

Л. Л. ПЕРЧУК

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ
РЕЖИМ
ГЛУБИННОГО ПЕТРОГЕНЕЗА

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ МИНЕРАЛОГИИ

Л. Л. ПЕРЧУК

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ
РЕЖИМ
ГЛУБИННОГО ПЕТРОГЕНЕЗА

902



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
МОСКВА
1973



Термодинамический режим глубинного петрогенеза.
Перечень Л. Л. М., изд-во «Наука», 1973, 1—318.

В книге на основе разработанных автором диаграмм фазового соответствия — минералогических термометров и барометров и с использованием термодинамических расчетов] минеральных равновесий—оцениваются значения температуры, давления, парциальных давлений отдельных газовых компонентов во флюиде при процессах образования горных пород. Получены принципиально новые зависимости, характеризующие термодинамический режим метаморфизма в различных по геотектоническому развитию участках земной коры и верхней мантии.

Рассчитана на геологов, петрологов, минералогов, геохимиков, студентов геологических вузов и факультетов. Таблиц 115, иллюстраций 152, библиография 583 назв.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Закономерности изменения температуры и парциальных давлений летучих компонентов во флюиде в зависимости от глубинности геохимических процессов — едва ли не главная проблема петрологии и других сопряженных наук. Происхождение глубинных магматических и метаморфических пород может стать менее таинственным, если термодинамический режим петрогенеза охарактеризован «мерой и числом». Количественная оценка температуры, давления и других термодинамических параметров геохимических процессов возможна лишь на основе ясных физических эффектов в приложении к равновесным минеральным ассоциациям. Эти эффекты наиболее четко проявляются в равновесиях природных минералов переменного состава. Именно на их основе удалось вывести ряд диаграмм фазового соответствия, приложимых к оценке температуры порообразующих процессов (Перчук, 1965, 1966, 1967, 1968, 1970₁, 1971₁).

Эта книга значительно расширяет возможности количественных оценок других внешних параметров петрогенеза — общего давления и парциальных давлений летучих компонентов (O_2 , H_2O , CO_2 , H_2 , CO и др.). На основе таких оценок удастся выявить общие закономерности изменения этих параметров с глубиной, т. е. оценить термодинамический режим петрогенеза на различных глубинах земной коры и мантии. Естественно, что развиваемый подход заставляет касаться весьма многих различных геологических и геофизических задач, решение которых не ставилось целью данной работы. В ней можно в связи с этим выделить как бы две тенденции: строгое аналитическое решение ряда петрологических задач и основанные на этих решениях гипотетические выводы. Первая отражена во всех четырех главах монографии. Она затрагивает вопросы минеральных и газовой-минеральных равновесий, условия происхождения главных типов магматических пород, режим температуры и газовых компонентов на разных глубинах протекания петрогенетических процессов. Гипотетическая сторона работы касается в основном «глобальных вопросов» и сосредоточена в заключительной части; композиционно она перекликается с «Введением», но основывается на ряде закономерностей, установленных в тексте монографии.

Автор весьма признателен И. К. Карпову и В. В. Чепелеву, выполнившим на ЭВМ ряд термодинамических и статистических расчетов, а также А. А. Дружининой — за неизменную техническую помощь.

ПРИНЯТЫЕ УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

ФИЗИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ

<p>a_i — активность компонента i в смеси</p> <p>f_i — фугитивность компонента i</p> <p>G^e — избыточная интегральная молярная свободная энергия смеси;</p> <p>$G_i^e (G_i^E)$ — избыточная парциальная молярная свободная энергия компонента i в смеси, кал/моль;</p> <p>G_i^m — парциальная молярная энергия смешения;</p> <p>G^m или G^{mix} — интегральная молярная энергия смешения;</p> <p>G_i^0 — свободная энергия образования минерала i из элементов или окислов;</p> <p>H_i^m — парциальная молярная энтропия смешения;</p> <p>H^m — интегральная молярная энтропия смешения;</p> <p>h — глубинность, км;</p> <p>K — константа равновесия;</p> <p>\bar{K} — коэффициент разделения одного компонента между двумя равновесными фазами;</p> <p>K_D — коэффициент распределения двух компонентов между двумя равновесными фазами;</p> <p>N_i — мольный процент компонента i в смеси;</p> <p>n_i — масса компонента i;</p> <p>$P = P_s$ — общее давление на минералы, бар;</p>	<p>P_i — парциальное давление компонента i во флюиде, бар;</p> <p>P_{fl} — давление флюида, бар;</p> <p>R — универсальная газовая постоянная, равная 1,987 кал/град·моль, или 83,13 см³/бар·моль;</p> <p>S_i^m — парциальная молярная энтропия смешения;</p> <p>S^m — интегральная молярная энтропия смешения;</p> <p>ΔS — энтропийный эффект реакции;</p> <p>S_i — парциальная молярная энтропия компонента i в смеси, кал/моль·град;</p> <p>T — температура, °К;</p> <p>t — температура, °С;</p> <p>V_i — парциальный молярный объем компонента i в смеси, см³/моль;</p> <p>ΔV — объемный эффект реакции, см³;</p> <p>v_p — скорость продольных сейсмических волн, м/сек;</p> <p>v_s — скорость поперечных сейсмических волн, м/сек;</p> <p>X_i — мольная доля компонента i;</p> <p>μ_i — химический потенциал компонента i при данных T и P, кал/моль;</p> <p>μ_i^0 — химический потенциал компонента i в стандартном состоянии, кал/моль;</p> <p>ρ — плотность, г/см³;</p> <p>γ_i — коэффициент активности, а для газов — коэффициент фугитивности компонента;</p> <p>C_i — концентрация компонента i в фазе, вес. %.</p>
--	---

ИНДЕКСЫ МИНЕРАЛОВ

Ab — альбит	Ep — энидот	оливина (Mg, Fe) ₂ · SiO ₄ ; α-Ol _{ss} , β-O _{ss} , γ-Ol _{ss} — полиморфные модификации (γ-Ol _{ss} — рингвудит)
Act — актинолит	Fa — фаялит	
Aeg — эгирин	Fa ^{Sp} — фаялит со структурой шпинели	
Ant — антофиллит	Flu — флюорит	
Alm — алмаздин	Fo — форстерит	
Am — амфибол	Fo ^{Sp} — форстерит со структурой шпинели	Orx — ортопироксен
An — анортит	Fs — ферросилит (OFs — орто, PFs — прото, CFs — клино).	Or — ортоклаз
And — андалузит	Fsp — щелочной полевой шпат	Ne — нефелин
Andr — андрадит	Gas — гастингсит	Par — паргасит
Ann — аннит	Ged — жедрит	Per — периклаз
Anc — анальцим	Gl — глаукофан	Pyr — пироп
Ap — апатит	Grun — грюнерит	Phl — флогопит
Ar — арагонит	Gros — гроссулярь	Pig — пижонит (OPig — орто и CPig — клино)
Arf — арфведсонит	Gr — гранат	Px — пироксен
At — анатаз	Hem — гематит	Qz — кварц
Be — берилл	Her — герцинит	Rib — рибекит
Bi — биотит	Hed — геденбергит	Rin — рингвудит, кубический (Mg, Fe) ₂ · SiO ₄
Brt — брусит	Ma — мариолит	Ru — рутил
Bru — брукит	Mic — микроклин	San — санидин
Cal — кальцит	Me — мейонит	Sap — сапфирир
Carn — карнегиит	Mgz — магнезит	Sca — скаполит
Cd — корунд	Mu — мусковит	Sid — сидерофиллит
Coes — коэсит	Mt — магнетит	Ser — серпентин
Chl — хлорит	Maj — мэйджорит (твёрдый раствор граната с пироксеном)	Sil — силлиманит
Chd — хлоритоид	Il — ильменит	Sp — шпинель
Cpx — Ca — клинопироксен	Ind — индиалит	Sph — сфен
Cor — кордиерит	Ist — истонит	Sps — спессартин
Crb — кристобаллит	Jad — жадеит	St — ставролит
Cum — куммингтонит	Kat — катафорит	Stish — стишовит
Di — диопсид	Ks — кальсилит	Tcher — чермакит
Di _{ss} — твёрд. раствор Di с Ep	Ky — кианит	Tur — турмалин
Dol — доломит	Law — лавсонит	Vs — вюстит
Ed — эденит	Lc — лейцит	Usp — ульвошпинель
En — энстатит	Liq — жидкость	Wol — волластонит
(OEn — Орто, PEn — прото, CEn — клино)	O _{ss} — твёрдый раствор	Wes — везувиан
En _{ss} — твёрдый раствор En с Di		Zo — цоизит
En _{Al} — твёрд. раствор En с пиропом		Zr — циркон

ЗНАЧЕНИЕ МОЛЬНЫХ ДОЛЕЙ КОМПОНЕНТОВ
В МИНЕРАЛАХ

$$X_1 = \frac{\text{Mg}}{\text{Mg} + \text{Fe}^{2+}};$$

$$X_2 = \frac{\text{Mg}}{\text{Mg} + \text{Fe} + \text{Mn}}^1;$$

$$X_3 = \frac{\text{Mn}}{\text{Mn} + \text{Fe} + \text{Mg}};$$

$$X_4 = \frac{\text{Ti}}{\text{Ti} + \text{Fe} + \text{Mg} + \text{Mn}};$$

$$X_5 = \frac{\text{Al}^{(\text{VI})}}{\text{Al}^{(\text{VI})} + \text{Fe} + \text{Mg} + \text{Mn} + \text{Ti}};$$

$$X_6 = \frac{\text{Al}^{(\text{IV})}}{\text{Al}^{(\text{IV})} + \text{Si}};$$

$$X_7 = \frac{\text{Al}^{(\text{VI})}}{\text{Al}^{(\text{VI})} + \text{Fe}^{3+}};$$

$$X_8 = \frac{\text{Al}}{\text{Al} + \text{Fe}^{3+}};$$

$$X_9 = \frac{\text{Al}}{\text{Al} + \text{Fe} + \text{Mg} + \text{Mn} + \text{Ti} + \text{Si}};$$

$$X_{10} = \frac{\text{Ca}}{\text{Ca} + \text{Na} + \text{K}};$$

$$X_{11} = \frac{\text{Ca}}{\text{Ca} + \text{Na}};$$

$$X_{12} = \frac{\text{Na}}{\text{Na} + \text{Ca} + \text{K}};$$

$$X_{13} = \frac{\text{Na}}{\text{Na} + \text{K}};$$

$$X_{14} = \frac{\text{Ca}}{\text{Ca} + \text{Mg} + \text{Mn} + \text{Fe}^{2+}};$$

$$X_{15} = \frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}};$$

$$X_{16} = \frac{\text{Mg}}{\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+} + \text{Mg} + \text{Mn} + \text{Ca}}.$$

¹ Здесь и далее Fe = Fe²⁺ + Fe³⁺.

ВВЕДЕНИЕ

В соответствии с целями и задачами, которые преследует эта работа, во введении сконцентрированы цифры и сведения, необходимые при последующем анализе. На основе традиционных представлений о строении Земли нами предпринята попытка наметить общие тенденции в изменении температуры, химического состава пород и состава флюидов с глубиной, оценить некоторые геохимические критерии смены оболочек Земли и обсудить, в частности, природу границы Мохоровичича.

Скачки в изменении скоростей упругих волн в мантии многими исследователями связываются с фазовыми и (или) электронными переходами в минералах. При этом состав мантии, особенно в нижней ее части, некоторыми геофизиками считается неизменным. В ряде работ дискретность волновых свойств мантии связывается с изменением ее химического состава.

Таким образом, в любом случае проблема внутреннего строения Земли сопряжена с проблемой минеральных фаций (Goldschmidt, 1911; Eskola, 1920; Коржинский, 1957), т. е. лежит в плоскости физико-химического анализа парагенезиса минералов.

ВНУТРЕННЕЕ СТРОЕНИЕ ЗЕМЛИ ПО ГЕОФИЗИЧЕСКИМ ДАННЫМ

На рис. 1 приведена сводная диаграмма, точнее, схема внутреннего строения Земли и изменение некоторых ее физических свойств с глубиной. Это синтез многочисленных геофизических данных, и, естественно, не все кривые здесь в равной степени обоснованы фактическим материалом. В основу схемы положена наиболее популярная ныне модель внутреннего строения Земли, разработанная Булленом и Гутенбергом (Магницкий, 1965).

Для удобства и отображения представительности наших знаний о свойствах внутренних оболочек Земли диаграмма составлена в логарифмическом масштабе. Изменения скорости распространения сейсмических волн описаны в литературе с различной степенью детальности (Ringwood, 1966₂; Гутенберг, 1963; Субботин и др., 1968 и др.). А. В. Магницкий (1965) приводит данные А. А. Люкка и И. Л. Нерсесова по скоростям продольных и поперечных волн

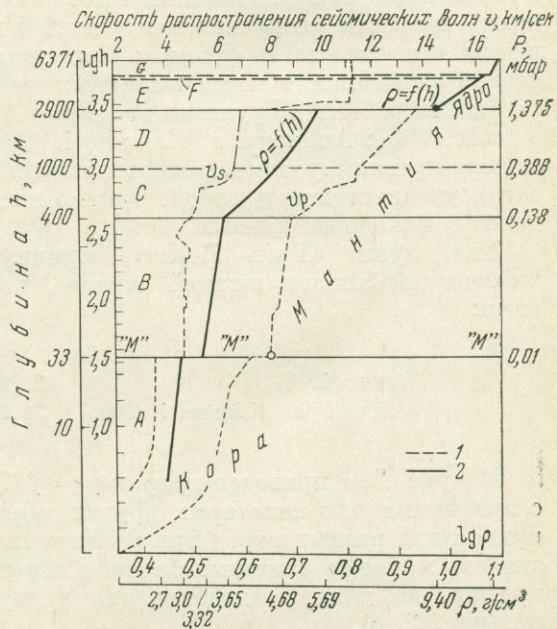


Рис. 1. Схема внутреннего строения Земли (модель А Гутенберга—Буллена)

1 — изменение скорости упругих волн с глубиной; 2 — изменение плотности пород

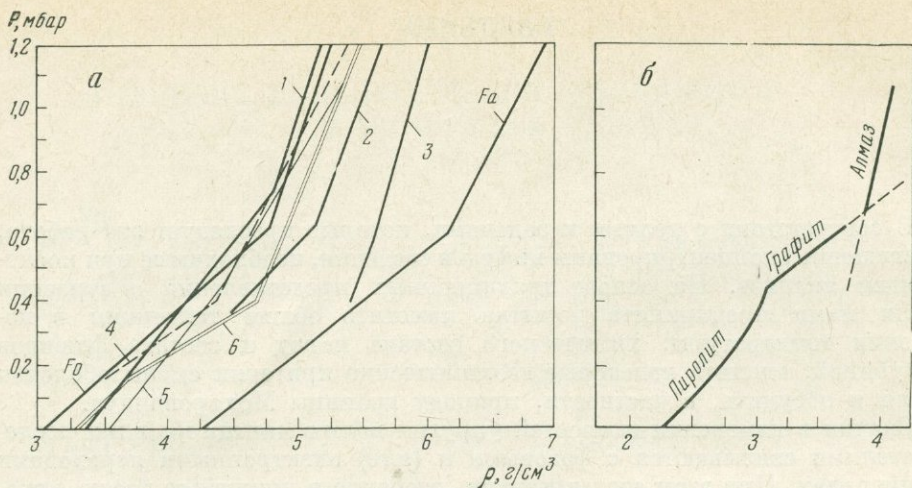


Рис. 2. Зависимости плотности ρ некоторых горных пород и минералов от давления, рассчитанные по уравнению ударной адиабаты

1 — дунит «Twin Sisters»; 2 — рудный оливинит; 3 — дунит «Moolhoek»; 4 — диабаз «Frederick»; 5 — эклогит; 6 — зависимость $\rho = f(P)$, принятая в соответствии с моделью А Гутенберга и Буллена (см. рис. 1)

до глубины 900 км. Эти данные в значительной мере отражены на рис. 1.

График плотности вещества коры, мантии и ядра Земли составлен непосредственно в соответствии с моделью Гутенберга — Буллена. Однако эти данные все время уточняются, особенно в последние годы. Уточнения основываются на использовании двух независимых экспериментальных методов: исследования упругих свойств пород и минералов в статических условиях (Рыжова и др., 1969; Жарков и Калинин, 1968 и др.) и сравнительного анализа кривых ударного сжатия минералов и горных пород с $P - \rho$ -кривыми сжатия Земли, получаемых из $\bar{R} - P$ - и $P - \rho$ -зависимостей давлений и плотностей от глубины (Трунин и др., 1965). Второй метод основан на измерении кинематических параметров ударных волн — скорости распределения ударной волны и массовой скорости движения вещества за ее фронтом. Экспериментальное определение динамической сжимаемости многочисленных типов пород и минералов отражено во многих работах (Трунин и др., 1965; Ahrens a. Gregson, 1964; Mc Queen a. oth., 1967; Anderson a. Kanamori, 1968; Wang, 1968). Результаты интерпретированы различными авторами в виде кривых $\rho = f(P)$, хорошо согласующихся между собой. Однако имеются и некоторые расхождения, даже в исходных данных.

Так, дунит «Twin Sisters», принимаемый многими авторами как химический аналог нижней мантии, характеризуется такими параметрами:

	M	ρ	v_p	v_s
Wang (1968)	20,9	3,346	8,40	4,82
Anderson a. Kanamori (1968)	21,2	3,32	—	—

На рис. 2, а приведен график $\rho = f(P)$ для этого дунита в сравнении с графиками для некоторых других типов пород. На нем виден перегиб кривой для разных пород при различных значениях P и ρ . Он может обозначать какие-то заметные фазовые переходы, которые фиксируются, например, на данной адиабате для углерода (система графит — алмаз; см. рис. 2, б).

Сравнивая данные о зависимости $\rho = f(P)$ для пород ультраосновного состава с аналогичной характеристикой, предполагаемой моделью Гутенберга — Буллена, легко убедиться в сопоставимости значений. Следовательно, с учетом новейших данных можно убедиться в достаточно высокой эффективности этой модели, по крайней мере в отношении плотности вещества мантии.

Недавно Вонг (Wang, 1970) произвел расчеты плотности мантии на основе скоростей упругих волн. В интервале $\rho = 3,3\text{--}4,3 \text{ г/см}^3$ для глубин 33—800 км наблюдаются три скачка в изменении плотности, а выше (до 3000 км) она плавно возрастает примерно до значения $5,5 \text{ г/см}^3$. Сопоставление этих данных с результатами экспериментов по методу ударной волны показало, что атомный вес пород нижней мантии равен примерно 21,3—21,5.

На этой основе Вонг заключил, что состав нижней мантии близок к перидотиту, в котором содержание Fe практически остается неизменным до глубины около 3000 км.

Очень близкие результаты получены рядом других исследователей. В частности, многочисленные сейсмические данные были обработаны Франком Прессом (Press, 1968, 1970) по методу Монте-Карло. Используя для решения задачи 27 моделей расчета, Пресс вывел зависимость скорости прохождения упругих волн от глубинности (рис. 3). В дальнейшем он рассчитал изменение плотности пород с глубиной как в мантии (рис. 4, а), так и в ядре Земли (рис. 4, б). В связи с анализом графиков на рис. 2—4 интересны данные по зависимостям скоростей прохождения упругих волн от T и P для отдельных минералов. Недавно небольшое обобщение такого рода было сделано Д. Андерсоном и Ч. Сэммисом (Anderson a. Sammis, 1970). Часть полученных ими данных приведена в табл. 1. На рис. 5 представлены теоретические зависимости плотности оливинов разной магнезиальности от давления. Там же отображена общая зависимость ρ от P для Земли примерно до глубины 3000 км, базирующаяся на расчетах по методу Монте-Карло (Press, 1968, 1970). Видно, что пересечение полосой точек аналогичных зависимостей для оливина имеет место при составе $\text{Ol Fe}_{0,4}\text{Mg}_{1,6}\text{SiO}_4$ ($X_{\text{Mg}}^{\text{Ol}} = 0,8$). Это позволяет предполагать, что

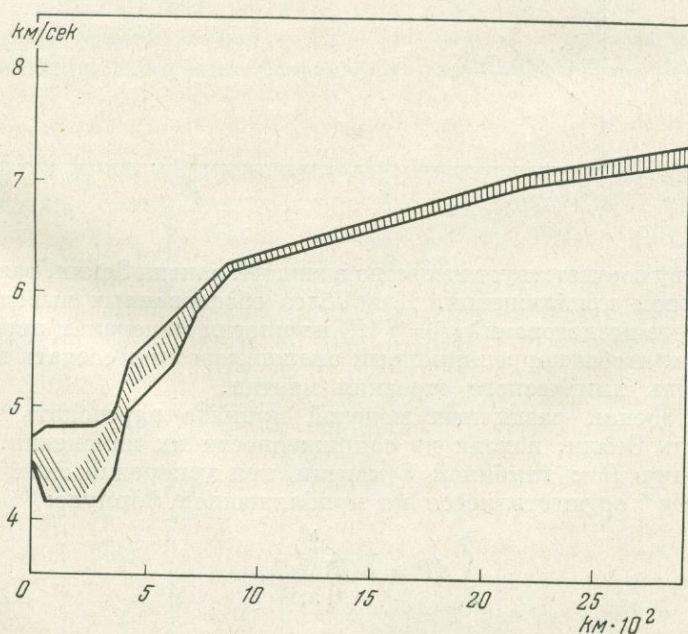
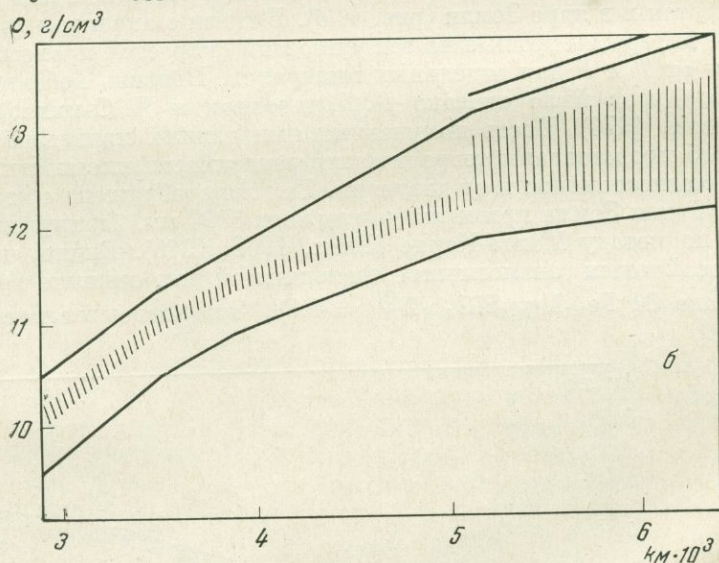
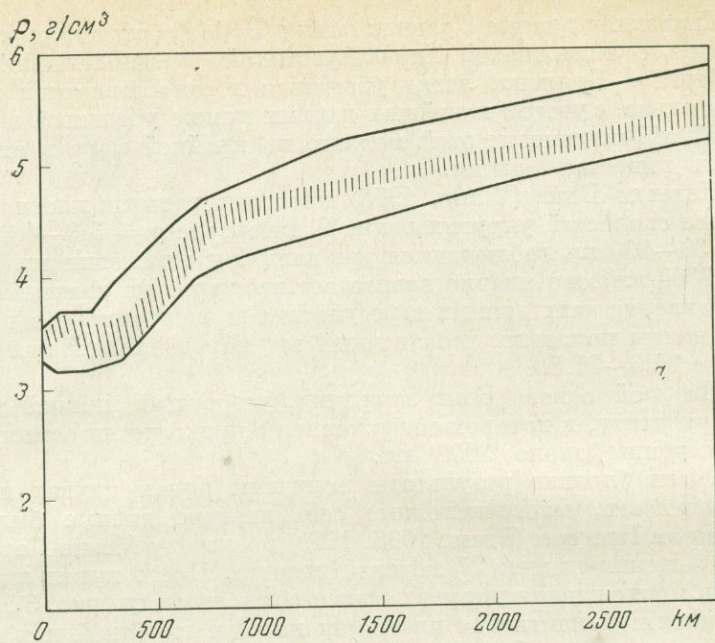


Рис. 3. Скорость распространения упругих волн в мантии Земли



такому составу соответствует вещество в нижней мантии Земли, разумеется, в самом первом приближении. Для более обоснованных выводов необходимы данные исследований $\rho = f(P)$ по многим минералам переменного состава с тем, чтобы корреляционный анализ позволил создать всеобъемлющую модель химического строения мантии.

При построении различных моделей принято переводить давление в глубинность Земли, исходя из сопряженности их изменения. Обычно связь давления P с глубиной h мантии при ускорении силы тяжести $g \approx 9,8 \text{ см/сек}^2$ осуществляется по приближенной формуле:

$$\int_{P_1}^{P_2} dP = \bar{\rho}(h) \int_{h_1}^{h_2} dh,$$

* Это значение сохраняется до глубины 2900 км.

Рис. 4. Изменение плотности пород с глубиной в мантии (а) и ядре (б) Земли, рассчитанное на основе сейсмических данных (Press, 1970) по методу Монте-Карло

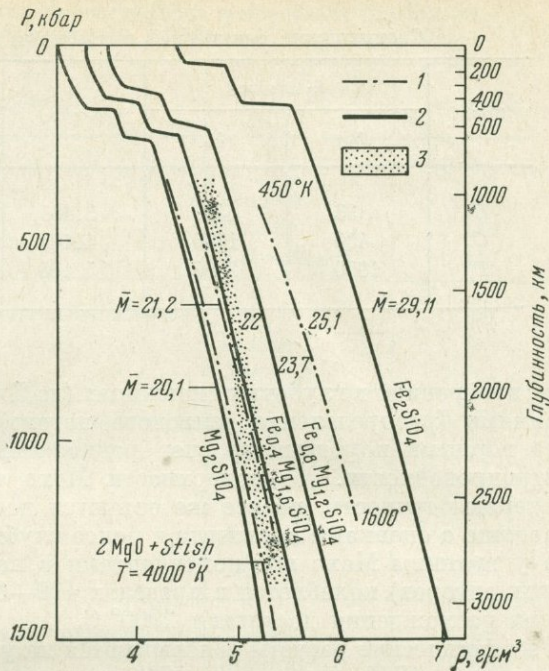


Рис. 5. Изменение плотности минералов в системе $Mg_2SiO_4 - Fe_2SiO_4$ в зависимости от давления (модель Д. Андерсона)

- 1 — данные, полученные методом ударной волны;
- 2 — расчетные данные;
- 3 — по данным рис. 2, а; \bar{m} — атомный вес

где $\bar{\rho}$ — средняя плотность пород в данной оболочке (зоне) Земли. С помощью графика $\rho = f(h)$ на рис. 1 по этой формуле находим значения ρ на границах зон мантии (табл. 2).

Эти цифры очень приближенные: в различных зонах и на их границах возможны значительные отклонения от этих величин. Но это не столь важно, ибо нам необходимо иметь лишь представление о порядке величины давления в мантии. Установив эту корреляцию, можно подойти к оценке $T - P$ -градиента — фундаментальнейшей проблеме физики Земли.

Для верхних частей земной коры, т. е. до глубин 10—15 км, определение температуры возможно несколькими, сравнительно точными мето-

Таблица 1

Вариации v_s и v_p для некоторых минералов, характерных для мантии Земли

Параметр	O1	Orx	Gr	Sp	Cd	Per(1)	Per(2)
$\rho, \text{ г/см}^3$	3,021	3,279	4,160	3,619	3,972	3,580	3,583
$v_p, \text{ км/сек}$	7,59	7,64	8,53	9,91	10,845	9,661	9,692
$v_s, \text{ км/сек}$	4,36	4,59	4,76	5,65	6,373	5,997	6,041
$\left(\frac{\partial v_p}{\partial P}\right)_T \times 10^{-3}$	10,3	19	7,84	4,9	5,18	8,66	8,35
$\left(\frac{\partial v_p}{\partial P}\right)_P \times 10^{-4}$	-4,1	-6,4	-3,9	-3,1	-3,6	5,0	5,2
$\left(\frac{\partial v_s}{\partial P}\right)_T \times 10^{-3}$	2,45	7	2,17	0,43	2,21	4,23	4,02
$\left(\frac{\partial v_s}{\partial T}\right)_P \times 10^{-4}$	-2,9	-6,0	-2,2	-2,2	-3,1	-4,8	-4,4

Т а б л и ц а 2

Соотношение плотностей и давления в недрах Земли

Зона	$h \cdot 10^5$, см		ρ , г/см ³	P , мбар	
	h_1	h_2		P_1	P_2
<i>B</i>	33	400	3,485	0,010	0,138
<i>C</i>	400	1000	4,165	0,138	0,388
<i>D</i>	1000	2900	5,185	0,388	1,372

дами: измерением в глубоких скважинах (до 5 км), геотермическими исследованиями (распределение теплового потока), расчетами по генерации тепла горными породами за счет радиоактивных изотопов, измерением электропроводности. До поверхности Мохо температурные экстраполяции теряют точность, но все же остаются достаточно определенными по сравнению с оценками градиента в более глубинных зонах. Так, температура у границы Мохо под континентами в настоящее время (по данным разных авторов) колеблется в пределах 400—600° С. А у границы мантии и ядра расхождения достигают 2000° С.

Геотермические расчеты основываются на уравнении теплопроводности (Магницкий, 1965; Любимова, 1968) и на измерениях теплового потока с поверхности планеты в различных ее областях. Изучение теплового потока в последние годы стало очень интенсивным. Появились обобщающие работы (Birch, 1966; Burns a. Grim 1967; Смирнов, 1968; Поляк и Смирнов, 1968; Любимова, 1968 и др.). Тем не менее экстраполяция данных по тепловым потокам на глубины до 100—150 км в разных областях и разными методами дает расхождение в сотни градусов, особенно на границе раздела коры и мантии. Е. А. Любимова (1968) рассмотрела уравнение теплопроводности с переменной функцией источников тепла и с учетом зависимости параметров этого уравнения от T и P . В качестве источников генерации тепла ею приняты радиоактивные изотопы. Учтены были возможности перераспределения этих источников во времени и на глубину. Это дало ей возможность рассчитать серию $T - P$ -градиентов для разных периодов формирования планеты на основе различных моделей состава ядра (железное и силикатное). Оптимальный $T - P$ -градиент, по данным Любимовой, приводится на рис. 6 (кривая 6). Однако недавние определения содержания урана в горных породах и минералах, вынесенных кимберлитами из мантии, показывают, что концентрации урана в ней на порядок меньше (табл. 3), чем принято при расчетах градиента. Это должно внести существенные поправки в положение кривой 6. В частности, Хенкс и Андерсон (Hanks a. Anderson, 1969) на основе новых данных по содержанию урана пересчитали градиенты для четырех «хондритовых моделей» Земли. Они определили, что в мантии на больших глубинах *все кривые градиентов имеют максимумы, которые не превышают 2500° К.*

Главнейший недостаток «метода теплового потока» — ограниченные глубины наблюдения. Это, как правило, первые сотни метров. Экстраполяции ведутся при различных гипотезах и допущениях.

Метод электропроводности — аналоговый метод. Он основан на зависимости электропроводности пород от температуры и давления. Подбираются породы («аналоги» мантии) и изучается их электропроводность при разных значениях T и P . Результаты используются для оценки температуры в мантии (Жарков, 1958; McDonald, 1957).

Электромагнитные свойства горных пород также могут служить источником информации о $T - P$ -условиях в недрах Земли (Рикитаци,

Таблица 3

Содержание урана в глубинных породах и минералах по данным
А. П. Акимова с сотрудниками (1968) и Б. Г. Лутца (1972)

Номер образца	Порода	Анализируемая проба	U, г/т
АО-5А	Пироповый перидотит из трубки «Обнаженная»	Порода	0,053
		Оливин	0,043
		Гранат	0,145
		Хромдиоксид	0,117
АО-3	Эклогит из трубки «Обнаженная»	Порода	0,097
		Гранат	0,119
		Диоксид	0,062
АО-1	Пироп-шпинелевый пироксенит из трубки «Обнаженная»	Порода	0,032
		Энстатит	0,030
		Хромдиоксид	0,049
		Оливин	0,021
		Шпинель	0,067
		Гранат	0,165
СЛ-1	Пироп-шпинелевый перидотит из трубки «Слюдянка»	Порода	0,038
		Энстатит	0,028
		Хромдиоксид	0,042
		Оливин	0,026
		Шпинель	0,072
		Гранат	0,077
АМ-17	Эклогитизированный основной гранулит из трубки «Аэромагнитная»	Порода	0,040
		Гранат	0,044
		Плагиоклаз	0,012
		Гиперстен	0,071
		Диоксид	0,039

1969). Одна из возможных кривых градиента, оцененного этим методом, приведена на рис. 6.

Эффективные результаты дают расчеты предельных прочностей горных пород в зависимости от T и P , на основе которых можно вычислить кривую «критической» устойчивости этих пород. Она должна быть близка к $T - P$ -градиенту. Подобные расчеты были выполнены Аффеном и Жессоном (Uffen a. Jessop, 1963; см. рис. 6).

Непосредственные данные об изменении температуры и давления в недрах Земли можно получить на основе термо- и барометрии минеральных равновесий. Здесь есть два пути: находки в горных породах моновариантных ассоциаций — аналогов экспериментального моделирования равновесий (например, $Mu + Qz = Fsp + Sil (Ky) + H_2O$ или же $Co_{Mg} = En + Sil + Qz$ и др.) и $T - P$ -зависимость распределения изоморфных элементов между сосуществующими минералами (Barth, 1954; Lindley, 1963; Барт, 1962 и др.). Приложимость второго метода возросла в связи с разработкой целой системы минералогических термометров и барометров (Перчук, 1965—1970). С их помощью можно оценить $T - P$ -условия минеральных равновесий в фациях пород различной глубинности. С учетом термобарометрии нодулей в базальтах и в кимберлитах эти оценки распространяются на глубины до 100—120 км. Экстраполяция

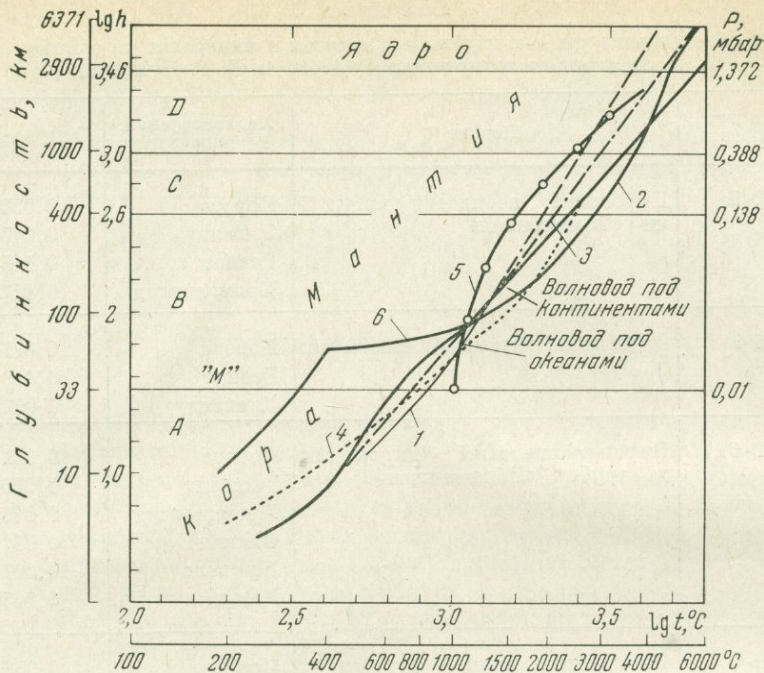


Рис. 6. Теоретические экстраполяции T — P -градиентов в Земле

1 — максимальные и 2 — минимальные зависимости, полученные путем линейной экстраполяции термобарометрических данных; 3 — усредненная зависимость двух первых; 4 — модель Афшена и Жессопа; 5 — расчет Рикитаки; 6 — модель Е. А. Любимовой

этих данных на значительно большие глубины оказывается столь же «точной», как и по другим методам. На рис. 6 температурные кривые 1 и 2 обоснованы фактическим материалом лишь до глубины 60—80 км. Эти кривые отражают T — P -условия метаморфизма, связанные с ультраосновным (кривая 1) и гранитным (кривая 2) магматизмом. Подробный вывод T — P -градиента для различных участков земной коры будет дан в конце первой части этой работы. Здесь же мы рассмотрим экстраполяцию этих данных, исходя из модели возрастания температуры в зависимости от глубинности Земли вплоть до ее ядра. Такой подход может оказаться малооправданным. Но он практически ничем не отличается от традиционных методов.

Диаграмма на рис. 6 составлена в логарифмических координатах: $\lg h$ — $\lg t$. При статистической обработке материала выяснилось, что выше 1000°C связь между этими параметрами приближается к линейной; причем для кривой 1 на рис. 6 она описывается уравнением $\lg t = 0,31 gh + 2,5$, а для кривой 2 уравнением $\lg t = 0,4281 gh + 2,244$. По этим равенствам мы экстраполировали кривые T — P -градиентов и вычислили средний из них, описывающийся уравнением: $\lg t = 0,364 gh + 2,372$.

Как видно на диаграмме, это наиболее оптимальный градиент из вычисленных различными методами (тепловой поток, электропроводность, электромагнетизм, механическая прочность пород и др.). Преимущество метода термобарометрии равновесий минералов заключается в независимости оценки параметров T и P от химического состава пород, их плотности и других свойств. Это прямые показания температуры и давления. Хотя точность экстраполяции мала, результаты удовлетворительные.

Сравним теперь величины градиента в зоне D — наиболее однород-

ной по составу части мантии. У нижней границы зоны на глубине 2900 км $P = 1,375$ мбар и $t = 4450^\circ \text{C}$; у верхней границы на глубине 1000 км $P = 0,374$ мбар, $t = 2820^\circ \text{C}$. Это дает среднее значение градиента $dt/dP = 2,83^\circ \text{C/кбар}$. Недавние расчеты В. А. Магницкого (1968), основанные на предложенном им законе соответственных состояний, дали очень близкие результаты. Например, $h = 1200$ км, $P = 0,395$ мбар, $t = 2700^\circ \text{C}$, $dt/dP = 2,5-3,6^\circ \text{C/кбар}$.

Дальнейшие находки включений горных пород в кимберлитовых трубках с глубин до 200 км позволят проверить найденные зависимости и уточнить их. Вместе с тем, если принять иную модель (экстремального изменения T с глубиной), основанную на кинетическом принципе окисления резко восстановленного флюида в верхних частях мантии (Маракушев, Перчук, 1971), рассмотренные экстраполяции окажутся неприемлемыми. И мы получим иные зависимости.

На этом мы завершим краткий обзор и анализ физических свойств Земли и ее оболочек на основе геофизических и некоторых других данных. Полные сведения по этому вопросу можно найти в учебниках и обобщающих монографиях Б. Гутенберга (1963), В. А. Магницкого (1965), Е. А. Любимовой (1968), В. Н. Жаркова и В. А. Калини на (1968), Р. М. Деменицкой (1967), В. В. Белоусова (1966) и др.

ВЕРОЯТНЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ И МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ ЗЕМЛИ И ЕЕ ОТДЕЛЬНЫХ ОБОЛОЧЕК

Знание химического состава Земли и отдельных ее оболочек (коры, верхней мантии, нижней мантии, ядра) столь же важно для петрологии, как и для геофизики. Именно поэтому соответствующие расчеты неоднократно производились как петрологами и геохимиками, так и геофизиками (Виноградов, 1961; Магницкий, 1965; Ронов и Ярошевский, 1967; Щербаков, 1968; Poldervaart, 1955; Mason, 1966; Harris, Reay a. White, 1967; Green a. Ringwood, 1963; Mc Queen, Fritz a. Marsh, 1964; Ringwood a. Green, 1966 и др.). Петрохимические расчеты во многих случаях хорошо согласуются с данными, полученными по скоростям прохождения упругих сейсмических волн. По этим данным мы попытаемся наметить самые общие тенденции в изменении химического состава земной коры и верхней мантии для того, чтобы в дальнейшем изложении обсудить их природу и главные параметры состояния.

С петрологической точки зрения состав (минеральный и химический) той или иной зоны Земли позволяет анализировать различные факторы возникновения ее главных оболочек, а также $T - P$ -параметры состояния минеральных ассоциаций и возможные границы их стабильности. Иными словами, зная химический состав зон и $T - P$ -условия в них, можно, исходя из принципа минеральных фаций, предсказать целый ряд минеральных превращений, т. е. химических реакций, происходящих с возрастанием глубинности и изменением температуры.

Химический состав земной коры и ее «слоев». Изучение литературы по этому вопросу показывает, что расчеты различных авторов достаточно хорошо согласуются между собой. Наиболее очевидно это из работы А. Б. Ронova и А. А. Ярошевского (1967), данные которых приведены в табл. 4. Там же показан средний состав некоторых распространенных типов горных пород, близких к среднему составу коры и отдельных ее слоев. Легко заметить, что химический состав «гранитной» оболочки земной коры очень близок к среднему гранодиориту; состав базальтовой коры под океанами — к составу высокоглиноземистого базальта и т. д. Особенно интересно сравнить анализы 1—6 со средним составом древних щитов. Наиболее полные данные имеются по Канадскому и Алданскому щитам (табл. 5). Протерозойский комплекс Канадского щита по химиче-

Таблица 4

Химический состав (приравненный к 100 вес. %¹ без учета газовых составляющих) земной коры и отдельных ее «слоев» в сравнении с некоторыми средними типами изверженных пород

Окислы	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO ₂	61,9	65,6	59,2	49,2	49,9	59,3	65,6	49,9
TiO ₂	0,8	0,6	0,9	1,5	1,4	0,9	0,6	1,3
Al ₂ O ₃	15,6	15,6	15,7	17,2	17,0	15,9	16,1	17,0
Fe ₂ O ₃	2,6	2,1	2,9	2,0	2,4	2,5	1,8	1,5
FeO	3,9	2,9	4,9	6,9	6,4	4,5	2,7	7,6
MgO	3,1	2,3	3,9	7,3	7,0	4,0	1,9	8,2
MnO	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,2
CaO	5,7	4,1	6,2	11,8	12,6	7,2	4,5	11,4
Na ₂ O	3,1	3,1	3,2	2,8	2,6	3,0	3,7	2,8
K ₂ O	2,9	3,4	2,6	0,2	0,4	2,4	2,8	0,2
P ₂ O ₅	0,3	0,2	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	—

Примечание. 1 — континентальная кора; 2 — «гранитная» оболочка; 3 — «базальтовая» оболочка; 4 — базальтовая кора под океанами; 5 — океаническая кора в целом; 6 — литосфера (1—6, по Ронову и Ярошевскому, 1967); 7 — средний гранодиорит (Заварицкий, 1960); 8 — высокоглиноземистый базальт (Ringwood a. Green, 1966).

Таблица 5

Средний химический состав Канадского щита и иенгской серии Алданского щита (приравнен к 100 вес. %)

Окислы	11	12	13	14	15
SiO ₂	66,2	66,5	66,0	66,1	70,5
TiO ₂	0,5	0,6	0,5	0,5	0,3
Al ₂ O ₃	15,0	15,6	16,2	16,1	14,9
Fe ₂ O ₃	1,4	1,3	1,5	1,4	1,9
FeO	2,8	3,5	3,0	3,1	1,9
MgO	2,3	2,0	2,3	2,2	1,4
MnO	0,7	0,1	0,1	0,1	—
CaO	4,2	3,2	3,4	3,4	2,1
Na ₂ O	3,5	3,5	4,1	4,0	3,0
K ₂ O	3,2	3,5	2,7	2,9	4,0
P ₂ O ₅	0,2	0,2	0,2	0,2	—

Примечание. 11 — средний состав Канадского щита (Shaw a. oth., 1967); 12—14 — соответственно протерозой, архей и Канадский щит в целом (Fahrig a. Eade, 1968); 15 — состав иенгской серии с учетом гранитов (Кулиш и Ромашкин, 1968).

