8$) в твердом растворе, однако существенно натровые члены этого ряда могут иметь и несколько большую примесь анортитовой составляющей (до 15 — 20%). Соответственно, и натровые члены плагиоклазовой серии (альбиты и олигоклазы) также, очевидно, могут содержать в некоторых случаях весьма заметную примесь $KAlSi_3O_8$, но, как правило, минералы ряда $NaAlSi_3O_8$ — —$CaAl_2Si_2O_8$, особенно более кальциевые, чем альбит олигоклазы не имеют в своем составе более 5—10% калиевого компонента. Это обстоятельство обусловливает существование широкого разрыва смесимости между членами $KAlSi_3O_8$ и $CaAl_2Si_2O_8$ даже при высоких температурах и приводит к тому, что обширная группа полевых шпатов делится в основном на две серии: плагиоклазы и кали-натровые полевые шпаты *.

Калиевый конечный член серии щелочных полевых шпатов — $KAlSi_3O_8$ может существовать в нескольких структурных состояниях: в форме моноклинных санидина и ортоклаза и триклинного микроклина. Чистый натровый конечный член $NaAlSi_3O_8$ известен в природе также в двух структурных разновидностях: низкого альбита, т. е. альбита с относительно более низкой степенью симметрии **, и высокого альбита. Они обладают триклинной симметрией, но в некоторых случаях высокий альбит может переходить в моноклинную форму, так называемый мональбит. В соответствии с вышесказанным весь ряд щелочных полевых шпатов по структурным особенностям может быть подразделен на структурные серии: высокий альбит-санидин, низкий альбит-ортоклаз, низкий альбит-микроклин. В свою очередь, в первой серии, в соответствии со структурным состоянием санидина, который тоже обнаруживает высокую и низкую формы, вероятно, можно выделить подсерии высокий альбит — высокий санидин и высокий альбит — низкий санидин.

Структурный ряд высокий альбит — высокий санидин обладает непрерывной серией твердых растворов, но внутри него наблюдается изменение симметрии от триклинной (от 100% альбитового компонента до 63%) до моноклинной (от 63% альбитового компонента до 0). В ряду высокий альбит — низкий санидин серия твердых растворов имеет разрыв в средней части, а в рядах низкий альбит — ортоклаз и низкий альбит — микроклин серия твердых растворов еще более ограниченна. Это приводит к появлению в интервале промежуточных составов серии так называемых крипто- или микропертитов и пертитов (распада), являющихся сростками двух фаз — двух конечных членов структурного ряда.

В пределах триклинного структурного ряда плагиоклазов конечные члены — высокий альбит и анортит — характеризуются полной серией твердых растворов. Но низкий альбит может содержать лишь очень немного кальциевого компонента в качестве изоморфной примеси. Это обстоятельство обусловливает появление целого ряда промежуточных

---

* Нами не рассматриваются здесь редкие полевые шпаты, например бариевые (не встречаются в метаморфических породах), весьма ограниченно развитые в природе.

** Степень симметрии в данном случае ставится в зависимость от меры структурного отклонения данного альбита от структуры максимально триклинного плагиоклаза. Это отклонение обычно называют «триклинностью» плагиоклаза.

структурных типов между конечными членами низкой плагиоклазовой серии: перистеритов (5—25% анортита), плагиоклазов с объемноцентрированным анортитовым типом структуры (от 70—75% до 80—85% анортита), с примитивным анортитовым типом структуры (от 90—95% анортита до 100%) и переходные, или промежуточные (между вышеупомянутыми) структурные типы (25—75% анортита и 85—90% анортита) (Deer, Howie, Zussman, 1963). Каждый из этих типов, как видим, ограничен определенным интервалом составов, однако с образованием переходных (в некоторых случаях, возможно, смешанно-слойных) структурных разновидностей на границах соседних типов. Вследствие этого, по-видимому, в низкой структурной серии плагиоклазов не существует настоящего разрыва смесимости в ряду твердых растворов, что объясняет как будто отсутствие достоверных находок совместного существования двух плагиоклазов различного состава. Однако на этот счет все же имеются некоторые указания в работах Н. Боуэна и О. Таттла (Bowen, Tuttle, 1950) и Ф. Чейза (Chayes, 1952), а также в исследованиях перистерита (Ribbe, 1960; Brown, 1962, 1965; Crawford, 1966).

Наличие полной смесимости в высоких структурных сериях плагиоклазов и щелочных полевых шпатов, появление разрыва смесимости в низкой структурной серии альбит-калишпат и возникновение нескольких структурных типов в серии низких плагиоклазов — все это явления одной категории, обусловленные процессами упорядоченности в кристаллических решетках минералов группы полевых шпатов.

Установлено (Марфунин, 1962), что упорядочивающимися минеральными сериями являются такие непрерывные серии фаз, которые при постоянном химическом составе обладают переменным распределением (по одному или нескольким структурным положениям) атомов, радикалов, субъячеек и т. п. Крайними членами этих серий следует считать: 1) полностью упорядоченное состояние, когда одинаковые атомы (радикалы и т. п.) располагаются по одной правильной системе точек (одному структурному положению); 2) полностью неупорядоченное состояние, когда статистически среднее содержание атомов в возможных для них структурных положениях одинаково. Промежуточные структурные состояния возникают, когда статистически среднее содержание атомов в одном положении больше, чем в другом.

Обычно отклонения в порядке распределения компонентов в кристаллической решетке сопровождаются изменением симметрии. Изменение симметрии при этом проявляется в изменении пространственной группы кристаллической фазы; оно также может сопровождаться увеличением или уменьшением периодичности решетки и изменением ее геометрии. Если изменение симметрии происходит при упорядочении, то неупорядоченная фаза обычно обладает более высокой симметрией, чем упорядоченнная.

Неупорядоченная фаза всегда является относительно более высокотемпературной, чем упорядоченная. (Поэтому отжиг минералов при высокой температуре переводит их из упорядоченного структурного состояния в неупорядоченное.) Переход между упорядоченным и неупорядоченным структурным состоянием является, по-видимому, фазовым переходом II рода (здесь имеется ряд неопределенностей, см. § 4).

В соответствии с вышесказанным высокие структурные серии полевых шпатов — плагиоклазов и кали-натровых полевых шпатов — следует рассматривать как неупорядоченные, а низкие — как упорядоченные. Первые из них, очевидно, будут более высокотемпературными, а вторые — относительно более низкотемпературными. Однако известны не так уж редкие случаи образования высоких структурных разновидностей в весьма низкотемпературных условиях. Это, очевидно, свидетельствует о склонности высокотемпературных типов полевых шпатов

к метастабильной кристаллизации (в поле устойчивости низкотемпературных форм). Обратных соотношений не наблюдается, т. е. упорядоченные формы не кристаллизуются в поле устойчивости неупорядоченных форм.

Неупорядоченный полевой шпат, очевидно, может кристаллизоваться либо равновесно (стабильно) при температуре выше температуры начала упорядочения, либо метастабильно при температуре ниже температуры начала упорядочения. Упорядоченная же модификация может кристаллизоваться равновесно при температуре, соответствующей данной степени упорядоченности, но может также возникнуть и в твердом состоянии, вследствие упорядочения неупорядоченной фазы.

По А. С. Марфунину (1962), скорость упорядочения определяет различные возможности существования структурных состояний. Если этот процесс происходит достаточно быстро, то минерал существует в природе только в упорядоченном состоянии. При медленном же (в геологическом масштабе времени) упорядочении возможно появление частично или полностью неупорядоченных структур. Многочисленные экспериментальные исследования с отжигом полевых шпатов (Марфунин, 1962) показывают, что скорости упорядочения сильно зависят от состава исследуемых фаз. Время превращения при этом сильно возрастает от анортита к альбиту и калишпату. В анортите процессы упорядочения осуществляются практически мгновенно (во всяком случае, очень быстро), тогда как в альбите, кислых плагиоклазах и калинатровых полевых шпатах неупорядоченные структуры могут сохраняться в течение очень длительного времени. Присутствие их в горных породах свидетельствует о том, что даже в геологические отрезки времени процессы упорядочения далеко не всегда завершались. В приповерхностных интрузивных телах, охлаждение которых происходило с большой скоростью, обычно сохраняются переходные структурные состояния полевых шпатов, и в эффузивных породах, как правило, сохраняются переходные и неупорядоченные структуры.

Можно полагать, что при магматических, высокотемпературных метаморфических, метасоматических и гидротермальных процессах полевые шпаты образуются всегда в высоких (стабильных) структурных формах. Непосредственно в упорядоченном состоянии полевые шпаты могут, видимо, кристаллизоваться (т. е. быть устойчивыми) лишь при средне- и низкотемпературных процессах. Во всяком случае, вполне достоверно известно лишь два примера такой кристаллизации: образование низкого альбита и максимального упорядоченного микроклина в качестве аутигенных минералов (Baskin, 1956; Егоров, Марфунин, 1958). В абсолютном же большинстве случаев, очевидно, никогда не исключается вероятность возникновения упорядоченного структурного состояния при процессах превращения в твердом веществе за счет неупорядоченной или частично упорядоченной фазы.

Совокупность известных в настоящее время исследований по фазовым отношениям полевых шпатов, суммированных в известных сводках А. С. Марфунина (Марфунин, 1962) и У. А. Дира, Р. А. Хауи и Дж. Зуссмана (Deer, Howie, Zussman, 1963), позволяет с известной долей вероятности наметить температурные пределы устойчивости высоких и низких структурных форм плагиоклазов и щелочных полевых шпатов. Переход низкого альбита в высокий осуществляется, очевидно, между 600 и 700° (ближе к 700°). Моноклинная модификация альбита, по-видимому, устойчива при температуре выше 900 — 1000°С. При температурах от 700 до 1060 — 1100°, т. е. вплоть до плавления сухой системы, устойчива и структурная серия высокий альбит - (высокий — низкий) санидин. Превращения микроклина и ортоклаза в санидин осуществляется скорее всего около 700°С (между 600 и 800°С), поэтому существование структурной схемы низкий альбит — ортоклаз и серии

низкий альбит — микроклин, по-видимому, возможно лишь при температурах ниже 700°С.

Разрыв смесимости в системе $NaAlSi_3O_8$ — $KAlSi_3O_8$ между альбитом и ортоклазом, по данным Н. Боуэна и О. Таттла (Bowen, Tuttle, 1950), Луза и О. Таттла (Luth, Tuttle, 1966) и др., происходит около 660° С в сухой системе при $P_{H_2O}=1$ и до $P_{H_2O}=2$ *кбар* (см. рис. 19, § 4). Влияние давления до 1 — 2 *кбар*, по-видимому, сказывается мало. При более же высоких давлениях кривая сольвуса, очевидно, поднимается до несколько более высоких температур. Точные цифровые данные влияния давления на распад в системе альбит — калишпат в настоящее время отсутствуют, однако несомненно, что рост давления при постоянной температуре благоприятствует распаду (Luth, Tuttle, 1966).

Фазовые соотношения между высокотемпературными и низкотемпературными плагиоклазами еще неопределеннее, чем между компонентами ряда щелочных полевых шпатов. Это объясняется как отсутствием достаточного количества достоверных экспериментальных данных, так и постепенным характером перехода (упорядочения) между высокими и низкими структурными состояниями с образованием ряда промежуточных типов. Тем не менее, высокотемпературный (высокий) структурный тип плагиоклазов, вероятно, характеризуется температурами не менее 700 — 800°С для олигоклазов и не менее 1200°С для более основных членов ряда. Соответственно с этим переходные структуры, по-видимому, возникают в интервале от 400—800 до 700—1200° С. Низкие структурные состояния — низкие альбиты, перистериты, плагиоклазы с объемно-центрированным анортитовым типом структуры и т. п. устойчивы, вероятно, при температурах ниже 400°С. Известные случаи образования высоких структурных форм при температурах ниже 400°С (Bowen, Tuttle, 1950) имеют, по-видимому, характер метастабильной кристаллизации (Русинов, 1965).

Нужно сказать, что все эти цифры пока лишь сугубо ориентировочны в силу отсутствия точных фактических данных по температурам перехода, широкой кристаллизации неупорядоченных (высоких) фаз вне поля своей устойчивости (метастабильно) и наличия процессов упорядочения в этих фазах при понижении температуры уже после их образования. Последнее имеет для нас первостепенное значение, ибо при быстрых структурных переходах в твердом состоянии (например, в основных плагиоклазах и т. п.) в решетках полевых шпатов может не сохраниться никаких следов их высокотемпературного происхождения. Медленные же в геологическом масштабе времени структурные превращения, вероятно, могут быть многократно ускорены разнообразными катализаторами (и в первую очередь присутствием воды в системе и т. п.; Марфунин, 1962), что тоже может привести к полному замещению высоких структурных состояний низкими. По-видимому, наиболее благоприятные условия для процессов упорядочения в решетках полевых шпатов появляются в результате довольно медленного снижения температуры в системе и при разнообразных повторных температурных воздействиях, в сочетании с действием летучих компонентов (разнообразные диафторитические явления и т. п.). Они, как правило, приводят к широкому развитию явлений упорядочения в полевых шпатах из природных ассоциаций и замещению неупорядоченных (высоких) структурных форм частично или полностью упорядоченными. Масштабы такого структурного упорядочения огромны и проявляются на огромных площадях, т. е. имеют региональный характер. Например, среди калишпатов магматических и метаморфических пород докембрийских щитов почти повсеместно преобладают максимально упорядоченный микроклин и промежуточный ортоклаз, в породах амфиболитовой фации обычно встречается за редким исключением ортоклаз и т. п. (Марфунин, 1962). В ассоциациях эпидот-амфиболитовой и зеленослан-

цевой фаций снова преобладает микроклин. Та или иная степень упорядоченности возникает, по-видимому, здесь не в связи с температурными условиями образования (возникновения) минеральных парагенезисов с полевым шпатом (ибо температуры образования гранулитовых пород, конечно, выше температур амфиболитовой фации), а в зависимости от совокупности температурных и каталитических факторов, действующих на горные породы в более поздние (последующие) периоды их истории (Марфунин, 1962).

Последнее утверждение основано на том, что, как уже отмечалось нами ранее, полевые шпаты магматических и высокотемпературных метаморфических пород, образованных в условиях гранулитовой, пироксеново-роговиковой, и, возможно, амфиболитовой (?) фаций, т. е. при температурах выше 700°С, по-видимому, всегда кристаллизуются (возникают) в высоких структурных состояниях (неупорядоченных). Поэтому факты присутствия среди гранулитовых пород докембрийских щитов микроклина, а в породах амфиболитовой фации — ортоклаза, очевидно, должны рассматриваться как явления структурного упорядочения.

Нередкие же случаи нахождения в приповерхностных и гипабиссальных интрузивных телах и эффузивах, а также в метаморфических породах спуррит-мервинитовой и пироксеново-роговиковой фаций неупорядоченных (высоких) щелочных полевых шпатов и плагиоклазов (исключая, пожалуй, анортит и битовнит), очевидно, следует считать следствием быстрого охлаждения (закалки) этих пород, препятствовавшего упорядочению структурно закристаллизовавшихся высоких полевых шпатов. Таким образом, присутствие в составе интрузивных и метаморфических минеральных ассоциаций, образованных в приповерхностных и гипабиссальных условиях, высокого альбита или санидина, конечно, является не результатом их более высокотемпературного происхождения, а следствием закалки (или замораживания) неупорядоченных полевошпатовых структур в условиях быстрого падения температуры.

Завершая обзор структурных состояний полевых шпатов, необходимо отметить, что несмотря на известный прогресс в изучении этой проблемы, наметившийся за последние годы, здесь имеется еще очень много неясных и дискуссионных моментов.

В силу этого решение некоторых из них можно рассматривать пока как чисто качественное (особенно это касается температурной оценки фазовых переходов и др.). Однако даже в такой форме они, конечно, представляют для нас большой интерес, ибо позволяют установить некоторые зависимости между структурными состояниями полевых шпатов и условиями их образования (и до некоторой степени последующей их историей).

Вопросы, касающиеся изучения структурных состояний полевых шпатов, устойчивых в тех или иных метаморфических породах, в настоящее время еще находятся лишь в стадии постановки (Марфунин, 1962). В данной области еще необходимы очень обстоятельные детальные исследования, сбор и систематизация большого фактического материала. Исследования, которые будут ставиться в свете этой проблемы в ближайшие годы, следует рассматривать как весьма важные и перспективные.

Теперь обратимся к рассмотрению вопроса о роли минералов группы полевых шпатов в метаморфических породах.

Калиевые полевые шпаты являются устойчивыми минеральными фазами продуктов как регионального, так и контактового метаморфизма. Они встречаются в различных термально-метаморфизованных осадках, включая сланцы и песчаники, в контактово-метаморфизованных кислых интрузивных и эффузивных породах и т. п.

В качестве типичных и достаточно широко распространенных компонентов метапелитовых ассоциаций калиевые полевые шпаты присутствуют в силлиманитсодержащих породах гранулитовой и амфиболитовой фаций регионального метаморфизма в ассоциации с плагиоклазом, гранатом, пироксеном, кварцем и др. Их появление в этих условиях обусловлено неустойчивостью слюд в связи, например, с реакциями типа: биотит + SiO_2 → калишпат + ортопироксен + H_2O; мусковит + + SiO_2 → калишпат + силлиманит + H_2O; сидерофиллит + SiO_2 → калишпат + пироп-альмандиновый гранат + H_2O; мусковит + кальцит + + SiO_2 → калишпат + анортит + H_2O + CO_2; биотит + мусковит + SiO_2 → калишпат + гранат (и/или кордиерит) + H_2O и т. п. Вместе с тем, поле устойчивости калишпата ограничивается здесь выплавлением гранитоидной эвтектики, температура которой зависит от парциального давления воды. Калиевые полевые шпаты мигматитов, по сути, являются уже магматическими образованиями. Однако, нередко очень трудно надежно отличать несомненно магматические вкрапленники калиевого полевого шпата от метакристов, образующихся в результате калиевого метасоматоза при более низкой температуре, что является ключом к проблеме «гранитизации».

В метапелитах более низкой степени метаморфизма (фации эпидот-амфиболитовая и зеленосланцевая), калишпаты встречаются значительно реже (преимущественно микроклин), так как их поле устойчивости ограничено лишь составами, весьма богатыми K_2O, например составами аркозовых песчаников и т. п. В породах, более богатых глиноземом, железом, магнием и пр., калий большей частью или даже целиком входит в состав слюд (биотита и мусковита). В лавсонит-глаукофановой фации калиевые полевые шпаты неизвестны. Однако это обусловлено, по-видимому, не прямой неустойчивостью их здесь, а резким сокращением соответствующего поля составов калишпатовых ассоциаций. Именно редкая встречаемость в данных природных условиях пород подходящего химического состава приводит пока к отсутствию находок калиевого полевого шпата в лавсонит-глаукофановой фации регионального метаморфизма. Чистый же калиевый полевой шпат в соответствии с экспериментальными данными (Seki, Kennedy, 1964) в присутствии воды (при избытке воды) должен быть устойчив вплоть до давлений $P_{H_2O} = 20$ *кбар* при температуре 400° С и до давлений $P_{H_2O} = 26—27$ *кбар* при 600° С, где он превращается в фазу состава $KAlSi_3O_8 \cdot H_2O$ (см. § 6). В реальных условиях, когда парциальное давление воды составляет лишь часть общего давления, моновариантное равновесие, ограничивающее область устойчивости калиевого полевого шпата, должно сдвинуться в область еще больших давлений.

В ассоциации с дистеном, в дистеновых гнейсах калишпат известен, но встречается редко, т. к. соответствующие *PT*-условия сравнительно редко достигаются при метаморфизме (например, «гранулиты» Саксонии). В фации дистеновых сланцев калишпат является обычным минералом мусковитовых пород без дистена. В типичных эклогитах мантии калишпат неизвестен, но встречается в некоторых эклогитоподобных породах переходных ступеней: в парагенезисе с пироповым (53% пиропового компонента; 40% железистости) гранатом и кварцем на о. Мадагаскар (Lacroix, 1914) или вместе с моноклинным пироксеном, оливином и пироп-альмандиновым гранатом (около 35% пиропа, 50—55% железистости) в ксенолитах эклогитоподобных пород из кимберлитовой трубки «Комсомольская» Мунского района Якутской АССР (по данным А. Д. Харькива).

При низких давлениях, т. е. в условиях контактового метаморфизма, калиевые полевые шпаты, очевидно, также всюду устойчивы (в породах соответствующего состава). Их образование в метапелитах

обусловлено либо уже упоминавшимися нами реакциями при взаимодействии слюд с кремнеземом и др., имевшими место при температурах пироксеново-роговиковой фации или несколько ниже, либо вызвано непосредственным разложением мусковита и железистого биотита по схеме: мусковит⟶калиевый полевой шпат+корунд+H_2O и аннит⟶калиевый полевой шпат+ферросиликаты+железо (или его окислы — магнетит, вюстит или гематит)+H_2O и др. (в зависимости от парциального давления кислорода в системе, см. § 9). Железисто-магнезиальные биотиты разлагаются с образованием калишпата и других минералов, в том числе железисто-магнезиальных силикатных и несиликатных фаз (оливины, пироксены, магнетит и т. п.) лишь при температурах, приближающихся к условиям спуррит-мервинитовой фации контактового метаморфизма, где устойчив, вероятно, только чистый флогопит. При достаточно низких температурах амфиболово-роговиковой фации калиевый полевой шпат, обычно представленный микроклином, присутствует в метапелитовых породах в парагенезисе с различными минералами в том числе и с андалузитом. В пироксен-роговиковой фации калишпат, представленный ортоклазом (или даже санидином?), встречается в породах еще более широкого диапазона составов. Таким образом, при повышении температуры поле составов с возможным калишпатом, несомненно, расширяется: здесь ортоклаз образуется за счет таких исходных пород, которые при низких температурах метаморфизма содержат лишь мусковит и биотит.

Все сказанное относится и к спуррит-мервинитовой фации, где, однако, поле составов, из которых мог бы быть получен калиевый полевой шпат, становится еще шире. Последнее обусловлено не только дальнейшим сокращением полей устойчивости железисто-магнезиальных слюд (биотитов), но и вхождением в состав высокотемпературной модификации калишпата ощутимых количеств альбитового компонента с образованием кали-натровых санидинов. Вместе с тем следует отметить, что в ассоциации с кварцем и достаточно кислыми плагиоклазами щелочные полевые шпаты эвтектически плавятся при повышенных температурах (особенно в условиях некоторого водного давления), следствием чего, очевидно, является образование всевозможных бухитов и родственных им пород, представляющих собой стекловатый агрегат, возникший в процессе быстрого охлаждения реоморфического расплава. Таким образом, область устойчивости при контактовом метаморфизме кварцево-полевошпатовых пород должна быть ограничена со стороны высоких температур процессами реоморфического плавления, и в спуррит-мервинитовой фации кварц-полевошпатовые породы неустойчивы.

Для области сравнительно низких температур характерно образование метасоматических калиевых полевых шпатов типа адуляра. В некоторых случаях калиевый метасоматоз настолько интенсивен, что плагиоклаз полностью замещается адуляром с закономерной ориентировкой псевдоморфоз, которые при оптических исследованиях могут быть приняты за первичный высокотемпературный санидин. Если такому метасоматозу подвергаются андезиты или диабазы с пилотакситовой структурой, то возникают породы, которые в некоторых случаях ошибочно описываются как трахиты (Соболев, Фишкин, 1953).

Завершая описания метаморфогенных калишпатов, следует еще раз отметить, что поскольку при высоких температурах они имеют полную смесимость с альбитом (см. выше и ч. I), то при своем образовании, кристаллизуясь в высоких структурных формах, они могут иметь, в зависимости от состава системы, ту или иную изоморфную примесь натрия. При снижении температуры и параллельном упорядочении структур обычно происходит распад таких кали-натровых полевых шпатов с образованием пертитов: смеси альбитового и калишпатового ком-

понента *. (Лишь при быстром охлаждении системы вследствие процессов закалки такого распада не происходит.) О составе щелочного полевого шпата в момент его образования таким образом может свидетельствовать лишь вся совокупность индивидуализированных (распавшихся) фаз в объеме наблюдаемого зерна пертита (исключая, конечно, пертиты метасоматического происхождения). Не подвергаются распаду при снижении температуры лишь щелочные полевые шпаты, близкие по составу к альбиту, и некоторые санидины. Структуры и внешний облик распавшихся фаз — пертитов — обнаруживают значительные вариации. Они зависят главным образом от соотношения $NaAlSi_3O_8$ и $KAlSi_3O_8$ в составе гомогенного зерна щелочного полевого шпата до распада, а также от ряда кинетических факторов и в первую очередь от времени, прошедшего после образования гомогенной фазы. Генетическая классификация пертитов, основанная на размерах и формах фаз распада, была предложена О. Ф. Таттлом (Tuttle, 1952). В этой классификации различные типы пертитов сопоставлялись с температурой образования полевошпатовых пород и с временем, т. е. с их последующей историей. При этом, как полагает О. Ф. Таттл, пертиты размерами менее 1μ должны образовываться преимущественно при явлениях распада щелочных полевых шпатов вулканических пород, пертиты размерами 1—5μ — при распаде полевых шпатов гипабиссальных интрузивов, а более крупные пертитовые обособления должны встречаться в больших плутонических телах. Аналогичная тенденция, вероятно, должна иметь место и в последовательности метаморфических пород, при движении от пород контактового метаморфизма к более глубинным породам регионального метаморфизма (гранулитовой и других фаций). Однако эта классификация, как и другие, подобные ей, не имеет под собой существенной фактической (в том числе и экспериментальной) базы и поэтому не может выйти за рамки чисто качественных рассуждений. Положение к тому же очень существенно осложняется разнообразными метасоматическими процессами, также приводящими к возникновению пертитовых структур (но не распада, а замещения). Различие пертитовых структур распада и замещения при этом становится важной самостоятельной проблемой. В силу этого совершенствование морфологических классификаций пертитов, несомненно, представляло бы известный интерес для целей генетической минералогии и петрологии.

Значительно более перспективными (так как трудности, возникающие здесь, вероятно, более легко преодолимы) в данном плане являются исследования Т. Барта (Barth, 1951), который, опираясь на факты су-

---

* По-видимому, в природе имеются и антипертиты распада — закономерно ориентированные вростки калиевого полевого шпата в плагиоклазе,— хотя генезис последних и нельзя считать окончательно выясненным. Образование антипертитов наиболее обычно в олигоклазе и андезине, менее обычно в альбите и совсем не встречается в лабрадоре и более основных плагиоклазах. Однако способность к вхождению калия в состав плагиоклаза (с последующим выделением при распаде в виде антипертита) зависит не только от содержания анортитовой составляющей, но и от температур образования твердых фаз: более высокотемпературные плагиоклазы содержат больше калия в твердом растворе, чем низкотемпературные (Sen, 1959). Этим, по-видимому, обусловлена преимущественная встречаемость калиевых плагиоклазов, превращенных при охлаждении в антипертиты распада, в породах гранулитовой фации, изверженных вулканических породах и некоторых контактовых роговиках.

Отмечаются находки и метасоматических антипертитов замещения. Они отличаются от антипертитов распада более высоким содержанием калия, присутствием калишпатовых обособлений большего размера, их неправильным распределением и формой (Deer, Howie, Zussman, 1963). Однако этих чисто морфологических признаков обычно недостаточно для надежного суждения о генезисе тех или иных природных антипертитов. Поэтому использование антипертитов (как и содержание калия в плагиоклазах) в целях термометрии, хотя и представляется в перспективе возможным, но в настоящее время затруднительно. Следует вместе с тем помнить, что здесь сохраняются все недостатки полевошпатовой термометрии (см. ниже).

ществования разрыва смесимости между членами ряда $NaAlSi_3O_8$—$KAlSi_3O_8$ и на геологический материал, попытался использовать составы сосуществующих щелочных полевых шпатов и плагиоклазов в качестве геологического термометра, справедливо при этом полагая, что при снижении температуры область несмесимости должна все более и более расширяться. Действительно, им было показано, что количество натрового компонента в сосуществующих щелочных полевых шпатах и плагиоклазах коррелируется с температурой их образования. Однако составленная Т. Бартом диаграмма несмесимости (сольвус) оказалась весьма неточной. Указанное выше обстоятельство не позволяет нам рекомендовать диаграмму Барта для широкого применения с целью определения температур образования полевошпатовых ассоциаций. Недавно проведенные минералогические исследования (Крылова, 1962; Лобач-Жученко, Крылов, 1966), поставленные с целью сравнения температур, получаемых по методу Барта (см. § 26), с температурами образования минеральных парагенезисов, получаемыми другими методами, показали довольно значительные расхождения цифровых данных. Они обусловлены, по-видимому, именно неточностью полевошпатового термометра *. Нужно сказать, что термометр в большинстве случаев указывает лишь на существование какого-либо нижнего температурного предела образования полевошпатовых пород, ибо истинная температура может быть значительно выше полученной (см. § 26). Последнее особенно касается пород, возникших при температурах выше 600—700° С. Но и этот нижний температурный предел, полученный методом Барта, очевидно, тоже не очень точен, так как при исследованиях не учитывается возможная роль метасоматических процессов (породы, подвергнутые альбитизации, нельзя анализировать методом Барта), а также ряд факторов, связанных с неполной упорядоченностью полевых шпатов, следствием чего может быть недостаточно полный пертитовый распад и т. п. Тем не менее, идею Т. Барта о возможности использования сосуществующих полевых шпатов с целью оценки температур образования полевошпатовых пород, видимо, нужно приветствовать, ибо она открывает новые перспективы для исследований, по крайней мере, в области низко- и среднетемпературных геологических процессов (ниже 600° С). Дальнейшие исследования потребуют лишь значительно более тщательного и точного экспериментального обоснования и увязки с новым фактическим материалом (Рябчиков, 1965).

Обратимся к вопросу устойчивости плагиоклазов в метаморфических породах. Эти минералы, как кислые, так и основные, по-видимому, могут быть стабильны в условиях любой фации регионального и контактового метаморфизма, исключая, пожалуй, область очень больших давлений. Однако в конкретных минеральных ассоциациях той или иной метаморфической фации или группы таких фаций может, очевидно, существовать (быть устойчивым) лишь плагиоклаз вполне определенного состава (ограниченный, конечно, какими-то пределами), в зависимости от химического состава системы.

Действительно, в метапелитовых и основных породах фации зеленых сланцев в ассоциации с хлоритом, мусковитом, кварцем, эпидотом, актинолитом, иногда биотитом, хлоритоидом, микроклином, альмандином и др. встречается только альбит или значительно реже альбит — олигоклаз. Плагиоклазы с содержанием более 7—15% анортитового компонента здесь не наблюдаются. В лавсонит-глаукофановой фации также устойчив лишь альбит. Здесь он ассоциирует с глаукофаном,

* Нужно отметить, что усовершенствованный И. Д. Рябчиковым (1965) полевошпатовый термометр Барта дает более точные результаты, однако сохранение основной идеи метода, естественно, привело к сохранению и его недостатков.

эпидотом, лавсонитом, хлоритом и т. п., однако в данной фации альбит встречается несравненно реже, чем в зеленых сланцах.

Неустойчивость основных плагиоклазов в фациях низкотемпературного регионального метаморфизма обусловлена многочисленными реакциями деанортитизации (в зависимости от состава системы), осуществляющимися в условиях избытка H_2O: анортит + H_2O → цоизит + + Al_2SiO_5 + кварц; анортит + гранат (гроссуляр) + корунд + H_2O → цоизит; анортит + гроссуляр + H_2O → цоизит + кварц; анортит + ортоклаз + + H_2O → эпидот (или цоизит) + мусковит + кварц; энстатит + анортит + + H_2O → роговая обманка + кварц; основной плагиоклаз + пироксен + + H_2O → эпидот (цоизит) + хлорит (или роговая обманка) + альбит + + кварц; анортит + гранат + гематит + H_2O → эпидот + кварц; анортит + + пироксен + оливин + H_2O → эпидот + хлорит + кварц и т. п. В условиях избытка CO_2 анортит оказывается также неустойчив вследствие реакций: анортит + $CaCO_3$ + SiO_2 → гроссуляр + CO_2; анортит + кальцит → скаполит, а при одновременном участии H_2O и CO_2 (при метаморфизме карбонатных осадков) из-за реакции анортит + $CaCO_3$ + H_2O → цоизит + + CO_2 и т. п.

Кроме того, область устойчивости анортита ограничена также рядом твердофазовых моновариантных равновесий: анортит + волластонит ⇄ гроссуляр + кварц; анортит + геленит ⇄ гроссуляр + корунд; анортит + волластонит + геленит ⇄ гроссуляр; анортит ⇄ гроссуляр + дистен + кварц. Последнее равновесие определяет общую устойчивость анортита в отсутствии воды и CO_2 (см. I часть; Newton, 1966). Оно, вероятно, имеет место, судя по предварительным данным, при давлении 9 *кбар*, температуре 400° С и при давлении 18 *кбар* и температуре 800° С. Его положение определенно свидетельствует о неустойчивости анортита в низкотемпературных породах регионального метаморфизма, (лавсонит-глаукофановой фации), образованных в условиях больших давлений. В присутствии воды, очевидно, вместо него здесь должен быть устойчив лавсонит, возникающий в соответствии с реакциями типа цоизит + Al_2SiO_5 + кварц + H_2O → лавсонит; цоизит + Al_2SiO_5 + + кварц → лавсонит + анортит и др. (см. I часть; Newton, 1966). В условиях же гроспидитовой субфации эклогитовой фации и, вероятно, в фации алмазоносных эклогитов, эквивалентной составу анортита, очевидно, должна быть ассоциация гроссулярового граната с дистеном и кварцем.

При температурах несколько более низких, чем минимальные температуры регионального метаморфизма (около 300—400° С), неустойчивость анортита обусловлена реакциями цеолитизации: анортит + + H_2O → безнатровый томсонит; анортит + SiO_2 + H_2O → вайракит и т. п. Альбит, вероятно, тоже неустойчив в этих условиях. Это вызвано, как и в предыдущем случае, реакциями цеолитизации, с инверсией альбита в водной среде в морденит, анальцим и др. или замещением его парагонитом.

При высоких давлениях альбит, как известно, разлагается на жадеит и кварц. Равновесие этих трех минеральных фаз, имеющее место при *T* 500° С, *P* 16 *кбар* и при *T* 800° С, *P* 23 *кбар* (Birch, LeComte, 1960), очевидно, обусловливает отсутствие альбита в породах верхней мантии. Во всяком случае, альбит должен быть неустойчив в фации алмазоносных эклогитов и в коэситовой фации мантии, а также в области наибольших давлений для глаукофан-лавсонитовой фации.

Вообще плагиоклазы, так же как и калиевые полевые шпаты, встречаются, по-видимому, лишь в эклогитах, образованных при не очень больших давлениях. Эти породы обычно называют эклогитоподобными. В них плагиоклаз ассоциирует с пироповым гранатом и моноклинным пироксеном. Сокращение поля устойчивости плагиоклазов

в фации эклогитов обусловлено совокупностью реакций эклогитизации. При этом альбитовый компонент плагиоклаза входит в форме жадеита в состав омфацитового пироксена (например, альбит + оливин → омфацит), а анортитовая составляющая входит в состав граната (например, анортит + оливин → гранат, анортит + ортопироксен → гранат + SiO_2 и т. д.). В общем виде наиболее характерные превращения при эклогитизации оливинового габбро можно изобразить в виде следующей схемы: лабрадор + оливин + диопсид → пироповый гранат + омфацит + SiO_2.

Так как равновесие альбит ⇄ жадеит + кварц имеет место при бо́льших давлениях, чем равновесие 3 анортит ⇄ гроссуляр + 2 дистен + + кварц, то становится понятным, почему в лавсонит-глаукофановой фации устойчив обычно лишь кислый плагиоклаз — альбит, но и он здесь встречается не очень часто.

Многочисленные реакции деанортитизации плагиоклазов, прогрессивно при снижении температуры сокращающие область устойчивости анортита в метаморфических породах, приводят к такому положению, что в ассоциации с теми или иными минеральными фазами определенных метаморфических фаций (или группы фаций) встречаются обычно лишь плагиоклазы, ограниченные определенными предельными составами.

В наиболее низкотемпературных породах фации зеленых сланцев устойчивы только плагиоклазы с содержанием анортита не более 10%. Для фации эпидотовых амфиболитов характерны в основном кислые плагиоклазы (№ 30 и меньше) с постепенным повышением предельного содержания анортита к верхней температурной границе фации. В условиях амфиболитовой фации уже образуются плагиоклазы любого состава, кроме, по-видимому, чистых альбитов. Наиболее основные плагиоклазы еще шире распространены в породах гранулитовой фации.

В фациях высоких давлений предельное содержание анортитового компонента в плагиоклазах при тех же температурах сокращается. Выше отмечалось, что в глаукофан-лавсонитовой фации возможен только альбит (вплоть до *PT*-линии его разложения). В фации дистеновых сланцев характерны лишь кислые плагиоклазы, но в дистеновых гнейсах встречаются породы с весьма основными плагиоклазами (почти до чистого анортита). Это указывает на относительно невысокое парциальное давление воды.

В частности, в гиперстеновых гнейсах устойчив, как правило, лишь лабрадор, причем здесь обнаруживается совершенно явная положительная корреляционная связь между магнезиальностью гиперстена и основностью плагиоклаза (см. § 56). Подобная же положительная корреляционная связь наблюдается и в гранатсодержащих породах гранулитовой фации между содержанием гроссулярового компонента в пиральспитах и процентным содержанием в плагиоклазах анортитовой составляющей. Плагиоклаз при этом изменяет свой номер от 40 до 70 (иногда даже до № 90; Соболев, 1964). Суммируя многочисленные минералогические наблюдения над составами плагиоклазов из гранулитов, вероятно, можно утверждать, что в метапелитовых ассоциациях (а также в основных метавулканитах, метаморфизованных карбонатных осадках и др.) никогда не встречается плагиоклаз кислее № 25—40.

Возможность образования кислого плагиоклаза ограничивается либо явлениями плавления, либо (при низком парциальном давлении воды) образованием непрерывного ряда кали-натровых полевых шпатов с относительно высоким содержанием анортитового компонента. Эти полевые шпаты в дальнейшем распадаются с образованием мезопертитов, характерных для типичных гранулитов.

Между региональными и контактовыми фациями и в более общем плане намечается сходство в отношении изменения составов плагиоклазов в зависимости от изменения температур метаморфизма. Оно наиболее ярко проявляется именно в тех довольно многочисленных случаях, когда минеральные ассоциации тех и других фаций подобны. Эта особенность в фациях контактового метаморфизма, как и в региональных условиях, выражается в прогрессивном изменении (повышении) номеров плагиоклазов — из метапелитовых и т. п. ассоциаций — по мере движения от низкотемпературных условий (роговообманково-роговиковая фация) к высокотемпературным. Однако в данном случае указанная тенденция проявляется, по-видимому, слабее в силу некоторого сокращения здесь числа реакций деанортитизации, обусловленных, например, неустойчивостью цоизита и эпидота в пироксеново-роговиковой фации и, частично, в амфиболово-роговиковой фации, неустойчивостью некоторых амфиболов в пироксеновых роговиках и т. п. Более того, в некоторых случаях, вероятно, может наблюдаться и обратный процесс: некоторое повышение содержания альбитового компонента в процессе прогрессивного повышения температуры метаморфизма. Этого, очевидно, можно ожидать при разложении натрийсодержащих амфиболов при одновременном образовании кальциевых пироксенов (например, по схеме SiO_2 + паргаситовая роговая обманка → средний плагиоклаз + диопсид + ортопироксен и др. фазы + H_2O) и т. п.

Аналогичные явления, конечно, происходят и на границах амфиболитовой фации и гранулитовой фации регионального метаморфизма, что, вероятно, также приводит к ряду отклонений от общей тенденции повышения основности плагиоклаза при повышении температуры метаморфизма.

§ 50. Скаполиты

Хотя составы природных скаполитов, как отмечают У. А. Дир, Р. А. Хауи и Дж. Зуссман (Deer, Howie, Zussman, 1963), не полностью укладываются в интервал составов между двумя (основными) конечными членами ряда мариалит — мейонит, тем не менее они все же могут быть представлены в качестве элементов серии твердых растворов $3NaAlSi_3O_8 \cdot NaCl — 3CaAl_2Si_2O_8 \cdot CaCO_3$ (или, что то же самое, — $Na_4(Al_3Si_9O_{24})Cl — Ca_4(Al_6Si_6O_{24})CO_3$, ибо отклонения от двухкомпонентной системы представляются не слишком большими. Богатые хлором скаполиты, как правило, богаты и натрием (часть Na может замещаться на K), а богатые CO_3 обычно оказываются обогащенными кальцием. В некоторых скаполитах весьма важную роль также играет анион SO_3, поэтому сульфат-мариалит и сульфат-мейонит даже могут быть приняты в качестве теоретических дополнительных конечных членов скаполитовой серии твердых растворов. Небольшие количества хлора иногда замещаются фтором, а также группой OH (Shaw, 1960).

Таким образом, главными типами изоморфизма в скаполитах можно считать: $NaSi \rightleftarrows CaAl$, как в серии плагиоклазов, и $CO_3 \rightleftarrows Cl \rightleftarrows SO_3$ (Shaw, 1960; Middleto, 1964). Идеальная формула минералов скаполитового ряда при этом записывается в следующем виде:

$$(Na_xCa_y)\,Al_{0,75x+1,5y}\,Si_{2,25x+1,5y}\,O_{24}R_{1-2},$$

где $x+y=4$; или в более общей форме:

$$W_4 \cdot Z_{12} \cdot O_{24} \cdot R,$$

где W — в основном Ca, Na и K, но могут сюда также включаться небольшие количества Mg, Fe, Mn и Ti; Z — Si и Al; R — Cl, F, CO_3, SO_3, OH и др. (Shaw, 1960; Deer, Howie, Zussman, 1963).

Чистый мариалит и чистый мейонит не были пока встречены в природе. Скаполиты, содержащие более 80% мариолитового или мейонитового компонента, также очень редки.

Скаполит в природе распространен в основном в метаморфических, метасоматических и гидротермально измененных породах. Он является весьма обычной составной частью богатых кальцием метаморфических пород регионального развития, таких как мраморы, известковистые гнейсы, гранулиты, метапелитовые карбонатные сланцы и т. д. По данным Д. М. Шоу (Shaw, 1960), скаполиты устойчивы (в породах соответствующего состава) в большинстве фаций регионального метаморфизма: в гранулитовой, амфиболитовой и эпидот-амфиболитовой, а также, возможно, в зеленосланцевой (?). Встречаются они также в некоторых дистенсодержащих и даже в эклогитоподобных породах вместе с полевыми шпатами. При контактовом метаморфизме скаполиты, как правило, не образуются. Появление же этих минералов на контактах интрузивов с известковистыми вмещающими породами обычно связано (за редким исключением) с позднейшими метасоматическими процессами. Находки скаполитов в изверженных, особенно основных и средних породах, по-видимому, также всегда обусловлены процессами позднейшей (постмагматической) метасоматической деятельности, причем они здесь в большинстве случаев являются продуктами щелочного метасоматоза. Исключением из этого правила могут являться лишь некоторые пегматиты, однако и в них очень часто скаполиты образуются гидротермально, при замещении ранних минеральных фаз.

Большинство исследователей, занимавшихся изучением скаполитов, отмечает, что минералы этой группы, как правило, находятся в замещающих соотношениях с плагиоклазом. Эти чисто морфологические наблюдения, дополненные рядом других сведений, в частности, фактами о многоминеральности скаполитовых ассоциаций и об отсутствии видимой корреляционной зависимости между составом скаполита и ассоциирующего с ним плагиоклаза (Shaw, 1960; Дымкин и др., 1967), позволяют, очевидно, утверждать, что в большинстве случаев равновесные условия в процессе скаполитизации не достигались. Это заключение в известной степени согласуется и с точкой зрения У. Файфа, Ф. Тернера и Дж. Ферхугена (Fyfe, Turner, Verhoogen, 1959), которые, основываясь на геологическом материале, полагают, что ассоциации плагиоклаз — кальцит — кварц (или волластонит) и скаполит — кальцит — кварц (или волластонит) являются взаимно исключающими. Однако по данным Д. С. Коржинского (1945), Т. Барта (Barth, 1952) и А. А. Маракушева (1965) при довольно слабой интенсивности процесса скаполитизации, между плагиоклазом и замещающим его более поздним наложенным скаполитом все же могут иногда устанавливаться отношения, в той или иной мере приближающиеся к равновесным (рис. 85). По мнению А. А. Маракушева, в этом случае достигается локальное или «мозаичное» равновесие между существующими фазами. Такие условия, по-видимому, имели место при метаморфизме карбонатных пород в глубинных докембрийских комплексах. Здесь, вероятно, скаполизация осуществлялась повсюду в достаточно однообразной геохимической обстановке, что обусловило относительную однородность вещественного состава скаполитов на очень больших площадях. В фациальном же отношении данные породы, очевидно, формировались в условиях достаточно высоких температур гранулитовой фации регионального метаморфизма (или достаточно близких к ней; Коржинский, 1945; Костюк, 1955; Маракушев, 1965).

Сопоставление составов, сосуществующих скаполитов и плагиоклазов из толщ глубоко метаморфизованных карбонатных пород позволило А. А. Маракушеву (1965) наметить существование экстремальной точки

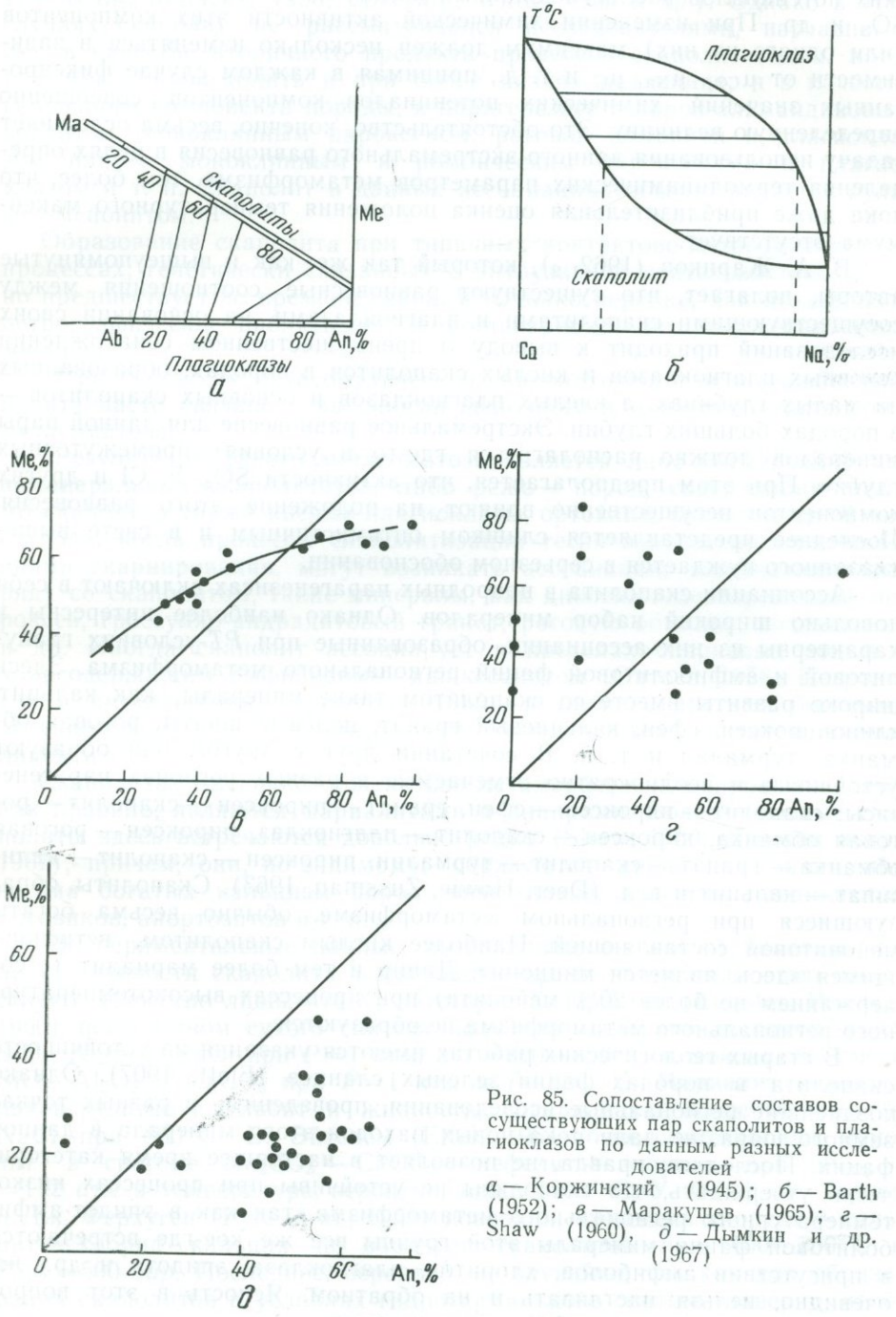


Рис. 85. Сопоставление составов сосуществующих пар скаполитов и плагиоклазов по данным разных исследователей

а — Коржинский (1945); *б* — Barth (1952); *в* — Маракушев (1965); *г* — Shaw (1960), *д* — Дымкин и др. (1967)

вблизи состава: плагиоклаз № 65 — скаполит с содержанием 65% мейонитового компонента (см. рис. 85, *в*). Этот экстремум для моновариантного равновесия скаполит $\rightleftarrows$ плагиоклаз $+ CaCO_3 + Na_2O + Cl_2 + SO_3$ характеризует, очевидно, некоторый температурный максимум, фиксированный при постоянном давлении и при постоянных значениях химических потенциалов вполне подвижных компонентов: натрия, хлора, CO_2, SO_3 и др. При изменении химической активности этих компонентов (или одного из них) максимум должен несколько изменяться в зависимости от μ_{CO_2}, μ_{Na}, μ_{Cl} и т. д., принимая в каждом случае фиксированных значений химических потенциалов компонентов совершенно определенную величину. Это обстоятельство, конечно, весьма осложняет задачу использования данного экстремального равновесия в целях определения термодинамических параметров метаморфизма, тем более, что пока даже приблизительная оценка положения температурного максимума отсутствует.

В. А. Жариков (1962[1, 2]), который так же, как и вышеупомянутые авторы, полагает, что существуют равновесные соотношения между сосуществующими скаполитами и плагиоклазами, на основании своих исследований приходит к выводу о преимущественном сонахождении основных плагиоклазов и кислых скаполитов в породах, образованных на малых глубинах, а кислых плагиоклазов и основных скаполитов — в породах больших глубин. Экстремальное равновесие для данной пары минералов должно располагаться где-то в условиях промежуточных глубин. При этом предполагается, что активности SO_3, F, Cl и других компонентов несущественно влияют на положение этого равновесия. Последнее представляется слишком оптимистичным и в свете вышесказанного нуждается в серьезном обосновании.

Ассоциации скаполита в природных парагенезисах включают в себя довольно широкий набор минералов. Однако наиболее интересны и характерны из них ассоциации, образованные при *PT*-условиях гранулитовой и амфиболитовой фаций регионального метаморфизма. Здесь широко развиты вместе со скаполитом такие минералы, как кальцит, клинопироксен, сфен, кальциевый гранат, полевые шпаты, роговая обманка, турмалин и т. п. В сочетании друг с другом они образуют устойчивые и неоднократно отмечаемые в разных регионах парагенезисы: скаполит — пироксен — сфен, гранат — пироксен — скаполит — роговая обманка, пироксен — скаполит — плагиоклаз, пироксен — роговая обманка — гранат — скаполит — турмалин, пироксен — скаполит — калишпат — кальцит и т. д. (Deer, Howie, Zussman, 1963). Скаполиты, образующиеся при региональном метаморфизме, обычно весьма богаты мейонитовой составляющей. Наиболее кислым скаполитом, встречающимся здесь, является миццонит. Дипир и тем более мариалит (с содержанием не более 20% мейонита) при процессах высокотемпературного регионального метаморфизма не образуются.

В старых геологических работах имеются указания на устойчивость скаполита в породах фации зеленых сланцев (Flett, 1907). Однако позднейшие региональные исследования, проведенные в разных точках земного шара, не дали пока новых находок этого минерала в данной фации. Последнее, правда, не позволяет в настоящее время категорически утверждать, что скаполиты не устойчивы при процессах низкотемпературного регионального метаморфизма, так как в эпидот-амфиболитовой фации минералы этой группы все же кое-где встречаются в присутствии амфиболов, хлоритов, плагиоклаза, эпидота и др., но, очевидно, нельзя настаивать и на обратном. Ясность в этот вопрос могут внести лишь дальнейшие исследования.

Нет также достаточной ясности и в отношении устойчивости минералов группы скаполита в фациях высоких давлений. В эклогитоподобных породах, содержащих вместе с пиральспитовым гранатом, мо-

ноклинным пироксеном, плагиоклазом, дистеном и апатитом, некоторое количество скаполита (Бобриевич и др., 1959), всегда наблюдаются признаки замещения плагиоклаза последним. Подобные же структурные отношения между этими минералами, а именно между скаполитом и плагиоклазом, отмечались и в других эклогитоподобных породах (Knorring, Kennedy, 1958; Lovering, White, 1964 и др.). Однако в этих случаях скаполит не рассматривался исследователями, изучавшими его, в качестве вторичного продукта процессов скаполитизации, которая могла происходить и при более низких давлениях, а в качестве первичного компонента породы, в парагенезисе с пироп-альмандиновым гранатом, моноклинным пироксеном, роговой обманкой и плагиоклазом или с моноклинным и ромбическим пироксенами и плагиоклазом и т. п. Скаполит в данных ассоциациях обычно является сульфат-мейонитом.

Образование скаполита при типичных контактово-метасоматических процессах, генетически связанных с интрузивной деятельностью, обычно предшествует во времени скарнам. Однако нередко, как показывают петрографические наблюдения, и постскарновое возникновение этого минерала.

При процессах метасоматической скаполитизации образование скаполита часто связано с явлениями щелочного или щелочно-галоидного метасоматоза.

Результатом такого метасоматоза является либо образование мономинеральных скаполититов, либо реже — пород, содержащих помимо скаполита также кислые плагиоклазы, ортоклаз, биотит и др. В тех случаях, когда процессы скаполитизации тесно переплетаются с явлениями скарнирования, могут возникать ассоциации, включающие наряду со скаполитом, такие минералы, как диопсид-геденбергитовый пироксен, гроссуляр-андрадитовый гранат, роговую обманку, волластонит и др. Иногда скаполит ассоциирует в пределах скарновых зон и с хлорсодержащим амфиболом — дашкесанитом (Онтоев, 1958; Петрология и металлогения Дашкесана, 1965), а также с другими богатыми летучими компонентами минералами — с флюоритом, апатитом, турмалином и т. п.

Скаполиты, имеющие контактово-метаморфическое происхождение, как правило, являются мариалитами и дипирами. Более основные скаполиты здесь встречаются довольно редко (Shaw, 1960; Дымкин и др., 1967), причем, они, по-видимому, образуются лишь при замещении весьма богатых кальцием пород: известняков, известково-силикатных роговиков, анортозитов и т. п.

Экспериментальные данные, позволившие бы как-то наметить поле устойчивости скаполита, в настоящее время почти полностью отсутствуют. Известно лишь, что Х. Эйгстер и Х. Простка (Eugster, Prostka, 1960) посредством сухого синтеза получили мариалит из смеси Na_2O, SiO_2, Al_2O_3 и NaCl при $P=1$ *атм*, и $T=700$—$850°$ С и мейонит из смеси SiO_2, Al_2O_3 и $CaCO_3$ при $P=1$ *атм* и $T=850°$ С. Мариалит плавится инконгруэнтно в альбит и жидкость, содержащую более 90 вес. % NaCl при 860° С. В. Эйтелем (Eitel, 1954) был синтезирован мейонит в системе Na_2CO_3 — $CaCO_3$ — нефелит — анортит при $P_{CO_2} = 112$ *атм* и температуре, вероятно, ниже 1500° С. У. Файф, Ф. Тернер и Дж. Ферхуген (Fyfe et al., 1959) показали, что смесь анортит — кальцит — хлорид кальция не образует скаполитов при 400—700° С и $P_{H_2O} = 500$ *бар*. Последнее, вероятно, не случайно, так как для образования скаполитов в условиях гидротермального синтеза, наверно, необходима довольно высокая температура, способная обусловить взаимодействие анортита с кальцитом в присутствии галогена (и/или серы). Очевидно, можно также утверждать, что чистый мейонит состава $Ca_4(Al_6Si_6O_{24})CO_3$, не устойчив в условиях регионального и контактово-

го метаморфизма, в силу устойчивости здесь вместо него эквивалентной ассоциации анортит — кальцит. В присутствии воды мейонит в поле устойчивости эпидота, конечно, должен разлагаться на эпидот и CO_2, а при более высоких температурах (вне поля эпидота) — на анортит, гроссуляр, корунд и CO_2 (см. § 6 и 55). Поэтому несомненно, что лишь фиксация галогенов, серы и, возможно, некоторых других элементов в природных скаполитах обусловливает устойчивость минералов этой группы в парагенезисах, возникающих в процессе регионального метаморфизма, контактового метасоматоза, гидротермально-пневматолитовой деятельности и т. п. Однако, по мнению У. Файфа и др. (Fyfe et al., 1959), при низких давлениях воды и высоких температурах скаполиты имеют тенденцию к гидролизу. Поэтому в этих условиях скаполиты могут кристаллизоваться лишь при температурах ниже 700° С.