скому составу очень близок к гранитной оболочке (см. табл. 4), но отличается несколько меньшим содержанием кальция. Канадский щит в целом почти тождествен по составу среднему мировому гранодиориту. Иенгская серия метаморфических пород Алданского щита богата кварцитами и глиноземистыми, бедными кальцием породами. Поэтому ее состав более обогащен SiO₂ и Al₂O₃ относительно других компонентов.

При сопоставлении составов пород в табл. 4 и 5 выявляется одна общая зависимость: глиноземистость пород любой из оболочек земной коры и даже отдельных ее частей почти не изменяется, а переменность остальных параметров вполне закономерна (табл. 6). Это наглядно представлено на рис. 7 и 8. На рис. 7 построена часть диаграммы SiO₂ — $\frac{1}{2}$ Al₂O₃ — (Fe,

Т а б л и ц а 6

Некоторые параметры химического состава земной коры по данным статистических оценок

Номер в табл.5	Элементы земной коры	Al			
		$\Sigma = \text{Al} + \text{Si} + \text{Fe} + \text{Mg} + \text{Ca}$	Na/Ca	Na/K	Si/ Σ
1	Континентальная кора	0,191	0,98	1,6	0,64
2	«Гранитная» оболочка	0,190	1,40	1,4	0,69
3	«Базальтовая» оболочка	0,192	0,93	1,79	0,62
4	Базальтовая кора под океаном	0,199	0,42	20,2	0,49
5	Океаническая кора в целом	0,197	0,38	10,4	0,49
6	Литосфера	0,192	0,75	1,9	0,61
12	Протерозой Канадского щита	0,192	1,98	1,50	0,72
13	Архей Канадского щита	0,199	2,16	2,31	0,72
14	Канадский щит в целом	0,198	2,11	2,08	0,72
15	Иенгская серия Алданского щита	0,183	2,52	1,16	0,74

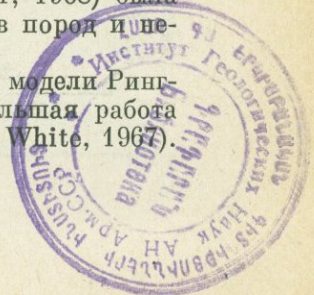
Mg, Ca) O, где нанесены точки состава земной коры и отдельных ее оболочек. Там же для сравнения показан состав главнейших порообразующих минералов. На рис. 8 видно, что глиноземистость земной коры не изменяется с изменением кремнекислотности и щелочности пород разных ее оболочек.

Вероятный химический состав мантии и ядра Земли. Ясно, что это наиболее проблематичный вопрос геохимии. И если о составе самых верхов мантии (глубины 100—150 км) можно судить по ксенолитам в базальтах и кимберлитах, то о составе более глубоких ее частей приходится догадываться лишь по косвенным данным. Длительный период существует представление о «хондритовом» составе мантии. Тщательное исследование хондритовых метеоритов показало сравнительную однородность их химического состава, а также примерное равенство внутренней генерации тепла в хондритах количеству тепла, выделяемому с поверхности Земли (Любимова, 1968). Но по ряду геохимических параметров «хондритовая модель» мантии не соответствует ни одному из видов горных пород. Так, отношение K/U в хондритах в 7 раз меньше, чем в дунитах, перидотитах и эклогитах (Tilton a. Reed, 1963), а отношение главных порообразующих элементов Na/Ca не имеет себе равного в породах основного и ультраосновного состава (см. рис. 8).

Одни из наиболее известных расчетов состава верхней мантии (зона B) были выполнены Рингвудом и Грином (Ringwood, 1959; 1966₁; Green a. Ringwood, 1963). Этот усредненный состав Рингвуд назвал пиролитом. Он рассчитывался в двух вариантах: соотношение базальта к дуниту принималось равным 1 : 3 и 1 : 4 (табл. 7 № 24 и 25). На основе «пиролитовой модели» этими авторами обсуждался минералогический состав верхней мантии и ее плотность (3,2—3,3 г/см³). Позднее Рингвуд (Ringwood, 1966₁) рассмотрел состав зоны B (модель Гутенберга — Буллена) как смесь дунита и перидотита, а зоны C — как смесь перидотита и базальта в пропорции 3 : 1.

К составу пиролита действительно приближаются некоторые разновидности гранатовых перидотитов и оливиновых пироксенитов. На этой основе некоторыми авторами (Ringwood, 1966₂; Mac Gregor, 1968) была предпринята попытка рассмотреть минералогический состав пород и некоторые минеральные фазы верхней мантии.

Некоторые авторы указывают на недостатки пиролитовой модели Рингвуда и предпринимают попытки поиска новых путей. Большая работа была проведена Харрисом, Реем и Уайтом (Harris, Reay a. White, 1967).



Состав верхней мантии (см. табл. 7, № 20—22) определялся ими на базе статистической обработки химических анализов нескольких десятков оливиновых нодулей из базальтов (№ 28 в табл. 7), а также некоторых нодулей гранатовых перидотитов из вулканов и диатрем. Кроме того, был рассчитан преобладающий средний состав ультраосновных пород (№ 27 в табл. 7).

Модель Рингвуда подверглась критике с чисто формальных позиций Ю. Г. Щербаковым (1968). Он показал, что при пиrolитовом составе мантии и металлическом ядре невозможно получить действительный вес планеты (около $5,98 \times 10^{27}$ г) при установленном теперь (Ронов и Ярошевский, 1967) весе земной коры 5×10^{27} г. Ю. Г. Щербаков произвел новый расчет на основе хондритовой модели, приняв среднее соотношение каменных и железных метеоритов 94 : 6 (табл. 8).

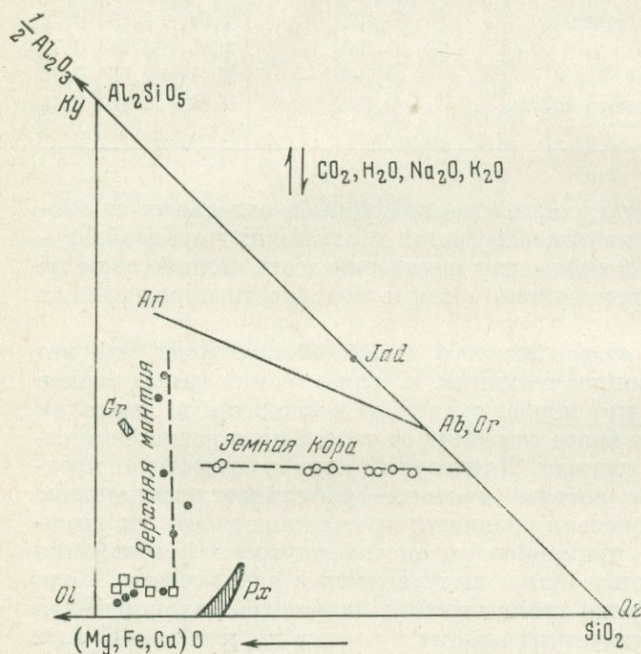
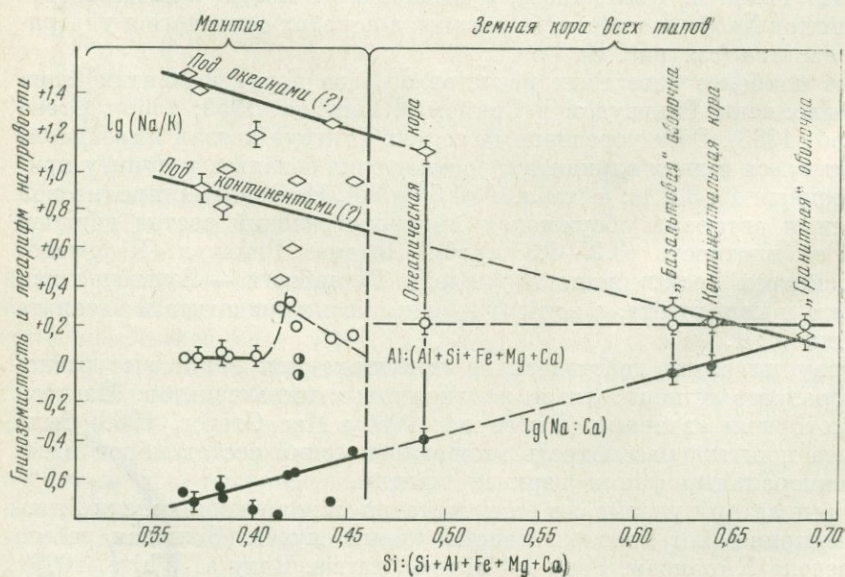


Рис. 7. Соотношение главных породообразующих окислов в горных породах земной коры и верхней мантии по статистическим данным (см. табл. 6 и 7). Квадратики — состав верхней мантии, рассчитанный по различным моделям (табл. 7 и 8)

Рис. 8. Вариационная диаграмма химического состава пород земной коры и верхней мантии (по данным табл. 4 и 7)



Т а б л и ц а 7

Вероятный химический состав верхней мантии по данным петрохимических расчетов, вес. %

Окислы	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
SiO ₂	44,2	45,2	45,15	48,09	43,06	42,71	47,04	44,2	43,4	39,64	43,73
TiO ₂	0,1	—	0,17	0,13	0,58	0,47	0,14	—	0,08	0,12	—
Al ₂ O ₃	2,7	4,2	3,21	3,02	3,99	3,30	3,09	2,5	1,8	2,47	27,48
Fe ₂ O ₃	1,4	1,2	—	—	1,66	1,57	—	—	2,7	4,18	1,67
FeO	7,3	7,4	12,9	12,71	6,66	6,51	15,40	8,2	6,7	4,12	2,77
MgO	41,3	37,9	31,4	31,15	39,32	41,41	29,48	41,7	42,4	37,42	7,53
MnO	0,15	—	0,64	0,43	0,13	0,13	0,31	0,17	0,16	0,09	—
CaO	2,4	3,2	2,6	2,32	2,65	2,11	2,41	2,23	1,8	2,54	12,14
Na ₂ O	0,25	0,4	1,21	1,13	0,61	0,49	1,21	0,25	0,21	0,29	1,53
K ₂ O	0,015	0,1	0,12	0,13	0,22	0,18	0,21	0,015	0,01	0,15	0,66
NiO	0,20	—	0,25	—	0,39	0,42	—	—	—	—	—
Cr ₂ O ₃	0,30	—	0,3	0,55	0,42	0,45	0,45	—	0,33	—	—
P ₂ O ₅	—	—	0,2	0,34	0,08	0,06	0,26	—	0,04	0,06	—
Летучие	—	—	—	—	0,21	0,17	—	—	—	—	—

Т а б л и ц а 7 (окончание)

Окислы	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41
SiO ₂	42,61	44,19	47,33	48,41	48,80	43,25	45,16	44,19	45,82	27,81	34,69
TiO ₂	—	0,49	1,27	0,62	2,19	—	0,71	0,85	0,32	1,63	3,57
Al ₂ O ₃	24,31	16,27	12,58	10,41	13,98	3,90	3,54	14,02	15,67	3,40	6,66
Fe ₂ O ₃	1,74	3,30	2,79	2,58	3,59	—	0,46	3,57	2,81	5,40	8,51
FeO	5,38	7,06	9,60	5,61	9,78	9,25	8,04	8,49	6,14	2,82	4,06
MgO	10,61	13,96	12,92	17,78	6,70	38,10	37,47	14,07	18,16	25,53	9,22
MnO	—	0,31	0,27	0,18	0,17	—	0,14	0,29	0,13	0,12	0,14
CaO	9,16	10,93	9,84	12,17	9,38	3,72	3,08	9,25	9,24	12,21	15,04
Na ₂ O	1,79	1,61	2,02	1,24	2,59	1,78	0,57	1,73	0,62	0,33	0,53
K ₂ O	0,51	0,32	0,34	0,11	0,69	—	1,13	1,09	0,15	0,66	1,80
NiO	—	—	—	—	—	—	0,20	—	—	0,14	0,07
Cr ₂ O ₃	—	0,04	0,10	0,43	—	—	0,43	—	—	0,13	0,09
P ₂ O ₅	—	—	0,06	0,04	0,33	—	0,06	—	0,05	0,50	0,62
Летучие	—	1,61	0,77	0,23	1,80	—	—	—	—	19,42	28,68

Примечание. 20—22 — состав верхней мантии:

20 — По Харрису с сотр. (Harris a. oth., 1968)

21 — по Магницкому (1965);

22 — по Шербакову (1968);

23 — состав коры + мантии (Mason, 1966);

24 — «пиролитовый» состав мантии: базальт/

/дунит = 1 : 3;

25 — то же, но 1 : 4 (Green a. Ringwood, 1963);

26 — силикатная фаза хондритов (Виноградов, 1961);

27 — преобладающий состав ультраосновных пород;

28 — оливинный нодуль в базальтах (средний из 27 анализов) — оба по данным Харриса с сотр. (Harris, Reay a. White, 1967);

29 — нодуль пиропового перидотита в кимберлитах (средний из 40, данные В. Г. Лутца, 1973);

30 — грюспидит (средний из 10);

31 — кианитовый эклогит (средний из 5);

32 — алмазоносный эклогит; 30—32: все из

диаграммы «Загадочная» (Sobolev, Kuznetsova, Zyuzin, 1968);

33 — обычный эклогит из включений в кимберлитовых трубках и массивах эклогитов (средний из 7, наши данные);

34 — гиперстеновый эклогит из кратера вулкана Солт-Лайк на Гавайских островах (Йодер и Тилли, 1965)

35 — платобазальт (Заваринский, 1960);

36 — силикатная фаза карбонатсодержащего хондрита;

37 — уточненная модель пиролитовой мантии (Ringwood, 1966);

38 — алмазоносный эклогит из включений в трубках взрыва (средний из 5);

39 — эклогит из трубок взрыва (средний из 20);

40 — кимберлит (средний из 339); 38—39 — из работы Лутца (1973);

40 — по данным Бобревича с сотр. (1959, 1964);

41 — кимберлит Алданского щита (средний из 58) по данным Каминского (1969); в летучие входит H₂O — 2,22; п.п.п. — 14,78 и CO₂ — 11,68 вес. %.

Т а б л и ц а 8

Вероятный химический состав ядра Земли и планеты в целом
(на основе «хондритовой модели» ее эволюции), вес. %

Элементы	Ядро				Планета		
	42	43	44	45	46	47	48
O	—	9,5	10,0	—	29,53	32,91	33,24
Fe	86,3	70,1	68,4	90,7	34,63	28,93	27,79
Si	—	8,5	9,1	—	15,20	16,92	7,10
Mg	—	—	—	—	12,70	13,17	14,29
S	5,96	5,5	5,8	—	1,93	1,88	1,93
Ni	7,38	5,2	5,1	8,6	2,39	1,79	1,64
Ca	—	—	—	—	1,13	1,32	1,27
Al	—	—	—	—	1,09	1,22	1,22
Na	—	—	—	—	0,57	0,66	0,64
Cr	—	0,3	0,5	0,03	0,26	0,24	0,29
Mn	—	0,2	0,3	0,03	0,22	0,19	0,25
Co	0,40	0,3	0,3	0,6	0,13	0,11	0,09
K	—	—	—	—	0,07	0,08	0,08
P	—	—	—	—	0,10	0,05	0,11
Ti	—	—	—	—	0,05	0,047	0,06
Остальные	—	0,4	0,5	0,4	—	0,474	—
Сумма	—	100,0	100,0	—	100,00	100,00	100,00

Примечание. 42 и 46 — расчет Масона (Mason, 1966); 43 и 44 — внешняя оболочка ядра; 45 — внутренняя оболочка ядра; 47 — химический состав Земли (Щербаков, 1968); 48 — химический состав оливин-бронзитового хондрита (Birch, 1961₂; Mason, 1966).

Расчеты химического состава мантии и ядра Земли, а также всей планеты в целом на базе хондритовой модели были выполнены Масоном (Mason, 1966); его данные приводятся в табл. 8.

Анализ химического строения глубинных зон коры и верхней мантии не может проводиться в отрыве от исследования физических свойств горных пород и минералов в зависимости от T и P . В первую очередь это касается плотности и скорости прохождения объемных волн. О взаимосвязи этих параметров пока можно судить лишь по сравнению ударных адиабат для различных типов пород. На рис. 2, *a* видно, что кривая *b* (модель Гутенберга — Буллена) сечет адиабаты дунитов различного состава, диабазы и эклогита. Вместе с тем в области давлений до 0,2 мбар зависимости все же близки. Так что в какой-то мере оправдывается химическая модель мантии в слоях *B* и *C*, близкая к моделям Рингвуда — Щербакова. Но при давлении 0,388—1,375 мбар (слой *D*) железистость пород в мантии должна быть значительно выше. Это очевидно из графика на рис. 2, *a*, где кривая *b* сечет изоплету 2 рудного оливинита, имеющего состав (Трунин и др., 1965): MgO — 32; SiO₂ — 31; FeO — 22,5; Fe₂O₃ — 12,5 вес. % (Fe₇₀Fe₃₀ — 80%; титаномagnetит — 20%). Теоретически такой химический состав пород в слое *D* должен соответствовать точке пересечения этих кривых с координатами $P \approx 0,48$ мбар; $\rho \approx 4,75$ г/см³. Эти параметры возможны на глубине примерно 1200 км. Таким образом, если нижняя мантия сложена силикатами Fe и Mg, то железистость пород с переходом от слоя *B* и *C* к слою *D* должна возрастать.

Следует обратить внимание, что метод «ударной волны» пока остается единственным путем к познанию состава пород нижней мантии (слои *C* и *D*). Очевидно, что у нас для этого нет и не может быть каких-либо прямых наблюдений: выносы ксенолитов кимберлитовыми массами с глу-

бин выше ~ 200 км отсутствуют. Поэтому представляются особенно важным исследованием Fe — Mg-минералов в широком диапазоне составов под действием высоких давлений и температуры ударного сжатия. Если об изменении состава пород в слоях *C* и *D* мы можем судить лишь по косвенным показателям, то неоднородность химического строения верхней мантии очевидна из непосредственного изучения ксенолитов глубинных пород в базальтах и кимберлитах (Бобриневич и др., 1960; Соболев и др., 1966; Лутц, 1968, 1973; Йодер и Тилли, 1963; Lowering a. White, 1969; Sobolev, Kusnetsova a. Zyuzin, 1968 и др.). Химический состав этих включений очень изменчив (см. табл. 7). Наряду с различными ультрабазиитами и гранатовыми перидотитами нередко находки высокоглиноземистых корундовых эклогитов (Соболев, 1964; Соболев и Кузнецова, 1965) и алмазных эклогитов, близких по составу к толеитовым базальтам (Соболев, Кузнецова, 1966; Соболев, Пустынцев и др., 1969; Лутц, 1971 и др.).

На рис. 7 видно, что фигуративные точки состава пород располагаются достаточно закономерно, иллюстрируя прежде всего изменение глиноземистости мантии. И лишь в незначительных пределах изменяется соотношение остальных окислов металлов к кремнезему. Эта тенденция противоположна той, которая наметилась для вариаций состава пород в земной коре (пунктирные линии на рис. 7 перпендикулярны одна к другой). Но еще более интересные соотношения главных породообразующих окислов вскрываются на вариационной диаграмме (см. рис. 8). На ней видно, что изменение кремнекислотности оболочек Земли и отдельных групп слагающих их пород сопряжено с изменением не только глиноземистости, но и щелочности. Особенно четкая зависимость намечается между логарифмом «альбитового индекса» $\chi_{Na} = Na/Ca$ и соотношением $\chi_{Si} = Si : (Si + Al + Fe + Mg + Ca)$:

$$\chi_{Na} = \exp\left(\frac{\chi_{Si} - 0,64}{0,165}\right)$$

или

$$\chi_{Si} = 0,376 \lg \chi_{Na} + 0,64.$$

Причем это достаточно хорошо выдерживается как для мантии, так и для различных оболочек коры.

Известно, что отношение Na/K в базальтах океанических почти всегда выше, чем в платформенных. Аналогичные соотношения наметились и для пород мантии: под океанами $\lg(Na/K) = 1,0-1,3$, а под континентами $0,4-1,0$. Зависимости $\lg(Na/K)$ от кремнекислотности для обоих случаев почти одинаковы:

для пород мантии под океанами

$$(Na/K) = \exp [(0,875 - \chi_{Si})/0,35],$$

а под континентами

$$(Na/K) = \exp [(0,74 - \chi_{Si})/0,4],$$

но выполняются, по-видимому, не так строго, как $\lg(Na/Ca) = \varphi(\chi_{Si})$.

Анализ диаграммы на рис. 8 приводит к ряду важных выводов. Во-первых, химический состав верхней мантии под океанами и континентами различен по ряду параметров (Na/K; Na/Al; K/Al и др.), что, впрочем, неоднократно отмечалось в геологической и геофизической литературе (Стишов, 1962; В. С. Соболев и Н. В. Соболев, 1964; Магницкий, 1961; Перчук, 1967; Green a. Ringwood, 1963; Clark a. Ringwood, 1964; Willie, 1963 и др.). Во-вторых, он в значительной мере изменчив в пределах каждой из этих областей. И, наконец, состав мантии резко отличен от состава любого из типов земной коры (все точки, которые соответствуют химическому составу пород из мантии, на рис. 8 лежат левее пунктирной вер-

тикали). Отсюда, в частности, следует, что граница Мохоровичича есть естественный раздел двух химически различных оболочек Земли.

Как уже отмечалось, расчеты химического состава оболочек Земли на основе хондритовой модели производились многими авторами. Следовательно, валовой состав планеты должен соответствовать составу некоторого «эталонного» хондритового метеорита. Например, Мэсон (Mason, 1966) в своих расчетах основывался на двух предположениях: состав мантии + коры (№ 23, табл. 7) включает такое же количество окисленных металлов, какое содержится в бронзитовых хондритах (№ 48, табл. 8), и в ядре Земли сосредоточено 5,3 троилита и 27,1 вес. % металлов Fe, Ni и Co, которые присутствуют в несиликатной фазе бронзитовых хондритов. Близкие предположения были положены и в основу расчетов Ю. Г. Щербакова (1968). Вычисленный им валовой химический состав Земли (№ 47, табл. 8) очень близок к составу оливин-бронзитового хондрита (№ 48, табл. 8).

Приведенный анализ базировался на общепринятой ныне химической модели Земли, согласно которой наша планета, подобно метеоритам, состоит из окислов и металлов. Но это не единственная модель.

В. И. Вернадский (1960) еще в 30-х годах предположил, что на смену окислам в глубине Земли должны прийти гидриды металлов. При этом он исходил из закономерности резкого снижения концентрации кислорода по зонам: гидросфера — осадочная оболочка — гранитная оболочка — базальтовая оболочка — перидотит — дунитовая оболочка. В последние годы эта идея вновь рассматривается некоторыми геологами-нефтяниками и петрологами в самых различных аспектах. Так, согласно гипотезе В. Н. Ларина (1971), первично гидридная Земля разогревалась, гидриды разрушались, выделяя водород. Проникновение водорода во внешние зоны Земли приводило к выносу целого ряда легких элементов. Возникла кора и затем верхняя мантия. Металлизация мантии намечается В. Н. Лариным с границы Голицына (граница зон *B* и *C*). Зоны *C* и *D* — металлические, ядро — гидридное. Дегазацией ядра (разрушением гидридов) В. Н. Ларин объясняет целый ряд геотектонических явлений, магнитные свойства Земли и др.

На гидридной гипотезе внутреннего строения Земли основаны современные представления о неорганическом происхождении нефти и газа.

Исследование фугитивности кислорода в зависимости от глубинности магматизма и метаморфизма привело (Маракушев и Перчук, 1971) к выводу о сложности состава ядра Земли и нижней мантии (гидриды, карбиды, окислы, металлы, сульфиды и т. п.). При этом рассматривались реакции окисления первично восстановленного флюида в верхних частях мантии и в коре как источник тепловой энергии для магматических и метаморфических процессов.

Чтобы в какой-то мере приблизиться к решению проблемы химического состава и термодинамического режима внутренних частей Земли, необходимы объективные данные. К их числу принадлежат не только геофизические материалы (сейсмика, электропроводность, магнитные свойства и т. п.), но и петрологические. Необходимы сведения о T — P -условиях минеральных равновесий в нижних частях коры и в верхней мантии, данные по флюидному режиму, термодинамические расчеты газовых и газовой-минеральных реакций, условия выплавления магм и т. п. Частично эти вопросы будут рассматриваться в последующих главах этой работы.

МИНЕРАЛЬНЫЕ РАВНОВЕСИЯ

Глава первая

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ РАВНОВЕСИЙ
ГЛАВНЕЙШИХ МИНЕРАЛОВ ГЛУБИННЫХ ПОРОД

Это наиболее важная проблема петрологии глубинных зон земной коры и верхней мантии, с которой (даже в первом приближении) связано много геологических и геофизических задач по строению и свойствам верхних оболочек планеты. В последние годы наметилось два пути ее решения. Первый — массовые эксперименты по определению устойчивости различных минералов и их парагенезисов в зависимости от T и P . При этом исследования ведутся до 350 кбар при температуре 500—2000° С. Эти параметры позволяют охватить $T - P$ -условия равновесий в земной коре и в верхней мантии до глубин 1200—1400 км. Второй путь — изучение минеральных парагенезисов методом фазового соответствия с использованием геотермометров и геобарометров. Возможности этого пути возросли в связи с расширившимися исследованиями наиболее глубинных метаморфических комплексов (Маракушев, 1965; Лутц, 1964, 1971; Мишкин, 1968; Reinhardt, 1968 и др.) и включений в кимберлитах (Лутц, 1971; работы Н. В. Соболева с сотрудниками; Lovering a. White, 1969 и др.), а также в связи с выводом новых диаграмм фазового соответствия и усовершенствованием старых.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ УСЛОВИЙ ПРИРОДНЫХ
МИНЕРАЛЬНЫХ РАВНОВЕСИЙ

Было показано (Перчук, 1970₁), что в основе термодинамического описания равновесий минералов переменного состава лежат два типа реакций: обменные и «смещенные». Первый из них описывает перераспределение изоморфных компонентов между минералами с изменением внешних параметров — температуры и давления. Анализ этих обменных равновесий была посвящена специальная работа автора (Перчук, 1970₁). Вторым тип — «смещенные» равновесия — наиболее полно рассмотрен в работах А. А. Маракушева (1965, 1968), которым создана фундаментальная теоретическая основа для расчета качественных диаграмм минеральных фаций с учетом изменчивости состава минералов.

Здесь мы рассмотрим возможности, которые заключены в совместном анализе обоих типов равновесий для вывода количественных диаграмм типа $T - X_{Mg}$ и $P - X_{Mg}$.

В подавляющем большинстве случаев в природных условиях оба типа реакций осуществляются одновременно и взаимосвязанно. Наиболее наглядно это можно проиллюстрировать на примере биотит-гранатового и кордиерит-гранатового равновесий. По специальной статистической

Таблица 9

Соотношение температуры и параметров состава сосуществующих Bi и Gr (статистические данные)

Параметр состава	$>700^\circ$	$700-600^\circ$	$600-500^\circ$	$500-400^\circ \text{ C}$
X_2^{Bi}	0,586	0,490	0,492	0,433
X_2^{Gr}	0,369	0,215	0,117	0,078
X_3^{Gr}	0,015	0,036	0,090	0,199
X_4^{Bi}	0,080	0,072	0,040	0,042
X_5^{Bi}	0,113	0,131	0,155	0,172
Число образцов	45	96	17	7

программе на М-20 нами совместно с Н. В. Котовым были рассчитаны средние составы сосуществующих минералов преимущественно из метapelитовых пород разных метаморфических фаций. Оценка температуры равновесий осуществлялась по биотит-гранатовому и кордиерит-гранатовому термометрам (Перчук, 1970₁).

В оценочном интервале 100° C для $\text{Bi} + \text{Gr}$ (преимущественно из метapelитов) намечается очень закономерное изменение состава (табл. 9).

На рис. 9 очень ярко видны эффекты влияния температуры на равновесия $\text{Bi} + \text{Gr}$ в произвольных парагенезисах: с ростом температуры значения мольных долей изоморфных компонентов сближаются (эффект перераспределения) и реакции смещаются в сторону более «термостойких» минералов. Титан и марганец перераспределяются из граната в биотит, снижается глиноземистость биотита в шестерной координации. Пока трудно учесть влияние давления на эти равновесия: нет достаточного числа приближенных минералогических барометров. Можно лишь предсказать, что с ростом давления поле стабильности граната будет расширяться в сторону пирропа за счет снижения количества биотита и других $\text{Fe}-\text{Mg}$ -минералов, т. е. эффект влияния давления должен быть аналогичным эффекту влияния температуры. Это очень показательно прослеживается в кордиерит-гранатовом парагенезисе, где давление и температуру можно оценить по одноименному барометру (Перчук, 1969_{1,2}, 1971₁, 1971₃). Статистические данные по изменению некоторых параметров состава в парагенезисе $\text{Gr} + \text{Cor}$ в зависимости от T и P приведены в табл. 10. Расчет осуществлялся лишь при наличии полных химических анализов. Для каждой группы находилось квадратичное отклонение. Например, для Cor и Gt при $600-650^\circ \text{ C}$ получены данные, приведенные в табл. 11.

На рис. 10, *I* виден тот же эффект: с ростом t и P возрастает магнетизальность сосуществующих Cor и Gr , а составы их заметно сближаются. Так, примерно при 550° C $X_{\text{Mg}}^{\text{Cor}} = X_{\text{Mg}}^{\text{Gr}} = 0,45$, но выше 700° C $X_{\text{Mg}}^{\text{Cor}} - X_{\text{Mg}}^{\text{Gr}} = 0,38$. Из рис. 10, *II* и *III* следует еще один очень важный вывод: с ростом температуры и давления возрастает степень окисленности железа в минералах. Причем в гранате более интенсивно проявляется изоморфизм $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Al}$. Отношение $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ в Cor с ростом T и P увеличивается значительно, чем в Gr (см. рис. 10, *III*).

Рассмотрим подобные соотношения в более общем виде с учетом многокомпонентности и полиминеральности парагенезисов, используя метод Гиббса — Коржинского. При этом для удобства анализа будем считать, что сумма мольных долей изоморфных компонентов в кристаллохимиче-

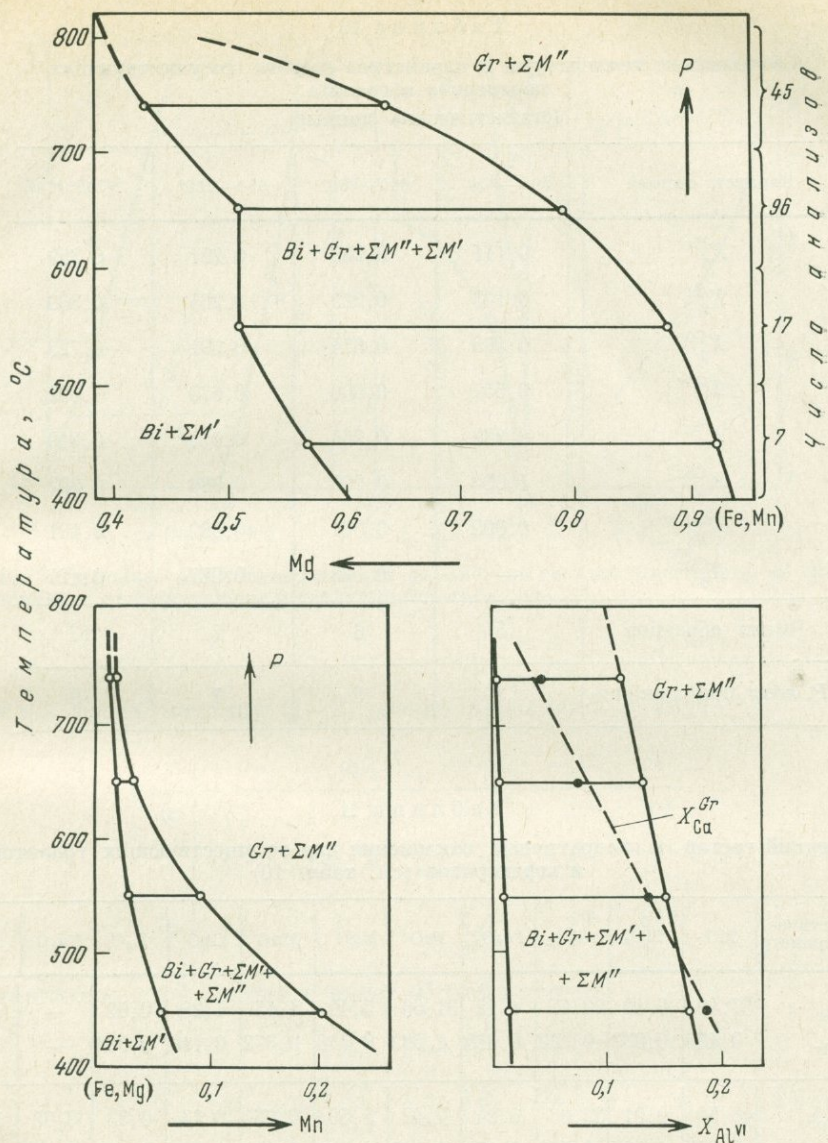


Рис. 9. Диаграммы статистической температурной зависимости средних составов сосуществующих Bi и Gr в произвольных парагенезисах ($\Sigma M_1 + \Sigma M_2$)

Оценочный интервал температуры — $100^\circ C$ по биотит-гранатовому термометру (Перчук, 1967₁).

ских формулах минералов тождественно равна числу атомов $X_1 + X_2 = 1$. Пусть система состоит из k компонентов и Φ -фаз. Для термодинамического описания ее равновесного состояния достаточно иметь $k + 2$ параметров ($T, P, \mu_1, \dots, \mu_k$). Их изменение выражается следующей системой Φ -уравнений:

$$\left. \begin{aligned} -S^\alpha dT + V^\alpha dP - n_1^\alpha d\mu_1^\alpha - \dots - n_k^\alpha d\mu_k^\alpha &= 0, \\ -S^\beta dT + V^\beta dP - n_1^\beta d\mu_1^\beta - \dots - n_k^\beta d\mu_k^\beta &= 0, \\ \dots &\dots \\ -S^\Phi dT + V^\Phi dP - n_1^\Phi d\mu_1^\Phi - \dots - n_k^\Phi d\mu_k^\Phi &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (I-1)$$

Если между фазами существует взаимодействие, то корреляцию интенсивных и экстенсивных параметров системы удобно записывать в виде:

Т а б л и ц а 10

Соотношение температуры и параметров состава сосуществующих кордиерита и граната
(статистические данные)

Параметр состава	500—600°	600—650°	650—700°	>700° С
X_1^{Gr}	0,111	0,233	0,291	0,359
X_2^{Gr}	0,103	0,222	0,265	0,330
X_1^{Cor}	0,563	0,674	0,691	0,723
X_2^{Cor}	0,557	0,666	0,670	0,692
X_8^{Gr}	0,989	0,966	0,913	0,919
X_8^{Cor}	1,000	0,995	0,986	0,982
X_{15}^{Gr}	0,009	0,031	0,086	0,101
X_{15}^{Cor}	—	0,028	0,087	0,127
Число образцов	5	6	7	17
P , кбар, приближенно	3	5	7	9

Т а б л и ц а 11

Средний состав и квадратичные отклонения для сосуществующих гранатов и кордиеритов (см. табл. 10)

Статистический параметр	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	MnO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	H ₂ O
ε_{Gr}	37,49	0,10	20,47	1,12	31,66	5,40	1,15	1,29	0,02	—	—
$\pm \sigma_{\text{Gr}}$	0,420	0,082	0,222	0,688	1,562	0,748	0,372	0,110	0,004	—	—
ε_{Cor}	48,50	0,01	32,66	0,24	7,42	8,59	0,06	0,14	0,33	0,08	0,60
$\pm \sigma_{\text{Cor}}$	0,345	0,005	0,556	0,156	0,743	0,454	0,01	0,083	0,104	0,068	0,377

матрицы Д. С. Коржинского (1963):

$$\begin{array}{c|cccccc}
 & -d\mu_1 \dots -d\mu_k & -dT & dP & & & \\
 \alpha & n_1^\alpha \dots n_k^\alpha & \bar{S}^\alpha & \bar{V}^\alpha & & & \\
 \beta & n_1^\beta \dots n_k^\beta & \bar{S}^\beta & \bar{V}^\beta & & & \\
 \gamma & n_1^\gamma \dots n_k^\gamma & \bar{S}^\gamma & \bar{V}^\gamma & & & \\
 \dots & \dots & \dots & \dots & & & \\
 \Phi & n_1^\Phi \dots n_k^\Phi & \bar{S}^\Phi & \bar{V}^\Phi & & &
 \end{array} \quad (\text{I—2})$$

Пусть компоненты 1 и 2 обладают полной смесимостью в фазах. Тогда с учетом сделанного допущения о связи мольных долей с массами компо-

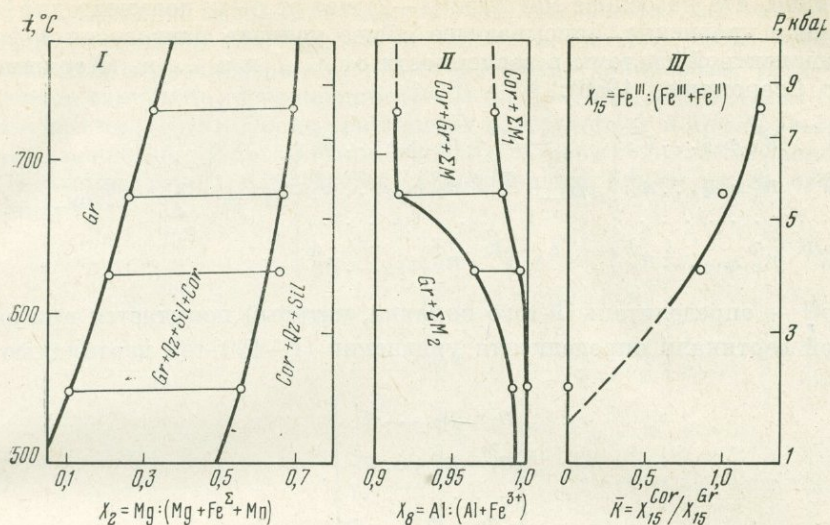


Рис. 10. Изменение среднестатистических параметров состава кордиерита и граната в зависимости от температуры и давления (см. табл. 10)

нентов в фазах матрицу (I—2) можно переписать в виде

$$\begin{array}{c|cccccc}
 & -d\mu_1 & -d\mu_2 & \dots & -d\mu_k & -dT & dP \\
\hline
\alpha & X_1^\alpha & 1 - X_1^\alpha \dots & n_k^\alpha & \bar{S}^\alpha & \bar{V}^\alpha \\
\beta & X_1^\beta & 1 - X_1^\beta \dots & n_k^\beta & \bar{S}^\beta & \bar{V}^\beta \\
\vdots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\
\Phi & 0 & 0 & \dots & n_k^\Phi & \bar{S}^\Phi & \bar{V}^\Phi
\end{array} \quad (I-3)$$

Определитель этой системы имеет Φ -тый порядок

$$\nabla_{(I-3)} \equiv \begin{vmatrix} X_1^\alpha & 1 - X_1^\alpha \dots & n_k^\alpha \\ X_1^\beta & 1 - X_1^\beta \dots & n_k^\beta \\ \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots n_k^\Phi \end{vmatrix} \quad (I-4)$$

Решая систему (I—3) относительно $d\mu_1$, находим

$$\begin{vmatrix} \bar{V}^\alpha & 1 - X_1^\alpha \dots & n_k^\alpha \\ \bar{V}^\beta & 1 - X_1^\beta \dots & n_k^\beta \\ \dots & \dots & \dots \\ \bar{V}^\Phi & 0 \dots & n_k^\Phi \end{vmatrix} dP - \begin{vmatrix} \bar{S}^\alpha & 1 - X_1^\alpha \dots & n_k^\alpha \\ \bar{S}^\beta & 1 - X_1^\beta \dots & n_k^\beta \\ \dots & \dots & \dots \\ \bar{S}^\Phi & 0 & \dots n_k^\Phi \end{vmatrix} dT = \nabla_{(I-3)} d\mu_1. \quad (I-5)$$

Близкое соотношение можно получить, решая систему (I—3) относительно $d\mu_2$:

$$\begin{vmatrix} \bar{V}^\alpha & X_1^\alpha \dots & n_1^\alpha \\ \bar{V}^\beta & X_1^\beta \dots & n_1^\beta \\ \dots & \dots & \dots \\ \bar{V}^\Phi & 0 & \dots n_1^\Phi \end{vmatrix} dP - \begin{vmatrix} \bar{S}^\alpha & X_1^\alpha \dots & n_1^\alpha \\ \bar{S}^\beta & X_1^\beta \dots & n_1^\beta \\ \dots & \dots & \dots \\ \bar{S}^\Phi & X_1^\Phi \dots & n_1^\Phi \end{vmatrix} dT = \nabla_{(I-3)} d\mu_2. \quad (I-6)$$

Очевидно, что на основе матрицы (I—2) может быть получено дифференциальное уравнение, описывающее общее условие равновесия Φ -фазной k -компонентной системы в зависимости от P , T и $\mu_1 \dots \mu_k$ (Коржинский, 1963; Сторонкин, 1969):

$$\begin{vmatrix} \bar{V}^\alpha & n_{k-\Phi+2}^\alpha \dots n_k^\alpha \\ \bar{V}^\beta & n_{k-\Phi+2}^\beta \dots n_k^\beta \\ \dots & \dots \\ \bar{V}^\Phi & n_{k-\Phi+2}^\Phi \dots n_k^\Phi \end{vmatrix} dP - \begin{vmatrix} \bar{S}^\alpha & n_{k-\Phi+2}^\alpha \dots n_k^\alpha \\ \bar{S}^\beta & n_{k-\Phi+2}^\beta \dots n_k^\beta \\ \dots & \dots \\ \bar{S}^\Phi & n_{k-\Phi+2}^\Phi \dots n_k^\Phi \end{vmatrix} dT = \sum_{r=1}^{k-\Phi+1} \nabla_r^\Phi d\mu_r, \quad (I-7)$$

где ∇_r^Φ — определитель Φ -того порядка, который получается при замене первой вертикали определителя уравнений (I—1) r -той вертикалью матрицы

$$\begin{vmatrix} n_1^\alpha & n_2^\alpha & \dots & n_k^\alpha \\ n_1^\beta & n_2^\beta & \dots & n_k^\beta \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ n_1^\Phi & n_2^\Phi & \dots & n_k^\Phi \end{vmatrix}. \quad (I-8)$$

Вернемся к рассмотрению матрицы (I—3). В фазах α и β химические потенциалы изоморфных компонентов могут быть выражены через активности a_i соотношениями

$$\left. \begin{aligned} \mu_1^\alpha &= \mu_{1(T,P)}^{0\alpha} + RT \ln a_1^\alpha; \\ \mu_2^\alpha &= \mu_{2(T,P)}^{0\alpha} + RT \ln a_2^\alpha; \\ \mu_1^\beta &= \mu_{1(T,P)}^{0\beta} + RT \ln a_1^\beta; \\ \mu_2^\beta &= \mu_{2(T,P)}^{0\beta} + RT \ln a_2^\beta. \end{aligned} \right\} \quad (I-9)$$

В случае идеальных твердых растворов эти соотношения упростятся, так как $a_i = X_i$:

$$\left. \begin{aligned} \mu_1^\alpha &= \mu_{1(T,P)}^{0\alpha} + RT \ln X_1^\alpha; \\ \mu_2^\alpha &= \mu_{2(T,P)}^{0\alpha} + RT \ln (1 - X_1^\alpha); \\ \mu_1^\beta &= \mu_{1(T,P)}^{0\beta} + RT \ln X_1^\beta; \\ \mu_2^\beta &= \mu_{2(T,P)}^{0\beta} + RT \ln (1 - X_1^\beta). \end{aligned} \right\} \quad (I-10)$$

По условию компоненты 1 и 2 входят только в фазы α и β . Следовательно, общий состав системы определяется как полусумма мольных долей этих компонентов:

$$\bar{X}_1 = 0,5 (X_1^\alpha + X_1^\beta); \quad (I-11)$$

$$\bar{X}_2 = 1 - \bar{X}_1 = 0,5 (2 - X_1^\alpha - X_1^\beta). \quad (I-12)$$

Введем понятие условного химического потенциала $\bar{\mu}_i$, выразив его через средние мольные доли компонентов. В случае растворов с малыми отклонениями от идеальности (подавляющая масса Fe — Mg-силикатов и алюмосиликатов), а также для идеальных твердых растворов можно записать

$$\mu_1 \equiv \bar{\mu}_1 \approx \mu_{1(T,P)}^0 + RT \ln \bar{X}_1; \quad (I-13)$$

$$\mu_2 \equiv \bar{\mu}_2 \approx \mu_{2(T,P)}^0 + RT \ln (1 - \bar{X}_1); \quad (I-14)$$

$$d\mu_1 = RT d \ln \bar{X}_1; \quad (I-15)$$

$$d\mu_2 = RT d \ln (1 - \bar{X}_1). \quad (I-16)$$

Подобный прием был использован при решении термодинамических задач по условиям внутрикristаллических равновесий для минералов со сверхструктурами (Перчук, 1967₂; Grover a. Orville, 1969). Здесь мы попытаемся его распространить на гетерогенные равновесия. Для этого произведем замену $d\mu_1$ в уравнении (I-5) на (I-15), а в уравнении (I-6) $d\mu_2$ заменим на (I-16). После простейших перестановок и преобразований получим зависимость логарифмов средних мольных долей компонентов 1 и 2 от температуры и давления. Производные будут иметь следующий вид:

$$\left(\frac{d \ln \bar{X}_1}{dP}\right)_T = \frac{1}{RT\bar{V}_{(I-3)}} \begin{vmatrix} \bar{V}^\alpha & 1 - X_1^\alpha \dots n_k^\alpha \\ \bar{V}^\beta & 1 - X_1^\beta \dots n_k^\beta \\ \dots & \dots \dots \dots \\ \bar{V}^\Phi & 0 \dots n_k^\Phi \end{vmatrix}; \quad (I-17)$$

$$\left(\frac{d \ln \bar{X}_1}{dT}\right)_P = -\frac{1}{RT\bar{V}_{(I-3)}} \begin{vmatrix} \bar{S}^\alpha & 1 - X_1^\alpha \dots n_k^\alpha \\ \bar{S}^\beta & 1 - X_1^\beta \dots n_k^\beta \\ \dots & \dots \dots \dots \\ \bar{S}^\Phi & 0 \dots n_k^\Phi \end{vmatrix}; \quad (I-18)$$

$$\left(\frac{d \ln (1 - \bar{X}_1)}{dP}\right)_T = \frac{1}{RT\bar{V}_{(I-3)}} \begin{vmatrix} \bar{V}^\alpha & X_1^\alpha \dots n_k^\alpha \\ \bar{V}^\beta & X_1^\beta \dots n_k^\beta \\ \dots & \dots \dots \dots \\ \bar{V}^\Phi & X_1^\Phi \dots n_k^\Phi \end{vmatrix}; \quad (I-19)$$

$$\left(\frac{d \ln (1 - \bar{X}_1)}{dT}\right)_P = -\frac{1}{RT\bar{V}_{(I-3)}} \begin{vmatrix} \bar{S}^\alpha & X_1^\alpha \dots n_k^\alpha \\ \bar{S}^\beta & X_1^\beta \dots n_k^\beta \\ \dots & \dots \dots \dots \\ \bar{S}^\Phi & X_1^\Phi \dots n_k^\Phi \end{vmatrix}. \quad (I-20)$$

Эти производные будут использоваться в последующих разделах для оценки степени точности диаграмм фазового соответствия, особенно минералогических барометров. Очевидно, что их расчет и оценка справедливы лишь для парагенезисов с вполне определенным набором минералов, соответствующим условию матрицы (I-2).