Опираясь на эксперименты Х. Эйгстера и Х. Простки (Eugster, Prostka, 1960) и В. Эйтеля (Eitel, 1954), вероятно, можно утверждать, что более основные, т. е. богатые мейонитовой составляющей, скаполиты устойчивы до более высоких температур, чем мариалит. Таким образом, изоморфная примесь кальция (а также глинозема, CO_2 и др.) в скаполитах расширяет поле их устойчивости в высокотемпературную область. Действительно, наблюдения на природном материале, как будто подтверждают сказанное: в более высокотемпературных фациях регионального метаморфизма, в породах, приближающихся по составу к кальциевым метапелитам, устойчивы ассоциации с более основным скаполитом, тогда как в низкотемпературных фациях, при прочих равных условиях, обычно встречаются скаполиты несколько менее богатые мейонитом. На парагенезисы метасоматического происхождения сказанное, вероятно, не распространяется.

Отмеченная тенденция имеет очевидную аналогию с ситуацией, приводящей к преимущественной устойчивости плагиоклазов, богатых анортитом, в гранулитовой и амфиболитовой фациях. Сочетание этих двух процессов — прогрессивного повышения основности скаполитов и плагиоклазов с ростом температуры метаморфизма — приводит, очевидно, к отмеченному А. А. Маракушевым (1965) явлению движения составов в паре скаполит — плагиоклаз к экстремальной точке. В этом случае соотношение между скаполитом и плагиоклазом должны, видимо, приближаться к равновесным.

§ 51. Оливин

Оливины, играющие важную роль в недосыщенных кремнеземом магматических породах, имеют несоизмеримо меньшее значение в метаморфических породах. Недосыщенными силикатами в условиях регионального метаморфизма являются в основном некоторые магнезиальные амфиболы и биотиты, а в контактовых породах — ряд редких силикатов кальция.

Среди всех силикатов, слагающих метаморфические породы, оливин отличается наиболее простым составом. По сравнению с пироксенами и гранатами, в которых устанавливается возможность широких изоморфных замещений катионов в восьмерной и шестерной координации, минералы группы оливина, представляют собой двухкомпонентные изоморфные ряды. Для оливинов как магматических, так и метаморфических пород характерна полная изоморфная смесимость в ряду форстерит — фаялит (Mg_2SiO_4 — Fe_2SiO_4). К более редким минералам группы оливина относятся марганцовистые — тефроит (Mn_2SiO_4) и кнебелит $(Mg, Fe, Mn)_2SiO_4$, образующие совершенный изоморфный ряд

с фаялитом и частично с форстеритом. Несколько особняком стоит двойной силикат Ca и Mg монтичеллит — $CaMgSiO_4$, рассматриваемый также в группе оливина.

Наиболее чистые фостериты, практически не содержащие примеси железа, характерны для магнезиальных силикатных мраморов, образовавшихся как в процессе регионального метаморфизма, так и на контактах с интрузиями, а также для магнезиальных скарнов. В ассоциации с форстеритом в этих породах встречается доломит, кальцит, флогопит, диопсид, шпинель. В зависимости от содержания железа в исходной породе железистость форстерита может варьировать от 0 до 15—20%.

Оливины сходного состава с примесью от 5 до 15% фаялитового компонента характерны для некоторых пород эклогитовой фации. Однако даже в самых магнезиальных ассоциациях здесь всегда есть некоторая примесь железа (химически чистые форстериты встречаются только в мраморах). В условиях эклогитовой фации практически стираются различия между магматическими и метаморфическими породами, и оливины пироповых гипербазитов (оливинитов, дунитов, лерцолитов) не отличаются по составу от оливинов обычных ультраосновных пород. В пиропсодержащих гипербазитах в равновесии с оливином всегда устанавливается диопсид (хотя бы в очень незначительных количествах, например, в дунитах) и энстатит. Несмотря на количественные различия в содержании пиропа, оливина, энстатита и иногда шпинели, составы этих минералов и, в частности, оливина, близки во всех типах пород.

Магнезиальные оливины с содержанием до 20% фаялитового компонента отмечаются также в породах, метаморфизованных в условиях гранулитовой фации. К таким породам относятся мелкие тела метаморфизованных гипербазитов, образующие небольшие линзы в толщах метаморфических пород, в частности, оливино-пироксеновые ортосланцы, описанные в Становом хребте (Другова, Неелов, 1960), содержащие наряду с оливином бронзит, диопсид, гранат и амфибол.

В глубинных ксенолитах из туфов кратера Оаху на Гавайских островах (White, 1966) отмечены колебания железистости оливина в парагенезисе с клинопироксеном, гранатом, ортопироксеном (±амфибол) от 22 до 39%. Соответственно железистость граната составляет 26 и 38% (по данным неполных анализов). Эти цифры выходят за пределы колебаний железистости оливина в гипербазитах.

Большая редкость оливина промежуточного состава в метаморфических породах обусловливается неустойчивостью при высоких P оливина с основным плагиоклазом. Можно привести лишь единичные примеры, в частности ассоциацию оливина ($Ng=1{,}765$—$1{,}780$; $Np=1{,}722$—$1{,}743$; $2V=-75°$) с железистостью 46—57%, граната ($N=1{,}784$, $a=11{,}598$ κX) с железистостью 63%, клинопироксена, флогопита и доломита в кристаллических известняках Побужья (Ушакова, 1960) и две бескварцевые ассоциации метабазитов из Адирондака (Buddington, 1952), где наряду с оливином отмечен гранат с железистостью 50 и 59%, диопсид, роговая обманка и плигиоклаз № 45 и 26 соответственно. Хотя в последнем случае для оливина и не приведено никаких констант, можно считать, исходя из данных железистости граната, что примесь фаялита, очевидно, не превышает 40—45%.

Наиболее железистые фаялиты отмечены в эвлизитовых ассоциациях — метаморфизованных железистых породах, описанных в основном из гранулитовой фации. Подобные породы известны и в более низкотемпературных комплексах, например, на Украине, в комплексе Правобережного района, где они тесно ассоциируют с куммингтонитовыми кварцитами и сланцами и сложены кварцем, фаялитом ($f=95\%$), феррогиперстеном, гранатом, геденбергитом и амфиболом. Сравнивая эту

ассоциацию с оливин-гиперстеновыми кварцитами Ханкайского массива в Приморье, находящимися вместе с высокотемпературными гранат-силлиманит-кордиеритовыми и другими гнейсами, А. А. Маракушев, исходя из разницы в железистости оливинов в сходных парагенезисах, приходит к выводу о некотором влиянии температуры на устойчивость кварц-оливинового парагенезиса (Маракушев, 1965). Однако разница в железистости оливинов в указанных парагенезисах Украины и Приморья очень невелика (10%). Сомнительность этого вывода иллюстрируется примером устойчивости фаялита с железистостью 96% в эвлизитах Кольского полуострова (Бондаренко, Дагелайский, 1961) в тесной связи с породами гранулитовой фации. В парагенезисе с этим оливином отмечены кварц, гранат, гиперстен, геденбергит, магнетит.

Несмотря на редкость кратко рассмотренных выше ассоциаций с оливином в метаморфических породах (ряд форстерит — фаялит) и отсутствие аналитического материала для статистической обработки, на наш взгляд, достаточно четко, по имеющимся данным, выделяется несколько парагенетических типов состава оливинов. Прежде всего, это чистые форстериты из мраморов и магнезиальных скарнов. Второй тип образует форстерит из пироповых оливинитов и перидотитов.

В третью группу можно выделить оливины из метаморфизованных ультраосновных и некоторых основных пород в гранулитовой фации, отличающихся несколько повышенной железистостью по сравнению с оливинами эклогитовой фации. И, наконец, резко выделяются фаялиты из железистых кварцитов и эвлизитов.

Минералы изоморфного ряда — фаялит — тефроит (исключая чистый фаялит) — обычны для марганцовистых скарнов и редких типов метаморфических пород, образовавшихся за счет метаморфизма железо-марганцовистых осадков. В этих породах тефроит и кнебелит ассоциируют обычно с марганцовистыми карбонатами и силикатами.

Весьма редким минералом является монтичеллит. В метаморфических породах он встречается в контактово-метасоматических образованиях, а также иногда в высокотемпературных контактах основных пород в ассоциации с редкими силикатами кальция. В магнезиальных скарнах монтичеллит ассоциирует со шпинелью. Как показано В. И. Синяковым (1964), монтичеллиты метасоматических пород характеризуются постоянным составом: их железистость не выходит за пределы 5—15%. Нередко монтичеллит встречается также в щелочных ультраосновных изверженных породах.

§ 52. Гранаты

Минералы группы граната являются одними из наиболее характерных и важных минералов различных типов метаморфических пород, образующихся как в условиях регионального, так и контактового метаморфизма. Более того — это минералы преимущественно метаморфических пород и в породах магматических имеют как по распространенности, так и по числу разновидностей совершенно второстепенное значение. Гранаты пироп-альмандинового ряда, чрезвычайно широко распространенные в метаморфических породах, могут иногда служить критерием для выявления термодинамических условий формирования тех или иных метаморфических комплексов.

Важной особенностью структуры гранатов является повышенное координационное число Mg и Fe^{2+} по сравнению с другими силикатами. Во всех силикатах Mg и Fe^{2+} обладают координационным числом 6, в гранатах же для них характерна восьмерная координация. В то время как для Ca и Mg такая координация является обычной, для Mg и Fe^{2+} повышение координационного числа связано с повышением

давления при их образовании (Соболев, 1949). Повышение координации придает железо-магнезиальным гранатам более высокую плотность. Экспериментальные данные показывают, что нижний предел давлений, необходимых для образования даже железистого граната — альмандина — достаточно высок, порядка 3 *кбар* в сухих системах. В гидротермальных условиях альмандин синтезирован при P до 500 *атм*. Вхождение магнезиального компонента еще более повышает этот предел, причем, чем выше давление, тем больше магнезиального компонента входит в их состав.

Кальциевые же гранаты в отношении генезиса образуют резко обособленную группу. Они устойчивы в широком диапазоне давлений, вплоть до самых высоких, но наиболее характерны для пород контактово-метасоматических, образующихся при самых низких давлениях. Промежуточное положение занимают марганцовые гранаты.

Железо-магнезиальные гранаты являются самыми высокотемпературными образованиями. Кальциевые гранаты образуются в широком интервале температур, причем нижний температурный предел их образования довольно низок, по сравнению с другими гранатами.

Марганцовые гранаты устойчивы в наиболее низкотемпературных условиях регионального метаморфизма или в особых редких обогащенных марганцем высокотемпературных метаморфических породах.

В отношении составов кальциевые и магнезиально-железистые гранаты занимают противоположное положение. В то время как кальциевые гранаты появляются в породах, где $Ca+Na>Al$, железо-магнезиальные гранаты характерны в условиях регионального метаморфизма в породах с избытком алюминия. Редкость пород первого типа в условиях регионального метаморфизма обусловливает редкость кальциевых гранатов в этих условиях (вне связи с контактовыми явлениями). В условиях наиболее высоких давлений (гроспидиты) разница в составах пород, необходимая для образования тех или иных гранатов, стирается и железо-магнезиальные и кальциевые гранаты образуют непрерывный ряд.

Как отмечено выше, состав граната в значительной степени зависит от состава породы и от условий образования, что неоднократно подчеркивалось в литературе (Коржинский, 1936; Соболев, 1949, 1960). Различными исследователями делались попытки установления наиболее общих типов составов гранатов в зависимости от состава пород (Heritsch, 1927; Wright, 1938; Tröger, 1959). В табл. 32, составленной на основании обработки более 1000 химических анализов гранатов из определенных парагенезисов по литературным данным (Н. Соболев, 1964), приведены парагенетические типы гранатов. Выделено около 40 парагенетических типов гранатов, большинство которых относится к метаморфическим породам (остальные, имеющие подчиненное значение, приводятся здесь лишь для полноты характеристики всех гранатов). Статистическая обработка материала (вычисление средних составов и дисперсий) позволила в ряде случаев выявить конкретные типоморфные признаки состава гранатов в определенных ассоциациях. Наряду с вычисленными средними составами гранатов из разных парагенезисов по содержанию чистых конечных членов, в таблице введены графы суммарного содержания кальциевого компонента (гроссуляр+ +андрадит+уваровит) и железистости f ($FeO/FeO+MgO$), являющиеся важными для характеристики пироп-альмандиновых гранатов.

Наиболее богатые пироповым компонентом гранаты относятся к эклогитовой фации, в которой стирается резкая граница между магматическими и метаморфическими породами. Особой стабильностью состава и высоким содержанием пиропа, наряду с повышенным содержанием кальция, характеризуются гранаты ультраосновных пород. Гранаты из различных пиропсодержащих гипербазитов — оливинитов,

Таблица 32

Парагенетические типы породообразующих гранатов

№ п.п	Типы пород	Количество анализов	Пироп	Альмандин	Спессартин	Гроссуляр	Андрадит	Уваровит	Скиагит	Са-компонент	f
	А) Пиропы										
1	Ультраосновные породы	89	70,0±3,7	15,6±3,8	0,6±0,4	4,0±4,1	4,5±3,9	4,8±2,2	0,5±1,0	13,0±1,9	18±4
2	Эклогиты, связанные с кимберлитами	18	59,7±13,5	22,5±9,8	0,4±0,4	10,3±7,0	4,2±3,8	2,2±3,8	0,7±1,4	16,7±7,3	29±12
2а	Корундовый эклогит	1	44,0	13,5	0,3	42,2	—	—	—	16,7±7,3	23
	Б) Альмандин-пиропы										
3	Эклогиты метаморфических комплексов	31	39,6±17,0	38,7±12,5	0,9±1,0	17,2±6,8	3,5±4,2	0,1±0,5	—	20,8±6,0	52±18
4	Дистеновые эклогиты	24	38,7±7,0	37,5±6,7	0,8±0,3	22,0±1,0	1,0±1,4	—	—	23,0±2,7	49±11
4а	Дистеновые эклогиты (гроспидитовая субфация)	5	32,4±6,2	26,1±5,4	0,8±0,2	39,2±6,0	1,5±0,8	—	—	40,7±6,6	44±7
	В) Пироп-альмандины										
5	Гранулиты	16	35,1±9,0	58,2±9,2	1,4±1,6	4,6±2,3	0,7±1,2	—	—	5,3±2,3	63±10
6	Гнейсы с кордиеритом	16	27,8±4,5	65,8±3,4	1,8±1,5	2,5±2,4	1,1±1,4	—	1,0±1,9	3,6±2,5	71±5
7	Гиперстен-плагиоклазовые породы	13	27,3±12,0	61,8±9,0	1,9±0,9	6,5±5,1	2,5±2,4	—	—	9,0±4,9	70±12
8	Жедритовые породы	8	29,2±10,1	61,6±12,2	1,3±1,0	6,3±3,6	1,6±2,0	—	—	7,9±4,4	68±12
9	Двупироксен-плагиоклазовые породы	27	26,0±12,5	53,0±10,4	2,1±1,2	16,4±3,4	2,5±3,2	—	—	18,9±2,3	67±15
10	Диопсид-плагиоклазовые породы	14	18,5±11,5	54,0±11,4	2,6±2,0	19,8±8,5	4,2±6,0	—	1,0±3,5	24,0±5,7	75±16

Г) Альмандины

11	Эвлизиты	3	5,4±3,0	73,2±3,7	0,9±0,5	18,8±1,2	1,7±2,3	—	—	20,5±1,7	93±4
12	Диопсид анортитовые породы	3	5,2±1,8	51,3±5,4	2,3±1,5	33,9±4,3	7,2±3,3	—	—	41,1±3,8	91±5
13	Граниты, биотитовые гнейсы, керамические пегматиты, кислые эффузивы (2)	110	17,8±8,2	71,5±7,6	5,1±4,9	4,0±3,5	1,3±1,8	—	0,3±1,4	5,3±2,9	81±8
14	Кислые эффузивы (1)	12	12,8±3,9	67,1±6,0	13,7±1,7	12,8±4,4	3,6±4,3	—	—	16,4±1,7	84±3
15	Амфиболиты и амфиболитовые гнейсы	37	14,1±4,2	59,8±5,2	4,3±5,2	18,6±5,4	3,2±4,0	—	—	21,8±6,1	80±6
16	Ставролит-дистеновые породы	6	12,5±1,0	75,0±5,1	4,4±2,6	5,5±3,9	0,9±1,0	—	—	6,4±4,4	86±1
17	Мусковитовые и серицитовые сланцы	47	11,7±6,4	69,6±9,6	5,6±5,9	10,4±7,0	2,0±0,7	—	0,7±2,5	12,4±6,2	86±8
18	Грюнеритовые породы	9	6,1±3,9	81,4±5,7	2,0±1,6	7,3±5,2	2,5±2,4	—	0,7±1,7	9,8±5,6	93±4
19	Роговики	12	10,1±6,0	78,2±5,1	5,7±4,9	3,7±2,6	2,0±2,9	—	0,3±2,7	5,7±4,1	89±6

Д) Альмандин-спессартины

20	Мусковитовые пегматиты	50	5,9±2,6	64,0±7,0	26,2±9,4	3,4±2,7	0,7±1,4	—	—	4,1±2,9	—
21	Богатые марганцем редкие породы	12	3,0±3,3	44,8±12,4	27,2±9,2	16,8±10,4	8,2±7,9	—	—	25,0±9,6	—
22	Богатые марганцем редкие породы	7	5,5±1,6	18,8±4,3	54,6±6,1	18,3±5,4	2,8±2,2	—	—	21,1±5,8	—
23	Редкометальные пегматиты	55	1,5±19	38,5±1,0	55,8±8,1	3,0±2,8	1,2±2,5	—	0,3±1,1	4,2±3,3	—
24	Редкие марганецсодержащие породы (высокотемпературные)	7	17,1±6,3	26,1±13,0	51,8±11,2	4,0±4,2	1,0±0,5	—	—	5,0±4,2	—

Е) Спессартины

25	Богатые марганцем редкие породы	12	2,2±1,8	9,4±3,8	77,3±7,6	8,3±4,9	2,8±3,7	—	—	11,1±5,6	—
26	Редкометальные пегматиты	13	1,1±1,6	11,0±5,9	84,3±6,2	3,0±1,7	0,3±1,8	—	0,3±2,9	3,3±1,7	—

Продолжение табл. 32

№ п. п	Типы пород	Количество анализов	Пироп	Альмандин	Спессартин	Гроссуляр	Андрадит	Уваровит	Скиагит	Са-компонент	f
					Ж) Спессартин-гроссуляры						
27	Богатые марганцем редкие породы	9	0,9±1,7	10,2±5,2	26,6±13,9	51,9±14,5	10,4±9,1	—	—	62,3±15,1	—
					З) Гроссуляры						
28	Мраморы	10	3,3±1,9	2,2±2,1	0,6±0,8	87,7±5,0	6,2±4,7	—	—	Пиральспитовый компонент	6,1±3,3
29	Диопсид-анортитовый гнейс	1	1,7	17,7	4,7	70,9	5,0	—	—	—	24,1
30	Скарны	70	3,0±3,2	4,2±3,6	2,5±3,6	70,2±10,6	20,1±9,6	—	—	—	9,7±6,5
31	Гроспидиты	8	17,2±6,4	13,0±3,6	0,3±0,1	67,6±6,7	1,8±1,0	0,1±0,1	—	30,5±5,0	43±6
					И) Гроссуляр-андрадиты						
32	Кодуриты и др.	3	2,9±0,4	7,1±4,8	12,9±9,2	26,5±19,0	50,6±12,0	—	—	22,9±7,6	—
33	Скарны	64	1,9±2,1	4,1±2,2	1,4±1,5	36,6±7,7	56,0±8,1	—	—	7,4±3,3	—
34	Святоносит	1	3,2	7,5	1,6	25,5	60,2 2,0	—	—	12,3	—
					К) Андрадиты						
35	Скарны	96	1,5±1,2	2,0±2,1	1,1±1,5	6,6±6,5	88,3±8,6	—	0,5±1,3	4,6±2,7	—
					Л) Шорломиты						
36	Щелочные интрузивные породы	36	2,9±2,5	1,9±2,8	0,6±0,4	14,5±11,4	53,2±14,8 15,0±8,6*	—	11,4±7,4**	5,7±4,2	—
37	Щелочные эффузивы . .	9	5,0±3,8	3,8±2,7	0,7±0,4	16,0±7,5	52,0±5,2 10,0±7,2*	—	12,5±6,9**	9,5±7,2	—

* $CaFe_2Ti_3O_{12}$
** $Ca_3Ti_2Si_3O_{12}$

вебстеритов, лерцолитов, — несмотря на некоторые различия в парагенезисе, не отличаются по составу. Следует отметить, что во всех отмеченных породах кроме оливина или энстатита всегда присутствует диопсид; это определяет место состава гранатов из этих пород в перидотитовой точке диаграммы эклогитовой фации. Такой же состав характерен для гранатов из связующей массы кимберлита и из пироповых серпентинитов, представляющих собой измененные перидотиты. Близость состава и условий генезиса пиропов всех указанных пород позволила объединить их в один тип (см. табл. 32, № 1). Интересно отметить, что в природе до сих пор не обнаружено чистого пиропа. Максимальное содержание пиропового компонента достигает 79% при содержании кальциевого компонента не менее 10%. Отчасти это связано с условиями образования, но зависит главным образом от состава породы.

Имеющийся фактический материал по составу гранатов в гипербазитах, содержащих практически постоянное количество кальциевого компонента, дает возможность в свете новых экспериментальных данных оценить давление при их образовании. Парагенезисы, аналогичные парагенезисам природных пиропсодержащих гипербазитов были получены экспериментально Мак-Грегором при $P=16$ *кбар*, $T=1100°$ С в системе форстерит — энстатит — диопсид — шпинель (см. § 5). Интересно, что в более недосыщенной SiO_2 системе, без энстатита, для получения парагенезиса с гранатом потребовалось уже 29 *кбар* при $T=1000°$ С. Основным отличием полученных при этих и более высоких давлениях (до 40 *кбар*) парагенезисов от наблюдаемых природных ассоциаций, является сильно повышенное содержание кальциевого компонента в гранате (см. рис. 25), увеличивающееся в одном и том же парагенезисе с повышением давления (до 42% гроссуляра при 35 *кбар* и 62% гроссуляра при 40 *кбар*, $T=1000°$ С). Однако Куширо и др. (см. § 5) для двупироксеновых парагенезисов дает цифры, очень близкие к природным, с уменьшением содержания гроссуляра при увеличении давления от 19 до 13% ($T=1400°$ С).

Гранаты из эклогитов, отличающиеся весьма широкими колебаниями железистости и содержания кальция, разделены на два типа, выделенные по наиболее общим генетическим признакам. Это, с одной стороны, гранаты из глубинных эклогитов, связанных с кимберлитами и обнаруженные в виде ксенолитов в кимберлитовых трубках (см. табл. 32, № 2) и с другой стороны, гранаты из эклогитов, характерных для метаморфических комплексов (см. табл. 32). В последнюю группу попадают разнообразные гранаты: от богатых пиропом гранатов из эклогитов, генетически связанных с гипербазитами до почти чисто альмандиновых, богатых кальцием гранатов из эклогитов, связанных с глаукофановыми сланцами. Несомненно, здесь необходимо дальнейшее более детальное подразделение, попытка которого уже имеется (Smulikowski, 1965; Colemanetal, 1965).

Общей особенностью гранатов из эклогитов является наличие довольно высокой прямой связи между содержанием кальциевого и альмандинового компонентов: $\rho=0{,}60$ при $n=57$. Более наглядно наличие такой связи видно при сравнении типов 2 и 3 (см. табл. 32). Более железистые гранаты эклогитов метаморфических комплексов содержат в среднем больше кальция, чем магнезиальные из эклогитов кимберлитовых трубок. Типы 2 и 3 значительно отличаются друг от друга средним содержанием кальция и железистостью.

Близкими по составу к гранатам типа 3 (см. табл. 32), но отличающимися в среднем повышенным содержанием кальция и меньшими колебаниями железистости, являются гранаты из особого парагенезиса эклогитовой фации — дистеновых эклогитов (+кварц) (см. табл. 32, № 4). Исходя из парагенетической диаграммы эклогитовой фации,

эклогиты с дистеном считались предельными для этой фации по содержанию кальция (Бобриевич, Смирнов, Соболев, 1960). Однако затем были выявлены значительные колебания состава. Обнаружение корунда в одном из ксенолитов эклогитов в кимберлитах Якутии (Н. Соболев, 1964) с содержанием кальциевого компонента в гранате около 40% послужило доказательством разрыва изоморфного ряда пироп — гроссуляр в этих условиях, не зависящего от содержания кремнезема, вопреки мнению О'Хара (O'Hara, Mercy, 1963), считающему, что подобный разрыв имеет место только для пород с избытком кремнезема.

Вместе с тем более подробное изучение гроспидитов показало, что этот разрыв не является свойством самого ряда пироп—гроссуляр, а происходит в связи с влиянием Na_2O, разлагающим гранаты промежуточного состава с образованием жадеитсодержащего пироксена и дистена (Н. Соболев и др., 1966_2). Этому разложению благоприятствует понижение давления и температуры, а также уменьшение железистости гранатов (Sobolev et al., 1968). Наиболее низкое содержание кальциевого компонента в гранате (до 21%) при не очень высоком содержании Na_2O в пироксене характерно для цоизитсодержащих дистеновых эклогитов Полярного Урала.

Исключительно редкими и своеобразными породами эклогитовой фации являются гроспидиты, встреченные только в виде ксенолитов в кимберлитах Якутии (Бобриевич, Смирнов, Соболев, 1960), для которых в парагенезисе с дистеном установлен непрерывный ряд гранатов пироп — гроссуляр (Соболев, Зюзин, Кузнецов, 1966_2). Для образования этих пород характерно более высокое давление, чем для эклогитов. Выделяются породы с гранатом, содержащим менее 50% кальциевого компонента — дистеновые эклогиты гроспидитовой субфации, в отличие от обычных дистеновых эклогитов (см. табл. 32, № 4б) и с содержанием больше 50% кальциевого компонента — гроспидиты (см. табл. 32, № 4в).

В гранатах из пород, относящихся к гранулитовой фации, отмечаются (так же как и в гранатах эклогитов) значительные колебания состава как по железистости, так и по содержанию кальциевого компонента. Величина железистости гранатов из кварцсодержащих пород гранулитовой фации обычно не опускается ниже некоторого предела, близкого 60% (железистость граната в парагенезисе с кордиеритом). Равновесие гранат — кордиерит представляет особый интерес как показатель давления. При заданной температуре и давлении возможны четыре парагенезиса, нонвариантных в отношении железистости, в каждый из которых наряду с гранатом и кордиеритом входят: 1) силлиманит+кварц; 2) силлиманит+шпинель; 3) гиперстен+кварц; 4) гиперстен+шпинель. Железистость граната в каждом из указанных парагенезисов различна, являясь максимальной в парагенезисе 1 и минимальной в парагенезисе 4. По данным В. В. Хлестова (1964), разница в железистости граната этих парагенезисов с кордиеритом для заданных *PT*-условий образования пород юго-западного Прибайкалья достигает 24% (от 78 до 54%). Наиболее типичным из перечисленных равновесий можно считать равновесие граната и кордиерита с силлиманитом и кварцем. Для этой ассоциации имеется ряд точек от самых высокожелезистых, относящихся к роговикам, до наиболее низких f (рис. 86). В условиях наиболее высоких температур и давлений становится устойчивой предельная ассоциация гиперстена с силлиманитом. Впервые возможность такого равновесия была обоснована В. В. Хлестовым (1964), а затем детально разобрана А. А. Маракушевым (1965).

Как уже было отмечено, в бескварцевых парагенезисах железистость граната достигает 50%. Однако в некоторых полевошпатовых гранулитах, содержащих кварц, гранат имеет пониженную железистость (до 40%), что указывает на повышенные давления при их обра-

зовании. Подтверждением наличия таких давлений является присутствие в некоторых гранулитах дистена, указывающего на принадлежность этих пород к фации дистеновых гнейсов.

Парагенетические типы гранатов из пород гранулитовой фации выделены для наиболее типичных ассоциаций — гранат-полевошпатово-кварцевых (табл. 32, № 5) с кордиеритом и силлиманитом и основных чарнокитовых (см. табл. 32, № 7, 9, 10, 11, 12).

В пироксенсодержащих породах, где наряду с гиперстеном и диопсидом распространены плагиоклаз и кварц переменного состава, выделяются гранат-гиперстеновые и гранат-гиперстен-диопсидовые кристаллические сланцы (№ 7, 9). Отмечаются также гранат-диопсидовые породы с амфиболом и плагиоклазом, которые в ряде случаев называют эклогитоподобными, особенно в случае нахождения их в виде включений в кимберлитовых трубках.

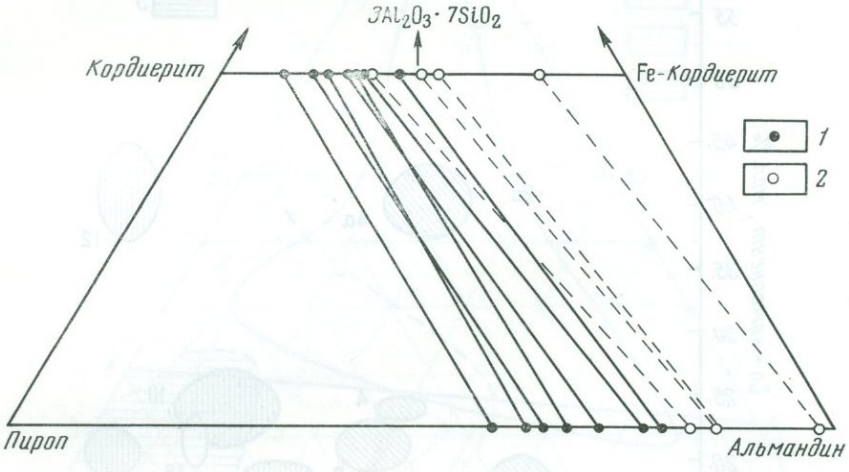


Рис. 86. Соотношение железистости граната и кордиерита:
1 — в гнейсах; *2* — в роговиках

По характеру фемических минералов все указанные ассоциации сходны с таковыми эклогитовой фации. Для гранатов этих пород также особую роль в составе играет содержание кальциевого компонента. Постоянное содержание его характерно для гранат-двупироксено-плагиоклазовых пород (№ 9). Более низким содержанием кальция отличаются гранаты из ассоциации с бескальциевыми минералами, более высоким, чем в двупироксеновых породах — из ассоциации с диопсидом и роговой обманкой. В некоторых редких породах, содержащих диопсид и анортит, содержание кальциевого компонента в гранате превышает 40% (№ 12). В подобной ассоциации, а также в гранат-анортитовых породах встречаются кальциевые гранаты, характеризующиеся повышенным содержанием железо-магнезиального компонента, в отличие от гранатов из скарнов. Предельное содержание альмандина+пиропа, равное 24%, зафиксировано в ассоциации с диопсидом и плагиоклазом № 90 в породах Украинского кристаллического массива (Гнатив, 1960). Этот состав выделен в отдельный парагенетический тип (№ 9).

Гранат промежуточного, альмандин-гроссулярового состава, содержащий 58% кальциевого компонента, описан Н. Г. Удовкиной (устное сообщение) из гранат-цоизит-кварц-полевошпатовых жил на Полярном Урале. Его состав (%): пироп — 2,0, альмандин — 38,3, спессартин — 2,0, гроссуляр — 55,7, андрадит — 2,0; железистость — 95%, $N = 1{,}770$; $a_0 = 11{,}739$ Å.

Наиболее железистыми гранатами гранулитовой фации являются гранаты эвлизитов (№ 11), в некоторых случаях содержащие значительную примесь спессартинового компонента.

В ассоциации с различными амфиболами, относящимися частично к амфиболитовой фации, частично к фации дистеновых гнейсов гранаты имеют разнообразный состав. Наиболее магнезиальны (в среднем)

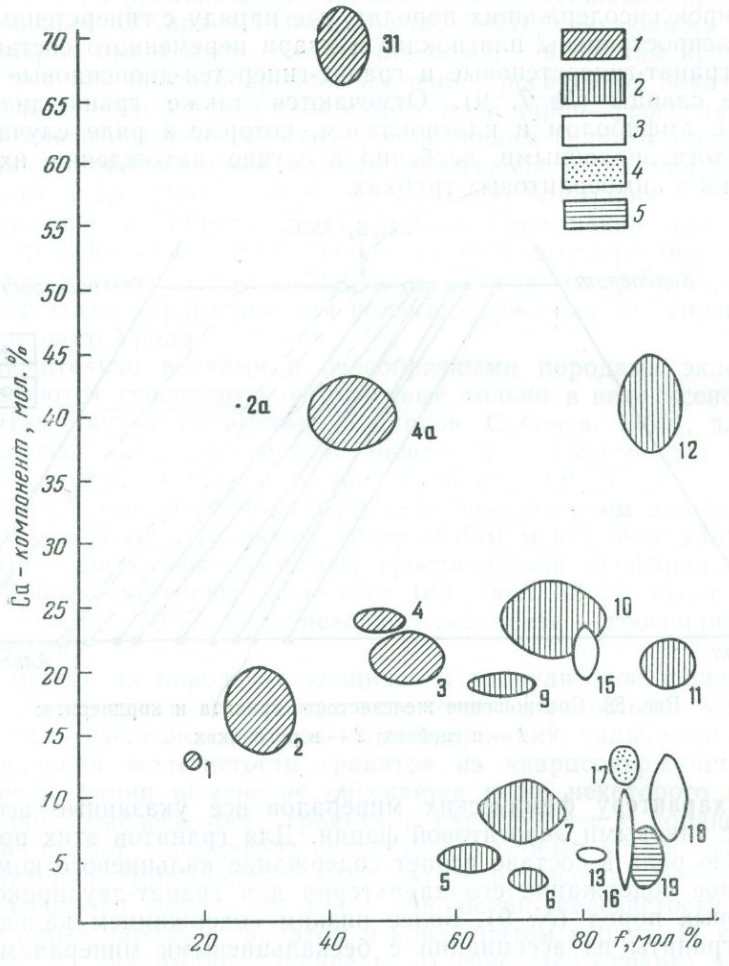


Рис. 87. 95%-ные доверительные эллипсы, построенные на основании доверительных интервалов средних содержаний кальциевого компонента и железистости гранатов

Из фаций: *1* — эклогитовой; *2* — гранулитовой; *3* — амфиболитовой и дистеновых сланцев; *4* — эпидот-амфиболитовой; *5* — роговиковой. Оси эллипсов параллельны координатным осям, поскольку в большинстве парагенетических типов связь между данными переменными незначима. Номера эллипсов отвечают номерам в табл. 36

гранаты из ассоциации с жедритом (№ 8), относимые к фации дистеновых гнейсов. Железистые гранаты с повышенным содержанием кальция характерны для парагенезиса с роговой обманкой в амфиболитах и гнейсах (№ 15). Наиболее железисты гранаты из парагенезиса с грюнеритом в железистых кварцитах (№ 18).

К фации дистеновых сланцев относятся гранаты из дистеновых, ставролитовых и ставролит-дистеновых сланцев. Постоянный состав по

железистости характерен для гранатов из парагенезиса со ставролитом и дистеном (№ 16).

В отдельный парагенетический тип выделены составы гранатов из различных пород с биотитом, хотя они и относятся к разным фациям. Сюда ввиду близости составов и парагенезисов отнесены также гранаты из гранитов и керамических пегматитов. Для гранатов выделенного типа характерно пониженное содержание кальция и широкие колебания железистости (№ 13).

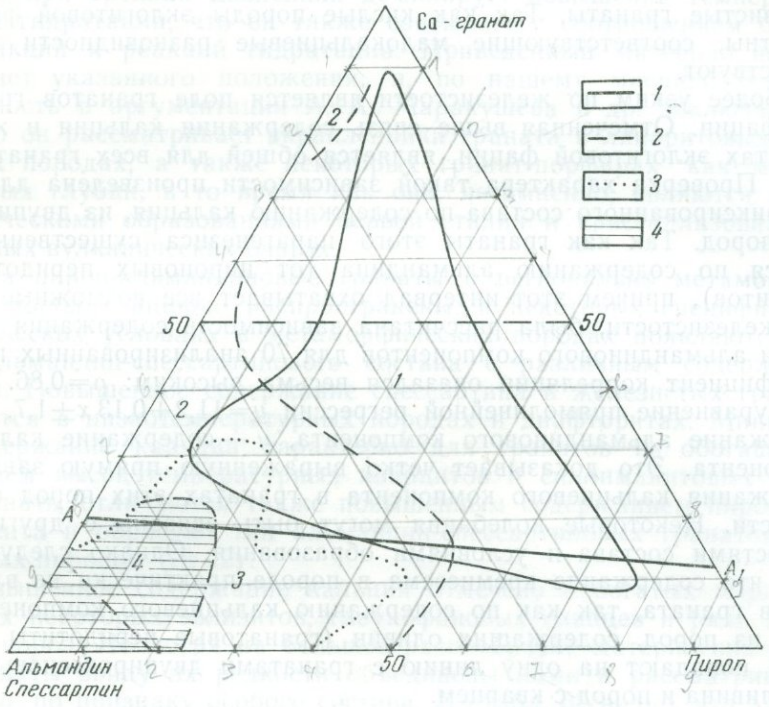


Рис. 88. Сводная диаграмма полей составов пироп-альмандиновых гранатов из разных фаций метаморфизма

1 — из эклогитовой (вместе с гроспидитами); *2* — из гранулитовой (вместе с богатыми кальцием гранатами); *3* — из амфиболитовой (вместе с фациями дистеновых гнейсов и сланцев); *4* — из эпидот-амфиболитовой и роговиковой.

AA_1 — линия, разделяющая составы гранатов в парагенезисе с бескальциевыми фемическими минералами (ниже линии) и с кальцийсодержащими (выше линии)

Повышенная железистость характерна для гранатов из парагенезиса с мусковитом. Составы, выделенные в тип № 17, относятся к эпидот-амфиболитовой фации. Наиболее железистые гранаты, за исключением типа № 18 (амфиболитовая фация), относятся к роговиковой фации. Это — гранаты из различных альмандинсодержащих роговиков и относимые сюда гранаты эффузивных и гипабиссальных пород, содержащих включения типичных роговиков (№ 14, 19).

Как показано выше, для пироп-альмандиновых гранатов метаморфических пород четким типоморфным признаком является содержание кальциевого компонента и железистость. На рис. 87 построены эллипсы доверительных интервалов среднего содержания этих компонентов в выделенных типах. Для некоторых типов характерны значительные отличия по содержанию кальция. Это — гранаты из ультраосновных пород (№ 1), дистеновых эклогитов (№ 4, 4а), кислых эффузивов

(№ 14), двупироксен-плагиоклазовых пород (№ 9). Другие четко различаются по железистости: гранаты из амфиболитов (№ 15), кордиеритовых гнейсов (№ 6), ставролит-дистеновых пород (№ 16). В то же время несколько типов не имеют четких границ и доверительные интервалы их перекрываются (№ 10, 15, 16, 17, 18, 19).

На рис. 88 дана обзорная диаграмма полей составов пироп-альмандиновых гранатов для различных фаций метаморфизма. В область наиболее магнезиальных составов заходит поле эклогитовой фации. Естественно, что в этих условиях давлений могут быть устойчивы и железистые гранаты. Так как кислые породы эклогитовой фации неизвестны, соответствующие малокальциевые разновидности гранатов отсутствуют.

Более узким по железистости является поле гранатов гранулитовой фации. Отмеченная выше связь содержания кальция и железа в гранатах эклогитовой фации, является общей для всех гранатов этого ряда. Проверка характера такой зависимости произведена для гранатов фиксированного состава по содержанию кальция, из двупироксеновых пород. Так как гранаты этого парагенезиса существенно отличаются по содержанию альмандина (от пироповых перидотитов до эвлизитов), причем этот интервал охватывает все возможные колебания железистости, была рассчитана зависимость содержания кальциевого и альмандинового компонентов для 70 анализированных гранатов. Коэффициент корреляции оказался весьма высоким: $\rho=0{,}86$. Рассчитано уравнение прямолинейной регрессии $y=11{,}2+0{,}13\,x\pm1{,}7$, где x — содержание альмандинового компонента, y — содержание кальциевого компонента. Это доказывает четко выраженную прямую зависимость содержания кальциевого компонента в гранатах этих пород от железистости. Некоторые колебания могут быть связаны с другими особенностями состава и условиями образования. Однако следует отметить, что содержание кремнезема в породе практически не влияет на состав граната, так как по содержанию кальциевого компонента гранаты из пород, содержащих оливин (гранатовые перидотиты и эвлизиты) попадают на одну линию с гранатами двупироксеновых пород без оливина и пород с кварцем.

Поле гранатов амфиболитовой фации, объединенной здесь с фацией дистеновых гнейсов, отличается сложностью. Значительное постоянство состава по железистости отмечается для богатых кальцием гранатов, составы которых располагаются выше линии AA_1 (см. рис. 88), в то время как для гранатов, бедных кальцием, относящихся по сути дела к фации дистеновых гнейсов, пределы колебаний по железистости доходят почти до границы поля гранулитовой фации. И, наконец, максимальной железистостью, наряду с низким содержанием кальция, характеризуются составы 4 поля — гранатов роговиковой фации, которое полностью совпадает с полем гранатов эпидот-амфиболитовой фации.

Таким образом, совершенно отчетливо намечаются две тенденции изменения состава железо-магнезиальных гранатов с изменением термодинамических параметров: 1) предельное содержание пиропового компонента в гранате и его значение уменьшаются с понижением давления; 2) то же самое происходит с понижением температуры. Подобное несоответствие действия температуры и давления здесь связано не с аномальным наклоном кривых равновесия, а с различием реакций в сложных системах, обусловливающих эти тенденции. Уменьшение поля устойчивости граната с уменьшением давления связано с изменением координации катионов при реакции, а именно: переходом алюминия из шестерной координации в четверную, а магния и двухвалентного железа из весьмерной в шестерную. Сужение поля устойчивости граната с понижением температуры обусловлено реакциями дегидра-

тации, имеющими подавляющий тепловой эффект. Интересно отметить, что имеются первые экспериментальные данные, подтверждающие указанную тенденцию.

Мы не можем согласиться с мнением А. А. Маракушева (1966$_3$), что поле железо-магнезиальных гранатов расширяется как в породах наименее глубинных, так и в наиболее глубинных и сужается в породах средней глубинности, причем глубинность у него прямо пропорциональна давлению. Теоретически он объясняет такую закономерность тем, что при средних давлениях доминирует повышение температуры реакций гидратации, что он также связывает с соотношением безводных реакций и реакций гидратации. Приведенный материал не подтверждает указанного положения, и, по нашему мнению, основная погрешность в аргументации А. А. Маракушева и др. заключается в том, что он рассматривает вкрапленники граната в липаритовых и дацитовых породах, а также некоторых гранит-порфирах как минералы малых глубин, в то время как они, несомненно, являются интрателлурическими образованиями первой стадии и кристаллизовались в глубинных вулканических очагах.

Хотя пироп-альмандиновые гранаты в регионально метаморфизованных породах широко распространены, в некоторых специфических геохимических условиях в метаморфических породах появляются гранаты альмандин-спессартинового состава с различным содержанием кальция. Повышенное содержание спессартина в железистых гранатах отмечается в низкотемпературных породах и диафторитах. Минимальное содержание кальция характерно для гранатов из обогащенных марганцем высокотемпературных кварцитов и силлиманитовых пород. Эти гранаты отличаются также повышенным содержанием пиропового компонента и образуют тип альмандин-спессартиновых гранатов, обогащенных пиропом (№ 22).

Повышенное содержание кальция отмечено в богатых марганцем гранатах некоторых эвлизитов, глаукофановых сланцев и ряда других редких пород. Несмотря на большое разнообразие материнских пород, эти гранаты ввиду их редкости объединены нами и рассматриваются отдельно по признаку особого состава. Из табл. 32 видно, что эти гранаты при одинаковом содержании спессартина с пегматитовыми гранатами отличаются от них большим содержанием кальциевого компонента. Для наглядной иллюстрации этого нами условно выделены три типа гранатов, соответствующие среднему содержанию спессартина гранатам мусковитовых и редкометальных пегматитов. Все они отличаются средним повышенным содержанием кальция (№ 21, 23, 25).

Выше отмечены специфические кальциевые гранаты, встречающиеся в условиях эклогитовой и гранулитовой фаций, отличающиеся повышенным содержанием пиропа и альмандина. Особый состав характерен также и для кальциевых гранатов метаморфизованных железо-марганцевых пород Индии (кодуритовая и гондитовая серии). В них содержится переменное количество альмандинового и спессартинового компонента, достигающее в так называемых спандитах 30%. Эти гранаты выделены в отдельный тип (№ 32).

Кальциевые гранаты существенно гроссулярового состава отмечаются в мраморах, залегающих среди регионально-метаморфизованных пород, образованных вне связи с контактовым метаморфизмом. Средние цифры для выделенного типа приведены в табл. 32 № 28.

В контактово-метасоматических породах широко развиты гранаты гроссуляр-андрадитового ряда с составами, полностью охватывающими весь изоморфный ряд. Статистически выделяются три типа гранатов из скарнов (№ 30, 33, 35). В щелочных интрузивных и эффузивных породах отмечаются кальциевые гранаты с существенным содержанием титана (№ 36, 37).

Обширный аналитический материал позволяет уточнить пределы колебаний состава минералов группы граната. Вышеизложенное позволяет заключить, что в метаморфических породах, с учетом редких случаев, фиксируется полная смесимость между выделенными Винчеллом рядами: пиральспит и уграндит.

§ 53. Кордиерит

Кордиерит — железо-магнезиальный алюмосиликат, характерный для богатых глиноземом пород высокотемпературных фаций малых и средних давлений. В среднетемпературных фациях он встречается значительно реже и совершенно неизвестен из низкотемпературных метаморфических образований. Природные кордиериты относятся к ромбической сингонии. Существует также их искусственный гексагональный полиморфный аналог — индиалит, устойчивый только при очень высоких температурах (1200° С и более; Miyashiro, 1957). Природный индиалит найден лишь в единственном случае — в горелых породах угленосного бассейна Бокаро в Индии (Miyashiro et al., 1955).

Соотношения главных компонентов в составе всех природных кордиеритов довольно точно отвечают стехиометрической формуле $(Fe^{+2}, Mg)_2Al_4Si_5O_{18}$. Отмечается присутствие также небольшого количества трехвалентного железа, замещающего алюминий (обычно не более 1—1,5, реже до 2—2,5% вес. Fe_2O_3), и марганца (обычно менее 0,5—1,0 вес.% MnO и лишь в наиболее железистых разностях — до 2—3%). Содержания титана, кальция и щелочей, как правило, ничтожны (Leake, 1960; Schreyer, 1964, 1965; Deer, Howie, Zussman, 1962; Hyama, 1956, 1960).

В химических анализах практически всех природных кордиеритов отмечено присутствие конституционной воды (в подавляющем большинстве случаев в пределах 1,0—2,5 вес.% H_2O). В то же время известны синтетические кордиериты, совершенно не содержащие воды. При нагревании природные кордиериты также могут полностью обезвоживаться без разрушения их кристаллической решетки. Процесс обезвоживания сопровождается постепенным изменением показателей преломления и угла $2VN_p$ кордиерита (Hyama, 1958)*. Нагревание на воздухе при 850° С дает полное обезвоживание минерала в течение часа. Тот же эффект может быть получен при температуре 700° С за двое суток, а при температуре 1000° — за 10 минут. Гидротермальные опыты показали, что повышение водного давления тормозит процесс обезвоживания кордиерита. При $P_{H_2O}=800$ *бар* существенного обезвоживания не было даже после двухсуточной выдержки при $T=800°$ С (Iiyama, 1958).

Вопрос о форме воды в кордиеритах до настоящего времени окончательно не выяснен. Существуют предположения о вхождении молекул H_2O в крупные каналы кольцевой структуры минерала (типа «цеолитной» воды), а также и о возможности замещения части ионов O^{--} в кристаллической решетке кордиеритов группами OH^- с соответствующими изменениями характера катионов (Sugiura, 1959; Iiyama, 1960). Концепция о молекулярной форме воды для кордиеритов аргументирована более полно. Доказана возможность вхождения дополнительных компонентов в каналы структуры кордиерита, поскольку синтезированы Mg-кордиериты с содержанием аргона до 3 вес.% (Schreyer. Yoder, Aldrich, 1950; Smith, Schreyer, 1962).

Показано также, что инфракрасные спектры водосодержащих кор-

* Для магнезиальных кордиеритов, полученных гидротермальным путем, изменению содержания H_2O на 1% вес. % соответствовало изменение на 0,008 (Schreyer, Yoder, 1964).

диеритов имеют абсорбционные пики при $\lambda=2{,}7—2{,}8\,\mu$ и $\lambda=6{,}1\mu$, характеризующие молекулярную воду (эти пики отсутствуют у безводных искусственных кордиеритов; Schreyer, Yoder, 1964).

Наконец, приведено сравнение показателей преломления и плотностей природных магнезиальных кордиеритов с величинами, рассчитанными для случаев с молекулярной и гидроксильной формами воды. Получено хорошее совпадение фактического материала с цифрами для первого случая (Schreyer, Yoder, 1964).

Преобладающим типом изоморфизма для кордиеритов являются взаимозамещения магния и железа. Природные кордиериты известны практически во всем интервале железистости — от 0 до 100%, хотя количественно явно преобладают магнезиальные разности (главным образом с f от 15 до 45 мол.%). Замещение алюминия трехвалентным железом наблюдается лишь в небольших пределах. Отношение $\frac{Fe^{+3}}{Al}$ для анализированных кордиеритов никогда не поднимается выше 0,1 (Leake, 1960), да и то во многих случаях возможно завышение содержания Fe_2O_3 за счет того, что не совсем точно были определены FeO и примеси рудных минералов. Отношение содержаний кремнезема и глинозема также колеблется в очень малых пределах.

Хотя кордиериты практически представляют собой бинарную, железо-магнезиальную серию, определение их состава по физическим свойствам затруднено. Показатель преломления и удельный вес для кордиерита лишь грубо коррелируется с его железистостью, точность определения которой по соответствующим диаграммам составляет в среднем около $\pm$12—15 мол.% (Leake, 1960)*. В ряде случаев наблюдаются большие систематические отклонения, связанные с изменением знака угла оптических осей минерала от минуса до плюса (Костюк, 1953). Еще менее надежно использование для этих целей величины угла оптических осей кордиеритов, которая колеблется иногда даже в пределах одного образца (Tsuboi, 1936; Brammall, 1936).

Все это, по-видимому, связано, с одной стороны, с колебанием содержания воды в кордиеритах, а с другой — с проявлениями различной степени упорядоченности — неупорядоченности в их структуре. Для устранения влияния этих факторов Т. Ийяма (Iiyama, 1956) предложил определять оптические свойства кордиеритов после их полного обезвоживания десятиминутным прокаливанием при 1000° С. Этот метод заслуживает внимания, но пока еще недостаточно разработан. Не ясно, в частности, насколько нивелируется при этом степень структурной неупорядоченности разных кордиеритов.

А. Мияширо и другие исследователи показали (Miyashiro, et al., 1955; Miyashiro, 1957), что структурное состояние кордиерита зависит от термической истории отдельных кристаллов, а не является прямой функцией их состава. В качестве числовой характеристики структуры А. Мияширо предложен показатель искажения Δ, определяющий степень отклонения структуры от гексагональной. Он вычисляется исходя из брегговских величин углов θ (в градусах для $CuK\alpha_1$-излучения) трех пиков *A*, *B*, *D* порошковых рентгенограмм кордиеритов (их индексы, соответственно — 511, 421, 131):

$$\Delta = 2\theta_D - \frac{2\theta_A + 2\theta_B}{2}.$$

---

* Относительное влияние величины железистости на оптические свойства убывает с уменьшением суммарного содержания железо-магнезиального компонента. Поэтому для таких минералов, как кордиерит, а также ставролит и хлоритоид, корреляция показателей преломления с железистостью невысока. Это усугубляется еще и тем, что для малых содержаний резко возрастают относительные ошибки в химических определениях (особенно для магния в данном случае).

У гексагонального аналога кордиерита — индиалита — эти три пика сливаются в один пик 2131 ($\Delta=0$). Максимальные величины показателя искажения Δ природных кордиеритов доходят до 0,29—0,31.

При постоянном составе кордиерита его оптические свойства в значительной мере коррелируются с Δ. Установлено, что с ростом Δ понижается показатель преломления и повышается величина $-2V$ (Miyashiro, 1957).

Зависимость показателя искажения от условий образования кордиеритов далеко не выяснена. Мнение А. Мияширо (Miyashiro, 1957) о приуроченности кордиеритов с наивысшими значениями Δ к наиболее низким температурам обосновано недостаточно. В его собственных опытах изменение Δ кордиеритов при нагревании было сложным, и резкое падение величины показателя искажения наблюдалось лишь на коротком температурном интервале вблизи 1400° С, что, видимо, связано с переходом кордиерита в индиалит. В. Шрейер и Х. Иодер (Schreyer, Yoder, 1964) на основании гидротермального синтеза кордиерита пришли даже к обратному заключению: при прочих равных условиях Δ кордиерита растет с температурой. Следует отметить, что приведенные ими материалы в этом отношении неполны и порой противоречивы; они также не дают основания для слишком категорического вывода. Гораздо более надежно их заключение о повышении показателя искажения кордиеритов с увеличением экспозиции гидротермальных опытов, а также с ростом давления воды в эксперименте. Эти результаты В. Шрейера и Х. Иодера показывают насколько многообразны факторы, определяющие физические свойства кордиеритов.

Следует признать, что задача определения состава кордиеритов по их физическим характеристикам пока не решена удовлетворительно. Возможно, в дальнейшем успех в этом направлении будет достигнут комплексным использованием различных физических свойств (включая оптику, рентгеноструктурные данные, удельный вес). Для этого требуется в первую очередь, чтобы химическая характеристика новых находок кордиеритов сопровождалась определениями всех указанных физических констант.

Кордиерит наиболее характерен для метапелитов высоко- и отчасти среднетемпературных ступеней контактового и регионального метаморфизма. Отмечается он и в некоторых типах гранитов и пегматитов (Изох, 1965), а также в контаминированных норитах (Read, 1923). Из метасоматитов, включающих кордиерит, можно указать различные кордиерит-антофиллитовые породы (Bugge, 1943; Eskola, 1914, 1952; Mathias, 1952), а также десилицированные образования (с сапфирином, шпинелью и т. п.) в контактах кислых и ультраосновных пород (Prider, 1940, 1945; Segnit, 1957). Кордиерит может находиться в ассоциации практически с любым из минералов, встречающихся в перечисленных группах пород, за исключением, пожалуй, лишь одного моноклинного пироксена.

Как показывают геологические наблюдения и теоретические парагенетические рассмотрения, отдельные минеральные ассоциации с участием кордиерита характеризуют различные фациальные условия метаморфизма.

Наиболее высокотемпературную область регионального метаморфизма представляет парагенезис кордиерита с гранатом, гиперстеном и калиевым полевым шпатом, вытесняющий биотит в кварцсодержащих породах самых высокотемпературных ступеней двупироксен-гнейсовой (гранулитовой) фации. Находки такой минеральной ассоциации известны, например, в архее Алданского щита (Кулиш, 1964).