При выводе уравнений мы задались ограничением, что в полиминеральном равновесии находятся лишь два минерала переменного состава. Это было сделано для упрощения. Однако совершенно очевидно, что в матрицу (I-3) могут быть включены и другие минералы с полным или ограниченным изоморфизмом компонентов 1 и 2. Таковы, например, парагенезисы $\text{Cor} + \text{Gr} + \text{Orx} + \text{Q}$, $\text{Cor} + \text{Gr} + \text{Orx} + \text{Sil}$, $\text{Cor} + \text{Sap} + \text{Orx} + \text{Sil}$ и др. Анализ некоторых из этих равновесий будет рассмотрен в соответствующих разделах этой работы.

Если на данное полиминеральное равновесие оказывают влияние T и P , то для исследования и количественной оценки этого влияния может быть применен другой метод. Он основан на анализе зависимости частного коэффициента распределения (Перчук, 1970₁) от T и P . Иногда эту величину называют коэффициентом разделения, ибо он описывает отношение мольных долей (или концентраций) одного компонента в двух фазах. Например, $\bar{K}_1 = X_1^\alpha / X_1^\beta$ или же $\bar{K}_2 = X_2^\alpha / X_2^\beta$ и т. п.

В отличие от общего коэффициента распределения

$$K_D = \frac{X_1^\alpha (1 - X_1^\beta)}{(1 - X_1^\alpha) X_1^\beta} = \frac{X_1^\alpha X_2^\beta}{X_2^\alpha X_1^\beta} = \frac{\bar{K}_1}{\bar{K}_2} \quad (I-21)$$

любой из числа \bar{K}_i будет зависеть не только от внешних параметров системы, но и от состава парагенезиса (при прочих равных условиях).

Пусть в равновесии находятся три фазы α , β и φ , образованные компонентами 1, 2 и 3. Причем фаза φ целиком состоит из компонента 3, а в фазах α и β компоненты 1 и 2 полностью изоморфные. Очевидно, что при данных условиях равновесие может находиться в моновариантной зависимости лишь от одного из внешних параметров из числа T , P , $\mu_1 \dots \mu_q$. Если же мы хотим изучить это равновесие в зависимости, например, от T и P , то нужно рассматривать систему с числом фаз, большим на 1. Мы можем также, не изменяя условной моновариантности равновесия, изучить зависимость $d\mu_i \approx RT d \ln \bar{X}_i$ от T или P на основе уравнения (I-7).

Рассмотрим зависимость константы подобных равновесий от температуры и давления. Зафиксируем температуру и проследим, как равновесие (без учета коэффициентов)



смещается с изменением давления. Очевидно, что чем большим объемным эффектом обладает эта реакция, тем значительней это смещение. Если обменное равновесие



обладает небольшим объемным эффектом, но заметным $\Delta S_{(I-23)}$, то его константа, тождественно равная коэффициенту распределения (I-21), будет зависеть только от температуры. Итак, для простоты анализа зададим условия

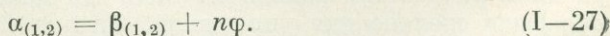
$$\left. \begin{aligned} \Delta S_{(I-22)} &= \min; & \Delta V_{(I-22)} &= \max; \\ \Delta S_{(I-23)} &= \max; & \Delta V_{(I-23)} &= \min. \end{aligned} \right\} \quad (\text{I-24})$$

Такие условия нередко соблюдаются в природных минеральных ассоциациях. Это было показано ранее (Перчук, 1970₁) и будет проиллюстрировано на ряде полиминеральных равновесий в последующих разделах этой работы.

В случае, когда фазы сложены чистыми компонентами, реакции между ними пройдут по уравнениям



При смешении компонентов 1 и 2 можно записать



Константа равновесия этой реакции имеет вид:

$$K_{(I-27)} = \frac{a_{(1,2)\alpha}}{a_{(1,2)\beta} a_{\varphi}^n} = \exp\left(\frac{\Delta G_{(I-27)}}{RT}\right), \quad (\text{I-28})$$

где $a_{(1,2)\alpha}$ и $a_{(1,2)\beta}$ — соответственно активности α и β ; a_{φ} — активность компонента 3 (фазы φ); $\Delta G_{(I-27)} = \Delta G_{(1,2)} + n\Delta G_{\varphi} - \Delta G_{(1,2)}$. Учитывая зависимость компонентов в минералах, можно перейти к выражению K_{I-27} в термодинамических активностях. В этом случае $a_{\varphi}^n = 1$ и уравнение (I-28) упростится до вида

$$K_{(I-27)} = \frac{(\gamma_1 X_1)_{\alpha}}{(\gamma_1 X_1)_{\beta}} = \exp\left(\frac{\Delta G_{(I-27)}}{RT}\right), \quad (\text{I-29})$$

где γ_1 — коэффициенты активности.

Обозначим $\ln X_1^\alpha / X_1^\beta$, как в (I—24), через коэффициент разделения \bar{K}_1 и, преобразуя (I—29), найдем

$$\ln \bar{K}_1 = \ln \frac{X_1^\alpha}{X_1^\beta} = \frac{\Delta G_{(I-27)} - G_1^{e\alpha} + G_1^{e\beta}}{RT}, \quad (I-30)$$

где

$$G_1^{e\alpha} = RT \ln \gamma_1^\alpha, \quad (I-31)$$

$$G_1^{e\beta} = RT \ln \gamma_1^\beta \quad (I-32)$$

избыточные парциальные молярные энергии Гиббса для компонента 1 в фазах α и β . Уравнение (I—30) и его частные производные по температуре и давлению будут использоваться в этой работе для вывода соответствующих диаграмм — геотермометров и геобарометров.

Во многих случаях оказывается, что для природных Fe — Mg-минералов коэффициенты активностей Fe и Mg близки к 1, т. е. твердые растворы мало отличаются от идеальных (гранат, кордиерит, оливин и др.). Это дает возможность использовать уравнение (I—30) в более простой форме:

$$\ln \bar{K}_1 = \ln \frac{X_1^\alpha}{X_1^\beta} \approx \frac{\Delta G_{(I-27)}^0}{RT}, \quad (I-33)$$

где $\Delta G_{(I-27)}^0$ — функция только T и (или) P , но не состава минералов. Причем при прочих равных условиях разные равновесия α и β (разный набор минералов в парагенезисе) будут отличаться по величине \bar{K}_1 и \bar{K}_2 . Таким образом, при выводе диаграмм состояния систем в координатах $T - X$ или $P - X$ следует ограничиваться строго определенными минеральными равновесиями. В нашем случае на равновесие фаз α , β и ϕ наложено условие (I—24). Оно означает, что при изменении температуры между α и β происходят обменные реакции со значительным перераспределением компонентов 1 и 2. В случае идеального распределения K_D (I—24) для реакции (I—23) не зависит от состава фаз и при постоянной температуре не изменяется при любых значениях X_1^α и X_2^β . В то же время величины \bar{K}_1 и \bar{K}_2 по условию (I—24) зависят от давления и очень слабо — от температуры. Но это условие не обязательно. Можно допустить, что при $T = \text{const}$ K_D равно, например, 5. Изотерма такого распределения представлена на диаграмме II рис. 11. На ее основе можно построить треугольник составов (см. рис. 11, I) с коннодами. Пусть при давлении P' в равновесии находятся фазы α' , β' и ϕ с коэффициентом разделения $\bar{K}_1' \approx 4$. При изменении давления от P' до P'' фаза α' становится неустойчивой и вместо нее возникает новая фаза α'' , равновесная с β'' и ϕ . Причем если состав системы, соответствующий точке A на рис. 11, I, при P' включал преобладающую часть α , то при P'' ее количество становится незначительным вследствие реакции (I—22). При P'' $K_{D(I-21)}$ остался неизменным, но $\bar{K}_1'' = 2,1$: пунктирный луч на диаграмме II (см. рис. 11) пересекает изотерму с $K_{D(I-21)} = 5$ в точке α'' , β'' . При составе системы, соответствующем точке B на рис. 11, I, при давлении P'' в равновесии также могут находиться фазы $\alpha'' + \beta'' + \phi$, но с иными количественными соотношениями. Равновесие α'' и β'' также определяется величинами $\bar{K}_1'' = 2,1$ и $K_{D(I-21)} = 5$. С увеличением давления от P' до P'' происходит реакция $\alpha'' \rightarrow \phi + \alpha''' + \beta'''$, но K_D не изменяется. Однако изменяются количественно-минералогические соотношения (уменьшится количество фазы α) и \bar{K}_1 станет равным 1,33. Пунктирный луч K_1''' пересекает изотерму $K_{D(I-21)} = 5$ в точке $\alpha''' \beta'''$.

Таким образом, при наложенных условиях (I—24) мы убедились, что с изменением давления коэффициент распределения $K_{D(I-21)}$ остается неиз-

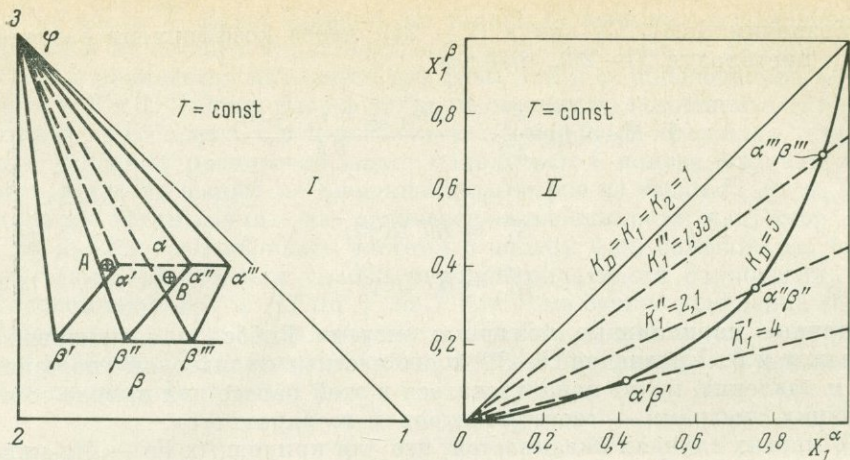


Рис. 11. Смещение коннод и треугольников в равновесии фаз $\alpha + \beta + \varphi$ под влиянием давления (I) и изменение при этом частных коэффициентов распределения \bar{K} (II) при постоянных температуре и $K_D = 5$ для фаз α и β

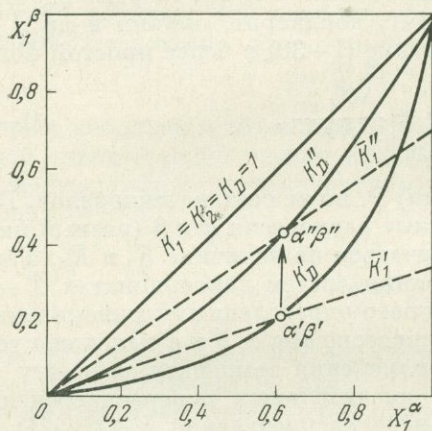


Рис. 12. Одна из возможных схем смещения фигуративной точки на диаграмме фазового соответствия с изменением температуры и давления

менным, тогда как $\bar{K}_1 = X_1^\alpha / X_1^\beta$ изменяется от 4 до 1,33. И если есть данные для оценки пределов интегрирования в формуле

$$RT \int_{\bar{K}_1'}^{\bar{K}_1''} d \ln \bar{K}_1 \approx \Delta V \int_{P'}^{P''} dP, \quad (I-34)$$

то изотермические диаграммы, составленные в координатах этих переменных, могут служить минералогическими барометрами.

При метаморфизме пород крупных геосинклинальных областей (типа южного обрамления Алданского щита) в общем случае с нарастанием глубинности увеличивается и температура метаморфических реакций. Это хорошо прослеживается в ряде метаморфических комплексов, для которых удается с помощью диаграмм фазового соответствия произвести оценки условных градиентов T и P (Перчук, 1969, 1970₁). В этих случаях нередко выполняется условие, отличное от (I-24):

$$\left. \begin{aligned} \Delta S_{(I-22)} = \max; & \quad \Delta V_{(I-22)} = \max; \\ \Delta S_{(I-23)} = \max; & \quad \Delta V_{(I-23)} = \min. \end{aligned} \right\} \quad (I-35)$$

На рис. 12 представлена лишь одна из возможных схем смещения фигуративной точки с изменением T и P . Этот случай иллюстративно мало отличается от условия (I-24). Однако целый ряд полиминеральных равновесий Fe — Mg-минералов, особенно связанных с реакциями гидратации — дегидратации некоторых из них, очень широко распространен в природе. Такие равновесия обычно подчинены условию (I-35).

Совершенно очевидно, что в зависимости от соотношения знаков и величин ΔS и ΔV в смещенных и обменных реакциях фигуративная точка на диаграмме фазового соответствия типа рис. 12 может смещаться в разных направлениях и на разное расстояние. Мы не будем рассматривать все эти случаи. Их легко вывести, накладывая на систему те или иные условия. Заметим лишь, что пример изучения равновесий Fe — Mg-минералов показал, что при региональном метаморфизме пелитовых пород несколько преобладают эффекты реакций обменного типа. При этом «снижение температуры приводит к расширению полей устойчивости водосодержащих Fe — Mg-минералов в область магнезиальных составов, а поля устойчивости равновесных с ними безводных минералов расширяются при этом в железистую область» (Перчук, 1970₁, стр. 323). Однако в амфибол-пироксеновых породах как будто намечается преобладание эффектов равновесий смещенного типа над эффектами перераспределения.

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ПРИРОДНЫХ МИНЕРАЛАХ И В ИХ СИНТЕТИЧЕСКИХ АНАЛОГАХ

Экспериментальные исследования последних лет дали возможность оценить $T - P$ -условия фазовых переходов для многих синтетических и естественных минералов. А для некоторых из них границы удалось определить с помощью диаграмм фазового соответствия (Al_2SiO_5 , Cor, $CaCO_3$ и др.). Здесь мы кратко обсудим фазовые переходы лишь в тех соединениях, которые необходимы для решения петрологических задач. Фазовые переходы первого рода, как известно, происходят с изменением тепловой энергии минерала, его энтропии и удельного объема. Сюда относятся фазовые превращения в Al_2SiO_5 , $CaCO_3(Mg, Fe)_2SiO_4$, $(Mg, Fe)SiO_3$, TiO_2 , SiO_2 и других соединениях, для которых наблюдается разрыв на кривых зависимости S от T или V от P . В табл. 12 приведены $T - P$ -параметры, полученные на основе экспериментальных и геотермобарометрических данных. Во втором случае для оценки $T - P$ -параметров фазового перехода использовалось два метода.

1. Если минерал не представлен изоморфным рядом, оценка $T - P$ -параметров осуществлялась с помощью сосуществующих с ним минералов переменного состава, для которых выведены диаграммы фазового соответствия.

2. Если минерал представлен изоморфным рядом и сосуществует с другим минералом переменного состава, температура фазового перехода оценивалась по излому кривой зависимости $\ln K_D$ от $1/T$ (в случае идеального распределения).

В качестве примера применения первого метода рассмотрим полиморфные переходы соединения Al_2SiO_5 . Им посвящено около двух десятков экспериментальных и расчетных работ. Но и по сей день нет однозначного решения этой задачи, что связано с различного рода экспериментальными трудностями, а также с термодинамической природой этих переходов. Например, установлено (Nariya, Dollase a. Kennedy, 1969), что параметры решетки Sil находятся в прямой зависимости от его состава в отношении $SiO_2 : Al_2O_3$ вплоть до муллита $Al_2Al_2SiO_8$. Это явление в значительной мере может сказаться на равновесиях $Sil + And$ и $Sil + Ky$, $T - P$ -параметры которых будут зависеть от состава Sil. Однако в метаморфических породах в основном распространен стехиометрический Sil, и мы можем с известной долей уверенности оценивать $T - P$ -условия его фазовых переходов.

Вариант $T - P$ -диаграммы был получен на основе биотит-гранатового термометра (Перчук, 1967₁) и данных Ньютона (Newton, 1966₁) по $T - P$ -зависимости кривых $Ky - Sil$ и $Ky - And$. Подбирались природные парагенезисы $Bi + Gr + Ky + And$ или $Bi + Gr + Ky + Sil$, оценивалась t по распределению Fe и Mg в паре $Bi + Gr$, а по кривым Ньютона

Таблица 12

Характеристика $T-P$ -параметров фазовых переходов первого рода в минералах

Номер рисунка	Фазовый переход	Интервал		Метод	Источник
		$t, ^\circ\text{C}$	$P, \text{кбар}$		
13 и 17	$\text{Sil} \rightleftharpoons \text{Ky}$	740—620	10—5,3	Термобарометрия	Данные автора
	$\text{Ky} \rightleftharpoons \text{And}$	620—400	5,3—0,5	Расчет	
	$\text{And} \rightleftharpoons \text{Sil}$	620—795	5,3—0	То же	
13	$\text{Sil} \rightleftharpoons \text{Ky}$	622—1220	5,5—20	Эксперимент	Gilbert, Bell a. Richardson (1968)
	$\text{Ky} \rightleftharpoons \text{And}$	110—622	5,5—0	То же	
	$\text{And} \rightleftharpoons \text{Sil}$	622—847	5,5—0	Расчет	
13	$\text{Sil} \rightleftharpoons \text{Ky}$	595—740	6,5—10,8	Эксперимент	Althaus (1967, 1969)
	$\text{Ky} \rightleftharpoons \text{And}$	595—520	6,5—5,5	»	
	$\text{And} \rightleftharpoons \text{Sil}$	690—595	0—6,5	»	
17	$\text{Qz} \rightleftharpoons \text{Coes}$	700—1700	20—40	Эксперимент	Бойд и Ингланд (1963)
	$\text{Coes} \rightleftharpoons \text{Stish}$	410—830	80—108	»	
		550—1200	82—98	»	
17	$\alpha\text{-Ol}_{\text{Mg}} \rightleftharpoons \beta\text{-Ol}_{\text{Mg}}$	500—1000	110—140	Расчет	Данные автора
		—	—	»	Ahrens a. Syono (1967)
17	$\alpha\text{-Ol}_{\text{Fe}} \rightleftharpoons \gamma\text{-Ol}_{\text{Fe}}$	800—1200	45—55	Эксперимент	Akimoto, Fujisawa (1968)
17—18	$\text{OEn} \rightleftharpoons \text{CEn}$	630—750	5—40	»	Boyd a. England (1965)
17—19	$\text{OFs} \rightleftharpoons \text{CFs}$	800	16	»	Lindsley (1965, 1966)
17—18	$\text{OPig} \rightleftharpoons \text{CPig}$	1000—1150	0—20	»	Brown (1967)
17	$\alpha\text{-Qz} \rightleftharpoons \beta\text{-Qz}$	25—1380	0—35	»	Cohen a. Clement (1967)

Таблица 12 (Окончание)

Номер рисунка	Фазовый переход	Интервал		Метод	Источник
		$t, ^\circ\text{C}$	$P, \text{кбар}$		
17	$\text{At} \rightleftharpoons \text{Bru}$	25—480	0—9	Эксперимент	Dachille, Simons a. Roy (1968)
	$\text{Bru} \rightleftharpoons \text{Ru}$	625—480	0—9	»	
	$\text{Ru} \rightleftharpoons \text{TiO}_2\text{-II}$	480—505	9—80	»	
	$\text{TiO}_2\text{-II} \rightleftharpoons \text{At}$	480—200	9—18	»	
17	$\text{Fo} \rightleftharpoons \text{Liq}$	1700—1120	0—47	Эксперимент	Davis a. England (1963)
17	$\text{OEn} \rightleftharpoons \text{Liq}$	1552—1950	0—46	Эксперимент	Boyd a. England (1963)
	$\text{PEn} \rightleftharpoons \text{OEn}$	1400—1650	5—8	»	
17	$\text{Fa} - \text{Liq}$	1230—1500	0—45	»	Hsu (1967)
17	$\text{Ar} \rightleftharpoons \text{Ca-II}$	400—480	8,3—9,4	Эксперимент	Boettcher a. Wyllie (1968)
	$\text{Ar} \rightleftharpoons \text{Cal-II}$	480—800	9,4—19,8	»	
	$\text{Cal-I} \rightleftharpoons \text{Cal-II}$	980—480	0—9,4	»	
17	$\alpha\text{-Co}_2\text{SiO}_4 \rightleftharpoons \gamma\text{-Co}_2\text{SiO}_4$	940—680	69—60*	Эксперимент	Akimoto a. Sato (1968)
	$\alpha\text{-Co}_2\text{SiO}_4 \rightleftharpoons \beta\text{-Co}_2\text{SiO}_4$	1500—940	77—69*	»	
	$\beta\text{-Co}_2\text{SiO}_4 \rightleftharpoons \gamma\text{-Co}_2\text{SiO}_4$	1500—940	92—69*	»	
17	Графит \rightleftharpoons алмаз	927—25	40—13,7	Расчет, эксперимент	Bundy, Bovenkerk, Strong a. Wentz (1961)
—	$\text{Rin}_{\text{Fe}}\text{-2Wu} + \text{Stish}$	—	—	Эксперимент	Мао, Takahashi a. oth. (1969)

* Давление калибровалось по NaCl.

Таблица 13

Химический состав минералов, сосуществующих с кванитом и силлиманитом

Окислы	Ю.-З. Памир, шахдарынская свита (Зотов, 1967)							Кольский п-ов (Бондаренко, 1971), обр. 381a			Родезия (Chinner a. Sweetman, 1968), обр. 93543		
	обр. 13Б		Обр. 106А			Обр. 55М		Ві	Gr	Opх	Cor	Opх	Sil
	Gr	Ві	Срх	Gr	Ві	Срх	Gr						
SiO ₂	He опр.	He опр.	51,90	He опр.	36,95	50,56	40,36	37,92	39,84	49,54	50,65	55,59	37,05
TiO ₂	»	»	0,13	»	3,40	0,13	0,26	0,69	0,03	0,10	0,00	0,05	—
Al ₂ O ₃	»	»	2,21	»	15,45	2,15	19,50	16,90	21,94	6,29	33,49	5,69	62,33
Fe ₂ O ₃	1,48	1,48	2,57	1,76	2,51	1,27	2,07	2,43	0,51	3,63	0,00	0,00	0,60
FeO	29,95	15,14	8,82	23,02	16,21	12,51	14,36	7,80	20,50	16,35	0,31	2,19	—
MgO	4,20	7,61	11,89	4,70	11,01	9,02	1,16	19,42	14,26	23,36	13,35	35,90	—
MnO	1,45	0,07	0,31	1,52	0,20	0,77	2,59	0,05	0,73	0,36	0,00	0,02	—
CaO	He опр.	He опр.	21,60	8,32	1,51	22,07	18,50	0,62	1,43	0,46	—	0,07	—
Na ₂ O	»	»	0,48	He опр.	0,21	0,52	0,71	0,40	0,06	0,05	—	—	—
K ₂ O	»	»	0,06	»	8,96	0,13	0,12	9,34	0,05	0,12	—	—	—
H ₂ O	»	»	—	»	2,76	0,65	0,40	3,50	0,16	—	2,00	—	—
F	»	»	—	»	0,54	CO ₂ 029	—	0,60	—	—	—	—	—
BaO	»	»	—	»	—	—	—	0,23	—	—	—	—	—
Σ	—	—	99,97	—	99,71	10007	10003	99,90	99,51	10026	99,80	99,51	99,98
X _{Mg}	0,186	0,451	0,650	0,244	0,514	0,528	0,100	0,775	0,540	0,675	0,987	0,968	—
X _{Ca}	—	—	—	—	—	0,950	0,562	—	—	—	—	—	—
K _D ^{Mg}	—	—	—	0,174	—	—	0,1	—	0,565	—	—	—	—
t, °C	650	—	—	670	—	—	570	—	740	—	—	—	800—900*
P, кбар	6,5	—	—	6,5	—	—	6,2	—	10	—	—	—	10—15,5

* Оценка по пределу устойчивости Cor (Schreyer, 1967).

определялось давление. Тройной точке на выведенной диаграмме соответствовали координаты 620°C и $5,5$ *кбар*. Наклоны кривых соответствовали ньютоновским данным. Впоследствии совершенно аналогичная диаграмма была экспериментально получена в Геофизической лаборатории Института Карнеги (Richardson a. oth., 1968; Gilbert a. oth., 1968). Теперь мы имеем возможность, используя равновесия $\text{Orx} - \text{Gr}$, $\text{Spr} - \text{Gr}$ (Перчук, 1967₃) и $\text{Bi} - \text{Gr}$, оценивать $T - P$ -условия равновесий Ky , Sil и And с помощью наших термометров и барометров. Правда, такая возможность пока очень ограничена в связи с редкостью подобных парагенезисов. Пока известны лишь три находки $\text{Ky} + \text{Sil}$, в ассоциации с которыми находятся Gr , Spr или Orx (Зотов, 1967; Перчук, 1967₃; Бондаренко, 1971; Chinner a. Sweatman, 1968). Химические анализы сосуществующих минералов приведены в табл. 13. Парагенезисы следующие:

13Б $\text{Sil} + \text{Ky} + \text{Pl} + \text{Qz} + \text{Bi} + \text{Gr}$;

106А $\text{Qz} + \text{Pl} + \text{Spr} + \text{Gr} + \text{Bi} + \text{Fsp}$;

55М $\text{Spr} + \text{Gr} + \text{Cal}$;

381а $\text{Ky} + \text{Sil} + \text{Spr} + \text{Cor} \pm \text{Sp} + \text{Bi} + \text{Gr} + \text{Orx}$;

93543 $\text{Sil} \rightarrow \text{Ky} + \text{Orx} + \text{Qz} + \text{Cor}$ (местами Cd).

Среди первых трех образцов $\text{Ky} + \text{Sil}$ присутствуют лишь в обр. 13Б, температура равновесия в котором 650°C . Второй и третий образцы отобраны И. А. Зотовым (1967) из той же толщи в целях оценки давления по пироксен-гранатовому барометру.

В обр. 93543 Sil образует псевдоморфозы по кианиту. Но главный его «недостаток» — отсутствие граната, который в столь магнезиальной породе не кристаллизуется (при $t \approx 800-850^{\circ}\text{C}$ и $P = 12-13$ *кбар*).

Для вывода уравнения линии моновариантного равновесия можно использовать параметры памирских и кольского образцов: $6,5$ *кбар* и 650°C ; 10 *кбар* и 750°C . Расчет осуществлялся по уравнению $\Delta V dP = \Delta S dT$, которое интегрировалось в этих пределах. В результате найдено

$$P = 38,9t - 18830 \text{ бар.} \quad (\text{I-36})$$

При $t = 620^{\circ}\text{C}$ линия пересечет изобару $5,3$ *кбар* («тройная точка»).

Наклон линии фазового превращения $\text{Ky} \rightleftharpoons \text{Sil}$, по различным экспериментальным и термохимическим данным, колеблется в сравнительно небольших пределах. Поскольку термо-барометрические данные отсутствуют, можно поступить следующим образом. Наилучшее совпадение тройной точки у нас наблюдается с данными Джильберта (Gilbert a. oth., 1968; Richardson a. oth., 1968). Вместе с тем наклон линий расходится на $14,6$ *бар/град*. Можно предположить, что соотношение производных $\partial P/\partial T$ в случае кианит-андалузитового равновесия будет следующим:

$$\frac{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\text{Ky-Sil}}^{\text{Rich}}}{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\text{Ky-And}}^{\text{Rich}}} = \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)'_{\text{Ky-Sil}}}{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)'_{\text{Ky-And}}} \quad (\text{I-37})$$

Иными словами, принимая тройную точку с координатами 620°C и $5,3$ *кбар*, мы в качестве системы отсчета для вычисления кривой равновесия $\text{Ky} \rightleftharpoons \text{And}$ выбрали данные Ричардсона (Rich), Белла и Джильберта. На основе (I-37) находим

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)'_{\text{Ky-And}} = \frac{38,9 \cdot 10,7}{24,3} = 17,1 \text{ бар/град.} \quad (\text{I-38})$$

Отсюда легко найти уравнение линии фазового перехода

$$P = 17,1t - 5300 \text{ бар.} \quad (\text{I-39})$$

Решая совместно уравнения (I—36) и (I—39), проверяем точность вычислений. Действительно точка пересечения («тройная точка») линий фазовых переходов $Ky \rightleftharpoons Sil$ и $Ky \rightleftharpoons And$ имеет координаты $620^{\circ}C$ и $5,3 \text{ кбар}$, т. е. положение ее практически не изменилось по сравнению с прежними данными (Перчук, 1967₁; Richardson, Bell a. Gilbert, 1968).

Т а б л и ц а 14

Термодинамические характеристики фазовых переходов в системе $Al_2O_3-SiO_2$

Минерал	V	ΔV	ΔS , э. е.	dP/dT , бар/град	Уравнение линии, бар
	см ³				
Силлиманит	49,0	5,7	5,37	38,9	$P = 38,9t - 18830$
Кианит	43,3	8,3	3,46	17,1	$P = 17,1t - 5300$
Андалузит	51,6	-2,6	1,96	-30,4	$P = 24150 - 30,4t$
Силлиманит	49,0				

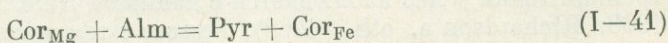
На основе уравнений (I—36) и (I—37) легко получить различные термодинамические характеристики (табл. 14), с помощью которых можно рассчитать третью моновариантную линию (And — Sil) в зависимости от t и P . Для нее

$$P = 24150 - 30,4t \text{ бар}, \quad (I-40)$$

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{And-Sil}} = \frac{\Delta S_{Ky-Sil} - \Delta S_{Ky-And}}{\Delta V_{\text{And-Sil}}} = -30,4 \text{ бар/град}.$$

Остальные термодинамические характеристики приведены в табл. 14. На основе данных этой таблицы построена диаграмма фазовых переходов (рис. 13). Положение моновариантных линий на этой диаграмме иллюстрируется в сравнении с недавними, наиболее полными экспериментальными данными.

В качестве примера использования второго метода приведем равновесие кордиерита с гранатом. Для Gr фазовые переходы неизвестны. В Cor установлены переходы первого и второго рода. На рис. 14 представлена зависимость свободной энергии реакции



от температуры. В интервале $500-690^{\circ}C$ уравнение прямой имеет вид

$$\Delta G^{\circ} = 9640 - 6,67T \quad (\Delta S^{\circ} = 6,67 \text{ э. е.}),$$

а в интервале $690-740^{\circ}C$

$$\Delta G^{\circ} = 4835 - 1,665T \quad (\Delta S^{\circ} = 1,1665 \text{ э. е.}).$$

Наконец, выше $740^{\circ}C$ намечается еще один перелом линии и ее уравнение представлено следующим выражением:

$$\Delta G^{\circ} = 39160 - 35,6T.$$

Перегибы линии на диаграмме рис. 14 свидетельствуют о наличии фазовых переходов типа кордиерит (Cor-I) — промежуточный кордиерит (Cor-II) — индиалит (Ind). Следует отметить, что точка перехода $Cor-II \rightarrow Ind$ зависит от давления воды и t перехода снижается со снижением P_{H_2O} (Schreyer a. Yoder, 1959). Следовательно, метод фазового соответствия оказывается весьма эффективным в познании фазовых переходов. Подробный вывод и анализ кривой на рис. 14 будет дан в разделе, посвященном кордиерит-гранатовому равновесию.

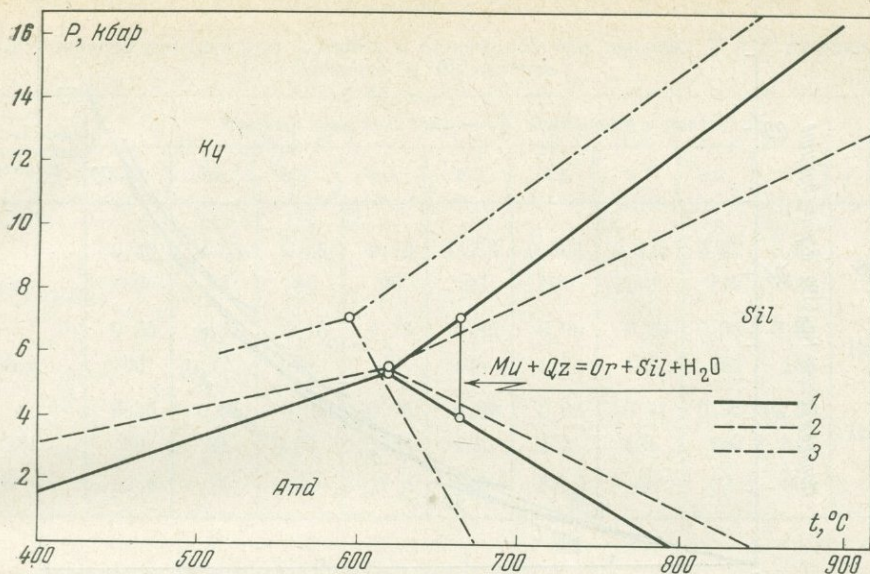
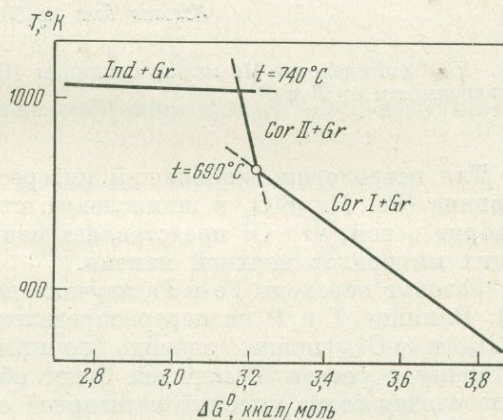


Рис. 13. Фазовые переходы в соединении Al_2SiO_5 в зависимости от температуры и давления

- 1 — расчет приведен в тексте;
 2 — по данным Перчука (1967), а также Джильберта, Белла и Ричардсона;
 3 — по данным Алтхауза

Рис. 14. Фиксация фазового перехода кордиерита при $\sim 690^\circ C$ по температурной зависимости свободной энергии реакции (I — 41)



На примере Cor видно, что его состав практически не влияет на температуру и давление фазового перехода. Во всяком случае таким путем уловить это не удастся. Но иногда эффект влияния состава минерала на $T - P$ параметры фазового перехода весьма существен. Примером могут служить переходы минералов оливиновой структуры в структуру шпинели (табл. 15).

Т а б л и ц а 15

Параметры перехода минералов со структурой оливина в шпинелевую структуру

Соединение	Параметр перехода		V^{Ol} , см ³	V^{SP} , см ³	$\Delta\rho$, %	$\left(\frac{dP}{dT}\right)$, бар/град
	P , кбар	t° , С				
Mg_2GeO_4	0	820	45,87	42,35	8,3	40
Fe_2SiO_4	49	1000	46,39	42,03	10,4	28
Ni_2SiO_4	31	1000	42,51	39,17	8,5	16
Co_2SiO_4	70	900	44,56	40,58	9,8	32
Mg_2SiO_4	125	1000	43,79	39,58	10,6	30
$LiMgVO_4$	—	—	44,71	42,58	5,0	—

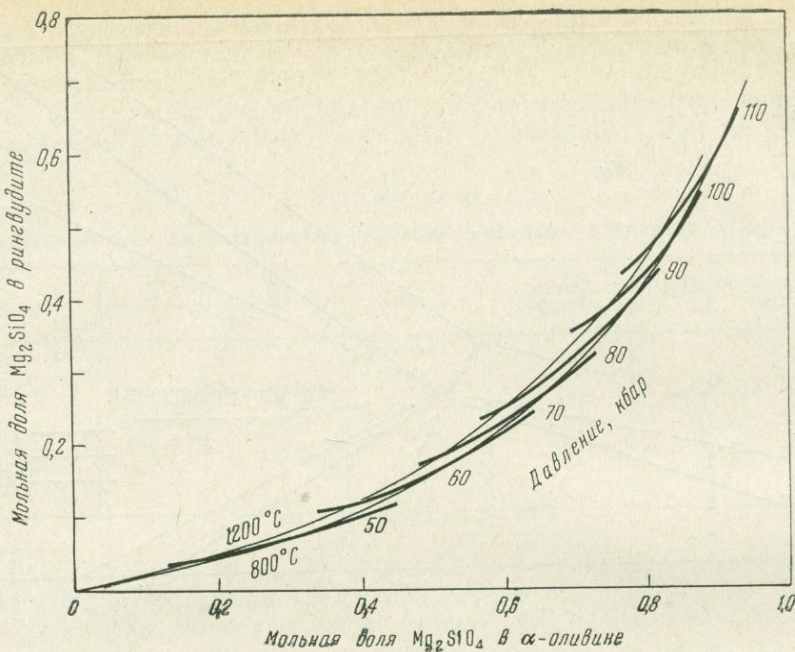
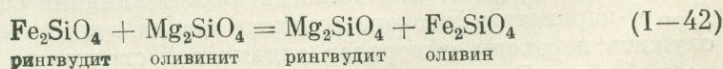


Рис. 15. Распределение Mg между оливином (Ol) и его плотной модификацией (Rin) в зависимости от T и P

Для петрологии наибольший интерес представляет фазовый переход оливина $(\text{Fe}, \text{Mg})_2\text{SiO}_4$ в шпинелевую структуру, поскольку все данные говорят о том, что Ol представляет один из главных породообразующих минералов верхней мантии.

Фазовые переходы Fo и Fa изучены достаточно надежно (см. табл. 12, 15). Влияние T и P на перераспределение изоморфных Mg и Fe между $\alpha\text{-Ol}_{ss}$ и $\gamma\text{-Ol}_{ss}$ можно оценить по правилу (Перчук, 1970₁), согласно которому с ростом T магний будет обогащаться более плотная фаза, обладающая более высокой категорией симметрии. Следовательно, с ростом T магний в данной системе должен перераспределяться из $\alpha\text{-Ol}_{ss}$ в $\gamma\text{-Ol}_{ss}$. Причем, так как в таблице Fe — Mg-минералов (Перчук, 1970₁) эти минералы располагаются рядом (под № 17 и 17'), энтропия обменной реакции



должна быть небольшой, около 1 кал·моль/град.