Парагенезис кордиерита с гранатом и калишпатом (без гиперстена) характерен практически для всей двупироксен-гнейсовой фации (Eskola, 1952; Parras, 1958; Hietanen, 1943), а при несколько пониженных дав-

лениях — также и для амфиболитовой фации (Хлестов, Ушакова, 1965). В более низкотемпературных условиях его вытесняет ассоциация силлиманита (андалузита) с биотитом и кварцем, а при наименьших давлениях — ассоциация биотита с мусковитом и кварцем. В отсутствии калишпата кордиерит с гранатом устойчив почти во всей высокотемпературной области регионального метаморфизма, а также и на некоторых ступенях среднетемпературных фаций.

При повышенных давлениях, в условиях, переходных к эклогитовой и дистен-гнейсовой фациям, парагенезис кордиерита с гранатом сменяется ассоциацией гиперстена с силлиманитом и кварцем (до перехода силлиманита в дистен; Хлестов, 1964; Маракушев, 1965). При меньших температурах гранат-кордиеритовый парагенезис возможен и среди некоторых дистенсодержащих пород.

Во всей *PT*-области двупироксен-гнейсовой фации устойчива и ассоциация кордиерита с ромбическим пироксеном (±плагиоклаз) (Prider, 1945; Eskola, 1952). В более низкотемпературных условиях он вытесняется жедритом (+кварц). Весьма маложелезистый кордиерит отмечен с энстатитом также и для наиболее высокотемпературных ступеней амфиболитовой фации, но только в отсутствии плагиоклаза (Хлестов, Ушакова, 1965). Это хорошо согласуется с экспериментальными данными Акеллы и Винклера (Akella, Winkler, 1966), согласно которым, при $P_{H_2O}=2$ *кбар* природные жедриты устойчивы с кварцем вплоть до 800° С (см. § 6).

Ассоциация кордиерита с гранатом и силлиманитом характерна для кинцигитов и подобных им пород, широко распространенных среди высокотемпературных образований. Вместо силлиманита отмечается иногда андалузит и лишь редко — дистен. В среднетемпературных условиях поле устойчивости этой ассоциации ограничивается равновесием гранат+силлиманит+кордиерит ($+H_2O$); ставролит+кварц. Парагенезис последних двух минералов представляет собой относительно более низкие температуры. Среднетемпературная минеральная ассоциация кордиерита со ставролитом не является частой, но отмечена в достаточно многих местах (Zwart, 1958; Хильтова, 1961; Johnson, 1962; Leo, 1963). Сравнительно редок парагенезис кордиерита с хлоритоидом (Halferdahl, 1961), указывающийся для контактовых ореолов некоторых гранитоидных массивов, и, по-видимому, представляющий несколько пониженные давления в температурном интервале эпидот-амфиболитовой фации.

Из слюд с кордиеритом наиболее обычен биотит. Эта пара минералов устойчива, как при средних, так и при высоких температурах. С мусковитом кордиерит встречается реже. Ассоциация кордиерита, мусковита и граната характеризует для эпидот-амфиболитовой фации область относительно низких давлений. При этом кордиерит обычно имеет довольно высокую железистость. Например, для пегматитов с таким парагенезисом из района Миканит (Колорадо, США) описан кордиерит с $f=60\%$ (Heinrich, 1950). При больших давлениях данная ассоциация сменяется парагенезисом биотита с силлиманитом (андалузитом) и кварцем.

Ромбические амфиболы часто сопутствуют кордиериту в условиях амфиболитовой и эпидот-амфиболитовой фации. Исключительно редким является парагенезис кордиерита с типичной роговой обманкой, описанный, например, для Украины и Швеции (Горошников, Юрьев, 1965). Для него характерна очень низкая железистость всех минералов. Этот парагенезис появляется, по-видимому, лишь при пониженных давлениях, при этом он вытесняет жедрит-плагиоклазовую ассоциацию. На низкотемпературных ступенях эпидот-амфиболитовой фации кордиерит может встречаться с хлоритом.

В породах, недосыщенных кремнеземом, обычны ассоциации кордиерита либо с корундом, либо со шпинелью. Совместно эти три минерала устойчивы при сравнительно невысоких давлениях характерных, в основном, для контактовых образований. Они описаны, например, в ксенолитах толеитовых лав острова Мулл (Thomas, 1922). При повышении давления парагенезис кордиерита с корундом и шпинелью сменяется ассоциацией силлиманита с сапфирином. Для большинства минеральных парагенезисов с участием кордиерита отмечается широкий интервал колебаний железистости минералов. Это открывает возможность их использования для детализации характеристик *PT*-условий метаморфизма на основе изучения составов ассоциирующих минералов (см. § 15).

Среди всех железо-магнезиальных минералов кордиерит выделяется весьма низкой плотностью и наиболее высоким отношением Mg : Fe. Поэтому с постепенным повышением давления минеральные равновесия с участием кордиерита смещаются в область все более магнезиальных составов. Этот вопрос наиболее детально рассмотрен для распространенного парагенезиса кордиерита с гранатом, силлиманитом и кварцем (см. § 52). Это и другие равновесия с участием кордиерита (кордиерит + гранат + силлиманит + шпинель; кордиерит + гранат + + гиперстен + кварц; кордиерит + силлиманит + сапфирин + шпинель и пр.), могут быть охарактеризованы как весьма удачные геологические «барометры» и их экспериментальная градуировка представляет большой интерес, как и дальнейшая детализация парагенетических характеристик их природных находок в сопоставлении с другими сосуществующими минеральными ассоциациями. Сложнее вопрос о влиянии температуры на гранат-кордиеритовые равновесия. До недавнего времени считалось, что все реакции образования кордиерита за счет граната идут при повышении температуры. Если же учитывать постоянное присутствие воды в природных кордиеритах, то можно ожидать, что либо термический эффект очень мал, либо температура имеет обратное влияние. Новейшие минералогические данные (В. В. Хлестов, Г. Г. Лепезин) свидетельствуют в пользу того, что при прогрессивном метаморфизме кордиерит *вытесняется* гранатом, и в среднетемпературных условиях это равновесие служит скорее термометром, чем барометром. Последние эксперименты * подтверждают такие соотношения для железистого кордиерита с H_2O.

§ 54. Андалузит, силлиманит, дистен, ставролит, хлоритоид

Силлиманит, андалузит и дистен — три полиморфные минеральные модификации состава Al_2SiO_5 — широко распространены среди метаморфических образований средне- и высокотемпературных ступеней. Состав этих минералов в большинстве случаев почти точно отвечает молярному отношению $Al_2O_3 : SiO_2 = 1 : 1$ (Deer, Howie, Zussman, 1962). Содержания других компонентов незначительны (в сумме, как правило, не более 1—2% по весу). По величине они почти всегда близки к пределам точности определения соответствующих элементов. Исключение в этом отношении составляет виридин — сравнительно редкая разновидность андалузита с высоким содержанием марганца (до 7—8 вес.% Mn_2O_3) и трехвалентного железа (до 9% Fe_2O_3), встречающаяся среди богатых марганцем осадков, метаморфизованных в высокотемпературных условиях (Шабынин, 1948; Ödman, 1950; Heinrich, Coorey, 1959). Еще более редкими являются находки хромсодержащего дистена (до 13 вес.% CrO_3) в глубинных включениях кимберлитов. Содержание

* S. W. Richardson. Carnegie Inst. Year Book 66, pp. 398—402.

хрома в метаморфических дистенах не превышает 2% (Озеров, Быховер, 1936). Для силлиманита в особо высокотемпературных условиях отмечается возможность некоторого обогащения глиноземом. В ксенолите вулкана Асама (Япония) описан силлиманит с отношением $Al_2O_3 : SiO_2 = 52{,}4 : 47{,}6$ (Aramaki, 1961).

Для минералов группы силлиманита — андалузита — дистена достаточно четко проявляется приуроченность каждой из полиморфных модификаций к отдельным вполне определенным группам метаморфических пород. Начиная с первых работ по метаморфизму, отмечалось, что андалузит характерен для контактовых ореолов малоглубинных интрузивов, тогда как силлиманит распространен в основном в высокотемпературных, а дистен — в среднетемпературных регионально-метаморфических образованиях. В дальнейшем представления о типоморфности каждого из этих минералов для специфической геологической обстановки многократно проверялись на фактическом природном материале и детализировались. Можно проследить некоторую эволюцию взглядов по этому вопросу за последние 30—40 лет, отражающую эволюцию учения о метаморфизме в целом.

Ранее преобладало мнение, что конкретный геологический механизм (контактовое воздействие, метаморфизм погружения, стресс) непосредственно контролирует возникновение той или иной модификации Al_2SiO_5. Но в последние десятилетия развились представления о том, что определяющим фактором при этом являются величины температур и давлений при метаморфизме независимо от того, каким геологическим механизмом он обусловлен. Приуроченность каждого из данных минералов к метаморфическим образованиям определенного генезиса представляет собой отражение своего рода статистических закономерностей распределения величин *PT*-параметров метаморфизма в зависимости от конкретной геологической обстановки. Соотношения здесь следует признать именно статистическими, поскольку они допускают ряд отклонений. Так, известны примеры нахождения дистена в качестве контактового минерала (MacKenzie, 1949; Lobijot, 1964) и андалузита — в регионально-метаморфических сланцах среднетемпературных ступеней.

В принятой для настоящей работы схеме *PT*-область устойчивости наиболее плотной модификации — дистена — соответствует метаморфическим фациям высоких давлений: дистен-сланцевой и более высокотемпературной дистен-гнейсовой, а отчасти также эклогитовой. Андалузит и силлиманит отмечаются в фациях как малых, так и средних давлений. При этом в первых преобладает андалузит, а во вторых — силлиманит. Высокотемпературные фации регионального метаморфизма — двупироксен-гнейсовая («гранулитовая») и амфиболитовая — характеризуются очень широким распространением минеральных парагенезисов с силлиманитом среди пород, обогащенных глиноземом. Поле устойчивости одного из них: парагенезиса силлиманита с биотитом, кварцем и калиевым полевым шпатом, пожалуй, наиболее полно отвечает *PT*-области существования пород амфиболитовой фации в ее традиционном объеме.

Типичный андалузит отмечается лишь на самых нижних ступенях высокотемпературного регионального метаморфизма и тяготеет к образованиям несколько пониженных давлений. Богатые марганцем виридины устойчивы, по-видимому, до самых высоких температур. Во всяком случае их находки описаны в породах вплоть до двупироксен-гнейсовой («гранулитовой») фации. Среди среднетемпературных (мусковитсодержащих) высокоглиноземистых сланцев андалузит распространен несравненно больше силлиманита. Последний в ассоциации с мусковитом встречается лишь при повышенных давлениях, переходных к условиям фации дистеновых сланцев.

Важную проблему представляет вопрос о совместном нахождении в одной породе сразу двух или даже трех минеральных модификаций Al_2SiO_5. Подобные случаи в природе не редки. Многочисленные их примеры по материалам зарубежных работ даны в сводке В. Питчера (Pitcher, 1965). Они неоднократно описаны также и на территории СССР (Халтурина, 1959; Масленников и др., 1963; Бельков, 1963; Хлестов, Ушакова, 1965; Ушакова, 1966). Наиболее распространены пары силлиманит — андалузит и дистен — силлиманит. Пара андалузит — дистен и тройная ассоциация этих минералов встречаются реже.

Во многих случаях для парных парагенезисов совершенно исключена возможность их трактовки как результата неполного замещения высокотемпературной фазы более низкотемпературной на регрессивной стадии, поскольку четко фиксируется более поздний характер высокотемпературной фазы (силлиманита) по отношению к андалузиту и дистену или даже прямое развитие силлиманита по этим минералам (Zwart, 1963. Francis, 1956; Chinner, 1965; Pitcher, Read, 1963; Green, 1963; Хлестов, Ушакова, 1965).

Для объяснения сосуществования указанных пар минералов на прогрессивной стадии метаморфизма привлекаются две причины. 1. Согласно одной точке зрения, малая величина энергетического эффекта соответствующего фазового перехода может привести к тому, что зародышевание высокотемпературной фазы (силлиманита) непосредственно в низкотемпературной модификации происходит только при очень значительном перегреве. Несколько раньше (при меньшем перегреве) силлиманит в той же породе может возникнуть за счет других фаз при превращениях с бóльшим энергетическим эффектом. Как свидетельство в пользу этого рассматриваются случаи развития фибролита по слюдам в породах, в которых кианит и андалузит не подвержены сколько-нибудь ощутимой фибролитизации (Pitcher, 1965).

Такая точка зрения, по сути, исходит из признания возможности значительных отклонений от равновесия в ходе прогрессивных метаморфических процессов, что вряд ли в достаточной мере оправдано (см. § 14). Ссылки на трудности экспериментальных превращений для системы Al_2SiO_5 в этом отношении также не слишком надежны, поскольку экспозиции опытов не сопоставимы по продолжительности с природными процессами. К тому же в некоторых экспериментах удавалось получать обратимые переходы модификаций Al_2SiO_5 при относительно невысоких температурах (Althaus, 1966; Newton, 1966).

Различия в энергетических эффектах отдельных превращений, предполагаемые В. Питчером, вероятно, могут сказываться лишь на стадии зародышевания силлиманита (при очень небольших перегревах). Они объясняют пространственное распределение новообразований этого минерала, но не сам факт его существования с дистеном и андалузитом.

По-видимому, гораздо большее значение в этом отношении имеют некоторые различия в составе сосуществующих природных модификаций Al_2SiO_5 (Хлестов, Ушакова, 1965; Pitcher, 1965). В естественных условиях соответствующие минералы не представляют собой «чистых фаз» указанного состава, а включают также ряд второстепенных компонентов, для которых пределы изоморфизма различны в силлиманите, андалузите и дистене ввиду их структурных различий *. Поэтому переход одного из этих минералов в другой для природных систем не является полиморфным в самом строгом смысле этого слова и должен происходить в некотором интервале *PT*-условий. Величину этого интервала пока нельзя оценить надежно. Можно предполагать, что она

* Можно предположить, что отношение Al : Si для сосуществующих модификаций также несколько отличается. Но поскольку в большинстве случаев они ассоциируют одновременно и с кварцем, этот факт не может объяснить их равновесия.

не слишком велика, поскольку различия составов между силлиманитом, андалузитом и дистеном в большинстве случаев незначительны (за исключением, пожалуй, лишь редких примеров богатых марганцем пород с виридином)*. А. Хиетанен (Heitanen, 1965) приводит, например, химические анализы сосуществующих андалузита и дистена. В них отмечается небольшое содержание окисного железа, несколько более высокое у андалузита (0,36 вес.% Fe_2O_3 против 0,32%). Статистическое изучение содержаний редких элементов в силлиманитах, андалузитах и дистенах различных пород показывает, что для андалузита несколько понижена по сравнению с двумя остальными минералами концентрация хрома, а силлиманит обычно заметно богаче ванадием, чем дистен и анадалузит (Pearson, Shaw, 1960). Величины различия в этом и предыдущем случае близки к точности определений. Тем не менее этого оказывается достаточно для того, чтобы при одинаковых условиях в некотором *PT*-интервале в зависимости от состава породы могли образовываться различные модификации Al_2SiO_5. Так, например, описываются случаи толщ переслаивающихся метапелитов и кварцитов, в которых первые содержат только андалузит, а вторые — только дистен (Espenshade, Potter, 1960). В экспериментах присутствие различных примесей также способствовало образованию одной модификации вместо другой. Так, Коус (Coes, 1955) описал синтез при высоких давлениях силлиманита вместо дистена в присутствии примеси фтора, а по другим данным (Roy, 1954) примесь магния благоприятствовала образованию андалузита.

Существует большое количество экспериментальных работ, в той или иной мере освещающих вопрос о границах *PT*-полей устойчивости модификаций Al_2SiO_5. Наилучшим образом изучено положение линии равновесия силлиманит — дистен при температурах выше 1000° С (см. § 5). Недавно Альтхаузом (Althaus, 1966) в гидротермальных опытах определено положение и для линии равновесия силлиманита с андалузитом (около 620° С при 2 *кбар* и около 570° С при 7 *кбар* P_{H_2O}). Для средних давлений эти цифры хорошо согласуются с минералогическими наблюдениями, поскольку линия равновесия, по Альтхаузу, проходит вблизи минимума плавкости для гранитов, что подтверждается постоянной приуроченностью силлиманит-андалузитового парагенезиса к глубинным породам с начальными явлениями анатексиса (Anthonioz, 1962; Read, 1952; Shimazu, 1962; Zwart, 1958; Масленников и др., 1963; Хлестов, Ушакова, 1965; Ушакова, 1966). Однако при более низких давлениях андалузит образуется и при высоких температурах — до 800° в пегматитах (см. § 25) и, по-видимому, даже выше 1000° (ксенолиты в андезитах). Не ясно, связано ли это со смещением равновесия силлиманит — андалузит под влиянием примесей добавочных компонентов или с искривлением соответствующей линии в области малых давлений (что вполне вероятно, если учитывать очень малое ΔS реакции).

С учетом упомянутых экспериментальных работ *PT*-положение тройной точки силлиманит — андалузит — дистен может быть определено цифрами около 550° С и 7—9 *кбар* (см. рис. 21, *б*). Это близко к более ранним определениям на основании петрологических материалов (Соболев, 1961; Sutton, 1962; Schüller, 1961; Winkler, 1965). Из данных Альтхауза также следует, что дистен в кварцсодержащих породах в присутствии богатых водой флюидов неустойчив при давлениях ниже 7 *кбар* ни при каких температурах.

Гораздо более низкие значения *PT*-параметров равновесия силлиманит — андалузит и тройной точки были получены в экспериментах

* Имеются описания богатых марганцем и железом андалузитов в ассоциации с практически чистым дистеном (Heinrich, Coorey, 1959).

Н. И. Хитарова и др., а также П. Белла (см. § 5). Однако, материалы обоих этих экспериментов гораздо менее надежны по сравнению с опытами Альтхауза, в первую очередь из-за очень малых экспозиций (не более 12 часов даже при самых низких температурах, тогда как у Альтхауза — по 6—12 недель). Кроме того, авторами не приводится убедительных диагностических данных по синтезируемым фазам.

В работе Ньютона (Newton, 1966) упоминается обратимый переход силлиманит $\rightleftarrows$ дистен в гидротермальных опытах при 750° С и 8,1 *кбар*, т. е. при давлениях заметно более низких, чем это следует из экспериментов Кларка (см. § 5). Не ясен вопрос, связано ли смещение равновесия с особенностями химизма используемых Ньютоном природных минералов или с несоответствием результатов «сухих» и гидротермальных экспериментов. Во всяком случае, в свете результатов опытов Альтхауза попытки интерполяции данных Кларка и Ньютона (Green, Ringwood, 1966) выглядят неоправданными, так как в этом случае поле дистена следовало бы расширить вплоть до давлений в 3—4 *кбар*, т. е. до условий, где Альтхаузом получено замещение природного дистена силлиманитом и андалузитом.

Долгое время обсуждался вопрос о пределах изоморфизма между силлиманитом и муллитом. Утверждения в пользу возможности непрерывной серии твердых растворов в этом ряду (Kennedy, 1955, 1959; Segnit, Kennedy, 1961; Winkler, 1957) базируются на рентгеноструктурных данных по синтезированным в системе Al_2O_3—SiO_2 высокотемпературным фазам. Однако, Арамаки и Роем (Aramaki, Roy, 1962, 1963) установлено, что параметры решетки различных силлиманитов и муллитов колеблются в широких пределах, с большим перекрытием данных по обоим минералам, так что исключают даже возможность надежной диагностики, не говоря уж о заключениях по составу твердого раствора. Те же авторы показали, что из расплавов не удается получить муллита, сколько-нибудь заметно обогащенного кремнеземом, тогда как легко синтезировались «сверхглиноземистые» муллиты (Al : Si до 4 : 1, вместо 3 : 1 — для обычного муллита; Торопов, Галахов, 1958). Присутствие типичного силлиманита в самых высокотемпературных метаморфических образованиях (в том числе и в ассоциации с корундом), также свидетельствует против возможности полной серии твердых растворов в силлиманит-муллитовом ряду. Все находки муллита в природе связаны с явлениями переплавления(бухиты, горелые породы) и оставляют возможность предполагать его метастабильную кристаллизацию из быстро охлаждающегося расплава.

Природные минеральные парагенезы силлиманита, андалузита и дистена весьма разнообразны. Они отмечаются со всеми минералами, характерными для метапелитов: гранат, кордиерит, калишпат, биотит — на высокотемпературных ступенях; гранат, ставролит, мусковит, биотит — на среднетемпературных ступенях; хлоритоид, хлорит, мусковит, изредка пирофиллит — на низкотемпературных ступенях. Почти постоянно им сопутствуют кварц и плагиоклазы. В недосыщенных кремнеземом породах (главным образом, высокотемпературных) силлиманит (реже — андалузит и дистен) встречается со шпинелью и корундом. Более редкий его парагенезис с сапфирином характеризует области высоких давлений, где он вытесняет ассоциацию кордиерита, корунда и шпинели, обычную для контактовых роговиков.

С роговыми обманками отмечается только дистен (Tilley, 1937). Ромбические амфиболы в парагенезисе с этим минералом также достаточно распространены, тогда как с силлиманитом и андалузитом почти не встречаются. По-видимому, такая ассоциация становится неустойчивой с понижением давления. В целом можно, пожалуй, заметить общую тенденцию к увеличению числа возможных минеральных парагенезисов для силлиманита и дистена с повышением давления. Кроме упоми-

навшихся случаев (амфиболы, сапфирин), увеличение давления приводит к возникновению в кварцсодержащих породах ассоциации силлиманита (дистена) с цоизитом вместо основных плагиоклазов (Newton, Kennedy, 1963), а также парагенезиса с гиперстеном вместо пары гранат — кордиерит, весьма обычной для умеренных давлений (Хлестов, 1964: Маракушев, 1965).

Ставролит — широко распространенный минерал высокоглиноземистых метаморфических образований среднетемпературных фаций (эпидот-амфиболитовой и дистен-сланцевой). По химическому составу — это водосодержащий железо-магнезиальный алюмосиликат. Химизм ставролита достаточно точно отражается приближенной стехиометрической формулой $(Mg, Fe)_4(OH)_2 \cdot 2Al_2Si_2O_5$. При этом содержания всех компонентов в нем могут колебаться в небольших пределах. Обычно реальные ставролиты несколько богаче глиноземом и, как правило, содержат меньше (Fe, Mg), OH и Si, чем это соответствует приведенной формуле (Juurinen, 1956; Deer, Howie, Zussman, 1962). Пока имеется лишь относительно небольшой химико-аналитический материал по ставролитам и вопросы изоморфизма для них изучены еще далеко не полно. Известны ставролиты с отношением $Fe^{+2} : (Fe^{+2}+Mg)$ преимущественно в интервале 60—80 атомн.%, но иногда они почти совсем лишены магния. Трехвалентное железо практически всегда присутствует в ставролите, но содержания его невелики (обычно 1—3, редко до 5 вес.% Fe_2O_3). То же самое можно сказать и в отношении титана, при этом количество его обычно еще меньше (лишь в редких случаях выше 1 вес.% TiO_2). Щелочи и кальций, если и отмечаются, то в ничтожных концентрациях.

В качестве очень редких разновидностей следует отметить кобальтовый ставролит — люсакит с одержанием до 8,5 вес.% CoO, замещающей FeO (Skerl, Bannister, 1934) и цинксодержащий ставролит (до 7,5 вес.% ZnO, также замещающей FeO; Juurinen, 1956).

Оптические характеристики для ставролитов колеблются мало (Np от 1,739 до 1,749) и практически не дают представления о деталях химизма минерала.

Экспериментальных данных как-либо характеризующих поле устойчивости ставролитов, пока нет. Известно лишь, что он был получен Халфердалем (Halferdahl, 1956, 1961), как один из продуктов разложения хлоритоида при давлениях более 7 *кбар* и температурах порядка 700° С и выше (см. § 6). Коус (Coes, 1955) также указывал на синтез ставролита при еще бóльших давлениях и температурах. При невысоких температурах (600° С и меньше) ставролит образовывался в интервале давлений 4—10 *кбар* (Hoschek, Winkler, 1965; Newton, 1966).

В отсутствии кварца ставролит, по-видимому, устойчив до высоких температур. Во всяком случае, он известен даже для наиболее высокотемпературных ступеней амфиболитовой фации (Хлестов, Ушакова, 1965). При умеренных давлениях верхний температурный предел поля устойчивости ставролита определяется равновесием ставролит $\rightleftarrows$ гранат + силлиманит + кордиерит + шпинель $(+H_2O)$*. Вытесняющий его четырехминеральный парагенез распространен лишь в условиях двупироксен-гнейсовой (гранулитовой) фации (при $T = 750$—$800°$ С и выше).

Однако, находки ставролита в бескварцевых породах достаточно редки. Несравненно более важным является вопрос о пределах его устойчивости в ассоциации с кварцем. Фактический геологический материал показывает, что при прогрессивном метаморфизме в кварцсодержащих метапелитах ставролит исчезает на тех же стадиях, что и мусковит. PT-линия равновесия ставролит + кварц $\rightleftarrows$ гранат + силлима-

* В системе $FeO — MgO — Al_2O_3 — SiO_2 — H_2O$ предельную (по температуре) устойчивость имеет ставролит некоторой промежуточной железистости.

нит (андалузит) + кордиерит ($+H_2O$), ограничивающая при средних давлениях* поле устойчивости этой пары минералов, по-видимому, близка к *PT*-линии равновесия мусковит + кварц $\rightleftarrows$ силлиманит (андалузит) + калишпат ($+H_2O$) (см. § 6).

При низких температурах ставролит в кварцсодержащих породах вытесняется парагенезисом хлоритоида с дистеном (или андалузитом) и хлоритом, достаточно часто образующимся в условиях, переходных к зеленосланцевой фации. Таким образом, температурный интервал устойчивости минеральной пары ставролит + кварц практически точно соответствует среднетемпературным фациям: дистен-сланцевой и эпидот-амфиболитовой.

Парагенезисы, в которых встречается ставролит, не отличаются большим разнообразием. Обычно ему сопутствует один или несколько из следующих минералов: гранат, дистен, андалузит или силлиманит, биотит, мусковит. В подавляющем большинстве случаев ставролит ассоциирует с кварцем. Част также кислый или средний плагиоклаз. Совершенно неизвестен ставролит в породах, содержащих калиевый полевой шпат. По-видимому, вместо ассоциации ставролита с калишпатом во всем соответствующем *PT*-поле метаморфизма устойчив парагенезис биотита с дистеном (андалузитом или силлиманитом) и кварцем. Весьма широко распространена в глиноземистых породах ассоциация ставролита с гранатом, дистеном (силлиманитом или андалузитом) и кварцем. В прежних фациальных схемах (Ramberg, 1952; Turner, Verhoogen, 1960) предлагалось использовать равновесие ставролит + + кварц $\rightleftarrows$ гранат + дистен (силлиманит) ($+H_2O$) как граничное для двух субфаций. Этот вопрос критически обсуждался Чиннером (Chinner, 1965). Широкая распространенность указанной четырехминеральной ассоциации явно указывает на то, что приведенное равновесие не является моновариантным и не может быть использовано в качестве соответствующей границы. Дивариантность его связана с возможностью колебаний железистости минералов, величина которой служит своего рода индикатором *PT*-условий метаморфизма. Поскольку во всех анализированных парах ставролит — гранат, железистость больше у последнего — повышение температуры должно смещать равновесие в сторону снижения величин железистости граната и ставролита**. Во всех случаях указанный парагенезис определяет при данных условиях максимальную железистость ставролита в присутствии кварца и минимальную — для граната в присутствии дистена***. Для природных гранатов из данной четырехминеральной ассоциации интервал зафиксированных колебаний железистости достаточно велик — от 65—70 до 85—90% (N от 1,795 до 1,815). Поэтому следует ожидать, что по ее изменениям могут улавливаться достаточно тонкие различия *PT*-условий образования метаморфических толщ.

Весьма большой интерес для целей фациального анализа представляет также вопрос о верхнем температурном пределе устойчивости ассоциации ставролита с мусковитом в кварцсодержащих породах. Этот

---

* При наиболее высоких давлениях верхний температурный предел поля устойчивости ставролита с кварцем, по-видимому, определяется равновесием: ставролит + + кварц ($\pm$плагиоклаз) $\rightleftarrows$ гранат + жедрит + дистен (силлиманит) ($+H_2O$).

** Это хорошо согласуется с экспериментальными данными (Newton, 1966), по которым равновесие альмандина и чисто железистого ставролита с кианитом и кварцем соответствует очень низким температурам (420° С при 6 *кбар* и 480° С при 10 *кбар* P_{H_2O}). Геологические материалы также подтверждают подобные соотношения. Д. А. Великославинским и В. П. Петровым (1964), например, указывается для Северо-Байкальского нагорья уменьшение железистости ставролитов от 94 до 83 и 76% при постепенном возрастании степени метаморфизма.

*** С дистеном отмечены и очень маложелезистые гранаты (Соболев, Зюзин, Кузнецова, 1963). Однако все они относятся к высокотемпературным образованиям, в которых ставролит уже неустойчив.

достаточно широко распространенный минеральный парагенезис с повышением температуры вытесняется ассоциацией граната и биотита с дистеном (андалузитом или силлиманитом). Соответствующее шестиминеральное равновесие — ставролит + мусковит + кварц ⇄ гранат + биотит + дистен + H_2O моновариантно в системе K_2O—FeO—MgO—Al_2O_3—SiO_2—H_2O*. Его *PT*-линия может служить для разделения поля среднетемпературных фаций на ставролит-мусковитовую и гранат-биотит-дистеновую (андалузитовую, силлиманитовую) субфации, отличающиеся температурами (первая более низкотемпературная).

Для нижних ступеней среднетемпературных фаций обычной является ассоциация ставролита с хлоритоидом. Гораздо более редок его парагенезис с кордиеритом (du Toit, 1939; Zwart, 1958, 1963; Хильтова, 1961). Исключительно редки находки ставролита в породах с роговыми обманками и ромбическими амфиболами (Ушакова, 1966), а также в ассоциации с корундом, отмеченной в некоторых наждаках (Tschermak, 1895).

Хлоритоид — водосодержащий магнезиально-железистый алюмосиликат, распространенный среди глиноземистых пород средне- и низкотемпературных фаций. Средний состав хлоритоида примерно отвечает молярному соотношению окислов (Fe, Mg, Mn)O : (Al, Fe)$_2O_3$: SiO_2 : H_2O = 1 : 1 : 1 : 1 (Halferdahl, 1961). Пределы изоморфизма в каждой из групп окислов характеризуются следующими интервалами:

$$Mg:(Mg + Fe^{+2}) \text{ — от 0 до 42 атомн.\%},$$

$$Mn:(Mn + Fe^{+2}) \text{ — от 0 до 17\%},$$

$$Fe^{+3}:(Fe^{+3} + Al) \text{ — от 0 до 14\%}.$$

Изменения в отношении между группами окислов (гетеровалентный изоморфизм) фиксируется лишь в весьма ограниченных пределах. В целом весовые содержания основных компонентов в хлоритоидах имеют такие колебания: SiO_2 от 23 до 26%; Al_2O_3 35—42%; Fe_2O_3 0—3, редко до 6%; FeO 18—27%; MgO 0—7%; MnO 0—2, редко до 5% (оттрелиты); H_2O 6—7,5%. Количество кальция и щелочей в анализах хлоритоидов ничтожно. Содержание титана всегда невелико (не более 0,5—1 вес. % TiO_2) и может быть отнесено за счет рудных примесей.

Оптические свойства хлоритоида, как и ставролита, не дают надежного представления о деталях химизма этого минерала. Отмечается некоторое понижение показателя преломления с увеличением содержания магния.

Хлоритоид описан в виде двух модификаций — моноклинной и триклинной, которые оптически практически неразличимы. Соотношения полей устойчивости этих модификаций совершенно не исследованы. В опытах Халфердаля (Halferdahl, 1961) природные хлоритоиды (моноклинные и триклинные) не меняли структуры в широком интервале температур. Экспериментально установлено (Halferdahl, 1957, 1961), что природный хлоритоид неустойчив выше 700° С даже при P_{H_2O} = = 30 *кбар*. В опытах температура его разложения падала с понижением давления (675° С при 10 *кбар* и 600° С при 2 *кбар*). При этом вплоть до 7 *кбар* за счет хлоритоида образовывались железистый кордиерит и герцинит, а с 10 *кбар* и выше — ставролит + альмандин + герцинит (см. рис. 37). В первом случае продукты разложения хлоритоида

* Как показывает анализ литературных геологических материалов, для природных более сложных систем имеются факты, указывающие на частичное прекрытие полей устойчивости двух данных трехминеральных парагенезисов (Бельков, 1963). Однако, число подобных случаев невелико, что свидетельствует о малой величине такого перекрытия и в целом указанное равновесие следует признать вполне удовлетворительной границей субфаций.

метастабильны, так как в этих условиях вместо Fe-кордиерита с герцинитом в природе устойчивы альмандин с силлиманитом. Метастабильный характер превращения, по-видимому, связан с трудностями зародышевания силлиманита. Равновесная линия, ограничивающая поле устойчивости хлоритоида должна проходить при температурах несколько меньших, чем экспериментальная. Она отвечает в системе $MgO—FeO—Al_2O_3—SiO_2—H_2O$ превращению: хлоритоид $\rightleftarrows$ гранат + + шпинель + ставролит + силлиманит + H_2O *. Но, как и в случае ставролита, положение этого равновесия имеет несравненно меньшее значение, чем температурная граница устойчивости хлоритоида с кварцем и другими минералами метапелитов, поскольку находки его в породах, недосыщенных кремнеземом, являются редкостью. Поле устойчивости хлоритоида с кварцем и дистеном (андалузитом) в широком интервале давлений ограничивается равновесием хлоритоид + кварц $\pm$ дистен $\rightleftarrows$ $\rightleftarrows$ гранат + ставролит + H_2O **. По-видимому, оно отвечает температурам не более 550° С. Во всяком случае в ассоциации с силлиманитом хлоритоид отмечен только в бескварцевых породах (Papavasiliou, 1913; Fowler-Billings, 1949). В экспериментах при $P_{H_2O}=4$ *кбар* (Hoschek, Winkler, 1965) смесь природных хлоритоида и андалузита превращалась в ставролит при температуре 540° С.

В низкотемпературной области метаморфизма поле устойчивости хлоритоида не ограничено. Он встречен в самых низкотемпературных метасоматитах, гидротермальных жилах и наждаках: с каолинитом, гиббситом, диаспором, гётитом, анкеритом, пирофиллитом (Gustafson, 1946; Potgieter, 1950).

Хлоритоид, как и ставролит, не встречается с калиевым полевым шпатом, с которым не устойчив ни при каких условиях. Эквивалентным по составу равновесным парагенезисом является распространенная ассоциация биотита и мусковита с кварцем (при наиболее низких температурах вместо биотита может быть стильпномелан).

Все другие минералы, характерные для бедных кальцием пород (метапелитов), могут ассоциировать с хлоритоидом. Наиболее частыми его спутниками являются гранат, мусковит, хлорит, дистен, лишь несколько реже — биотит, ставролит и андалузит. Хлоритоид значительно распространен на тех температурных ступенях, где он устойчив с мусковитом. Дальнейшее развитие прогрессивного метаморфизма приводит к вытеснению этой ассоциации в связи с превращением: хлоритоид + + мусковит + кварц $\rightarrow$ гранат + ставролит + биотит + H_2O. Переход к более высокотемпературной гранат-ставролит-биотитовой ступени сопровождается почти полным исчезновением хлоритоида в метапелитах.

Весьма редки ассоциации хлоритоида с кордиеритом, а также его парагенезисы с кальциевыми и ромбическими амфиболами, упоминавшиеся для некоторых контактовых ореолов (Nel, 1927). К этому же разряду относятся находки хлоритоида с корундом в наждаках. Отмечается он и в глаукофановых сланцах Альп и Целебеса (Harder, 1956; Roever, 1956; Bearth, 1962).

Вопрос о соотношении железистости хлоритоида и ассоциирующих с ним минералов пока изучен слабо. Хлоритоид во всех случаях более железист, чем сопутствующие биотиты и хлориты, но, по-видимому,

---

* Предельной (по температуре) устойчивостью должен обладать хлоритоид не чисто железистый, а с некоторым содержанием магния, хотя, видимо, очень небольшим.

** Характер этого превращения зависит от соотношений железистости сосуществующих граната, ставролита и хлоритоида, о которых пока нет данных. Если на диаграмме Al_2O_3 — MgO — FeO конноды хлоритоид-дистен и гранат-ставролит пересекаются, то реакция имеет вид хлоритоид + дистен + кварц = гранат + ставролит + + H_2O. При малых давлениях соответствующее превращение, видимо, имеет вид: хлоритоид + кварц = гранат + андалузит + кордиерит + H_2O. В контактовых ореолах хлоритоид иногда отмечается в ассоциации с кордиеритом (Nel, 1927).

всегда менее железист, чем гранат, поскольку для последнего железистость на низкотемпературных ступенях не опускается ниже 80—85%, тогда как у хлоритоида она нередко составляет 70% и менее (см. табл. 51). Соотношение железистости хлоритоида и ставролита пока совершенно не ясно.

§ 55. Группа эпидота

В группе эпидота объединяются водосодержащие кальциевые алюмосиликаты — ромбический цоизит и моноклинные минералы ряда клиноцоизита — эпидота — пьемонтита, характерные для средне- и низкотемпературных метаморфических образований, а также ортит, больше распространенный в интрузивных породах (преимущественно кислого состава) и пегматитах.

Состав всех минералов группы эпидота в достаточном приближении отвечает стехиометрической формуле.

$$(Ca,\ Mn^{+2},\ Ce,\ La,\ Y,\ Th)_2(Mg,\ Fe^{+2},\ Fe^{+3},\ Mn^{+3},\ Al)_3Si_3O_{12}(OH).$$

Характеристика химизма (в вес.%) каждого минерала группы дана в табл. 33.

Таблица 33

Средние значения (в числителе) и стандартные отклонения (в знаменателе) содержаний окислов главнейших разновидностей минералов группы эпидота

Минералы	SiO_2	TiO_2*	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO*	MgO	CaO	H_2O	Mn_2O_3*	ΣTR*	ThO_2*
Цоизиты	39,95	0,02	30,93	2,62	0,32	0,09	0.29	23,23	1,95	0,04	0,01	—
$n = 76$	1,87	0,04	2,03	2,22	0,58	0,21	0,54	1,98	0,85	0,22	0,01	
Эпидоты	38,08	0,18	24,26	9,83	0,62	0,21	0,37	22,55	1,68	1,28	0,07	—
$n = 116$	1,82	0,38	4,56	4,63	1,08	0,47	0,58	2,36	1,00	3,78	0,42	
Ортиты	31,78	0,41	15,73	5,82	9,19	0,96	0,98	10,73	2,13	0,43	20,25	0,89
$n = 180$	1,95	0,79	3,06	4,31	3,77	1,01	1,13	2,68	1,61	12,43	4,36	0,98

* Определялись не во всех анализах.

Основным типом изоморфизма для эпидотов является замещение алюминия окисным железом. При этом, в некоторых случаях атомное отношение $Fe^{+3} : Al$ доходит почти до 1 : 1. (В большинстве эпидотов $Fe^{+3} : (Fe^{+3} + Al)$ — в пределах 15—35 мол.%). В гораздо меньшей мере в эпидотах осуществляется гетеровалентный изоморфизм по схеме:

$$Ca^{+2}\,Al^{+3} \rightarrow (Ce^{+3},\ La^{+3},\ Y^{+3})(Fe^{+2},\ Mg^{+2}).$$

В ортитах же данный тип изоморфизма является преобладающим, тогда как изоморфизм вида $Al \rightarrow Fe^{+3}$ имеет подчиненное значение. Для пьемонтитов характерно замещение алюминия трехвалентным марганцем. В ромбическом цоизите имеет место изоморфизм эпидотового типа, но в ограниченных пределах. В частности, атомное отношение $Fe^{+3} : (Al + Fe^{+3})$ никогда не превышает в нем 12—15%. Расчет коэффициентов корреляции между содержаниями компонентов в минералах группы эпидота, подтверждает указанные изоморфные соотношения. Обращают на себя внимание общие для всех минералов высокие положительные связи Al и Ca (r от +0,4 до +0,7), редких земель и закисного железа, а также отрицательная связь между Al и Fe^{+3} [r от (—)0,4 до (—)0,9], кальцием и редкими землями [r от (—)0,4 до (—)0,9].

Вопрос о пределах изоморфизма в ряду эпидот — ортит обсуждался неоднократно. Существует мнение, что между ними имеется непрерыв-

ная серия твердых растворов (Хвостова, 1961, 1962; Плошко, Богданова, 1963). И. Костов (1966) высказал предположение о существовании разрыва между этими минералами. Расчет простейшей дискриминантной функции для эпидотов и ортитов, по данным химических анализов,

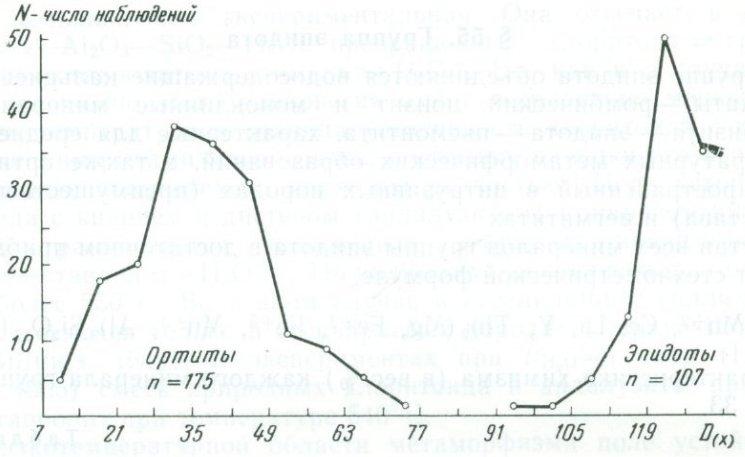


Рис. 89. Кривые распределения величин дискриминантной функции для ортитов и эпидотов $D(x) = 1{,}745\ SiO_2 - 0{,}535 TiO_2 + 0{,}618\ Al_2O_3 + 0{,}204\ Fe_2O_3 - 0{,}942\ FeO - 1{,}056\ MnO - 0{,}670\ MgO + 1{,}800\ CaO - 0{,}277\ H_2O + 0{,}0085\ Mn_2O_3 - 1{,}735 \Sigma TR - 1{,}525 ThO_2$

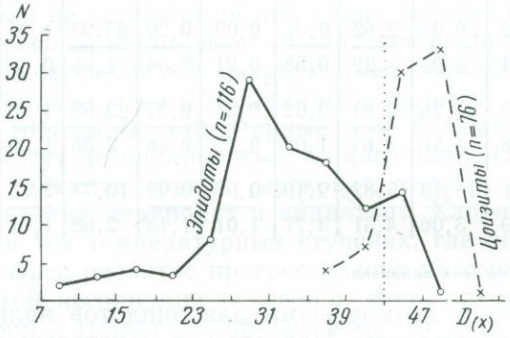


Рис. 90. Кривые распределения величины дискриминантной функции для эпидотов и цоизитов $D_{(x)} = 0{,}547\ SiO_2 - 9{,}84\ TiO_2 + 0{,}73\ Al_2O_3 - 0{,}70\ Fe_2O_3 - 0{,}48\ FeO - 1{,}3\ MnO - 0{,}25\ MgO + 0{,}14\ CaO + 0{,}32\ H_2O$

собранных из литературы по минералогии, показывает, что между ними существует область «несовместимости», куда не попали точки анализов (рис. 89). Сосуществование природных ортитов и эпидотитов (Васьковский, 1965; Костов, 1966) подтверждает наличие разрыва в этом ряду твердых растворов.

Для ряда эпидот — цоизит расчет соответствующей дискриминантной функции дает заметное перекрытие областей составов этих двух минералов (рис. 90), что подтверждает полиморфные соотношения между ромбическими цоизитами и маложелезистыми эпидотами (клиноцоизитами). Существование при низких температурах разрыва смесимости в ряду клиноцоизит-эпидот (Strens, 1965) пока недостаточно аргументировано. По-видимому, в описанных этим автором случаях имеет место наиболее резко проявленная зональность, весьма обычная для эпидотов.

Вариации оптических свойств как у цоизитов, так и у эпидотов связаны главным образом с соотношением железистого и глиноземистого компонентов. Для обоих минералов увеличение железистости сопровождается повышением всех показателей преломления. При этом скорость изменения неодинакова для каждого из трех главных показателей преломления, последовательно возрастая от Nz к Ny и Nx*.

У эпидотов, для которых $Nz=Np$ и $Nx=Ng$, с ростом железистости увеличивается двупреломление (от 0,005 до 0,050) и угол $2VNg$ (от 14—15° до 115—120°). (Но величина $2VNg$ слабо связана с железистостью и может служить лишь для выделения маложелезистых клиноцоизитов.) У цоизитов, для которых $Nz=Ng$ при малой железистости $Nx>Ny$ ($Nx=Nm$; $Ny=Np$), а при более высокой — $Ny>Nx$ ($Nx=Np$; $Ny=Nm$). В первом случае плоскость оптических осей совпадает с (100) (α-цоизит), а во втором плоскость оптических осей совпадает с (010) (β-цоизит). Промежуточный, оптически одноосный цоизит, по А. Винчеллу (Winchell, 1951), отвечает приблизительно 10%-му содержанию железистого компонента.

Верхний температурный предел устойчивости эпидота в системе $CaO—Fe_2O_3—Al_2O_3—SiO_2—H_2O$ определяется равновесием эпидот $\rightleftarrows$ Са-гранат + анортит + корунд + гематит + H_2O**. До наибольших температур устойчивы эпидоты с некоторым промежуточным содержанием железистого компонента (по-видимому, небольшим, порядка 10—20 мол.%). Менее железистые и более железистые эпидоты разлагаются при несколько меньших температурах (рис. 91). Экспериментально изучен предел устойчивости только для безжелезистого цоизита (Newton, 1965, 1966; см. § 6). Он составляет около 620° С при $P_{H_2O}=3$ *кбар* и 850° С при $P_{H_2O}=8$ *кбар*.

В ассоциации с кварцем предел устойчивости эпидота определяется равновесием: эпидот + кварц $\rightleftarrows$ Са-гранат + анортит + гематит + H_2O. «Предельным» по устойчивости и в этом случае является эпидот промежуточной железистости (см. рис. 91). Причем с повышением давления «предельными» становятся все менее железистые эпидоты. Экспериментальные данные имеются для маложелезистых эпидотов и с Fe:(Fe + Al) = 1 : 3 (Newton, 1965, 1966; Strens, 1965; Holdawey, 1965; Nitsch, Winkler, 1965; Merrin, 1962; см. § 6). Граница поля устойчивости эпидотов на рис. 91 дана с учетом этих экспериментов. Образование гидротермального эпидота в близповерхностных условиях подвергают сомнению. Но имеются достоверные его находки в гипабиссальных породах, связанных с траппами (Соболев, 1936), для которых давление оценивается в 300—350 *бар* (Ревердатто, 1964).

Природные эпидоты образуются в широком интервале *PT*-условий и в разнообразной геологической обстановке. Они тяготеют к средне- и низкотемпературным метаморфическим породам, но в ряде случаев отмечаются и в сравнительно высокотемпературных образованиях (до амфиболитовой ораули). Наиболее характерен эпидот для метабазитов, где присутствует в больших количествах, но как второстепенный минерал он обычен практически для пород любого состава (метапелиты, карбонатные породы, различные метасоматиты). Табл. 34 отражает зависимость состава эпидотов от характера вмещающих толщ.

Минеральные ассоциации эпидотов чрезвычайно разнообразны. Они встречаются почти со всеми минералами средне- и низкотемпера-

---

* Nx, Ny и Nz — показатели преломления, отвечающие главным осям индикатрисы, располагающимся вблизи кристаллографических осей (соответственно) X, Y и Z (в случае цоизита — совпадающих с кристаллографическими осями, как и для Ny у эпидота).

** При очень высоких давлениях, где Са-гранат устойчив с дистеном, соответствующее превращение может иметь вид: эпидот $\rightleftarrows$ Са-гранат + дистен + анортит + гематит + H_2O.

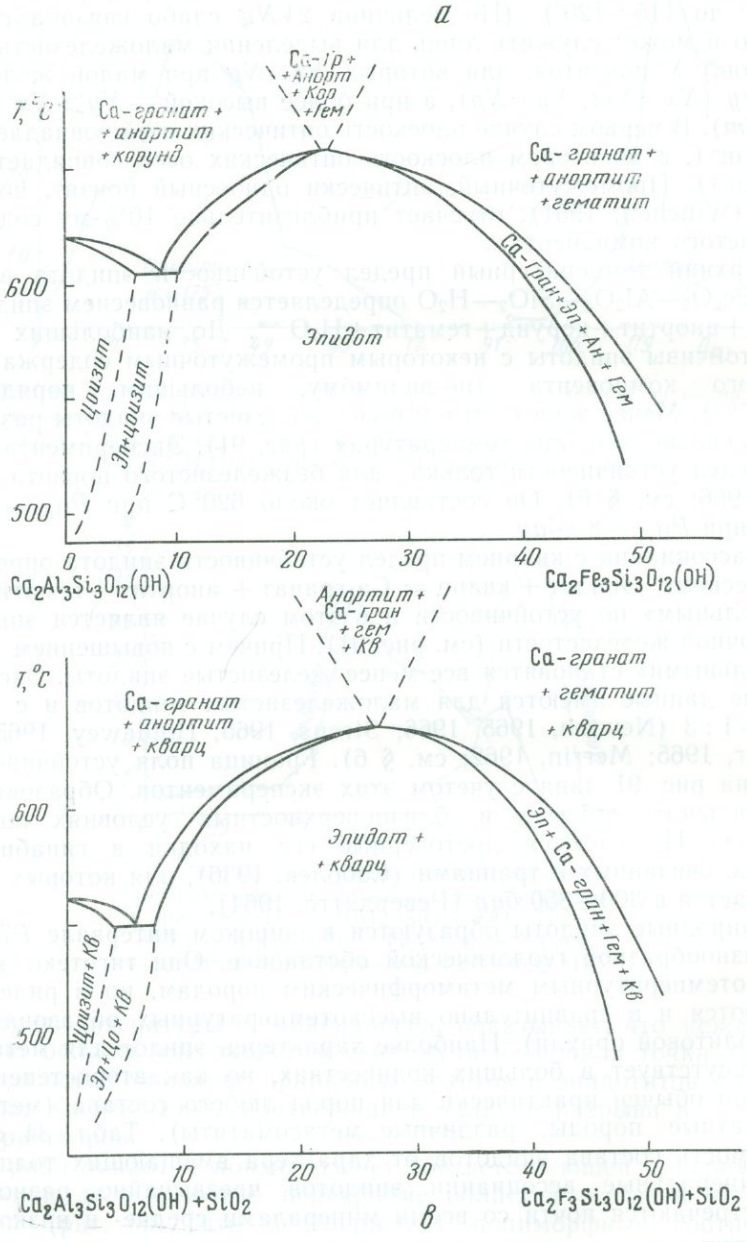
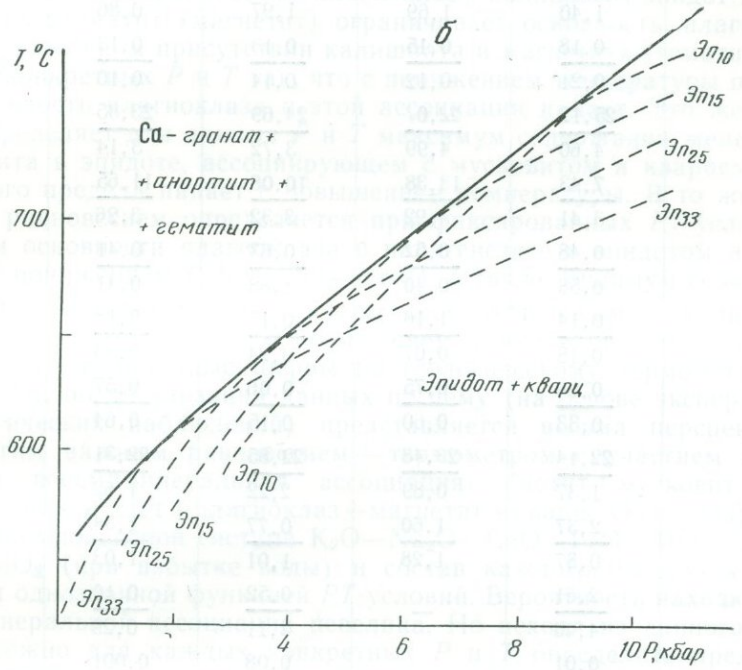
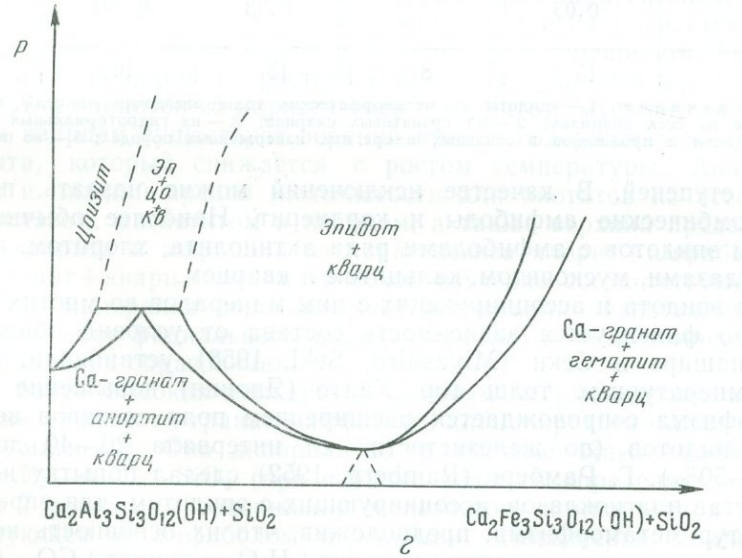


Рис. 91. Зависимость пределов устойчивости

а — диаграмма состав — температура при $P_{H_2O} = 3$ *кбар*; и *а* в равновесии с избытком SiO_2; *г* — схематическая диа-





эпидотов и цоизитов от их состава

б — изолинии состава на диаграмме T—P; *в* — то же, что грамма давление — состав при избытке SiO_2 при T=const

Таблица 34

Средние содержания (в числителе) и стандартные отклонения (в знаменателе) окислов парагенетических типов эпидотов (вес. %)

Компоненты	1	2	3	4	5
SiO_2	38,27 / 1,40	37,62 / 1,69	38,87 / 1,97	37,72 / 0,86	36,80 / 2,32
TiO_2	0,18 / 0,21	0,15 / 0,12	0,13 / 0,14	0,13 / 0,10	0,13 / 0,18
Al_2O_3	25,12 / 4,60	22,07 / 4,99	24,69 / 3,72	23,35 / 3,14	22,95 / 3,00
Fe_2O_3	7,43 / 3,41	13,38 / 4,92	10,08 / 3,32	11,65 / 3,26	11,11 / 2,60
FeO	0,48 / 0,58	0,52 / 0,40	0,63 / 1,88	0,41 / 0,41	0,69 / 0,99
MnO*	0,14 / 0,18	1,16 / 0,07	0,15 / 0,24	0,18 / 0,23	0,33 / 0,60
MgO	0,26 / 0,33	0,75 / 0,60	0,06 / 0,15	0,57 / 0,64	0,35 / 0,32
CaO	22,14 / 1,37	23,48 / 0,89	22,85 / 2,22	22,31 / 1,62	21,42 / 3,54
H_2O	2,37 / 0,87	1,60 / 1,28	0,77 / 1,01	1,34 / 1,03	1,41 / 1,00
Mn_2O_3*	2,61 / 4,46	—	0,52 / 2,11	0,10 / 0,29	1,74 / 5,09
ΣTR*	0,01 / 0,03	—	0,08 / 0,33	0,001 / 0,001	0,13 / 0,39
n	15	8	17	10	11

Примечание: 1 — эпидоты из метаморфических толщ; звездочка — окислы, которые определены не во всех анализах; 2 — из гранатовых скарнов; 3 — из гидротермальных прожилков; 4 — из миндалин и прожилков в основных и средних изверженных породах; 5 — из пегматитов и гранитов.

турных ступеней. В качестве исключений можно назвать, пожалуй, лишь ромбические амфиболы и кордиерит. Наиболее обычны парагенезисы эпидотов с амфиболами ряда актинолита, хлоритом, кислыми плагиоклазами, мусковитом, кальцитом и кварцем.

Для эпидота и ассоциирующих с ним минералов во многих случаях отчетливо фиксируется зависимость состава от условий образования. Так, Миаширо и Секи (Miyashiro, Seki, 1958) установили, что для низкотемпературных толщ гор Канто (Япония) повышение степени метаморфизма сопровождается расширением поля составов встречающихся эпидотов (по железистости — от интервала 20—40 до интервала 0—50%). Г. Рамберг (Ramberg, 1952) сделал попытку использовать состав плагиоклазов, ассоциирующих с эпидотом, для определения температур метаморфизма, предположив, что их основность контролируется равновесием: анортит + кальцит + $H_2O \rightleftarrows$ эпидот + CO_2 (падение температуры снижает содержание анортита в плагиоклазе). Этот «термометр» получил достаточно широкое распространение, хотя в ряде случаев истолковывается не точно. В частности, нередко упускается из виду, что он приложим лишь к породам, содержащим кальцит. Значение этого «термометра» не следует переоценивать. Цифры температур выбраны для него Г. Рамбергом произвольно и не базируются на экс-

периментах. Кроме того, трудно учесть влияние на приведенное равновесие изменений железистости эпидота и особенно колебаний соотношения H_2O и CO_2 во флюиде, которые для превращений такого вида могут сказываться весьма сильно (особенно во флюидах бедных CO_2; см. рис. 49).

Ниже рассматриваются примеры других «эпидотовых термометров», пока слабо изученных, но могущих давать более надежные результаты. Так, дивариантное равновесие плагиоклаз+калишпат+эпидот+мусковит+кварц±гематит (магнетит) ограничивает основность плагиоклаза при одновременном присутствии калишпата и магнетита (гематита) для каждых конкретных P и T так, что с понижением температуры предельная основность плагиоклаза в этой ассоциации падает. Это же равновесие определяет для данных P и T максимум содержания железистого компонента в эпидоте, ассоциирующем с мусковитом и кварцем. Величина этого предела падает с повышением температуры. В то же время данным равновесием определяется при фиксированных PT-условиях и минимум основности плагиоклаза в парагенезисе с эпидотом и мусковитом (с понижением T $N^{пл}_{min}$ снижается), а также минимум содержания железистого компонента в эпидоте, сосуществующем с калишпатом и магнетитом (гематитом: с понижением температуры этот минимум повышается). Конкретные цифры по геологическому термометру пока отсутствуют, но детализация данных по нему (на основе экспериментов и геологических наблюдений) представляется весьма перспективной.

Другим важным равновесием — термометром с участием эпидота является восьмиминеральная ассоциация: биотит+мусковит+амфибол+хлорит+эпидот+плагиоклаз+магнетит+кварц. Она дивариантна в восьмикомпонентной системе K_2O—Na_2O—CaO—FeO—MgO—Fe_2O_3—Al_2O_3—SiO_2 (при избытке воды) и состав каждого минерала в ней является однозначной функцией PT-условий. Вероятность находки такой многоминеральной ассоциации невелика. Но исходя из данного равновесия, можно для каждых конкретных P и T определить предельные составы ряда минералов более распространенных парагенезисов с меньшим числом фаз. Например, этим равновесием ограничивается максимальная основность плагиоклаза в ассоциации с амфиболом, биотитом, магнетитом и кварцем (с ростом температуры данный предел повышается). Для эпидотов из парагенезиса с хлоритом, мусковитом, плагиоклазом и кварцем существует верхний предел содержания железистого компонента, который снижается с ростом температуры. Аналогично меняется и нижний предел железистости для биотитов из ассоциации с плагиоклазом, магнетитом и кварцем, а также верхний предел железистости хлорита и амфибола из парагенезиса хлорит+амфибол+эпидот+мусковит+кварц. Систематическое изучение соответствующих характеристик минералов перечисленных ассоциаций представляет большой интерес для фациального анализа средне- и низкотемпературных метаморфических образований.

Для более высоких температур важным «термометром» является равновесие эпидот+гранат+амфибол+клинопироксен+плагиоклаз++кварц+магнетит. Оно дивариантно в системе Na_2O—CaO—FeO—MgO—Fe_2O_3—Al_2O_3—SiO_2 (при избытке воды) и определяет для каждых P и T максимум содержания железистого компонента в эпидоте, ассоциирующем с амфиболом и кварцем. Повышение температуры сдвигает этот предел в маложелезистую область и сужает интервал составов эпидотов, возможных с амфиболом.

На наиболее низкотемпературных ступенях метаморфизма эпидоты вытесняются пумпеллиитом (лотритом; при больших давлениях также и лавсонитом). Здесь, по-видимому, возможны лишь разновидности эпидотов, очень богатые железом.

Минеральные ассоциации цоизитов изучены слабее, чем эпидотов, и во многом сходны с последними. Можно отметить, что цоизиты тяготеют к образованиям несколько бо́льших температур и часто повышенных давлений, включая известково-силикатные «гранулиты» и некоторые эклогиты (Kennedy, 1949). По-видимому, поле составов цоизита расширяется за счет эпидота при увеличении P и T (см. рис. 91). В отношении температур это можно говорить достаточно определенно, поскольку сравнительно высокотемпературная пара эпидот — цоизит из альмандин-борнит-халькопиритовой породы Лонгвилла (Калифорния) достаточно богата железом (1,40 вес.% Fe_2O_3 в цоизите и 8,66% — в эпидоте; Strens, 1965), тогда как такая же пара из низкотемпературных пренитовых пород оказалась маложелезистой (2,96 Fe_2O_3 в эпидоте; Rogers, 1924).

§ 56. Группа пироксенов

Пироксены являются одними из важнейших фемических минералов метаморфических пород. Особенно велика их роль в основных и ультраосновных породах, которые, как известно, преобладают в нижних частях земной коры и мантии. Пироксены в метаморфических породах распространены даже шире, чем в магматических: 1) за счет сужения поля составов с оливином и появления в метаморфических породах пары ортопироксен — шпинель; 2) за счет карбонатных пород, в которых широко развиты моноклинные пироксены; 3) за счет появления жадеитовых пироксенов при высоких давлениях; правда, при высоких давлениях сокращается поле составов, в которых устойчивы ортопироксены.

Пироксены распространены преимущественно в высокотемпературных метаморфических породах. Ромбические пироксены встречаются только в высокотемпературных породах, главным образом, в фациях двупироксеновых гнейсов и пироксен-роговиковой, и лишь для бесполевошпатовых составов известны в высокотемпературной части биотит-силлиманитовой (амфиболитовой) фации. Для моноклинных пироксенов с понижением температуры поле составов, в которых они могут появиться, также сокращается, так что в низкотемпературных фациях они характерны только в специфических условиях — при очень низком P_{CO_2} (некоторые Ca-пироксены), при очень высоком μ_{Na_2O} (эгирины в метасоматитах) или при высоких давлениях (жадеитовые пироксены). В ультраосновных породах пироксены развиты наиболее широко, т. к. их устойчивость здесь по существу совпадает с полями устойчивости самих пироксенов.

При возрастании давления распространенность ромбических пироксенов значительно сокращается за счет реакции эклогитизации, и в эклогитовой фации они возможны только в ультраосновных и близких к ним породах. Роль моноклинных пироксенов с ростом давления, наоборот, увеличивается, и за счет полевых шпатов появляются жадеитовые и более сложные пироксены, причем не только в высокотемпературных, но и в низкотемпературных породах лавсонит-глаукофановой фации, в отличие от зеленосланцевой фации, где пироксены практически отсутствуют.

Типичные метаморфические пироксены по составу следует разделить на три подгруппы: 1) ромбические пироксены, почти не содержащие Ca и щелочей; другие малокальциевые — моноклинные пироксены (пижониты и др.), известные в высокотемпературных магматических породах, в метаморфических породах не встречаются; 2) кальциевые моноклинные пироксены; 3) натровые моноклинные пироксены. Каждая из подгрупп может быть подразделена также по железистости, содержанию Al и Fe^{3+}. В некоторых типах пироксенов содержатся также

повышенные концентрации Ti, Cr, Mn, Vi, Zn, достигающие 5—10% и более.

Данные, полученные при изучении связи между катионами и их влиянии на оптические свойства, не противоречит гипотезе о том, что K и H_2O во всех случаях, а Na_2O в ромбических пироксенах практически не входят в решетку пироксенов и их повышенные количества свя-

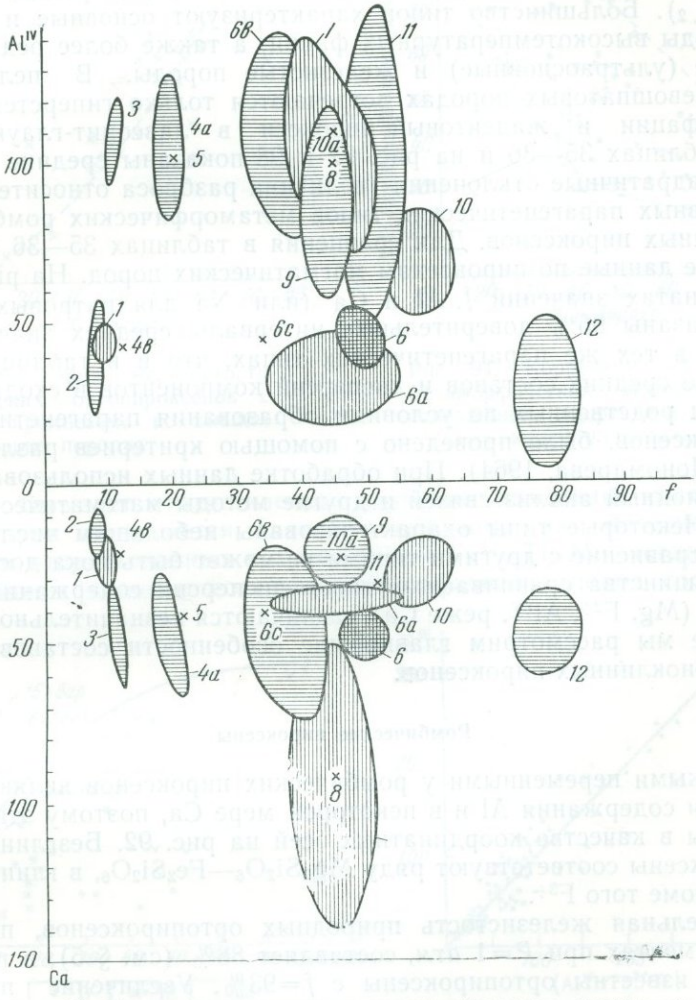


Рис. 92. Парагенетические типы метаморфических ортопироксенов

Показаны 95%-ные доверительные эллипсы для средних значений. Номера эллипсов соответствуют номерам типов в табл. 39

заны с примесями или ошибками анализов. Только в некоторых пироксенах мантии можно предполагать изоморфное вхождение калия в решетку моноклинных пироксенов.

Содержания главных компонентов в каждой группе сильно меняются в зависимости от состава пород и условий их образования. Для выяснения закономерностей этих колебаний, в частности, зависимости от фациальных условий образования пород был проведен статистический анализ с использованием около 400 анализов ортопироксенов и свыше 900 анализов моноклинных пироксенов (по литературным данным). После отбраковки для статистической обработки было оставлено

соответственно 250 и 550 анализов и на их основе были выделены парагенетические типы.

В метаморфических породах можно выделить около 30 главных ассоциаций, в которых встречаются моноклинные пироксены и около 16 ассоциаций с ромбическим пироксеном (Тернер, Ферхуген, 1961; Deer, Howie, Zussman, 1962). Пироксены из каждой такой ассоциации представляют собой отдельный парагенетический тип (Добрецов, Пономарева, $1964_{1,2}$). Большинство типов характеризуют основные и карбонатные породы высокотемпературных фаций, а также более редкие магнезиальные (ультраосновные) и железистые породы. В пелитовых и кварцполевошпатовых породах встречаются только гиперстен в гранулитовой фации и жадеитовый пироксен в лавсонит-глаукофановой.

В таблицах 35—36 и на рис. 92 и 98 показаны средние составы и среднеквадратичные отклонения (величина разброса относительно средних) главных парагенетических типов метаморфических ромбических и моноклинных пироксенов. Для сравнения в таблицах 35—36 приведены некоторые данные по пироксенам магматических пород. На рис. 92 и 96 в координатах значений f, Al и Ca (или Na для натровых пироксенов) показаны 95% доверительные интервалы средних значений компонентов в тех же парагенетических типах, что и в таблицах 35—36. Сравнение средних составов и дисперсий компонентов в сходных по составу или родственных по условиям образования парагенетических типах пироксенов, было проведено с помощью критериев различия (Добрецов, Пономарева, 1964). При обработке данных использованы также корреляционный анализ связей и другие методы математической статистики*. Некоторые типы охарактеризованы небольшим числом анализов и их сравнение с другими типами не может быть пока достоверным. Для большинства сравниваемых типов дисперсии содержаний главных катионов (Mg, F^{2+}, Al^{IV}, реже Ca) различаются незначительно.

Ниже мы рассмотрим главнейшие особенности составов ромбических и моноклинных пироксенов.

Ромбические пироксены

Главными переменными у ромбических пироксенов являются железистость и содержания Al и в некоторой мере Ca, поэтому эти переменные взяты в качестве координатных осей на рис. 92. Безглиноземистые ортопироксены соответствуют ряду $Mg_2Si_2O_6$—$Fe_2Si_2O_6$, в глиноземистые входит кроме того F^{3+}.

Предельная железистость природных ортопироксенов, полученная в экспериментах при $P=1$ *атм*, составляет 88% (см. § 5), в природных условиях известны ортопироксены с $f=93\%$. Увеличение предельной железистости связано с тем, что при высоких давлениях устойчивым становится чистый ферросилит, хотя в природе он пока не найден. Чисто магнезиальные ортопироксены также очень редки и встречаются только в некоторых магнезиальных высокотемпературных скарнах (например, на Юго-Восточном Памире). Обычно даже в ультраосновных породах ортопироксены имеют железистость более 8—10%. Содержание Al в ортопироксенах меняется от 0 до 12% или до 450 единиц кристаллохимической формулы (на 6000 кислородов)**; экспериментально получены магнезиальные пироксены с содержанием до 14вес.%

---

* Некоторые используемые в третьей части статистические термины (уровень значимости, дисперсия, коэффициент корреляции, t-критерий Стьюдента, χ^2-критерий и др.) считаются известными читателям. Для справок можно обратиться в любое статистическое руководство, например: Урбах (1965).

**В табл. 35, 36 и в большинстве случаев в тексте § 56 содержание компонентов дано в единицах кристаллохимической формулы на 6000 кислородов.

Al_2O_3, что близко к составу пиропа (см. § 5). Однако, такие значения для Al_2O_3 очень редки, и большинство природных ортопироксенов из метаморфических пород содержит Al_2O_3 менее 5%.

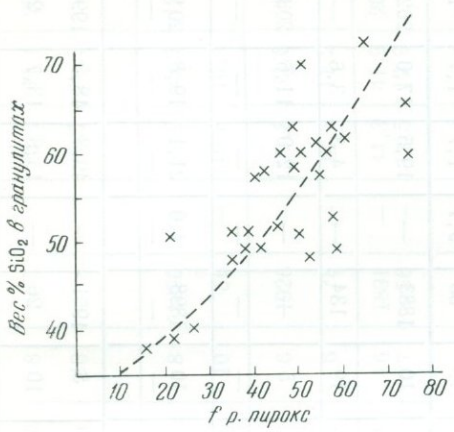


Рис. 93. Корреляция железистости метаморфических ортопироксенов с содержанием кремнезема во вмещающих породах

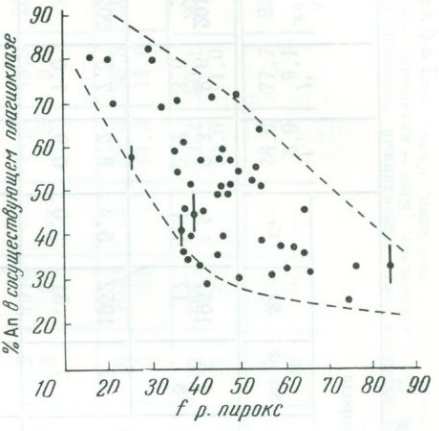


Рис. 94. Корреляция железистости метаморфических ортопироксенов с содержанием анортита в сосуществующем плагиоклазе

Как показывает статистическое изучение, изменение состава вмещающих пород сказывается, главным образом, на железистости и содержании второстепенных компонентов — Fe^{3+}, Ti, Mn, тогда как при общем сходном валовом составе метаморфических пород содержания

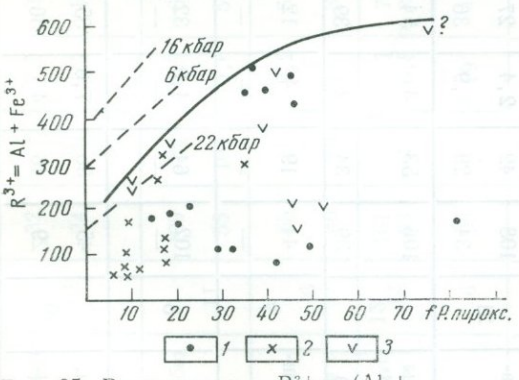


Рис. 95. Распределение $R^{3+} = (Al + Fe^{+3})$ в метаморфических ортопироксенах

Ортопироксены: *1* — с железо-магнезиальным гранатом; *2* — с гранатом и клинопироксеном; *3* — со шпинелью или силлиманитом и кордиеритом. Штрих-пунктир — содержание Al в пироксенах при разных давлениях при температуре 900° С по экспериментальным данным; сплошная линия ограничивает поле метаморфических пироксенов

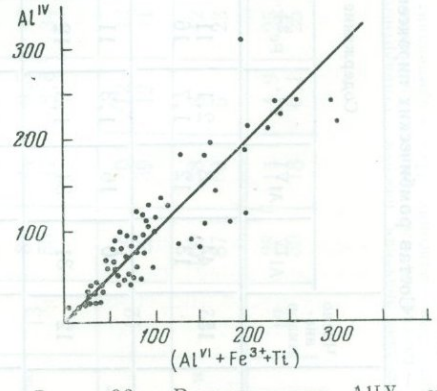


Рис. 96. Распределение Al^{IV} и $(Al^{VI} + Fe^{+3} + Ti)$ в метаморфических ортопироксенах

Al и Ca, а также соотношение Al^{IV} и Al^{VI} в четверной и шестерной координациях могут заметно меняться при изменении парагенезисов, т. е. при изменении физико-химических условий метаморфизма.

Таблица 35

Состав ромбических пироксенов метаморфических пород

Группа пород по составу	№ типа	Парагенетический тип и ассоциация	Число анализов	Содержание катионов на 6000 атомов кислорода											f	f'	$\frac{\Lambda}{x+y}$	$K_{ок}$
				Al^{IV}	Al^{VI}	Ti	Fe^{3+}	Fe^{2+}	Mn	Mg	Ca	Na+K	Si	Cr				
Ультраосновные породы	1	Гранатовые перидотиты (Мп+Рп+Гр+Ол±Амф)	15	44 13	8 12	2,1 1,7	11 16	166 72	3 0,7	1795 66	24 16	4,5 8	1951 17	4,9 4,4	9,3 3,2	8,6 3,6	2017 22	0,08 0,12
	2	Кимберлиты и безгранатовые включения (Мп+Рп+Ол+Амф+Хр, Би)	12	40 31	16 34	1,3 1,3	11 12	146 22	2 1,6	1820 66	16 13	7 7	1952 31	5,4 5,0	8,2 0,9	7,5 1,0	2025 31	0,07 0,08
	3	Оливиновые нодули в базальтоидах (Мп+Рп+Ол+Шп)	21	108 34	42 29	2,4 3,9	27 36	174 30	3 2	1705 65	47 39	9 14	1891 33	11,4 9,1	11,1 1,7	9,4 1,7	2021 14	0,11 0,16
	4а	Метаморфические породы оливиновые и/или шпинелевые (Мп+Рп+Амф+Ол±Шп)	12	106 39	53 34	3 2	54 39	315 60	10 7	1530 67	47 34	10 19	1883 134	— —	19,5 4,3	17,0 3,6	2022 —	0,15 —
	4б	То же, без оливина и шпинели (Рп+Амф±Мп, сл., мт)	7	44 —	19 —	4 —	12 —	227 —	4 —	1741 —	20 —	5 —	— —	— —	12,0 —	11,6 —	2032 —	0,5 —
	5	Гранатовые пироксениты (Мп+Рп+Гр±Амф, Би)	5	102 —	64 —	4,0 —	32 —	362 —	5 —	1520 —	42 —	10 —	1898 —	4,0 —	21,1 —	19,8 —	2013 —	0,08 —
	6	Двупироксеновые гнейсы, включая 6а и 6б (Рп+Мп+Пл±Амф+Кв++Би.)	40	45 29	36 46	7,6 4	35 36	879 266	21 12	955 248	48 27	8 10	1951 26	— —	49,3 13,3	48,3 13,7	1990 26	0,04 0,04

Основные породы	6а	Амфиболо-двупироксеновые гнейсы с кварцем (Рп+Мп+Пл+Амф+ +Кв)	10	32 24	17 29	7,5 5,7	22 15	836 317	24 14	1075 309	37 6	8 10	1955 14	— —	45,1 16,7	44,4 16,9	2018 32	0,03 0,02
	6б	Двупироксеновые гнейсы без роговой обманки (Рп+Мп+Пл+Шп)	11	109 55	89 104	8,9 10,6	63 50	612 176	10 7	1142 263	42 44	8 10	1890 56	— —	37,9 10,8	35,7 10,4	1975 29	0,09 0,07
	6в	Амфиболиты (Рп+Рог+Пл±Мп, Шп)	6	65 46	19 15	8,2 11	51 39	582 200	16 6	1287 255	41 36	6 6	1926 48	— —	33,8 11,3	32,0 11,2	2010 21	0,09 0,06
	7	Эклогитоподобные породы (Рп+Мп+Гр+Пл+Кв)	12	101 63	33 34	10,7 6,6	74 32	788 178	13 8	980 174	92 91	16 27	1891 56	— —	44,3 11,5	41,9 12,9	2005 28	0,11 0,05
	8	Гиперстеновые роговики	6	99	73	19	40	742	10	1019	91	10	—	—	45,1	43,0	2007	—
Метапелиты	9	Промежуточные чарнокиты Рп+Мп/Рог.+Пл+ +Кшп.	13	87 55	41 47	8,5 8,6	42 34	795 166	19 9	1063 167	23 19	12 8	1910 52	— —	44,3 8,5	43,3 9,0	2005 21	0,05 0,06
	10	Чарнокиты: (Рп+Кпш+Пл+Кв)	12	68 29	40 39	12 12	43 41	1020 215	16 20	828 218	30 21	10 15	1927 31	— —	56,6 11,3	55,5 11,6	2001 26	0,04 0,04
	11	Гранатовые чарнокиты и эндербиты	12	100 87	58 60	8 6	42 23	915 212	16 11	923 357	20 25	10 10	1895 83	— —	52,2 10,6	50,1 11,0	2002 35	0,05 0,03
	12	Эвлизиты: Рп+Гр+мт+Кв	12	28 39	14 18	4,9 6,1	25 25	1119 182	63 74	425 173	50 27	5 10	1965 37	— —	78,0 8,9	77,7 9,1	2007 25	0,02 0,016

Примечания: верхняя строчка — средние значения, нижняя — стандартные отклонения. Рп — ромбический пироксен, Мп — моноклинный пироксен, Гр — гранат, Амф — амфибол, Рог — роговая обманка, Гл — глаукофан, Ол — оливин, Хр — хромит, Мт — магнетит, Кв — кварц, Пл — плагиоклаз, Кпш — калиевый полевой шпат, Шп — шпинель, Кор — кордиерит, Эп — эпидот, Лав — лавсонит, Пум — пумпеллиит, Вез — везувиан, Вол — волластонит, Грос — гроссуляр, Каль — кальцит, Сл — слюда, Би — биотит (флогопит), Мус — мусковит, Хл — хлорит.

Железистость f и f', и содержание катионов Fe, Mg в среднем одинаковы для пород одинакового состава независимо от ассоциации и условий образования. Как видно из табл. 35, средняя общая железистость ромбических пироксенов в ультраосновных породах 8—13%, в переходных к породам основного состава — 20—28%, в основных 35—45%, в чарнокитовых ассоциациях — 50—55%, в кварцитах и эвлизитах — 75—80%. Эта зависимость подтверждается и хорошей корреляцией железистости ортопироксенов с содержанием SiO_2 в породах ($r = +0{,}68$; рис. 93). Железистость ортопироксенов фации двупироксеновых гнейсов обнаруживает также положительную корреляцию с содержанием альбита в сосуществующем плагиоклазе ($r = +0{,}49$; рис. 94). Обе корреляционные зависимости не могут быть объяснены первичноосадочной дифференциацией и, вероятно, свидетельствуют о том, что большинство двупироксеновых гнейсов образовалось из магматических пород, или в процессе их метаморфизма участвовал расплав (анатексис).

Особое значение имеет содержание Al в ортопироксенах, которое зависит от состава пород и условий их образования. Ромбические пироксены в ассоциации с высокоглиноземистыми минералами — шпинелью, гранатом, силлиманитом (типы 3, 4, 5, 7, 10а и 11 в табл. 35 и рис. 95), где они должны иметь максимальное при данных P и T содержание Al, в среднем обнаруживают одно и то же содержание Al (100—110). В то же время, в пределах каждого типа, как видно из рис. 92 и дисперсий в табл. 35, устанавливаются большие колебания Al — от 0 до 400—450 единиц кристаллохимической формулы. В ассоциациях со шпинелью содержание Al^{IV} явно снижается с понижением температуры (что видно даже из средних составов; ср. типы 3, 4 и 6б, 8). В наиболее высокотемпературных ассоциациях даже без высокоглиноземистых минералов (тип 6б, 8) устанавливаются аналогичные высокие средние содержания Al^{IV}. Содержание Al^{VI} имеет более сложные колебания, но в целом имеет повышенные значения там же, где Al^{IV}, причем, как видно из рис. 96, как правило, содержание Al^{IV} больше содержания Al^{VI}, которое дополняется Fe^{+3} (см. рис. 95).

Зависимость содержания Al в ортопироксенах от давления более сложная. Ортопироксены в ассоциации с пиропом (см. тип 1 в табл. 35; Н. Соболев, 1964; White, 1964), характеризуются низкими содержаниями Al и не отличаются средним содержанием всех катионов от энстатитов из кимберлитов и альпинотипных кимберлитов. В то же время ортопироксены из шпинелевых ультраосновных включений в базальтах, рассматриваемые также в качестве ксенолитов мантии (Ross и др., 1954; Forbes, Kuno, 1965), имеют значительно более высокое содержание Al и Ca. Это объясняется тем, что в поле пиропа с повышением давления предельное содержание Al в энстатите снижается (см. § 5; В. Соболев, 1963).

Изменения парагенезисов с энстатитом и предельные содержания алюминия в энстатите в безжелезистой системе $MgO—Al_2O_3—SiO_2$ показаны на $P—T$-диаграмме (рис. 97), построенной нами на основании экспериментальных данных (см. § 5) и расчетов. Экспериментально изученные равновесия показаны двойными линиями, пучок (E) и линия устойчивости кордиерита намечены примерно. Из диаграммы видно, что при постоянной температуре с ростом давления предельное содержание Al в энстатите сначала возрастает, а затем в поле пиропа резко падает. При данной температуре максимальное содержание Al в энстатите соответствует линии образования пиропа. С возрастанием железистости предельное при данных P и T содержание Al в ортопироксене повышается. Используя экспериментальные данные Рингвуда и МакГрегора (McGregor, Ringwood, 1963) о равновесии природного энстатита, железистостью 7%, с гранатом, можно наметить изолинии предельного со-

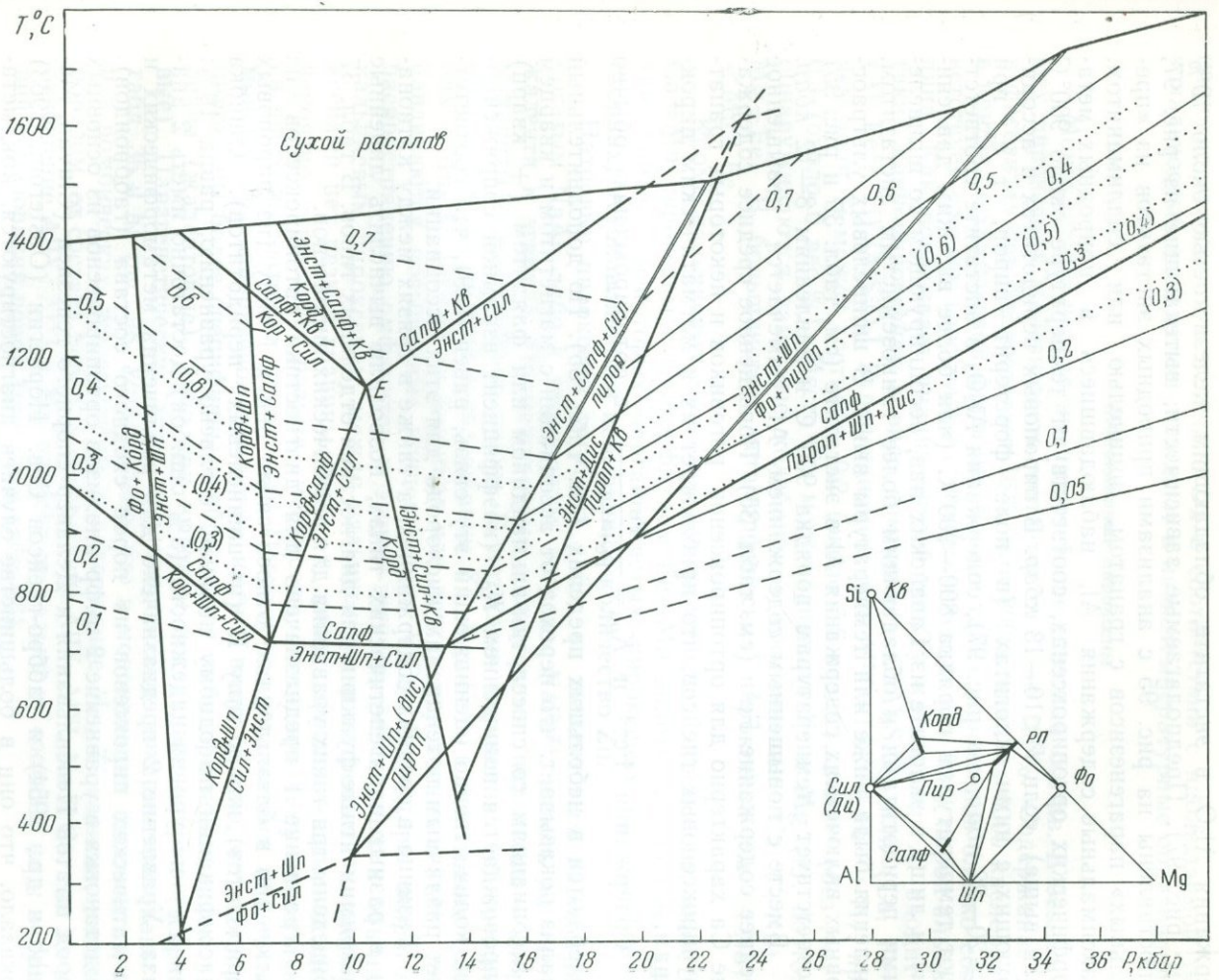


Рис. 97. *PT*-диаграмма системы $MgO — Al_2O_3 — SiO_2$, показывающая изменения энстатитсодержащих ассоциаций и вариации содержания Al в энстатите

Двойные линии и точка *E* соответствуют экспериментальным данным (см. § 5). Изолинии содержания Al в Mg-энстатите соответствуют экспериментальным (сплошные) и расчетным (пунктир) данным, точечные линии отвечают содержанию Al в ортопироксене с железистостью около 10% — по данным экспериментов (McGregor, Ringwood, 1964, см. § 5)

держания Al_2O_3 в энстатите, обладающим железистостью около 10% (см. рис. 97). Предполагаемые зависимости, вытекающие из рис. 97, сопоставлены на рис. 95 с анализами природных энстатитов из «предельных» парагенезисов с гранатом, шпинелью или силлиманитом. Максимальные содержания Al, наблюдавшиеся в природных метаморфических ортопироксенах, соответствуют температуре около 900° С (или выше), если $P<10$—13 *кбар*. В пироповых перидотитах и ассоциирующих с ними эклогитах (в поле форстерит+пироп, т. е. при $P\geqslant 20$—22 *кбар*, см. рис. 97), содержания Al_2O_3 в энстатите соответствуют температурам порядка 800—900° С (или более высоким давлениям) и лишь в эклогите из Гавайских лав, ассоциирующем со шпинелевыми перидотитами и обладающим более глиноземистым энстатитом, давления были ниже или температуры выше. В шпинелевых ультраосновных включениях содержания Al в энстатите (см. табл. 35 и рис. 95) соответствует температурам порядка 900° С и давлениям 8—12 *кбар*.

Вместе с повышенным содержанием Al намечается повышенное среднее содержание Fe^{3+} (см. табл. 35). Повышенное среднее содержание Ca характерно для ортопироксенов роговиков и некоторых гранат-двупироксеновых гнейсов, что приближает их к магматическим пироксенам.

Содержания Fe^{+3} и $K_{ок}=\frac{Fe^{+3}}{Fe^{+3}+Fe^{+2}}$ в ортопироксенах обычно колеблются в небольших пределах (см. табл. 35). Но дополнительный анализ показывает, что переход от ассоциаций с магнетитом и кварцем к ассоциациям со спессартин-альмандином или фаялитом (+ кварц) сопровождается понижением $K_{ок}$ (коэффициент взаимной сопряженности, количественно оценивающий эту связь, равен 0,49), что соответствует различным потенциалам кислорода для этих ассоциаций.

Разница в средних содержаниях, а также в связях между катионами в разных парагенетических типах, позволили вычислить линейные дискриминантные функции для диагностики отдельных типов. В табл. 37 приведены три таких уравнения для ромбических пироксенов.

Уравнение 1 предназначено для диагностики ортопироксенов из включений в базальтоидах: относятся ли они к I типу (из пироповых перидотитов) или к типу II (из шпинелевых перидотитов). Ошибка классификации по одному анализу, согласно уравнению, равна 10%; для 5%-ного уровня надежности (5% ошибок) достаточно иметь 2 анализа. Уравнение 2 предназначено для различения метаморфических и магматических пироксенов из пород сходного состава (габброидов). Подстановка в уравнение 2 цифр анализов ортопироксенов из основных пород штатов Пенсильвания и Делавер спорного генезиса (Clavan, McNabb и др., 1954) и габбро-гнейсов Сев. Норвегии (Oosterom, 1963) показало, что они в большинстве случаев диагностируются, как метаморфические. Теоретическая ошибка классификации также около 10%. С помощью уравнения 3 мы сделали попытку отличить по особенностям состава пироксенов высокотемпературные породы фации двупироксеновых гнейсов от более низкотемпературных. К последним при вычислении уравнения 3 отнесены типичные амфиболиты, а также пироксены гранулитов Карелии, Кольского полуострова и других районов, где во вмещающих породах постоянно отмечается мусковит. К высокотемпературным породам отнесены двупироксеновые гнейсы без роговой обманки. Теоретическая ошибка классификации при таком построении оказалась равной 13%. При диагностике остальных анализов, не использовавшихся при расчете уравнения 3, оказалось, что двупироксеновые гнейсы шт. Майсор (Howie, 1955) соответствуют пограничной полосе между типично высоко- и более низкотемпературными породами, гранулиты района Брокен-Хилл в Австрии (Binns, 1964) обнаруживают

широкие колебания в величине Dx в соответствии с наблюдаемой там зональностью, но в целом попадают в низкотемпературные образования.

Моноклинные пироксены

Моноклинные пироксены имеют более сложный состав. В безнатровых пироксенах железистость меняется от 0 до 100%. Содержание Al в фассаитах без Na достигает 16%, или 800 единиц на 6000 кислородов в кристаллохимической формуле. Состав таких пироксенов близко соответствует составу гроссуляра с содержанием около 30% пироп-альмандина. Как показывает анализ связей между катионами, Al входит в таких клинопироксенах в виде компонента $CaAl_2SiO_6$, или (Ca, Fe^{+2}) (Al, Fe^{+3}, Ti) [$AlSiO_6$]. В последнем случае $Al^{IV} = (Al^{VI} + Fe^{+3} + Ti)$, причем доля Ti может достигать 0,2 (около 5,5 вес.%), а Fe^{+3} (без Na) — 0,3 (около 6 вес.%). Место Ca могут занимать Fe и Mg (?), поэтому обнаруживаются заметные колебания в соотношении Ca (+Na) и Mg+Fe. В большинстве метаморфических пироксенов Ca (+Na)$<$ $<$Mg+Fe.

Кроме кальциевых магнезиально-железистых пироксенов, известны Ca=Mn пироксены с изоморфизмом Fe—Mn вплоть до чистого джоханнсенита; в некоторых марганцовистых пироксенах (в сульфидных скарнах) устанавливается повышенное количество Zn.

Натровые пироксены тяготеют либо к жадеитовым пироксенам, богатым NaAl, либо к эгириновым, богатым $NaFe^{3+}$, вплоть до чистых жадеита и эгирина. Промежуточные между ними пироксены — хромомеланиты — относительно редки. В натровых пироксенах обнаруживаются также колебания в содержании Ca, Mg, Fe^{2+}, в небольших пределах — Mn, Ti, иногда (в эгиринах или других пироксенах с Fe^{3+}) устанавливаются повышенные концентрации V_2O_5. Благодаря широкому распространению омфацитов и эгирин-эвгитов, переходных к обычным кальциевым пироксенам, между кальциевыми и натровыми клинопироксенами нет резкой границы (хотя в ряду диопсид—авгит—жадеит, вероятно, существует разрыв смесимости, благодаря чему обособляются чисто жадеитовые пироксены). Поэтому мы рассмотрим обе группы моноклинных пироксенов совместно, имея в виду, однако, что натровые пироксены более специфичны и образуются либо при повышенном давлении (жадеитовые), либо при высоком потенциале натрия (эгириновые). Парагенетические типы клинопироксенов охарактеризованы в табл. 36 и на рис. 98. Установлено, что в моноклинных пироксенах, как и в ромбических, железистость и содержание Mn, Ti зависят, главным образом, от состава пород, а содержание Al^{IV}, Al^{VI}, Na и Ca, так же как отношение $Al^{IV} : Al^{VI}$ и $K_{ок}$ зависят не только от состава, но и от условий образования пород (рис. 98 и табл. 36).

В ультраосновных метаморфических породах все моноклинные пироксены имеют среднюю железистость 12—16% (кроме типа 3б из переходных пород). Клинопироксены из ультраосновных пород эклогитовой фации (типы 1, 2) и из эклогитов, связанных с гипербазитами (типы 5а, 5б, 5в), сходны по большинству параметров, но различаются содержанием жадеитового компонента (NaAl), наиболее низкого в типе 2 ($\sim$4%) и повышенного в эклогитах в типах 5а, 5б, 5в (в среднем 10—12%). Соответственно в обратном порядке меняется содержание Mg. Типы 5а, 5б, 5в практически не различаются и могут быть объединены в один тип, что согласуется с выделением особого типа ультраосновных эклогитов (или «гранатовых пироксенитов») и по другим особенностям пород (Кутолин, 1964; Forbes, 1965; White, 1964).

Клинопироксены из шпинелевых ультраосновных пород гранулитовой фации (тип 4) и хромсодержащие из бесполевошпатовых сливино-

Таблица 36

Состав моноклинных пироксенов метаморфических и метасоматических пород

Группа пород	№ типа	Парагенетический тип и ассоциации	Число анализов	Содержания катионов на 6000 атомов кислорода										f	f'	$\frac{\Sigma}{X+Y}$	$K_{ок}$
				Al^{IV}	Al^{VI}	Ti	Fe^{3+}	Fe^{2+}	Mn	Mg	Ca	Na	Cr				
Ультрасновные	1	Гранатовые перидотиты (Мп+Рп+Гр+Ол+Амф±Би, хр)	11	46 16	56 24	3,4 2,2	28 21	67 25	1,6 0,8	904 69	836 40	94 26	22 14	11,7 4,1	7,1 2,8	2013 18	0,29 0,03
	2	Кимберлиты и безгранатовые перидотитовые включения (Мп+Ол±Рп, Амф, Хр, Флог.)	17	38 26	38 29	6,4 9,3	43 36	69 40	4,1 4,8	971 79	789 130	44 41	23 23	12,4 3,9	6,9 3,0	1990 30	0,36 0,27
	3а	Оливиновые нодули в базальтах (Мп+Рп+Ол+Шп)	15	123 22	80 36	18 6	36 17	81 20	3 1	920 29	769 49	65 33	29 19	13,8 3,1	8,4 2,9	2000 —	0,31 —
	3б	(Мп+Пл+Ол+Шп±Рп)	12	221	91	39	122	158	7	720	788	80	1,5	28,6	19,6	2006	0,43
	4	Метаморфические породы с оливином и/или шпинелью (Мп+Рп+Амф±Шп±Олив.)	8	140 27	52 30	17 8	50 12	121 33	4 2	864 80	880 54	23 13	5 2	17,1 3,3	13,0 3,2	2013 23	0,30 0,03
	5а	Гранатовые пироксениты (гиперст. эклогиты) (Мп+Рп+Гр±Амф, Фл.)	17	60 39	107 87	8,9 6,8	43 32	65 32	21 12	827 205	772 103	126 77	22 18	12,9 4,4	6,9 4,0	1893 46	0,44 0,22
	5б	Эклогитовые включения в кимберлитах	12	61	123	7,7	57	53	1,2	802	815	125	2,3	12,8	6,8	1986	0,52
	5в	Эклогиты в гипербазитах	8	80	127	2	36	77	—	835	850	85	—	14,5	8,4	2012	0,33

Основные	6	Двупироксеновые гнейсы, включая 6а и 6б (Мп+Рп+Пл±Амф, Кв, сл.)	50	80 33	25 19	13 12	39 23	405 193	10 6	713 169	775 24	24 12	— —	39,5 19,0	36,8 19,2	2006 —	0,09 —
	7	Пироксеновые роговики	12	147 156	53 27	25 49	104 74	398 221	11 9	513 301	874 120	39 38	— —	51,6 23,5	45,8 24,9	1997 53	0,22 0,17
	6а	Двупироксеновые гнейсы без роговой обманки (Мп+Рп+Пл±Кв)	12	103 26	31 26	17,5 9,7	60 13	380 234	9,3 7,2	700 128	735 205	39 20	— —	35,7 11,2	32,1 12,0	2032 62	0,17 0,07
	6б	Амфиболиты и Са-гнейсы (Мп+Пл+Амф±Кв)	16	69 61	49 54	6,5 6	82 60	359 195	7,4 6,5	707 335	737 343	20 24	— —	39,7 16,3	34,9 26,3	1968 32	0,20 0,15
	8а	Эклогитоподобные породы с гиперстеном	15	180 83	111 81	20 15	70 25	280 130	6 6	709 237	770 217	70 26	— —	33,3 11,6	28,3 12,4	2007 35	0,21 0,15
	8б	То же без гиперстена	18	137 45	93 80	14 10	91 70	288 207	3 3	677 145	772 222	90 38	1 2	34,3 19,1	27,1 18,5	2027 —	0,25 —
	9	Эклогиты в гнейсах (Мп+Fe—Мд—Гр+Рутил+Кв, Амф)	22	75 50	365 104	11 8	73 83	115 45	2 —	506 103	597 114	308 125	— —	26,0 10,1	15,6 4,6	1980 —	0,41 —
	9а	Эклогиты с дистеном	7	57	312	8	68	54	—	608	652	251	7	20,2	8,2	1960	0,56
	10	Гроспидиты (Мп+Са—Гр)	14	91	561	4	38	27	—	420	500	398	2,0	14,6	6,0	1950	0,59
	11	Низкотемпературные эклогиты (Мп+Гр+Цоиз+гл., акт. мус.)	20	65 32	367 84	11 12	145 68	83 40	5 6	433 118	540 104	418 109	— —	35,8 10,4	16,4 7,1	2002 31	0,59 0,19

Продолжение табл. 36

Группа пород	№ типа	Парагенетический тип и ассоциации	Число анализов	Содержания катионов на 6000 атомов кислорода										f	f'	$\frac{\Sigma}{X+Y}$	$K_{ок}$
				Al^{IV}	Al^{VI}	Ti	Fe^{3+}	Fe^{2+}	Mn	Mg	Ca	Na	Cr				
Основные	12	Основные глаукофановые сланцы (Мп+Гл+лав (эп, пум)+хл+ +Альб±муск, гр, кл)	11	39 43	519 351	39 11	167 200	61 23	11 —	236 129	324 232	632 232	— —	50,8 20,5	25,0 15,2	1989 76	0,10 0,17
Метапелиты и метасоматиты	13	Метапелитовые глаукофановые сланцы и кварциты (Мп+Кв+Сл+Альб, Гл)	11	27 21	637 251	7 8	216 180	27 16	12 10	123 95	110 100	773 125	— —	63,5 19,1	25,0 15,4	1935 —	0,84 —
	14	Чарнокиты (Мп+Рп+Кпш+Кв+Пл±Амф+ +Би)	9	73 16	23 23	14,5 8,2	63 21	433 132	19 17	597 155	818 78	43 18	— —	46,4 13,5	43,2 13,8	2004 0,22	0,135 0,05
	15	Железистая формация высокотемпературная	10	14 24	15 6	5 15	98 67	576 67	27 25	392 121	834 71	78 64	— —	63,6 7,0	50,1 6,8	1995 —	0,14 —
	16	Железистые кварциты (среднетемпературные)	10	14	34	14	361	312	4	389	551	379	—	62,3	44,9	2044	0,53
	17	Эгириновые кварциты (низкотемпературные)	15	11 23	21 21	2 2	931 29	31 41	4 8	36 20	34 18	896 42	— —	96,8 3,8	49,5 4,1	1955 —	0,95 —
	18	Жадеитовые породы в гипербазитах	42	21 11	910 101	2 4	25 56	8 14	1 2	61 110	68 84	895 110	— —	36,3 32,1	12,8 15,9	1910 —	0,76 —

19	Высокотемпературные скарны и магнезиально-известковые роговики	22	289	120	24	116	140	2	627	955	18	—	31,0	18,4	2012	0,46
	(Мп+Шп+Кальц+Вол, Грос.)		128	58	45	65	204	4	213	58	45	—	18,3	14,1	—	—
20	Рудные гранат-пироксеновые скарны	30	94	27	6	101	385	35	531	895	25	1,8	49,8	45,5	2008	0,21
	(Мп+Анд+Мт)		58	34	9	68	220	51	453	274	23	5,4	28,9	29,1	36	0,16
21	Безгранатовые скарны и околоскарновые породы	25	32	23	2	49	230	16	703	966	18	—	28,8	26,5	1997	0,19
	(Мп+Мт+Пл, Амф, Эп. Вез.)		22	34	2	57	254	20	295	33	19	—	29,4	29,0	50	0,23
22	Полиметаллические и Мп-скарны		22	13	1	51	489	362	131	966	16	—	87,5	86,8	2039	0,13
	(Марганцовистый Мп+сульф.+Гр, Амф., минер. Мп)	25	26	17	1	44	272	243	71	50	26	—	6,3	6,8	65	0,11
23	Флогопитовые породы и магнезиальные скарны (без шпинели)	15	70	46	5	65	137	6	815	922	15	—	21,2	14,6	2011	0,33
			56	55	5	36	105	4	175	103	16	—	9,9	—	—	—
24	Мраморы и кальцифиры	11	27	27	4	12	146	4	836	960	22	—	16,6	16,0	2011	0,08
			16	28	7	12	199	7	162	38	24	—	15,8	—	—	—

Примечание. Обозначения те же, что в табл. 35.

вых включений в базальтоидах отличаются от ультраосновных эклогитовых пироксенов повышенным содержанием Al^{IV} и $Al_{сум.}$, различаясь между собой, главным образом, содержанием кальция. Al-авгиты и Ti-авгиты из плагиоклаз-оливиновых включений в базальтоидах (тип 3б) резко отличаются от всех клинопироксенов ультраосновных метаморфи-

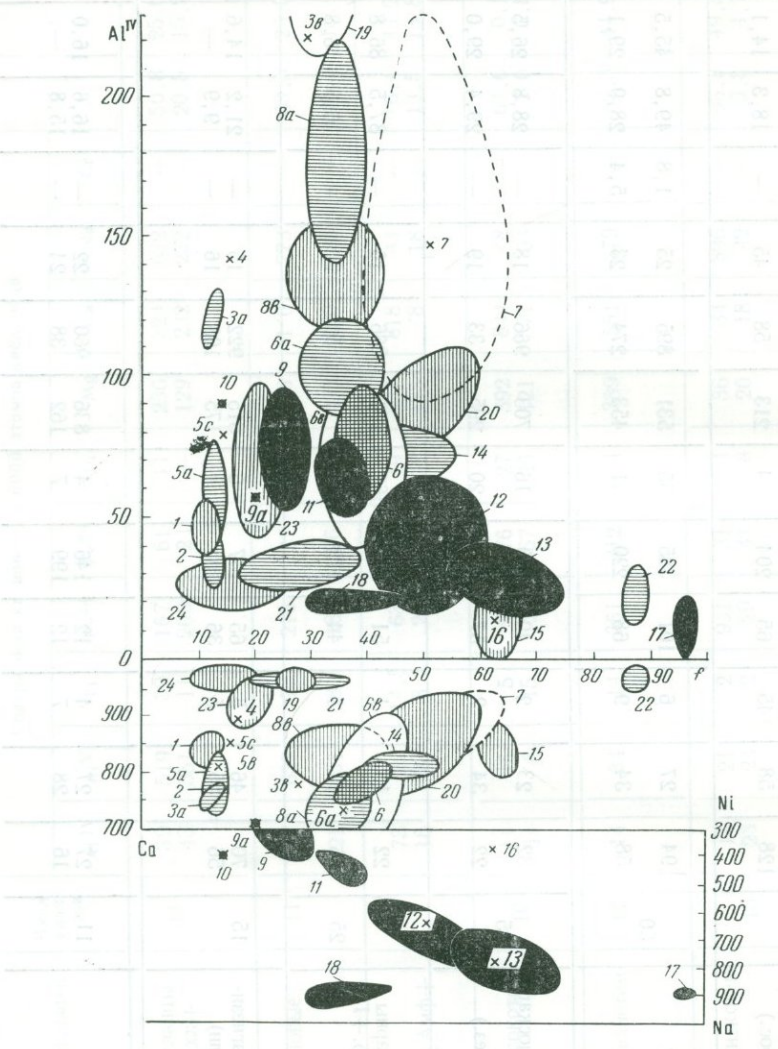


Рис. 98. Парагенетические типы метаморфических клинопироксенов

95%-ные доверительные эллипсы как и на рис. 92 (черное — натровые пироксены, штриховка и пустые эллипсы — кальциевые пироксены, крест — средние значения без доверительных эллипсов)

ческих пород железистостью, а также высоким содержанием Al^{IV}, Ti, Fe^{3+}, но близки по содержанию последних компонентов к фассаитам из роговиков и ксенолитов и из высокотемпературных шпинелевых скарнов (типы 7 и 19).

Средние железистости клинопироксенов разных типов из основных метаморфических пород (типы 6—12) в большинстве случаев различаются незначимо (f=35—40, f'=25—35%). Наиболее высокую, общую железистость f имеют клинопироксены из роговиков (тип 7) и основ-

ных глаукофановых сланцев (тип 12), наиболее низкую — из эклогитов с кианитом (тип 9а) и гроссподитов (тип 10). Если исключить тип 12, богатый эгирином ($NaFe^{3+}$), то намечается явная тенденция уменьшения средней железистости клинопироксенов основных пород с возрастанием давления.

Повышенное содержание $Al_{сум.}$ ($=Al^{IV}+Al^{VI}$) в клинопироксенах основных пород устанавливается, как и следовало ожидать, в породах со шпинелью или гранатом, так что общее содержание $Al^{IV}+Al^{VI}$ в ассоциации со шпинелью и в различных ассоциациях с гранатом может быть почти одинаковым (например, в типе 7—200, 8а—291, 8б—230, 9А—369 см. табл. 36). Но с возрастанием давления при переходе от роговиков (тип 7) к эклогитоподобным породам (8а, 8б) и дистеновым эклогитам (9а) в клинопироксенах закономерно уменьшается содержание Al^{IV} и увеличивается Al^{VI} (с одновременным увеличением Na и общего содержания Al в клинопироксенах эклогитов). Как подчеркнул Уайт (White, 1964), в пироксенах эклогитов отношение жадеит : молекула Чермака, как правило, больше 4/5, тогда как в пироксенах гранулитовой фации оно меньше 1/2. В фациях средних и низких давлений (6, 6а, 6б, 6в, 7) намечается, кроме того, уменьшение среднего содержания Al^{IV} с понижением температуры при почти постоянном содержании Al^{VI}. Клинопироксен с гранатом из типов 8а и 8б — с гиперстеном (т. е. из гранат-двупироксеновых гнейсов) и без него (из собственно эклогитоподобных пород) различаются соотношением Al^{IV} и Al^{VI} (при близком их общем содержании) и содержанием Ca, более низким в ассоциациях с гиперстеном. Эти параметры в зависимости от температуры и давления колеблются очень значительно (в частности, содержание Al_2O_3 от 2 до 13%). Особенно выделяются эклогитоподобные породы с дистеном (трубка «Зарница»), содержащие много и Al^{IV} (чермакита) и Na Al^{VI} (жадеита). Еще выше содержание обоих компонентов в эклогитах с корундом (Н. Соболев, Кузнецова, 1966_1).

В фациях высоких давлений с понижением температуры (от типа 9 к 11 и 12, табл. 36) закономерно возрастает содержание жадеитового и эгиринового компонентов в клинопироксене: омфацит эклогитов из гнейсовых компонентов (тип 9) содержит 34% жадеита, эгиринсодержащий омфацит типа 11—37% жадеита и около 9% эгирина и диопсид-жадеитовый хлоромеланит типа 12 содержит 50% жадеита и 11—15% эгирина. Чистые жадеиты и диопсид-жадеиты (с возможным разрывом смесимости между ними) характерны для метасоматических жадеитовых пород в гипербазитах (Добрецов, 1962). Благодаря особому составу пород и очень высоким давлениям выделяются также пироксены гроссподитов (тип 10) и корундовых эклогитов.

Для диагностики клинопироксенов из различных основных пород вычислены две дискриминантные функции (табл. 37). Уравнение 4 дает практически однозначное различие клинопироксенов гранулитовой и эклогитовой фаций (по совокупности содержаний Al, Fe^{3+}, Fe^{2+}, Mg и Na) с ошибкой 4%. Уравнение 5 в табл. 37 предназначено для различения клинопироксенов двупироксеновых гнейсов и габброидов (по совокупности 8 компонентов), но ошибка классификации здесь значительно больше (21%). Наибольшее значение имеет различие в содержаниях Si, Al, Fe^{3+} и Ti.