На рис. 15 нанесены две изотермы (800 и 1200° С) распределения Mg между $\alpha\text{-Ol}_{ss}$ и $\gamma\text{-Ol}_{ss}$, выведенные на базе экспериментальных данных Акимото и Фуджисава (Akimoto a. Fujisawa, 1968; табл. 16). Как видим, с ростом температуры Mg действительно перераспределяется из $\alpha\text{-Ol}_{ss}$ в $\gamma\text{-Ol}_{ss}$, причем энтропия реакции (I-42) равна 1,6—2,3 э. е. Первое значение можно получить с учетом влияния давления на перераспределение Fe и Mg между минералами:

$t, ^\circ\text{C}$	$K_D^{\text{Mg}}(\text{I-42})$	$\Delta G_{(\text{I-42})}^0, \text{ кал/моль}$	$P, \text{ кбар}$
800	0,183	-3620	82
1000	0,206	-4000	88
1200	0,232	-4270	92

Таблица 16

Магнезиальности равновесных оливина и рингвудита при высоких T и P по данным Акимото и Фуджисава

X_{Mg} в α -оли- вине и величина давления	Мольная доля магнезиального компонента в рингвудите									$t, ^\circ C$
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	
X_{Mg}^{O1}	0,39	0,55	0,69	0,78	0,855	0,905	0,935	0,97	0,99	800
$P, \text{ кбар}$	60	71	81	90	99	107	113	119	123	
X_{Mg}^{O1}	0,35	0,56	0,70	0,79	0,85	0,90	0,93	0,96	0,98	1000
$P, \text{ кбар}$	63	77	88	98	106	113	121	128	133	
X_{Mg}^{O1}	0,34	0,54	0,66	0,75	0,80	0,86	0,91	0,96	0,98	1200
$P, \text{ кбар}$	69	81	93	105	113	122	131	140	147	
dP/dT	22,5	25	30	37,5	35	37,5	45	52,5	60	

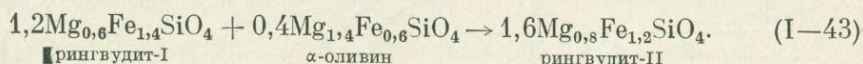
где

$$K_D^{Mg} = \left(\frac{X_{Mg}}{1 - X_{Mg}} \right)^\gamma \left(\frac{1 - X_{Mg}}{X_{Mg}} \right)^\alpha. \quad (I-42a)$$

Если же стабилизировать давление, например, при 90 кбар, получим следующие соотношения:

$t, ^\circ C$	$K_D^{Mg}_{(I-42)}$	$\Delta G_{(I-42)}^0, \text{ кал/моль}$	$\Delta S_{(I-42)}^0, \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$
800	0,188	-3570	~2,29
1000	0,202	-4050	
1200	0,217	-4480	

Согласно экспериментальным данным, с ростом давления при постоянной T расширяется предел устойчивости все более магнезиальных α - $O1_{ss}$ и Rip . Это возможно благодаря вытеснению оливина шпинелью, т. е. за счет изменения количественных соотношений между минералами. Например, при $800^\circ C$ равновесие с ростом P от 80 до 90 кбар смещается вправо



Но с ростом температуры при постоянном давлении эта реакция сместится влево. По данным табл. 16, мы имеем возможность рассчитать объемный и энтропийный эффекты подобных реакций, приложив к ним уравнение Ван-Лаара:

$$\mu_{MgSi_{0,5}O_2}^{\alpha-O1} = \mu_{MgSi_{0,5}O_2}^{\gamma-O1}, \quad (I-44)$$

откуда

$$RT \ln \frac{a_{MgSi_{0,5}O_2}^{\alpha-O1}}{a_{MgSi_{0,5}O_2}^{\gamma-O1}} = \Delta \bar{G}_{(I-43)}. \quad (I-45)$$

Поскольку выполняется закон Нернста (см. рис. 15), можно допустить, что

$$\frac{a_{MgSi_{0,5}O_2}^{\alpha-O1}}{a_{MgSi_{0,5}O_2}^{\gamma-O1}} \approx \frac{X_{MgSi_{0,5}O_2}^{\alpha-O1}}{X_{MgSi_{0,5}O_2}^{\gamma-O1}} = \bar{K}_{(I-43)}, \quad (I-46)$$

где \bar{K} — константа равновесия двух полиморфных модификаций (Mg, Fe) $\text{Si}_{0,5}\text{O}_2$. Подставляем (I—46) в (I—45) и, дифференцируя $\Delta\bar{G}_{(I-43)}$ по T и P , находим уравнение в частных производных

$$RT \left(\frac{\partial \ln \bar{K}_{(I-43)}}{\partial P \partial T} \right) = - \left(\frac{\partial \Delta\bar{G}_{(I-43)}}{\partial P} \right)_T + \left(\frac{\partial \Delta\bar{G}_{(I-43)}}{\partial T} \right)_P \quad (I-47)$$

или

$$d \ln \bar{K}_{(I-43)} = - \frac{\Delta\bar{V}_{(I-43)} dP}{RT} + \frac{\Delta\bar{H}_{(I-43)} dT}{RT^2}. \quad (I-48)$$

На рис. 16 наклоном изотерм определяется объемный эффект реакции типа (I—43):

$$V^{\alpha\text{-O1}} - V^{\gamma\text{-O1}} = \Delta\bar{V}_{800^\circ\text{C}} = - RT \left(\frac{\partial \ln \bar{K}}{\partial P} \right) = - 1,47 \text{ см}^3/\text{моль}. \quad (I-49)$$

В пересчете на изменение молекулярного объема (Mg, Fe) $_2\text{SiO}_4$ при 800 и 1000° С $\Delta\bar{V}_{(I-43)} = -2,94 \text{ см}^3/\text{моль}$. При 1200° в железистой области объемный эффект возрастает до $-3,8 \text{ см}^3/\text{моль}$. Эти значения достаточно хорошо согласуются с расчетными данными, учитывающими изотермическую сжимаемость и коэффициенты теплового расширения $\alpha\text{-O1}$ и Rin (Ahrens a. Syono, 1967; Akimoto a. Fujisawa, 1968). Следовательно, точность экспериментальных исследований Акимото и Фуджисава как будто достаточно высока.

Линейная связь $\lg \bar{K}$ с P на рис. 16 свидетельствует о том, что соотношение (I—46) справедливо в широком интервале температуры и составов равновесных фаз. Следует ожидать, что достаточно точно может быть

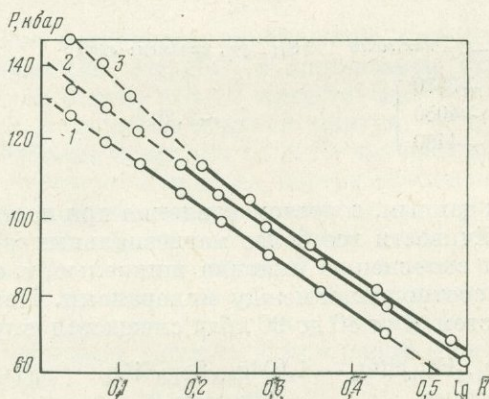


Рис. 16. Зависимость константы равновесия оливина с рингвудитом от давления при 800 (1), 1000 (2) и 1200° С (3) (см. табл. 16)

Рис. 17. T — P -зависимости полиморфных превращений простейших минералов (по данным табл. 12)

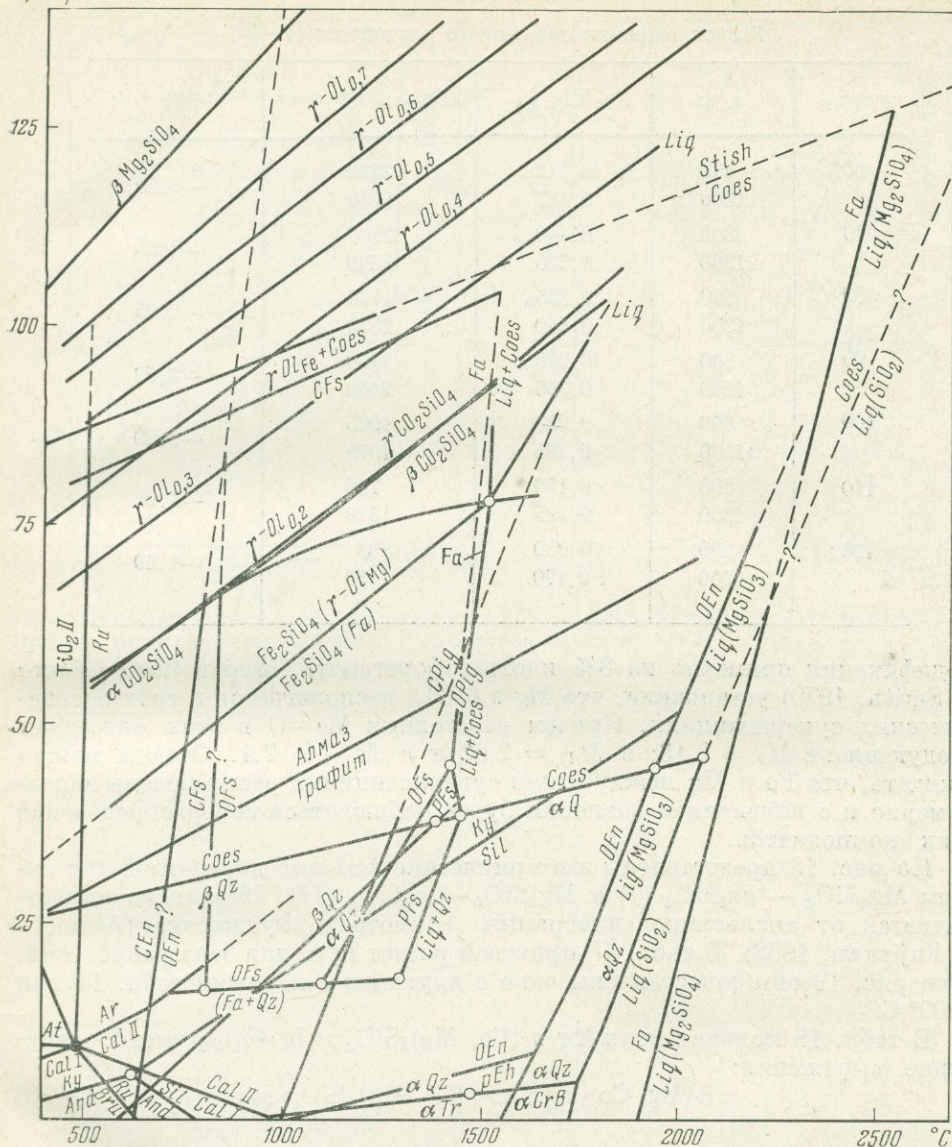
рассчитан и энтропийный эффект реакции (I—43). Для этого используем соотношение

$$\left(\frac{\partial \Delta\bar{G}^0_{(I-43)}}{\partial T} \right)_P = - \Delta\bar{S}_{(I-43)}$$

и произведем расчеты в двух интервалах изменения давления. Результаты вычислений приведены в табл. 17.

В этой таблице величина $-\Delta\bar{S}$ изменяется от 3,6 до 1,9 э.е., т. е. при постоянном значении $\Delta\bar{V} \approx 2,94$ наклон кривых предела устойчивости каждого данного состава шпинели на T — P -диаграмме будет изменяться с ростом давления, а при каждом данном значении $X_{\text{Mg}}^{\gamma\text{-O1}}$ производная dP/dT должна возрастать от ~ 20 до 51 бар/град . Это приблизительно соответствует тем же значениям в табл. 16. Средний наклон линий постоянного состава $\gamma\text{-O1}_{\text{ss}}$, согласно табл. 16, равен 38 бар/град , а по данным табл. 17 — 34 бар/град . Линии постоянного состава $\gamma\text{-O1}_{\text{ss}}$ нанесены на рис. 17. При этом мы пренебрегли некоторым изменением угла их наклона с изменением

Р, кбар



T и *P*: учтено лишь изменение средней производной dP/dT с ростом магнетизальности фаз.

Все приведенные расчеты и диаграммы опирались на экспериментальные данные Акимото и Фуджисава. Эти авторы исследовали систему Fe_2SiO_4 — Mg_2SiO_4 лишь до 100 кбар. Результаты они экстраполировали до 130—140 кбар, полагая, что диаграмма состояния данной системы относится к диаграммам первого типа Розебума. Их предположение, однако, не оправдалось. Эксперименты Рингвуда и Майера (Ringwood a. Major, 1970) и Кавая с сотрудниками (Kawai a. oth., 1970) показали, что в данной системе, так же как и для соединения Co_2SiO_4 (Akimoto a. Sato, 1968; см. табл. 12) существует три полиморфных модификации: α , β и γ . Причем β - Ol_{ss} установлен Рингвудом и Майером (Ringwood a. Major, 1966), а недавно Мур и Смит определили кристаллическую структуру этого соединения. В частности, определены параметры элементарной ячейки: $a = 8,248$; $b = 11,444$; $c = 5,6960$ Å; $\rho = 3,47$ г/см³. Эта

Т а б л и ц а 17

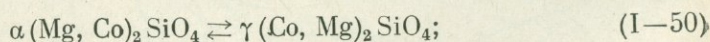
Расчет энтропии смещенного равновесия (I—43)

P , кбар	t , °C	$\lg \bar{K}_{(I-43)}$	$\Delta \bar{G}_{(I-43)}$, кал/моль	$\Delta \bar{S}_{(I-43)}$, э. е.
60	800	0,512	2520	—3,60
	1200	0,587	3960	
70	800	0,440	2160	—3,35
	1200	0,520	3500	
80	800	0,365	1790	—2,95
	1200	0,440	2970	
90	800	0,295	1450	—2,52
	1200	0,365	2460	
100	800	0,223	1095	—2,20
	1200	0,293	1975	
110	800	0,150	736	—1,96
	1200	0,225	1520	
120	800	0,080	393	—1,89
	1200	0,170	1150	

модификация примерно на 8% плотнее форстерита. Мур и Смит (Moore a. Smith, 1970) установили, что Mg в $\beta\text{-Ol}_{ss}$ располагается в трех октаэдрических суперпозициях. Причем расстояния Me—O в этих октаэдрах следующие: в $M_I = 2,13$; в $M_{II} = 2,02$ и в $M_{III} = 2,1$. Отсюда можно ожидать, что Fe и Mg между этими суперпозициями распределены неравномерно и с изменением давления будет наблюдаться перераспределение этих компонентов.

На рис. 18 представлены изотермические фазовые диаграммы для систем $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 - \text{Fe}_2\text{SiO}_4$ (I) и $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 - \text{Co}_2\text{SiO}_4$ (II). Первая из них отличается от аналогичной диаграммы Акимото и Фуджисава (Akimoto a. Fujisawa, 1968). В табл. 18 приведен расчет $\lg \bar{K}$ для этих равновесий, а на рис. 19 они сопоставлены одно с другим и с данными табл. 17 при 1000°C .

В табл. 18 мольная доля Mg в $(\text{Co}, \text{Mg})_2\text{SiO}_4$ и $\lg \bar{K}_{(I-50)}$ имеют следующие выражения:



Т а б л и ц а 18

 Параметры равновесий в различных системах при 1000°C , рассчитанные по экспериментальным данным (Ringwood a. Major, 1970)

Система	$X_{\text{Mg}}^{\text{Rin}}$	0,05	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60	0,70	0,80
$\text{Mg}_2\text{SiO}_4 - \text{Fe}_2\text{SiO}_4$	$X_{\text{Mg}}^{\alpha\text{-Ol}_{ss}}$	0,30	0,50	0,70	0,80	0,86	0,90	0,93	0,94	—
	$\lg \bar{K}_{(I-43)}$	0,779	0,700	0,544	0,426	0,332	0,256	0,190	0,128	—
	P , кбар	63	73	88	98,5	105	110	113	115	—
$\text{Mg}_2\text{SiO}_4 - \text{Co}_2\text{SiO}_4$	$X_{\text{Mg}}^{\alpha\text{-Ol}_{ss}^*}$	0,41	0,21	0,37	0,52	0,65	0,73	0,75	0,80	0,86
	$\lg \bar{K}_{(I-50)}$	0,343	0,322	0,267	0,239	0,212	0,165	0,098	0,058	0,032
	P , кбар	75	78,5	85	91	97,5	103	130	160	188

* $\text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Co})$ в $(\text{Mg}, \text{Co})_2\text{SiO}_4$.

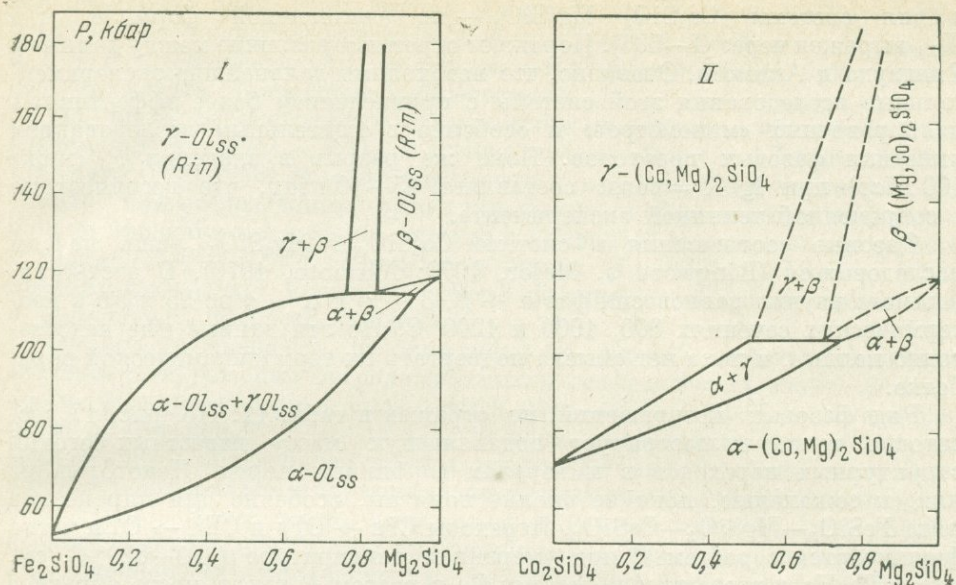


Рис. 18. Диаграммы состояния систем $\text{Fe}_2\text{SiO}_4 - \text{Mg}_2\text{SiO}_4$ и $\text{Co}_2\text{SiO}_4 - \text{Mg}_2\text{SiO}_4$ в зависимости от давления при 1000°C (Ringwood a. Major, 1970)

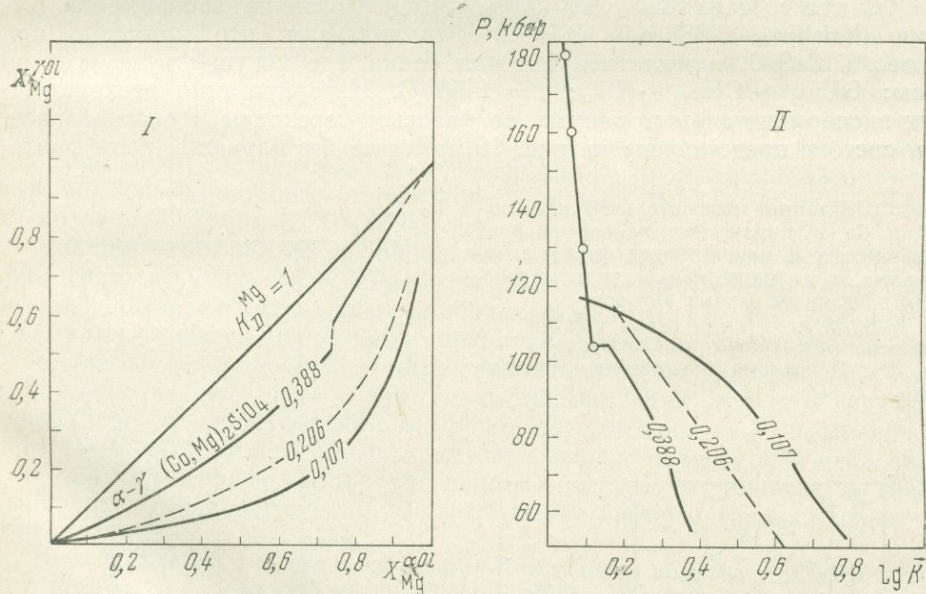


Рис. 19. Распределение Mg между оливинами и их плотными модификациями в системах $\text{Fe}_2\text{SiO}_4 - \text{Mg}_2\text{SiO}_4$ и $\text{Co}_2\text{SiO}_4 - \text{Mg}_2\text{SiO}_4$ (I) и зависимость $\lg \bar{K}_{(I-43)}$ и $\lg \bar{K}_{(I-50)}$ от давления (II) при 1000°C

0,107 и 0,388 — по экспериментальным данным Рингвуда и Майера (Ringwood a. Major, 1970); 0,206 — по данным Акимото и Фуджисава (Akimoto a. Fujisawa, 1968)

$$\bar{K}_{(I-50)} = X_{\text{Mg}}^{\alpha} / X_{\text{Mg}}^{\gamma} = \exp(\Delta G_{(I-50)} / RT), \quad (\text{I}-50\text{a})$$

где

$$X_{\text{Mg}} = \text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Co}). \quad (\text{I}-50\text{b})$$

На рис. 19 видно, что кобальтовый γ -Ol более магниофилен, чем Fe-Mg шпинель. Значения $K_{D(I-42)}^{\text{Mg}}$ рассчитаны по формуле (I-42a),

а для системы $\text{Co}_2\text{SiO}_4\text{—Mg}_2\text{SiO}_4$ — по аналогичной формуле, где X_{Mg} выражен через (1—506). Поражает огромное различие между данными Рингвуда и Акимото. Очевидно, что необходимы дальнейшие экспериментальные исследования этой системы с привлечением более эффективных калориметрических «манометров» и особенно с тщательным исследованием кинетики фазовых переходов. Пока же разрыв в значении P (ниже 100 кбар) при $\lg \bar{K} = \text{const}$ составляет 15—10 кбар, что несовместимо с современной техникой эксперимента.

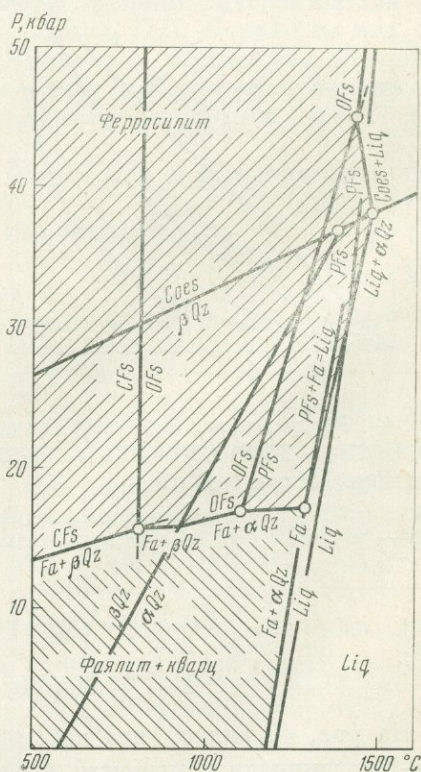
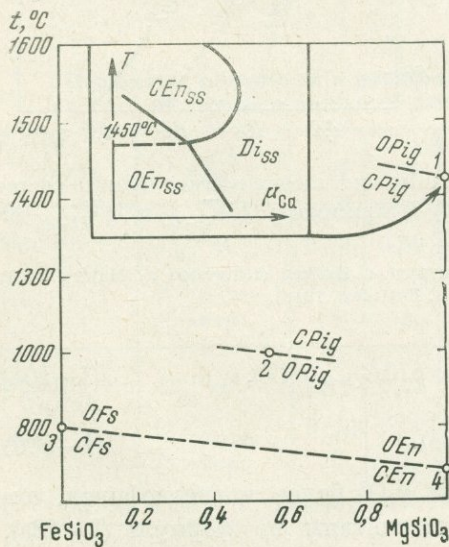
Фазовые соотношения в системе $\text{Co}_2\text{SiO}_4\text{—Mg}_2\text{SiO}_4$ лишь начали исследоваться (Ringwood a. Major, 1970; Akimoto, 1970). В частности, Акимото изучил равновесия фаз $\alpha + \beta$, $\beta + \gamma$ и $\alpha + \gamma$ до 95 кбар в изотермических сечениях 800, 1000 и 1200° С. Но эти данные еще недостаточно полные, и пока нет смысла подвергать их термодинамической обработке.

Ряд фазовых превращений не отражен в табл. 12. Но рис. 17 достаточно точно иллюстрирует подавляющую массу известных сегодня структурных переходов в минералах глубинных пород. Некоторые из них, к сожалению, пока не вполне понятны, особенно для пироксенов ряда $\text{FeSiO}_3\text{—MgSiO}_3\text{—CaSiO}_3$. Переходы $\text{CFs} \rightarrow \text{OFs}$ и $\text{CEn} \rightarrow \text{OEn}$ четко фиксируются с ростом P при умеренной температуре (670—820° С, см. рис. 17). Но с введением в систему Ca с ростом P имеет место обратное превращение — ромбической модификации в моноклинную, что довольно уверенно зафиксировано (Brown, 1967) в интервале 0—20 кбар и 1000—1150° С для состава $(\text{Ca}_{0,089}\text{Mg}_{0,482}\text{Fe}_{0,429})\text{SiO}_3$. Недавние эксперименты Куширо (Kushiro, 1968) при $P = 20$ кбар показали, что примерно при 18 вес.% CaSiO_3 в энстатите имеется точка, где сосуществуют все три фазы: $\text{OEn}_{\text{ss}} + \text{CEn}_{\text{ss}} + \text{Di}_{\text{ss}}$; $t = 1450^\circ \text{C}$. Интерпретация всех известных экспериментальных данных по фазовым переходам в рассматриваемой системе представлена на рис. 20, который без изрядной доли фанта-

Рис. 20. Влияние относительной концентрации Ca в пироксенах на соотношение ромбических и моноклинных форм в зависимости от их магнезиальности и температуры по данным разных авторов

1 — Kushiro (1968); 2 — Brown (1967); 3 — Lindsley (1966); 4 — Boyd a. England (1965)

Рис. 21. Некоторые равновесия в системе $\text{FeSiO}_3\text{—SiO}_2\text{—Fe}_2\text{SiO}_4$ при высоких T и P



зии объяснить пока очень трудно. Скорее всего, переходы $CEn \rightarrow OEn$ и $CFs \rightarrow OFs$ окажутся метастабильными. Тогда все найдет свое место, и $T - P$ -устойчивость Орх, моделируемая в экспериментах, будет строго соответствовать природным наблюдениям.

Из числа рассмотренных здесь систем наилучшим образом сейчас изучена система $FeO - SiO_2$. В интерпретации Линдсли (Линдсли, 1969; Lindsley, 1965; 1966) фазовые равновесия в ней представлены на рис. 21. Кстати, при исследованиях орто-клиноинверсии ферросилита появились первые признаки метастабильности этого перехода в низкотемпературных условиях ($650-850^\circ C$). Линдсли и Муноц (Lindsley a. Munoz, 1968) предполагают, что инверсия здесь вызвана стрессовыми явлениями в аппаратуре высокого давления.

Не все превращения, изображенные на рис. 17, имеют одинаковое значение для решения петрологических и геофизических задач. В частности, фазовые переходы $Coos \rightarrow Stish$, $CFs \rightarrow OFs$, $Cal-II \rightarrow Ag$ и некоторые другие при $P > 10-15$ кбар не могут происходить в нижней части земной коры или в верхней мантии, так как состав этих оболочек не соответствует минеральным парагенезисам данных систем (принцип минеральных фаций). В частности, невозможен в мантии переход $Coos \rightarrow Stish$, поскольку она недопосыщена кремнеземом (см. главу I), а при реакциях с выделением SiO_2 кремнекислота, по-видимому, растворяется во флюидах и выносится в кору.

Фазовые переходы второго рода имеют меньшее значение для глубинной петрологии, так как эти структурные инверсии происходят при постоянстве теплосодержания и энтропии системы (наблюдается лишь скачок температурной зависимости теплоемкости; в точке перехода коэффициенты теплового расширения и изотермической сжимаемости проходят через максимум). Такого рода переходы известны в нефелине и в некоторых других минералах. Но нельзя их недоучитывать при выводе диаграмм фазового соответствия, что особенно ярко проявляется на примере нефелин-полевошпатового термометра (Перчук, 1970_{1,2}) и полилитных превращений (Перчук, 1972₁).

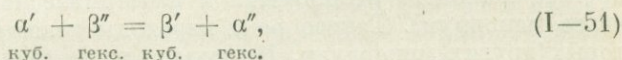
В термодинамической и минералогической литературе в последние годы часто обсуждается проблема фазовых переходов второго рода. Все большее число исследователей приходит к выводу, что для минералов, кристаллизующихся в разных сингониях (или же пространных группах), но имеющих одинаковый химический состав, превращения первого и (или) второго рода — крайние состояния таких систем. В подавляющей массе случаев фазовые переходы осуществляются с постепенной перестройкой структуры в некотором интервале температуры и давления, т. е. для них характерны промежуточные типы фазовых переходов. Таковы полилитные превращения и классические системы типа «порядок — беспорядок».

В минералогии с этой точки зрения наилучшим образом изучены полевые шпаты и некоторые сульфиды (MoS , ZnS). Известно, например, что низкий альбит с ростом температуры превращается в высокий альбит. Причем степень триклинности изменяется постепенно. На этой основе предпринимались попытки создания геологического термометра. Но они не увенчались успехом. Степень триклинности непосредственно связана со степенью упорядочения Si и Al в структуре Fsp . Но нет сомнения в том, что существенное влияние на нее должна оказывать упорядоченность более крупных катионов (K, Na, Ca, Sr и др.).

Фазовые переходы типа $Ab_{low} \rightarrow Ab_{high}$ принято относить к превращениям второго рода, хотя скачка теплоемкости при этом не наблюдается. Более того, Ab_{low} и Ab_{high} различаются по теплотам и энтропиям образования. Вместе с тем и в этих функциях невозможно обнаружить скачка при изменении температуры. Поэтому подобного рода минералы следовало бы назвать минералами переменной структуры (по аналогии с минералами

переменного состава). В принципе в минералогической литературе такой подход уже известен («степень триклинности», «степень некубичности» и т. п.). Но в термодинамическом аспекте открывается возможность в связи с этим объяснить ряд закономерностей природного и искусственного минералообразования. К этой же проблеме относятся задачи по политипии кристаллов — одномерному полиморфизму по кристаллографической оси c . Сложность подобных задач с термодинамической точки зрения обусловлена малыми величинами энергетических эффектов при фазовых переходах. Часто они значительно меньше величин энергий активации (Верма и Кришна, 1969). Это послужило поводом Шнееру (Schneer, 1955) рассмотреть политипизм как фазовый переход второго рода. Он применил теорию Брэгга — Вильямса (Bragg a. Williams, 1934) к интерпретации политипии на основе термодинамики систем типа порядок — беспорядок. С этой точки зрения он теоретически исследовал модель плотно упакованной структуры, в которой каждый слой находится в кубическом либо в гексагональном окружении. Исследовав зависимость константы равновесия двух таких слоев от температуры, он пришел к выводу, что с ростом T гексагональные слои должны «вытеснять» из структуры кристаллов кубические слои. В общем случае такой подход вполне правомочен, хотя и не объясняет закономерностей, наблюдаемых в природе. Более того, он может быть распространен на случай равновесия двух кристаллов α и β с развитой политипией, что дает возможность подойти на этой основе к проблеме термометрии (Перчук, 1972₁).

Рассмотрим ту же модель — наиболее распространенную политипию при фазовых переходах кубических модификаций в гексагональные. Обменные равновесия в этом случае можно описать уравнением реакции типа



где штрихи ' и '' обозначают кубический и гексагональный политипы соответственно в каждой из фаз. При постоянных температуре и давлении распределение кубического политипа между фазами α и β определяется константой

$$K_{D(\text{I-51})} = \frac{N_{\alpha'}(1 - N_{\beta'})}{(1 - N_{\alpha'})N_{\beta'}} = \exp \left[\frac{(\bar{G}_{\alpha'} + \bar{G}_{\beta'}) - (\bar{G}_{\alpha''} + \bar{G}_{\beta''})}{RT} \right], \quad (\text{I-52})$$

где $\bar{G}_i = \bar{G}_i^0 + \bar{G}_i^e$ — парциальные энергии стабилизации соответствующих слоев в фазах α и (или) β , которые складываются из энергий изолированных слоев и энергий взаимодействия кубических и гексагональных слоев.

Обозначим числитель под знаком \exp через $\Delta \bar{G}_{\alpha\beta}$ и, дифференцируя (I-51) по T и P , находим

$$\left(\frac{\partial \ln K_{D(\text{I-51})}}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta H_{(\text{I-51})}}{RT^2}; \quad \left(\frac{\partial \ln K_{D(\text{I-51})}}{P} \right) = - \frac{\Delta V_{(\text{I-51})}}{RT} \quad (\text{I-53})$$

или

$$d \ln K_{D(\text{I-51})} = \left(\frac{\Delta H_{(\text{I-51})}}{RT^2} \right)_P dT - \left(\frac{\Delta V_{(\text{I-51})}}{RT} \right)_T dP. \quad (\text{I-54})$$

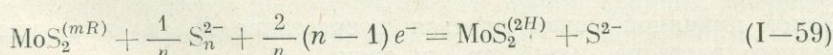
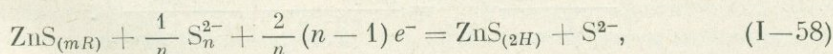
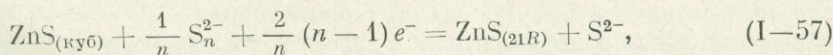
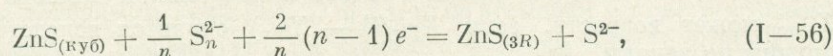
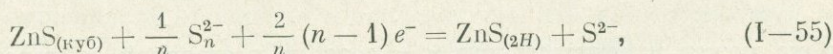
В зависимости от величин теплового (ΔH) и объемного (ΔV) эффектов в реакции (I-51) изменится и величина K_D .

Здесь мы распространили закон распределения на компоненты структуры и получили зависимости, мало чем отличающиеся от уравнений, описывающих распределение химических компонентов (Перчук, 1970₁). Такой подход может оказаться плодотворным при исследовании политипии сосуществующих минералов. Вместе с тем тепловые и объемные эффекты политипных превращений столь малы, что вряд ли удастся исполь-

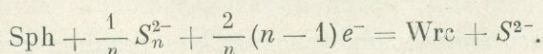
зовать зависимости (I—53) для оценок $T - P$ -условий минералообразования. Однако представляется возможность с термодинамических позиций объяснить ряд явлений полиморфизма, широко развитых в природных процессах минералообразования.

Снижение температуры гидротермальных процессов должно было бы привести к возрастанию симметрии кристаллов, имеющих слоистые структуры, а увеличение давления — к обратному эффекту. Так, при малом давлении следовало ожидать, что в низкотемпературных гидротермальных месторождениях возникнут исключительно кубические сульфиды (сфалерит, молибденит и т. п.), для которых известно явление полиптипии. В действительности это не так. Ромбоэдрические и гексагональные полиптипы нередко встречаются в любых классах месторождений (Чухров и др., 1968; Платонов, 1969). Лишь в недавнем сообщении Хуршудян с сотрудниками (1969) отмечается преобладание молибденита $2M$ над $3R$ в изверженных породах по сравнению с молибденитами гидротермальных месторождений. Отсюда ясно, что равновесия внутри кристаллов зависят не только от температуры. Не менее существенный фактор — состав и свойства рудообразующих флюидов.

В водном растворе сера может находиться в виде различных ионов (простых и комплексных). Это общеизвестно. В зависимости от ионного состава структура раствора будет изменяться, как будут изменяться и силы электростатического взаимодействия между различными ионами. Влияние температуры, как и в случае кристаллов, приведет к изменению структурного состояния раствора. Например, сера в водном растворе помимо комплексных ионов с кислородом (SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , $S_2O_4^{2-n}$, $S_4O_6^{2-}$ и др.) и водородом (HSO_3^- , HSO_4^- , $HS_2O_4^-$ и др.) может комплексоваться в виде ионов S_{n+1}^{2-} , где $n = 0, 1, 2, 3, 4$. Подобные полимерные ряды ионов можно рассматривать как своеобразные полиптипы. Соотношение их концентраций в растворе постоянного состава с изменением температуры будет закономерно меняться. Так, возрастание T приведет к сдвигу реакции $S_{1+n}^{2-} = S^{2-} + nS$ вправо. Следовательно, при высоких значениях T в закрытой системе должны преобладать равновесия низкосимметричных полиптипов сульфидов ($3R, 9R, 15R, 21R, 2H, 4H$ и др.) с водным раствором повышенной относительной концентрации ионов S^{2-} . Во всяком случае правые стороны обменных равновесий типа



должны быть более высокотемпературными. Рассмотрим реакцию (I—55) на примере смеси крайних полиморфов — вюрцита и сфалерита:



Фазовый переход возможен (в чистой системе) при $t = 1020^\circ C$ и $P = 1 \text{ атм.}$ При значительно более низких значениях t в сфалерите присутствует примесь некубических полиптипов (Платонов и др., 1969). На основе данных табл. 19 ниже рассчитаны изменения констант равновесия (K_P^T) при $T = 298$ и $700^\circ K$ и переменном значении n :

n	$\Delta S_{298}^{(I-55)}$	$\Delta H_{298}^{(I-55)}$	$\Delta G_{298}^{(I-55)}$	$\Delta G_{700}^{(I-55)}$	K_P^{298}	K_P^{523}	K_P^{700}
2	12,49	5678	1958	-3,075	+0,363	1,28	9,15
3	16,36	7728	2848	-7,722	+0,081	1,22	10,64
4	19,25	8828	3088	-4,672	0,054	1,312	28,8

где $\Delta S_{298}^{(I-55)}$ — энтропийный, а $\Delta H_{298}^{(I-55)}$ — тепловой эффекты реакции (I-55) при 298° К, $\Delta G_{(I-55)}$ — изменение потенциала Гиббса при данных T . Расчет осуществлялся по уравнению Гиббса — Гельмгольца без учета температурной зависимости C_p (для ионов данные неизвестны). Это не может исказить основные соотношения: возрастание температуры неизбежно приведет к обогащению структуры ZnS «вюрцитовыми» слоями, а раствора — ионом S^{2-} (рис. 22).

Т а б л и ц а 19

Термохимические константы ионов серы в разбавленных водных растворах и константы некоторых сульфидов (Карпов и др., 1968; Robbie a. Waldbaum, 1968)

Ион серы	ΔH_{298} , ккал	S_{298} , э. е.	Сульфид	Разновидность	ΔH_{298} , ккал	S_{298} , э. е.
S^{2-}	+7,8	+20,6	ZnS	Сфалерит	-48,623	+13,77
$\frac{1}{2} S_2^{2-}$	+4,65	+10,9	ZnS	Вюрцит	-46,095	+16,56
$\frac{1}{3} S_3^{2-}$	+2,6	+7,03	MoS ₂	2H	-73,200	+14,96
$\frac{1}{4} S_4^{2-}$	+1,49	+4,14	MoS ₂	3R	—	—

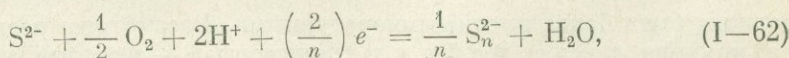
Константа равновесия равна

$$K_{T,P}^{(I-55)} = - \exp \left[\frac{\Delta G^{(I-55)}}{RT} \right]_{P, pH} = \left[\frac{X_{Wrc}^{ZnS}}{(1 - X_{Wrc}^{ZnS})} \right] \left[\frac{X_{S_2^{2-}}^{aq}}{(1 - X_{S_2^{2-}}^{aq})} \right] [e^-]^{\frac{2}{n}(1-n)} \quad (I-60)$$

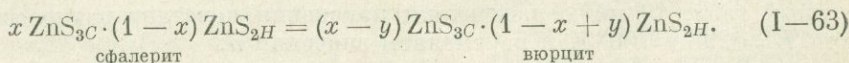
и не может измениться при $n = \text{const}$ и постоянной температуре. Но X_{Wrc}^{ZnS} может возрасти, если $X_{S_2^{2-}}/(1 - X_{S_2^{2-}})$ снизится вследствие иных причин по закону

$$\left[\frac{(1 - X_{S_2^{2-}}^{aq})}{X_{S_2^{2-}}^{aq}} \right]_{T,P} = \frac{[e^-]^{\frac{2}{n}(1-n)}}{K_{T,P}^{(I-55)}} \left[\frac{X_{Wrc}^{ZnS}}{(1 - X_{Wrc}^{ZnS})} \right]. \quad (I-61)$$

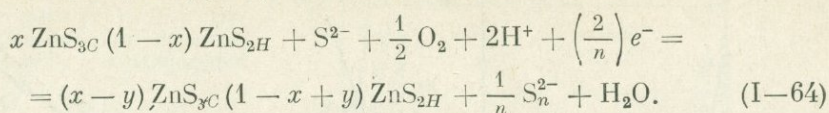
Такой причиной может явиться возрастание P_{O_2} и (или) кислотности водного раствора, например, по схеме



так что даже в изотермических условиях эта реакция сместится вправо. Из опыта изучения сульфидных месторождений известно, что в низкотемпературных условиях встречаются ZnS типа 3R, 15R, 2H, 4H... В частности, широко распространена политипия, которую можно выразить равновесием



Здесь $x \geq 0,9 \geq y$. С учетом взаимодействия кристаллического поля с «полем» раствора суммируем (I-62) и (I-63) и находим



При возрастании P_{O_2} и a_{H^+} реакция смещается вправо. В результате точка e_1 на изотерме 250°C смещается в сторону возрастания мольной доли комплексных ионов S_{n+1}^{2-} и как следствие начнет возрастать $X_{\text{Wrc}}^{\text{ZnS}}$ (см. рис. 22). Такие условия легко осуществляются в низкотемпературных месторождениях ($T = 200 \div 300^\circ \text{C}$) малых глубин. Здесь высокий окислительный потенциал (μ_{O_2}), кислотность и повышенная концентрация ионов S_{n+1}^{2-} , что проявляется в нарушении стехиометрии низкотемпературных вюрцитов (Scotch a. Barnes, 1966).

К совершенно аналогичным выводам на основе рентгеновского и минералогического изучения политипов ZnS пришли А. Н. Платонов, Т. Н. Шадлун, О. П. Полякова и М. Г. Добровольская (1969). Кроме того, как указывают эти авторы, еще в начале этого века Аллен с сотрудниками экспериментально доказали, что с ростом кислотности растворов расширяются поля стабильности гексагональных модификаций ZnS .