В метапелитах и кварц-полевошпатовых породах клинопироксены появляются лишь при особых составах («промежуточные» составы чарнокитов, тип 14; железистые формации, типы 15—18) или при особых условиях высоких давлений (тип 13, частично 18). Клинопироксены из промежуточных чарнокитов и из двупироксеновых гнейсов различаются только железистостью (различие значимо для типов 6а и 14). В железистых формациях из сравнения средних составов пироксенов (типы 15,

Таблица 37

Дискриминантные функции* для диагностики происхождения пироксенов из спорных, близких по составу пород, и из обломочных фракций

№ п/п	Разделяемые типы	Число** набл.д.	Ошибка*** классиф.		Коэффициенты дискриминантной функции										
			теорет.	эмпир.	b_0	b_1 (Si)	b_2 (Al^{IV})	b_3 (Al^{VI})	b_4 (Ti)	b_5 (Fe^{3+})	b_6 (Fe^{2+})	b_7 (Mn)	b_8 (Mg)	b_9 (Ca)	b_{10} (Na)
	Ромбические пироксены														
1	I — пироповые и альпинотипные гипербазиты II — шпинель-оливиновые нодули в базальтах	35 13	8,7% (7,49)	10%	—0,506	—	—100,8	+9,0	—	—	—	—	+5,15	—41,9	64,0
2	I — гранулитовая фация (безгранатовые породы) II — магматические габброиды	47 30	8,1% (7,82)	9%	—13,5	—	59,6	—	—	16,6	21,2	15,9	—5,12	—	0,9
3	I — двупироксеновые гнейсы высокотемпературные; II — то же низкотемпературные	25 20	13% (5,1)	12%	—8751	2952	2249	2192	2892	2181	1440	1455	1442	1428	771
	Моноклинные пироксены														
4	I — породы гранулитовой фации II — породы эклогитовой фации	36 38	4,1% (13,0)	—	4,92	—	—28,1	+17,5	—	—2,4	—28,03	—	—0,32	—	+7,22
5	I — двупироксеновые гнейсы II — магматические габброиды	30 20	21% (3,5)	22	—183,8	+68,1	+30,3	+11,3	—53,9	51,9	30,9	—22,8	21,8	28,5	35,7

* Дискриминантная функция $D_{(x)} = b_0 + \sum_{i=1}^{k} biXi$, где xi — содержания катионов в отношении к 6 кислородам. Если $D_{(x)} > 0$, то анализ относится к первому типу, если $D_{(x)} < 0$, то ко II типу.

** Число наблюдений в массивах I и II, взятых для «обучения».

*** В скобках α — обобщенное расстояние, характеризующее «удаленность» облаков точек друг от друга.

16, 17) видно закономерное возрастание в них эгиринового компонента с понижением температуры, причем в типах 15 и 16 общая железистость не меняется и только в метасоматических эгиринах (тип 17) при высоком потенциале Na возрастает общая железистость за счет перехода части магнетита ($F_3O_4+SiO_2+Na_2O$) в эгирин. Натровые пироксены из метапелитов и кварцитов глаукофан-сланцевой фации соответствуют в среднем жадеитовому хлоромеланиту с широким интервалом изменения состава от чистого жадеита до эгирин-авгита в зависимости от давления и потенциала Na_2O (Добрецов, Пономарева, 1964$_2$, Miyashiro, Banno, 1958 и др.). От пироксенов основных глаукофановых сланцев они отличаются более высоким содержанием жадеитового и (или) эгиринового компонентов.

Среди карбонатных и пересыщенных кальцием пород высоким содержанием Al (особенно Al^{IV}) отличаются фассаиты высокотемпературных шпинелевых скарнов и известковых роговиков (тип 19 табл. 36). В то же время внутри этого типа наблюдаются большие колебания в содержании Al_2O_3 (от 2 до 16%), что отражается в высокой дисперсии Al^{IV} и Al^{VI}. С понижением температуры намечается закономерное уменьшение содержания Al, что приводит также к более низкому содержанию Al в клинопироксенах более низкотемпературных известковых скарнов (тип 20 и 21 табл. 36). Пироксены из мраморов и кальцифиров (тип 24), флогопитовых пород (тип 23) и скарноидов околоскарновых пород (тип 21) близки друг к другу, колеблясь по составу от чистых диопсидов до салитов. Пироксены из гранатовых и магнетитовых скарнов (тип 20) отличаются от них (в среднем) повышенными железистостью и содержанием Al и Fe^{3+} и пониженным содержанием Ca. Для всех остальных пироксенов из кальциевых пород общими являются высокое содержание Ca (близкое к 1000 в формуле) и низкое — Na. Пироксены сульфидоносных скарнов (тип 22) характеризуются повышенной марганцовистостью и высокой железистостью и вместе с пироксенами собственно Mn — пород образуют особый ряд геденбергит — иоганнсенит (Жариков, Власова, 1955). Из сравнения типов 19, 20, 21, 24 и более детального рассмотрения пироксенов в ассоциации с карбонатами и без них намечается следующая зависимость: при одинаковой пересыщенности пород Ca с исчезновением кальцита и увеличением содержания SiO_2 в породах в клинопироксенах убывает количество Ca и возрастает железистость.

Коэффициент окисления $K_{ок}$ в метаморфических клинопироксенах меняется в широких пределах, но главным образом, это заметно в эгириновых пироксенах при высоком потенциале натрия. В безнатровых пироксенах он составляет обычно 0,2—0,3, но в некоторых глубинных высокотемпературных ассоциациях (чарнокиты, гранулиты) снижается до 0,10, как в ортопироксенах. Наибольшие колебания $K_{ок}$ обнаруживаются в карбонатных породах: в среднем от 0,08 в мраморах до 0,46 (без Na) в шпинелевых скарнах. Это связано с особым режимом кислорода в богатых CO_2 системах (см. § 20).

Пара ромбический — моноклинный пироксен. Ассоциация ромбический+моноклинный пироксен широко распространена в основных и ультраосновных породах самого различного генезиса. Из метаморфических пород с такой ассоциацией наиболее обычными являются двупироксеновые гнейсы (с плагиоклазом, редко калишпатом) и пироксениты (обычно с амфиболом и магнетитом), а также высокотемпературные породы железистых формаций. При высоких давлениях (в эклогитовой фации) и при пониженных температурах (в амфиболитовой фации) эта пара устойчива только в ультраосновных породах.

Сопряженное изменение составов ромбического и моноклинного пироксенов служило предметом оживленной дискуссии. Многие авторы

изображали составы сосуществующих пироксенов в треугольнике Ca—Mg—Fe (рис. 99). Из рис. 99 видно, что регионально-метаморфические пироксены имеют более узкие пределы смесимости, чем магматические. В ортопироксенах содержание Ca не превышает 5%. Недостаток Ca в моноклинных пироксенах составляет 7—8%.

Отношение Ca: $(Mg+Fe^{+2})$ в клинопироксенах, сосуществующих с гиперстенами, должно уменьшаться с возрастанием температуры, судя по экспериментальным данным Бойда и Шейрера (см. § 5). Подобную

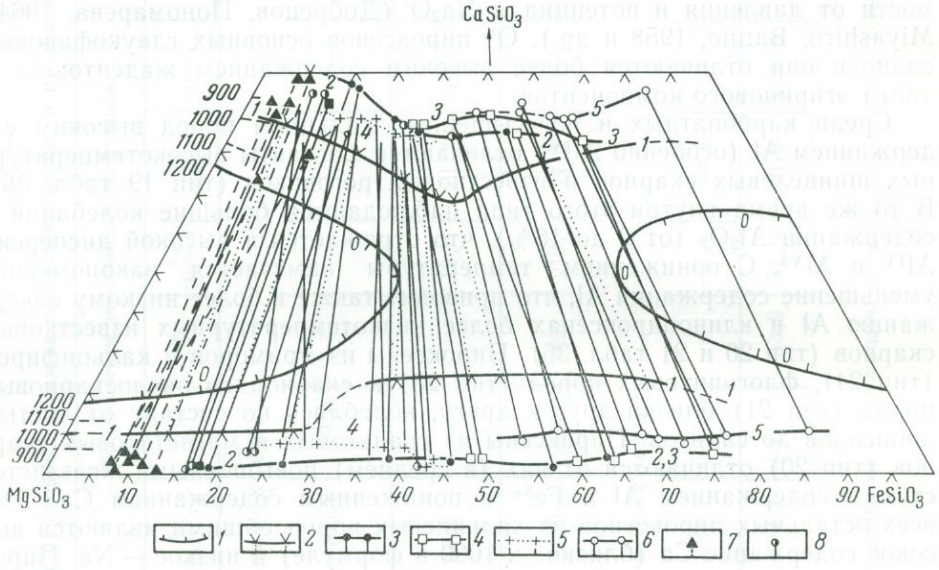


Рис. 99. Соотношение составов сосуществующих орто- и клинопироксенов при разных температурах

О — О — ориентировочная граница несмесимости при 1200° С. 1—1 — сосуществующие пироксены интрузии Скергаард; 2—2—7—7 — сосуществующие пироксены различных метаморфических серий: *2* — чарнокитовая серия Мадрас Индия (Howie, 1955); *3—4* — другие высокотемпературные метаморфические серии; *5* — железистая формация Сев. Квебека, Канада (Kranck, 1961); *6* — гранатовые перидотиты; *7* — прочие метаморфические пироксены

зависимость в метаморфических пироксенах отмечали многие исследователи (Miyashiro, 1958 и др.). Однако, как следует из анализа табл. 36, такая зависимость в клинопироксенах плохо проявлена, по-видимому, вследствие влияния других факторов. Коэффициенты корреляции между Ca и $(Mg+Fe^{+2})$ в клинопироксенах, сосуществующих с ортопироксенами, оказались различными в разных парагенетических типах.

Конноды на рис. 99 имеют разный наклон для разных генетических серий, особенно для магнезиальных членов, и пересечение стороны Mg—Ca продолжениями коннод происходит на разном расстоянии от вершины Ca.

Этот метод «соединительных линий» некоторые авторы предлагали использовать для определения условий образования соответствующих ассоциаций (Muir, Tilley, 1958; O'Hara, 1960). Однако, такой графический метод страдает существенными недостатками, относящимися и к неточностям построения, и к неясному обоснованию самой идеи (Kretz, 1963; Howie, 1965). Хотя во многих случаях имеет смысл учитывать одновременное изменение Ca, Mg и Fe^{2+} в сосуществующих пироксенах, большинство авторов теперь используют коэффициент распределения (K_D) Mg и Fe^{+2} между сосуществующими пироксенами, имеющий ясное термодинамическое обоснование (см. § 37).

На рис. 100, где показана железистость сосуществующих пироксенов метаморфических и некоторых магматических пород, величина K_D соответствует степени отклонения точек от диагональной линии равной железистости, когда $K_D=1$. Как видно из рис. 100, K_D для магматических пироксенов близок к 1 (в среднем 1,3) и составляет 1,5—2,0 для метаморфических, возрастая с понижением температуры и возрастанием давления. Пример изменения K_D в породах различных метаморфических зон одного района приведен Биннсом (Binns, 1964, 1965).

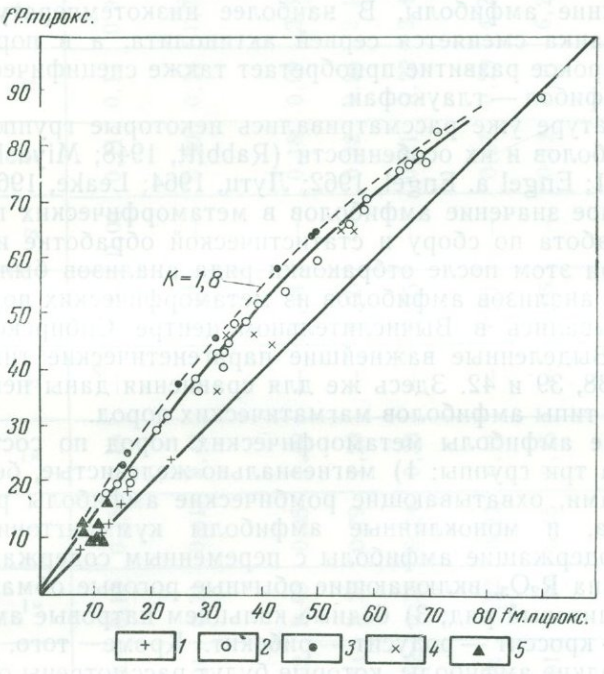


Рис. 100. Распределение железистости для сосуществующих орто- и клинопироксенов

1 — пироксены интрузивных пород и роговиков; *2* — обычные метаморфические пироксены; *3* — пироксены серии Мадрас, Индия; *4* — пироксены эклогитоподобных пород; *5* — пироксены гранатовых перидотитов

Из статистического рассмотрения следует, что в метаморфических ассоциациях коэффициент распределения Al^{IV} между орто- и клинопироксенами близок к единице, хотя разброс точек довольно значительный. Определенной закономерности в распределении точек составов из различных ассоциаций установить не удается, поэтому можно предположить, что отклонения коэффициента распределения от единицы обусловлены в основном неточностями анализа.

§ 57. Группа амфиболов

Амфиболы являются весьма важными минералами метаморфических пород. Как по своей распространенности, так и по числу видов и разновидностей метаморфические амфиболы превосходят магматические и нередко определяют положение породы в генетическом ряду и ее название.

В контактово-метаморфических породах они развиты незначительно, появляются лишь в более, низкотемпературных разностях и большое значение приобретают в метасоматических породах. Основное значение

они имеют в регионально-метаморфических породах, как в сериях средних давлений, так и высоких.

В наиболее высокотемпературной фации — гранулитовой — они играют подчиненную роль и представлены роговыми обманками, мало отличающимися от магматических. В амфиболитовой и эпидот-амфиболитовой фациях и ее аналогах высоких давлений наряду с роговой обманкой распространены специфические метаморфические амфиболы ряда антофиллита — жедрита и куммингтонита. Здесь же появляются натровые синие амфиболы. В наиболее низкотемпературных фациях роговая обманка сменяется серией актинолита, а в породах высоких давлений широкое развитие приобретает также специфический метаморфический амфибол — глаукофан.

В литературе уже рассматривались некоторые группы метаморфических амфиболов и их особенности (Rabbitt, 1948; Miyashiro, 1958; Закруткин, 1961; Engel a. Engel, 1962; Лутц, 1964; Leake, 1965 и др.). Учитывая большое значение амфиболов в метаморфических породах, была проведена работа по сбору и статистической обработке их химических анализов; при этом после отбраковки ряда анализов было использовано более 550 анализов амфиболов из метаморфических пород. Материалы обрабатывались в Вычислительном центре Сибирского отделения АН СССР. Выделенные важнейшие парагенетические типы приведены в таблицах 38, 39 и 42. Здесь же для сравнения даны некоторые парагенетические типы амфиболов магматических пород.

Типичные амфиболы метаморфических пород по составу следует разделить на три группы: 1) магнезиально-железистые, бедные кальцием и щелочами, охватывающие ромбические амфиболы ряда антофиллита-жедрита, и моноклинные амфиболы куммингтонитового ряда; 2) кальцийсодержащие амфиболы с переменным содержанием щелочей и окислов типа R_2O_3, включающие обычные роговые обманки и актинолит — тремолитовый ряд; 3) бедные кальцием натровые амфиболы ряда глаукофан — кроссит — родусит — рибекит. Кроме того, встречаются некоторые редкие амфиболы, которые будут рассмотрены особо.

Как уже отмечалось, магнезиально-железистые бескальциевые и бесщелочные виды амфиболов характерны исключительно для метаморфизма, и они не могут быть первичномагматическими. К ним относятся ромбические амфиболы — антофиллит-жедрит и моноклинные — ряда куммингтонит-грюнерита.

Антофиллитом называется безглиноземистый ромбический амфибол, содержащий Al до 10 атомн. %, что приблизительно отвечает 5 вес.% Al_2O_3. Объединение его в одну группу с глиноземистыми ромбическими амфиболами и упразднение термина «жедрит» мы считаем необоснованным.

Наиболее широко антофиллиты распространены в измененных гипербазитах, где имеют метасоматическое происхождение. Сюда же относятся антофиллит-асбесты. Среднее значение* для антофиллитов из гипербазитов дано в табл. 38 (№ 1). Для этих антофиллитов характерна низкая железистость, а также малое содержание глинозема. Соответствующие точки выделены на рис. 101, где также нанесены (как и в дальнейшем для других выделенных групп на последующих рисунках) средние значения главных величин и для наглядности отражены 95% доверительные интервалы этих средних. Оси эллипса приняты горизонтальными без учета коэффициента корреляции.

Обособленно стоят почти безжелезистые антофиллиты с заметным содержанием марганца. Они ассоциируют с тремолитом, слагая прослой

---

* Здесь и далее «среднее значение» обозначает осредненные коэффициенты кристаллохимической формулы, рассчитанной на 24 (O+F).

Таблица 38

Среднее содержание ($\bar{x}$) и стандартное отклонение (s) элементов в кристаллохимической формуле и железистости (f, f'', f') магнезиально-железистых бескальциевых амфиболов по типам

№ типов	Название типа	Число анализов (n)	Si		Ti		Al		Al^{IV}		Al^{VI}		Fe^{+3}		Fe^{+2}		Mn	
			$\bar{x}$	s	$\bar{x}$	s	$\bar{x}$	s	$\bar{x}$	s	$\bar{x}$	s	$\bar{x}$	s	$\bar{x}$	s	$\bar{x}$	s
1	Антофиллиты из гипербазитов	12	7,81	0,19	0,002	0,004	0,19	0,15	0,19	—	0,00	0,00	0,11	0,17	0,91	0,27	0,02	0,01
2	Антофиллиты и жедриты из антофиллит-кордиеритовых пород	9	7,58	0,26	0,05	0,04	0,71	0,41	0,42	—	0,29	—	0,20	0,24	1,73	0,88	0,03	0,02
3	Жедриты в ассоциации с дистеном, силлиманитом, андалузитом и ставролитом	6	6,51	0,38	0,06	0,02	2,93	0,35	1,49	—	1,44	—	0,18	0,09	2,33	0,97	0,07	0,11
4	Жедриты без типа 3	34	6,77	0,50	0,04	0,04	2,23	0,79	1,23	—	1,00	—	0,22	0,24	2,10	0,87	0,03	0,06
5	Куммингтониты с f'' до 50%	15	7,67	0,17	0,02	0,02	0,38	0,24	0,33	—	0,05	—	0,21	0,22	2,45	0,41	0,07	0,07
6	Куммингтониты с f'' от 50% до 85%	44	7,89	0,20	0,01	0,01	0,22	0,22	0,11	—	0,11	—	0,27	0,29	4,28	0,61	0,08	0,11
7	Куммингтониты с $f''>85\%$	9	7,85	0,12	0,01	0,01	0,20	0,15	0,15	—	0,05	—	0,12	0,11	6,20	0,66	0,13	0,15
8	Куммингтониты с MnO от 5 до 9,5 вес. %	9	7,90	0,10	0,002	0,003	0,23	0,19	0,10	—	0,13	—	0,10	0,11	3,86	0,75	0,97	0,13
9	Куммингтониты с MnO>9,5 вес. %	13	7,87	0,14	0,001	0,002	0,08	0,06	0,08	—	0,00	0,00	0,08	0,11	2,14	1,38	1,85	0,37

Продолжение табл. 38

№ типов	Название типа	Число анализов (n)	Mg		Ca		Na		K		OH		f		f'		f'	
			$\bar{x}$	S	$\bar{x}$	S	$\bar{x}$	S	$\bar{x}$	S	$\bar{x}$	S	$\bar{x}$	S	$\bar{x}$	S	$\bar{x}$	S
1	Антофиллиты из гипербазитов	12	5,93	0,22	0,09	0,08	0,05	0,06	0,02	0,04	1,87	0,20	14,82	3,10	13,48	3,72	14,60	3,05
2	Антофиллиты и жедриты из антофиллит-кордиеритовых пород	9	4,62	0,87	0,06	0,04	0,09	0,11	0,02	0,02	1,73	0,34	29,75	13,40	27,41	14,10	29,48	13,35
3	Жедриты в ассоциации с дистеном, силлиманитом, андалузитом и ставролитом	6	2,70	1,51	0,08	0,07	0,23	0,15	0,01	0,01	1,78	0,30	50,86	25,13	49,34	25,84	50,69	25,22
4	Жедриты без типа 3	34	3,46	1,03	0,09	0,10	0,22	0,19	0,02	0,04	1,78	0,31	40,71	16,28	38,50	16,07	40,37	16,35
5	Куммингтониты с f'' до 50%	15	4,01	0,49	0,23	0,13	0,08	0,10	0,02	0,02	1,83	0,29	40,53	5,85	38,53	5,32	39,93	6,02
6	Куммингтониты с f'' от 50% до 85%	44	2,00	0,66	0,15	0,16	0,08	0,08	0,01	0,02	1,72	0,52	69,64	8,53	68,38	8,74	69,25	8,68
7	Куммингтониты с $f''>85\%$	9	0,53	0,24	0,10	0,12	0,11	0,10	0,03	0,04	1,48	0,52	92,29	3,55	92,14	3,61	92,15	3,62
8	Куммингтониты с MnO от 5 до 9,5 вес. %	9	1,73	0,74	0,38	0,30	0,01	0,02	0,01	0,01	1,50	0,69	74,10	10,94	73,71	11,04	69,68	12,91
9	Куммингтониты с MnO>9,5 вес. %	13	2,79	1,14	0,25	0,16	0,02	0,02	0,001	0,002	1,93	0,10	59,20	17,06	58,80	17,08	43,03	25,48

Примечание: прочерк в таблице означает, что данное значение не вычислялось.

$$f = \frac{Fe^{+2} + Fe^{+3} + Mn}{Fe^{+2} + Fe^{+3} + Mn + Mg} \cdot 100$$

$$f' = \frac{Fe^{+2} + Mn}{Fe^{+2} + Mn + Mg} \cdot 100$$

$$f' = \frac{Fe^{+2} + Fe^{+3}}{Fe^{+2} + Fe^{+3} + Mg} \cdot 100$$

в метаморфических сланцах штата Нью-Йорк. Именно эти два анализа ложатся особняком в угол диаграммы, так как здесь при пересчете Mn не учитывался.

Для антофиллитов из кристаллических сланцев мы имеем лишь три анализа. Первые два даны для парагенезиса с кварцем, полевым шпатом, роговой обманкой и гранатом из Норвегии. По содержанию железа один из них ложится на край антофиллитового поля, далеко выходя за пределы железистости антофиллитов $\left(f'' = \frac{Fe^{+3} + Fe^{+2}}{Fe^{+3} + Fe^{+2} + Mg} \cdot 100 = 28{,}00\right)$ ультраосновных пород.

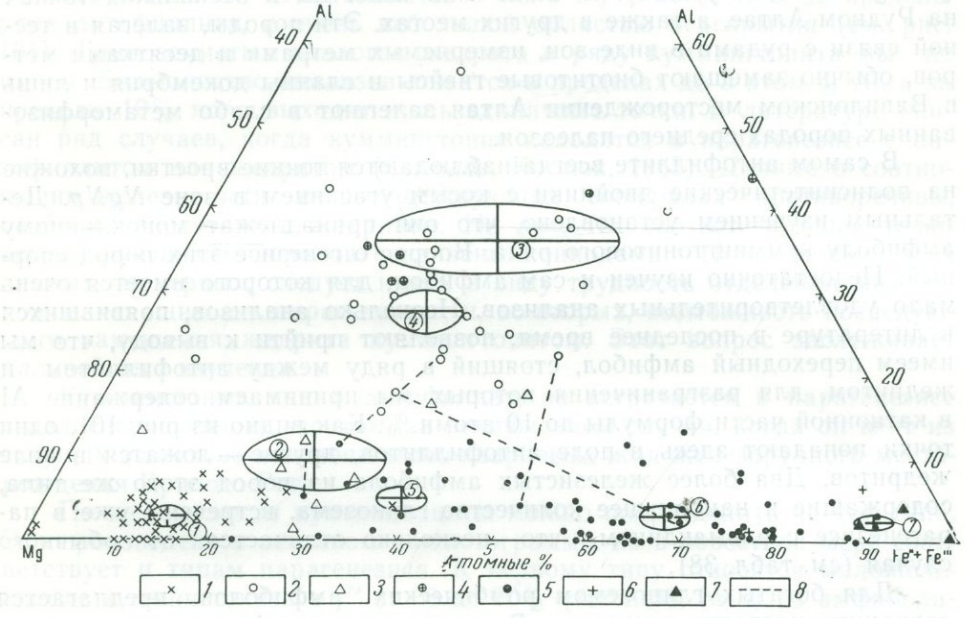


Рис. 101. Диаграмма Mg—Fe—Al-парагенетических типов амфиболов группы магнезиально-железистых амфиболов

1 — антофиллиты; *2* — жедриты; *3* — антофиллиты и жедриты из антофиллит-кордиеритовых пород; *4* — жедриты в ассоциации с дистеном, силлиманитом, андалузитом и ставролитом; *5* — куммингтониты; *6* — куммингтониты в ассоциации с гиперстеном; *7* — куммингтониты по фаялиту; *8* — линии, соединяющие ассоциирующие антофиллит (или жедрит) и куммингтонит. Номера доверительных эллипсов средних величин соответствуют типам табл. 38

Еще более железистым является антофиллит ($f'' = 40\%$) в парагенезисе с куммингтонитом из Трондьема Норвегии. Точка для этого анализа вообще отскакивает от поля антофиллита. Однако по новым данным (Schürmann, 1967), куммингтониты образуются лишь в присутствии CaO (порядка 2%), а антофиллиты возможны с железистостью до 65%, более чем на 30% перекрывая область устойчивости куммингтонитов. Возможно, что указанный антофиллит и образовался в условиях очень низкого содержания CaO.

Заканчивая обзор собственно антофиллитов, мы можем заключить, что этот минерал имеет в природе весьма ограниченное колебание состава, обычно в пределах от 10 до 30% железистости. Отсутствие более магнезиального минерала, очевидно, лимитируется составом самих пород, т. к. подобно ромбическому пироксену антофиллит не встречается

в кристаллических известняках, в которых произошло достаточно полное отделение железа от магния. Область составов в сторону большей железистости, очевидно, ограничивается устойчивостью моноклинной модификации безжелезистых амфиболов в присутствии CaO.

Переходное положение между бедными глиноземом антофиллитами и жедритами, богатыми глиноземом, занимают амфиболы из широко распространенных кордиеритовых пород, сопровождающих медные сульфидные месторождения, выделенные Линдгреном в специальный тип. Такие породы известны в Швеции — месторождение Фалун (Jahansson, 1930), Финляндии — Порин (Eskola, 1914), Канаде — Квебек (Osborne, 1939; Joklik, 1960), США (Gillson, Williamson, 1929), Ньюфаундленда (Snelgrove Baird, 1953). В СССР они известны в нескольких точках на Рудном Алтае, а также в других местах. Эти породы, залегая в тесной связи с рудами в виде зон, измеряемых метрами и десятками метров, обычно замещают биотитовые гнейсы и сланцы докембрия и лишь в Вавилонском месторождении Алтая залегают в слабо метаморфизованных породах среднего палеозоя.

В самом антофиллите всегда наблюдаются тонкие вростки, похожие на полисинтетические двойники с косым угасанием в зоне *NgNp*. Детальным изучением установлено, что они принадлежат моноклинному амфиболу куммингтонитового ряда. Вопрос о генезисе этих пород спорный. Недостаточно изучен и сам амфибол, для которого имеется очень мало удовлетворительных анализов. Несколько анализов, появившихся в литературе в последнее время, позволяют прийти к выводу, что мы имеем переходный амфибол, стоящий в ряду между антофиллитом и жедритом, для разграничения которых мы принимаем содержание Al в катионной части формулы до 10 атомн.%. Как видно из рис. 101, одни точки попадают здесь в поле антофиллитов, другие — ложатся в поле жедритов. Два более железистых амфибола из пород этого же типа, содержащие и наибольшее количество глинозема, встречены уже в парагенезисе с альмандином, что несколько отличается от обычного случая (см. табл. 38).

Для богатых глиноземом ромбических амфиболов предлагается сохранить название «жедрит». В отличие от антофиллита точки этих амфиболов широко разбросаны на диаграмме Mg—Fe—Al, причем резко преобладают железистые жедриты. Общая железистость (f), за исключением нескольких анализов, колеблется от 20 до 100%, и, как правило, выше железистости антофиллитов. Эти амфиболы характерны для кристаллических сланцев преимущественно фаций дистеновых гнейсов и сланцев. Лишь в одном случае жедрит, отличающийся почти полным отсутствием Mg, встречен в роговиках с андалузитом, альмандином, железистым кордиеритом. Создается впечатление, что богатый глиноземом жедрит при низких давлениях может образоваться лишь при самой высокой железистости.

В непосредственном парагенезисе с жедритом калиевый полевой шпат и мусковит, как правило, отсутствуют.

Таким образом, данный минерал как бы заменяет биотит при недостатке калия.

Особый интерес представляют жедриты в парагенезисе с дистеном и реже с другими глиноземистыми минералами (силлиманитом, андалузитом, ставролитом). Для данного типа среднее значение, полученное из шести анализов, дано в табл. 38 (№ 3) и показано на рис. 101. Глиноземистость здесь очень высока и близка к верхнему пределу для жедритов. Значительно выше попадает лишь одна точка сомнительного анализа, отличающегося высоким содержанием воды. Если при подсчете среднего значения для данного типа исключить жедрит, находящийся в парагенезисе с андалузитом, то резко понизится f'', что характерно для жедрита в парагенезисе с дистеном.

Остальные жедриты, объединенные в один тип (см. табл. 38, № 4), отличаются значительно более низким содержанием глинозема.

В то время как для малоглиноземистых антофиллитов характерно низкое содержание железистого компонента, куммингтониты отличаются повышенным его содержанием и как бы дополняют данный ряд. Предположение о существовании так называемого купфферита (магнезиального члена ряда куммингтонита) пока не подтверждается. Кроме двух совершенно неудовлетворительных анализов имеется один анализ минерала из Западной Австралии с железистостью 22,9%. Однако его описание является неполным, а парагенезис (амфибол-биотитовая порода из месторождения хризоберилла) — весьма необычен.

Все остальные точки ложатся в поле с $f''>30\%$, т. е. за пределы ряда антофиллита, с очень небольшой областью перекрытия (см. рис. 101). Глиноземистых аналогов жедрита в ряду куммингтонита мы не имеем. Большинство анализов ложится в пределах до 5 атом.% Al, а за пределы 10% поля выходят лишь единичные точки. В литературе описан ряд случаев, когда куммингтонит находится в парагенезисе с антофиллитом или жедритом (Соболев, Костюк, 1965). Данные о соотношении железистости в сосуществующих минералах противоречивы, особенно в случаях с жедритом. На рис. 101 соответствующие точки ассоциирующих минералов соединены коннодами. При оценке этих данных, во-первых, следует иметь в виду трудность отделения минералов, находящихся в парагенезисе, и, во-вторых, возможность последующего замещения жедрита куммингтонитом. Этот вопрос заслуживает дальнейшего изучения.

Куммингтонит, как и антофиллит, не встречается в парагенезисе с калиевым полевым шпатом, за исключением случая, когда он взят из секущих асбестово-полевошпатово-кварцевых жил железорудного месторождения Кривого Рога.

По железистости куммингтониты можно подразделить на три типа. Это произведено в основном по гистограмме, но в известной мере соответствует и типам парагенезиса. К первому типу относятся маложелезистые куммингтониты *с* f'' от 30 до 50% (табл. 38, № 5) из амфиболитов, сланцев и других пород, включая куммингтонит из характерных кордиерит-антофиллит-куммингтонитовых пород.

Ко второму типу относятся наиболее распространенные куммингтониты с f'' от 50 до 85% (табл. 38, № 6). Большинство из них встречается в породах железистой формации криворожского типа.

Третьему типу принадлежит небольшое число настоящих грюнеритов, встречающихся либо в железорудных породах, либо в породах с фаялитом, который он, по-видимому, замещает (табл. 38, № 7).

В особую группу выделяются куммингтониты с высоким содержанием Mn. Присутствие заметного количества Mn вообще характерно для этого минерала. По гистограмме от обычных грюнеритов нами отделены амфиболы с содержанием MnO свыше 5 вес. %, что отвечает $>0{,}5$ коэффициента в кристаллохимической формуле. Здесь, в свою очередь, выделяются две группы с содержанием MnO до 9,5% (коэффициент в кристаллохимической формуле 1,4) и свыше 9,5%. Как видно из табл. 38 (№ 8, 9), для марганцовых куммингтонитов характерно несколько более высокое содержание кальция. Некоторые из них содержат повышенные количества цинка. Эти минералы встречаются в метаморфических и метасоматических породах марганцовых месторождений.

К марганцовым куммингтонитам следует относить и тиродиты, которые в некоторых случаях характеризуются повышенным содержанием щелочей. Поэтому их иногда относят к одной группе с рихтеритами, но они резко отличаются от последних более низкими содержаниями щелочей и кальция.

Еще гораздо большее значение как породообразующие минералы регионально-метаморфических пород имеют амфиболы второй группы с существенным содержанием кальция, куда входит ряд роговой обманки и ряд тремолит — актинолит. Они формируются в самых широких интервалах температур и давлений и очень сильно меняются по составу, представляя весьма удобный объект для установления зависимости состава от условий образования пород и выделения парагенетических типов. Между амфиболами первой и второй групп существует резкий разрыв без каких-либо переходных разностей.

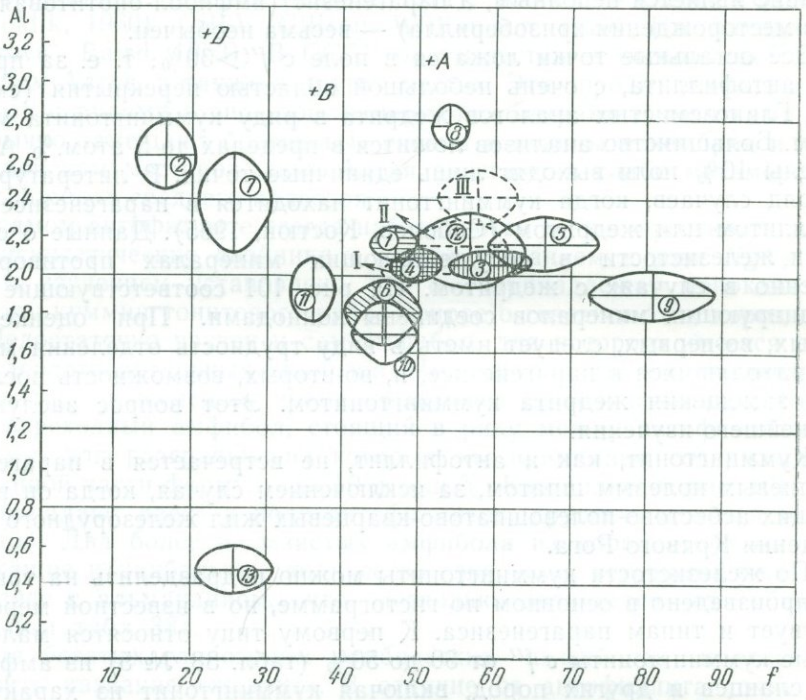


Рис. 102. График Al—f для парагенетических типов ряда актинолит — роговая обманка. Номера доверительных эллипсов средних величин соответствуют типам таблиц 39 и 40

Некоторые исследователи уже пытались выяснить различия между роговыми обманками некоторых фаций на сравнительно ограниченном материале. Нами было изучено около 250 отобранных анализов роговых обманок и актинолитов. Сомнительные анализы при этом исключались.

Результаты исследований сведены в табл. 39, в которой отражены осредненные соотношения важнейших компонентов в кристаллохимической формуле для выделенных типов. Для сравнения приведены также средние значения по роговым обманкам из гранитов (№ 9), группы диоритов (№ 10) и габбро (№ 11). На рис. 102 и 103 нанесены средние значения главных величин выделенных групп и отражены 95% доверительные интервалы.

Одним из наиболее сложных является вопрос о выделении амфиболов гранулитовой фации, поскольку принадлежность к ней пород, содержащих амфибол, а в особенности первичность последнего часто бывает сомнительной. Нами было использовано 18 анализов минерала (из литературных источников) из наиболее типичных пород района Мадрас (Индия), Лапландии, Кольского п-ова, Уганды, Анабарского и Алданского щитов и Среднего Побужья, где роговая обманка находится в парагенезисе с двумя пироксенами или только с гиперстеном

(1 случай) (Костюк, Соболев, 1965). Среднее значение дано в табл. 39 под № 1а. Были также использованы роговые обманки (20 анализов) в парагенезисе с гиперстеном или обоими пироксенами из пород, относящихся (хотя и частично) к высокотемпературной части амфиболитовой и сомнительной гранулитовой фациям (№ 1б). Средний состав амфибола здесь мало отличается от состава № 1а. Как показал *t*-критерий, обе эти группы по среднему содержанию Al, Na+K и железистости (*f*) и другим главным компонентам не различаются с вероятностью >95%. Поэтому все упомянутые амфиболы были объединены под № 1. Средние значения из этих 38 анализов амфиболов с двумя пироксенами или гиперстеном характеризуют *парагенетический тип, объединяющий роговые обманки гранулитовой фации и высокотемпературные части*

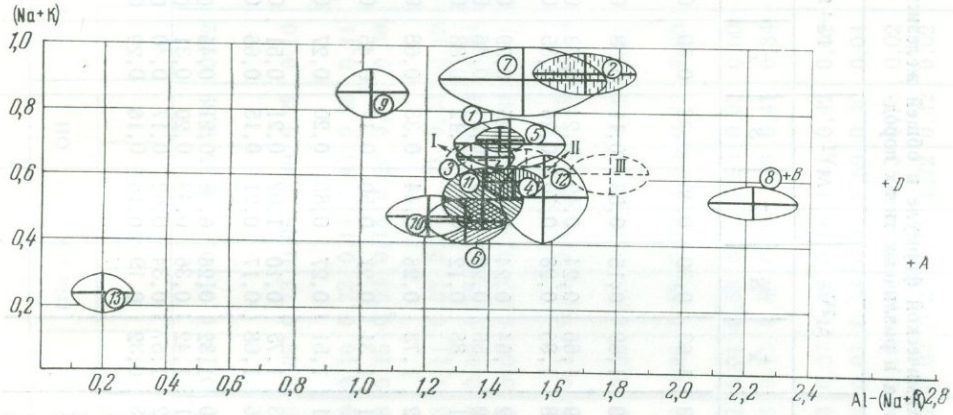


Рис. 103. График Na — (Al — Na) для парагенетических типов ряда актинолит-роговая обманка. Номера доверительных эллипсов средних величин соответствуют типам таблиц 39 и 40

амфиболитовой фации. Таким образом, граница между парагенетическими типами амфиболов у нас не совпадает с границей фаций.

Совершенно обособленно ложатся амфиболы типа паргасита (№ 2) из карбонатных пород. Они отличаются не только малой железистостью, но и значительным содержанием Al (как Al^{IV}, так и Al^{VI}) и щелочей, что, по-видимому, следует связывать с недосыщенностью пород SiO_2. Бóльшая часть их относится к гранулитовой фации (в частности, из флогопитовых месторождений), но не исключено, что некоторые из них относятся и к амфиболитовой фации. Этот вопрос заслуживает особого внимания.

После подсчета средних значений (№ 3) для амфиболов из пород амфиболитовой фации (без выделенных в № 1б высокотемпературных гиперстеновых парагенезисов) оказалось, что они отличаются лишь более высокой железистостью и несколько пониженным содержанием щелочей *.

Переходя к второстепенным компонентам (см. табл. 39), которым особое значение придает Б. Г. Лутц (1964), можно отметить, что между типом 1а и 1б значимой разницы в содержании Ti нет, а она возникает лишь при сравнении объединенного типа 1 и типа 4. По содержанию Fe^{+3} даже и для данных типов различия нет. Опять-таки здесь объединяются в один тип амфиболы типичной гранулитовой фации

---

* Новые данные с использованием большого количества анализов позволили, однако, выделить средний тип для амфиболов гранулитовой фации, который по *t*-критерию отличается с вероятностью >95% от амфиболов амфиболитовой фации по среднему содержанию Al (за счет Al^{IV}), сумме щелочей, титану и (OH).

Таблица 39

Среднее содержание ($\bar{x}$) и стандартное отклонение (s) элементов в кристаллохимической формуле и общей железистости (f) кальцийсодержащих амфиболов ряда актинолит-роговая обманка в различных типах пород

№ типов	Порода	Число анализов (n)	Si		Ti		Al		Al^{IV}		Al^{VI}		$Fe+3$		$Fe+2$		Mn	
			$\bar{x}$	S	$\bar{x}$	S	$\bar{x}$	S	$\bar{x}$	S	$\bar{x}$	S	$\bar{x}$	S	$\bar{x}$	S	$\bar{x}$	S
1а	Породы гранулитовой фации	18	6,37	0,30	0,21	0,12	2,09	0,33	1,63	0,30	0,45	0,32	0,50	0,19	1,58	0,40	0,02	0,01
1б	Породы сомнительной гранулитовой и амфиболитовой фации с гиперстеном	20	6,31	0,15	0,25	0,05	2,23	0,23	1,69	0,15	0,53	0,11	0,38	0,08	1,63	0,26	0,02	0,01
1	Породы гранулитовой фации, включая 1б	38	6,34	0,23	0,23	0,09	2,16	0,29	1,66	0,24	0,49	0,24	0,43	0,16	1,61	0,33	0,02	0,01
2	Паргаситы карбонатных пород	18	6,14	0,29	0,04	0,03	2,61	0,38	1,85	0,28	0,76	0,26	0,35	0,20	0,37	0,24	0,01	0,01
3	Породы амфиболитовой фации (без гиперстена)	32	6,35	0,24	0,15	0,07	2,06	0,22	1,64	0,24	0,42	0,25	0,59	0,27	2,04	0,61	0,06	0,04
4	То же, без гранито-гнейсов	23	6,44	0,22	0,16	0,07	2,05	0,22	1,56	0,22	0,50	0,24	0,46	0,14	1,73	0,34	0,04	0,02
4а	Гранито-гнейсы	7	6,10	0,10	0,16	0,09	2,12	0,21	1,88	0,12	0,24	0,12	0,88	0,29	2,80	0,44	0,11	0,04
5	Породы амфиболитовой фации с кварцем	20	6,27	0,26	0,16	0,08	2,17	0,32	1,73	0,26	0,44	0,33	0,68	0,31	2,28	0,64	0,07	0,05
6	Породы эпидот-амфиболитовой фации	18	6,68	0,24	0,10	0,05	1,81	0,31	1,31	0,27	0,50	0,17	0,45	0,18	1,53	0,37	0,03	0,01
7	Каринтины и роговые обманки пород эклогитовой фации	10	6,49	0,24	0,09	0,05	2,37	0,41	1,51	0,27	0,86	0,20	0,27	0,14	0,77	0,24	0,01	0,00
8	Амфиболиты Сен-Готарского массива (фация с дистеном)	14	6,25	0,10	0,10	0,12	2,77	0,23	1,75	0,10	1,02	0,21	0,51	0,10	0,61	0,18	0,03	0,01
9	Граниты	16	6,24	0,26	0,29	0,24	1,90	0,26	1,68	0,17	0,21	0,15	0,66	0,18	3,16	0,79	0,06	0,03
10	Диориты, гранодиориты и кварцевые диориты	22	6,67	0,26	0,14	0,06	1,70	0,40	1,32	0,26	0,38	0,21	0,45	0,13	1,63	0,41	0,05	0,09
11	Габбро	20	6,58	0,36	0,12	0,08	1,91	0,41	1,42	0,36	0,49	0,20	0,31	0,17	1,34	0,28	0,03	0,03
12	Роговики	11	6,43	0,34	0,13	0,07	2,11	0,32	1,57	0,34	0,62	0,17	0,40	0,23	2,07	0,45	0,05	0,02
13	Зеленые сланцы	19	7,66	0,18	0,03	0,04	0,49	0,28	0,32	0,19	0,16	0,16	0,20	0,16	1,04	0,41	0,03	0,01

Продолжение табл. 39

№ типов	Порода	Число анализов (n)	Mg		Ca		Na		K		(Na + K)		OH		F		Al — (Na + K)		f	
			$\bar{x}$	S	$\bar{x}$	S	$\bar{x}$	S	$\bar{x}$	S	$\bar{x}$	S	$\bar{x}$	S	$\bar{x}$	S	$\bar{x}$	S	$\bar{x}$	S
1а	Породы гранулитовой фации	18	2,44	0,75	1,83	0,18	0,51	0,14	0,20	0,14	0,71	0,17	1,35	0,39	0,12	0,23	1,38	0,28	46,62	11,86
1б	Породы сомнительной гранулитовой и амфиболитовой фации с гиперстеном	20	2,34	0,35	1,81	0,09	0,50	0,10	0,23	0,06	0,73	0,08	1,49	0,29	0,10	0,14	1,49	0,19	46,57	6,84
1	Породы гранулитовой фации, включая 1б	38	2,39	0,57	1,82	0,14	0,51	0,12	0,22	0,10	0,72	0,13	1,43	0,35	0,11	0,18	1,44	0,25	36,59	9,55
2	Паргаситы карбонатных пород	18	3,69	0,44	2,01	0,10	0,55	0,18	0,38	0,15	0,93	0,15	0,96	0,51	0,30	—	1,69	0,37	16,63	8,68
3	Породы амфиболитовой фации (без гиперстена)	32	1,85	0,77	1,81	0,14	0,44	0,11	0,23	0,11	0,67	0,17	1,71	0,33	0,12	0,23	1,39	0,27	59,07	17,15
4	То же, без гранито-гнейсов	23	2,25	0,38	1,81	0,14	0,41	0,11	0,18	0,08	0,59	0,13	1,74	0,31	0,04	0,15	1,47	0,24	49,85	7,74
4а	Гранито-гнейсы	7	0,91	0,57	1,74	0,12	0,51	0,09	0,36	0,03	0,87	0,09	1,53	0,34	0,41	0,23	1,25	0,26	80,70	11,75
5	Породы амфиболитовой фации с кварцем	20	1,48	0,76	1,77	0,14	0,45	0,10	0,26	0,11	0,71	0,17	1,68	0,39	0,14	0,24	1,36	0,40	66,61	17,24
6	Породы эпидот-амфиболитовой фации	18	1,46	0,52	1,85	0,14	0,39	0,16	0,09	0,06	0,48	0,16	1,84	0,22	0,01	0,02	1,33	0,27	45,22	10,52
7	Каринтины и роговые обманки пород эклогитовой фации	10	3,08	0,42	1,62	0,17	0,76	0,13	0,13	0,06	0,89	0,17	1,92	0,12	0,00	0,00	1,49	0,43	25,53	8,07
8	Амфиболиты Сен-Готардского массива (фация с дистеном)	14	1,84	0,20	1,63	0,07	0,48	0,09	0,07	0,01	0,55	0,09	1,99	0,03	0,00	0,00	2,22	0,29	53,86	5,13
9	Граниты	16	0,93	0,87	1,65	0,18	0,53	0,09	0,33	0,13	0,86	0,16	1,38	0,41	0,34	0,31	1,03	0,23	80,74	17,33
10	Диориты, гранодиориты и кварцевые диориты	22	2,60	0,60	1,80	0,21	0,36	0,12	0,13	0,07	0,49	0,18	1,61	0,42	0,02	0,04	1,21	0,33	45,44	10,49
11	Габбро	20	2,95	0,33	1,81	0,11	0,44	0,18	0,09	0,07	0,53	0,23	1,69	0,40	0,04	0,08	1,38	0,31	36,13	6,83
12	Роговики	11	1,93	0,57	1,92	0,18	0,40	0,14	0,14	0,16	0,54	0,23	1,73	0,18	0,02	0,05	1,56	0,24	56,57	12,95
13	Зеленые сланцы	19	3,80	0,89	1,71	0,30	0,21	0,15	0,02	0,03	0,23	0,16	1,72	0,42	0,02	0,08	0,21	0,22	25,75	11,77

(1а) и высокотемпературной амфиболитовой фаций в парагенезисе с гиперстеном (1б).

Роговые обманки из амфиболитов с кварцем характеризуются повышенной железистостью, так как в этих условиях маложелезистые амфиболы с кварцем неустойчивы (Коржинский, 1946; Соболев, 1950).

На рис. 104 даны соотношения роговой обманки с важнейшими железистыми минералами. Здесь видно, что роговая обманка ложится близко к линии, соединяющей точки моноклинного пироксена и гиперстена, уклоняясь, однако, всегда в сторону более высокой железистости. Гранат резко отличается по своей железистости. Содержание Ca в минералах взято по среднему количеству в формулах.

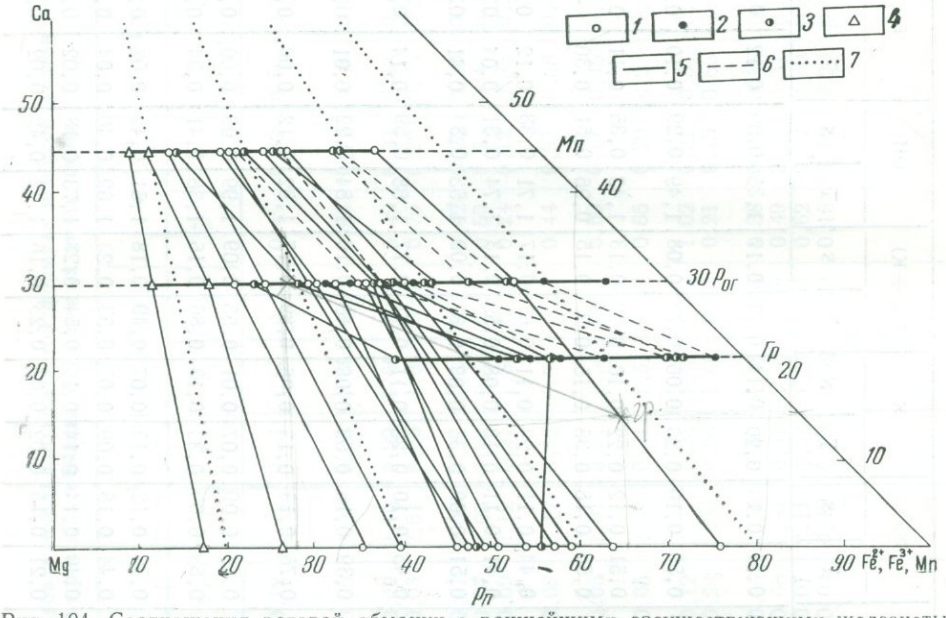


Рис. 104. Соотношения роговой обманки с важнейшими сосуществующими железистыми минералами гранулитовой и амфиболитовой фаций

Парагенезисы: *1* — Пм+Пл (±Пр, Би, Кв); *2* — Гр+Пл (±Пр, Би, КВ); *3* — Пм+Гр+Пл (±Пр, Би, Кв); *4* — ультраосновные породы — Пм+Пр (±Шп, Ол). Линии, соединяющие ассоциирующие минералы; *5* — гранулитовой и амфиболитовой (с гиперстеном) фаций; *6* — амфиболитовой фации без гиперстена; *7* — линии равной железистости

К эпидот-амфиболитовой фации (№ 6) отнесены ассоциации с альбитом или олигоклазом и обычно с эпидотом. При этом учтены лишь роговые обманки с содержанием Al>1, т. е. граница с зелеными сланцами (№ 13) взята в основном по амфиболу. Она хорошо иллюстрируется графиком распределения (рис. 105), для построения которого были взяты амфиболы ряда актинолит — роговая обманка всех метаморфических пород.

Характеризуя эти амфиболы, прежде всего отметим, что поле распределения точек на обеих диаграммах перекрывается, т. е. амфиболы эпидот-амфиболитовой и амфиболитовой фаций в отдельных случаях практически неразличимы. Однако средние данные для № 6 (см. табл. 39) отличаются более низким содержанием как общего Al, так и калия; *t*-критерий показал, что по среднему содержанию Al различие значимо с вероятностью >95% и это оправдывает выделение особого типа и его реальность в намеченной тенденции по изменению состава. Это понижение содержания Al происходит за счет уменьшения содержания Al^{IV}, но при постоянном содержании Al^{VI}, что лишь частично подтверждает выводы В. В. Закруткина (1961), писавшего о

повышении содержания Al^{VI} в эпидот-амфиболитовой фации при понижении Al^{IV}. По железистости эпидот-амфиболитовая фация существенно не отличается от типа № 4, но она заметно ниже среднего для амфиболитовой фации (тип № 3). Понижение f амфиболов, очевидно, связано с понижением температуры кристаллизации.

Необходимо отметить, что содержание алюминия в роговых обманках изменяется также в зависимости от парагенезиса, возрастая от пород, содержащих моноклинный пироксен, к породам, содержащим гранат.

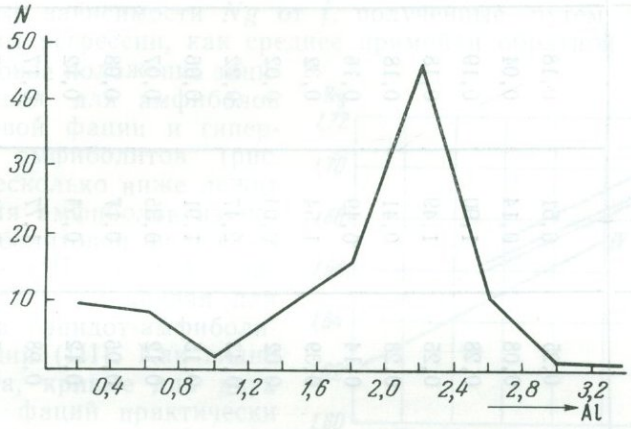


Рис. 105. График распределения Al ряда актинолит-роговая обманка метаморфических пород

В табл. 40 дано среднее содержание ($\bar{x}$) компонентов в кристаллохимической формуле роговых обманок и стандартное отклонение (S) для разных парагенетических групп гранулитовой и амфиболитовой фаций. На рис. 102 и 103 доверительные эллипсы средних величин проведены пунктиром для данных групп.

Расчет t-критерия показал, что роговые обманки группы I из пород с моноклинным пироксеном (объединенной гранулитовой и амфиболитовой фаций) зна́чимо отличаются по среднему содержанию алюминия, железистости и разности Al—(Na+K) от группы III, в которой роговые обманки находятся в парагенезисе с гранатом без пироксена. Промежуточное положение занимает группа II, в которой роговые обманки ассоциируют и с моноклинным пироксеном и с гранатом, т. е. содержания Al и f возрастают от I к III группе. По содержанию щелочей, как и по остальным величинам, значимого отличия нет.

Как видно из рисунков 102 и 103, доверительный эллипс группы III по содержанию Al ложится выше (рис. 102) и правее (рис. 103) группы I, приближаясь к дистеновым сланцам. По содержанию щелочей все указанные парагенетические группы ложатся на одну линию (рис. 103) в отличие от выделенных типов по фациям (см. табл. 39), в которых содержание щелочей увеличивается от эпидот-амфиболитовой к гранулитовой фации, что было отмечено выше.

Внутри амфиболитовой фации (тип 4) разница в содержании Al и f для роговых обманок из пироксенсодержащих (группа IV) и гранатсодержащих (группа V) пород также заметна. Доверительные интервалы средних по Al соответственно в IV и V группе: 1,77—2,03; 2,15—2,45, по f 42,2—48,9; 55,7—67,4 и по разности Al — щелочи — 1,21—1,51; 1,58—1,84 не перекрываются. Расчет критерия Вилкоксона показывает значимое различие данных групп.

При сравнении парагенетических групп IV и V по Al с типом № 6 (см. табл. 39 и 40) эпидот-амфиболитовой фации (где доверительный

Таблица 40

Компоненты	Гранулитовая + амфиболитовая фации						Амфиболитовая фация (без гиперстена)			
	I $n = 38$ Пм + Пл (± Пр, Би, Кв)		II $n = 12$ Пм + Гр + Пл (± Пр, Би, Кв)		III $n = 14$ Гр + Пл (± Пр, Би, Кв)		IV $n = 9$ Пм + Пл (± Би, Кв)		V $n = 10$ Гр + Пл (± Би, Кв)	
	$\bar{x}$	S	$\bar{x}$	S	$\bar{x}$	S	$\bar{x}$	S	$\bar{x}$	S
Si	6,46	0,20	6,33	0,17	6,37	0,25	6,51	0,18	6,45	0,25
Ti	0,21	0,07	0,22	0,08	0,15	0,08	0,14	0,04	0,13	0,04
Al	2,02	0,25	2,16	0,20	2,40	0,28	1,90	0,19	2,30	0,24
Al^{IV}	1,54	0,19	1,67	0,17	1,63	0,25	1,49	0,18	1,55	0,24
Al^{VI}	0,48	0,16	0,49	0,22	0,77	0,23	0,41	0,18	0,76	0,22
Fe^{+3}	0,39	0,15	0,47	0,18	0,40	0,14	0,49	0,16	0,42	0,16
Fe^{+2}	1,73	0,39	1,93	0,49	2,01	0,39	1,54	0,32	2,13	0,39
Mn	0,03	0,02	0,03	0,02	0,03	0,02	0,04	0,02	0,03	0,01
Mg	2,30	0,36	2,00	0,54	1,76	0,43	2,47	0,22	1,60	0,37
Ca	1,85	0,06	1,85	0,11	1,81	0,15	1,91	0,06	1,84	0,15
Na	0,44	0,09	0,47	0,11	0,44	0,12	0,36	0,07	0,40	0,09
K	0,21	0,09	0,17	0,07	0,18	0,06	0,17	0,08	0,19	0,07
(Na + K)	0,65	0,13	0,64	0,08	0,62	0,12	0,54	0,12	0,59	0,11
OH	1,53	0,33	1,60	0,32	1,58	0,28	1,77	0,17	1,57	0,28
(F, Cl)	0,16	n=17	0,14	n=1	0,14	n=5	0,04	n=5	0,22	n=2
f	48,2	8,1	55,0	11,4	58,2	9,8	45,5	5,1	61,6	9,2
Al — (Na + K)	1,34	0,28	1,51	0,20	1,78	0,25	1,36	0,22	1,71	0,20

интервал среднего 1,66—1,96) оказывается, что группа IV по t-критерию значимо не отличается от № 6, однако группа V отличается достоверно.

Таким образом, содержание алюминия внутри фации также меняется в зависимости от состава породы и, как видно из приведенных цифр, эта разница для амфиболитовой фации (без гиперстена) даже перекрывает разницу между содержанием алюминия в эпидот-амфиболитовой фации (№ 6) и амфиболитовой (№ 3), однако, лишь за счет изменения Al^{VI}.

Дополнение для различия парагенетических типов дают выведенные кривые зависимости Ng от f, полученные путем построения по уравнениям регрессии, как среднее прямой и обратной функции. Наиболее высокое положение занимает кривая для амфиболов гранулитовой фации и гиперстеновых амфиболитов (рис. 106, I). Несколько ниже лежит кривая для амфиболов из пород амфиболитовой фации без гиперстена (II) и чуть ниже располагается кривая для амфиболов эпидот-амфиболитовой фации (III). Как видно из графика, кривые для двух последних фаций практически сливаются.

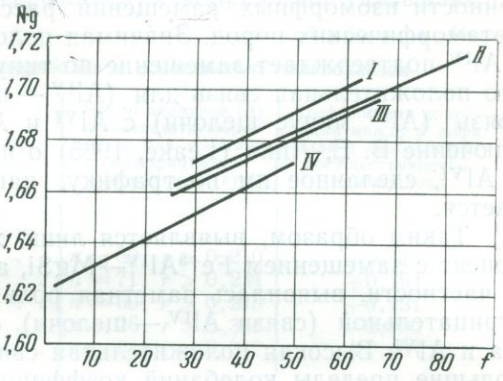


Рис. 106. График зависимости Ng от f для кальцийсодержащих амфиболов метаморфических пород

I — роговые обманки гиперстеновых пород (гранулитовой фации и амфиболитов с гиперстеном); *II* — роговые обманки амфиболитовой фации без гиперстена; *III* — роговые обманки эпидот-амфиболитовой фации; *IV* — актинолиты зеленых сланцев

Особое значение имеет изучение амфиболов, образующихся в условиях сверхвысоких давлений: фаций эклогитов и дистеновых пород. К сожалению, амфиболы эклогитов трудно обработать, так как нет достаточно четких критериев для разделения первичных и вторичных амфиболов. Нами для подсчета средних было отобрано 10 анализов преимущественно каринтинов, которые хотя и не являются в эклогитах заведомо первичными, но достаточно высокотемпературны. Полученное среднее дано под № 7 (см. табл. 39). На рис. 102 и 103 видно, что как по железистости, так и по повышенному содержанию глинозема эти амфиболы приближаются к паргаситам, занимая переходное положение между паргаситами и амфиболами гранулитовой фации.

Однако, амфиболы эклогитов отличаются от паргаситов и особенно от роговых обманок гранулитовой и амфиболитовой фаций пониженным содержанием Al^{IV} при повышенном Al^{VI}.

Интерес представляют кварцсодержащие дистеновые кристаллические сланцы Сен-Готардского массива (см. табл. 39, № 8; Steiger, 1961). В них отмечен непосредственный парагенезис роговой обманки с дистеном (точка *A* на рис. 102 и 103). Другим примером ассоциации этих минералов является кианит-гранатовый амфиболит Шотландии (Tilley, 1937; точка *B* на рис. 102 и 103). Сюда можно присоединить амфибол из породы со шпинелью Шотландии (точка *Д*; Bloxam, Allen, 1960).

Как видно из рисунков 102, 103, роговые обманки дистеновых сланцев содержат наибольшее количество Al, что свидетельствует о повышении глиноземистости амфиболов с увеличением давления.

Парагенезис кальциевых амфиболов с высокоглиноземистыми минералами, по-видимому, возможен лишь в области устойчивости дисте-

на. Несомненные парагенезисы роговой обманки с силлиманитом или андалузитом неизвестны.

Таким образом, типичные роговые обманки в породах регионального метаморфизма устойчивы в интервале температур от 900° до 550° с небольшим понижением содержания алюминия (в основном, за счет Al^{IV}) и щелочей при понижении температуры и некоторым повышением содержания алюминия, и особенно Al^{VI} при значительном повышении давления (Костюк, Соболев, 1965). К близкому заключению в отношении Al^{VI} приходит и Б. Е. Лик (Leake, 1965). Распределение Al зависит также от активности щелочей, с повышением которой увеличивается содержание Al^{IV}.

Подсчет корреляционных связей позволил выявить некоторые особенности изоморфных замещений рассматриваемых роговых обманок метаморфических пород. Зна́чимая положительная связь Na и (Na+K) с Al^{IV} подтверждает замещение по типу $NaAl^{IV} \rightarrow Si$. Однако оказалось, что положительная связь для (Al^{IV} — щелочи) имеется лишь с Fe^{+3}, а связь (Al^{IV} минус щелочи) с Al^{VI} и Al^{IV} с Al^{VI} — отрицательная. Заключение В. Е. Лика (Leake, 1965) о положительной связи между Al^{IV} и Al^{VI}, сделанное им по графику, нашими расчетами не подтверждается.

Таким образом, выявляется лишь железистый чермакитовый компонент с замещением $Fe^{+3}Al^{IV} \rightarrow MgSi$, а Al^{VI} играет здесь другую роль. В частности, выявилась заметная роль глаукофанового компонента по отрицательной (связи Al^{IV} — щелочи) с Al^{VI} и положительной между Na и Al^{VI}. Высокая положительная связь Fe^{+3} с Fe^{+2} указывает на небольшие пределы колебаний коэффициента окисления с тенденцией к увеличению от обычных роговых обманок (0,2—0,3) к паргаситу (0,5).

Для сравнения в табл. 39 и на рис. 102 и 103 помещены предварительные данные по амфиболам из гранитов (№ 9), диоритов (№ 10) и габбро (11). Между собой они резко различаются железистостью, что подтверждает ранее сделанные выводы (Соболев, 1950; Чирвинский, 1928). Амфиболы гранитов, как и следовало ожидать по сравнению с амфиболами диоритов значительно богаче щелочами. По содержанию Al (при сравнении с амфиболами кристаллических сланцев) первые ложатся между составами амфиболитовой и эпидот-амфиболитовой фаций (см. рис. 102), отличаясь от них более высоким содержанием щелочей (см. рис. 103). Железистость их также значительно выше, чем состава № 5 (см. табл. 39), что связано с отнесением амфиболов кварцсодержащих диоритовых пород к типу 10, а также отнесением к типу 9 нескольких роговых обманок из гранитов рапакиви.

Амфиболы из габбро, подобно амфиболам из гранитов и гранодиоритов, по содержанию глинозема ложатся несколько ниже таковых из пород амфиболитовой фации, отличаясь от них (как и от амфиболов из диоритов) меньшей железистостью.

Выше уже было отмечено, что в контактовых породах амфиболы имеют меньшее значение, и, кроме того, плохо изучены в связи с мелкозернистостью пород. Нами собрано 11 анализов, причем нельзя поручиться, что все они действительно относятся к типичным контактово-метаморфическим породам. Полученные средние значения (см. табл. 39, № 12) очень близки к типам 3 и 4 для амфиболитовой фации.

Как уже отмечалось для разграничения пород эпидот-амфиболитовой фации и фации зеленых сланцев наиболее удобным признаком является состав амфибола. График распределения Al (см. рис. 105) показывает, что амфиболы переходного состава довольно редки и что хорошо отделяется группа тремолит-актинолита с невысоким содержанием глинозема. Так как здесь состав амфибола положен в основу разделения, естественно, что точка и доверительный эллипс среднего

значения (№ 13) легли на диаграмме (см. рис. 102) очень далеко от всех других точек, относящихся к роговым обманкам с достаточно высоким содержанием алюминия. Содержание щелочей также очень невелико. Характерно, что значительно понизилось и f, которое прямо не зависит от содержания глинозема, а отражает тенденцию уменьшения железистости амфиболов с понижением температуры метаморфизма. Следует отметить, что в бесполевошпатовых породах бедные глиноземом амфиболы актинолит-тремолитового ряда могут быть устойчивы до более высокой температуры (до эпидот-амфиболитовой фации, а может быть, и амфиболитовой).

Нами сделана попытка выяснить зависимость между железистостью амфиболов и основностью находящихся с ним в породе плагиоклазов. Приведенные в табл. 41 коэффициенты корреляции указывают,

Таблица 41

Зависимость между железистостью амфиболов и основностью плагиоклазов

Порода*	Число анализов (n) и соответствующий предел для значимого коэффициента корреляции (r)	Коэффициент корреляции между f амфибола и основностью сосуществующего плагиоклаза
Все регионально-метаморфические породы, включая фацию зеленых сланцев	$n = 89$, $r \geqslant 0{,}210$	+0,110
То же, без фации зеленых сланцев	$n = 71$, $r \geqslant 0{,}234$	+0,194
Гранулитовая и амфиболитовая фации	$n = 60$, $r \geqslant 0{,}253$	+0,131
То же, только для пород с гиперстеном	$n = 26$, $r \geqslant 0{,}388$	—0,020
Породы амфиболитовой фации без гиперстена . .	$n = 34$, $r \geqslant 0{,}332$	+0,464

* Гранито-гнейсы во всех случаях исключены.

что даже в породах с гиперстеном (ср. с § 56) не намечается закономерности, которая характерна для магматических пород, где железистость фемических минералов возрастает с уменьшением основности плагиоклаза (т. е связь должна быть значимой отрицательной). Наоборот, при исключении группы пород, где роговая обманка находится в ассоциации с гиперстеном, намечается значимая положительная связь, что может возникнуть лишь при осадочной дифференциации и свидетельствует о преимущественно осадочном происхождении таких пород.

Гораздо разнообразнее и шире, чем в магматических породах, представлена группа натровых амфиболов типа $Na_2R_3^{+2}R_2^{+3}(OH)_2 \times [Si_8O_{22}]$, где R^{+2} может быть Mg, Fe^{+2}, а R^{+3}—Fe^{+3}, Al. Эта формула типовая, и возможны колебания как в содержании Na (от 1,3 до 2,3), так и R^{+3} (от 1,5 до 2,5), причем пределы взяты условно с использованием гистограмм. Возможно также содержание Ca^{+2} до 0,65.

В генетическом отношении прежде всего проявляется резкое различие между амфиболами с Al^{+3} и Fe^{+3}. Первые устойчивы в условиях повышенного давления, особенно в парагенезисе с кальциевыми минералами и хлоритами. Это типичные глаукофаны, характеризующие низкотемпературную фацию высоких давлений, отчасти выходя за ее пределы в сторону средних температур (в парагенезисе с альмандином) и средних давлений (без лавсонита).

Амфиболы с Fe^{+3}, встречаясь в фациях средних и даже низких давлений, требуют повышенного окислительного потенциала и достаточно высокого потенциала щелочей, и локализованы преимущественно в метаморфических породах, богатых Fe_2O_3, а также в своеобразных метаморфизованных породах, вмещающих месторождения голубого асбеста. Промежуточное положение по генезису занимают кросситы с переменным содержанием Al^{+3}, Fe^{+3}.

В табл. 42 выделены основные парагенетические типы, причем границы между ними в значительной степени намечены по гистограммам. Для ряда амфиболов с невысоким (менее 50%) $f' = \frac{Fe^{+2} + Mn}{Fe^{+2} + Mn + Mg} \cdot 100$ на гистограмме по содержанию $\frac{Fe^{+3}}{Fe^{+3} + Al}$ отчетливо наблюдаются два минимума, положение которых несколько изменяется при изменении числа интервалов. Так как эти минимумы очень пологи, границы взяты условно в соответствии с делением, принятым А. К. Болдыревым, т. е. с содержанием железистого компонента (a) в атомных процентах: $a<25$, $75>a>25$ и $a>75$.

В первую группу попадают типичные глаукофаны, характерные для соответствующих фаций (табл. 42, № 1). Их положение видно на рис. 107, где нанесен доверительный эллипс для среднего типа. К следующему типу относятся разнообразные кросситы, встречающиеся как в связи с глаукофановыми сланцами преимущественно метасоматического происхождения (табл. 42, № 3), так и в связи с железорудными месторождениями (см. табл. 42, № 4). Нередко наблюдается зональность с резким изменением оптических свойств и состава.

Среди кросситов выделяются несколько амфиболов с повышенным содержанием Mn, главным образом, из пьемонтитовых сланцев Японии, а также джаддит из Индии. На рис. 107 показаны соответствующие точки, а в табл. 42 (№ 2) дано среднее значение, причем сюда попали два минерала, которые по отношению $\frac{Fe^{+3}}{Fe^{+3} + Al}$ должны быть отнесены к глаукофанам. Амфиболы третьей группы из типичных метаморфических пород объединены в родуситы (см. табл. 42, № 5). Они встречаются преимущественно в железистых породах и так же, как кросситы, имеют метасоматическое происхождение, замещая куммингтониты.

Обособленно стоят своеобразные родуситы, встречающиеся в мало метаморфизованных осадочных породах, переходящие в типичные асбесты. Вся эта группа объединена в особый тип, причем некоторые из точек заходят в «кросситовую» область (табл. 42, № 6).

Для области с малым содержанием глинозема появляются амфиболы с $f'>50\%$. По гистограмме нами выделены две группы: с $f'>50$, но $<75\%$ и $f'>75$. К первой группе относятся железистые родуситы (магнезио-рибекит) из месторождений криворожского типа, а также крокидолиты Южной Африки (см. табл. 42, № 7). Во второй группе, названной нами рибекитами (см. табл. 42, № 8), наряду с амфиболами тех же месторождений встречается несколько амфиболов других метаморфических пород. Единичный анализ отскакивает в кросситовую область, ложась на диагональ квадрата. Для сравнения на рис. 107 нанесены точки и рассчитан средний тип для рибекитов магматических пород (№ 9). Как видно из рисунка, вся нижняя правая часть диаграммы остается незаполненной, т. е. и глаукофаны и кросситы с $f'>50\%$ в природе не существуют.

Интересно отметить разницу в условиях происхождения магматических рибекитов и натриево-железистых амфиболов метаморфических пород. В магматических породах, обычно содержащих кварц, эти амфиболы появляются в условиях особо высокого потенциала натрия вместе с эгирином, характеризуя щелочную группу. В метаморфических породах основное значение имеет высокий окислительный потенциал (в присутствии гематита), и те же минералы, а особенно родусит, появляются при более низком потенциале Na без связи со щелочными магматическими породами.

Особого внимания заслуживают члены, переходные между глаукофан-кросситовыми амфиболами и амфиболами ряда тремолит-актино-

Таблица 42

Среднее содержание ($\bar{x}$) и стандартное отклонение (S) элементов в кристаллохимической формуле, железистости (f, f') и других отношений бедных кальцием натровых амфиболов ряда глаукофан-кроссит-родусит-рибекит по типам

№ типа	Название типа	Число анализов n	Si		Ti		Al		Al^{IV}		Al^{VI}		Fe^{+3}		Fe^{+2}		Mn		Mg		Ca	
			$\bar{x}$	S	$\bar{x}$	S	$\bar{x}$	S	$\bar{x}$	S	$\bar{x}$	S	$\bar{x}$	S	$\bar{x}$	S	$\bar{x}$	S	$\bar{x}$	S	$\bar{x}$	S
1	Глаукофаны	19	7,75	0,18	0,05	0,06	1,83	0,16	0,25	—	1,58	—	0,32	0,13	1,09	0,32	0,004	0,007	2,05	0,35	0,28	0,18
2	Глаукофаны и кросситы с повышенным содержанием Mn	6	7,75	0,18	0,04	0,05	1,33	0,35	0,25	—	1,08	—	0,79	0,30	0,53	0,42	0,11	0,06	2,60	0,42	0,30	0,09
3	Кросситы, связанные с глаукофановыми сланцами	10	7,76	0,16	0,09	0,09	1,18	0,28	0,24	—	0,94	—	1,03	0,28	1,16	0,13	0,02	0,01	1,80	0,27	0,30	0,13
4	Кросситы, связанные с рудными месторождениями	6	7,85	0,15	0,03	0,02	0,97	0,31	0,15	—	0,82	—	1,23	0,25	0,88	0,26	0,00	0,00	2,02	0,41	0,34	0,16
5	Родуситы, связанные с рудными месторождениями	14	7,80	0,12	0,02	0,04	0,18	0,16	0,18	—	0,00	0,00	1,80	0,24	0,85	0,39	0,01	0,01	2,54	0,47	0,28	0,19
6	Родусит-асбесты и родуситы асбестовых месторождений	49	7,92	0,11	0,01	0,01	0,28	0,18	0,08	—	0,20	—	1,65	0,16	0,87	0,22	0,01	0,01	2,46	0,28	0,16	0,10
7	Железистые родуситы .	22	7,94	0,06	0,01	0,02	0,06	0,07	0,06	—	0,00	0,00	2,02	0,17	1,89	0,25	0,002	0,06	1,13	0,21	0,11	0,07
8	Рибекиты метаморфических пород	26	7,92	0,12	0,01	0,04	0,11	0,16	0,08	—	0,03	—	2,01	0,25	2,47	0,23	0,01	0,04	0,42	0,18	0,12	0,10
9	Рибекиты магматических пород	14	7,61	0,21	0,17	0,14	0,30	0,16	0,30	—	0,00	0,00	1,73	0,25	2,57	0,42	0,15	0,11	0,41	0,41	0,29	0,13
10	Режикит-асбест (типичный состав)	—	8,00	—	0,02	—	0,14	—	0,00		0,14	—	0,97	—	0,25	—	—	—	3,67	—	0,05	—

Продолжение табл. 42

№ типа	Название типа	Число анализов n	Na		K		(Na + K)		OH		F		f		f'		$\frac{Fe^{+3}}{Fe^{+3}+Al}\cdot 100$	
			$\bar{x}$	S	$\bar{x}$	S	$\bar{x}$	S	$\bar{x}$	S	$\bar{x}$	S	$\bar{x}$	S	$\bar{x}$	S	$\bar{x}$	S
1	Глаукофаны	19	1,67	0,20	0,09	0,08	1,75	0,20	1,73	0,50	0,00	0,00	40,65	10,00	34,80	10,22	14,41	5,55
2	Глаукофаны и кросситы с повышенным содержанием Mn	6	1,71	0,18	0,11	0,12	1,82	0,25	1,56	0,66	0,001	0,003	35,32	11,00	19,55	13,22	37,64	14,49
3	Кросситы, связанные с глаукофановыми сланцами	10	1,74	0,21	0,08	0,06	1,81	0,23	1,56	0,48	0,002	0,00	55,04	6,02	39,79	5,51	46,53	12,82
4	Кросситы, связанные с рудными месторождениями	6	1,87	0,27	0,05	0,06	1,91	0,25	1,52	0,44	0,00	0,00	51,30	7,49	30,84	10,55	54,98	12,28
5	Родуситы, связанные с рудными месторождениями	14	1,53	0,20	0,06	0,05	1,59	0,18	1,80	0,47	0,01	0,02	51,23	8,45	25,44	11,90	89,60	8,42
6	Родусит-асбесты и родуситы асбестовых месторождений	49	1,59	0,22	0,08	0,07	1,67	0,22	1,77	0,36	0,08	0,11	50,73	4,32	26,07	6,04	85,74	8,32
7	Железистые родуситы .	22	1,85	0,27	0,03	0,04	1,87	0,27	1,79	0,39	0,002	0,01	77,54	4,31	62,53	6,87	97,03	3,05
8	Рибекиты метаморфических пород	26	1,74	0,21	0,05	0,09	1,80	0,21	2,00	0,15	—	—	91,58	3,69	85,68	6,03	94,98	7,31
9	Рибекиты магматических пород	14	1,81	0,38	0,26	0,15	2,07	0,43	1,75	0,34	0,12	0,18	91,65	8,26	87,46	12,03	85,31	7,80
10	Режикит-асбест (типичный состав)	—	2,25	—	0,03	—	2,28	—	1,98	—	0,02	—	25,00	—	6,44	—	87,38	—

Примечание: прочерк в таблице означает, что данное значение не вычислялось.

$$f = \frac{Fe^{+2} + Fe^{+3} + Mn}{Fe^{+2} + Fe^{+3} + Mn + Mg} \cdot 100$$

$$f' = \frac{Fe^{+2} + Mn}{Fe^{+2} + Mn + Mg} \cdot 100$$

лита со стороны амфиболов бедных натрием. Сюда относятся так называемые винчиты, встречающиеся, по-видимому, в фации эпидотовых амфиболитов. Содержание родусит-глаукофанового компонента достигает 35—45%. Для винчитов из Индии характерно содержание Mn. С другой стороны, для амфиболов глаукофан-родуситового ряда содер-

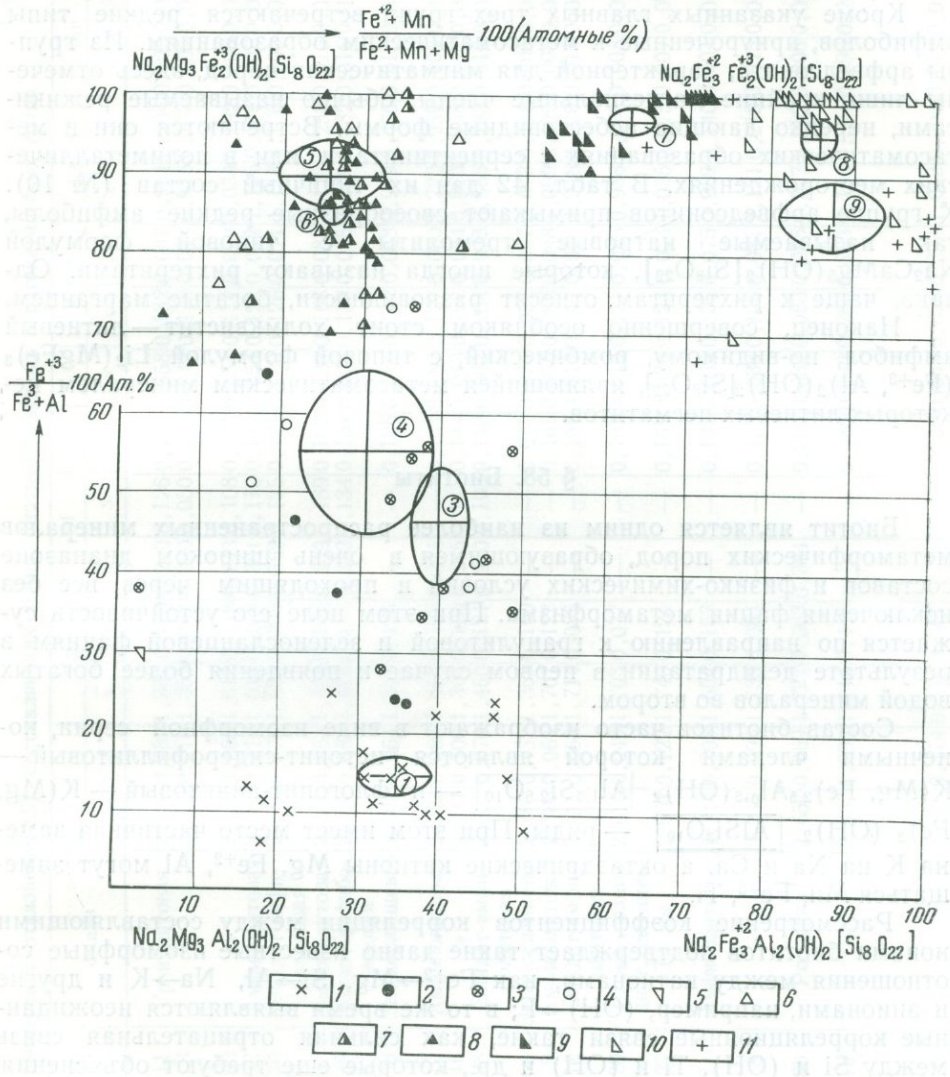


Рис. 107. Диаграмма $f' — \left(\frac{Fe^{+3}}{Fe^{+3}+Al}\right)$ парагенетических типов натриевых амфиболов

1 — глаукофаны; *2* — глаукофаны и кросситы с повышенным содержанием Mn; *3* — кросситы, связанные с глаукофановыми сланцами; *4* — кросситы, связанные с рудными месторождениями; *5* — джаддит; *6* — родуситы, связанные с рудными месторождениями; *7* — родуситы асбестовых месторождений; *8* — родусит-асбесты; *9* — железистые родуситы; *10* — рибекиты метаморфических пород; *11* — рибекиты магматических пород. Номера доверительных эллипсов средних величин соответствуют типам таблицы 42

жание щелочей опускается до 1,3, что отвечает 35% содержания актинолит-тремолитового компонента. Между указанными значениями, по-видимому, имеется разрыв, куда попадают лишь сомнительные анализы. Он подтверждается сосуществованием глаукофана с актинолитовыми амфиболами. Однако, пределы смесимости детально не изучены и амфиболы данного типа заслуживают специального исследования.

В связи с зональностью амфиболов здесь будут особенно полезны новые методы химического микрозондирования.

При более высоких температурах глаукофан может сосуществовать с субкальциевыми роговыми обманками — барруазитами, что также подтверждает наличие разрыва смесимости.

Кроме указанных главных трех групп встречаются редкие типы амфиболов, приуроченные к метасоматическим образованиям. Из группы арфведсонита, характерной для магматических пород, здесь отмечены лишь крайние магнезиальные члены, обычно называемые режикитами, нередко дающие асбестовидные формы. Встречаются они в метасоматических образованиях с серпентинитами или в полиметаллических месторождениях. В табл. 42 дан их типичный состав (№ 10). К группе арфведсонитов примыкают своеобразные редкие амфиболы, так называемые натровые тремолиты с типовой формулой $Na_2CaMg_5(OH)_2[Si_8O_{22}]$, которые иногда называют рихтеритами. Однако, чаще к рихтеритам относят разновидности, богатые марганцем.

Наконец, совершенно особняком стоит холмквистит — литиевый амфибол, по-видимому, ромбический, с типовой формулой $Li_2(MgFe)_3(Fe^{+3}, Al)_2(OH)_2[Si_8O_{22}]$, являющийся метасоматическим минералом некоторых литиевых пегматитов.

§ 58. Биотиты

Биотит является одним из наиболее распространенных минералов метаморфических пород, образующимся в очень широком диапазоне составов и физико-химических условий и проходящим через все без исключения фации метаморфизма. При этом поле его устойчивости сужается по направлению к гранулитовой и зеленосланцевой фациям в результате дегидратации в первом случае и появления более богатых водой минералов во втором.

Состав биотитов часто изображают в виде изоморфной серии, конечными членами которой являются истонит-сидерофиллитовый — $K(Mg, Fe)_{2,5}Al_{0,5}(OH)_2\left|\underline{Al_{1,5}Si_{2,5}O_{10}}\right|$ — и флогопит-аннитовый — $K(Mg, Fe)_3(OH)_2\left|\underline{AlSi_3O_{10}}\right|$ — ряды. При этом имеет место частичная замена K на Na и Ca, а октаэдрические катионы Mg, Fe^{+2}, Al могут замещаться Mn, Fe^{+3}, Ti.

Рассмотрение коэффициентов корреляции между составляющими ионами биотитов подтверждает такие давно известные изоморфные соотношения между катионами, как $Fe^{+2}\rightarrow Mg$, $Si\rightarrow Al$, $Na\rightarrow K$ и другие и анионами, например, $(OH)\rightarrow F$; в то же время выявляются неожиданные корреляционные связи такие, как сильная отрицательная связь между Si и (OH), Ti и (OH) и др., которые еще требуют объяснения.

Средний (из 367 химических анализов) состав метаморфического биотита (без флогопитов):

$$(K_{0,83}Na_{0,05}Ca_{0,03})_{0,91}(Mg_{1,21}Fe^{+2}_{1,04}Fe^{+3}_{0,13}Al_{0,29}Ti_{0,15}Mn_{0,01})_{2,83}\times$$
$$\times(OH_{1,90}F_{0,09})_{1,99}\left|\underline{Al_{1,29}Si_{2,71}O_{10}}\right|$$

В формулах, рассчитанных для химических анализов биотитов в пересчете на 12 (O+F), предельное содержание Na и Ca, замещающих K, не превышает 0,15. В октаэдрических позициях содержание Fe^{+3} не превышает 0,35, Mn — 0,05, Ti — 0,37 (за исключением единичных титанбиотитов с резко повышенным содержанием TiO_2).

Особняком стоят манганофиллиты, в которых среднее содержание марганца равно 0,40, и магнезиально-железистые слюды — $\bar{x}_{Fe^{+3}}=0{,}65$ (табл. 43).

Таблица 43

Средние ($\bar{X}$) и стандартные отклонения (S) составляющих ионов биотитов главных парагенетических групп

№ группы	Парагенезис	Число анализов	Фация	S		Al_{Σ}		Al^{VI}		Ti		Fe^{+3}		Fe^{+2}		Mn		Mg	
				$\bar{x}$	S	$\bar{x}$	S	$\bar{x}$	S	$\bar{x}$	S	$\bar{x}$	S	$\bar{x}$	S	$\bar{x}$	S	$\bar{x}$	S
1	Гип+Би±Гр+Пл±Кшп+Кв	11	Гранулитовая	2,784	0,082	1,382	0,135	0,210	0,126	0,240	0,058	0,132	0,047	0,984	0,234	0,003	0,002	1,442	0,294
2	Гип+Би+Пл±Гр±Рог±Мп±±Кшп±Кв	8	»	2,737	0,078	1,353	0,082	0,090	0,050	0,245	0,049	0,178	0,083	0,916	0,173	0,005	0,004	1,542	0,229
3	Гр+Би+Пл±Кшп+Кв	20	»	2,727	0,088	1,516	0,118	0,243	0,108	0,205	0,054	0,114	0,062	1,034	0,192	0,006	0,006	1,291	0,276
4	То же	62	Амфиболитовая	2,682	0,071	1,619	0,108	0,301	0,110	0,173	0,054	0,122	0,072	1,136	0,179	0,006	0,007	1,119	0,213
5	Гр+Би+Пл±Кшп+Кв±Му	30	Эпидот-амфиболитовая	2,675	0,079	1,676	0,092	0,362	0,125	0,121	0,030	0,126	0,071	1,118	0,176	0,009	0,007	1,108	0,179
6	Би+Пл+Кв±Кшп	37	Амфиболитовая	2,735	0,064	1,476	0,144	0,209	0,189	0,162	0,039	0,168	0,083	1,127	0,253	0,013	0,008	1,177	0,285
7	Би+Пл+Кв±Кшп±Му	49	Эпидот-амфиболитовая	2,698	0,088	1,638	0,114	0,332	0,134	0,134	0,036	0,139	0,085	1,050	0,182	0,016	0,012	1,064	0,230
8	Би+Му+Кв±Альб±Хл±Эп±±Ка	8	Зеленосланцевая	2,807	0,064	1,506	0,126	—	—	0,126	0,076	0,142	0,068	0,989	0,475	0,013	0,011	1,277	0,697
9	Гр+Би+Рог+Пл±Кшп±Кв	10	Амфиболитовая	2,723	0,089	1 453	0,128	0,215	—	0,164	0,088	0,127	0,060	1,220	0,259	0,007	0,004	1,184	0,296
10	Би+Рог+Пл±Кшп±Кв	46	»	2,741	0,100	1,366	0,123	0,155	0,111	0,144	0,043	0,194	0,054	0,980	0,198	0,017	0,015	1,403	0,145
11	Би±Рог±Эп+Пл±Кшп±Кв	28	Эпидот-амфиболитовая	2,752	0,070	1,450	0,121	0,210	0,103	0,118	0,032	0,204	0,078	0,988	0,183	0,016	0,014	1,296	0,185
12	Би+Акт±Пл±Кв	4	Зеленосланцевая	2,897	0,152	1,359	0,160	—	—	0,071	0,024	0,057	0,037	0,613	0,116	0,005	0,001	2,026	0,104
13	Би+Гр+Силл±Пл±Кшп+Кв	9	Амфиболитовая	2,688	0,064	1,707	0,122	—	—	0,161	0,056	0,096	0,048	1,099	0,190	0,006	0,004	1,132	0,294
14	Би+Гр+Силл+Пл+Кв±Му	11	Эпидот-амфиболитовая	2,672	0,058	1,714	0,085	—	—	0,101	0,016	0,147	0,066	0,918	0,220	0,011	0,009	1,257	0,221
15	Би+Гр±Силл±Дист+Пл++Кв±Му	20	То же+фация дист. сланцев	2,670	0,049	1,703	0,077	—	—	0,107	0,019	0,131	0,065	0,988	0,198	0,008	0,007	1,208	0,201
16	Би+Гр+Став±Силл±Дист++Пл+Кв±Му	25	То же	2,691	0,122	1,740	0,124	—	—	0,101	0,030	0,124	0,074	1,035	0,175	0,007	0,006	1,114	0,176
17	Гр+Би+Корд±Силл+Пл±±Кшп+Кв	21	Амфиболитовая	2,714	0,105	1,654	0,153	—	—	0,192	0,056	0,136	0,075	0,969	0,140	0,004	0,006	1,208	0,246
18	Би+Корд+Силл+Пл+Кшп++Кв±Анд	8	»	2,757	0,096	1,733	0,084	—	—	0,109	0,038	0,106	0,081	1,121	0,218	0,015	0,008	0,965	0,125
19	Би+Корд±Гр±Силл±Анд±±Антоф±Пл±Кшп±Гр±Му	20	Роговики	2,657	0,069	1,727	0,083	0,384	—	0,200	0,032	0,083	0,055	1,327	0,282	0,008	0,003	0,791	0,296
20	Манганофиллиты и манганофлогопиты из марганцевых руд, кристаллических сланцев и кварцитов	10		2,857	0,094	1,114	0,441	—	—	0,038	0,042	0,260	0,253	0,133	0,324	0,396	0,287	2,287	0,641
21	Магнезиально-железистые слюды бесполевошпатовых кварцитов	9		3,053	0,474	0,714	0,587	—	—	0,030	0,043	0,652	0,274	1,042	0,706	0,012	0,014	1,158	0,574

Продолжение табл. 43

№ группы	Парагенезис	Число анализов	Фация	Ca		Na		K		OH		F*		$f_ч$		$f_{об}$		$f_{ок}$	
				$\bar{x}$	S	$\bar{x}$	S	$\bar{x}$	S	$\bar{x}$	S	$\bar{x}$	S	$\bar{x}$	S	$\bar{x}$	S	$\bar{x}$	S
1	Гип+Би±Гр+Пл±Кшп+Кв	11	Гранулитовая	0,049	0,029	0,055	0,026	0,852	0,044	1,399	0,396	0,212	—	0,409	0,103	0,439	0,102	0,122	0,046
2	Гип+Би+Пл±Гр±Рог±Мп±±Кшп±Кв	8	»	0,048	0,043	0,091	0,091	0,806	0,109	1,504	0,380	0,094	—	0,376	0,078	0,417	0,073	0,162	0,074
3	Гр+Би+Пл±Кшп+Кв	20	»	0,026	0,018	0,053	0,039	0,858	0,039	1,728	0,394	0,113	—	0,449	0,096	0,473	0,096	0,097	0,045
4	То же	62	Амфиболитовая	0,033	0,027	0,044	0,025	0,847	0,070	1,849	0,298	0,087	0,030	0,506	0,083	0,531	0,080	0,096	0,053
5	Гр+Би+Пл±Кшп+Кв±Му	30	Эпидот-амфиболитовая	0,027	0,027	0,050	0,028	0,810	0,072	2,000	0,346	0,015	0,037	0,512	0,094	0,532	0,068	0,104	0,062
6	Би+Пл+Кв±Кшп	37	Амфиболитовая	0,027	0,022	0,046	0,038	0,865	0,074	1,859	0,361	0,103	0,039	0,493	0,111	0,528	0,103	0,133	0,075
7	Би+Пл+Кв±Кшп±Му	49	Эпидот-амфиболитовая	0,018	0,017	0,044	0,028	0,831	0,097	2,127	0,405	0,107	0,127	0,503	0,087	0,533	0,082	0,118	0,074
8	Би+Му+Кв±Альб±Хл±Эп±±Ка	8	Зеленосланцевая	0,023	0,025	0,041	0,019	0,848	0,065	1,819	0,284	—	—	0,460	0,227	—	—	0,205	0,202
9	Гр+Би+Рог+Пл±Кшп±Кв	10	Амфиболитовая	0,047	0,031	0,080	0,073	0,761	0,097	1,950	0,370	—	—	0,511	0,116	0,533	0,115	0,093	0,038
10	Би+Рог+Пл±Кшп±Кв	46	»	0,063	0,048	0,051	0,035	0,808	0,102	1,948	0,365	0,111	0,076	0,413	0,074	0,464	0,051	0,174	0,085
11	Би±Рог±Эп+Пл±Кшп±Кв	28	Эпидот-амфиболитовая	0,054	0,046	0,043	0,031	0,831	0,080	1,956	0,230	0,067	0,038	0,436	0,076	0,483	0,073	0,172	0,063
12	Би+Акт±Пл±Кв	4	Зеленосланцевая	0,024	0,010	0,047	0,011	0,848	0,042	1,588	0,508	—	—	0,236	0,032	—	—	0,080	0,046
13	Би+Гр+Силл±Пл±Кшп±Кв	9	Амфиболитовая	0,019	0,015	0,045	0,038	0,859	0,059	1,777	0,427	—	—	0,499	0,103	—	—	0,081	0,040
14	Би+Гр+Силл+Пл+Кв±Му	11	Эпидот-амфиболитовая	0,025	0,030	0,050	0,016	0,798	0,057	2,022	0,266	—	—	0,439	0,111	0,454	0,081	—	—
15	Би+Гр±Силл±Дист+Пл+±Кв±Му	20	То же+фация дист. сланцев	0,021	0,025	0,050	0,013	0,806	0,051	2,057	0,241	—	—	0,460	0,093	0,514	0,086	—	—
16	Би+Гр+Став±Силл±Дист+±Пл+Кв±Му	25	То же	0,021	0,020	0,074	0,043	0,770	0,081	2,035	0,298	—	—	0,484	0,068	0,509	0,065	0,116	0,069
17	Гр+Би+Корд±Силл+Пл±±Кшп+Кв	21	Амфиболитовая	0,025	0,027	0,059	0,057	0,817	0,134	1,689	0,230	—	—	0,450	0,081	—	—	0,121	0,062
18	Би+Корд+Силл+Пл+Кшп+±Кв±Анд	8	»	0,028	0,056	0,044	0,014	0,887	0,075	1,590	0,241	—	—	0,538	0,074	—	—	—	—
19	Би+Корд±Гр±Силл±Анд±±Антоф±Пл±Кшп±Гр±Му	20	Роговики	0,020	0,023	0,030	0,005	0,822	0,024	1,954	0,284	0,041	0,030	0,629	0,134	0,673	0,119	0,050	0,034
20	Манганофиллиты и манганофлогопиты из марганцевых руд, кристаллических сланцев и кварцитов	10		0,022	0,032	0,104	0,069	0,795	0,122	1,721	0,486	—	—	0,194	0,168	0,272	0,157	0,792	0,374
21	Магнезиально-железистые слюды бесполевошпатовых кварцитов	9		0,012	0,012	0,043	0,026	0,791	0,109	2,285	0,392	—	—	0,439	0,216	0,604	0,168	0,440	0,235

Примечания: в столбце F средние высчитывались на основании только тех анализов, в которых определялся фтор. Ниже приводятся количества анализов с F для каждой парагенетической группы: 1) 5 х. а. 2) 5 х. а. 3) 5х. а. 4) 19 х. а. 5) 14 х. а. 6) 8 х. а. 7) 19 х. а. 8) 1 х. а. 10) 19 х. а. 11) 7 х. а.

Зависимость состава метаморфических биотитов от физико-химических условий образования вмещающих их пород исследовалась многими авторами на различном по объему фактическом материале — от единичных химических анализов биотитов до ста. Тем не менее, по большинству рассмотренных здесь положений нет единого мнения и существуют самые противоречивые точки зрения.

Ниже приводятся результаты изучения закономерностей изменения состава биотитов в зависимости от условий метаморфизма и химизма материнских пород на основе обработки 360 химических анализов биотитов методами математической статистики.

В соответствии с принятой в данной книге схемой фаций метаморфизма, эти биотиты разбиты на парагенетические типы, приведенные в табл. 43, которые достоверно различаются между собой хотя бы одной характеристикой.

Рассмотрим, как согласуются полученные выводы с выводами предыдущих авторов для биотитов некоторых парагенетических типов фаций регионального метаморфизма.

Одним из основных вопросов рассматриваемой проблемы является поведение в биотитах алюминия, причем наиболее существенное значение имеют следующие моменты: зависимость суммарного содержания алюминия от состава вмещающих пород; взаимосвязь Al^{IV} (входящего в кремнекислородные тетраэдры), а также Al^{VI} (занимающего октаэдрические позиции) и физико-химических условий метаморфизма.

Нокколдс (Nockolds, 1947) на примере магматических пород показал, что содержание Al_2O_3 в биотитах зависит от состава вмещающих пород. Такая же зависимость отмечалась рядом авторов для биотитов метаморфических пород: в пелитовых, бедных CaO и богатых Al_2O_3, породах биотиты отвечают истонит-сидерофиллитовому ряду, в известковистых, бедных Al_2O_3, породах они близки к флогопит-аннитовой серии (Кориковский, 1964, 1965, Маракушев; 1964; Щербаков, 1965).

Указанная зависимость очень четко прослеживается на примере парагенетических групп, приведенных в табл. 43.

Самые низкие значения суммарного алюминия в кристаллохимических формулах имеют биотиты из пород, богатых CaO и бедных Al_2O_3. Это парагенезисы Гип+Би+Пл±Гр±Рог±Ди±Кшп±Кв (группа 2), Би+Рог+Пл±Кшп±Кв (10) и Би±Эп+Пл±Кв±Рог±Кшп (11), для которых величина Al_Σ укладывается в пределы 1,353—1,450 *. Далее в возрастающей последовательности идут биотиты из биотитовых гнейсов и кристаллических сланцев амфиболитовой (6) и эпидот-амфиболитовой (7) фаций, для которых средние значения суммарного алюминия соответственно равны 1,476 и 1,634, затем из гранат-биотитовых пород гранулитовой, амфиболитовой и эпидот-амфиболитовой фаций, где $\bar{x}Al_\Sigma = 1{,}516$; 1,619; 1,676 (3, 4, 5), высокоглиноземистых пород (13—17, 19), где Al_Σ близок или больше 1,700.

Особое место занимает группа 9 — Гр+Би+Рог+Пл±Кшп±Кв, — которая по содержанию Al тяготеет к группе биотитовых пород, т. е. занимает промежуточное положение между гранат-биотитовыми (группа 4) и гранат-роговообманковыми породами (группа 10).

При выявлении связи между содержанием алюминия в биотите и температурой образования породы принято рассматривать порознь поведение Al^{IV} и Al^{VI}.

Большинство авторов (Маракушев, 1965; Butler, 1965; Harry, 1950; Lambert, 1958—1959; Miyashiro, 1958; Oki, 1961; Snelling, 1957; Vallance, 1960) считают, что с ростом температур метаморфизма увеличивается степень изоморфного замещения Si на Al в тетраэдрических

* Здесь и далее содержания даны в коэффициентах кристаллохимических формул, рассчитанных на 12 ионов (O+F).

позициях, хотя существует и противоположная точка зрения (Никитина и др., 1964, 1965). В самое последнее время все чаще высказывается положение о том, что величина Al^{IV} в биотите от температурных условий не зависит, или изменяется очень мало (Кориковский, 1965; Сироштан и др., 1965; Щербаков, 1966; Engel, Engel, 1958).

Здесь и ниже сравниваются между собой следующие большие группировки парагенетических типов биотитов, объединенные по признаку близкого сходства парагенезисов, а следовательно, и составов материнских пород. Так, в группу пород основного состава попадают парагенетические типы 2, 10, 11, гранат-биотитовых пород — 3, 4, 5, биотитовых — 6,7. Поскольку $Al^{IV}=4-Si$, по t-критерию Стьюдента вместо Al^{IV} сравнивались между собой $\bar{x}_{Si}$.

Для сравниваемых типов 3, 4, 5 и 6, 7 проявляется единая тенденция уменьшения содержания кремнезема, а следовательно, увеличения содержания тетраэдрического алюминия при переходе от высокотемпературных фаций к фациям более низких температур. Для биотит-гранатовых пород гранулитовой и амфиболитовой фаций (3 и 4), а также для биотитовых пород амфиболитовой и эпидот-амфиболитовой фаций (6 и 7) эта тенденция подтверждается t-критерием.

Вместе с тем, эти колебания выражены весьма небольшими величинами и требуют дальнейшего подтверждения (в частности, в отношении биотитов зеленых сланцев, где, как будто, наблюдается обратная тенденция, но данные ненадежны из-за малого числа анализов).

Как и в случае Al^{IV}, не существует единого мнения относительно поведения Al^{VI} при изменении температуры метаморфизма. Высказана точка зрения о том, что количество Al^{VI} в биотите пропорционально содержанию его в материнской породе; при этом предполагается существование предела (0,70—0,75), выше которого вхождение Al в октаэдрические позиции невозможно даже в высокоглиноземистых породах (Никитина, Хильтова, 1964; Никитина и др., 1964).

Больше сторонников имеет, однако, гипотеза об увеличении содержания Al^{VI} в биотитах с падением температуры (Великославинский, 1960, 1965; Соболев, 1949; Щербаков, 1965; Engel, Engel, 1958; Mason, 1962). Хотя взаимная растворимость биотита и мусковита (Григорьев, 1944) повышается с ростом T, в природных биотитах содержание мусковитового компонента должно повышаться лишь там, где устойчив мусковит.

Наши данные свидетельствуют о том, что тенденция возрастания величины Al^{VI} с падением температуры действительно существует. Согласно табл. 43, в пределах рассматриваемых парагенетических группировок — 2, 10, 11; 3, 4, 5; 1, 6, 7 — от гранулитовой к эпидот-амфиболитовой фации характеристика Al^{VI} последовательно увеличивается. Сравнение $\bar{X}_{Al^{VI}}$ по t-критерию устанавливает существование достоверных различий даже для ближайших парагенетических типов, разница в температурах образования которых минимальна. Так для гранат-биотитовых пород гранулитовой (3) и амфиболитовой (4) фаций $t=2{,}06$, для тех же пород амфиболитовой (4) и эпидот-амфиболитовой (5) фаций $t=2{,}38$; для биотитовых кристаллических сланцев и гнейсов амфиболитовой и эпидот-амфиболитовой фаций — $t=3{,}51$; для биотит-роговообманковых пород (10 и 11) $t=2{,}13$ при $t_{05}=1{,}99$ во всех случаях.

В группе высокоглиноземистых парагенетических типов в связи с большей неоднородностью составов парагенезисов, представленных аналитическим материалом, картина значительно менее ясная.

А. А. Маракушев (1966), разделяющий эту точку зрения, устанавливает частное значение этой закономерности, ибо, по его данным, глиноземистость биотитов с падением температуры возрастает в ассоциациях с глиноземистыми минералами (Би+Силл+Орт+Кв и др.)

и, наоборот, снижается в парагенезисах, бедных глиноземом (при избытке SiO_2) типа Гип+Би+Орт+Кв, что не совпадает с вышеприведенными данными.

Максимальное содержание Al^{VI} в биотите должно отвечать линии устойчивости чистого мусковита с последующим понижением при падении T, что и подтверждается новыми данными по биотитам фации зеленых сланцев ($Al^{VI}=0{,}26$).

Д. А. Великославинский (1960) предложил использовать в качестве индикатора степени метаморфизма для биотитов пелитовых пород отношение суммы алюминия и трехвалентного железа к сумме двухвалентных катионов в октаэдрических позициях.

И. Б. Щербаков (1965), предложивший назвать отношение $\frac{Al_2O_3+Fe_2O_3}{FeO+MnO+MgO}$ глиноземистостью биотита (al), подсчитал соответствующие коэффициенты для двух групп: 1) биотитов из пород гранулитовой

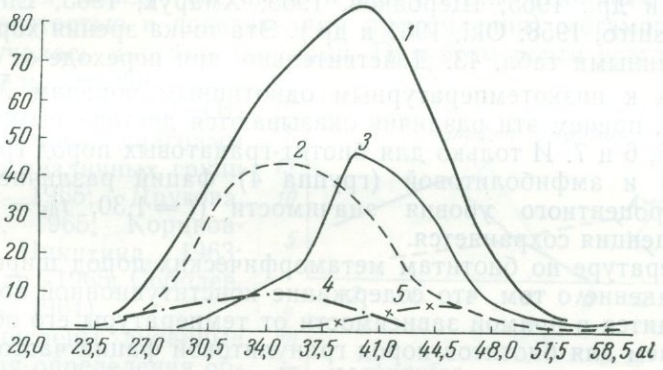


Рис. 108. Кривые распределения коэффициента *al* в биотитах

1 — метаморфических пород в целом ($n=360$), *2* — амфиболитовой фации ($n=170$), *3* — эпидот-амфиболитовой фации ($n=124$), *4* — гранулитовой фации ($n=35$), *5* — роговиков ($n=20$)

фации, в которой он объединил биотиты из гранатовых, роговообманковых, гиперстеновых и кордиеритовых пород; 2) биотитов амфиболитовой и более низкотемпературных фаций, куда вошли гранат-биотитовые, гранат-силлиманитовые, биотитовые и биотит-мусковитовые гнейсы.

Согласно данным автора, по величине al сравниваемые группы различаются довольно четко: так, для первой группы интервал колебаний $al = 27{,}3 — 38{,}9$ при $\overline{X}_{al} = 33{,}9$, для второй — $38{,}3 — 50{,}7$, $\overline{X}_{al} = 43{,}6$ и, следовательно, этот коэффициент может быть использован для решения обратной задачи — определения фации по составу биотита.

По нашим данным, практические рекомендации И. Б. Щербакова недостаточно обоснованы. Это следует из рис. 108, на который, наряду с кривой распределения коэффициента al для всех 360 биотитов, нанесены соответствующие кривые для биотитов различных фациальных групп. Кривая распределения al биотитов из пород эпидот-амфиболитовой фации по сравнению с аналогичной кривой амфиболитовой фации сдвинута в сторону высоких значений, что подтверждает тенденцию роста коэффициента с понижением температуры, но в то же время существует значительная область перекрытия. И более того, кривая высокотемпературных биотитов гранулитовой фации лежит в поле биотитов амфиболитовой фации и частью попадает в общую для амфиболитовой и эпидот-амфиболитовой фаций область.

Т. Г. Хмарук (1965), определившая степень метаморфизма породы по величине al, относит биотит-гранат-кордиеритовые гнейсы с al = 39,1

к низкотемпературной части гранулитовой или высокотемпературной части амфиболитовой фаций. В соответствии с рис. 108, биотиты с таким значением глиноземистости могут быть отнесены к любой из четырех выделенных на нем фаций.

В этом, как и в других случаях, определение фациальных условий по коэффициенту al в биотитах возможно лишь с определенной долей вероятности, которую для конкретных al можно примерно оценить по соотношению частот распределений для различных фаций. Легко видеть, что достоверность результатов в большинстве случаев невысока (см. рис. 108).

Все авторы, занимавшиеся изучением метаморфических биотитов, высказывают единую точку зрения относительно поведения титана: с возрастанием температуры метаморфизма содержание его в биотите увеличивается (Великославинский, 1965; Другова, Глебовицкий, 1965; Маракушев, 1961; Никитина, Хильтова, 1964; Никитина и др., 1964; Сироштан и др., 1965; Щербаков, 1965; Хмарук, 1965; Engel, Engel, 1958; Miyashiro, 1958; Oki, 1961 и др.). Эта точка зрения хорошо согласуется с данными табл. 43. Действительно, при переходе от высокотемпературных к низкотемпературным однотипным породам $\overline{X}_{Ti}$ заметно снижаются, причем эти различия оказываются достоверными для групп 1 и 3, 4 и 5, 6 и 7. И только для биотит-гранатовых пород гранулитовой (группа 3) и амфиболитовой (группа 4) фаций различие несколько ниже 95-процентного уровня значимости ($t = 1{,}30$, $t_{05} = 1{,}99$), хотя общая тенденция сохраняется.

В литературе по биотитам метаморфических пород широко распространено мнение о том, что содержание конституционной воды в минерале находится в прямой зависимости от температуры его образования, в связи с чем для биотитов пород гранулитовой фации часто обнаруживается нехватка гидроксила (OH). Правда, ряд авторов недостаток воды в высокотемпературных условиях объясняет возрастающей ролью галогенов, и в первую очередь, фтора, которые далеко не всегда определяются (Великославинский, 1965).

При сопоставлении величины (OH) в группах 2 и 10, 3 и 4, 4 и 5, 6 и 7 по табл. 43 хорошо прослеживается последовательное возрастание роли воды в биотитах от гранулитовой к эпидот-амфиболитовой фации, причем различия оказываются достоверными даже для некоторых соседних фаций (группы 2 и 10 — $t = 2{,}58$ при $t_{05} = 2{,}01$ гр. 6 и 7 — $t = 8{,}0$).

В соответствии с табл. 43, общая железистость ($f_{об}$) биотитов с понижением температуры для близких по составу групп 2 и 10, 3 и 4, 6 и 7 увеличивается, но настолько слабо, что значимые различия устанавливаются только для гранат-биотитовых пород гранулитовой (3) и амфиболитовой (4) фаций ($t = 3{,}21$ при $t_{05} = 1{,}99$). По-видимому, здесь основным оказывается влияние состава материнских пород.

В то же время для роговиков (гр. 19, $f_{об} = 67{,}3\%$) железистость является определяющим параметром, так как она резко повышена по сравнению с железистостью биотитов остальных парагенетических типов.

В целом можно отметить, что влияние *PT*-условий метаморфизма на состав биотитов имеет в некотором смысле статистический характер, обусловливая определенные тенденции в изменении содержаний компонентов от фации к фации. Но дополнительное влияние колебаний в химизме материнских пород всегда настолько велико, что приводит к значительному перекрытию областей составов для биотитов, образовавшихся в весьма различных *PT*-условиях.

Этот факт иллюстрируется рис. 109, на котором даны распределения величин дискриминантных функций, рассчитанных по всем компонентам биотитов для двух пар их парагенетических типов, сходных по

набору минералов, но из различных фаций. Лишь в первом случае величина дискриминантной функции может быть использована для суждения о фациальной принадлежности биотита, да и то с невысокой достоверностью (вероятность ошибки около 25%). Однако, как видно из рис. 109, в ряде случаев изменение *PT*-условий (в первую очередь температуры) оказывает существенное влияние на пределы возможных колебаний составов биотитов. На рис. 110 схематически изображена эта зависимость в отношении железистости и содержания глинозема (по В. В. Хлестову). Из рисунка видно, что интервал возможной железистости для биотитов кварцсодержащих пород меняется в зависимости от T и содержания в них Al (для богатых глиноземом биотитов интервал возможной железистости наиболее узок). При повышении T биотит постепенно вытесняется парагенезисами граната и калишпата с кордиеритом и гиперстеном, а при более низких T — мусковитом с хлоритом, хлоритоидом и стильпномеланом.

Зависимость между составом и свойствами (главным образом, между железистостью и показателями преломления) метаморфических биотитов изучалась многими авторами. При этом почти всегда преследовалась цель графического изображения этой связи. Отсюда большое число диаграмм для биотитов различных групп (Данилович, 1965; Другова, Глебовицкий, 1965; Кориковский, 1965; Никитина, 1963; Сироштан и др., 1965; Соболев, 1950; Хмарук, 1964).