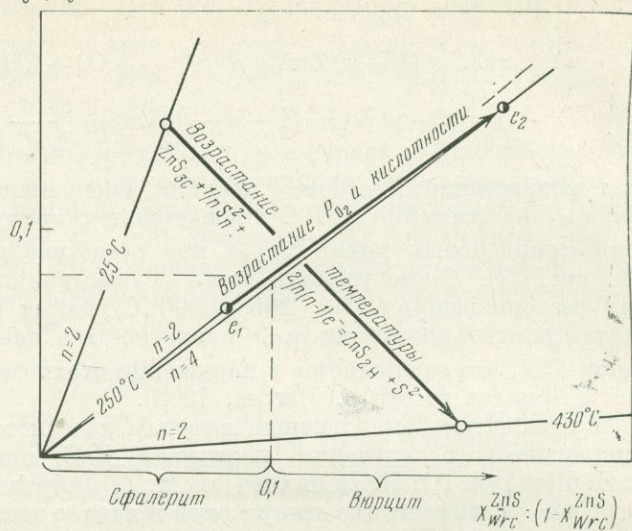
Можно предположить, что аналогичные соотношения будут наблюдаться в месторождениях молибденита MoS_2 с политипами $3R$ и $2H$ (трехслойная ромбоэдрическая тригональная и двухслойная гексагональная модификации). Фазовый переход здесь одномерный и энтропийный его эффект исчезающе мал. То же касается энергетического эффекта. Так что соотношение $3R$ и $2H$ в MoS_2 целиком будет описываться уравнением, подобным предыдущему,

$$\left(\frac{X_{2H}^{\text{MoS}_2}}{1 - X_{3R}^{\text{MoS}_2}} \right)_{T,P} = K_{T,P}^{(\text{I-63})} \left(\frac{1 - X_{\text{S}^{2-}}^{aq}}{X_{\text{S}^{2-}}^{aq}} \right) [e^-]^{\frac{2}{n}(n-1)}$$

с той лишь разницей, что возможно сосуществование $3R + 2H$ (Чухров и др., 1968; Хуршудян, 1969). Это явление подобно распаду твердого раствора в зависимости от состава и температуры, что иллюстрируется на схематическом рис. 23. Очевидно, что если экспериментально будут выведены диаграммы типа рис. 22 и 23, то со временем мы сможем количественно оценить температуру по константе реакции $\text{Sph}^{(nR)} + \text{MoS}_2^{(2H)} = \text{MoS}_2^{(3R)} + \text{Wrc}^{(2H)}$. Зная температуру и анионный состав раствора, можно будет оценить его кислотность и т. п. Для этого необходимо будет лишь очень точно изучить «политипный состав» сосуществующих MoS_2 и ZnS . Не исключена возможность, что объемные эффекты подобных обменных реакций окажутся достаточными для оценки влияния давления на равновесия сульфидов, дающих полиморфные и политипные модификации.

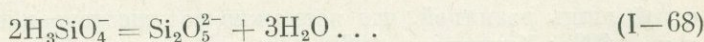
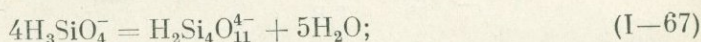
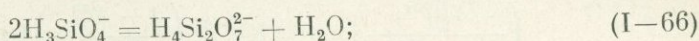
Здесь были рассмотрены лишь два сульфида — ZnS и MoS_2 в равновесии с водными растворами. Причем модель последних обсуждалась лишь в отношении комплексирования ионов типа S^{2-} . Как отмечалось, число комплексных ионов серы значительно больше и они более разнообразны. Предстоит исследовать взаимодействия этих комплексов в зависимости от pH , E_h и температуры гидротермальных растворов. И лишь затем можно будет перейти к моделированию обменных равновесий их с полиморфными модификациями сульфидов. Очевидно также, что подобные соотношения должны распространяться на равновесия любых полиморфных модификаций с цепью политипных переходов, особенно в минералах со слоистыми структурами. Изменение кислотности водных

$$1 - \chi_{S^{2-}}^{a4} / \chi_{S^{2-}}^{a4}$$



растворов и их анионного состава даже при постоянных T и P будет приводить к фазовым переходам первого рода благодаря одномерному полиморфизму в сосуществующих кристаллах.

По аналогии с силикатными расплавами (Перчук, 1968, 1970₁) можно предположить, что в водных растворах поликремниевых кислот равновесия комплексов опишутся уравнениями



Иначе говоря, ортокремниевая кислота переходит в метакремниевую с выделением воды и со структурной перестройкой комплексов. Можно ожидать, что смещение этих равновесий вправо произойдет при повышении температуры: это обычно для реакций дегидратации. С другой стороны, возрастание P_{H_2O} приведет к увеличению поля стабильности ортосиликатного комплекса на диаграмме $P_{H_2O} - T$. Равновесия (I-65) — (I-68) должны иметь небольшие энергетические эффекты. Например, ΔG_{298}^0 для аниона ортокремниевой кислоты равна $-299,31$ ккал/моль, а для метакремниевой — $243,5$ ккал/моль. С учетом $\Delta G_{H_2O}^{298} = -56,692$ ккал/моль изменение свободной энергии Гиббса в реакции (I-65) составляет $-0,9$ ккал/моль.

Незначительные величины изменений изобарного потенциала характерны и для фазовых переходов в кристаллах. Например, переход низкого альбита в высокий характеризуется изменением ΔG_{298}^{298} , равным $1,3$ ккал. Однако этот переход осуществляется с постепенной перестройкой структуры — с увеличением степени моноκлинности Ab. Равным образом протекают и реакции (I-65) и (I-68). В случае равновесия кристаллов альбита с водным раствором кремниевой кислоты «обменную» реакцию можно записать так:

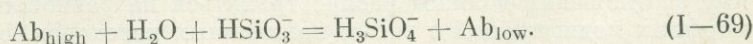


Рис. 22. Влияние температуры, рН и μ_{O_2} в водных растворах на политицию в системе юрцит — сфалерит при переменных значениях n в равновесии (1—64)

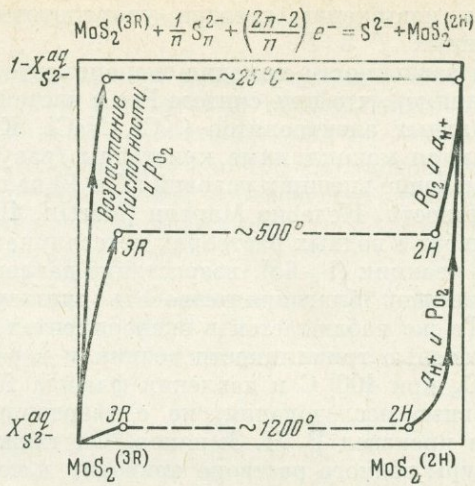


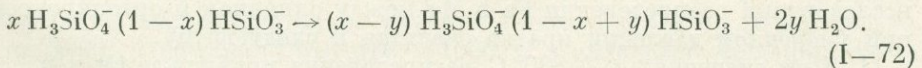
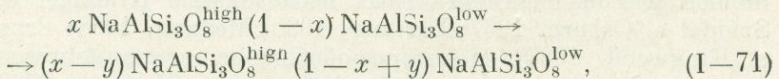
Рис. 23. Качественная схема влияния рН и P_{O_2} в водных растворах на политицию молибденита при постоянных T и $P_{\text{общ}}$

Без учета избыточной энергии взаимодействия между структурными группами константа этой реакции равна:

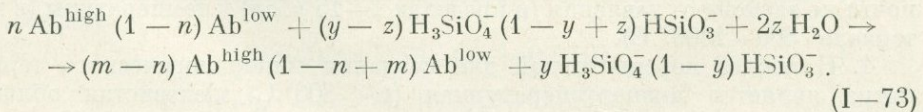
$$K_{p(1-69)} \approx \left[\frac{X_{\text{low}}}{(1 - X_{\text{low}})} \right]^{Ab} \left[\frac{X_{H_3SiO_4^-}}{(1 - X_{H_3SiO_4^-})} \right]^{aq} \frac{1}{P_{H_2O}} = -\exp \left[\frac{\Delta G_{(1-69)}}{RT} \right]. \quad (1-70)$$

Величина $\Delta G_{(1-69)}^{298} = -2,2$ ккал/моль и сравнима с изобарными потенциалами обменных равновесий между различными солями (Перчук, 1970₁). Из (1—70) видно, что снижение температуры и увеличение давления благоприятствуют возрастанию степени триклинности. Очевидно также, что если мы независимо изменим соотношение орто- и метасиликатного анионов в растворе, то сместим равновесие (1—69) в ту или иную сторону. Эти соотношения можно показать в форме смещенных равновесий.

С возрастанием температуры две следующие реакции смещаются вправо:



Обе реакции протекают независимо. Однако учитывая энергию взаимодействия кристаллического поля с «полем» водного раствора, вычитаем из первой реакции вторую и находим:



Таким образом, структура кристалла находится в зависимости от структурного состояния равновесного с ним раствора. Чем выше степень полимеризации (упорядочения) структуры водного раствора при постоянных T и P , тем выше степень упорядочения сосуществующего кристалла.

Из этого правила можно заключить, что в равновесии с водными растворами сильных электролитов должны находиться разупорядоченные кристаллы. Увеличение комплексобразования в водном растворе при-

ведет к повышению степени упорядочения структуры кристалла при постоянных T и P .

Эти зависимости находят экспериментальное подтверждение. Известно, например, что при синтезе Fsp в чистой воде или же в водных растворах сильных электролитов (KCl , $NaCl$, K_2CO_3 , Na_2CO_3 и т. п.) всегда получаются моноклинные кристаллы (разупорядоченные). Причем никакое изменение внешних условий (T и P) не приводит к повышению степени триклинности. Недавно Мартин (Martin, 1969) синтезировал упорядоченный альбит в водных растворах метасиликата натрия. Как следует из константы реакции (I—68), возрастание давления воды и снижение температуры должно благоприятствовать синтезу высокоупорядоченного альбита. То же наблюдается в экспериментах Мартина: альбиты с наибольшей степенью триклинности возникли в равновесии с водным раствором $Na_2Si_2O_5$ при $400^\circ C$ и давлении флюида 10 *кбар*. Аналогичные экспериментальные исследования, но с твердыми растворами $K-Na$ полевых шпатов произвел В. Н. Зырянов. Он также показал, что упорядочение структуры водного раствора приводит к повышению степени упорядочения полевых шпатов (водные растворы карбонатов и силикатов Na и K).

Таким образом, фазовые переходы второго рода также несут информацию об условиях минералообразования. И хотя еще далеко не все рассмотренные здесь задачи можно считать до конца решенными, уже первые попытки в этом направлении приводят нас к однозначным результатам. Дальнейшее развитие теоретических и экспериментальных исследований в этом направлении может открыть новые возможности.

НЕКОТОРЫЕ ПРОБЛЕМЫ ФАЗОВОГО СООТВЕТСТВИЯ И ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В СИСТЕМЕ $(Mg, Fe)_2SiO_4-(Mg, Fe)SiO_3$ ПРИ СВЕРХВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

Ранее отмечалась (Перчук, 1970₁) высокая степень изученности этой системы. Достаточно сказать, что наряду с теоретическим ее анализом (Bartholome, 1962; Grover a. Orville, 1969; Маракушев, 1968 и др.) выполнен ряд экспериментальных исследований (Nafziger a. Muan, 1967; Speidel a. Osborn, 1967; Larimer, 1968; Medaris, 1968; Ernst, 1960; Green a. Ringwood, 1967). Некоторое обобщение экспериментальных и расчетных данных проведено в работе Медариса (Medaris, 1968). Результаты исследований распределения Fe и Mg между оливином и ортопироксеном при умеренном давлении кратко сводятся к следующему.

1. При значениях $t > 800^\circ C$ распределение приближается к идеальному.

2. При $t < 800^\circ C$ распределение резко отличается от идеального вплоть до появления экстремальных соотношений.

3. Распределение Fe и Mg между Orx и OI в магнезильной области почти не зависит от давления (в пределах 1—15 *кбар*) и температуры (в интервале $800-1300^\circ C$).

4. Наиболее перспективной для создания минералогического термометра является низкотемпературная ($t < 800^\circ C$) железистая область равновесия ($X_{Mg}^{OI} < 0,5$).

5. Резкое отклонение от идеальности распределения в низкотемпературной области обусловлено наличием сверхструктур в OI и (или) Orx .

6. Выше $600^\circ C$ оливин очень близок к идеальному раствору (Schulien a. oth., 1970).

Здесь мы не будем обсуждать все эти вопросы. Остановимся лишь на двух, которые необходимо рассмотреть в связи с задачами этой книги.

Влияние сверхвысокого давления

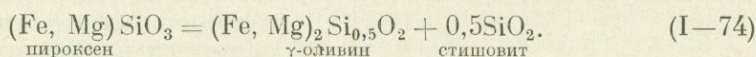
Эта задача представляется очень важной в связи с составом и строением мантии. Многочисленные нодулы в базальтах и кимберлитах содержат в парагенезисе оливин + ортопироксен. Следовательно, на значительной глубине, по крайней мере в верхах мантии (до 100 км), подобная минеральная ассоциация образуется. Но фазовые соотношения этих минералов при сверхвысоких давлениях нам не известны.

Т а б л и ц а 20

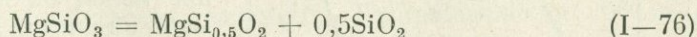
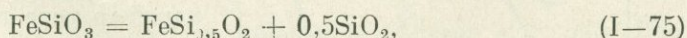
Термодинамические параметры равновесия (I—74) примерно при 1000° С, рассчитанные на основе экспериментальных данных (Ringwood, 1970)

P, кбар	Mg:(Mg + Fe)		\bar{X}_{Mg}	$Mg_{KJ}^{(I-77)}$	$lg \frac{Mg}{K_D}^{(I-77)}$	$\bar{K}^{(I-74)}$	$lg \bar{K}^{(I-74)}$	$\Delta G^{(I-74)} \times 10^3, \text{ ккал/моль}$	$-\Delta \bar{V}^{(I-74)}, \text{ см}^3/\text{моль}$
	$\gamma\text{-Ol}_{ss}$	Crpx _s							
110	0,05	0,45	0,250	15,6	1,192	9,0	0,954	233	4,3
120	0,10	0,60	0,350	13,5	1,130	6,0	0,780	190	1,7
140	0,18	0,74	0,460	13,0	1,114	4,11	0,640	156	1,9
160	0,27	0,82	0,545	12,3	1,080	3,04	0,483	118	1,25
180	0,37	0,89	0,630	13,75	1,139	2,4	0,381	93	1,02
200	0,47	0,93	0,700	14,98	1,176	1,98	0,297	72,5	0,82
220	0,56	0,95	0,755	28,82	1,460	1,70	0,230	56,1	

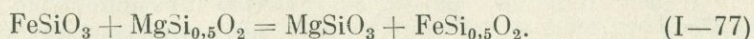
Недавние работы Грина и Рингвуда (Green a. Ringwood, 1966_{1,2}, 1967) показали, что в составах систем, близких к щелочным базальтам, оливин стабилен лишь до 10 кбар (1100° С), а в кварцевых толеитах выше 20 кбар нестабилен ортопироксен. Последовательность реакций с ростом давления ясна как в первом, так и во втором случае. Однако если система приближается к составу (Fe, Mg)SiO₃, то Fe — Орх (или Crx) * будет устойчивым минимумом до 100 кбар. И лишь выше этого значения в зависимости от состава он разложится на оливиновую шпинель ($\gamma\text{-Ol}_{ss}$) и стишовит:



Эту реакцию экспериментально изучили Рингвуд и Майер (Ringwood a. Majer, 1968; Ringwood, 1970) при ~1000° С в интервале давления 100—180 кбар. Диаграмма состояния экстраполирована нами до 220 кбар и представлена на рис. 24. Как и в других равновесиях с участием минералов переменного состава, здесь наряду со смещением реакции по схеме $\text{Crx}_{Mg} \rightarrow \text{Crx}_{<Mg} + \gamma\text{-Ol}_{ss} + \text{Stish}$ происходит перераспределение Fe и Mg между минералами под влиянием давления. Раскрывая уравнение (I—74) по составу



и вычитая из (I—75) уравнение (I—76), находим обменную реакцию



Константа равновесия этой реакции тождественно равна коэффициенту

* В этом разделе Crx — клинопироксен без Са.

распределения

$$K_{D(I-77)}^{Mg} = \left(\frac{X_{Mg}}{1 - X_{Mg}} \right)^{Cpx} \left(\frac{1 - X_{Mg}}{X_{Mg}} \right)^{Ol_{ss}}; \quad (I-78)$$

$$RT \ln K_{D(I-77)}^{Mg} = -\Delta G_{(I-77)}^T. \quad (I-79)$$

В табл. 20 и на рис. 25 видно, что коэффициент распределения Mg в равновесии $Cpx + Rip \pm Qz$ очень мало зависит от давления, а минимальное его значение намечается при ~ 150 кбар. Вообще же отклонения K_D^{Mg} от константы при 100—180 кбар практически лежат в пределах экспериментальных ошибок. И лишь в области экстраполяции (выше 180 кбар) наблюдается скачок. Таким образом, как и в случае высокотемпературного равновесия оливина с ортопироксеном, при нормальном давлении распределение Fe и Mg в реакции (I-74) можно принять идеальным и не зависящим от давления. Сопоставление двух изотерм распределения приведено на рис. 26.

Константа равновесия (I-74) равна

$$K_{(I-74)} = \frac{a_{MgSiO_3}^{Cpx} \cdot a_{SiO_2}^{\gamma-Ol_{ss}}}{a_{MgSi_{0,5}O_2} \cdot a_{SiO_2}} = \frac{X_{MgSiO_3}^{Cpx} \cdot f_{MgSiO_3}^{Cpx}}{X_{MgSi_{0,5}O_2}^{\gamma-Ol_{ss}} \cdot f_{MgSi_{0,5}O_2}^{\gamma-Ol_{ss}}} = \exp\left(\frac{\Delta G_{(I-74)}}{RT}\right), \quad (I-80)$$

где f_i — коэффициенты активности, а

$$\Delta G_{(I-74)} = 0,5G^{SiO_2} + 0,5G^{mOl_{ss}} - G^{mCpx}. \quad (I-81)$$

Учитывая низкую точность определения параметров равновесия (I-74) в эксперименте, а также идеальность распределения Fe и Mg между фазами, можно в первом приближении упростить выражение (I-80) до вида

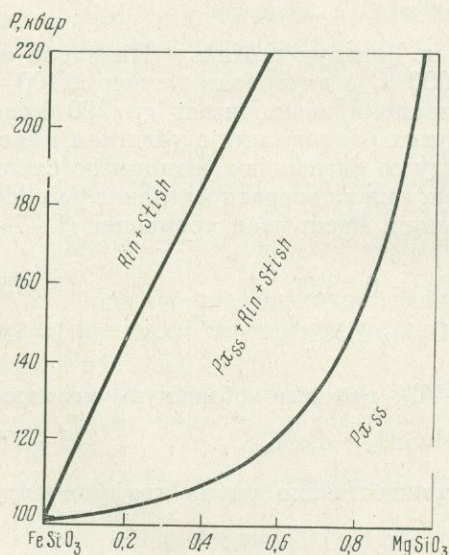
$$\bar{K}_{(I-74)} \approx \frac{X_{MgSiO_3}^{Cpx}}{X_{MgSi_{0,5}O_2}^{\gamma-Ol_{ss}}} \approx \exp\left(\frac{\Delta G_{(I-74)}}{RT}\right)_T. \quad (I-82)$$

Изменение константы равновесия и свободной энергии реакции (I-74) с ростом давления приведено в табл. 20. А на рис. 25 намечено влияние давления на $\lg \bar{K}_{(I-74)}$. Нетрудно рассчитать и приближенное изменение объемного эффекта реакции (I-74) с давлением по формуле

$$\left(\frac{RT \partial \ln \bar{K}_{(I-74)}}{\partial P} \right)_{1000^\circ C} = -\Delta V_{(I-74)}. \quad (I-83)$$

В табл. 20 видно, что значение $\Delta V_{(I-74)}$ изменяется от $-4,3$ см³/моль в железистой области составов до $-0,8$ см³/моль — в магнезиальной. В какой-то мере такое большое изменение может быть связано с тем, что мы приняли для расчетов упрощенное уравнение (I-82). Но в общем случае порядок цифр вполне реальный, что, впрочем, легко проверить с помощью независимых данных.

Рис. 24. Равновесие (I-74) в зависимости от давления примерно при 1000°С



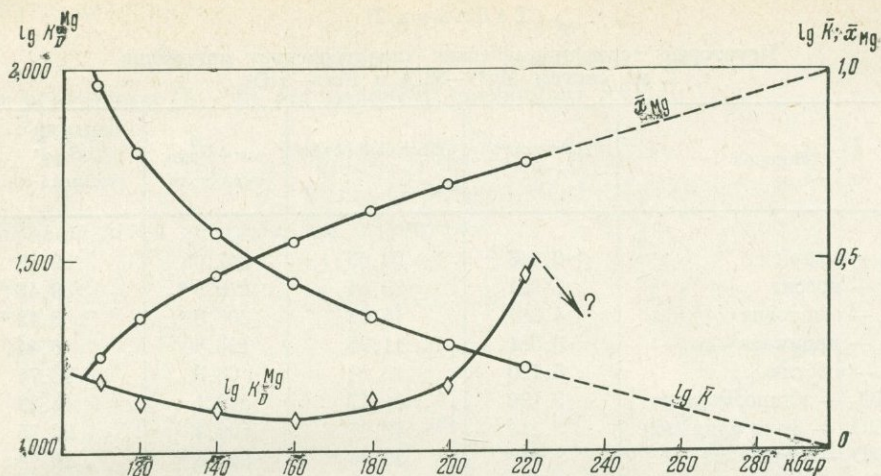


Рис. 25. Зависимость логарифма коэффициента распределения (1-78) обменной реакции (1-77), логарифма константы равновесия реакции (1-74) и средней магnezиальности $\{\bar{X}_{Mg} = 0,5 (X_{Mg}^{Ol} + X_{Mg}^{Px})\}$ парагенезиса $Rin + Px$ от давления при $t = 1000^\circ$

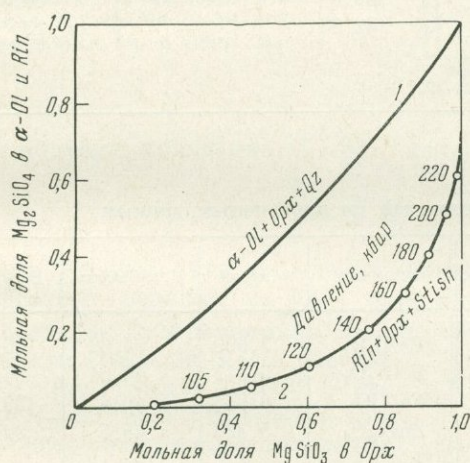


Рис. 26. Распределение Mg между ортопироксеном и полиморфными разновидностями Ol

1 — $900^\circ C$ и 0,5 кбар; 2 — $1000^\circ C$

В табл. 21 приведены термодинамические данные для минералов из систем $MgO - SiO_2$ и $FeO - SiO_2$ с учетом результатов новейших экспериментов и справочников последних лет. Энтропии шпинелей $\gamma-Fe_2SiO_4$ и $\beta-Mg_2SiO_4$ получены путем корреляции плотностей и энтропий шпинелей различного состава (табл. 22 и рис. 27). В частности, значение S_{298}^0 для рингвудита получилось равным 16,5 кал/моль·град, в отличие от величины 18 э.е., определенной Аренсом и Сионо (Ahrens a. Syono, 1967).

На основе данных табл. 21 найдено

$$\Delta V_{(I-75)} = -5,87 \text{ см}^3; \quad (I-84)$$

$$\Delta V_{(I-76)} = -4,53 \text{ см}^3. \quad (I-85)$$

Используя данные по сжимаемости минералов (Ahrens a. Syono, 1967), можно оценить объемный эффект реакции (I-76) при давлении ~ 220 кбар: $\Delta V_{(I-76)} = -1,2 \text{ см}^3/\text{моль}$. Это значение в 1,5 раза больше того, которое мы получили из расчета зависимости $\Delta G_{(I-74)}$ от давления (см. табл. 20), правда, при сравнительно железистом составе $\gamma-Ol_{ss}$ и $X_{Mg}^{Px} \approx 0,99$. В общем случае согласование цифр следует признать вполне удовлетворительным. Это дает возможность использовать данные табл. 21 и 22 для расчета пределов стабильности конечных членов твердых растворов $\gamma-Ol_{ss}$ и Px_{ss} в зависимости от T и P и сравнить их с некоторыми экспериментальными данными. Реакция (I-74) недавно была изучена (Akimoto a.

Т а б л и ц а 21

Некоторые термодинамические характеристики минералов
из систем MgO—SiO₂ и FeO—SiO₂

Минерал	Плотность ρ , г/см ³	Мольный объем V , см ³ /моль	$-\Delta H_{298}^0$, ккал/моль	S_{298}^0 , кал/моль·град
SiO ₂ — кварц	2,648	22,69	217,65	9,88
SiO ₂ — коэсит	2,911	20,64	216,8 *	9,45 *
SiO ₂ — стишовит	4,287	14,02	206,0 *	6,13 *
MgO — периклаз	3,584	11,25	143,80	6,44
FeO — вюстит	5,720	12,04	63,8	13,74
MgSiO ₃ — клиноэнстатит	3,190	31,47	349,1	16,22
Mg ₂ SiO ₄ — форстерит (α)	3,214	43,67	520,4	22,75
Mg ₂ SiO ₄ — рингвудит	3,53 *	39,86 *	512,5 *	16 **
FeSiO ₃ — ферросилит	3,96 *	33,9	288,2	20,9
Fe ₂ SiO ₄ — фаялит (α)	4,395	46,3	353,45	34,7
Fe ₂ SiO ₄ — γ -оливин	4,737	42,03	—	29 **

* Расчетные данные (Ahrens a. Syono, 1967).

** Метод расчета приведен в тексте и на рис. 27.

Т а б л и ц а 22

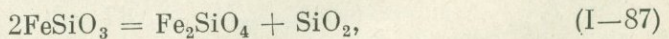
Плотность и энтропия шпинелей по справочным данным

Формула	ρ , г/см ³	V , см ³ /моль	S_{298}^0 , э. е.	Формула	ρ , г/см ³	V , см ³ /моль	S_{298}^0 , э. е.
MgAl ₂ O ₄	3,582	39,75	19,26	BeAl ₂ O ₄	3,699	34,32	15,843
FeAl ₂ O ₄	4,258	40,82	25,4	FeCr ₂ O ₄	5,075	44,01	34,9
NiFe ₂ O ₄	5,369	43,66	31,5	Fe ₂ TiO ₂	4,925	46,4	39,5
MgCr ₂ O ₄	4,415	43,57	25,3	ZnFe ₂ O ₄	5,32	45,3	36,01
FeFe ₂ O ₄	5,206	44,53	36,03				

Syono, 1970) в интервале 800—1200° С и 80—100 кбар. На основе этих данных мы рассчитали уравнение линии на $t - P$ -диаграмме.

$$P = 68,5 + 0,0235 t. \quad (\text{I-86})$$

Теперь выведем подобное уравнение на основе данных табл. 21. Реакцию можно записать в обычном виде:



т. е.



Исходные данные для расчета ее объемного и энтропийного эффекта следующие:

	Fs	$\gamma\text{-Ol}_{\text{Fe}}$	Stish	
V , см ³	67,8	42,03	14,02	$\Delta V = -11,75$
S , э. е.	41,8	29	6,13	$\Delta S = - 6,67$

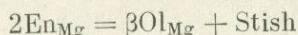
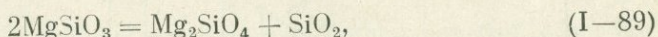
$$41,2 \Delta S \int_{t_1}^{t_2} dt - \Delta V \int_{P_1}^{P_2} dP = 0, \quad (\text{I-88})$$

откуда находим

$$t_2 - t_1 = \frac{\Delta V (P_2 - P_1)}{41,2 \Delta S} = \frac{11,75 \times 20 \times 10^3}{2,75 \times 10^2} = 858^\circ.$$

По уравнению (I-86) эта разность составляет 850°C .

Реакция



сопровождается следующими эффектами:

$$\Delta V_{(\text{I-89})} = -9,05 \text{ см}^3;$$

$$\Delta S_{(\text{I-89})} = -0,31 \text{ э. е.}$$

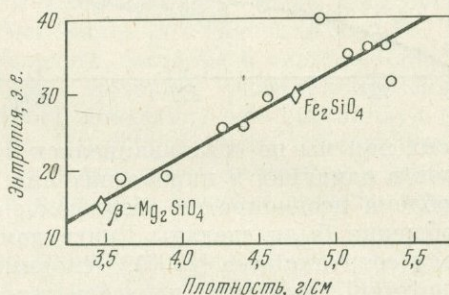


Рис. 27. Корреляция между энтропией и плотностью в минералах группы шпинели (исходные данные см. в табл. 22)

Используя уравнение (I-88), находим

$$t_2 - t_1 = \frac{\Delta V_{(\text{I-89})} (P_2 - P_1)}{41,2 \Delta S_{(\text{I-89})}} = \frac{9,05 (P_2 - P_1)}{41,2 \times 0,31}. \quad (\text{I-90})$$

Отсюда следует, что изменение давления всего на 1 кбар изменит температуру реакции на 700° , т. е. практически реакция не зависит от температуры. Экстраполяция \bar{X}_{Mg} по системе $\text{MgSiO}_3 - \text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ в зависимости от давления (см. рис. 25) показывает, что при $\sim 1000^\circ \text{C}$ реакция (I-89) может протекать при ~ 300 кбар. Эти данные положены в основу расчета кривой на рис. 28, где представлены возможные равновесия в рассматриваемой системе¹. Почти все они имеют экспериментальную основу. В частности,

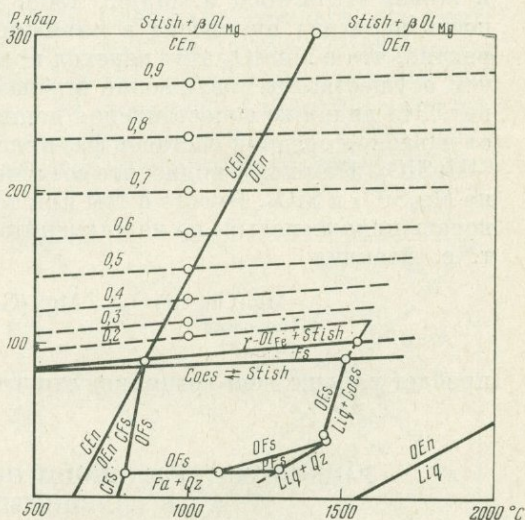


Рис. 28. Некоторые минеральные равновесия в системе $\text{FeO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$ на $T - P$ -диаграмме

Пунктиром намечены линии постоянной магнетизальности (\bar{X}_{Mg}) парагенезиса $\gamma\text{-Ol}_{\text{SS}} + \text{Px}$ (см. табл. 26)

равновесия с Fs ниже 50 кбар изучены Линдсли (Lindsley, 1966). Верхний предел стабильности Fs приведен по данным Акимото и Сионо (Akimoto a. Syono, 1970). Уравнения линий фазовых переходов приводились в табл. 12.

¹ При выводе диаграммы не учтена вероятность фазовых превращений в рингвидите, а также разложение его на пироксен с ильменитовой структурой и $(\text{Mg}, \text{Fe}) \text{O}$, так как экспериментальные данные отсутствуют.

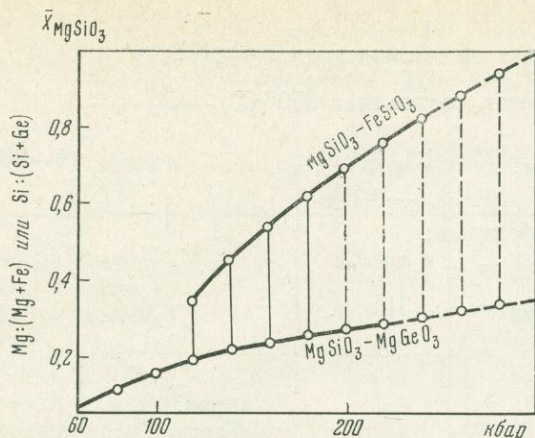
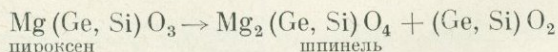


Рис. 29. Сопоставление \bar{X}_{MgSiO_3} в системах $\text{MgSiO}_3 - \text{FeSiO}_3$ и $\text{MgSiO}_3 - \text{MgGeO}_3$ при 1000°C в зависимости от давления

До сих пор мы не останавливались на вопросах возможных фазовых переходов в оливинах и пироксенах при давлениях выше 200—300 кбар. Эта проблема неоднократно обсуждалась в литературе. Наиболее поздние обобщения были сделаны Рингвудом (Ringwood, 1970) и С. И. Субботиным с сотрудниками (1968). Основные идеи здесь принадлежат Рингвуду, который наметил последовательность фазовых переходов как в оливинах, так и в пироксенах. В частности, он предполагает, что при $P > 200$ кбар $\gamma\text{-Ol}_{\text{Mg}}$ разлагается с образованием $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_3$ со структурой ильменита (или же перовскита) и $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O}$; возможно также разложение $\gamma\text{-Ol}_{\text{ss}}$ на окислы: $2(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O} + \text{SiO}_2$. Этим определится верхняя граница стабильности $\text{Ol}_{(\text{Mg}, \text{Fe})}$ со структурой шпинели. В пределах поля его стабильности предполагается еще ряд фазовых переходов.

На примере твердого раствора в системе $\text{MgSiO}_3 - \text{MgGeO}_3$ Рингвуд и Майер (Ringwood a. Major, 1968) показали принципиальную возможность перехода пироксена в ильменитовую структуру. Однако маловероятно, что в MgSiO_3 этот переход произойдет при более низком давлении, чем осуществится разложение пироксена на шпинель (Mg_2SiO_4) и стишовит. Это видно из сопоставления данных по изотермическим зависимостям от давления средних составов фаз в системах $\text{MgSiO}_3 - \text{FeSiO}_3$ и $\text{MgGeO}_3 - \text{MgSiO}_3$. На рис. 29 видно, что соединение MgSiO_3 при 300 кбар разложится на Mg_2SiO_4 и SiO_2 . Вместе с тем при том же давлении должен еще существовать пироксеновый, но не ильменитовый твердый раствор $\text{Mg}(\text{Ge}, \text{Si})\text{O}_3$, т. е. реакция

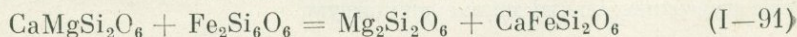


пройдет раньше, чем возникнет структура ильменита при составе MgSiO_3 .

РАВНОВЕСИЕ Ca-КЛИНОПИРОКСЕНА С ОРТОПИРОКСЕНОМ В ГЛУБИННЫХ ПОРОДАХ

Экспериментальному и теоретическому исследованию этого равновесия посвящено много работ (Muir a. Tilley, 1958; Mueller, 1961; Bartholome, 1961, 1962; Binns, 1962, 1965₂; Brown a. Vincent, 1963; Kretz, 1963; Green a. Ringwood, 1964; Boyd a. Schairer, 1957; Davis a. Boyd, 1966; Philpotts, 1966; Kushiro, 1968; Маракушев, 1965, 1968₁; Перчук, 1968₁, 1970₁ и др.). Установлено два эффекта:

1) с возрастанием температуры обменное равновесие



смещается вправо; влияние давления на это равновесие незначительное;

2) с возрастанием температуры увеличивается растворимость Орх в кальциевом Срх; влияние давления на кривую субсолидуса также незначительное.

Эти эффекты явились основой для многочисленных попыток создания геотермометра. Однако приложение различных экспериментальных и теоретических моделей этого термометра к природным ассоциациям не имело успеха главным образом из-за поликомпонентности твердых растворов Орх и Срх. Влияние коэффициентов активности Al, Fe³⁺, Ca, Na и Mn на изотермическое распределение Fe и Mg столь существенно, что точность геотермометров достигла ±200—300° С и более. Еще существеннее оказалось влияние состава минералов (в отношении Mg : Fe, Al, Na, Mn) на форму кривой распада твердого раствора в системе CaMgSi₂O₆ — MgSiO₃ (Green a. Ringwood, 1966₁). Недавние эксперименты Муноца и Линдсли (Munoz a. Lindsley, 1968) показали, что субсолидус системы CaFeSi₂O₆ — FeSiO₃ расположен на 450—600° С ниже субсолидуса магнезиальной системы. Близки к этим результатам оказались и оценки смещения кривой субсолидуса с изменением магнезиальности природных минералов (Перчук, 1970₁).

Учитывая эти обстоятельства, пришлось обратиться к эмпирической корреляции составов природных Орх и Са—Срх на базе минералогических термометров (Перчук, 1968₁, 1970₁) и некоторых экспериментальных данных (Green a. Ringwood, 1964, 1966; T. Green, 1969). После рассмотрения ряда зависимостей различных выражений коэффициента распределения Fe и Mg от температуры и состава Орх и Срх решено было остановиться на следующей.

Анализ показал, что наиболее надежные корреляции устанавливаются лишь в магнезиальной части системы при $X_{Mg} = \frac{1}{2} (X_{Mg}^{Orx} + X_{Mg}^{Crx}) \geq 0,61$.

Этот параметр наряду с температурой оказывает существенное влияние на распределение Fe и Mg между Орх и Срх. Следовало ожидать, что коэффициент распределения $K_D^{Mg} = X_{Mg}^{Orx} (1 - X_{Mg}^{Crx}) / (1 - X_{Mg}^{Orx}) X_{Mg}^{Crx}$ в узком диапазоне изменения \bar{X}_{Mg} будет достаточно закономерно изменяться с температурой. Однако, как видно на рис. 30, хотя общая зависимость и наблюдается, калибровать диаграмму практически невозможно. Значения t на ней и в табл. 23 приведены по непосредственным экспериментальным данным и по данным минералогической термометрии парагенезисов Am + Срх + Орх ± Ви (Перчук, 1968₁, 1970₁).

За исключением точки П—8 (дацит), все ассоциации в табл. 23 относятся к глубинным метаморфическим и метасоматическим породам. Поскольку они преимущественно очень магнезиаль-

Рис. 30. Распределение Mg между Орх и Срх в зависимости от температуры (цифры около точек) и магнезиальности системы

$$\bar{X}_{Mg} = \frac{1}{2} (X_{Mg}^{Orx} + X_{Mg}^{Crx})$$

Диаграмма составлена по данным табл. 23

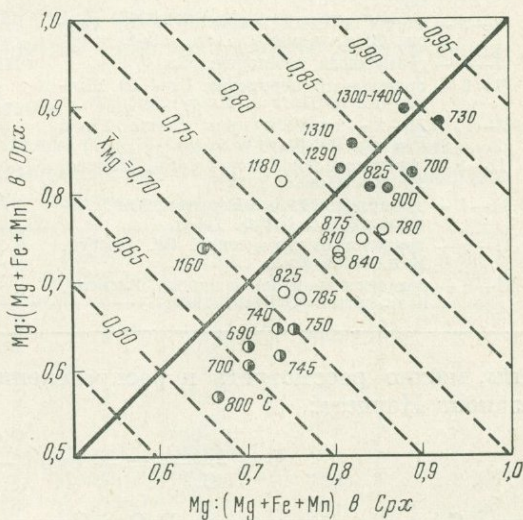


Таблица 23

Состав и $T - P$ -параметры равновесия Сrx и Орх в метаморфических и изверженных породах

№ парагенезиса	Номер образца	Mg : (Mg + Fe + Mn)			$t_1, ^\circ\text{C}$	FeO, вес. %		\bar{K}_{Mg}	\bar{X}_{Mg}
		Сrx	Орх	Am		Сrx	Орх		
I-1	—	0,880	0,895	—	1300	5,4	6,4	0,844	0,877
I-2	—	0,822	0,895	—	1400	6,0	6,4	0,938	0,888
I-3	—	0,882	0,896	—	1335	5,5	6,4	0,859	0,889
I-4	—	0,806	0,830	—	1290	9,0	9,7	0,928	0,818
I-5	—	0,821	0,853	—	1310	8,3	8,7	0,953	0,837
I-6	Л-58-126	0,861	0,803	0,816	900	4,13	11,49	0,374	0,835
I-7	X-282	0,840	0,808	0,835	825	3,34	10,62	0,312	0,823
I-8	10270	0,888	0,817	0,818	760	2,83	12,29	0,230	0,852
I-9	10316	0,919	0,880	0,814	730	1,55	8,3	0,187	0,900
II-1	—	0,650	0,737	—	1160	14,4	14,8	0,973	0,695
II-2	—	0,739	0,811	—	1180	10,8	11,2	0,965	0,775
II-3	3709	0,802	0,731	0,742	810	4,48	15,28	0,294	0,768
II-4	90703	0,803	0,719	0,720	840	6,4	16,20	0,395	0,761
II-5	A-12	0,853	0,759	0,821	780 *	3,8	13,7	0,277	0,806
II-6	G-8	0,759	0,681	0,693	780 *	5,35	17,09	0,313	0,722
II-7	28	0,830	0,745	0,750	875	4,74	14,01	0,338	0,787
II-8	Cal-13	0,741	0,687	0,665	900**	9,1	19,1	0,476	0,713
III-1	554	0,751	0,644	0,699	750	7,37	21,60	0,340	0,698
III-2	14	0,680	0,634	0,600	740	8,43	19,46	0,430	0,658
III-3	2270	0,699	0,603	0,655	700	7,94	23,01	0,344	0,651
III-4	155	0,699	0,624	0,663 ***	690	7,04	22,99	0,305	0,661
III-5	1	0,733	0,647	0,638 ***	740	8,08	20,72	0,390	0,690
III-6	128	0,735	0,615	0,667	745	7,97	19,92	0,400	0,675

* По амфибол-гранатовому термометру $t = 620 - 640^\circ\text{C}$.

** Среднее значение температуры, полученное по амфибол-гранатовому и клинопироксен-амфиболовому термометрам.

*** Приведена $X_{\text{Mg}}^{\text{Bi}}$; температура по Bi — Cr-термометру.

Примечание. (I-1) — (I-5) — искусственная порода: Ol + Gr (Green a. Ringwood, 1964, 1966);

I-6 — гнейс; Якутия, Анабарский массив (Лутц, 1964);

I-7 — перидотитовый гнейс: Sp + Ol; Скури, Шотландия (O'Hara, 1961);

I-8 — гранатовый вебстерит: Gr;

I-9 — гранатовый перидотит: Gr + Ol, Шотландия (O'Hara a. Mercy, 1963);

II-1, II-2 — искусственная смесь: Pl₄₆ и Pl₄₀ (T. Green, 1969);

II-3 — ультраосновная порода: Sp, Мадрас, Индия (Howie, 1955);

II-4 — гранулит: Pl, мыс Корнуэлл, Юж. Австралия (D. Green, 1964);

II-5 — гранатовый пироксенит: Gr, Квебек, Канада (Kranck, 1961);

II-6 — пироксен-гранатовая порода, Гленелг, Шотландия (O'Hara, 1960);

II-7 — кристаллосланец, р. Алдан, Вост. Сибирь (Кипуц, 1966);

II-8 — дацит: Pl + Mt + Il + Am + Bi, Калифорния (Carmichael, 1967);

III-1 — гранулит: Pl + Bi, Верхн. Саян (Никитина, 1964);

III-2 — гранулит: Pl₇₃ + Bi + Gr + Qz + Fsp, Якутия (Перчук, 1971);

III-3 — чарскитовый гнейс: Qz + Pl + Bi + Fsp + Mt + Il, Мадрас, Индия (Howie, 1955);

III-4 — чарнокит: Qz + Fsp + Pl + Am, р. Токмак, Украина (Хмарук, Щербаров, 1965);

III-5 — кварцевый диорит: Fsp + Am + Pl + Qz, Шотландия (Haslam, 1968);

III-6 — габбро: Pl₅₈ + Bi + Il, Сьерра-Невада, Калифорния (Best, Mercy, 1967).