Нами вычислены линейные уравнения для определения общей железистости биотитов по показателю преломления (рис. 111) для метаморфических биотитов в целом (прямая 1) и ряда парагенетических типов (прямые 4—8).

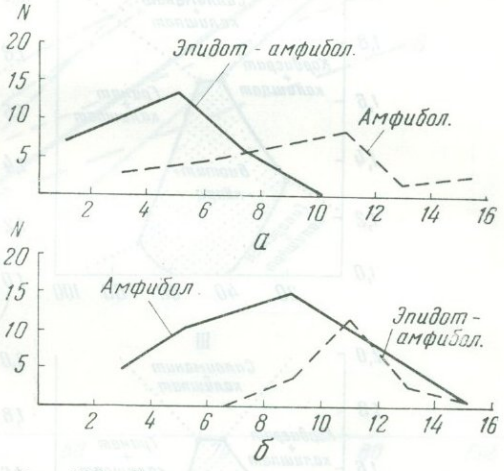


Рис. 109. Распределения величин дискриминантных функций для биотитов различных фаций
а — биотитовые сланцы и гнейсы; *б* — биотит-гранатовые породы

При использовании суммарной прямой (*1*), соответствующей уравнению $f_{об} = 6{,}12\,Nm - 9{,}51 \pm 0{,}10$ ошибка в определении общей железистости составляет 10%. Поэтому имеет смысл пользоваться частными уравнениями для отдельных парагенетических типов, так как в этом случае ошибка снижается до 5%.

При этом с суммарной прямой (*1*) почти совпадают прямые для биотитов из биотит-гранатовых пород амфиболитовой фации (гр. 4) — $f_{об} = 5{,}22\ Nm - 8{,}03 \pm 0{,}05$), биотитовых пород эпидот-амфиболитовой (гр. 7 — $f_{об} = 4{,}99\ Nm - 7{,}63 \pm 0{,}05$) и амфиболитовой (гр. — $f_{об} = 5{,}16\ Nm - 7{,}95 \pm 0{,}06$) фаций. Следовательно, общую железистость для биотитов из указанных пород можно определять по суммарной прямой (*1*).

Иначе ведут себя биотиты из гранат-биотитовых пород гранулитовой (прямая 6) и эпидот-амфиболитовой (прямая 7) фаций. По направлению эти прямые совпадают с суммарной прямой, но первая ($f_{об} = 5{,}41\ Nm - 8{,}42 \pm 0{,}06$) располагаются значительно выше. а вторая ($f_{об} = 4{,}43\ Nm - 6{,}67 \pm 0{,}07$) — ниже ее. Поэтому определение общей железистости для биотитов этих пород по общей прямой даст в первом случае более низкое, а во втором более высокое значения $f_{об}$, чем действительные.

На рис. 111 нанесена прямая В. С. Соболева (1950) для биотитов гранитов и гнейсов амфиболитовой фации, которая отличается от сум-

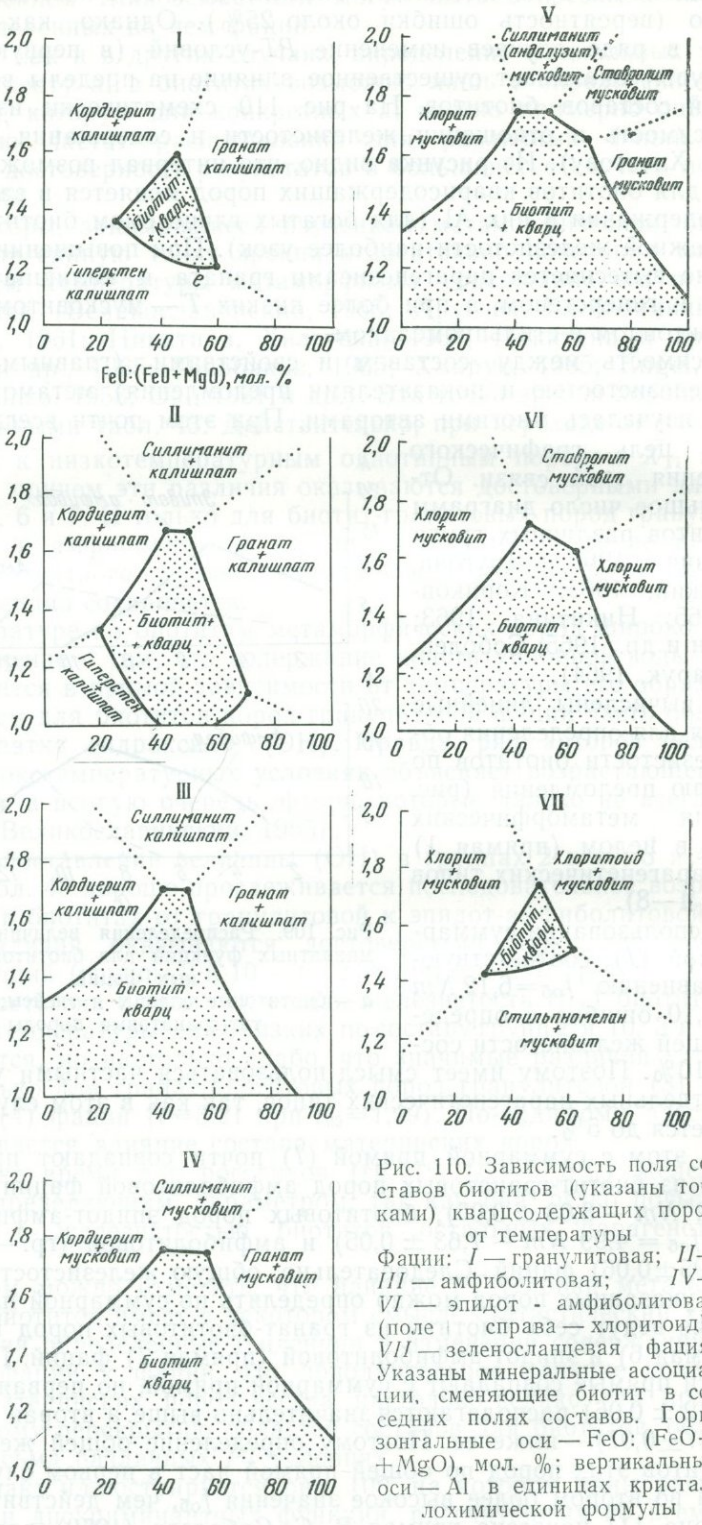


Рис. 110. Зависимость поля составов биотитов (указаны точками) кварцсодержащих пород от температуры

Фации: *I* — гранулитовая; *II*—*III* — амфиболитовая; *IV*—*VI* — эпидот - амфиболитовая (поле справа — хлоритоид); *VII* — зеленосланцевая фация; Указаны минеральные ассоциации, сменяющие биотит в соседних полях составов. Горизонтальные оси — FeO: (FeO+ +MgO), мол. %; вертикальные оси — Al в единицах кристаллохимической формулы

марной прямой (*1*) меньшим наклоном к оси $f_{об}$. Более пологий наклон этой прямой, а также прямых *5* (гиперстеновые породы — $f_{об}=7{,}35$ $Nm - 11{,}68 \pm 0{,}04$) и *8* (роговики — $f_{об} = 10{,}16$ $Nm - 16{,}13 \pm 0{,}05$), очевидно, является общей особенностью прямых для биотитов высокотемпературных пород.

Кривая С. П. Кориковского (1965) для биотитов пелитовых пород сливается с суммарной прямой (*1*).

Поскольку содержание фтора в биотитах метаморфических пород невелико, уравнения, связывающие железистость и показатель преломления фторсодержащих биотитов, очень мало отличаются от соответствующих уравнений рис. 111. Разница в определении $f_{об}$ по тем и другим составляет в среднем 2% ($f_{об}$ выше для случаев фторсодержащих биотитов), т. е. нет необходимости рассматривать отдельно для биотитов метаморфических пород фторсодержащие ассоциации.

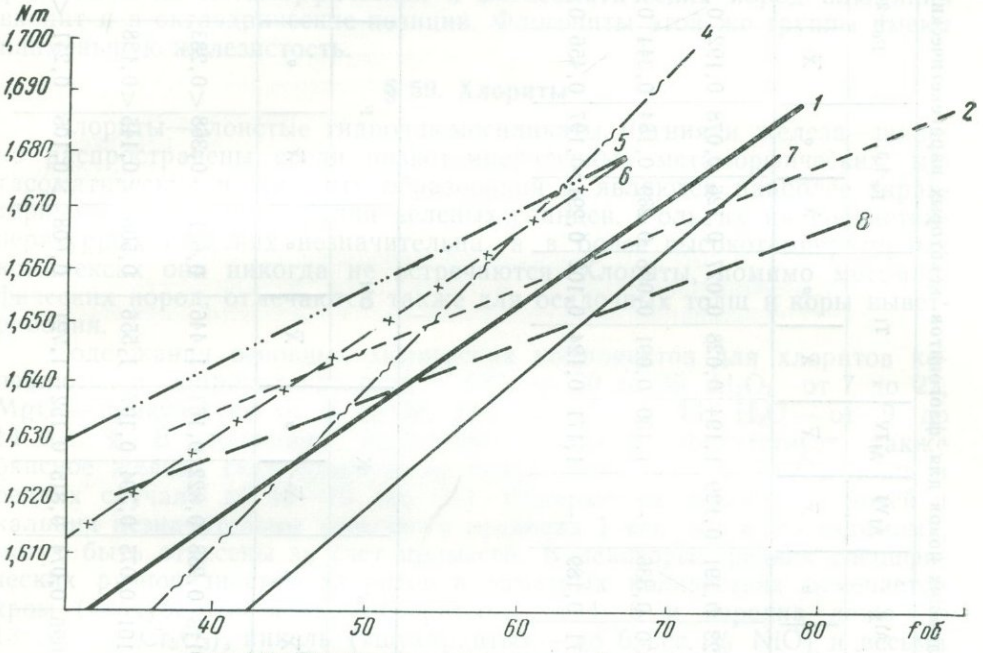


Рис. 111. Прямые для определения общей железистости

$$\left(f_{об} = \frac{FeO+2Fe_2O_3+MnO}{FeO+2Fe_2O_3+MgO+MnO}\ 100\% \right)$$

по показателю преломления для биотитов из следующих парагенезисов:

1 — суммарная прямая для биотитов метаморфических пород ($n=317$); *2* — прямая В. С. Соболева (1950) для биотитов, гранитов и гнейсов амфиболитовой фации; *4* — Гр+Би+Силл+Кв±Корд±Пл±Кшп ($n = 17$), амфиболитовая фация; *5* — Гип+Би+Пл+Гр+Рог+Ди+Кшп+Кв ($n = 11$), гранулитовая фация; *6* — Би+Гр+Пл±Кв±Кшп ($n = 20$), гранулитовая фация; *7* — Гр+Би+Пл+Кв±Кшп±M_y ($n = 18$), эпидот-амфиболитовая фация; *8* — роговики ($n = 17$).

Флогопиты. По сравнению с биотитами, химические анализы флогопитов метаморфических пород характеризуются значительно большей неоднородностью, что легко выявляется при просмотре дисперсий (см. табл. 44).

В группе 1 (см. табл. 44) объединены флогопиты из карбонатных пород, недосыщенных SiO_2 (парагенезисы со шпинелью, форстеритом, доломитом с кварцем), из карбонатных пород, насыщенных кремнекислотой, а также флогопиты из метасоматических образований в силикатных породах, которые значимо не отличаются ни по одной характеристике. При сравнении флогопитов из насыщенных и ненасыщенных SiO_2 карбонатных пород можно было ожидать различия этих групп

Таблица 44

Средние ($\bar{X}$) и дисперсии (S) составляющих ионов для флогопитов некоторых парагенетических групп

№ п/п	Парагенезис	Количество анализов	Si		Al_{Σ}		Al^{VI}	Al^{IV}	Ti		Fe^{+3}		Fe^{+2}		Mn		Mg	
			$\bar{X}$	σ	$\bar{X}$	σ	$\bar{X}$	$\bar{X}$	$\bar{X}$	σ	$\bar{X}$	σ	$\bar{X}$	σ	$\bar{X}$	σ	$\bar{X}$	σ
1	Флогопиты метаморфических и метасоматических пород	44	2,806	0,135	1,323	0,191	0,129	1,194	0,028	0,027	0,126	0,078	0,192	0,121	0,045	0,264	2,495	0,433
2	Флогопиты ультраосновных пород	18	2,799	0,121	1,130	0,336	—	1,130	0,091	0,096	0,239	0,184	0,344	0,210	0,005	0,005	2,458	0,368
3	Флогопиты щелочных пород	16	2,780	0,146	1,171	0,189	—	1,171	0,124	0,102	0,294	0,197	0,456	0,252	0,015	0,007	2,082	0,270

Продолжение табл. 44

№ п/п	Парагенезис	Количество анализов	Ca		Na		K		OH		F		$f_{ч}$		$f_{об}$	
			$\bar{X}$	σ	$\bar{X}$	σ	$\bar{X}$	σ	$\bar{X}$	σ	$\bar{X}$	σ	$\bar{X}$	σ	$\bar{X}$	σ
1	Флогопиты метаморфических и метасоматических пород	44	0,029	0,034	0,113	0,238	0,822	0,163	1,446	0,621	>0,368	<0,283	0,094	0,145	0,141	0,142
2	Флогопиты ультраосновных пород	18	0,042	0,075	0,101	0,075	0,794	0,107	1,556	0,506	<0,145	<0,138	0,128	0,087	0,217	0,105
3	Флогопиты щелочных пород	16	0,027	0,029	0,096	0,074	0,815	0,152	1,721	0,608	>0,165	0,241	<0,183	0,097	0,297	0,099

по железистости. Действительно, для флогопитов из бескварцевых парагенезисов частная железистость равна 4%, в то время как $\bar{x}_{f^u}$ для флогопитов из насыщенных SiO_2 пород составляет 11,2% (стандарты соответственно равны 0,013 и 0,208). Однако сравнение их по t-критерию показало отсутствие значимого различия ($t - 1{,}57$).

В группу 2 (см. табл. 44) отнесены флогопиты из кимберлитов и других измененных ультраосновных пород. Для сравнения в табл. 44 помещены также флогопиты из щелочных пород (гр. 3).

Как следует из табл. 44, содержание алюминия в кристаллохимических формулах реальных флогопитов больше, чем это принято для теоретической формулы (1,323, 1,130 и 1,171 против 1,0), причем в флогопиты из метаморфических и метасоматических пород алюминий входит и в октаэдрические позиции. Флогопиты этой же группы имеют наименьшую железистость.

§ 59. Хлориты

Хлориты—слоистые гидроалюмосиликаты магния и железа—широко распространены среди низкотемпературных метаморфических, метасоматических и жильных образований и являются наиболее характерными минералами фации зеленых сланцев. Роль их на среднетемпературных ступенях незначительна, а в более высокотемпературных комплексах они никогда не встречаются. Хлориты, помимо метаморфических пород, отмечаются также для осадочных толщ и коры выветривания.

Содержания основных химических компонентов для хлоритов колеблются в широких пределах*: SiO_2 от 20 до 36, Al_2O_3 от 7 до 27, MgO — практически от 0 до 38, FeO от 0 до 43, H_2O — от 9 до 14 вес. %. В небольших количествах обычно присутствует также окисное железо (как правило, не более 5—6 вес. % Fe_2O_3, лишь в редких случаях до 10—12 вес. %). Содержания титана, щелочей и кальция незначительны (обычно в пределах 1 вес. %) и, по-видимому, могут быть отнесены за счет примесей. В некоторых редких специфических разновидностях хлоритов в заметных количествах отмечается хром («кочубеиты» и «кеммереиты» — от 4—6 и изредка даже до 13 вес. % Cr_2O_3), никель («шухардиты» — до 6 вес. % NiO) и весьма редко марганец («гоньериты» — почти до 34 вес. % MnO).

Частота встречаемости хлоритов разного состава весьма неоднородна. К. Б. Кепежинскасом выделяются пять основных разновидностей, главным образом, по величинам общей железистости (F) и содержания кремния (Si — в единицах кристаллохимической формулы), а также с учетом парагенетических данных: корундофиллиты ($F<25\%$, $Si<2{,}8$), клинохлор-пеннины ($F<25\%$, $Si>2{,}8$), рипидолиты (F от 25 до 75%; $Si<2{,}8$), прохлориты (F от 25 до 75%; $Si>2{,}8$) и тюрингиты ($F>75\%$). Граничные значения F (25 и 75%) отвечают областям составов наиболее редких хлоритов.

Основным типом изоморфизма для хлоритов, как и других фемических минералов, является взаимозамещение магния и закисного железа. Почти во всех парагенетических группах обнаруживается высокая отрицательная связь между содержаниями этих компонентов ($r=-0{,}6—0{,}9$).

Высокие отрицательные связи в парах Al^{VI}—Si и Al^{VI}—Mg (r около 0,5—0,8) при положительных связях между Si и Mg ($r=+0{,}4—0{,}6$) подтверждают существование изоморфизма типа $SiMg \rightarrow AlAl$.

Спорным и сложным является вопрос о вхождении Fe^{3+} в решетку хлоритов. Большинство исследователей объясняет вхождение Fe^{+3} заменой Fe^{+2} OH на Fe^{+3}. Однако отсутствие значимой связи Fe^{+3} с

* По данным более 300 химических анализов хлоритов (Кепежинскас, 1965).

ОН для всех парагенетических типов позволяет усомниться в справедливости такой трактовки.

Фостер (Foster, 1962) предполагает, что если содержание Al^{VI} меньше содержания Al^{IV}, то присутствует какой-то другой октаэдрический трехвалентный катион (обычно Fe^{+3}), заменяющий Al для компенсации тетраэдрического отрицательного заряда. Такой вид изоморфизма, возможно, имеется в хлоритах 4-го и 8-го парагенетических типов тем более, что $r_{Al^{VI} \cdot Fe^{+3}/Si \cdot Mg} = -0{,}79$ (для 4-го типа) и $r_{Al^{VI} \cdot Fe^{+3}/Si \cdot Mg} = -0{,}69$ (для 8-го), хотя в 4-ом парагенетическом типе среднее содержание $Al^{VI} \geqslant Al^{IV}$. В 5-ом парагенетическом типе $r_{Fe^{+3} \cdot Al^{VI}} = +0{,}697$, но частный коэффициент корреляции при постоянном Mg незначимый и отрицательный: $r_{Fe^{+3} \cdot Al^{VI}/Mg} = -0{,}16$. Суммарный коэффициент корреляции для этого типа $r_{(Al^{VI}+Fe^{+3}) \cdot Si} = -0{,}55$. Следовательно, в некоторых парагенетических типах не исключена возможность гетеровалентного изоморфизма типа $SiMg \rightarrow Al^{IV} \cdot Fe^{+3}$.

Некоторые химические характеристики хлоритов с достаточной точностью определяются косвенно — по их физическим свойствам. Это касается в первую очередь такого важного параметра как железистость хлоритов, поскольку ее величина имеет сильную положительную связь со значениями показателя преломления (Nm) и удельного веса (D) данного минерала ($r_{Nm \cdot F} = +0{,}974$, $r_{D \cdot F} = +0{,}832$). Определение общей железистости (F) хлоритов производится по следующим уравнениям (Кепежинскас, 1965).

При использовании только величины показателя преломления:

$$F = 24 + 930\,(Nm - 1{,}600) \pm 5{,}7 \text{ атомн. \%;} \qquad (1)$$

при использовании величин показателя преломления и удельного веса:

$$F = 12{,}5 + 592\,(Nm - 1{,}600) + 50{,}8\,(D - 2{,}6) \pm 3{,}5 \text{ атомн. \%.}$$

Легко заметить, что точность определения во втором случае значительно выше.

Если рентгенометрически определены параметры элементарной ячейки хлорита, то для него можно оценить количество алюминия в тетраэдрической позиции, пользуясь следующим уравнением:

$$Al^{IV} = 1{,}636 - 2{,}65\,(C_0 \cdot \sin\beta - 14) \pm 0{,}136^*.$$

Для магнезиальных хлоритов (корундофиллиты и клинохлор-пеннины) очень грубая оценка суммарного количества алюминия ($Al^{IV} + Al^{VI}$) возможна и по величине двупреломления:

$$Al = 1{,}82 + 70{,}2\,(Ng - Np) \pm .$$

Вопрос о PT-пределах устойчивости хлоритов и их парагенезисов представляет большой интерес, с одной стороны, для определения верхней температурной границы фации зеленых сланцев, а с другой — в связи с проблемой нижнего температурного предела метаморфизма вообще.

Экспериментальные работы на этот счет, хотя и достаточно многочисленны (см. § 6, а также Кепежинскас, 1965), но еще далеко не исчерпывают данного вопроса. Это связано, прежде всего, с трудностями достижения равновесий в опытах при соответствующих сравнительно низких температурах. В этих условиях особенно часто образуются метастабильные продукты, что не всегда учитывается экспериментаторами при петрологической интерпретации полученных результатов.

---

* Здесь Al^{IV} в единицах кристаллохимической формулы, рассчитанной на $18\,O^{-2}$, $C_0 \cdot \sin\beta$ — в kX.

В частности, как показывают геологические данные, среди минералов, при повышении температур сменяющих хлорит, достаточно широко распространен ромбический амфибол, который в большинстве экспериментов по хлоритам не был синтезирован. Только в новейших опытах Акеллы и Винклера (Akella, Winkler, 1966), использовавших зародыши амфибола и особо длительные экспозиции (37—65 дней), жедрит получен как продукт разложения хлорита. В последней работе Иодера и Фосетта (Fawcett, Yoder, 1966) также указывается на случаи образования антофиллита при нагревании природного лейхтенбергита. Эти случаи относятся к опытам с наибольшими экспозициями (до 20 дней). После экспериментов Гринвуда (Greenwood, 1963) отсутствие антофиллита в большинстве опытов по хлоритам легко объясняется недостаточной их продолжительностью. Поэтому верхний температурный предел устойчивости, установленный экспериментально для магнезиальных хлоритов (около 700° С при 1,5 *кбар* и 800° С при 5 *кбар* P_{H_2O}), по-видимому, дает завышенные значения температур, по сравнению с полем устойчивости хлоритов в природе. В опытах предел устойчивости хлоритов определяется переходами Mg-хлорит→форстерит+кордиерит+шпинель+H_2O (при малых давлениях) и Mg-хлорит→энстатит+форстерит+шпинель+H_2O (при более высоких давлениях) (Yoder, 1952; Fawcett, 1962—1963; Fawcett, Yoder, 1966). Оба перехода, по-видимому, метастабильны, так как вместо ассоциаций хлорит+форстерит+кордиерит и хлорит+энстатит+шпинель в этих условиях устойчивым должен быть глиноземсодержащий ромбический амфибол (жедрит). Это подтверждается отсутствием обратимости упомянутых экспериментальных превращений (Кепежинскас, 1965).

Верхний температурный предел устойчивости реальных хлоритов, видимо, определяется (в системе $MgO—FeO—Al_2O_3—SiO_2—H_2O$) равновесием:

Fe-Mg-хлорит ⇄ оливин + жедрит + кордиерит + шпинель + H_2O.

Нижний температурный предел устойчивости обычных (14-ангстремовых) хлоритов определяется их переходом в 7-ангстремовую фазу, не встречающуюся в метаморфических породах (см. § 6). Поле устойчивости наиболее важной ассоциации хлорита с кварцем при высоких температурах ограничено (в системе $FeO—MgO—Al_2O_3—SiO_2—H_2O$) равновесием:

хлорит+кварц⇄гранат+жедрит+кордиерит+H_2O.

Наивысшим пределом устойчивости должны обладать хлориты некоторой промежуточной железистости. Хлориты, более железистые или менее железистые, чем такой предельный хлорит, вытесняются из ассоциаций с кварцем при несколько меньших температурах — в первом случае парагенезисом граната и жедрита, а втором — жедрита и кордиерита. В опытах Акеллы и Винклера (Akella, Winkler, 1966) при P_{H_2O} =2 *кбар* хлорит железистостью около 41—44% замещался кордиеритом с жедритом при температуре 560° С. Возможно, равновесное разложение хлорита такой железистости должно было происходить с образованием не кордиерита, а граната (зародыши которого не вводились) и, следовательно, при несколько меньших температурах.

Фосетт и Иодер (Yoder, Fawcett, 1966) изучали пределы устойчивости хлорита в присутствии кварца для системы без железа. Зародыши ромбического амфибола не использовались и вместо него продуктом разложения хлорита был тальк (по-видимому, метастабильный). По данным этих авторов, устойчивость Mg-хлорита в значительной мере зависит от его глиноземистости (подобно тому как это указывалось в отношении железистости). Предельную устойчивость в эксперименте имели хлориты с отношением Mg : Al = 5,75 : 2,5. Они при темпе-

ратуре около 600° С и P_{H_2O} = 2 *кбар* реагировали с кварцем, образуя кордиерит и тальк. Более глиноземистые и менее глиноземистые хлориты взаимодействовали с кварцем при меньших температурах: первые — с образованием кордиерита, вторые — с образованием талька, (см. рис. 36, *е*). Из данных Фосетта и Иодера следует также, что в присутствии воды магнезиальные хлориты неустойчивы с кварцем ниже 350° С (при P_{H_2O} = 2 *кбар*). За их счет образуется монтмориллонит.

Минеральные ассоциации природных хлоритов чрезвычайно разнообразны. Они встречаются практически со всеми минералами, устойчивыми на средне- и низкотемпературных ступенях метаморфизма (фации эпидотовых амфиболитов, дистеновых сланцев, зеленосланцевая и глаукофан-лавсонитовая). При этом распространение хлоритов не ограничивается какой-либо группой пород. Они почти в одинаковой мере характерны для пород кислых и основных, карбонатных и глиноземистых. Наиболее часто хлоритам сопутствуют кварц, альбит, мусковит, эпидот, актинолит, кальцит. На самых низкотемпературных ступенях с ними нередко ассоциирует доломит, иногда стильпномелан (Zen, 1960). Парагенезисы хлоритов с кианитом и особенно с хлоритоидом весьма обычны для богатых глиноземом пород. Более редки находки микроклина и парагонита в хлоритовых сланцах. В условиях глаукофан-лавсонитовой фации хлорит встречается со всеми ее типоморфными минералами (лавсонит, глаукофан, пумпеллиит) (Banno, 1958; Добрецов и др., 1965_1).

С переходом к среднетемпературным условиям становятся распространенными ассоциации хлорита с биотитом, а также отмечаются его парагенезисы со ставролитом и гранатом. В последнем случае нередко высказываются сомнения о равновесности соотношений минералов. Поводом для этого служит широкая распространенность хлоритов в низкотемпературных диафторитах. Но хотя появление хлорита за счет граната на регрессивных стадиях весьма обычно, тем не менее, этот факт не может быть основанием для отрицания, возможности образования таких ассоциаций и при прогрессивном метаморфизме. Для парагенезиса хлорита с кальцитом (также в присутствии кварца) верхний температурный предел связан с образованием ассоциации граната, эпидота и актинолита *.

Состав хлоритов обнаруживает отчетливую связь с характером вмещающих пород и их минеральных парагенезисов.

Ранее К. Б. Кепежинскасом (1965) было выделено 11 парагенетических типов хлоритов, но они в основном относились к метасоматическим породам. В настоящее время можно дать более подробную характеристику хлоритов собственно метаморфических пород и зависимости их состава от состава и условий образования вмещающих пород.

В табл. 45 даны средние содержания и среднеквадратичные отклонения для компонентов метаморфических хлоритов (в коэффициентах кристаллохимической формулы, рассчитанной на 18 ионов кислорода). По данным этой таблицы, с помощью статистических критериев установлено, что хлориты фации зеленых сланцев значимо отличаются от хлоритов глаукофан — лавсонитовой фации бо́льшими средними значениями общей железистости, Al^{IV}, Al^{VI}, $Al_{сумм}$, а от хлоритов переходной зоны — повышенным содержанием $Al_{сумм.}$. Хлориты эпидот-амфиболитовой фации отличаются от таковых лавсонит-глаукофановой фации повышенными средними содержаниями Al^{IV}, Al^{VI}, $Al_{сумм.}$, от хлоритов переходной зоны — только повышенным A^{IV}. Соответственно

* Оба указанных парагенезиса с участием хлорита и кальцита имеют предельную устойчивость при некотором промежуточном соотношении H_2O и CO_2 в поровом флюиде, тогда как для двух ранее названных ассоциаций без карбонатов предел отвечает чисто водному флюиду (см. § 7, 19).

Таблица 45

Средние содержания (в числителе) и среднеквадратичные отклонения (в знаменателе) компонентов в парагенетических типах метаморфических хлоритов

Тип хлоритов	Число анализов	Si	Al^{IV}	Al^{VI}	Al сум.	Fe^{+3}	Fe^{+2}	Mn	Mg	OH	Σ окт. катионов	f	f′
1	20	2,75	1,25	1,51	2,76	0,19	2,17	0,04	2,09	7,57	5,99	53,64	51,62
		0,11	0,11	0,23	0,26	0,08	0,49	0,03	0,58	0,30	0,13	11,63	12,06
2	8	2,71	1,29	1,33	2,62	0,16	1,86	0,03	2,64	7,72	6,03	43,88	41,85
		0,05	0,05	0,17	0,19	0,06	0,51	0,02	0,60	0,19	0,05	11,69	11,98
3	9	2,88	1,12	1,12	2,24	0,23	1,63	0,03	3,07	7,60	6,09	38,34	35,33
		0,14	0,14	0,19	0,17	0,17	0,36	0,01	0,50	0,35	0,10	8,62	8,20
4	7	2,83	1,17	1,32	2,49	0,17	2,05	0,04	2,42	7,66	6,01	48,35	46,45
		0,08	0,08	0,23	0,17	0,08	0,36	0,02	0,48	0,27	0,07	9,28	9,45
1п	11	2,71	1,29	1,62	2,91	0,18	2,52	0,04	1,66	7,45	6,02	62,28	60,74
		0,11	0,11	0,19	0,18	0,08	0,30	0,03	0,30	0,29	0,12	6,66	6,83
1ос	6	2,82	1,18	1,40	2,58	0,19	1,72	0,03	2,59	7,71	5,94	42,98	40,47
		0,10	0,10	0,23	0,29	0,09	0,33	0,03	0,40	0,26	0,16	7,42	7,26

1 — хлориты фации зеленых сланцев в целом; 1 п — хлориты из метапелитов и 1 ос — из основных пород фации зеленых сланцев; 2 — хлориты ставролит — мусковитовой фации; 3 — хлориты лавсанит — глаукофановой фации; 4 — хлориты зоны переходной между лавсонит — глаукофановой и ставролит — мусковитовой фациями.

Таблица 46

Общая железистость (атомн. %) хлоритов и сосуществующих минералов
(Seitsaari, 1954; Miyashiro, 1957; Mason, 1962; McNamara, 1965; Albee, 1965; Ernst, 1965)

Хлорит	Гр	Хлд	Би	Белая слюда*	Ассоциирующие минералы	
38	—	75,5	—	—	Дис, Му, кв, рутил, гематит,	
30	—	74	—	—	Дис, Му, кв, парагонит, рутил,	
			—	—	гематит	
39	88 (20)**	—	—	—	Дис, Му, парагонит, кв	
63	94 (4,38)	86,5	—	—	Му, парагонит, кв, ильменит	
67	94 (5,96)	88	—	—	«	
64	95 (2,30)	85	—	—	«	
65	93 (3,65)	87	—	—	«	
63	94 (8,17)	84	—	—	«	
66	94 (3,51)	—	—	—	Му, парагонит, кв, ильменит	
47	93,5 (7,40)	—	48	—	Му, Аб, кв, ильменит	
46	95,5 (7,90)	—	49	—	»	
52	94,5(6,60)	—	53,5	—	»	
70	—	—	—	70 (сер)	кв	
70	—	—	—	54 (сер)	кв, Аб, Ка, дол	
66,5	—	—	—	51 (ф)	кв, Аб, гематит	
62	—	—	—	66 (ф)	»	
50	—	—	56,5	59 (ф)	кв, Аб	
57,5	—	—	—	61 (сер)	кв, гематит	
63	—	86	—	74 (му)	кв, ставролит (реликтовый)	
62	—	—	—	52 (сер)	кв, аб	
48	91 (2,00)	—	49	—	кв, пл, му	
47	84 (5,00)	—	—	—	Битовнит	
59	92 (1,55)	—	—	—		
42	72 (0,38)	—	—	—		
62	—	—	—	49 (му)		
40	—	—	—	48 (му)	гл (47)***	Эп (77)
47	—	—	—	52 (му)	Эп (74)	—
36	90,5 (2,4)	—	—	69 (му)	гл (66)	Эп (94)

* В данной графе приведена железистость серицита — сер, фенгита — (ф) и мусковита — му.
** В скобках дано содержание MnO в вес. %.
*** Железистость других сосуществующих минералов.

хлориты лавсонит-глаукофановой фации отличаются от хлоритов переходной зоны пониженными значениями $Al_{сумм}$.

Хлориты метапелитов фации зеленых сланцев более глиноземистые и железистые, чем хлориты основных пород той же фации (1п и 1с в табл. 45). Ранее уже отмечалось, что глиноземистость хлоритов последовательно возрастает от актинолитовых сланцев и карбонатных пород к альбит-мусковитовым сланцам и особенно к хлоритоидным породам (McNamara, 1965; Albee, 1965). Хлориты гранат-хлоритоидных ассоциаций являются и заметно беднее магнием. Поэтому при интерпретации данных табл. 46 по фациям необходимо учитывать влияние состава. В частности, отличия среднего состава хлоритов фации зеленых сланцев (тип 1) обусловлены, главным образом, преобладанием хлоритов из метапелитов.

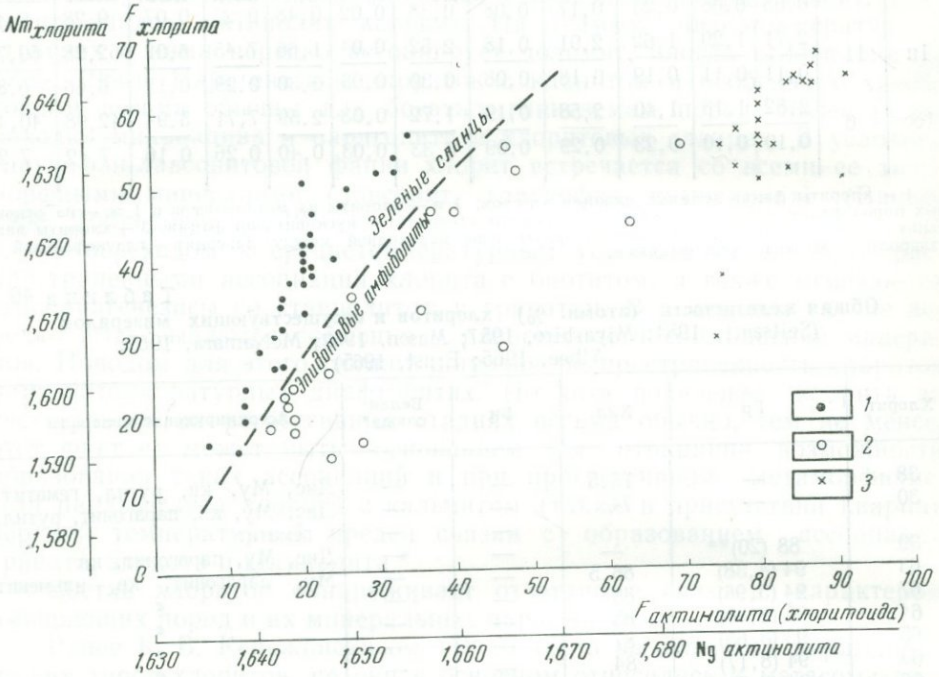


Рис. 112. Соотношение железистости в парах хлорит—роговая обманка и хлорит-хлоритоид (по данным Wiseman, 1934; Miyashiro, 1957; Tilley, 1938; Ramberg, 1952; Seki, 1958; Banno, 1958; Zen, 1960)

1 — хлорит-амфиболовая пара из зеленых сланцев; *2* — хлорит-амфиболовая пара преимущественно из олигоклазовой и биотитовой зон, а также из диафторитов по основным изверженным породам. Пунктир — ориентировочная граница соответствующих полей; *3* — пара хлорит — хлоритоид

Если же сравнить хлориты типов 1ос, 2, 3 и 4, где преобладают хлориты из основных пород, то отчетливо заметна тенденция увеличения глиноземистости и железистости хлоритов с увеличением температуры. В отношении железистости аналогичный вывод можно сделать при сравнении *Nm* хлоритов из основных пород, что согласуется с данными Банно (Banno, 1964) и Ивасаки (Iwasaki, 1963). В отношении состава хлоритов из метапелитов — данных недостаточно, но имеющиеся материалы все же позволяют присоединиться к выводам Мазона (Mason, 1962) и Банно (Banno, 1964), что с возрастанием температуры железистость хлоритов метапелитовых пород уменьшается.

Вопрос о соотношении составов хлорита и ассоциирующих минералов лучше всего исследован в отношении железистости для параге-

незисов с амфиболами ряда роговой обманки — актинолита, а также с хлоритоидом (Кепежинскас, 1965). Соответствующие данные приведены на рис. 112 и в табл. 46. Малоглиноземистые низкотемпературные амфиболы всегда имеют меньшую железистость, чем хлориты, тогда как в отношении более богатых глиноземом среднетемпературных амфиболов намечается обратная картина. Соотношение показателей преломления сосуществующих амфиболов и хлоритов, как видно из рисунка, может служить для ориентировочной оценки условий метаморфизма.

Гранаты и хлоритоид всегда значительно богаче хлорита железистым компонентом. Биотит и хлорит имеют железистость, близкую по величине (обычно она для биотита всего на несколько процентов больше, см. табл. 46).

ЛИТЕРАТУРА

Андерсон Т. Введение в многомерный статистический анализ. Физматгиз, 1952.

Барт Т. Теоретическая петрология. Изд-во иностр. литер., М., 1956.

Барт Т. Проблемы геохимии. Сб., посвящ. А. П. Виноградову. «Наука», 1965.

Башарина Л. А. Вулканические газы Камчатки. Автореферат диссертации. Ин-т вулканологии Сиб. отд. АН СССР, Петропавловск-Камчатск, 1966.

Бельков И. В. Кианитовые сланцы свиты кейв. Изд-во АН СССР, М.-Л., 1963.

Бетехтин А. Г. Гидротермальные растворы, их природа и процессы рудообразования. Сб. «Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях», 2-е изд. Изд-во АН СССР, М., 1955.

Беус А. А., Соболев Б. П. Геохимия процессов высокотемпературного постмагматического рудообразования в гранитоидах. Сб. «Проблемы генезиса руд». МГК, XXI сессия, докл. сов. геол., проблема № 5. «Недра», М., 1964.

Бобриевич А. П., Бондаренко М. Н., Гневушев М. А., Красов Л. М., Смирнов Г. И., Юркевич Р. К. Алмазные месторождения Якутии. Госгеолтехиздат, М., 1959.

Бобриевич А. П., Смирнов Г. И., Соболев В. С. К минералогии ксенолитов гроссуляр-пироксен-дистеновой породы (гроспидита) из кимберлитов Якутии. Геология и геофизика, 1960, № 3.

Бондаренко Л. П. Алюмокремнистые метасоматиты в комплексе регионально-метаморфизованных пород (Кольский п-ов). Ультраметаморфизм и метасоматоз докембрийских формаций СССР. Наука, М.—Л., 1966.

Бондаренко Л. П., Дагелайский Л. Б. Об эулизитах оз. Чудзъявр (Кольский п-ов), Зап. Всесоюз. минерал. об-ва, 1961, ч. 90, № 4.

Вартанова Н. С., Эпштейн Р. Я. Клиноцоизит из метасоматических пород с. Каменки Днепропетровской области. Минерал. сб. Львов. геолог. об-ва, 1959, № 13.

Васьковский Д. П. К вопросу о пределах устойчивости эпидота и ортита при региональном метаморфизме. Сб. «Региональный метаморфизм докембрийских формаций СССР». «Наука», М.—Л., 1965.

Великославинский Д. А. Изменение состава биотитов и гранатов из разных метаморфических зон мамско-бодайбинской толщи. Тр. лабор. геолог. докембрия АН СССР. Изд-во АН СССР, 1960, вып. 11.

Великославинский Д. А. Изменение соотношений в группе катионов шестерной координации в биотитах при региональном метаморфизме. Сб. «Региональный метаморфизм докембрийских формаций СССР». «Наука», 1965.

Великославинский Д. А. Изменение химического состава метапелитов мамской серии Северо-Байкальского нагорья с увеличением степени регионального метаморфизма. «Ультраметаморфизм и метасоматоз докембрийских формаций СССР». «Наука», 1966.

Великославинский Д. А., Казаков А. Н., Соколов Ю. М. Мамский комплекс Северо-Байкальского нагорья. Изд-во АН СССР, Тр. Лабор. геолог. докембрия АН СССР, вып. 17. Изд-во АН СССР, 1963.

Великославинский Д. А., Петров Б. В. Геология и метаморфизм верхнего докембрия Северо-Байкальского нагорья. Докл. сов. геологов. МГК, XXII сессия, 1964.

Вильямс Х., Тернер Ф. Дж., Гильбер И. М. Петрография. Введение в изучение горных пород в шлифах. Изд-во иностр. литер., 1957.

Вульчин Е. И. К математико-статистической оценке глинистого вещества. Минер. сб. Львов. геолог. об-ва, 1966, № 20, вып. 1.

Гарибянц А. А., Голубев В. С., Беус А. А. О роли хроматографических и электрокинетических явлений при фильтрации электролитов в породах. Изв. АН СССР, серия геолог., 1966, № 9.

Гинзбург И. И., Рукавишникова И. А. Минералы древней коры выветривания Урала. Изд-во АН СССР, 1951.

Гнатив Г. М. О гранате из гранат-пироксен-плагиоклазовых пород Западной Волыни. Мин. сб. Льв. геол. об-ва, № 14, 1960.

Говоров И. Н. Зависимость полимагматического минералообразования от особенностей кристаллизации гранитной магмы, агрегатного состояния растворов и специфического взаимодействия ионов. Сб. «Физико-химические условия магматизма и метасоматоза». Тр. 3-го Всесоюз. петрограф. совещ. «Наука», М., 1964.

Гольдин С. В., Кутолин В. А. К петрохимии траппов катангского и кузьмовского комплексов западной окраины Сибирской платформы. Сов. геология, 1964, № 12.

Горошников Б. И., Юрьев Л. Д. О кордиерит-полиамфиболовых и антофиллит-кордиеритовых породах Северного Криворожья. Докл. АН СССР, 1965, стр. 720—723, т. 163, № 3.

Граменицкий Е. Н. Анализ парагенезисов флюорита. Геология рудных месторождений, 1966, № 1.

Грубенман У., Ниггли П. Метаморфизм горных пород (1921). Перевод с нем. яз. Геолразведиздат, 1933.

Дагелайский В. Б. Об анатексисе глиноземистых гнейсов. Тр. лабор. геолог. докембрия АН СССР. Изд-во АН СССР, вып. 11, 1960.

Дагелайский В. Б. О пара- и ортоамфиболитах. Тр. лабор. геологии докембрия АН СССР. Изд-во АН СССР, 1965.

Данилович Ю. Р. О биотитах Раховского кристаллического массива. Мат. VI съезда Карпато-Балканской геол. ассоц. Докл. сов. геологов. Киев, 1965.

Дир У. А., Хауи Р. А., Зусман Дж. Породообразующие минералы. т. 3. «Мир», 1966.

Добрецов Н. Л. О взаимоотношении между главными катионами ромбических пироксенов и их влияние на оптические свойства минералов. Зап. Всесоюз. минер. об-ва, 1959, ч. 89, вып. 6.

Добрецов Н. Л. О пределах смесимости и средних составах жадеитовых пироксенов. Докл. АН СССР, 1962, т. 146, № 3.

Добрецов Н. Л., Пономарева Л. Г. Парагенетические типы и зависимость состава метаморфических пироксенов от состава и условий образования вмещающих пород. Сов. геология, 1964_1, № 12.

Добрецов Н. Л., Пономарева Л. Г. О пироксенах эклогитовой фации жадеитовых пород и глаукофановых сланцев. Тр. ин-та ГиГ АН СССР. Матер. по эксперим. и генет. минералогии, т. 2, Новосибирск, 1964_2.

Добрецов Н. Л., Пономарева Л. Г. Лавсонит-глаукофановые метаморфические сланцы Северо-западной Камчатки. Докл. АН СССР, 1965_1, т. 160, № 1.

Добрецов Н. Л., Ревердатто В. В., Соболев В. С., Соболев Н. В., Ушакова Е. Н., Хлестов В. В. Основные закономерности распределения фаций регионального метаморфизма на территории СССР. Геология и геофизика, 1965_2, № 4.

Добрецов Н. Л., Арнаутов Н. П., Пономарева Л. Г. К геохимии глаукофанового метаморфизма. Геохимия, 1967, № 8.

Долгов Ю. А., Шугурова Н. А. О газах постмагматических процессов минералообразования. Докл. АН СССР, 1966, т. 170, № 6.

Доморацкий Н. А. Определение первичной природы метаморфических пород по содержанию в них инертных компонентов. МГК. XXII сессия. докл. сов. геолог., пробл. № 16, 1964. Петрографические формации и проблемы петрогенезиса. «Наука», М., 1964.

Другова Г. М., Неелова А. Н. Полиметаморфизм докембрийских образований южной части Алданского щита и Станового хребта. Тр. лабор. геолог. докембрия АН СССР, вып. 11. Изд-во АН СССР, 1960.

Другова Г. М., Бугрова В. Д. Гранаты гранулитовой фации Алданского щита в условиях полиметаморфизма. Зап. Всесоюз. минер. об-ва, 1964, ч. 93, № 1.

Другова Г. М., Глебовицкий В. А. Некоторые закономерности изменения состава гранатов, биотитов и роговых обманок при региональном метаморфизме. В сб. «Региональный метаморфизм докембрийских формаций СССР». «Наука», 1965.

Дымкин А. М., Могилева М. П., Тетерев Г. М. К вопросу о генезисе скаполита в магнетитовых месторождениях Тургая. Сб. «Геология и генезис магнетитовых м-ний Сибири». «Наука», 1967.

Егоров Н. И., Марфунин А. С. Об аутигенной альбитизации доломитов Северного Кавказа. Зап. Всесоюз. минер. об-ва, 1958, ч. 87, № 3.

Елисеев Н. А. Метаморфизм. Госгеолиздат, М., 1963.

Ефимов И. А. Эклогитовая формация докембрия Северного и Южного Казахстана. МГК, XXII сессия, докл. сов. геолог. Петрограф. формации и проблемы петрогенезиса. «Наука», М., 1964.

Жариков В. А. Соответствие составов сосуществующих пироксена и граната известковых скарнов. Докл. АН СССР, стр. 725, 1966_1. т. 170, серия геолог., № 1, 2, 3.

Жариков В. А. Зависимость сосуществующих составов скаполита и плагиоклаза от глубинности. Докл. АН СССР, 1966_2, т. 170, № 4.

Жариков В. А. Некоторые закономерности метасоматических процессов. Сб. «Метасоматические изменения боковых пород и их роль в рудообразовании». Тр. I конфер. по околорудн. метасоматизму. «Недра», М., 1966_3.

Жариков В. А., Власова Д. К. Диаграмма состав-свойства для пироксенов изоморфной серии диопсид-геденбергит-иогансенит. Докл. АН СССР, стр. 814, 1955, т. 105, № 4.

Жариков В. А., Дюжикова Т. Н., Максакова Э. М. Экспериментальное и теоретическое исследование фильтрационного эффекта. 1. Различная скорость эффекта фильтрации анионов и катионов. Изв. АН СССР, серия геолог., 1962, № 1.

Жариков В. А., Дюжикова Т. Н., Максакова Э. М. О фильтрационном эффекте в растворах электролитов. Изв. АН СССР, серия геолог., 1963, № 10.

Заварицкий А. Н. Об амазоните. Зап. Всерос. минер. об-ва, 1943, ч. 72, № 1.

Заварицкий А. Н. Пересчет химических анализов изверженных горных пород и определение хим. типов их. Госгеолтехиздат, М., 1960.

Закруткин В. В. Сравнительная характеристика амфиболов из пород амфиболитовой и гранулитовой фаций Анабарского щита. Геология и геофизика, 1961, № 9.

Иванов В. В. Основные закономерности распространения и формирования термальных вод Дальнего Востока СССР. Сб. «Вопросы формирования и распространения минеральных вод СССР». Медгиз, 1960.

Изох Э. П. Гипербазит-габбро-гранитный формационный ряд и формация высокоглиноземистых гранитов. «Наука». Сиб. отделение, Новосибирск, 1965.

Иодер Х. С., Тилли С. Э. Происхождение базальтовых магм. Изд-во иностр. литер., 1962.

Калинин Д. В. О роли сильных электролитов в постмагматических минералообразующих растворах. Геохимия, 1964, № 2.

Калюжный В. А. Исследование минералообразующих сред по включениям в минералах. МГК, Карпато-Балканская ассоциация. Матер. комиссии по минер. и геохимии, 1961, № 1.

Камел О. Гипергенные карбонаты и образование богатых осадочных руд на Лебедском м-нии КМА. Геология рудных м-ний, 1963, № 5.

Карякин А. Е. Вмещающие породы, источник материала для хрусталеносных гнезд. Зап. ЛГУ, 1955, т. XXX, вып. 2.

Касаницки Ф. О. О происхождении и горизонтальной зональности руды месторождения Дьендьешорси. Сб. «Геохим. конферен.». Отд. техн. наук АН Венгрии, Будапешт, 1959.

Кац А. Л. Сравнительная характеристика продуктов выветривания и роль хлоритов в образовании обогащенных никелем участков на Шелектинском месторождении. Тр. ГИН АН СССР, вып. 41, серия рудн. м-ний, № 5, стр. 83—99, 1941.

Кашкай М. А. Петрология и металлогения Дашкесана. «Недра», 1965.

Кеннеди Дж. Происхождение континентальных массивов и океанических бассейнов. Сб. «Физико-химические проблемы формирования горных пород и руд», т. I, Изд. АН СССР, 1961.

Кепежинскас К. Б. Статистический анализ хлоритов и их парагенетические типы. «Наука», М., 1965.

Кононов В. И. Влияние естественных и искусственных очагов тепла на формирование химического состава подземных вод. «Наука», М., 1965.

Коржинский Д. С. Парагенетический анализ кварцсодержащих бедных кальцием кристаллических сланцев архейского комплекса южного Прибайкалья. Зап. Всесоюз. минер. об-ва, 1936_2, ч. 65, № 2.

Коржинский Д. С. Закономерности ассоциаций минералов в породах архея Восточной Сибири. Тр. ИГН АН СССР, 1945, вып. 61, серия петрограф., 21.

Коржинский Д. С. Принцип подвижности щелочей при магматических явлениях. Сб. посвящ. 70-летию со дня рожд. акад. Д. С. Белянкина. Изд. АН СССР, М., 1946_1.

Коржинский Д. С. Очерк метасоматических процессов. Сб. «Основные проблемы в учении о магматогенных рудных м-ниях». Изд-во АН СССР, М., 1953.

Коржинский Д. С. Физико-химические основы анализа парагенезисов минералов. Изд. АН СССР, М., 1957.

Коржинский Д. С. Экстремальные состояния в системах с вполне подвижными компонентами. Физическая химия, том 32, 1958, вып. 7.

Коржинский Д. С. Дополнительные замечания об экстремальных состояниях. Физическая химия, 1960_1, т. 34, № 7.

Коржинский Д. С. Кислотность, щелочность при магматических процессах. МГК, XXI сессия, докл. сов. геологов, пробл. XIV. Гранито-гнейсы. Изд. АН УССР, Киев, 1960_2.

Коржинский Д. С. Теория процессов минералообразования. 3-е чтение им. В. И. Вернадского. Изд. АН СССР, М., 1962.

Коржинский Д. С. Теория экстремальных состояний и их значения для минеральных систем. Сб. «Химия земной коры», т. 1, Изд-во АН СССР, 1963.

Коржинский Д. С. Режим кислотности при постмагматических процессах. МГК, XXII сессия, докл. сов. геологов, пробл. 5. Проблемы генезиса руд. «Недра», М., 1964.

Коржинский Д. С. Общие закономерности постмагматических процессов. Метасоматические изменения боковых пород и их роль в рудообразовании. Тр. I конфер. по околорудн. метасоматизму. «Недра», 1966.

Кориковский С. П. Метаморфические процессы в докембрии западной части Удокано-Становой зоны. Канд. диссерт. М., 1964.

Кориковский С. П. Биотиты из пород зеленосланцевой и амфиболитовой фаций метаморфизма. Докл. АН СССР, 1965, т. 160, вып. 1.

Костов И. Об изоморфизме и морфологии эпидота и ортита. В сб. Генезис минеральных индивидов и агрегатов. «Наука», М., 1966.

Костюк В. П. О находке оптически положительного кордиерита в мигматитах Побужья. Мин. сб. Львовск. геолог. об-ва, 1953, № 7.

Костюк В. П. Парагенетический анализ кристаллических пород Подолии в районе г. Винницы. Изд-во АН УССР, Киев, 1955.

Костюк Е. А., Соболев В. С. Парагенетические типы амфиболов ряда роговая обманка — актинолит в метаморфических породах . Докл. АН СССР, 1965, т. 164, № 4.

Крылова М. Д. К вопросу об определении температур образования пород по методу Т. Ф. В. Барта. Геохимия, 1962, № 6.

Кулиш Е. А. Кварциты архея в южной части Алданского щита, Магадан, 1964.

Кутолин В. А. Состав верхней мантии с петрохимической точки зрения. Докл. АН СССР, т. 156, № 2.

Кутолин В. А. Петрохимические особенности траппов древних платформ и базальтов островных дуг. Геология и геофизика, 1965, № 12.

Лападю-Арг П. О существовании и природе химического привноса в некоторых сериях кристаллических сланцев. «Проблема образования гранита». Сб. статей. Изд-во иностр. литер. М., 1950.

Лобач-Жученко С. Б., Крылов И. Н. Об использовании минералов для термометрии пород докембрия. Геохимия, 1966, № 2.

Лутц Б. Г. Равновесная пара гранат-моноклинный пироксен, как индикатор давления. Сб. «Петрография метаморфических и изверженных пород Алданского щита». «Наука», М., 1964_1.

Лутц Б. Г. Петрология гранулитовой фации Анабарского массива. «Наука», М., 1964_2.

Маракушев А. А. Парагенезисы пересыщенных глиноземом архейских кристаллических сланцев Алданского щита. В сб. «Физико-химические проблемы формирования горных пород и руд». Изд-во АН СССР, 1961.

Маракушев А. А. Об экстремальных состояниях в равновесиях между минералами переменного состава. Сообщения ДВФ СО АН СССР, вып. 20, 1963.

Маракушев А. А. Некоторые минеральные фации метаморфических пород, бедных кальцием. В сб. «Чарнокиты». Проблема 13, МГК, XXII сессия, докл. сов. геолог., 1964.

Маракушев А. А. Проблемы минеральных фаций метаморфических и метасоматических горных пород. «Наука», М., 1965.

Маракушев А. А. Парагенезисы магнезиально-железистых минералов, как показа тел и условий образования метаморфических и магматических пород. 2-е Уральское петрограф. совещ., тез. докл. вып. 1. Общие вопросы, 1966.

Маракушев А. А. Влияние температуры на состав биотита в метаморфических породах. Изв. АН СССР, М., серия геолог., 1966, № 7.

Маракушев А. А., Тарарин И. А., Залищак Б. Л. Минеральные фации кислотности-щелочности гранитоидов, бедных кальцием. В сб. «Минеральные фации гранитоидов и их рудоносность». «Наука», 1966.

Марфунин А. С. Полевые шпаты, фазовые взаимоотношения, оптические свойства, геологические распределения. Тр. ин-та геологии рудных м-ний, петрографии, минералогии и геохимии, вып. 78. Изд. АН СССР, М., 1962.

Масленников В. А., Бондаренко Л. П., Прияткина Л. А., Дагелайский В. Б., Борисов К. Д. Граниты северо-восточной части Кольского п-ова. Сб .«Граниты Кольского п-ова и Карелии». Изд-во АН СССР, М., 1963.

Матковский О. И. О понятии термина «акцессорный минерал». Минер. сб. № 19, 1965, вып. 2.

Набоко С. И. Гидротермальный метаморфизм пород в вулканических областях. Изд. АН СССР, М., 1963.

Наковник Н. И. Метасоматическое минералообразование и закон равных объемов. Зап. Всес. Мин. об-ва, 1949, ч. 68, вып. 4.

Наковник Н. И. Определение количественного изменения вещества при гидротермальном метаморфизме. Зап. Всес. Мин. об-ва, 1958, ч. 87, вып. 4.

Некрасов Б. В. Основы общей химии, т. I. «Химия», М., 1965.

Ниггли П. Лейкогранитовые трандъемитовые и лейкосиенито-гранитовые магмы и анатексис. Проблема образования гранитов, 2-ой сб. статей. Изд-во иностр. литер., М., 1950.

Никитина Л. П. Железистость железо-магнезиальных слюд метаморфических пород. Зап. Всесоюз. минер. об-ва, 1963, ч. XCII, вып. 1.

Никитина Л. П. О содержании кремния в железо-магнезиальных слюдах метаморфических пород. Сб. «Региональный метаморфизм докембрийских формаций СССР». Изд-во «Наука», М., 1965.

Никитина Л. П., Хильтова В. Я., Особенности кристаллохимического строения железо-магнезиальных слюд и роговых обманок. Сб. «Петрография метаморфических и изверженных пород Алданского щита». Тр. Якутского филиала АН СССР. «Наука», М., 1964.

Никитина Л. П., Митрофанов Ф. П., Бузиков И. П., Дав В. И., Авдонцев В. А. Докембрий юго-восточной части Восточного Саяна. Тр. лабор. геолог. докембрия АН СССР, вып. 18. Изд-во АН СССР, М., 1965.

Овчинников Л. Н., Шур А. С. О фильтрационном эффекте при просачивании растворов через минеральные фильтры. Сб. «Тр. IV совещ. по эксперим. минерал. и петрографии». Изд. АН СССР, М., 1953.

Овчинников Л. Н., Масалович А. М., Меттих Л. И. Возможный механизм осаждения катионов при фильтрации растворов. Тез. докл. 2-го Уральского петрогр. совещ., ч. VII. Методы исслед. и эксперим. Свердловск, 1966.

Овчинников Л. Н., Масалович А. М. Физико-химическое состояние растворенных солей в гидротермальных условиях. Тез. докл. 2-го Уральского петрогр. совещ., ч. VIII. Методы исслед. и эксперим., Свердловск, 1966.

Озеров К. К., Быховер Н. А. Месторождения корунда и кианита Верхне-Тимптонского района Якутской АССР. Тр. ЦНИГРИ, вып. 82, 1936.

Онтоев Д. О. Хлорсодержащие минералы — скаполит и дашкесанит — из Хавуаксинского месторождения (Тува). Зап. Всесоюз. минер. об-ва, 1958, ч. 87, вып. 1.

Павлов Н. В. Магномагнетитовые месторождения района Тунгусской синеклизы Сибирской платформы. Тр. ИГЕМ, АН СССР, М., вып. 52, 1961.

Павлов А. Л. Низкотемпературный гидротермальный синтез гематита и магнетита (расчетные и экспериментальные данные). Геология и геофизика, 1964, № 11.

Павлов А. Л. Влияние режима кислотности — щелочности растворов на миграцию элементов и образование минеральных соединений в природных условиях. Сб. «Вопросы физики и физико-химии рудообразующих процессов». «Наука», СО АН СССР, Новосибирск, 1968.

Павлов А. Л., Павлова Л. К. Элементы термодинамики поведения золота в процессе рудообразования. Сб. «Вопросы физики и физико-химии рудообразующих процессов». «Наука», СО АН СССР, Новосибирск, 1968.

Перрэн Р., Рубо И. О гранитной проблеме. Проблемы образования гранитов. 2-й сборн. Изд-во иностр. литер., М., 1950.

Плошко В. В., Богданова В. Н. Изоморфные замещения в минералах группы эпидота Северного Кавказа. Геохимия, 1963, № 1.

Рабкин М. И. Геология и петрология Анабарского кристаллического щита. Тр. НИИТА, т. 87, 1959.

Ракчеев А. Д. Метаморфизм пород зеленокаменной полосы и его отношение к колчеданному и медно-цинковому оруденениям в районе Южно-Кузнечихинского месторождения на Среднем Урале. Сов. геология, 1956, № 51.

Ревердатто В. В. Метаморфизм в контактах Анакитского траппового массива по р. Н. Тунгуске. Тр. Ин-та геолог. и геогр., вып. 30, 1964.

Рафальский Р. П. Гидротермальные равновесия. Константы диссоциации некоторых слабых электролитов при повышенных температурах и давлениях. Геология рудных месторождений, 1966, № 2.

Рид Х. Граниты и граниты. Проблема образования гранитов. 2-ой сборн. статей. Изд-во иностр. литер., М., 1950.

Рудник В. А. Атомно-объемный метод в применении к метасоматическому минерало- и породообразованию. Изд. «Недра», М., 1966.

Русинов В. Л. Неупорядоченный гидротермальный альбит и его петрографическое значение. Докл. АН СССР, 1965, т. 164, № 2.

Рябинин Ю. Н., Марков В. К., Петров В. П., Делицин И. С. Превращения природного санидина при высоких давлениях и температуре. Изв. АН СССР, серия геолог., 1966, № 6.

Рябчиков И. Д. Усовершенствование полевошпатового геологического термометра Барта. Сб. Минералогическая термометрия и барометрия. «Наука», М., 1965.

Свиридов В. В. О распределении породообразующих элементов в коростеньских гранитах и амфиболитах Украинского кристаллического массива. Докл. АН СССР, т. 176, № 3, 1967.

Семененко Н. П. Метаморфизм подвижных зон. Изд. АН УССР, Киев, 1963.

Синяков В. И. О железистости монтичеллитов. Зап. Всесоюз. минер. об-ва, ч. 93, вып. 3, 1964.

Сироштан Р. І., Орса В. І., Щербак М. П. Анализ складу співіснуючих биотитів та рогових обманок в породах Українського щита. Геологічний журнал, 1965, т. 25, в. 1.

Скрейнемакерс Ф. А. Нонвариантные, моновариантные и дивариантные равновесия. Изд-во иностр. литер., 1948.

Соболева О. С. Диаграммы равновесия смешанных кристаллов с водными растворами. Научн. зап. Львов. ун-та, серия хим., 1952, т. 21, вып. 3.

Соболев В. С. Петрология траппов Сибирской платформы. Тр. НИИГА, т. 43, 1936.

Соболев В. С. Энергия кристаллической решетки и законы распределения ионов в минералах. Минерал. сб. Львов. геолог. об-ва, Львов, 1948, № 2.

Соболев В. С. Введение в минералогию силикатов. Изд-во Львов. ун-та, 1949.

Соболев В. С. Значение железистости фемических минералов и вспомогательные диаграммы для определения состава биотитов, роговых обманок и ромбических пироксенов. Минерал. сб. Львов. геолог. об-ва, 1950, № 4.

Соболев В. С. Роль высоких давлений при метаморфизме. МГК, XXI сессия, докл. сов. геолог., пробл. 14, 1960_1.

Соболев В. С. О книге Д. С. Коржинского «Физико-химические основы анализа парагенезисов минералов». Геология и геофизика, 1960_2, № 7.

Соболев В. С. О давлении при процессах метаморфизма. Физико-химические проблемы формирования горных пород и руд. Изд-во АН СССР, М., 1961.

Соболев В. С. Физико-химические условия минералообразования в земной коре и мантии. Геология и геофизика, 1964, № 1.

Соболев В. С., Костюк Е. А. Минералогия амфиболов. Очерк I. Группа ромбических амфиболов (антофиллита — жедрита). Матер. по генет. и эксперим. минерал., т. 3, 1963.

Соболев В. С., Фишкин М. Ю. Метасоматическая зональность и процессы образования алунита. Минерал. сб. Львов. геолог. об-ва, 1963, № 7.

Соболев Н. В. Ксенолит эклогита с рубином. Докл. АН СССР, 1964, т. 157, № 6.

Соболев Н. В. Парагенетические типы гранатов. «Наука», М., 1964.

Соболев Н. В., Кузнецова И. К. Минералогия алмазоносных эклогитов. Докл. АН СССР, 1966_1, т. 167, № 6.

Соболев Н. В., Зюзин Н. И., Кузнецова И. К. Непрерывный ряд пиропгроссуляровых гранатов в гроспидитах. Докл. АН СССР, 1966_2, т. 167, № 4.

Судовиков Н. Г. Региональный метаморфизм и некоторые вопросы петрологии. Изд. ЛГУ, 1964.

Трегер В. Е. Таблицы для оптического определения породообразующих минералов. Госгеолтехиздат, М., 1958.

Ушакова Е. Н. Минералогия и петрография метаморфических пород хощеватозавальевской свиты Побужья. Авторефер. канд. диссерт., 1960.

Ушакова Е. Н. О генетических взаимоотношениях силлиманита, андалузита, дистена в кристаллических сланцах верховьев р. Чаны (Енисейский кряж). Геология и геофизика, 1966, № 3.

Фролова Н. В. Вопросы стратиграфии, регионального метаморфизма и гранитизации архея Южной Якутии и Вост. Сибири. Геология и петрология докембрия. Изд-во АН СССР, М., 1962.

Халтурина И. И. О минералах группы дистена в слюдяных сланцах Приртышья. Тр. Казахского н.-и. ин-та минер. сырья. вып. 1, 1959.

Хвостова В. А. Об изоморфизме эпидота и ортита. Докл. АН СССР, 1961, т. 141, № 6.

Хвостова В. А. Минералогия ортита. Тр. ИГРЭ, вып. 11, 1962.

Хильтова В. Я. Метаморфизм бирюсинской и дербинской серий и его абсолютный возраст. Тр. лабор. геолог. докембрия, вып. 12, 1961.

Хитаров Д. Н. Изучение состава и других особенностей газово-жидких включений в минералах на современном этапе. Сб. «Минеральные микровключения». «Наука», М., 1965.

Хитаров Н. И., Лебедев Е. В., Рангарман Е. В., Арсеньева Р. В. Сравнительная характеристика растворимости воды в базальтовом и гранитном расплавах. Геохимия, 1959, № 5.

Хлестов В. В. Гранаты кордиеритсодержащих пород шарыжалгайского комплекса (юго-западное Прибайкалье). Докл. АН СССР, 1964, т. 154, № 4.

Хлестов В. В. Генетические особенности Кяхтинского и Китойского силлиманитовых месторождений (юго-западное Прибайкалье). Диссертация. Новосибирск, 1964.

Хлестов В. В., Ушакова Е. Н. Петрогафия и генезис Кяхтинского силлиманитового месторождения Бурятской АССР. Сб. «Вопр. теор. и экспер. минерал.» 1963, № 1.

Хлестов В. В., Ушакова Е. Н. Метаморфизм пород китойской свиты в Восточном Саяне. Сб. «Материалы по генетич. и эксперим. минералогии», 1965, № 3.

Хмарук Т. Г. О диаграммах железистость — показатель преломления для биотитов. Тезисы III конф. молодых ученых ИГН АН СССР, Киев, 1964.

Хмарук Т. Г. Глиноземистые гнейсы бассейна р. Токмак. Геол. журн., 1965, т. 25, вып. 2.

Ходаковский И. Л. Характеристика гидротермальных растворов по данным изучения газово-жидких включений в минералах. Сб. «Минералогическая термометрия и барометрия». «Наука», 1965.

Чернобережский Ю. М. Некоторые замечания к статье В. А. Жарикова,

Т. Н. Дюжиковой, Э. М. Максаковой. Экспериментальное и теоретическое исследование фильтрационного эффекта. Изв. АН СССР, серия геол., 1963, № 10.

Чесноков Б. В. Изменение состава гранатов при метаморфизме эклогитов Южного Урала. Изв. АН СССР, серия геолог., 1961, № 7.

Чирвинский П. Н. Средний химический состав главнейших минералов изверженных горных пород и метеоритов. Изв. Донск. политехн. ин-та, том 11, 1928.

Чухров Ф. В. Минералогия и зональность Восточного Коунрада. Тр. ИГЕМ. АН СССР, М., вып. 50, 1960.

Шабынин Л. И. Виридин из Южной Якутии. Зап. Всесоюзн. минер. об-ва, 1948, серия 2, ч. 77, вып. 3.

Шибольд Э. Структура силикатов. Сб. «Основные идеи геохимии», вып. III, ОНТИ — ХИМТЕОРЕТ, Ленинград, 1937.

Шилин Л. Л. О хлоритах из Прасковье-Евгениевской копи Шишимских гор на Южном Урале. Сб. «Вопросы петрографии и минералогии», т. 2. Изд-во АН СССР, М., 1953.

Щербаков І. Б. Про глиноземістість біотитів із метаморфічних порід. Геологічний журнал, 1965, т. 25, вип. 1.

Щербаков И. Б. О фациальных особенностях породообразующих минералов Среднего Побужья. Сб. «Конституция и свойства минералов», Киев, 1966.

Элинсон М. М. К вопросу об изучении газов, заключенных в горных породах и минералах. Тр. МГРИ, т. 29, 1956.

Элинсон М. М., Полыковский В. С. Исследования газов в кристаллах кварца из Майдантала. Изв. высш. уч. завед. серия геол. и разведка, 1961_1, № 11.

Элинсон М. М., Полыковский В. С. Некоторые особенности процесса формирования хрусталеносных пегматитов по данным изучения газового состава включений в минералах и горных породах., Геохимия, 1961_2, № 10.

Эллис А. Дж. Геохимия гидротерм вулканических районов. Сб. «Проблемы геохимии». Юбилейный сб., посвящ. 70-летию акад. А. П. Виноградова. «Наука», 1965.

Юрк Ю. Ю. Граниты и пегматиты Украинского кристаллического щита. Изд. АН Укр. ССР, Киев, 1956.

Albee A. L. Relationships between mineral association, chemical composition and physical properties of the chlorite series. Amer. Min., 1962, v. 47, N 7—8.

Albee A. L. With analyses by Bingham E., Chodos A. A., Maynes A. Phase Equilibria in Three Assemblages of Kyanite — Zone Pelitic Schists Lincoln Mountain Quadrangle, Central Vermont. Journ. Petrology, 1965, v. 6, N 2.

Ames L. L. The metasomatic replacement of limestones by alkaline, fluoride — bearing solutions. Economic Geology. 1961, v. 56, N 4.

Anthonioz P. M. Sur un metamorphisme de contact an front des migmatites an Basse — Marche. C. R. Acad. Sci., 254, N 19, pp. 3379—3381, 1962.

Aramaki S. Silimanite and cordierite from volcanic xenoliths Amer. Min., v. 46 N 9—10, 1961.

Banno S. Glaucophane schists and associated rocks in the Omi District, Japan. Jap. Journ. Geol. Geogr. vol. 29, pp. 29, 1958.

Barth T. F. W. The feldspar geologic thermometers. Neues Jahrb. Miner. Abhandl., v. 82, p. 143, 1951.

Barth T, F. W. Presentation of rock analyses. The Journ. of Geol. 1955, v. 63, N 4.

Barton P. B. Some liminations on the possible composition of the ore forming fluid. Econ. Geology, pp. 333—353, 1957, v. 52, N 4.

Baskin Y. A study of authigenic feldspars. Journ. of Geology. 1956. v., N 2.

Battey M. N. The petrogenesis of a spilitic rock series from New Zealand. Geol. Mag. 1956, v. 93, p. 89.

Bearth P. Versuch einer Gliederung alpinmetamorpher serien der Westalpen Schwerz Min. Betr. Mitt., v. 42, pp. 127—137, 1962.

Bilgrami S. A. Serpentinite — limestone contact at Taleri Monammad Jan, Lhob Valley, West Pakistan. Am. Mineral., v. 45, p. 1008, 1960.

Binns R. A. Metamorphism at Broken Hill. Journ. Geol. Soc. Australia, p. 2, 1964.

Binns R. A. The mineralogy of metamorphosed basic rocks from the Willyama Complex, Broken Hill district, New South Walls. Part. I, Hornblendes. Min. Mag., v. 35, N 270, pp. 306—326, 1965.

Brich F., Le Comte P. Temperature — Pressure Plane for Albite Compositon. Amer. Journ. of Science, v. 258, N 3, 1960.

Bloxam T. W., Allen J. B. Glaucophane — schist, eclogite and associated rocks from Knockormal in the Girvan — Ballantral complex. South Ayrshire. Trans. Roy. Soc. Edinb., v. 64, N 17, 1960.

Bowen N. L., Tuttle O. F. The system $NaSi_3O_8$—$KAlSi_3O_8$— H_2O. Journ. Geol. 1950, v. 58, N 5.

Boyd F. R., Schairer J. F. The system $MgSiO_3$ — $CaMgSi_2O_6$. Journ. Petrology., 1964, vol. 5, No. 2.

Brammal A., Rao B. R. The variable composition of cordierite in the Dartmoor granites. Mineral. Mag. 1936, N 24, p. 257.

Brown W. L. Peristerite unmixing in the plagioclases and metamorphic facies series. Norsk. Geol. Tidsskr. v. 42, 1962.

Brown W. L. Crystallographic aspects of feldspars in metamorphism. «Controls Metamorphism». Edinburgn and London, 1965.

Brown B. E., Balley S. W. Chiorite polytypism: 1. Regular and semi—random one — layer structures. Amer. Mineral, 1962, v. 47, N 7—8.

Buddington A. F. Chemical petrology of some metamorphosed Adirondack gabbroic. syenitic and quartz syenitic rocks. Amer. Journ. Sci. Bow., 1952, v. 1.

Bugge J. Geological and petrograpnical investigations in the Arendal District. Norsk. Geologisk Tidsskrift, Bd. 20, 1940.

Bugge J. Geological and petrographical investigations in the Kongsberg — Bamble formation. Norges. Geol. Und., 160, 1943.

Butler B. C. M. «Composition of micas in metamorphic rocks. Controls of metamorphism». Edinburgh — London, 1965.

Chayes F. Relations between composition and indices of refraction in natural plagioclase. Am. Journ. Sci., Bowen Volume, part 1, 1952.

Chayes P. On correlation between variables of constant sum. Journ. Geophys. Res., pp. 4185—4193, 1960, v. 65.

Chinner G. A. The kyanite isograd in Glen Clova, Angus, Scotland. Min. Mag., Tilley, p. 132—143, 1965, v. 34.

Clarke F. W. The data of Geochemistry. Geol. Survey Bull., 1916, 616.

Clavan W., McNabb W. M., Watson E. H. Some hypersthenes from south — eastern Pennsylv ania and Delaware. Am. Miner. p. 568—580, 1954, v. 39.

Coleman R. G. Compositional variation of garnets and pyroxenes in eclogites. Geol. Soc. Amer. Bull. 1965, N 82.

Coleman R. G., Robert G. Composition of jadeitic pyroxene from the California metagraywackes. U. S. geol. Survey, Prof. Paper 525—C, pp. 24—25, 1965.

Coleman R. G., Lee D. E., Beatty L. B., Brannock W. W. Eclogites and eclogites. Their differences and similarities. Geol. Soc. Am., v. 76, N 5, p. 483, 1965.

Coombs D. S. The pumpellyite mineral series. Min. Mag., v. 30, pp. 113—135, 1953.

Coombs D. S., Ellin A. J., Fyfe W. S., Taylor A. M. The zeolite facies. Geochim. Cosmochim. Acta, 1959, vol. 17, No. 1—2.

Crawford M. L. Composition on Plagioclase and Associated Minerals in Some Schists from Vermont, USA and South Westland, New Zealand with Inferences about the Peristerite solvus. Contribution to Min. and Petrology, 1966, v. 13, N 3.

Davis G. A., Pabst A. «Lawsonite and pumpellyite...» Am. Journ. Sci. vol. 258, pp. 689—704, 1960.

Deer N. A., Howie R. A., Zussman J. Rock forming minerals, v. 1, 2, 3, 4, 1962—1965.

Dschang G. L. Die Beziecungen zwischen chemischer Susammensetzung und den physikalischen Eigenschaften in der Chlorit — Gruppe. Chem. Erde. Band 6, St. 416—439, 1931.

Eitel W. The physical chemistry of the silicates. The university of Chicago, Press, Chicago. Illinois, USA, 1954.

Engel A. E. J., Engel C. G. Progressive metamorphism and granitization of the major paragneiss North-west Adirondack Mountains, New York. Part. 1, Total rocks. Geol. Soc. Am. Bull. 1958, vol. 69, N 11.

Engel A. E. J., Engel C. G. Progressive metamorphism and granitization of the major paragneiss North-west Adirondack Mountains, New York. Part. 11, Mineralogy. Geol. Soc. Am. Bull. 1960, v. 71, N 1.

Engel A. E. J., Engel C. G. Hornblendes formed during progressive metamorphism of amphibolites, North-west Adirondack Mountains New York. Bull. Geol. Soc. Am. v. 73, N 12, 1962.

Ernst W. G. Petrochemical study of coexiting minerals from low-grade schists, Eastern Shikoku, Japan. Geochim. et Cosmoch. Acta, v. 28, p. 1631, 1964.

Eskola P. On the petrology of the Orijärvi region in southwestern Finland. Bull. Commision Geol. Finlande, 1914, N 40.

Eskola P. On the granulites of Lapland. Amer. Journ. Sci. Bowen Volume, pp. 133—171, 1952.

Espenshade G. H., Potter D. B. Kyanite, sillimanite and andalusite deposits of the southeastern states. U. S. Geol. Survey, Prof. Paper. 1960, 336, 121.

Eugster H. P., Prostka H. Y. Synthetic scapolites. Bull. of the Geol. Soc. of America, 1960, v. 71, N 12, part 2.

Fawcett J. J. The upper stability limit of magnesian chlorites to 10 kilobars P_{H_2O}. Annual. Rep. Director Geophys. Lab., 1962—1963, N 1412.

Flett Y. S. The scapolite — bearing rocks of Scotland. Geol. Surg. G. B., Summ. Progr., p. 116, 1967.

Forbes R. B. The comparative chemical composition of eclogite and basalt. Journ. Geoph. Research, 1965, v. 70, N 6.

Forbes R. B., Kuno H. The regional petrology of peridotite inclusions and basaltic host rocks. «Upper Mantle Sympos.» New Delhi Copenhagen, 1965.

Foster M. D. Interpretation of the composition and a classification of the chlorites. U. S. Geol. Surv., Prof. Paper, 414—A, 1962.

Fowler-Billings K. Geology of Monadork region of New Hampshire. Bull. Geol. Soc. Amer, vol. 60, pp. 1249—1280, 1949.

Francis G. H. Facies boundaries in pelites at the middle grades of regional metamorphism. Geol. Mag. London, 1956, vol. 93, N 5, pp. 353—368.

Franck E. U. Hoch verdichterer Wasserdampf. I, II, III. Zeit. Phys. Chem. Heft. 8, 12, 1956.

Fyfe W. S., Turner F. J., Verhoogen J. Metamorphic reactions and metamorphic facies. Geol. Soc. Amer. Memoirs., v. 73, 1958.

Fyfe W. S., Turner F. J. Reappraisal of the Metamorphic Facies Concept. Beitr, Mineral. und Petr., 1966, v. 12, N 4, pp. 354—364.

Gillson J. L., Williamson R. Contract metamorphism of the Ellsworth schist near Blue Hill. Maine. Econ. Geol., 1929, v. 24.

Goldschmidt V. M. Die Kontaktmetamorphose im Kristiania — gebiet. Oslo Vidensk. Skrift., I, Math — Natur., Kl. N 11, 1911.

Goldschmidt V. M. On the metasomatic processes silicate rocks. Economic Geology, v. 17, pp. 105—123, 1922.

Green J. C. High-lewel metamorphism of pelitic rocks in northern New Hampshire. Amer. Mineral, 1963, vol. 48, N 9—10, pp. 991—1023.

Greenwood H. J. The synthesis and stability of anthophyllite. Journ. Petrol., vol. 4, pp. 317—351, 1963.

Grubenmann U. Die Kristallinen Schiefer. Borntraeger, Berlin, 2 H, p. 280, 1964.

Gustafson J. K. Two occurences of chloritoid as a hydrothermal mineral in igneous rocks. Amer. Min., vol. 31, pp. 313—316, 1946.

Hamilton D. L., Burnham C. W., Osborn E. F. The Solubility of Water and Effect of Oxygen Fugacity and Water Content on Crystallization in Magmas. Journ of Petrology, 1964, v. 5.

Harder H. Untersuchungen an Paragonite und an natrium — haltigen Muskoviten. Heidelberg, Beitr. Min. vol. 5, pp. 227—271, 1956.

Härme M. Experimental anatexis and genesis of migmatites. A reply. Beitr. Mineral und Petrol., 1966, vol. 12, N 1, pp. 13—14.

Harry W. T. Aluminium replacing silicon in some silicate lattice. Mineral. Magaz., 1950, N 36.

Harte B., Henley K. J. Occurence of compositionally zoned almandinic garnets in regionally metamorphosed rocks. Nature, 1966, v. 210, N 5037.

Hayma J. Some consideration of the colour biotite and its relation to metamorphism. Journ. Geol. Soc. Japan, 1959, vol. 65, pp. 21.

Heinrich E. W. Studies in the micagroupe, the phlogopite-annite series; Am. Journ. Sci., 1946, vol. 244, N 12.

Heinrich E. W. Cordierite in pegmatite near Micanite, Colorado. Am. Mineralogist, vol. 35, p. 173, 1950.

Heinrich E. W., Corey A. F. Manganian andalusite from, Kiawa Mountain, Rio Arriba Co. New Mexico. American Mineral, vol. 44, No. 11—12, 1959.

Heritsch F. Studien uber den Chemismus der Granaten. Neues Jahrb. Mineral., Abh. 55A, 1927.

Hietanen A. Über das Grundgebirge des Kalantigebietes im Südwestlichen Finnland. Ann. Akad. Sci. Fennicae, ser. A, geol. geogr., 1943, № 6.

Hietanen A. Kyanite, andalusite and sillimanite in the schist in Boehls Butte quadrangle, Idaho. Amer. Mineral, v. 41, 1956.

Holdaway M. J. Hydrothermal stability of clinozoisite — quartz. Trans. Am. Geoph. Union., v. 46, No. 1, p. 181, 1965.

Hoschek G., Winkler H. G. F. Bildung von Staurolith und Chloritoid bei der experimentellen Metamorphose. Naturwissenschaften, 1965, Bd. 52, No. 21, St. 589.

Howie R. A. The geochemistry of the charnockite series of Madras. India: Royal Soc. Edinburgh Trans., v. 62, pt. 3, N 18, 1955.

Howie R. A. Pyroxenes of metamorphic rocks. «Control of Metamorphism», London, 1965.

Hutton C. O. A chemical and optical study of a low grade metamorphic actinolitic amphibole from Coronet Peak, Western Otago, New Zealand. Mineral. Magaz., 1938, p. 207, v. 25, N 163.

Hutton C. O. Metamorphism in the Lake Wakatipu region, western Otago, New Zealand. Dept. Sci. Res. New Zealand, Geol. Mem., N 5, 1940.

Hutton C. O., Turner F. J. Metamorphic zones in north-west Otago. Trans. Roy. Soc. New Zealand, 1936, vol. 65, p. 405.

Iiyama T. Optical properties and unit cell dimensions of cordierite and indialite. Miner. Journ. Jap., pp. 372—394, 1956.

Iiyama T. Transformation des formes haute temperature de la cordierite. C. R. Acad. Sci., Tome 246, Pages 765—768, 1958.

Iiyama T. Recherches sur le role de l'eau dans la structure et la polimorphisme de la cordierite. Bull. Soc. Francaise Min. et crist, Tome 83, Pages 155—179, 1960.

Iwasaki I., Ozawa T., Yoshida M., Katsura T., Kamada M. Chemical Analysis of Volcanic Gases. Bull. volcanologique, 28, Napoli, 1965.

James H. L. Zones of regional metamorphism in the Pre-Cambrian of northern Michigan. Bull. Geol. Soc. Amer. 1955, vol. 66, pp. 1455.

Johnson M. R. W. Relations of movement and metamorphism in the Dalradians of Banffshire. Trans. Edinburgh Geol. Soc. vol. 19, pp. 29—64, 1962.

Johansson K. Verleichende Untersuchungen an Anthophyllite, Grammatit und Cummingtonit. Zeits. Krist. 1930, Bd. 73, H. 1.

Joklin G. F. The discovery of a Cupper — Zine deposit at Garon Lake, Quebec. Econ. Geol. 1960, v. 55, N 2.

Juurinen A. Composition and properties of staurolite. Ann. Acad. Sci. Fennical ser. A, III, Geol.-Geogr. No. 47, 1956.

Kennedy W. Q. Zones of progressive regional metamorphism in the Moine Schists of the western Highlands of Scotland. Geol. Magaz., 1949, v. 86.

Kennedy G. C. Pyrophyllite-sillimanite-mullite equilibrium relations to 20 000 bars and 800° C. Bull. Geol. Soc. Amer., 1955, vol. 66, No. 10.

Kennedy G. C. Phase relations in the system Al_2O_3—H_2O at high temperature and pressures. Am. Journ. Sci., v. 257, pp. 563—573, 1959.

Knorring O., Kennedy W. Q. The mineral paragenesis and metamorphic status of garnet — hornblende — pyroxene — scapolite gneiss from Ghana (Gold Coast). Mineral. Magaz., pp. 846—859, 1958, v. 31, N 341.

Kretz R. Distribution of magnesium and Iron between orthopyroxene and Ca — Pyroxene in natural Mineral Assemblages. Journ. Geol., 1963, v. 71, N 6, p. 773.

Lacroix A. Lesagisements de phlogopite de Madagascar et les pyroxenites qui les renferment. Ann. Geol. Mineral, Serv. des Mines, N 11, 1941.

Lacroix A. Les grenats des groupes almandin — spessartite-pyrope a Madagascar. Bull. Soc. frans. miner. 1914, v. 37, N 4.

Lambert R. St. The mineralogy and metamorphism of the Moine schists of the Morar and Knoydart district in the central Abukuma plateau. J. Fac. Sci. Univ. Tokyo. Sec. 2, v. of Inverness Shire. Trans. Roy. Sci. Edinburgh, 58, 1958—1959.

Lapadu — Hargues. Sur l'existence et la nature de l'apport chimique dans certains series cristallophyllinnes. Bull. de la Soc. Geolog. de France, 5 serie, 1945, Tome 15, No 4—6.

Lapham D. M. Structural and chemical variation in chromium chlorite. Amer. Min., 1958, v. 43, N 9—10.

Leake B. E. Compilation of chemical analyses and physical constants of natural cordierites. Amer. Mineral, 1960, N 45, p. 282.

Leake B. E. The relationship between composition of calciferous amphibole and grade of metamorphism. Control of Metamorphism. A symposium held under the auspices of the Liverpool Geol. Soceity, 1965.

Leo G. W. Cordierite paragenesis in some pelitic rocks of the Serra de Jacobina, Bahia, Brazil. Geol. Soc. Amer. Spec. Paper, N 73, p. 196, 1963.

Lindgren W. Mineral Deposits. Mc Graw—Hill. New York. 4 hed., 1933.

Lobjoit W. M. Kyanite produced in a granite aureole. Min. Mag., 1964, v. 33, N 804.

Lovering Y. F., White A. Y. R. The significance of primary Scapolite in Granulitic Inclusion from Deep-seated Pipes. Journ. of Petrol., 1964, v. 5, N 2.

Luth W. C., Tuttle O. F. The alkali feldspar solvus in the system Na_2O—K_2O—Al_2O_3—SiO_2—H_2O. Amer. Mineral, 1966, vol. 51, N 9—10, pp. 1359—1373

McGregor D. and Ringwood A. E. The Natural System Enstatite—Pyrope. Carnegie Institut of Washington Year Book—63, 1963.

MacKenzie W. S. Kyanite—gneiss within a thermal aureole. Geol. Magaz., 1949, v. 86, N 251.

MacNamara M. The lower greenschist facies in the Scottish High land Geologiska för., v. 87, p. 3, 1965.

Mason B. Principles of geochemistry. New York, 1952.

Mason B. Metamorphism in the Southern Alps of New Zealand. Bull. Amer. Museum. Natur. History, 1962, v. 123, N 4.

Mathias M. An unusual cordierite—rock from Upington, Cape Province. Minerai. Magaz., 1952, v. 29, N 476.

Mehnert K. R. Neue Ergebnisse zur Geochemie der Metamorphose. Geologische Rundschaw, B. 51, H. 2, pp. 384—394, 1961.

Melon J. Description des chlorites et clintonites Belges. Acad. roy. Belgique, Cl. sci. Mem. (in — 8°), 1938, v. 17, N 4.

Middleton G. V. Statistical studies on scapolites. Canad. Journ. Earth. Sci., 1964, v. 1, N 1.

Muir J. D., Tilley C. E. The composition of co-existing pyroxenes in metamorphic assemblages. Geol. Magaz., v. 95, pp. 403—408, 1958.

Miyashiro A. The stability relation of kyanite, sillimanite and andalusite and the physical condition of metamorphic processes Geol. Soc. Japan, Journ., v. 55. pp. 218—223, 1949.

Miyashiro A. Chlorite of crystalline schists. Journ. Geol. Soc. Japan, v. 63, p. 1, 1957.

Miyashiro A. Cordierite—indialite relation. Amer. Journ. Sci., v. 255, pp. 43—62, 1957.

Miyashiro A. Regional metamorphism of the Gosaisyo — Takanuki district in the Central Abakuma Plateau. Journ. Fac. Sci. Univ. Tokyo, p. 219, 1958, v. 11.

Miyashiro A., Banno Sh. Nature of glaucophanitic metamorphism Amer. Journ. Sci., v. 256, pp. 97—110, 1958.

Miyashiro A., Haramura H. Sedimentation and regional metamorphism in the Paleozoic geosynclinal pile of Japan. «Proceedings of the Symposium on Tectonics», Bull. Indian Geophys. Union, N 3, pp. 45—55, 1966.

Miyashiro A., Yamasaki M., Miyashiro T. The polymorphism of cordierite and indialite. Amer. Journ. Sci., pp. 185—208, 1955, v. 233.

Miyashiro A., Seki Y. Enlargement of the composition field of epidote and piemontite with rising temperature. Amer. Journ. Sci., vol. 256, 1958.

Nel L. T. Geology of the country around Vredefort. Mem. Geol. Surv. S. Afr., 1927.

Newton R. C., Kennedy G. C. Some equilibrium reaction in the join $CaAl_2Si_2O_8$—H_2O. J. Geoph. Research, 1963, v. 68, N 10.

Niggli P. Die leukogranitischen, trondhjemitischen und leuko — syenitronitischen Magmen und die Anatexis. Schweizerische mineralogische und petrographische Mitteilungen, 1946, v. 26, N 1.

Nockolds S. R. The relation between chemical composition and paragenesis of biotite micas from igneous rocks. Am. Journ. Sci., 1947, N 7, v. 245.

Ödman O. H. Manganese mineralisation in the Ultevis district, Jokkmokk, north Sweden. Arsbak Sveriges. Geol. Untersök., 1950, v. 44, N 2.

O'Hara M. J. Co-existence Pyroxenes in Metamorphic Rocks. Geol. Mag., 1960, v. 97, N 6, pp. 498—503.

O'Hara M. J. Zoned ultrabasic and basic gneiss masses in the eatly lewisian metamorphic complex of Scourie, Sutherland. Journ. Petr., 1961, v. 2, N 2.

O'Hara M. J., Mercy E. L. Petrology and petrogenesis of some garnetiferous peridotites. Trans. Roy. Soc. Edinburgh, 1963, v. 65, N 12.

Öki Y. Biotites in metamorphic rocks. Japan Journ. Geol. and Geogr., v. 32, N 3—4, 1963.

Oosterom M. G. The ultramafites and layered gabbro sequences in the granulite facies rocks on Stjernöy (Finnmark, Norway). «Leudse geologische Mededelingen». Deel, 28, bez. 177—296, 1963.

Osborne F. F. The Montauban mineralized zone, Quebec. Econ. Geol., v. 34, N 6, 1939.

Osborn E. F. Role of oxygen pressure in the crystallisation and differentiation of basaltic magms. Amer. Journ. Sci., v. 257, N 9, 1959.

Papavasiliou S. A. Die Smirgellagerstätten von Naxos nebst den jenigen von Jraklia und Sikinos. Z. Dtsch. geol. ges. B. 65, ss. 1—123, 1913.

Parras K. On the charnokites in the light of a highly metamorphic rock complex in south-western Finland. Comm. Geol. Finland Bull. 1958, v. 181, N 137.

Pauling L. General chemistry. Second Edition. San Francisco, 1958.

Pearson G. R., Shaw D. M. Trace elements in kyanite, sillimanite and andalusite. Amer. Mineral, 1960, v. 45, N 808.

Perrin R., Roubault M. On the Granit problem. Journ. Geol., 1949, v. 57, N 4.

Pitcher W. S. The aluminium silicate polymorphs. «Controls of metamorphism». Edinburgh a London, pp. 325—341, 1965.

Pitcher W. S., Read H. H. Contact metamorphism in relation to manner of emplacement of the granites of Donegal, Ireland. Journ. Geol., 1963, v. 71, N 261.

Platen, von H. Experimental anatexis and genesis of migmatites. In Book: Controls of metamorphism. Edinburgh and London, 1965.

Potgieter C. T. The south African pyrophyllite deposits. Ann. Univ. Stellenbosch. 26, sec. A, pp. 223—265, 1950.

Potter P. E., Shimp N. F., Witters J. Trace elements in marine and freshwater argillaceous sediments. Geochim. et cosmochim. acta, 1963, v. 27, N 6.

Prider R. T. Cordierite—anthophyllite rocks associated with spinel — hypersthenites from Toodyay, Western Australia. Geol. Magaz., pp. 364—382, 1940, v. 77.

Prider R. T. Sapphirine from Dangin, Western Australia. Geol. Magaz., pp. 49—54, 1945, v. 82.

Rabbitt J. C. A new study of the anthophyllite series. Amer. Mineral, 1948, v. 33, N 5—6.

Ramberg H. Remarks on the average chemical composition of granulite facies and amphibolite—to—epidote amphibolite facies gneisses in West Greenland. Meddelelser Dansh Geol. Forennig, Bd. 12, H. 1, 1951.

Ramberg H. The origin of metamorphic and metasomatic rocks, 1952.

Read H. H. The petrology of the Arnage district in Aberdeenshire a study in assimilation. Quart. Journ. Geol. Soc., 1923, v. 79, N 446.

Read H. H. Granites and granites. The Geol. Soc. Amer., Memoir 28, 1948.

Read H. H. Metamorphism and migmatization in the Ythan Valley, Aberdeenshire. Trans. Edinb. geol. Soc. 1952, v. 15, pp. 265—279.

Ribbe P. H. An X-ray and optical investigation of the peristerite plagioclases. Amer. Mineral, 1960, v. 45, N 5—6, pp. 626—644.

Ringwood A. E., Green D. H. An experimental investigation of the gabbro-eclogite transformation and some geophysical implications. Department of Geophysics and Geochemistry. Australian National University, publication N 444, 1966.

Roberts W. A. Metamorphic differentiates in the Blackbird mining district, Idaho. Econ. Geol., N 6, pp. 446—456, 1953.

Roever W. P. Some additional data on the crystalline schists of the Rumbia and Mendoke Mountains South East Celebes. Verh. Akad. Wet., v. 16, pp. 385—393, 1956.

Rogers A. Amer. Mineral, 1924, v. 9, p. 22.

Ross C. S. Welded tuff from deep-well cores of Clinch County, Georgia. Amer. Mineral, v. 43, p. 537, 1958.

Ross C. S., Foster M. D., Myers C. D. Origin of Dunites and olivinerich inclusions in Basaltic rocks. Amer. Mineral, 1954, v. 39, N 9—10, pp. 693—737.

Rothstein A. T. V. Pyroxenes from the Dawros Peridotite and some comments on their nature. Geol. Magaz., 1958, v. 95, pp. 456—462.

Saksela M. Beitrage zur Kenntnis der sogenannten chloritschen Kupferformation in fennoskandischen grundgebirge. N. Jahrb. Min. Anhand., Bd. 94, S. 319—351, 1960.

Schairer J. F., Jagi K. The stability relations of Fe-cordierite and amlandite garnet. Amer. geophys. un Trans., p. 328, 1952, v. 33.

Schüller A. Neues Jahrb. Min. abhandl. 96, N 2—3, pp. 250—290, 1961.

Schreyer W., Yoder H. S., Aldrich L. T. Synthesis of an argon-bearing cordierite. Carnegie Inst. Wash. Year book, v. 59, pp. 94—96, 1960.

Schreyer W., Yoder H. S. Instability of anhydrous Mg-cordierite at high pressures. Ebenda, 59, 1960.

Schreyer W., Yoder H. S. The system Mg-cordierite—H_2O and related rocks. N. Jahrb. Mineral. Abh., B. 101, 271—342, 1964.

Schreyer W. Zur Stabilitat des Ferrocordierits. Beitrage Min. Petr., B. 11, H. 3, S. 297—322, 1965.

Schürmann K. Zur Stabilität der Cummingtonite. N. Jahrb. Min. Mh, H. 9—10, 1967.

Segnit E. R. Sapphirine-bearing rocks from MacRobertson Antarctica. Mineral. Magaz, 1957, v. 31, pp. 690—697.

Segnit E. R. Synthesis of clinochlore at high pressures. Amer. Mineral, 1963, v. 48, N 9—10.

Segnit E. R., Kennedy G. C. Reactions and melting relations in the system Muskovite—Quartz at high pressures. Am. Journ. Sci., 1961, v. 259.

Seitsaari J. Paragenesis of bytownite, chlorite and manganian garnet from Kangasala. Finland. Bull. Comm. Geol. Finland, N 166, p. 75, 1954.

Seki Y. Glaucophanitic regional metamorphism in the Kanto Mountains, Central Japan. Japan. Journ. Geol. and Geogr., 1958, v. 29, p. 233.

Seki Y. «Pumpellyite in low-grade metamorphism». Journ. Petr., 1961, v. 2, pp. 407—423.

Seki Y., Kennedy G. C. The breakdown of potassium feldspar, $KAlSi_3O_8$, at high temperatures and high pressures. Amer. Mineral., 1964, v. 49, N 11—12.

Sen S. K. Potassium content of natural plagioclases and the origin of antiperthites. Journ. of Geology, 1959, v. 67, N 5, pp. 479—495.

Shaw D. M. The geochemistry of scapolite. Journ. of Petr., 1960, v. 1, N 3.

Shaw D. M., Kudo A. M., A test of the discriminant function in the amphibolite problem. Mineralog. Mag., v. 34.— Tilley, vol. pp. 423—435, 1965.

Shido F., Miyashiro A. Hornblendes of basic metamorphic rocks. Journ. Fac. Sci. Univ. Tokyo, sect. 1959, v. 11, N 12, pp. 85—102.

Shimazu M. Petrological study of the thermally metamorphosed rocks surrounding the Tanohata granitic mass, northern Kitakami mountainland, northeastern Japan. Journ. of Japan. assoc. of Miner., Petrol and Econ. geol., 1962, v. 48, N 6.

Skerl A. C., Bannister F. A. Lusakite, a cobalt-bearing silicate from Northern Rodesia. Miner. Magaz., 1934, v. 23, N 508.

Smith J. V., Schreyer W. Location of argon and water in cordierite. Miner. Mag., v. 33, 1962.

Smulikowski K. Chemical differentiations of garnets and clinopyroxenes in eclogites. Bull. Ac. Pol. Sci., 1965, v. 13, N 1.

Snelgrove A. K., Baird D. M. Mines and mineral resources of New Foundland. Dept. Mines a. Resources, 1953.

Snelling N. J. Notes on the petrology and mineralogy on the Barrovian metamorphic zones. Geol. Magaz. 1957, v. 44, N 4.

Steiger R. Die Hornblende der Tremolitserie Teil I. Chemismus and Dichte der Horblende Schweiz. Mineral. Petr. Mitt. B. 41, H. 1, 1961.

Strens R. G. J. Stability and relations of the Al—Fe epidotes. Mineral. Magaz., 1965, v. 35, N 271.

Subramaniam A. P. Pyroxenes and garnets from charnockites and associated granulites. Petr. studies v. Buddington. New York, Geol. Soc. Amer., 1962.

Sugiura K. The water problem of cordierite. Bull. Tokyo Inst. Technol., B. I, S. 1—26, 1959.
Sutton J. Nature, v. 193, N 4816, 1962.
Tilley C, E. Metasomatism associated with the greenstone hornfelses of Kenidjack and Botallack, Cornwall. Mineral. Magaz., 1935, v. 24, N 181.
Tilley C. E. The paragenesis of Kyanite—eclogites. Mineral. Magaz., 1936, v. 24, N 155.
Tilley C. E. The paragenesis of Kyanite—amphibolites. Mineral. Magaz., pp. 555—567, 1937_1, v. 24.
Tilley C. E. Anthophyllite—Cordierite—Granulites of the Lizard. Geol. Magaz., 74, pp. 300—309, 1937_2.
Tilley C. E. The status of hornblende in lowgrade metamorphic zones of green schists. Geol., Magaz., 1938, v. 75, p. 497.
Thomas H. H. On certain xenolitic Tertiary minor intrusions in the island of Mull (Argyllschire). Quart. Journ. Geol. Soc. Lond., 1922, v. 78, pp. 229—260.
Toit A. L. du. The geology of South Africa. Edinburgh: Oliver and Boyd. 2nd ed., 1939, 539.
Tröger W. E. Optische Bestimmung der gesteinsbildenden Mineral. Stuttgart, 1956.
Tröger W. E. Die Granatgruppe. Neues Jahrb. Mineral, B. 93, H. 1, 1959.
Tschermak. Ueber den Smirgel von Naxos. Mineral petrogr. Mitt., N. F., B. 14, s. 311—42, 1895.
Tsuboi S. Petrological notes II—(18), Whole-range variation of the optical angle in cordierite from Sakuma—mura, Jwata—gori, Siduena, Prefecture. Jap. Journ. Geol. Geogr., v. 13, p. 337, 1936.
Turner F. J. Mineralogical and structural evolution of the metamorphic rocks. Mem. Geol. Soc. Amer., v. 30, 1949.
Turner F. J., Verhoogen J. Igneous and metamorphic petrology. New York, 1960.
Tuttle O. F. Origin of contrasting mineralogy of extrusive and plutonic salic rocks. Journ. Geol., 1952, v. 60.
Vallance T. G. Notes on metamorphic and plutonic rocks and their biotites from the Wantabadgery—Adelong—Tumbarumba district, N. S. W. Proc. Linnean Soc. New South Wales, pp. 1—2, 1960, v. LXXV, N 392—393.
Vogt T. Geology and petrology of the Sulitjelma district, Norges Geol. Undersök, N 121, 1927.
De Vore G. W. The role of adsorption in the fractionation and distribution of elements. Journ. Geol, p. 159, 1955, v. 63.
Yoder H. S. The $MgO—Al_2O_3—SiO_2—H_2O$ system and related metamorphic facies. Amer. Journ. Sci. Bowen Volume, pp. 569—627, 1952.
Yoder H. S., Tilley C. E. Origin of Basalt Magma. An experimental Study of Natural and Synthetic Rock Systems. Journ. of Petr., 1962, v. 3, N 3.
Wart J. C., Cline W. D., Tevebaugh R. D. Purohydrolysis in the Determination of Fluoride und Other Halides. Analytical Chemistry, Amer. Chem. Soc., 1954, v. 26, N 2.
White A. J. R. Clinopyroxenes from eclogites and basic granulites. Amer. Mineral, 1964, v. 49, N 7—8.
White R. W. Ultramafic inclusions in basaltic rocks from Hawaii. Beitr. Mineral. Petr., 1966, v. 12, N 3.
Williams, Turner, Gilbert. Petrography. An introduction to the study of rocks in then sections. University of California, Berkeley, San Francisco, 1959.
Wilshire H. G., Binns R. A. Basic and ultrabasic xenoliths from volcanic rocks of New South Walls. Journ. Petr., 1961, v. 2, N 2, pp. 185—208.
Winchell A. N. Elements of optical Mineralogy. New York, 1951.
Winkler H. G. F. Experimentalle Gesteinmetamorphose, I. Geoch. et Cosmochim. Acta, 1957, v. 13, pp. 42—69.
Winkler H. G. F. Die Genese der Metamorphen Gesteine. Berlin, 1965.
Wiseman J. D. H. The Central and Southwest Highland epidiorites a study in progressive metamorphism. Quart. J. Geol. Soc., 1934, v. 90, p. 354.
Wright W. I. The composition and occurence of garnet. Amer. Mineral. 1938, v. 23.
Zen E-an. Metamorphism of lower paleozoic rocks of taconic range in Vermont Amer. Mineral., 1960, v. 45, N 1—2.
Zwart H. J. Geol. en Mig., pp. 18—30, 1959.
Zwart H. J. On the determination of polymetamorphic mineral association, and its application to the Bosost Aree (Central Pyrenes) Geol. Rundschan, 9, pp. 18—65, 1962—1963, v. 52, N 1.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Стр.

Предисловие 5

Часть первая

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ, ОСВЕЩАЮЩИЕ УСЛОВИЯ МЕТАМОРФИЗМА.
В. С. СОБОЛЕВ, Н. Л. ДОБРЕЦОВ

Глава I. Важнейшие данные по плавлению силикатов 9
§ 1. Главнейшие данные по диаграммам плавления сухих силикатных систем при $P=1$ *атм* 9
§ 2. Плавление силикатов при высоких давлениях 17
§ 3. Влияние воды и других летучих на плавление силикатов . . 25

Глава II. Экспериментальные равновесия в «сухих системах» 35
§ 4. Данные по превращениям в «сухих» системах при $P=1$ *атм* . . 35
§ 5. Зависимость реакций субсолидуса от давления. *В. С. Соболев, Н. Л. Добрецов, Н. В. Соболев* 41

Глава III. Экспериментальные данные по реакциям с участием летучих. *Н. Л. Добрецов, В. С. Соболев* 56
§ 6. Системы с участием H_2O 56
§ 7. Системы с участием CO_2. *В. В. Ревердатто* 71
§ 8. Системы с одновременным участием H_2O, CO_2 и инертных газов 73
§ 9. Окислительно-восстановительные равновесия с участием кислорода, водорода и CO 84
§ 10. Системы с участием других летучих (и растворимых) компонентов 95
§ 11. Некоторые данные о кинетике реакций 106
Литература 117

Часть вторая

УСЛОВИЯ МЕТАМОРФИЗМА В ПРИРОДЕ И ПРИНЦИП ФАЦИЙ

Глава IV. Главные факторы метаморфизма 132
§ 12. Общие сведения об условиях метаморфизма. *В. С. Соболев* . 132
§ 13. Условия использования экспериментальных данных при рассмотрении реакций минералообразования. *В. С. Соболев, Н. Л. Добрецов, В. В. Хлестов* 134
§ 14. Проблема термодинамического равновесия при метаморфизме *В. В. Хлестов, Н. Л. Добрецов* 138
§ 15. Правило фаз и парагенетический анализ. *В. В. Хлестов* . . 140
§ 16. Значение кинетических факторов. *Н. Л. Добрецов, В. В. Хлестов* 143
§ 17. Некоторые особенности текстур и структур метаморфических пород как отражение кинетических факторов. *Н. Л. Добрецов, В. В. Хлестов* 147
§ 18. Роль воды при метаморфизме. *В. С. Соболев, Н. Л. Добрецов* 150
§ 19. Роль CO_2 при метаморфизме. *В. С. Соболев, Н. Л. Добрецов* . 158
§ 20. Режим кислорода при метаморфических реакциях. *В. С. Соболев, Н. Л. Добрецов, В. В. Хлестов* 160
§ 21. Другие летучие компоненты при метаморфизме. *Н. Л. Добрецов* 165
§ 22. Плавление и метаморфизм. *В. С. Соболев, В. В. Хлестов* . . 169
§ 23. Ориентированное давление как фактор минерального равновесия. *В. В. Хлестов* 174
§ 24. Основные законы изменения структур минералов в зависимости от температуры, давления и состава. *В. С. Соболев, Н. В. Соболев* 178

Стр.

§ 25. Определение температуры и давления при образовании метаморфических минералов по включениям растворов. *В. С. Соболев, И. Т. Бакуменко* 180
§ 26. Температуры метаморфизма и минералогические термометры. *В. С. Соболев, Н. Л. Добрецов* 183
§ 27. Величины давления при метаморфизме в земной коре и в мантии. *В. С. Соболев, Н. Л. Добрецов* 188

Глава V. Учение о метаморфических фациях. Н. Л. Добрецов, В. С. Соболев 192
§ 28. От зон глубинности Бекке и Грубенмана до схемы фаций Эсколя 192
§ 29. Метаморфические зоны и концепция изоград 200
§ 30. Работы Коржинского, Боуэна, Тернера, Рамберга и др. и дальнейшее развитие учения о фациях 204
§ 31. Дискуссии по проблеме фаций в связи с экспериментальными работами 210
§ 32. Последние схемы фаций Тернера, Винклера, Маракушева, Миаширо 214
§ 33. Основное содержание принципа фаций 220
§ 34. Предлагаемая схема фаций 223
Литература 232

Часть третья

ВЕЩЕСТВЕННЫЙ СОСТАВ МЕТАМОРФИЧЕСКИХ ПОРОД

Глава VI. Геохимические условия метаморфизма. Метаморфизм и метасоматоз. 243
§ 35. Изохимический характер метаморфизма. Химический состав метаморфических пород. *Н. Л. Добрецов* 243
§ 36. Главные компоненты метаморфических пород и закономерности их распределения. *В. С. Соболев, Н. В. Соболев* 258
§ 37. Закономерности распределения компонентов в минералах переменного состава. Минералы, содержащие $Mg—Fe^{+2}$. *В. С. Соболев, Н. В. Соболев* 259
§ 38. Второстепенные компоненты и закономерности их распределения. Акцессорные и рассеянные компоненты. *В. С. Соболев, Н. В. Соболев* 265
§ 39. Экстремальные состояния равновесий. *В. В. Хлестов* 266
§ 40. Простейшие парагенетические диаграммы. *В. С. Соболев, Н. В. Соболев* 272
§ 41. Метасоматоз и метаморфическая дифференциация. Признаки различия метаморфических и метасоматических пород. *В. С. Соболев, Н. Л. Добрецов, В. В. Ревердатто, В. В. Хлестов* 273
§ 42. Понятие о вполне подвижных и инертных компонентах и зональность метасоматических образований. *В. В. Ревердатто* . . . 280
§ 43. Многопучковые диаграммы Д. С. Коржинского. Смысл диаграмм $\mu H_2O—\mu CO_2$. *В. С. Соболев, Н. В. Соболев* 282
§ 44. Относительная роль метасоматоза при разных условиях T и P. *В. В. Ревердатто, В. В. Хлестов* 286
§ 45. Относительная подвижность компонентов при метасоматозе в разных условиях. *В. С. Соболев, В. В. Ревердатто* 289
§ 46. Летучие компоненты и метасоматоз. Кислотность и щелочность растворов. *В. В. Ревердатто* 292
§ 47. Классификация метаморфических и метасоматических пород по составу. *Н. Л. Добрецов* 304

Глава VII. Главнейшие группы породообразующих минералов метаморфических пород 308
§ 48. Общие особенности минералов и минерального состава метаморфических пород. *В. С. Соболев, Н. В. Соболев* 308
§ 49. Полевые шпаты. *В. В. Ревердатто* 309
§ 50. Скаполиты. *В. В. Ревердатто* 321
§ 51. Оливин. *Н. В. Соболев* 326
§ 52. Гранаты. *Н. В. Соболев* 328
§ 53. Кордиерит. *В. В. Хлестов* 340
§ 54. Андалузит, силлиманит, дистен, ставролит, хлоритоид. *В. В. Хлестов* 344
§ 55. Группа эпидота. *В. В. Хлестов, К. Б. Кепежинскас* 353
§ 56. Группа пироксенов. *Н. Л. Добрецов* 360
§ 57. Группа амфиболов. *В. С. Соболев, Е. А. Костюк* 379
§ 58. Биотиты. *Е. Н. Ушакова* 400
§ 59. Хлориты. *К. Б. Кепежинскас, В. В. Хлестов* 411
Литература 418

368