ны, можно рассмотреть и распределение FeO между Сrx и Орх на базе закона Нернста:

$$\bar{K} = \frac{C_{\text{FeO}}^{\text{Сrx}}}{C_{\text{FeO}}^{\text{Орх}}} = - \exp \left(\frac{\Delta \bar{G}_{\text{FeO}}^{\text{Сrx}} - \Delta \bar{G}_{\text{FeO}}^{\text{Орх}}}{RT} \right), \quad (\text{I}-92)$$

где C_{FeO} — концентрация FeO в Сrx и Орх, а разность $\Delta \bar{G}_{\text{FeO}}^{\text{Сrx}} - \Delta \bar{G}_{\text{FeO}}^{\text{Орх}}$ представляет изменение свободной энергии Гиббса, приходящейся на

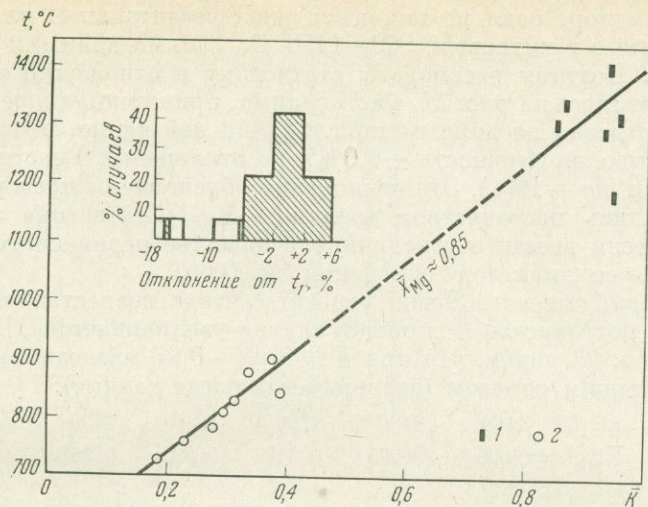


Рис. 31. Зависимость коэффициента разделения FeO от температуры в парагенезисе Срх — Орх при $\bar{X}_{Mg} = 0,75-0,90$. В верхней части приведена гистограмма, иллюстрирующая степень (в %) относительной точности кривой в сравнении с исходными данными (см. табл. 23 и 24)

1 — экспериментальные данные; 2 — природные парагенезисы

одну грамм-молекулу FeO при бесконечно малом и обратимом смещении равновесия (I—91) при постоянных T и P . Влияние температуры на \bar{K} определяется дифференциальным уравнением

$$\left(\frac{\partial \ln \bar{K}}{\partial T} \right)_{P, \bar{X}_{Mg}} = \frac{\Delta \bar{H}_{FeO}^{Cpx} - \Delta \bar{H}_{FeO}^{Orx}}{RT^2}, \quad (I-93)$$

где $\Delta \bar{H}_{FeO}^{Cpx}$ и $\Delta \bar{H}_{FeO}^{Orx}$ — парциальные теплоты (энтальпии), приходящиеся на одну грамм-молекулу FeO в соответствующем пироксене при постоянных \bar{X}_{Mg} и P . Исследуем зависимость \bar{K} от t на основе данных табл. 24. Для этого последовательно изучим два приближения.

Первое приближение. Зададим изменение магнезиальности парагенезиса $\bar{X}_{Mg} = 0,75-0,90$ (шервая и частично вторая группы парагенезисов в табл. 23). На рис. 31 видно, что при этом условии, вопреки возможному ожиданию линейности функции (I—93), аддитивность устанавливается в отношении $\bar{K} = f(t)$. Окончательно об этой зависимости судить невоз-

Т а б л и ц а 24

Значения температуры равновесия пироксенов (Срх + Орх) со средней магнезиальностью $0,75 > \bar{X}_{Mg} > 0,9$, полученные по диаграмме рис. 31 (t_1) и по другим минералогическим термометрам, включая экспериментальные данные (t_2)

Номер парагенезиса	t_1	t_2	$\frac{\Delta t \times 100}{t_1}$	Номер парагенезиса	t_1	t_2	$\frac{\Delta t \times 100}{t_1}$
I—1	1300	1280	+1,54	I—8	760	760	0
I—2	1400	1370	+2,14	I—9	730	730	0
I—3	1335	1300	-2,62	II—2	1180	1370	-16,1
I—4	1290	1350	-4,65	II—3	810	805	0
I—5	1310	1350	-3,06	II—4	840	895	-6,5
I—6	900	865	+3,9	II—5	780	790	-1,3
I—7	825	825	0	II—7	875	850	+2,85

можно до тех пор, пока не появятся экспериментальные или термометрические данные в интервале 900—1150° С. Такими данными мы пока не располагаем. Поэтому рассмотрим статистику в отношении той прямой, которая наметилась на рис. 31. Гистограмма, приведенная в верхней части рисунка, построена по данным табл. 24. На ней видно, что корреляция достаточно высокая (точность $\pm 6,0\%$), но отклонения в частных случаях все же велики (до -16%). Эти отклонения обусловлены прежде всего тем, что мы задались постоянством величины \bar{X}_{Mg} . Статистика значительно улучшится, если ввести эту величину в качестве переменного параметра и расширить ее диапазон изменения до 0,65.

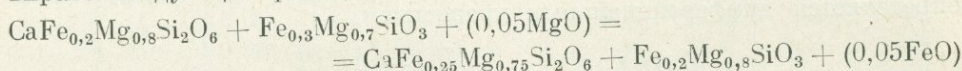
Второе приближение. Легко заметить, что с возрастанием t при определенном постоянстве \bar{K} в общем случае увеличивается \bar{X}_{Mg} . Действительно, в табл. 23 видно, что при $\bar{K} = 0,94-0,97$ магнезиальность изменяется следующим образом (экспериментальные данные):

$t, ^\circ\text{C}$	1160	1180	1290	1310	1400
\bar{X}_{Mg}	0,695	0,775	0,818	0,837	0,888

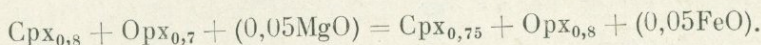
То же наблюдается в природных парагенезисах (например, при $\bar{K} = 0,34-0,36$):

$t, ^\circ\text{C}$	700	750	875	900
\bar{X}_{Mg}	0,651	0,698	0,787	0,835

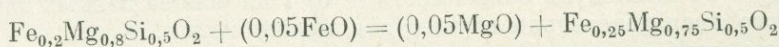
Эти закономерности свидетельствуют о том, что наряду с «обычным» перераспределением Mg из Срх в Орх происходят сопряженные реакции обмена с участием третьего минерала. Например, с ростом t сместится вправо следующая реакция:



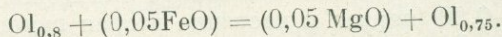
или



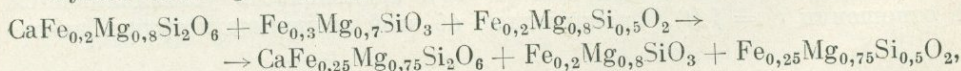
В левой ее стороне $\bar{X}_{Mg} = 0,75$, а в правой $\bar{X}_{Mg} = 0,775$. Параллельно осуществится другая реакция:



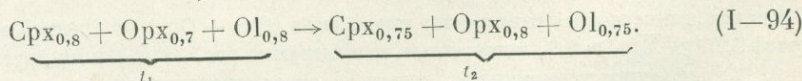
или



Сумма обеих реакций даст

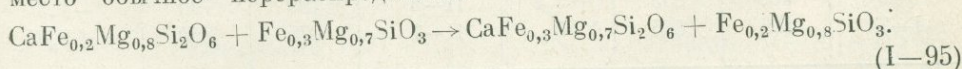


т. е.



Таким образом, магнезиальность парагенезиса Срх + Орх с ростом t возросла, хотя \bar{X}_{Mg} всей ассоциации Срх + Орх + Ol не изменилась. Это произошло из-за снижения магнезиальности Ol. Действительно, при $\bar{X}_{Mg}^{\text{Ol-Орх}} > 5$ с увеличением t железо перераспределяется из Орх в Ol, а Mg в противоположном направлении. Этот эффект установлен достаточно уверенно (Маракушев, 1968; Grover а. Orville, 1969) и хорошо согласуется с приведенными здесь примерами.

Если бы сопряженная обменная реакция не происходила, имело бы место обычное перераспределение



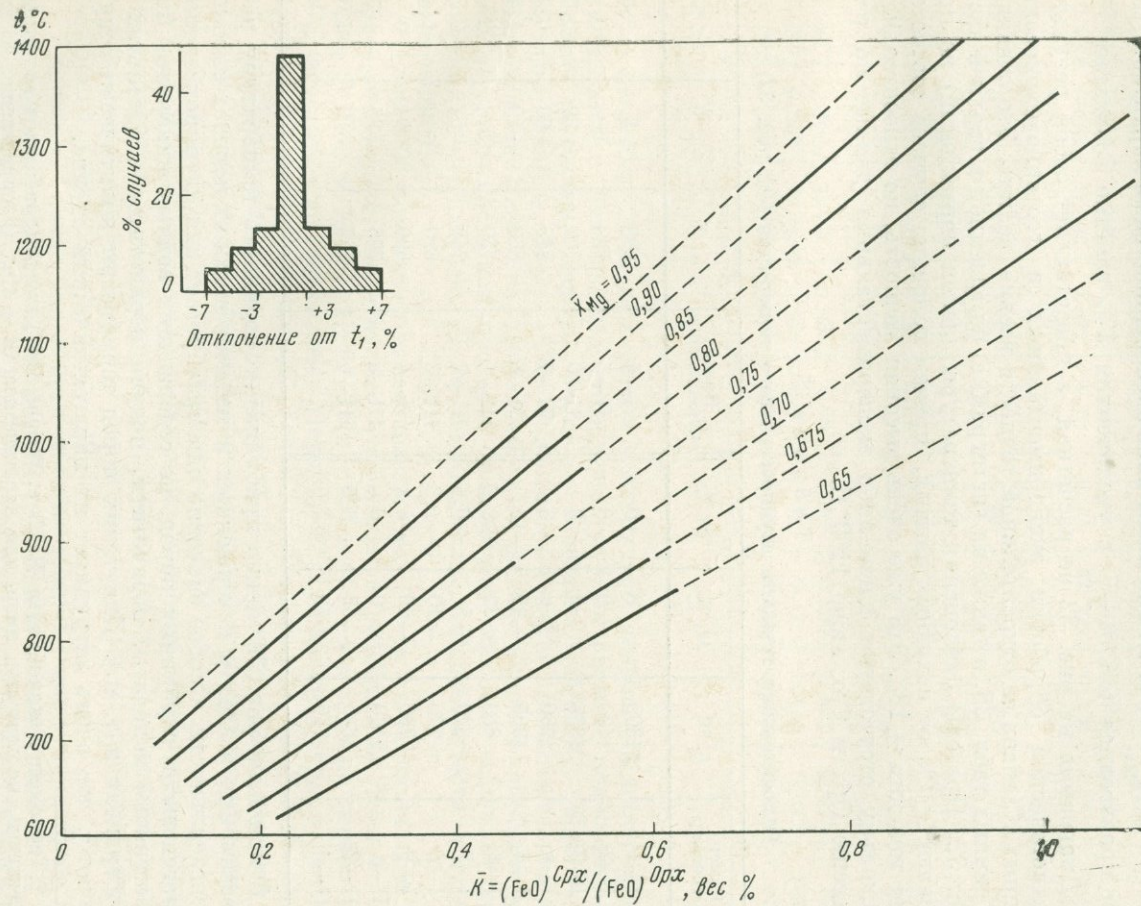
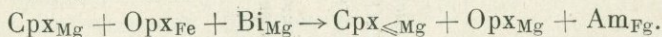
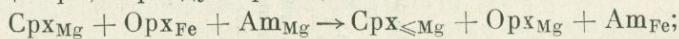


Рис. 32. Зависимость коэффициента
 разделения FeO от температуры при
 разных значениях \bar{X}_{Mg} в парагенезисе
 Орх — Сrx
 Вверху приведена гистограмма, иллюст-
 рирующая относительную точность диаг-
 раммы (см. табл. 25)

Объемный эффект реакций (I—94) и (I—95) складывается из парциальных объемов смешения их участников. В обоих случаях приблизительно он равен $-1,2 \text{ см}^3/\text{моль}$. Эта величина очень маленькая, свидетельствующая о слабой зависимости реакций от давления.

Совершенно аналогичные зависимости должны наблюдаться в парагенезисах Срх и Орх с любыми водосодержащими минералами. Несомненно, что с ростом температуры в породах, сложенных $\text{Орх} + \text{Am} + \text{Срх}$ и $\text{Орх} + \text{Vi} + \text{Срх}$, пройдут реакции



При этом магнезиальность породы останется неизменной, а \bar{X}_{Mg} в парагенезисе $\text{Срх} + \text{Орх}$ возрастет.

На рис. 32 намечены линейные зависимости \bar{K} от t при разных значениях \bar{X}_{Mg} (исходные данные приведены в табл. 23). Здесь, как и на предыдущей диаграмме (см. рис. 31), не удается установить линейность функции $(\ln \bar{K})_{\bar{X}_{\text{Mg}}} = f(1/t)$; она носит явно экспоненциальный характер. При этом производная $(\partial \bar{K} / \partial t)_{\bar{X}_{\text{Mg}}}$ с увеличением \bar{X}_{Mg} заметно возрастает.

Диаграмма на рис. 32 не расчетная, а представляет собой результат статистической обработки экспериментальных и геотермометрических данных. Степень ее относительной точности весьма велика. Это очевидно из данных табл. 25, а также на гистограмме, помещенной в верхней части рис. 32. Пределы отклонения температуры (закон нормальный) не превышают $\pm 7\%$ от исходных данных, причем половина случаев соответствует точности $\pm 1\%$. Это уже очень высокая точность, но относительная, поскольку отсутствуют какие-либо экспериментальные данные по равновесию Орх и Срх ниже 1100°C .

Т а б л и ц а 25

Относительная точность дзупироксенового термометра (см. рис. 32)

Номер парагенезиса	$t_1, ^\circ\text{C}$	$\Delta t, ^\circ\text{C}$	$\Delta t, \%$	Номер парагенезиса	$t_1, ^\circ\text{C}$	$\Delta t, ^\circ\text{C}$	$\Delta t, \%$
I—1	1300	0	0	II—4	835	+5	+0,6
I—2	1400	0	0	II—5	780	0	0
I—3	1335	0	0	II—6	760	+20	+2,6
I—4	1290	0	0	II—7	815	+60	+6,9
I—5	1335	-25	-19	II—8	860	+40	+4,4
I—6	880	+20	+2,2	III—1	750	0	0
I—7	820	+5	+0,6	III—2	745	-5	-0,7
I—8	770	-10	-1,3	III—3	690	+10	+1,4
I—9	760	-30	-4,1	III—4	690	0	0
II—1	1160	0	0	III—5	775	-35	-4,7
II—2	1245	-65	-5,5	III—6	755	-10	-1,3
II—3	770	+40	+4,9				

С помощью рис. 32 можно приближенно оценивать температуру равновесия Срх и Орх в изверженных и метаморфических породах высокой магнезиальности. Особое значение она приобретает для дзупироксеновых парагенезисов глубинных пород, не содержащих водных минералов (гиперстенные эклогиты, перидотиты, нодулы перидотитов в базальтах и кимберлитах и т. п.). Для таких пород термометры практически отсутствуют¹, что очень затрудняет их парагенетический анализ.

¹ Термометр Хекли и Райта (Häkli a. Wright, 1967) для ультрабазитов достаточно эффективен, но пригоден лишь для парагенезиса $\text{Ol} + \text{Срх}$ (распределение Ni как функции температуры) в интервале $t = 1000 \div 1200^\circ \text{C}$.

Т а б л и ц а 26

Состав и температура равновесий Срх + Орх во включениях в базальтовых лавах и кимберлитах

№ парагенезиса	Mg : (Mg + Fe + Mn)		\bar{X}_{Mg}	FeO, вес. %		\bar{K}	Ca : (Ca + Fe ²⁺ + Mg)		t, °C (по рис. 32)
	Срх	Орх		Срх	Орх		Срх	Орх	
I—10	0,882	0,907	0,895	2,14	5,93	0,352	0,458	0,02	910
I—11	0,880	0,894	0,887	2,57	6,83	0,375	0,447	0,015	915
I—12	0,877	0,899	0,886	2,66	6,21	0,339	0,427	0,019	880
I—13	0,892	0,903	0,898	2,87	6,40	0,471	0,405	0,026	1000
I—14	0,892	0,911	0,902	2,52	5,77	0,436	0,424	0,014	980
I—15	0,896	0,894	0,895	2,64	6,89	0,383	0,466	0,011	940
I—16	0,905	0,913	0,909	2,24	5,66	0,395	0,439	0,014	950
I—17	0,861	0,909	0,885	3,66	5,99	0,610	0,429	0,032	1100
I—18	0,926	0,882	0,904	2,42	7,75	0,312	0,468	0,019	875
I—19	0,852	0,893	0,872	4,70	6,67	0,705	0,430	0,019	1180
I—20	0,854	0,877	0,866	2,50	4,04	0,620	0,458	0,015	1100
I—21	0,933	0,901	0,917	2,31	6,47	0,357	0,421	0,020	940
I—22	0,897	0,874	0,885	2,01	5,99	0,335	0,460	0,040	885
I—23	0,898	0,892	0,895	2,51	5,81	0,432	0,488	0,015	975
I—24	0,848	0,783	0,815	3,23	12,65	0,255	0,507	0,018	765
I—25	0,815	0,828	0,822	4,02	7,63	0,528	0,417	0,104	975
I—26	0,778	0,730	0,754	7,7	17,50	0,440	0,429	0,025	865
I—27	0,899	0,958	0,878	2,07	9,39	0,220	0,482	0,010	815
I—28	0,936	0,927	0,931	1,08	3,86	0,280	0,472	0,017	870
I—29	0,957	0,945	0,951	1,05	2,41	0,433	0,434	0,032	1020
I—30	0,898	0,892	0,895	2,51	5,81	0,432	0,488	0,015	975

В последние годы для оценки температуры равновесий минералов из включений в кимберлитах и других трубках взрыва использовалась кривая расслоения твердых растворов в системе $CaMgSi_2O_6$ — $MgSiO_3$ при 30 кбар (Davis a. Boyd, 1966). Эти оценки следует признать весьма приближенными. Нами уже отмечалось существенное влияние состава минералов на зависимость кальциевости Срх, сосуществующего с Орх, от температуры и, в частности, от их железистости, глиноземистости и степени окисления Fe.

В табл. 26 подобраны парагенезисы Срх + Орх из оливиновых и гранатовых нодулей, включенных в базальты и кимберлиты (Ross a. oth., 1954; O'Hara a. Mercy, 1966; Лутц, 1971 и др. — выборка из справочника «Сосуществующие минералы»; Перчук, 1971). Температура равновесий оценена по диаграмме рис. 32. Точки нанесены на рис. 33. На нем видно, что при магnezистости Срх около 0,82—0,95 невозможно вывести достаточно четкой корреляции: разброс значений температуры при одной и той же кальциевости Срх составляет $\pm 200^\circ$.

Сравнительно невысокими оказались значения температуры равновесий минералов в хондритовых метеоритах (табл. 27). Средние составы пироксенов и оливинов в них заимствованы нами из работы Шмуса и Коффмана (Schmus a. Koffman, 1967).

Эти цифры, равно как и значения t из табл. 27, могут показаться низкими. Однако сомнения рассеиваются при сопоставлении величин \bar{K} для парагенезисов глубинных пород и метеоритов с экспериментальными данными (см. табл. 25, обр. с I—1 по I—5).

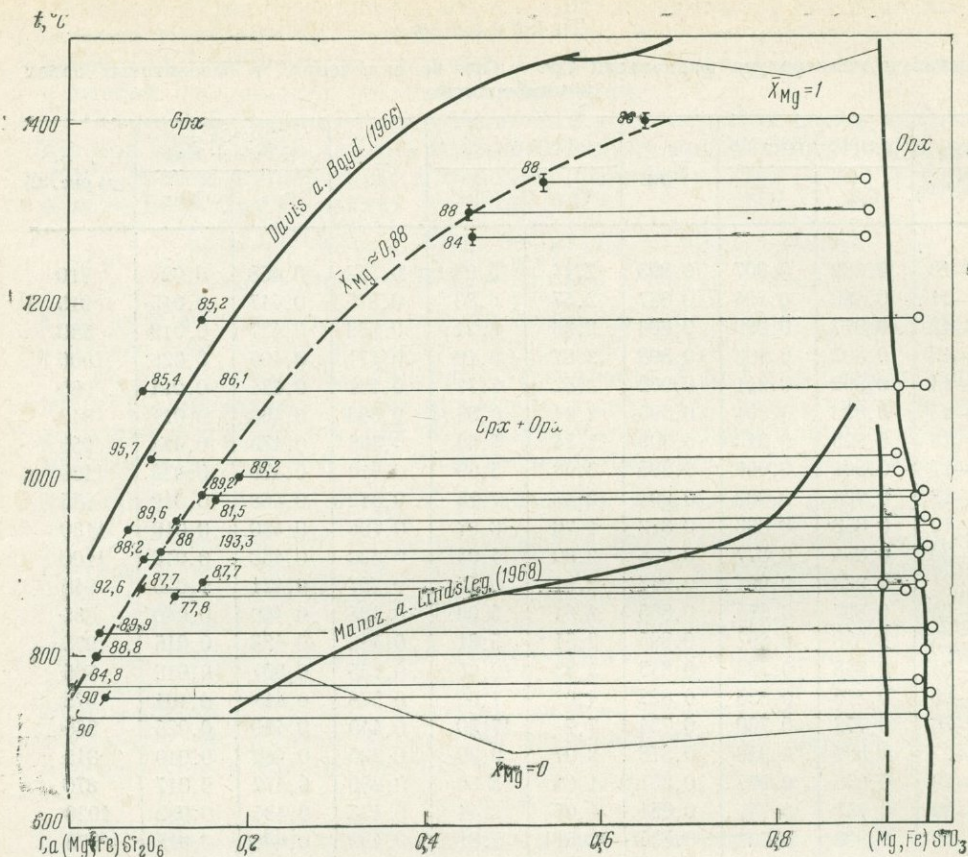


Рис. 33. Зависимость кальциевости сосуществующих высокомагнезиальных пироксенов от температуры

Цифры у точек: 100 Mg : (Mg + Fe + Mn). Точки по данным таблиц 23 и 26. Кривая $\bar{X}_{Mg} = 1$ по экспериментальным данным Дэвиса и Бойда, а $\bar{X}_{Mg} = 0$ — по данным Линдсли с сотр. (см. текст)

Предложенный минералогический термометр обладает достаточно высокой относительной точностью при $\bar{X}_{Mg} > 0,65$. В более железистой области она быстро снижается. Для проверки абсолютной точности термометра необходимы экспериментальные исследования в интервале температур 700—1100° С.

Таблица 27

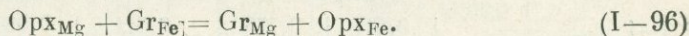
Состав (в мол. %) сосуществующих минералов из хондритовых метеоритов и температура их равновесий, определенная по двухпироксеновому термометру (см. рис. 32)

Группа метеоритов	Оливин		Ортопироксен			Клинопироксен			t, °C
	Fa	Fo	Fs	En	Wo	Fs	En	Wo	
H (4) *	19,2	88,8	16,8	81,7	1,5	6,1	48,8	45,1	890
L (9)	24,6	75,4	20,7	77,5	1,8	7,7	47,7	44,6	800
LL(8)	30,9	69,1	24,5	73,3	2,2	9,7	46,7	43,6	850

* В скобках приведено число парагенезисов.

**ПАРАГЕНЕЗИС ОРТОПИРОКСЕНА С ГРАНАТОМ
КАК ПОКАЗАТЕЛЬ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДАВЛЕНИЯ
В ГЛУБИННЫХ ЗОНАХ ЗЕМЛИ**

Распределение Fe и Mg между минералами. Эта проблема уже рассматривалась ранее (Перчук, 1968₁, 1969₁, 1970₁). Был произведен анализ влияния различных параметров на обменное равновесие



В частности, было показано (Перчук, 1969₁), что изменение концентраций Ca, Al и Mn в твердых растворах Orx и Gr (в ограниченных пределах) оказывает меньшее влияние на коэффициент распределения Mg в равновесии этих минералов по сравнению с температурой и давлением. Выразим:

$$K_{D(\text{I}-96)}^{\text{Mg}} = \frac{X_{\text{Mg}}^{\text{Gr}} (1 - X_{\text{Mg}}^{\text{Orx}})}{(1 - X_{\text{Mg}}^{\text{Gr}}) X_{\text{Mg}}^{\text{Orx}}} \approx \exp\left(\frac{\Delta G_{(\text{I}-96)}^{\text{O}}}{RT}\right)_P \quad (\text{I}-97)$$

и кратко рассмотрим главнейшие его зависимости с привлечением новых данных по составу сосуществующих минералов и по упорядочению Fe и Mg в ортопироксенах.

В табл. 28 сведены значения основных параметров состава нескольких десятков Orx и Gr, сосуществующих в различных гнейсах и сланцах, основных гранулитах и амфиболитах, эклогитах и гранатовых перидотитах. В табл. 29 и 30 приведены приближенные значения температуры, определенные для некоторых парагенезисов по амфибол-гранатовому, амфибол-пироксеновому и биотит-гранатовому термометрам (Перчук, 1970₁). Кроме того, в табл. 29 определены приближенные цифры давления, найденные по $T - P$ -зависимости K_D^{Mg} в равновесии $\text{Orx} + \text{Gr} + (\text{Orx} + \text{Am})$. На рис. 34 нанесены точки в соответствии с данными табл. 29 и 30.

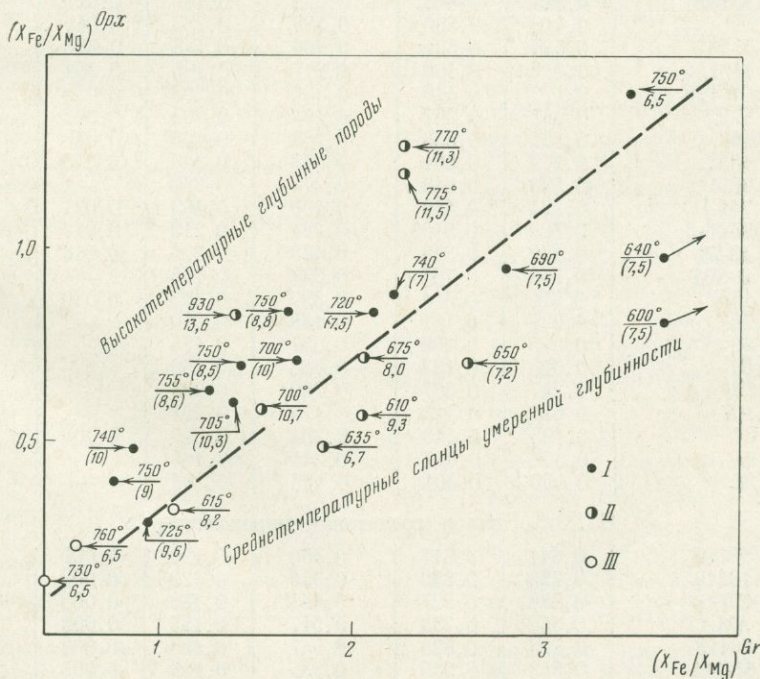


Рис. 34. Распределение Fe и Mg между гранатом и ортопироксеном в породах разной глубинности и температуры

I, II и III соответствуют группам пород в табл. 28. В числителе — приближенные значения T , в знаменателе — приближенные значения P (по данным табл. 29)

Таблица 28

Состав сосуществующих ромбических пироксенов и гранатов из метаморфических пород

№ парagneзиса	Номер образца	Mg : (Mg + Fe + Mn)		K ^{Mg} _D (I-96)	X _{Ca} ^{Gr}	X _{Mn} ^{Orx}	Al ₂ O ₃ в Орх, вес. %
		Gr	Orx				
I. Бедные кальцием гнейсы и сланцы							
I-1	—	0,517	0,775	0,311	0,038	0,011	9,40
I-2	C-337/3	0,368	0,587	0,410	0,092	0,007	0,50
I-3	228/8	0,264	0,515	0,338	0,039	0,024	4,31
I-4	24-32	0,393	0,577	0,471	0,086	0,018	4,51
I-5	23-30	0,454	0,610	0,532	0,049	0,014	8,26
I-6	Ch-113	0,315	0,509	0,444	0,063	0,015	4,08
I-7	3	0,314	0,524	0,416	0,034	0,006	5,80
I-8	—	0,454	0,655	0,438	0,053	0,010	8,17
I-9	62-B-2	0,076	0,272	0,220	0,072	0,103	3,0
I-10	416	0,048	0,148	0,290	0,053	0,011	—
I-11	B-54/4	0,147	0,391	0,268	0,146	0,019	1,69
I-12	4/16	0,320	0,550	0,385	0,012	—	3,05
I-13	B-41	0,376	0,547	0,499	0,060	0,003	7,41
I-14	1150/2	0,566	0,721	0,505	0,032	0,004	10,81
I-15	381	0,540	0,675	0,565	0,037	0,006	6,29
I-16	JI-66-027	0,457	0,785	0,23	0,027	0,002	5,85
I-17	JI-59	0,421	0,625	0,437	0,041	0,001	5,20
I-18	W-53	0,441	0,612	0,500	0,048	0,008	8,6
I-19	D-139	0,414	0,592	0,487	0,045	0,006	7,6
II. Основные гранулиты, чарнокиты и амфиболиты							
II-1	G-8	0,370	0,707	0,243	0,144	0,024	2,63
II-2	32C	0,320	0,552	0,382	0,173	0,017	5,05
II-3	JI-60-87	0,274	0,442	0,476	0,226	0,012	0,80
II-4	45	0,265	0,491	0,374	0,197	0,033	1,37
II-5	F-14	0,397	0,634	0,380	0,133	0,012	2,84
II-6	S-347	0,151	0,429	0,237	0,195	0,036	1,77
II-7	X-646	0,314	0,643	0,254	0,187	0,027	4,66
II-8	—	0,418	0,550	0,588	0,233	0,019	2,64
II-9	X-819	0,544	0,821	0,260	0,145	0,008	7,16
II-10	1167/2	0,042	0,168	0,217	0,189	0,254	0,01
II-11	Ch-199	0,179	0,416	0,306	0,205	0,030	2,09
II-12	V-2	0,063	0,257	0,194	0,205	0,062	1,37
II-13	16	0,151	0,386	0,283	0,125	0,073	2,10
II-14	133a	0,279	0,591	0,268	0,208	0,040	3,82
II-15	2091/1	0,330	0,643	0,274	0,266	—	6,27
II-16	741-B	0,224	0,419	0,400	0,193	0,021	2,81
II-17	JI-66-5	0,328	0,510*	0,284	0,213	0,012	2,84
II-18	13-78	0,139	0,328	0,473	0,206	0,016	1,60
II-19	R-804	0,550	0,786	0,333	0,165	—	2,53
II-20	15/4	0,310	0,531	0,397	0,202	0,080	2,85
II-21	70	0,028	0,181	0,133	0,210	—	0,20
II-22	60	0,015	0,209	0,057	0,175	—	0,30
II-23	59	0,009	0,127	0,063	0,160	0	0,20
II-24	93	0,247	0,567	0,250	0,223	—	0,60
II-25	107	0,024	0,125	0,175	0,231	—	0,70
II-25	87	0,195	0,543	0,204	0,219	0,008	0,70
II-26	94	0,508	0,817	0,231	0,165	—	3,30
II-27	22	0,059	0,301	0,146	0,203	—	0,30
III. Эклогиты и гранатовые пироксениты							
III-1	10270	0,641	0,817	0,400	0,120	0,009	1,60
III-2	10316	0,723	0,880	0,356	0,120	0,009	1,08
III-3	СЛ-63	0,828	0,927	0,453	0,128	0,008	2,52
III-4	AM-17	0,651	0,783	0,517	0,155	0,006	2,11
III-5	66118	0,725	0,828	0,547	0,138	0,009	6,17
III-6	M-114	0,852	0,945	0,335	0,106	0,005	1,80
III-7	A-12	0,490	0,759	0,305	0,199	0,023	4,00
III-8	—	0,821	0,941	0,288	0,154	0,006	0,79
III-9	2539	0,637	0,858	0,276	0,117	0,001	0,90

Таблица 28 (окончание)

№ парagneзиса	Номер образца	Mg : (Mg + Fe + Mn)		K ^{Mg} _D (I-96)	X _{Ca} ^{Gr}	X _{Mn} ^{Orx}	Al ₂ O ₃ в Орх, вес. %
		Gr	Orx				
III-10	BLT-1	0,847	0,935	0,400	0,134	0,002	1,07
III-11	СЛ-11	0,822	0,913	0,448	0,083	0,002	1,80
III-12	ЕМ-2047	0,782	0,875	0,512	0,121	—	1,28
III-13	ЕМ-1050	0,710	0,880	0,320	0,087	0,001	1,11
III-14	R-394	0,790	0,895	0,402	0,014	—	4,65
* В химическом анализе оказалось 11,71 вес.% Fe ₂ O ₃ , что для Орх невероятно. Мы ввели поправку на окисление в ходе анализа с помощью сравнительного анализа диаграмм фазового соответствия при 720°С (Амф — Gr, Амф — Пн).							
Примечание.							
I-1	—	сапфириновый гнейс: Cor + Sap + + Bi, Италия (Barker, 1964);					
I-2	—	кристаллосланец: Pl + Qz + Bi + + Cor, Якутия, юг Чарской глыбы (Кориковский, 1967);					
I-3	—	гнейс: Pl + Qz + Fsp + Bi, Якутия, Алдан (Кицул, 1966, 2);					
I-4	—	гранулит: Pl + Qz + Bi, Лапландия (Eskola, 1952);					
I-5	—	то же;					
I-6	—	эндербит: Pl _{0,3} + Bi + Fsp + Qz + + Crx + Mt + Il, Мадрас, Индия (Howie a. Subramaniam, 1957);					
I-7	—	гранулит: Pl _{0,16} + Cor + Bi + Qz, Киуровеси, Финляндия (Savolahti, 1966);					
I-8	—	манькиит: Pl _{0,8} + Bi, Вологара, Мадагаскар (Lacroix, 1914);					
I-9	—	эвлизит: Pl + Ol + Bi + Qz + Ar, Ханкайский массив, Приморье (Мишкин, 1968);					
I-10	—	эвлизит: Qz + Mt, Кольский п-ов (Бондаренко, 1964);					
I-11	—	сланец: Qz + Bi + Mt, гольцы Бурпала, хр. Удокан;					
I-12	—	гнейс: Qz + Bi + Cor + Fsp + Pl, Побужье (Костюк, 1955);					
I-13	—	кварцит: Qz + Sil + Bi + Cor + Fsp + + Pl + Mt, Алданский щит, р. Бургорыкта, Юж. Якутия (Кулиш, 1964);					
I-14	—	гнейс: Sap + Cor + Bi + Sil, Анабарский массив, Якутия (Лутц, Копанева, 1968);					
I-15	—	гнейс: Sap + Cor + Bi + (Sil → Ky), Кольский п-ов (Бондаренко, 1971);					
I-16	—	гнейс: Bi + Cor + Sil + Qz, Анабарский массив, Якутия (Лутц, 1973);					
I-17	—	гнейс: Cor + Qz, то же;					
I-18	—	гнейс: Pl + Qz + Cor + Bi + Fsp, Гананок, Онтарио, Канада (Reinhardt, 1968);					
I-19	—	гнейс: Pl + Qz + Bi + Fsp, то же;					
II-1	—	порода: Am + Crx + Mt + Ar, Инвернесс-Шир, Шотландия (O'Hara, 1960);					
II-2	—	гранулит: Crx + Am + Qz + Pl _{0,4} + + Cor, Лаахерское озеро, Германия (Brauns, 1912);					
II-3	—	кристаллический сланец: Am + + Pl _{0,48} + Crx, Анабарский массив (Лутц, 1964);					
II-4	—	гнейс: Am + Pl + Crx + Qz, Алдан (Другова, 1960);					
II-5	—	чарнокитизированный гранатовый амфиболит: Am + Crx + Bi + Pl _{0,71} + + Qz + Fsp, Холодниканские гольцы, Якутия (Перчук, 1971);					
II-6	—	чарнокит: Pl _{0,32} + Am + Crx + Bi + + Fsp + Qz, Уганда, Африка (Howie a. Subramaniam, 1957; Groves, 1935);					
II-7	—	гнейс: Pl + Crx + Am + Bi + Mt, Скури, Шотландия (O'Hara, 1961);					
II-8	—	гранулит: Pl _{0,48} + Crx + Fsp + Qz + + Il, Хартмансдорф, Саксония (Philipsborn, 1930);					
II-9	—	перидотитовый гнейс: Pl + Sp + + Crx, Скури, Шотландия (O'Hara, 1961);					
II-10	—	эвлизит: Am + Bi + Fsp + Qz + Il + + Ar, Медвежья гора, штат Нью-Йорк (Dodd, 1963);					
II-11	—	норит: Pl _{0,65-0,70} + Crx + Am + Bi + + Fsp + Mt, Мадрас, Индия (Howie a. Subramaniam, 1957);					
II-12	—	чарнокитовый гранулит: Pl _{0,55-0,28} + + Crx + Am + Fsp + Il + Mt, Варберг, Швеция (Howie a. Subramaniam, 1957);					
II-13	—	гранулит: Pl _{0,75} + Am + Qz + Il, Новый Юж. Уэльс, Австралия (Binns, 1965, 2);					
II-14	—	метасоматит из гранулитовой фации: Pl _{0,48} , Кольский п-ов (Бондаренко, 1964);					
II-15	—	эклогитовый сланец: Am + Crx + + Pl + Bi; Омолонский массив, п-ов Тайгонос, В. Сибирь (М. Л. Гельман, материалы);					
II-16	—	гнейс: Am + Crx + Pl _{0,7} + Mu; п-ов Тайгонос; В. Сибирь (Мишкин и др., 1969);					
II-17	—	кристаллосланец: Crx + Pl _{0,55} + Am + + Mt, Анабарский массив, Якутия (Б. Г. Лутц, материалы);					
II-18	—	порода: Crx + Mt, Приазовье, Украина (Кравченко, Хмарук, 1966);					
II-19	—	гранулит: Crx + Sp + Sc ₀ + Pl _{0,3} (включение в трубке взрыва № 2), Делегат, Нов. Юж. Уэльс, Австралия (Lowering a. White, 1969);					
II-20	—	кристаллосланец: Am + Crx + Pl _{0,3} + + Qz + Mt, Алданский щит, верховья р. Тимтон (Материалы В. И. Кицула);					
II-20-25	—	монциты: Crx + Pl + Fsp, Лафотен — Вестерваллен, Норвегия (Griffin a. Heier, 1969);					
II-26-27	—	анортозиты, там же, то же;					
III-1	—	вебстерит: Crx + Am, Шотландия (O'Hara a. Mergs, 1963);					
III-2	—	гранатовый перидотит: Am + Crx, там же;					
III-3	—	эклогит (включение в кимберлите): Pl + Sp + Ol + Crx, трубка «Слюдянка», Якутия (Лутц, 1965);					
III-4	—	эклогит (включение в кимберлите): Pl _{0,40} + Crx, трубка «Аэромагнитная», Якутия (Лутц, 1965);					
III-5	—	эклогит (включение в базальте): Crx + Sp + Bi, Оаху, Гавайи (Йодер и Тилли, 1965);					
III-6	—	гранатовый пироксенит (включение в кимберлите): Crx + Ol, трубка «Мир», Якутия (Лутц, 1973);					
III-7	—	гранатовый пироксенит: Crx + Am, Сев. Квебек, Канада (Kranck, 1961);					
III-8	—	гранатовый перидотит: Crx + Bi + Ol + (Ser), Юж. Чехия (Соболев, 1964, 2);					
III-9	—	эклогит: Crx, Салье, Норвегия (Грин, 1969);					
III-10	—	гранатовый пироксенит (включение в кимберлите): Crx, трубка «Булфонтейн», Юж. Африка (Грегор и Ринсвуд, 1968);					
III-11	—	перидотит (включение в кимберлите): Sp + Crx + Ol, трубка «Слюдянка», Якутия (Лутц, 1973);					
III-12	—	перидотит (включение в кимберлите): Ol + Crx + (Ser), трубка «Мир», Якутия (Лутц, 1973);					
III-13	—	то же;					
III-14	—	пироксенит (включение в нефелините): Crx + Sp, трубка «Делегат», Нов. Юж. Уэльс, Австралия (Lowering a. White, 1969).					

Т а б л и ц а 29

Приближенные $T - P$ -условия минеральных равновесий в некоторых основных гранулитах, чарнокитах и гранатовых перидотитах (температура определена по термометрам Am—Gr и Am—Crх, давление — по Crх—Gr барометру)

№ в табл. 28	(Fe + Mn) : Mg		$K_D^{Mg} (I-96)$	$-\lg K_D^{Mg} (I-96)$	Mg : (Mg + Fe + Mn)		$t, ^\circ C$	$P, \kappa\text{бар}$	$P, \kappa\text{бар}$ (по рис. 35)	
	Gr	Opх			Am	Crх			min	max
II—1	1,70	0,425	0,243	0,614	0,695	0,759	635	6,7	6,7	—
II—3	2,27	1,26	0,476	0,323	0,454	—	770	—	7,5	11,3
II—4	2,39	1,04	0,374	0,427	0,438	—	775	—	5,8	11,5
II—5	1,52	0,58	0,380	0,420	0,601	0,660	700	10,7	—	10,7
II—6	5,62	1,33	0,237	0,624	0,388	0,540	650	5,5	5,5	—
II—8	1,39	0,82	0,588	0,230	—	0,625	(930) *	(13,6)	—	13,6
II—14	2,58	0,69	0,268	0,572	0,554	—	650	—	7,2	11
II—15	2,03	0,55	0,274	0,562	0,690	0,738	610	9,3	9,3	—
II—16	3,44	1,39	0,400	0,398	0,396	0,52	750	6,5	6,5	—
II—17	2,05	0,71	0,470	0,328	0,548	0,632	720	9,5	9,5	—
II—18	6,20	2,08	0,328	0,484	—	0,462	(675) *	8,0	8,0	—
II—20	2,22	0,875	0,397	0,401	0,511	0,631	740	7,0	7,0	—
III—1	0,56	0,22	0,400	0,398	0,818	0,888	760	6,5	6,5	—
III—2	0,38	0,14	0,354	0,450	0,884	0,919	730	6,5	6,5	—
III—7	1,04	0,32	0,305	0,515	0,822	0,858	615	8,2	8,2	10
III—12	0,28	0,14	0,512	0,290	—	0,920	(760) *	(8,3)	8,5	—
III—5	0,345	0,21	0,547	0,262	—	—	975*	16,5	—	—
III—3	0,21	0,08	0,453	0,344	—	—	890 *	11	—	—
III—4	0,54	0,28	0,517	0,286	—	—	765 *	8,6	—	—
III—6	0,17	0,06	0,335	0,475	—	—	1020 *	12,5	—	—

* Величина определена весьма приближенно по распределению Са между Crх и Gr (Шерчук 1967, 1970).

Т а б л и ц а 30

Приближенные $T - P$ -условия минеральных равновесий в некоторых глиноземистых породах древних щитов (температура определена по Bi—Gr термометру, а давление — по диаграмме на рис. 35)

№ в табл. 28	(Fe + Mn) : Mg		$K_D^{Mg} (I-96)$	$\lg K_D^{Mg} (I-96)$	X_{Mg}^{Bi}	$t, ^\circ C$	$P, \kappa\text{бар}$	
	Gr	Opх					min	max
I—1	0,94	0,29	0,312	0,506	0,774	725	9,6	11,5
I—2	1,72	0,70	0,410	0,387	0,669	700	8,5	10,7
I—3	2,79	0,94	0,338	0,471	0,508	690	7,5	10
I—7	2,18	0,91	0,415	0,382	0,661	650	—	—
I—9	12,20	2,67	0,220	0,657	0,369	600	7,5	—
I—11	5,80	1,56	0,268	0,572	0,445	640	7,5	10,5
I—12	2,12	0,818	0,385	0,414	0,527	720	7,5	10,6
I—13	1,66	0,83	0,499	0,301	0,562	750	8,8	10,8
I—14	0,77	0,39	0,505	0,297	0,777	750	9	10,5
I—15	0,85	0,48	0,565	0,248	0,775	740	10	10
I—17	1,38	0,60	0,437	0,359	0,800	705	9,5	10,3
I—18	1,26	0,63	0,500	0,301	0,637	755	8,6	10,5
I—19	1,42	0,69	0,487	0,312	0,627	750	8,5	10,5

Таблица 31

Значения коэффициентов распределения магния в равновесии (I—96) и содержание глинозема в Орх, сосуществующих с гранатом в гнейсах и перидотитах

Гнейсы			Перидотиты		
№ в табл. 28	$K_D^{Mg}(I-96)$	Al ₂ O ₃ в Орх	№ в табл. 28	$K_D^{Mg}(I-96)$	Al ₂ O ₃ в Орх
I—17	0,437	5,20	III—14	0,402	4,65
I—15	0,565	6,29	III—5	0,547	6,17
II—3	0,476	0,80	III—10	0,400	1,07
II—4	0,374	1,37	III—13	0,320	1,11
II—8	0,588	2,64	III—3	0,453	2,52

Видно, что в общем случае все породы разбиваются (по $T - P$ -условиям равновесий) на две главные группы: 1) высокотемпературные гнейсы большой глубинности (700—950° С и 8—13 кбар) и 2) среднетемпературные сланцы и гнейсы умеренной глубинности с параметрами равновесий около 700—600° С и 5,5—9 кбар. Причем в первой группе величины K_D^{Mg} значительно выше (0,32—0,56), чем во второй (0,22—0,31). За очень редким исключением, таким, как обр. 3(I—7) из гнейсов Киуровеси в Финляндии (Savolahti, 1966), такое разделение метаморфических пород поддерживается достаточно четко.

На основе данных табл. 28 на диаграмме рис. 35 намечены приближенные изобары зависимости $\lg K_D^{Mg}(I-96)$ от температуры. Легко заметить, что более или менее надежно отбивается лишь изобара 6,5 кбар (4 точки). В остальных случаях (5,5 и 9,5 кбар) каждая изобара выведена лишь по двум точкам с соответствующей интерполяцией (7,5 и 8,5 кбар). Разумеется, этих данных далеко не достаточно. И мы решились на построение диаграммы лишь в силу четкого выполнения общей зависимости $K_D^{Mg}(I-96)$ от T и P . Поэтому с количественной точки зрения ее следует рассматривать как предварительную, очень приближенную.

Возрастание $K_D^{Mg}(I-96)$ с давлением намечается лишь до $P \approx 10$ кбар. Здесь вероятен экстремум, и далее с ростом P коэффициент распределения Mg уменьшается. Об этом можно судить по сравнению величин $K_D^{Mg}(I-96)$ в парах Орх + Gr из заведомо высокотемпературных и глубинных включений пироповых перидотитов в кимберлитах с теми же величинами для гнейсов гранулитовой фации (табл. 31).

По показаниям пироксен-гранатового барометра есть всего два примера обратной зависимости $K_D^{Mg}(I-96)$ от P . Это обр. II—5 и II—8 (см. табл. 29). По ним намечено гипотетическое смещение изобар с температурой на фрагменте рис. 35.

Диаграмма рис. 35 дает возможность вывести отдельно изотермические и изобарические сечения диаграмм фазового соответствия. Но это есть смысл сделать лишь для анализа влияния упорядоченного распределения атомов Fe и Mg в структуре ортопироксена на величину $K_D^{Mg}(I-96)$.

Термодинамический анализ внутрикристаллического и межкристаллических обменных равновесий в сверхструктуре Орх, ассоциирующего с гранатом. По данным рентгеноструктурного анализа и мессбауэровской спектроскопии, катионы Fe и Mg распределены в решетке Орх по двум энергетически неэквивалентным позициям (Ghose, 1965₁; Bancroft, Burns a. Howie, 1967; Evans a. oth., 1967; Virgo a. Hafner, 1968 и др.). Наглядная иллюстрация этого явления приведена на рис. 36, заимствованном нами из справочника Дира, Хауи и Зусмана (1965₂). Причем уста-

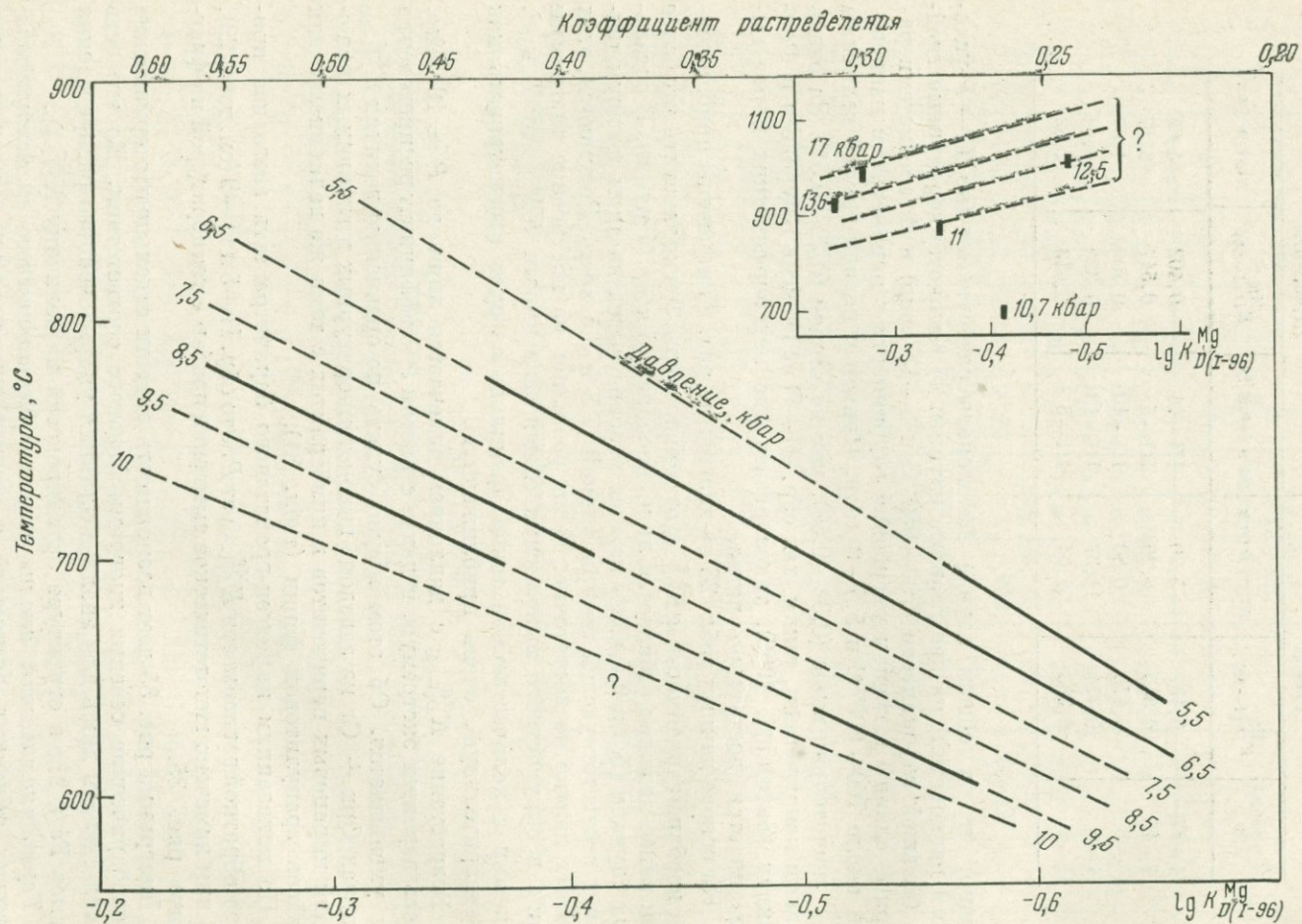


Рис. 35. Намечающаяся зависимость коэффициента распределения Mg в равновесии Орх — Гт от температуры и давления

новлено, что соотношение позиций $M_I : M_{II} \approx 1 : 1$ при любой магнетиальности ортопироксена. С термодинамической точки зрения (Mueller, 1962; Banno a. Matsui, 1966) распределение Fe и Mg между M_I и M_{II} должно подчиняться закону

$$K_D^{Mg} = \exp\left(\frac{\Delta G_{(I-99)}}{RT}\right), \quad (I-98)$$

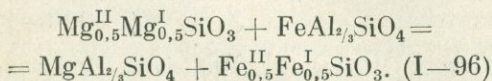
где $\Delta G_{(I-99)}$ — это изменение свободной энергии в ходе обменной реакции типа



Если производная $(\partial \Delta G / \partial T)_P = -\Delta S_{(I-99)}$ достаточно велика, то с изменением температуры должно происходить перераспределение Fe и Mg между «подрешетками» (субфазами). Это экспериментально доказано работами американских исследователей (Ghose a. Hafner, 1967; Hafner a. Virgo, 1968 и др.). Указывалось также на возможный эффект влияния упорядоченного расположения катионов в структуре Орх на распределение Fe и Mg в полиминеральных равновесиях (Matsui a. Banno, 1965; Banno a. Matsui, 1967; Grover a. Orville, 1969).

При выводе диаграмм фазового соответствия для парагенезисов Fe — Mg минералов (Перчук, 1968₁, 1970₁) этот эффект не учитывался. В этом не было необходимости, поскольку производилась прямая термодинамическая и статистическая обработка данных по значениям T и P в конкретных минеральных равновесиях. Здесь также можно было не затрагивать этой задачи, если бы не выяснилась ее актуальность в отношении связи величины $\Delta G_{(I-99)}$ в уравнении (I-98) с теплотой смешения (Grover a. Orville, 1969). В той постановке, как это решало Гровером и Орвиллом для равновесия $O1 + Орх$, следовало ожидать, что в паре $Орх + Gr$ также наметятся значительные отклонения распределения Fe и Mg от закона Нернста. Ибо Gr еще меньше отличается от идеального твердого раствора, чем O1. Но этого нет, в чем легко убедиться (Перчук, 1969₁) при анализе магнетиальностей сосуществующих Gr и Орх, приведенных примерно для 50 пар в табл. 28.

Обозначим позицию («субфазу») M_I в Орх через I, а позицию M_{II} через II. Поскольку мы оперируем относительными концентрациями Fe и Mg (мольными долями или мольными процентами) в фазах и субфазах, запись обменных реакций следует производить таким образом, чтобы их константа не попала в зависимость от степени, т. е. коэффициенты перед миналами в этих реакциях всегда должны равняться единице. При этом условии равновесие (I-96) следует записать так:



Очевидно, что, придерживаясь этого условия, обмен атомами (Fe и Mg) между отдельными подрешетками Орх

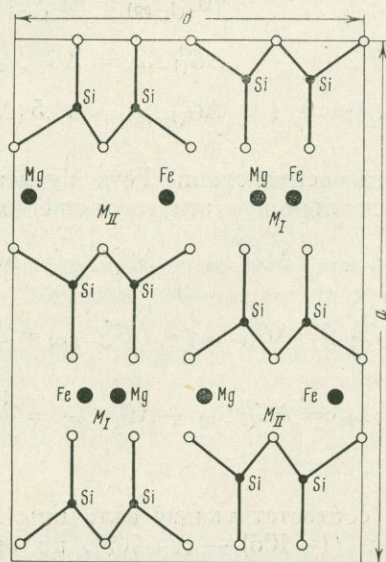
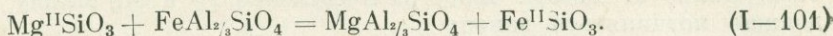
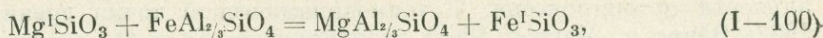
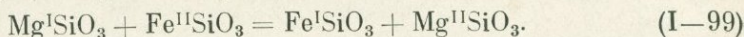


Рис. 36. Схематизированная проекция структуры энстатита на плоскость (001)

и гранатом выразится в виде следующих реакций:



Их полусумма даст уравнение (I-91), а разность — уравнение (I-99), которое мы выразим здесь следующим образом:



Если твердые растворы в M_{I} и M_{II} , а также Gr идеальны, то рассмотрение можно свести к сравнительному анализу величин ΔG^0 обменных равновесий. Причем

$$G_{\text{FeAl}_{2/3}\text{SiO}_4}^0 = \frac{1}{3} \bar{G}_{\text{Alm}}^0; \quad (\text{I}-102)$$

$$G_{\text{MgAl}_{2/3}\text{SiO}_4}^0 = \frac{1}{3} \bar{G}_{\text{Pyr}}^0; \quad (\text{I}-103)$$

$$\bar{G}_{\text{En}}^0 = \bar{G}_{\text{Mg}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}\text{SiO}_3}^{\text{I, II}} = 0,5 (G_{\text{MgSiO}_3}^{\text{I}} + G_{\text{MgSiO}_3}^{\text{II}})^{\text{En}}; \quad (\text{I}-104)$$

$$\bar{G}_{\text{Fs}}^0 = \bar{G}_{\text{Fe}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{SiO}_3}^{\text{I, II}} = 0,5 (G_{\text{FeSiO}_3}^{\text{I}} + G_{\text{FeSiO}_3}^{\text{II}})^{\text{En}}, \quad (\text{I}-105)$$

где через \bar{G}_i^0 обозначены величины изобарно-изотермических потенциалов образования соответствующих миналов из составляющих их окислов (справочные константы). В соответствии с этими обозначениями запишем

$$\Delta G_{(\text{I}-96)}^0 = 0,5 (G_{\text{MgSiO}_3}^{\text{I}} + G_{\text{MgSiO}_3}^{\text{II}} - G_{\text{FeSiO}_3}^{\text{I}} - G_{\text{FeSiO}_3}^{\text{II}})^{\text{Opx}} + \\ + (\bar{G}_{\text{MgAl}_{2/3}\text{SiO}_4}^0 - \bar{G}_{\text{FeAl}_{2/3}\text{SiO}_4}^0)^{\text{Gr}} = \bar{G}_{\text{En}}^0 - \bar{G}_{\text{Fs}}^0 + \frac{1}{3} \bar{G}_{\text{Pyr}}^0 - \frac{1}{3} \bar{G}_{\text{Alm}}^0, \quad (\text{I}-106)$$

$$\Delta G_{(\text{I}-99)}^0 = (G_{\text{MgSiO}_3}^{\text{I}} - G_{\text{FeSiO}_3}^{\text{I}} + G_{\text{FeSiO}_3}^{\text{II}} - G_{\text{MgSiO}_3}^{\text{II}})^{\text{Opx}}, \quad (\text{I}-107)$$

$$\Delta G_{(\text{I}-100)}^0 = (G_{\text{MgSiO}_3}^{\text{I}} - G_{\text{FeSiO}_3}^{\text{I}})^{\text{Opx}} + (\bar{G}_{\text{Mg}}^0 - \bar{G}_{\text{Fe}}^0)^{\text{Gr}}, \quad (\text{I}-108)$$

$$\Delta G_{(\text{I}-101)}^0 = (G_{\text{MgSiO}_3}^{\text{II}} - G_{\text{FeSiO}_3}^{\text{II}})^{\text{Opx}} + (\bar{G}_{\text{Mg}}^0 - \bar{G}_{\text{Fe}}^0)^{\text{Gr}}. \quad (\text{I}-109)$$

При произвольном и постоянном значении T и P различные комбинации этих величин приведут к следующим простейшим соотношениям:

$$\Delta G_{(\text{I}-99)}^0 = \Delta G_{(\text{I}-100)}^0 - \Delta G_{(\text{I}-101)}^0, \quad (\text{I}-110)$$

$$\Delta G_{(\text{I}-100)}^0 = \Delta G_{(\text{I}-99)}^0 + \Delta G_{(\text{I}-101)}^0, \quad (\text{I}-111)$$

$$\Delta G_{(\text{I}-96)}^0 = \Delta 0,5 (\Delta G_{(\text{I}-100)}^0 + \Delta G_{(\text{I}-101)}^0). \quad (\text{I}-112)$$

Если распределение Fe и Mg между Gr и отдельными подрешетками Орх неидеально, то эти соотношения усложнятся:

$$\Delta G_{(\text{I}-99)} = \Delta G_{(\text{I}-99)}^0 + \Delta G_{(\text{I}-99)}^e = \Delta G_{(\text{I}-100)}^0 - \Delta G_{(\text{I}-101)}^0 + \Delta G_{(\text{I}-100)}^e - \Delta G_{(\text{I}-101)}^e), \quad (\text{I}-110-1)$$

$$\Delta G_{(\text{I}-100)} = \Delta G_{(\text{I}-100)}^0 + \Delta G_{(\text{I}-100)}^e = \Delta G_{(\text{I}-99)}^0 + \Delta G_{(\text{I}-101)}^0 + \Delta G_{(\text{I}-99)}^e + \Delta G_{(\text{I}-101)}^e), \quad (\text{I}-111-1)$$

$$\Delta G_{(\text{I}-96)} = \Delta G_{(\text{I}-96)}^0 + \Delta G_{(\text{I}-96)}^e = \frac{1}{2} (\Delta G_{(\text{I}-100)}^0 + \Delta G_{(\text{I}-101)}^0 + \Delta G_{(\text{I}-100)}^e + \Delta G_{(\text{I}-101)}^e), \quad (\text{I}-112-1)$$

где соответствующие величины ΔG^e представляют алгебраические суммы типа (I-106) — (I-109), но они относятся к изменениям избыточных

свободных энергий. Например, $G_{\text{MgSiO}_3}^{\text{el}} = RT \ln \gamma_{\text{MgSiO}_3}^{\text{I}}$, где $\gamma_{\text{MgSiO}_3}^{\text{I}}$ — коэффициент активности MgSiO_3 в подрешетке M_1 ортопироксена, показывающий степень отклонения ее от идеального раствора.

Так как распределение Fe и Mg между Орх и Gr близко к идеальному, в равенстве $(1-112-1) \Delta G_{(1-96)}^e \approx 0$. Далее соотношение гиббсовских свободных энергий в уравнениях $(1-110-1)$ — $(1-112-1)$ с мольными концентрациями Fe и Mg выразится так:

$$\begin{aligned} \Delta G_{(1-99)} &= \Delta G_{(1-99)}^0 + \Delta G_{(1-99)}^e = RT \ln \left(\frac{1 - X_{\text{MgSiO}_3}^{\text{I}}}{X_{\text{MgSiO}_3}^{\text{I}}} \right)^{\text{Opx}} \left(\frac{X_{\text{MgSiO}_3}^{\text{II}}}{1 - X_{\text{MgSiO}_3}^{\text{II}}} \right)^{\text{Opx}} = \\ &= RT \ln K_{D(1-99)}^{\text{Mg}}; \end{aligned} \quad (1-113)$$

$$\begin{aligned} \Delta G_{(1-100)} &= \Delta G_{(1-100)}^0 + \Delta G_{(1-100)}^e = RT \ln \left(\frac{1 - X_{\text{MgSiO}_3}^{\text{I}}}{X_{\text{MgSiO}_3}^{\text{I}}} \right)^{\text{Opx}} \left(\frac{X_{\text{Mg}}}{1 - X_{\text{Mg}}} \right)^{\text{Gr}} = \\ &= RT \ln K_{D(1-100)}^{\text{Mg}}; \end{aligned} \quad (1-114)$$

$$\begin{aligned} \Delta G_{(1-101)} &= \Delta G_{(1-101)}^0 + \Delta G_{(1-101)}^e = RT \ln \left(\frac{1 - X_{\text{MgSiO}_3}^{\text{II}}}{X_{\text{MgSiO}_3}^{\text{II}}} \right)^{\text{Opx}} \left(\frac{X_{\text{Mg}}}{1 - X_{\text{Mg}}} \right)^{\text{Gr}} = \\ &= RT \ln K_{D(1-101)}^{\text{Mg}}; \end{aligned} \quad (1-115)$$

$$\begin{aligned} \Delta G_{(1-96)} &= \frac{1}{2} \Delta G_{(1-100)} + \frac{1}{2} \Delta G_{(1-101)} = \frac{1}{2} RT \ln K_{D(1-100)}^{\text{Mg}} K_{D(1-101)}^{\text{Mg}} = \\ &= \frac{1}{2} RT \ln \left[\left(\frac{1 - X_{\text{MgSiO}_3}^{\text{I Opx}}}{X_{\text{MgSiO}_3}^{\text{I Opx}}} \right) \left(\frac{1 - X_{\text{MgSiO}_3}^{\text{II Opx}}}{X_{\text{MgSiO}_3}^{\text{II Opx}}} \right) \left(\frac{X_{\text{Mg}}^{\text{Gr}}}{1 - X_{\text{Mg}}^{\text{Gr}}} \right)^2 \right] = \\ &= \frac{1}{2} RT \ln \left[\left(\frac{1 - X_{\text{MgSiO}_3}^{\text{I Opx}}}{X_{\text{MgSiO}_3}^{\text{I Opx}}} \right) \left(\frac{1 - X_{\text{MgSiO}_3}^{\text{II Opx}}}{X_{\text{MgSiO}_3}^{\text{II Opx}}} \right) \right] + RT \ln \left(\frac{X_{\text{Mg}}^{\text{Gr}}}{1 - X_{\text{Mg}}^{\text{Gr}}} \right) \approx \\ &\approx \Delta G_{(1-99)} + 2 \Delta G_{(1-101)} = RT \ln \left(\frac{1 - X_{\text{Mg}}}{X_{\text{Mg}}} \right)^{\text{Opx}} \left(\frac{X_{\text{Mg}}}{1 - X_{\text{Mg}}} \right)^{\text{Gr}}. \end{aligned} \quad (1-116)$$

Поскольку $X_{\text{Mg}}^{\text{Opx}} = \frac{1}{2} (X_{\text{Mg}}^{\text{I}} + X_{\text{Mg}}^{\text{II}})$, выражение $\Delta G_{(1-96)}$ может быть представлено и в таком виде:

$$\begin{aligned} \Delta G_{(1-96)} &\equiv \Delta G_{(1-96)} + 2 \Delta G_{(1-101)} = \frac{1}{2} \Delta G_{(1-100)} + \Delta G_{(1-101)} \equiv 2 \Delta G_{(1-100)} - \\ &- \Delta G_{(1-99)} = RT \ln \left(\frac{2 - X_{\text{MgSiO}_3}^{\text{I Opx}} - X_{\text{MgSiO}_3}^{\text{II Opx}}}{X_{\text{MgSiO}_3}^{\text{I Opx}} + X_{\text{MgSiO}_3}^{\text{II Opx}}} \right) \times \\ &\times \left(\frac{X_{\text{Mg}}^{\text{Gr}}}{1 - X_{\text{Mg}}^{\text{Gr}}} \right) RT \ln K_{D(1-96)}^{\text{Mg}}. \end{aligned} \quad (1-116-1)$$

Гранат очень близок по своим свойствам к идеальному твердому раствору Alm и Rur. Но ортопироксен не идеален¹, о чем лучше всего свидетельствует наличие в нем сверхструктуры (M_{I} и M_{II}). Вместе с тем распределение Mg и Fe между Орх и Gr близко к идеальному, т. е. выполняется условие $(1-116-1)$. Следовательно, заметные отклонения от закона идеального распределения следует искать в парах Gr + M_{I} , Gr + M_{II} и M_{I} + M_{II} . Это можно достаточно уверенно определить на основе термодинамической обработки данных мессбауэровских и рентгеноструктурных исследований ромбических пироксенов, что и было проделано в специальной работе (Перчук и Суриков, 1970) для двух десятков образцов, значительная часть которых представляет гранулитовую фацию мета-

¹ Отклонение в ряду Fs — En от идеального смешения было установлено на основе изучения зависимости мольного объема Орх от его магнезиальности (Перчук, 1969₁).

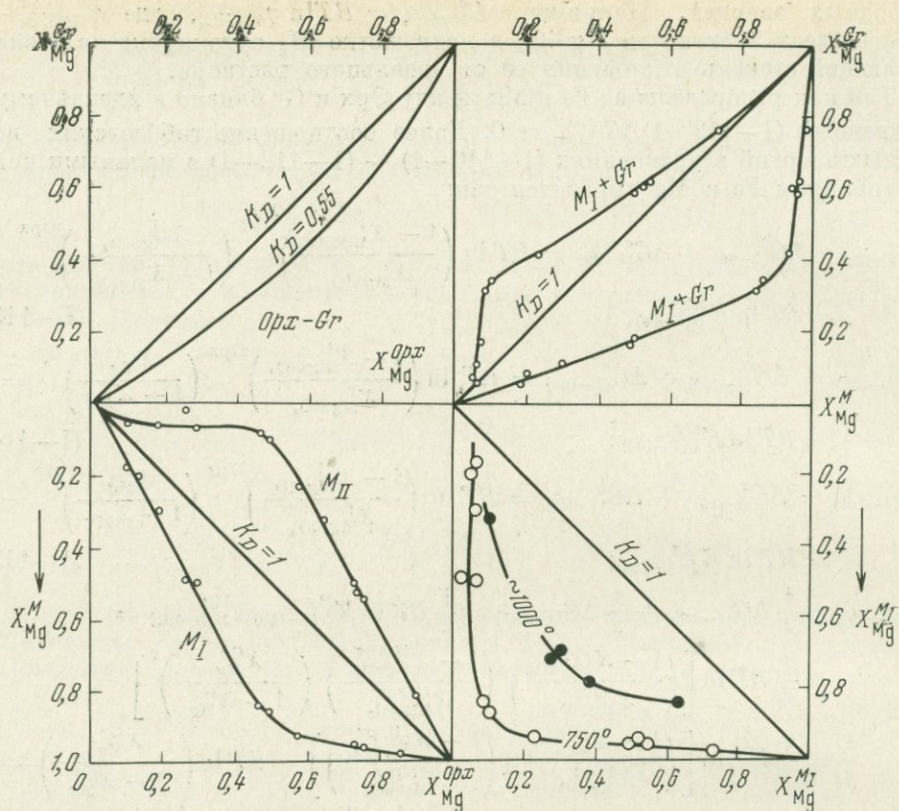


Рис. 37. Соотношение составов фаз и «субфаз» в парагенезисе Орх (M_I и M_{II}) + Gr в $T - P$ -условиях гранулитовой фации метаморфизма ($t \approx 750^\circ \text{C}$ и $P \approx 9,5$ кбар)

морфизма. Если принять для них $t = 750^\circ$ и $P \approx 9,5$ кбар, т. е. наиболее распространенные параметры для гранулитов (по данным табл. 35 и 36), то с помощью диаграммы на рис. 35 можно установить, что $K_D^{\text{Mg}}(I-96) = 0,55$. С помощью этого значения легко определить соответствие составов граната и каждой подрешетки ортопироксена (табл. 32). По данным табл. 32 на рис. 37 выведены изотермы (они же — изобары) распределения Mg и Fe во всех сочетаниях пар системы Gr — Орх — M_I — M_{II} . Видно, что при идеальности распределения в паре Gr + Орх остальные соотношения не подчиняются закону Нернста. Но некоторое приближение к $K_D^{\text{Mg}} = \text{const}$ намечается в распределении Mg между подрешетками ортопироксена. Кривые на диаграмме $X_{\text{Mg}}^{\text{Gr}} - X_{\text{Mg}}^{\text{M}_I}$ дают возможность вычислить избыточные свободные энергии в каждой подрешетке и в ортопироксене в целом, если принять, что гранат близок по своим свойствам к идеальному раствору. Рассчитаем сначала величины $G_{\text{MgSiO}_3}^{\text{IOpx}}$ и $G_{\text{FeSiO}_3}^{\text{IOpx}}$ в зависимости от $X_{\text{MgSiO}_3}^{\text{IOpx}}$ на основе равновесия (I-100). В соответствии с (I-114) и условием идеальности смешения Alm с Pyg находим

$$\Delta G_{(I-100)}^0 - G_{\text{MgSiO}_3}^{\text{eIOpx}} - G_{\text{FeSiO}_3}^{\text{eIOpx}} = RT \ln K_D^{\text{Mg}}(I-100). \quad (\text{I}-117)$$

Чтобы получить искомые зависимости, это уравнение следует дифференцировать¹. При заданных значениях $t = 750^\circ \text{C}$ и $P = 9,5$ кбар на-

¹ Такой прием успешно использовался при вычислении избыточных парциальных молярных энергий Гиббса для твердых растворов полевых шпатов и нефелинов, а также ортопироксенов, равновесных с оливинами (Рябчиков, 1965; Perchuk a. Ryabchikov, 1968; Nafziger a. Muan, 1967).

Т а б л и ц а 32

Значения мольных долей X_{Mg} для участников обменных реакций (I-96) — (I-101) для парагенезиса Gr + Орх из гранулитов по данным химанализов и мессбауэрографии (из работы Перчука и Сурикова, 1970)

№ п. п.	M_I^{Opx}	M_{II}^{Opx}	Орх	Gr	№ п. п.	M_I^{Opx}	M_{II}^{Opx}	Орх	Gr
1	0,185	0,06	0,095	0,095	7	0,86	0,10	0,485	0,345
2	0,20	0,05	0,125	0,075	8	0,93	0,23	0,565	0,415
3	0,30	0,06	0,18	0,11	9	0,95	0,50	0,725	0,59
4	0,49	0,02	0,255	0,16	10	0,94	0,52	0,73	0,60
5	0,50	0,07	0,285	0,18	11	0,96	0,54	0,75	0,62
6	0,84	0,08	0,46	0,32	12	0,98	0,73	0,855	0,765

ХОДИМ

$$dG_{MgSiO_3}^{eIOpx} - dG_{FeSiO_3}^{eIOpx} = 4683d \lg K_{D(I-100)}^{Mg}. \quad (I-118)$$

С помощью уравнения Гиббса — Дюгема легко выразить $G_{MgSiO_3}^{eIOpx}$ через $G_{FeSiO_3}^{eIOpx}$, и наоборот:

$$(1 - X_{MgSiO_3}^{IOpx}) dG_{FeSiO_3}^{eIOpx} = -X_{MgSiO_3}^{IOpx} dG_{MgSiO_3}^{eIOpx}. \quad (I-119)$$

Подставляя это выражение в (I-118), получаем два уравнения для описания искомых функций:

$$dG_{MgSiO_3}^{eIOpx} = 4683(1 - X_{MgSiO_3}^{IOpx}) d \lg K_{D(I-100)}^{Mg}; \quad (I-120)$$

$$dG_{FeSiO_3}^{eIOpx} = -4683X_{MgSiO_3}^{IOpx} d \lg K_{D(I-100)}^{Mg}, \quad (I-121)$$

или, при заданных значениях T и P ,

$$d \lg \gamma_{MgSiO_3}^{IOpx} = (1 - X_{MgSiO_3}^{IOpx}) d \lg K_{D(I-100)}^{Mg}; \quad (I-120-1)$$

$$d \lg \gamma_{FeSiO_3}^{IOpx} = -X_{MgSiO_3}^{IOpx} d \lg K_{D(I-100)}^{Mg}. \quad (I-121-1)$$

Отсюда

$$\gamma_{MgSiO_3}^{IOpx} = \exp \left(\int_0^{1-X_{MgSiO_3}^{IOpx}} (1 - X_{MgSiO_3}^{IOpx}) d \ln K_{D(I-100)}^{Mg} \right); \quad (I-122)$$

$$\gamma_{FeSiO_3}^{IOpx} = \exp \left(- \int_0^{X_{MgSiO_3}^{IOpx}} X_{MgSiO_3}^{IOpx} d \ln K_{D(I-100)}^{Mg} \right). \quad (I-123)$$

Интегрирование осуществлялось графически на основе данных табл. 32: величины $\lg \gamma_i^{IOpx}$ равны площадям под кривыми зависимостей $\lg K_{D(I-100)}^{Mg}$ от $X_{MgSiO_3}^{IOpx}$. В качестве примера на первой диаграмме рис. 38 показан расчет логарифмов коэффициентов активностей в зависимости от состава подрешетки M_I в Орх. Далее по формулам типа $a_i = X_i \gamma_i$ вычислялись концентрационные зависимости активностей $MgSiO_3$ и $FeSiO_3$ в M_I . Аналогичные расчеты осуществлялись для подрешетки M_{II} . Это дало возможность найти концентрационные зависимости интегральной свободной энергии смешения (вторая сверху диаграмма на рис. 38) и активностей компонентов En и Fs от состава ортопироксена. При этом использовались следующие соотношения.

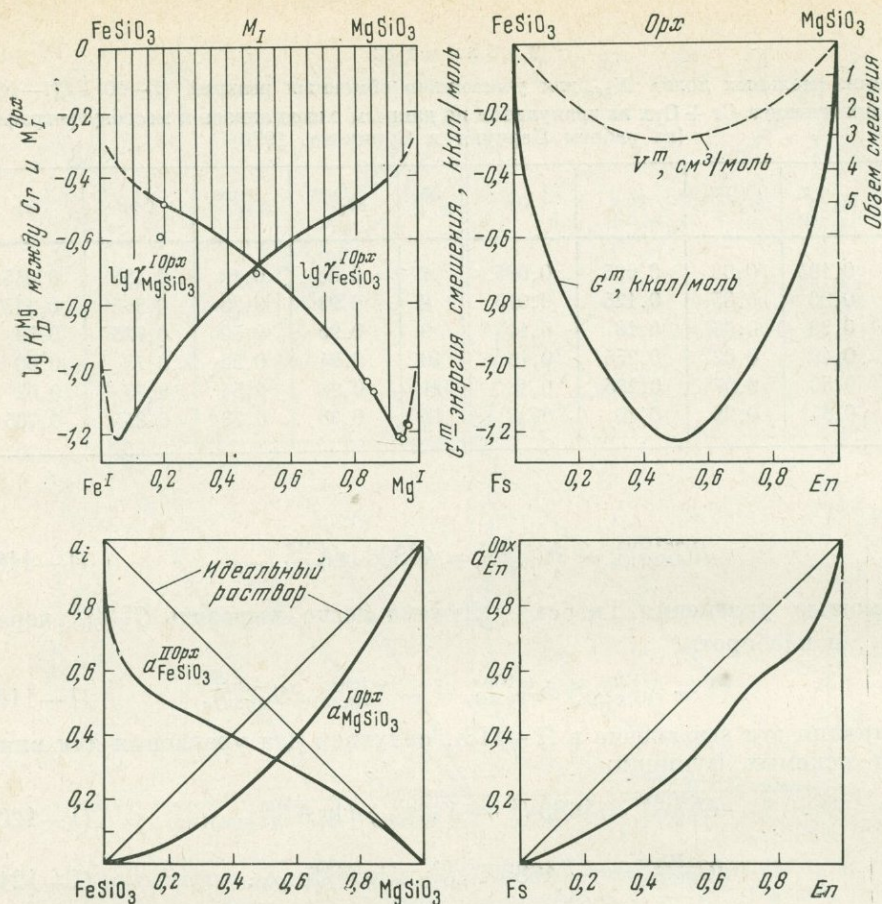


Рис. 38. Концентрационные зависимости главных термодинамических функций смешения ортопироксена примерно при 750° С и 9,5 кбар

По аналогии с (I-104) и (I-105)

$$G_{En}^m = G_{Mg_{0,5}Mg_{0,5}SiO_3}^m = \frac{1}{2} (G_{MgSiO_3}^{mI} + G_{MgSiO_3}^{mII}) = \frac{RT}{2} (\ln a_{MgSiO_3}^{IOpx} + \ln a_{MgSiO_3}^{IIOpx}) = RT \ln a_{MgSiO_3}^{Opx}; \quad (I-124)$$

$$G_{Fs}^m = G_{Fe_{0,5}Fe_{0,5}SiO_3}^m = \frac{1}{2} (G_{FeSiO_3}^{mI} + G_{FeSiO_3}^{mII}) = \frac{RT}{2} (\ln a_{FeSiO_3}^{IOpx} + \ln a_{FeSiO_3}^{IIOpx}) = RT \ln a_{FeSiO_3}^{Opx}, \quad (I-125)$$

откуда легко найти выражение коэффициентов активностей E_n и F_s в твердом растворе ортопироксена:

$$\gamma_{MgSiO_3}^{Opx} = \exp \left[\frac{\ln (a_{MgSiO_3}^{IOpx} a_{MgSiO_3}^{IIOpx})}{(X_{MgSiO_3}^{IOpx} + X_{MgSiO_3}^{IIOpx})} \right]; \quad (I-126)$$

$$\gamma_{FeSiO_3}^{Opx} = \exp \left[\frac{\ln (a_{FeSiO_3}^{IOpx} a_{FeSiO_3}^{IIOpx})}{(X_{MgSiO_3}^{IOpx} + X_{MgSiO_3}^{IIOpx})} \right]. \quad (I-127)$$

Из диаграммы концентрационной зависимости G^m от $X_{MgSiO_3}^{Opx}$, очевидно, что Орх по своим свойствам приближается к регулярному раствору, т. е.

$$\gamma_{MgSiO_3}^{Opx} / \gamma_{FeSiO_3}^{Opx} \approx 1.$$

Отсюда ясно, почему распределение Mg и Fe между Орх и Gr подчиняется закону Нернста. Впрочем, приближение метаморфических Орх к регу-

лярному твердому раствору было показано ранее на примере концентрационной зависимости объема смешения (Перчук, 1969₁): кривая V^m этой зависимости пунктиром намечена на второй сверху диаграмме рис. 38.

На основе полученных графиков легко вычислить величины $\Delta G_{(I-100)}^0$ и др.:

$$\Delta G_{(I-100)}^0 = RT \ln \left(\frac{X_{Mg}}{1 - X_{Mg}} \right)^{Gr} \left(\frac{a_{FeSiO_3}^I}{a_{MgSiO_3}^I} \right)^{Orx}, \quad (I-108-1)$$

$$\Delta G_{(I-101)}^0 = 2\Delta G_{(I-96)}^0 - \Delta G_{(I-100)}^0, \quad (I-109-1)$$

$$\Delta G_{(I-99)}^0 = \Delta G_{(I-100)}^0 - \Delta G_{(I-101)}^0. \quad (I-110-1)$$

На основе этих значений можно вычислить свободные энергии образования конечных членов твердых растворов: Fs, Ep, Alm и Prg. Однако здесь мы воздержимся от этих расчетов с тем, чтобы проанализировать аналогичным путем еще несколько обменных равновесий. Статистическая обработка данных позволит получить наиболее достоверные цифры.

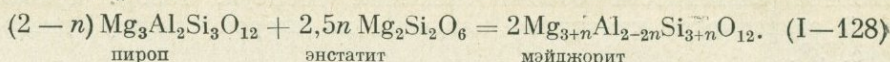
Гровер и Орвилль (Grover a. Orville, 1969) показали, что в случае идеального распределения катионов между подрешетками одной фазы величина ΔG^0 в данной обменной реакции связана с энтальпией смешения простейшим соотношением: $H^m = \frac{1}{2} (X_i^{II} - X_i^I) \Delta G^0$. В случае внутрикристаллического обменного равновесия в Орх величина $\Delta G_{(I-99)}^0 \approx RT \ln K_{D(I-99)}^{Mg}$ почти во всем интервале изученных концентраций (при $T - P$ -условиях метаморфизма гранулитовой фации; см. рис. 37). Следовательно, используя (I-124) и (I-125), можно записать

$$\begin{aligned} G_{Orx}^m &= \frac{1}{2} [(X_{MgSiO_3}^I + X_{MgSiO_3}^{II})(G_{MgSiO_3}^I + G_{MgSiO_3}^{II}) + \\ &+ (X_{FeSiO_3}^I + X_{FeSiO_3}^{II})(G_{FeSiO_3}^I + G_{FeSiO_3}^{II})] = \\ &= \frac{1}{2} [(X_{MgSiO_3}^{II} - X_{MgSiO_3}^I) \Delta G_{(I-99)}^0 - TS_{Orx}^m]. \end{aligned}$$

Величины G_{Orx}^m и $\Delta G_{(I-99)}^0$ известны. Поэтому легко вычислить при данных T и P концентрационные зависимости H_{Orx}^m при S_{Orx}^m (идеальн.).

Влияние температуры и давления на глиноземистость равновесных граната и ортопироксена. Широкие вариации глиноземистости природных ортопироксенов, ассоциирующих с гранатами, давно привлекали внимание петрологов. Ф. Р. Бойд и Дж. Л. Ингленд (1968) изучили систему Ep — Prg в широком интервале температуры (1000—1800°С) при 30 кбар, а также при 1100 и 1600°С в диапазоне давления 20—50 кбар. Они установили, что с ростом T резко возрастает растворимость пиропса в энстатите, тогда как давление оказывает обратное влияние. Этот же эффект обнаружен И. Д. Мак-Греггором и А. Е. Рингвудом (1968) как на искусственных, так и на природных образцах. Отсюда низкая глиноземистость Орх в пироповых перидотитах связывается авторами с высоким давлением (выше 40—50 кбар), при котором формировались эти породы. Б. Дж. Скinner и Ф. Р. Бойд (1963) изучили зависимость объема элементарной ячейки Ep от содержания в нем Al_2O_3 (до 15 вес. % глинозема). Плотность изменяется незначительно: от 3,20 до 3,26 г/см³. Это дало возможность вычислить плотность глиноземистого Ep пиропового состава: $3,28 \pm 0,01$ г/см³. Она значительно ниже, чем пиропса (3,58 г/см³). Отсюда авторы сделали правильный вывод, что с ростом давления реакция $Ep_{>Al} = Ep_{<Al} + Prg$ должна смещаться вправо. Исследования этой системы при давлении выше 50 кбар (Ringwood a. Major, 1966; Ringwood, 1967,

1970) показали, что с ростом давления энстатит реагирует с пиропом и возникает новая фаза:



Очевидно, что при $n = 1$ возможно образование соединения $\text{Mg}_4\text{Si}_4\text{O}_{12}$ или MgSiO_3 кубической сингонии. Однако этот переход, видимо, невозможен из-за разложения энстатита ($\text{MgSiO}_3 = \text{MgO} + \text{SiO}_2$) при давлении 300 *кбар* (см. рис. 28). В частности, такие переходы известны для соединений GdGeO_3 , CaGeO_3 (Ringwood а. Seabrook, 1963), MnSiO_3 (Ringwood а. Major, 1967_{1,2}). Возникновение Maj с увеличением давления по схеме (I-128) означает, что при данных T , P и составе системы образуется более плотная фаза, чем ассоциация пироба и энстатита, а диаграмма состояния системы имеет вид одной из моделей Розебума. Тип этой модели сейчас установить трудно, так как неизвестно ее строение в области низкого (менее 50 *кбар*) давления. Для вывода ее в интервале 50—170 *кбар* можно воспользоваться замечательными данными Рингвуда (Ringwood, 1967). Снятые с соответствующих экспериментальных диаграмм, они приведены в табл. 33 (первые три строки).

Т а б л и ц а 33

Данные по равновесию Maj с малоглиноземистым En при 900° С и составе системы 90 $\text{MgSiO}_3 \cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3$

Давление, <i>кбар</i>	50	80	94	100	110	125	150	170
N_{Maj} , %	40	41	54	68	85	90	97	100
Параметр ячейки Maj (Å)	11,454	11,456	11,462	11,470	11,473	11,4745	11,476	11,478
X_{MgSiO_3} в Maj	0,772	0,782	0,815	0,858	0,874	0,882	0,890	0,900
X_{MgSiO_3} в EnAl	0,985	0,978	0,999	0,990	1,041	1,062	1,23	—

Допустим, что связь параметра решетки Maj с изменением содержания в нем гипотетического минала $\text{Mg}_3(\text{Mg}_1\text{Si}_1)_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ осуществляется по линейному закону. Иными словами, допустим, что Maj близок по своим свойствам к идеальному раствору. Тогда легко вычислить его состав при каждом данном значении P . Проще всего это сделать графическим путем, как это показано на рис. 39. На рис. 39, II в качестве опорных выбраны две точки: параметр решетки синтетического пироба принят по результатам определений Скиннера (Scinner, 1956) — $a' = 11,450$ Å, а для Maj с $X_{\text{MgSiO}_3}^{\text{Maj}} = 0,9$ этот параметр равен 11,478 (см. табл. 33). Взаимосвязь между a' (Å) и $X_{\text{MgSiO}_3}^{\text{Maj}}$ отражена в третьей и четвертой строках табл. 33. Зависимость состава EnAl , равновесного с Maj при $t \approx 900^\circ$ и составе системы $90\text{MgSiO}_3 \cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3$ легко рассчитать из следующих соотношений. Maj состава $(0,9 - X_{\text{MgSiO}_3}^{\text{Maj}})$ в равновесии с EnAl составляет $100 - N_{\text{Maj}}$ % а EnAl состава $(X_{\text{MgSiO}_3}^{\text{EnAl}} - 0,9)$ составляет N_{Maj} %. Отсюда легко найти

$$X_{\text{MgSiO}_3}^{\text{EnAl}} = \frac{(0,9 - X_{\text{MgSiO}_3}^{\text{Maj}}) N_{\text{Maj}}}{100 - N_{\text{Maj}}} + 0,9, \quad (\text{I-129})$$

где $X_{\text{MgSiO}_3}^{\text{EnAl}}$ — мольная доля MgSiO_3 в соответствующем твердом растворе и N_{Maj} — процент Maj в смеси с равновесным EnAl . При расчете по этой формуле в диапазоне давления 110—150 *кбар* мы получили значения мольных долей, превышающие единицу (см. табл. 33). Это связано исключительно с неточностью определения N_{Maj} , которая неизбежна при столь сложных экспериментах (Ringwood, 1967). Влияние неидеальности смеше-

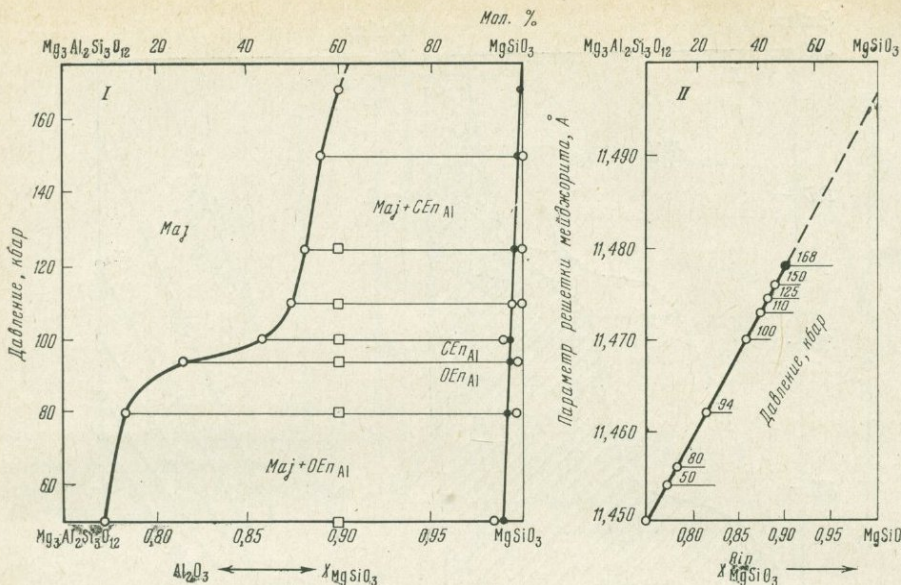


Рис. 39. Диаграмма состояния системы $MgSiO_3 - Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ при $\sim 900^\circ C$ (I), выведенная по экспериментальным данным Рингвуда (см. табл. 33) в предположении, что параметр решетки Ma_j линейно связан с его составом (II)

ния исключено, так как прогиб кривой на рис. 39 приведет, согласно формуле (1—129), к еще большему увеличению значения X_{MgSiO_3} в En_{Al} . С появлением прецизионных данных по зависимости N_{Maj} от P диаграмма рис. 39 будет уточнена.

Крутой изгиб верхней ветви субсолидуса вблизи изобары ~ 95 кбар можно, вероятно, объяснить фазовым переходом орторомбической модификации энстатита в моноклинную. Действительно, переход $OEn \rightarrow CEп$, согласно экспериментальным данным (Boyd a. England, 1965), осуществляется при $t = 630^\circ C + 2,6 P$ (кбар) = $630 + 247 = 877^\circ C$. Это значение лежит в пределах точности экспериментов Рингвуда (Ringwood, 1967), на основе которых выведена диаграмма рис. 39, I ($t \approx 900^\circ C$).

Приращение объема в ходе реакции (I—128) оказывается довольно незначительным:

$$(2 - n)V_{Maj_1} + 2,5nV_{OEn} = 2V_{Maj_2} + \Delta V';$$

$$(2 - n)V_{Maj_1} + 2,5V_{CEп} = 2V_{Maj_2} + \Delta V'',$$

при $n = 0,22$, соответствующем $X_{MgSiO_3}^{Maj} = 0,83$,

$$\Delta V' - \Delta V'' = 2,5n(V_{OEn} - V_{CEп}) = 0,025 \text{ см}^3/\text{моль}.$$

Однако это значение может возрасти, если учесть 1—2% примеси глинозема в En , равновесном с Maj .

Интересно сопоставить диаграмму рис. 39, I с экспериментальными данными Бойда и Ингланда (1968) по изменению глиноземистости энстатита в присутствии граната при давлении ниже 50 кбар. Эти данные мы сняли прямо с диаграммы, составленной с интервалами по составу в вес. % Al_2O_3 ($X_{MgSiO_3}^{En_{Al}} \approx 0,02$), и внесли в табл. 34.

На рис. 40, I приведена гипотетическая диаграмма состояния системы при $t \approx 900^\circ C$ в диапазоне давления от 2 до 250 кбар. Исходя из общего ее строения, можно предположить, что выше 16 кбар в пиропе, ассоциирующем с En_{Al} , должна присутствовать незначительная примесь $MgSiO_3$. Причем должна существовать очень узкая область равновесия $Pug + Maj$, которую, по-видимому, невозможно установить эксперименталь-

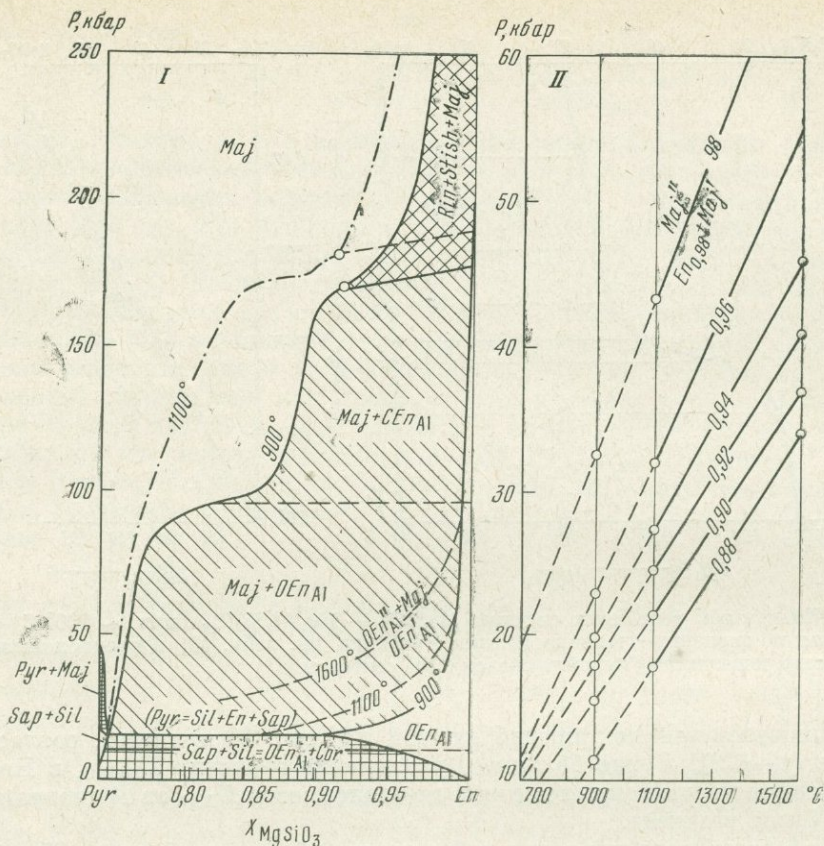


Рис. 40. Гипотетическая диаграмма (I) состояния системы $Mg_3Al_2Si_3O_{12} - MgSiO_3$ при ~ 900 (заштриховано) и $1100^\circ C$ и графическая экстраполяция (II) линий постоянного состава $EnAl$ в парагенезисе с Maj в область умеренных значений температуры

но. При 16 кбар и $900^\circ C$ пироп разлагается с образованием ассоциации $EnAl + Sil + Sap$ (Boyd a. England, 1959). Ниже 16 кбар (около 11—12) эти минералы должны реагировать с образованием кордиерита. Возможна еще цепь минеральных превращений с возникновением парагенезисов со шпинелью, корундом и т. п. В этих равновесиях глиноземистость энстатита с ростом P увеличивается, что станет очевидным после вывода нижней кривой солидуса. Ее можно рассчитать на основе данных табл. 34, приняв постоянным значение dP/dT (в широком диапазоне этих параметров) для каждого данного состава En . Графически интерпретация этого расчета представлена на рис. 40, II. Предел насыщения En глиноземом на

Таблица 34

Изменение глиноземистости энстатита $X_{MgSiO_3}^{EnAl}$ в равновесии с пиропом в зависимости от давления и температуры

$X_{MgSiO_3}^{EnAl}$	Давление, кбар		$X_{MgSiO_3}^{EnAl}$	Давление, кбар	
	при $1100^\circ C$	при $1600^\circ C$		при $1100^\circ C$	при $1600^\circ C$
0,84	—	28	0,94	27,5	46
0,86	—	32	0,96	32	55
0,68	18	34	0,98	43	70
0,90	21,5	37	0,99	53	80
0,92	24,6	41			

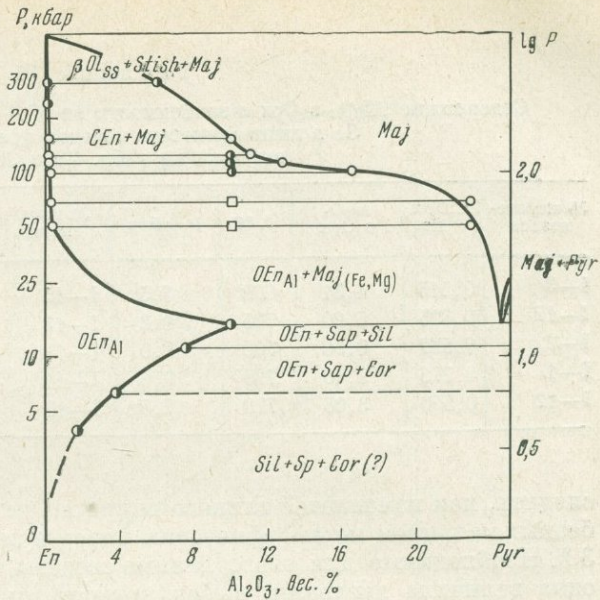
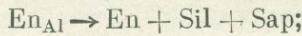


Рис. 41. Детализация строения диаграммы энстатит — пироп (см. рис. 40) в области низких значений давления

метился при $P \approx 15$ кбар, когда становится неустойчивым Pyr. Превращения при более низком давлении схематически представлены на рис. 41, где по ординате $\lg P$ со снижением давления глиноземистость En резко уменьшается из-за сравнительно большого объемного эффекта реакции:

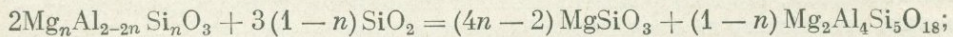


при $n = 0,9$

$$\Delta V = (5n - 2) V_{En} + (1 - n)(V_{Sil} + V_{Sap}) - 3V_{EnAl} \approx 12 \text{ см}^3.$$

Со снижением давления n уменьшается и реакция зависит от него все слабее.

Аналогичным образом глиноземистость Орх зависит от давления в парагенезисе с Qz и Cor:

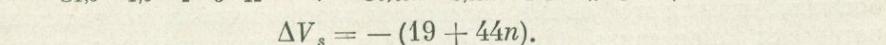
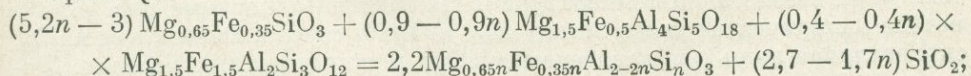


$$\Delta V = (1 - n) V_{Cor} + (4n - 2) V_{En} - 3(1 - n) V_{Qz} - 2V_{EnAl} \approx 35(1 - n).$$

При

$$n \approx 0,9 \quad \Delta V = 3,5 \text{ см}^3.$$

В обоих случаях возрастание давления должно привести к увеличению глиноземистости Орх. В парагенезисах с минералами переменной магнетизальности эти равновесия усложняются. Поле стабильности Gr расширится, и станут возможны реакции с его участием. Но зависимость глиноземистости Орх от давления (при $t = \text{const}$) не изменится. Например, при $t \approx 750^\circ \text{C}$ с ростом P реакция между малоглиноземистым (или же безглиноземистым) Орх, Gr и Cor приведет к образованию более глиноземистого Орх с Qz:



$$\Delta V_s = -(19 + 44n).$$

Объемный эффект этой реакции очень большой и отрицательный, т. е. правая сторона ее более плотная.

В связи с этими зависимостями интересно оценить те закономерности, которые вытекают из анализа природных парагенезисов. Попробуем про-

Т а б л и ц а 35

Содержание Al_2O_3 в Орх в зависимости от $T - P$ -условий его равновесия с Гг в глиноземистых породах древних щитов (выборка из табл. 28 и 30), вес. %

№ парагенезиса	X_{Mg}^{Orx}	Al_2O_3 в Орх	$t, ^\circ C$	$P, \text{кбар}$	№ парагенезиса	X_{Mg}^{Orx}	Al_2O_3 в Орх	$t, ^\circ C$	$P, \text{кбар}$
I-3	0,515	4,31	690	7,5	I-15	0,675	6,29	740	10,0
I-17	0,625	5,20	705	9,2	I-13	0,547	7,41	750	8,8
I-2	0,587	0,50	700	9,0	I-19	0,592	7,6	750	10,8
I-1	0,775	9,40	725	9,6	I-14	0,721	10,81	750	10,5
I-12	0,550	3,05	720	7,5	I-18	0,612	8,6	755	10,5

следить, как изменяется глиноземистость Орх в различных парагенезисах бедных кальцием метаморфических пород в зависимости от T и P (см. табл. 30). Необходимые для этого данные сведены в табл. 35, где указана лишь одна величина давления, выбор которой мы попытаемся обосновать. В первых, максимальные значения P следует приписать парагенезисам с Sil (обр. I-14 и I-15). Обр. I-1 близок к этим парагенезисам, но в нем отсутствует Sil и ниже магнезиальность граната. Для него мы выбрали P_{min} . Обр. I-17 более низкотемпературный, чем обр. I-14, и следует ожидать, что он чуть менее глубинный (Лутц, 1973). Поэтому для него P оценено в 9,2 кбар. При том же давлении достигнуто равновесие в обр. I-2, отобранном С. П. Кориновским (1967) в гнейсовом комплексе южной части Чарской глыбы. Это значение достаточно уверенно вписывается в схему изоград Алданского щита, которую мы рассмотрим в следующем разделе. Максимальная величина P принята для обр. I-18 и I-19 из гренивильской свиты Канадского щита по признаку высокой магнезиальности граната, ассоциирующего с кордиеритом (Соболев, 1960, 1961; Маракушев, 1965). В сравнении с этими образцами Гг из обр. I-13 более железистый; это могло бы послужить критерием для оценки давления, более низкого чем 10,8 кбар. Но выбор минимального значения (8,8 кбар) здесь не обоснован, поскольку в кварците обнаружен парагенезис Орх + Sil + Qz. Поэтому мы пока откажемся от рассмотрения этого образца и вернемся к нему в дальнейшем. Давление $\sim 7,5$ кбар можно предположить для обр. I-3 (Перчук, 1969), для которого и по геологическим данным устанавливается сравнительно малая глубинность метаморфизма (Кицул и Шкодзинский, 1970).

Данные из табл. 35 нанесены на диаграмму рис. 42, где очень расплывчато намечалась зависимость изменения глиноземистости Орх от давления и вариаций $X_{MgSiO_3}^{Orx}$. Верхняя диаграмма соответствует нижней ветви субсолидуса на диаграмме состояния системы $MgSiO_3 - Mg_3Al_2 \times Si_3O_{12}$ (см. рис. 39, 1), но при температуре $\sim 700-750^\circ C$. Положение этой границы определяется парагенезисом Орх_{Al}, составом минералов в этих парагенезисах и температурой. На нижней диаграмме рис. 42 намечена эмпирическая связь между X_{Mg} в Орх и содержанием в нем Al_2O_3 , справедливая лишь для парагенезисов Орх в глиноземистых породах. Любопытно, что для этой связи намечаются изотермические корреляции. Теоретически такая связь обозначает, что в этих парагенезисах изоморфизм в ортопироксене осуществляется преимущественно по схеме $FeSiO_3 \rightarrow Al_2O_3$. Эти графики не могут использоваться в качестве геотермометра. Но они полезны при составлении диаграмм состав — парагенезис для каждой данной $T - P$ -фазии метаморфизма глиноземистых осадков.

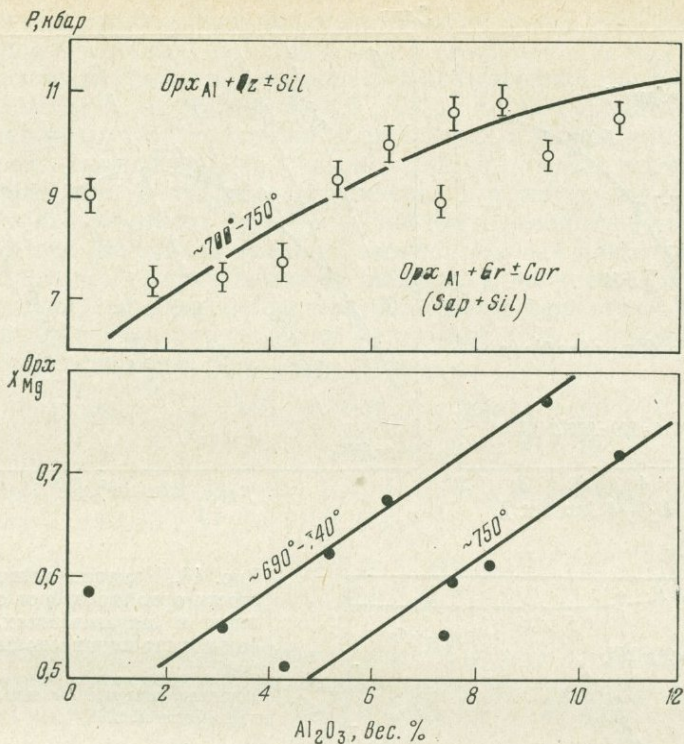
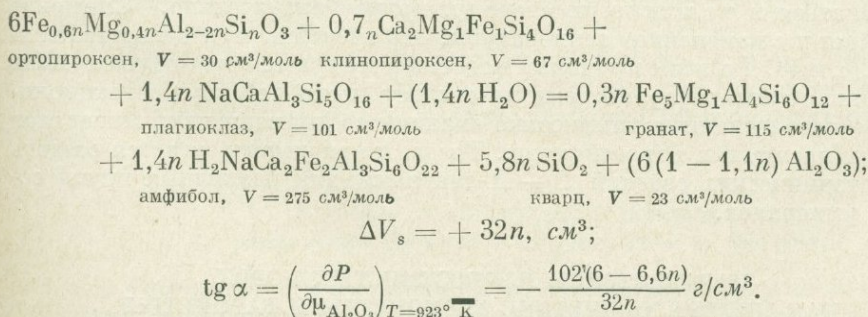


Рис. 42. Изменение содержания Al_2O_3 (вес. %) в Орх из гранатсодержащих глиноземистых метаморфических пород при увеличении давления и $X_{\text{MgSiO}_3}^{\text{Orx}}$.

Рассмотрим графики давление — глиноземистость Орх в парагенезисах амфибол-гранат-широксеновых пород. Наиболее четко закономерность вскрывается при $t = 600\text{--}650^\circ\text{C}$. На диаграмме рис. 43 видно, что при этой температуре глиноземистость Орх возрастает с увеличением давления. Чтобы уяснить эту зависимость, рассчитаем качественную диаграмму $\mu_{\text{Al}_2\text{O}_3} - P$. Для простоты примем переменным состав только Орх. Его равновесие при $t = 650^\circ\text{C}$ с Pl_{50} , $\text{Hb}_{0,50}$, $\text{Crx}_{0,5}$, $\text{Gr}_{0,17}$ и Qz определяется следующей реакцией:



Моновариантная линия, соответствующая этой реакции, представлена на рис. 43, б. При $n = 0,908$ она имеет максимум по давлению. Но для нас эта линия представляет интерес лишь до точки max , т. е. в области составов Орх, сравнительно бедных глиноземом. Здесь с ростом давления в данном парагенезисе глиноземистость Орх возрастает, как это намечается на диаграмме рис. 43, а. Однако в простейшем парагенезисе $\text{Gr} + \text{Orx}$

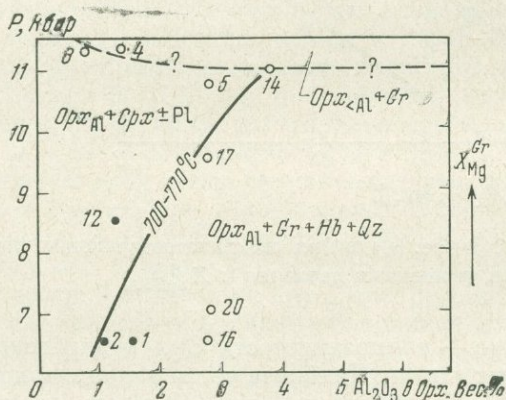
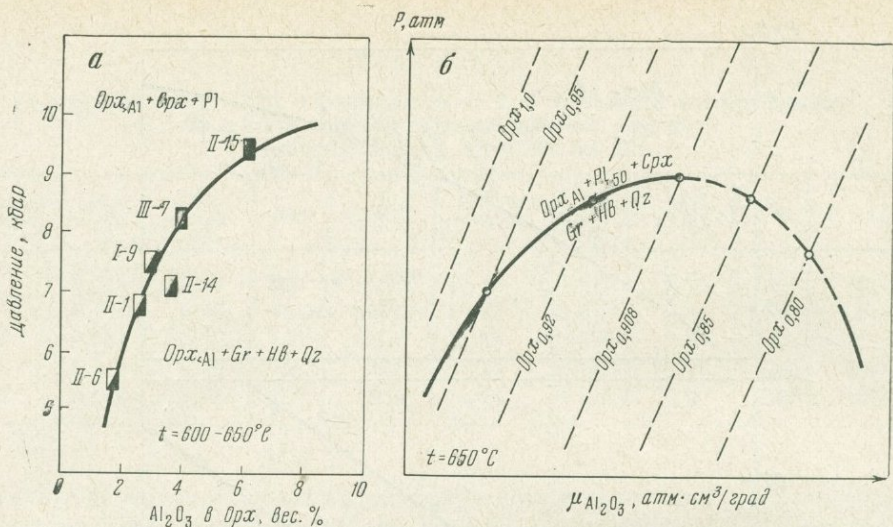


Рис. 43. Изменение глиноземистости ортопироксенов с давлением в парагенезисах амфибол-гранат-пироксеновых пород
Точки на диаграмме а нанесены по данным табл. 29

Рис. 44. Гипотетическое строение нижней части субсолидуса системы $(\text{Fe}, \text{Mg})\text{SiO}_3 - (\text{Fe}, \text{Mg})_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ при температуре $700-770^\circ\text{C}$

Точки нанесены по данным табл. 29

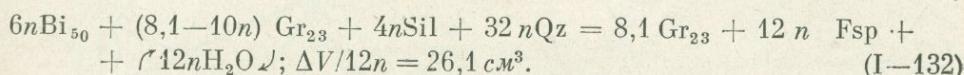
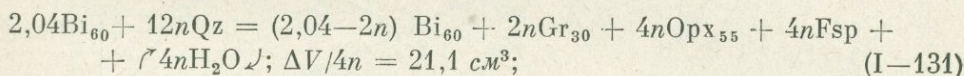
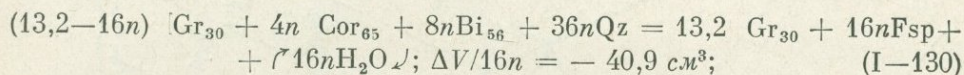
зависимость остается прежней: с ростом P снижается глиноземистость Орх.

Разумеется, при вариациях состава сосуществующих минералов в отношении других изоморфных компонентов «изотерма» на рис. 43, а будет смещаться в ту или иную сторону, причем значительно. Смещение произойдет и с изменением температуры. Это очевидно при сопоставлении рис. 43, а и 44. По этим причинам подобные диаграммы не могут служить достаточно точными барометрами до тех пор, пока не будут селекционированы многочисленные химические анализы сосуществующих минералов из самых различных парагенезисов. Тогда, по-видимому, удастся создать ряд изотермических сечений $P - X$ -диаграмм для различных групп составов минералов.

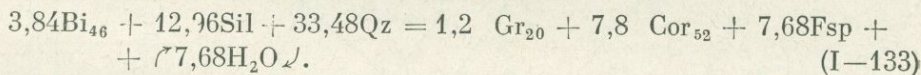
ПАРАГЕНЕЗИСЫ ГЛИНОЗЕМИСТЫХ ПОРОД КАК МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ТЕРМОМЕТРЫ И БАРОМЕТРЫ

При количественной оценке T и P по диаграммам фазового соответствия, базирующихся на обменных равновесиях, нет необходимости знать полный набор минералов в данном парагенезисе: K_D не зависит от состава парагенезиса. В случае смещенных равновесий это условие является необходимым: \bar{K} — функция T, P , состава минералов и парагенезиса. В этой главе мы будем использовать для вывода соответствующих диаграмм оба коэффициента. Причем значительные трудности будут связаны с подбором

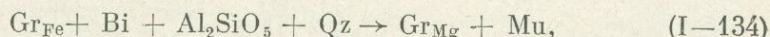
данных для вывода зависимостей \bar{K} от T и P во вполне определенных равновесиях. В связи с этим сразу же наметим схему этих равновесий типа некоторой «матрицы», из которой будем выкраивать те или иные реакции. Для этих целей удобно воспользоваться качественной диаграммой $P - \mu_{\text{H}_2\text{O}}$, рассчитанной А. А. Маракушевым (1965) для докембрийских метapelитовых комплексов. Несколько видоизмененный и упрощенный вариант этой диаграммы представлен на рис. 45. Она охватывает интервал давлений приблизительно 2—12 кбар и температур ориентировочно 650—800 °С. Серия моновариантных линий и линий постоянной магнезиальности сосуществующих минералов имеет достаточно пологий наклон к оси $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$ (T). Следовательно, соответствующие реакции в значительной мере зависят от давления, обладая большими объемными эффектами. Так, реакции дегидратации в расчете на один моль воды имеют следующие объемные эффекты (Маракушев, 1965, стр. 228):



Значительный объемный эффект имеет и условно моновариантная реакция, определяющая предел стабильности парагенезиса $\text{Qz} + \text{Bi} + \text{Sil}$. Например, при составе Bi_{46} , Gr_{20} и Cor_{52} $\Delta V = 27,4 \text{ см}^3$:



Важное значение имеет смещенное равновесие



которое не зависит от $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$, т. е. слабо зависит от температуры, но обладает значительным объемным эффектом ($\Delta V \approx -80 \text{ см}^3$).

Если подобрать соответствующие парагенезисы ($\text{Gr} + \text{Cor} + \text{Bi} + \text{Fsp} + \text{Qz}$, $\text{Bi} + \text{Qz} + \text{Gr} + \text{Opx} + \text{Fsp}$, $\text{Bi} + \text{Gr} + \text{Sil} + \text{Qz} + \text{Fsp}$, $\text{Bi} + \text{Gr} + \text{Al}_2\text{SiO}_5 + \text{Qz} + \text{Mu} \pm \text{St}$ и т. п.), то можно попытаться использовать имеющиеся минеральные барометры и термометры для вывода $T - P$ -зависимостей коэффициентов разделения Mg и Fe между определенными парами минералов. Эти зависимости, по существу, явятся новыми термометрами и барометрами, которые еще больше расширят возможности парагенетического анализа минералов. Анализ этих зависимостей мы начнем с кордиерит-гранатового равновесия — наиболее простого и эффективного.

Влияние температуры и давления на равновесие граната с кордиеритом и биотитом

На соотношение магнезиальностей сосуществующих Cor и Gr значительное влияние оказывают как температура, так и давление. Причем воздействие этих параметров на равновесие $\text{Cor} + \text{Gr}$ проявляется в виде двух рассмотренных эффектов (рис. 46). П е р в ы й э ф ф е к т был открыт Д. С. Коржинским (1936) и значительно позднее — Чиннером при анализе минеральных парагенезисов кордиерит-гранатовых роговиков в районе Глен-Клова. Чиннер (Chinner, 1959) обнаружил, что в контактовом ореоле гранитных интрузий с появлением Cor исчезает гранат состава $\text{Alm}_{80}\text{Py}_{11}\text{Sp}_{5}\text{Gros}_{2}\text{Andr}_{2}$. В то же время в регионально-метаморфи-

P

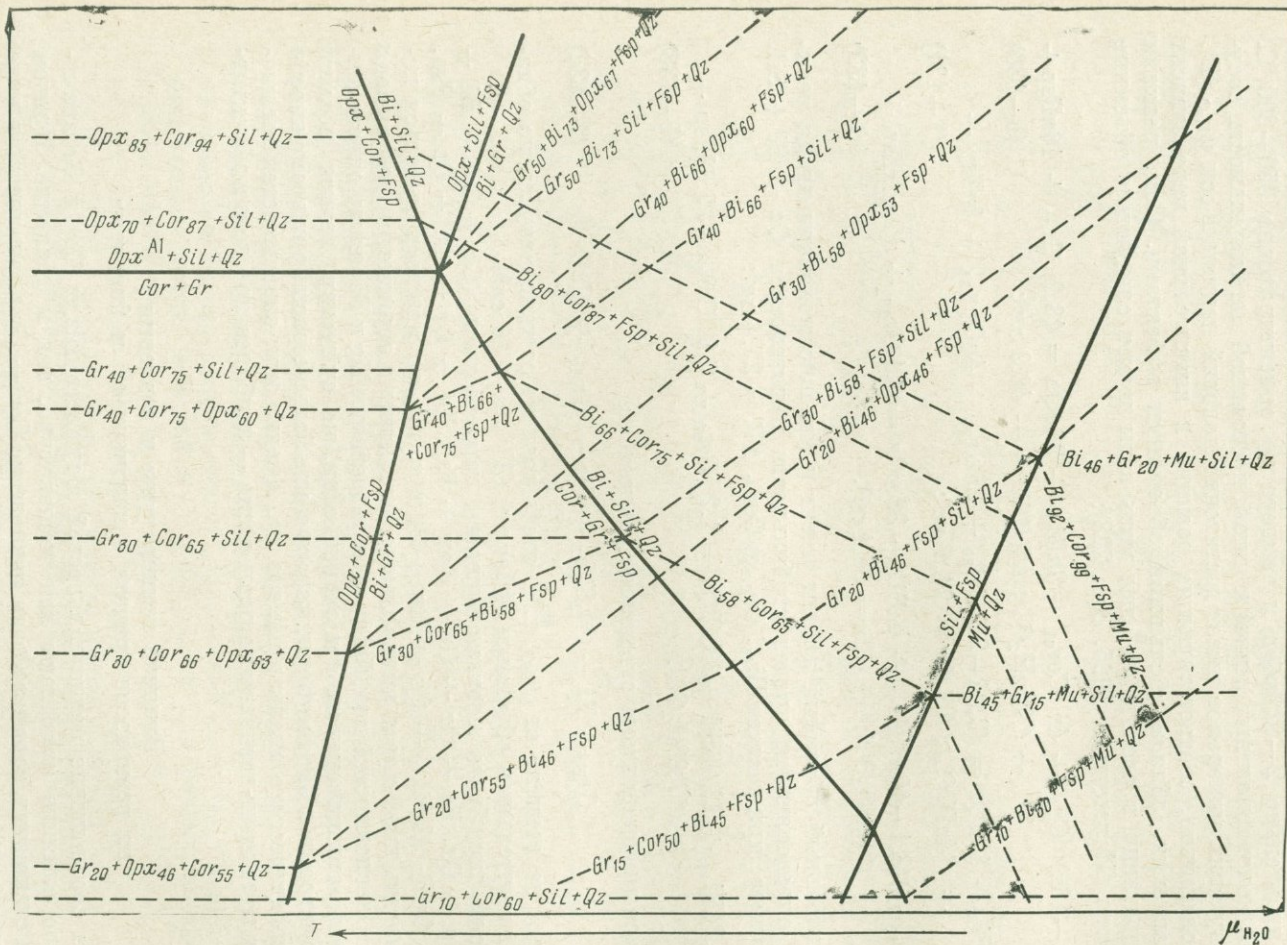


Рис. 45. Диаграмма $P - \mu_{\text{H}_2\text{O}}$ для докембрийских метапелитов
 Цифры возле индексов минералов обозначают их магнизиальность, в %

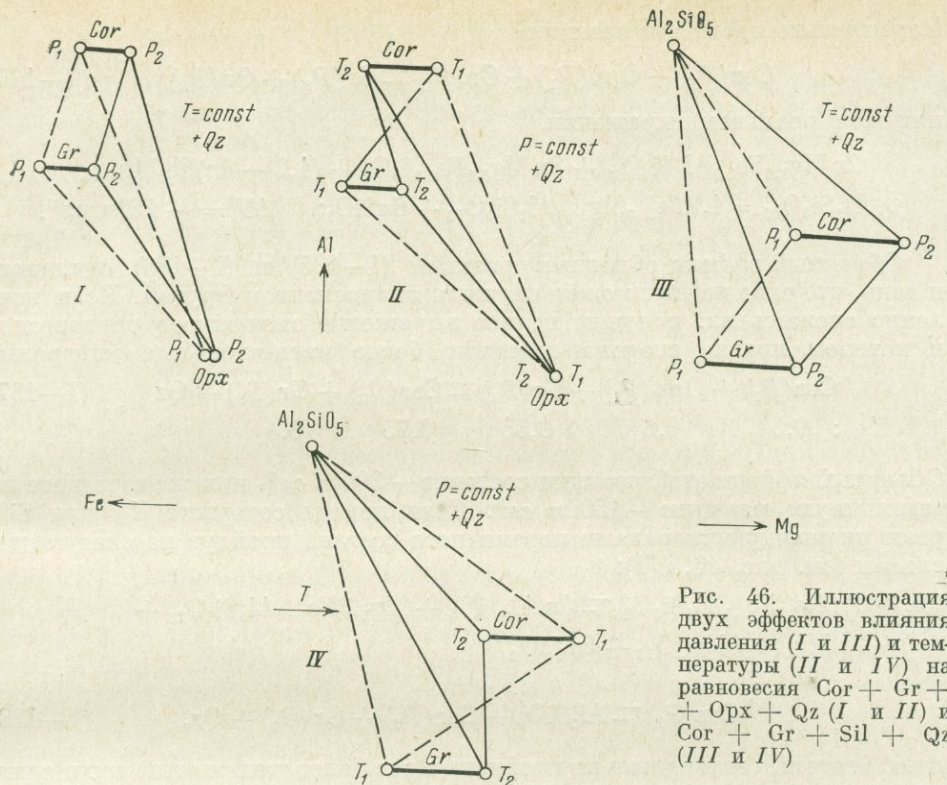
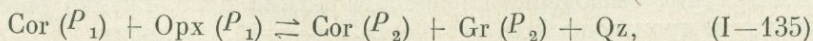


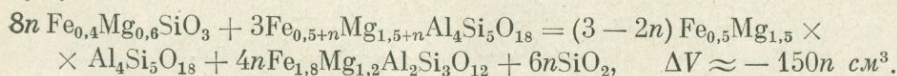
Рис. 46. Иллюстрация двух эффектов влияния давления (I и III) и температуры (II и IV) на равновесия $Cor + Gr + Orx + Qz$ (I и II) и $Cor + Gr + Sil + Qz$ (III и IV)

ческих породах этот Gr устойчив с Cor средней магнезиальности. На этой основе он пришел к выводу, что возрастание давления значительно расширяет поле стабильности все более магнезиальных Cor и Gr*, ассоциирующих с Bi и Sil (And , Ky). Чиннер заключил, что этот эффект дает возможность использовать отношение Fe/Mg в сосуществующих кордиерите и гранате в качестве индикатора физических условий среды, в которой они кристаллизовались.

В. С. Соболев (1961) обобщил опыт по изучению кордиерит-гранатовых пород, предложил гипотетическую диаграмму — манометр в координатах состав — давление и предсказал большие перспективы в разработке кордиерит-гранатового барометра. Это нашло отражение в исследованиях А. А. Маракушева (1965), который более широко рассмотрел проблему кордиерит-гранатовых равновесий и на этой основе выделил одноименную метаморфическую (минеральную) фацию. Он показал, что сопряженное изменение магнезиальностей Cor и Gr с давлением определяется объемным эффектом более сложных реакций (смещенных равновесий). И при одинаковых составах Cor и Gr в различных парагенезисах равновесие может быть достигнуто при разном давлении. Например, в равновесии с Orx и Qz при $\sim 700^\circ C$ реакции образования магнезиальных Gr и Cor за счет более железистых разновидностей (см. рис. 46, I) протекают с очень большим объемным эффектом:

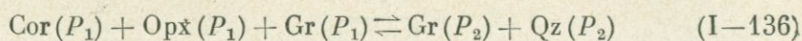


т. е.

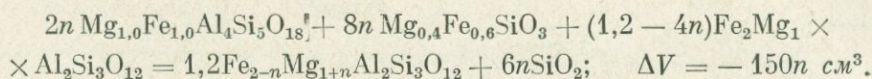


* В породах Глен-Клова это определяется, как считает Чиннер, смещением равновесия $Bi_{Mg} + Gr \rightarrow Bi_{Fe} + Cor \pm Sil$ с понижением давления.

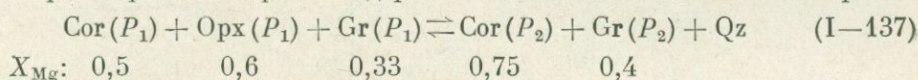
Параллельно протекает реакция



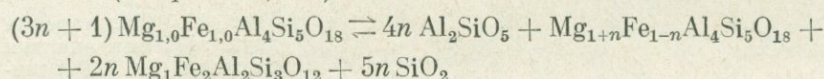
или же в реальном выражении



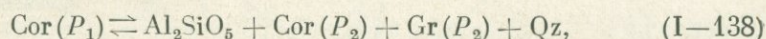
Объемный эффект обменных реакций (I-135) и (I-136) одинаков, и ясно, что одна из них может служить эквивалентом другой. Если почленно сложить их, получим полное выражение смещенного равновесия, в котором правая сторона содержит более магнезиальные минералы:



Объемный эффект этой реакции составит $-300n \text{ см}^3$, или же в расчете на «единичную» реакцию $-150n \text{ см}^3$. Если порода содержит Ку или Sil, реакции между минералами переменного состава пройдут по следующим схемам (см. рис. 46, III):



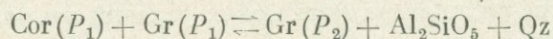
или



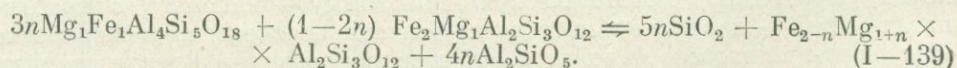
где с ростом P становится неустойчивым все более железистый кордиерит: он разлагается с образованием более магнезиальных Gr и Cor в присутствии Qz и $\text{Al}_2 \text{SiO}_5$. В зависимости от типа полиморфной модификации $\text{Al}_2 \text{SiO}_5$ ΔV реакции (I-138) колеблется в пределах:

$$\Delta V_{(\text{Ky})} \approx -182n, \quad \Delta V_{(\text{And})} \approx -151n, \quad \Delta V_{(\text{Sil})} \approx -161n \text{ см}^3.$$

Параллельно с реакцией (I-138) осуществляется другая:



или же



Здесь также объемный эффект реакции изменяется в зависимости от «полиморфа» $\text{Al}_2 \text{SiO}_5$: $\Delta V_{(\text{Ky})} \approx -182n \text{ см}^3$; $\Delta V_{(\text{And})} \approx -151n \text{ см}^3$; $\Delta V_{(\text{Sil})} \approx -161n \text{ см}^3$.

Во всех этих реакциях объемные и энтропийные эффекты хоть и не одинаковы, но весьма близки. На $T - P$ -диаграмме линии постоянной магнезиальности минералов будут располагаться субпараллельно. И если близки пределы интегрирования dP/dT в реакции типа (I-136) и (I-138), то эти линии почти сольются в одну. Причем производная dP/dT должна иметь знак +, а величина ее должна быть незначительной (Перчук, 1969). Для случая безводного кордиерита можно приблизительно оценить значение этой производной. В системе с $X_{\text{MgO}} = 1,0$ находим

$$\text{Mg}_2 \text{Al}_4 \text{Si}_5 \text{O}_{18} = 2 \text{MgSiO}_3 + 2 \text{Al}_2 \text{SiO}_5 + \text{SiO}_2$$

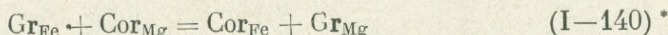
S_{298}	97,3	$2 \times 16,22$	$2 \times 20,2$	10,0 э.е.
V	233	$2 \times 31,47$	$2 \times 44,12$	22,7 $\text{см}^3/\text{моль}$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{2S_{\text{En}} + 2S_{\text{Ky}} + S_{\text{Qz}} - S_{\text{Cor}}}{2V_{\text{En}} + 2V_{\text{Ky}} + V_{\text{Qz}} - V_{\text{Cor}}} = 0,244 \text{ кал/см}^3 \cdot \text{град},$$

где величины S_{298} и V целиком взяты из справочника И. К. Карпова и др. (1968).

Итак, степень смещения равновесия Cor и Gr с Орх, Qz и (или) Al_2SiO_5 определяется интервалом изменения давления и в меньшей степени — температурой. Точнее, это смещение при данном значении T определяется давлением и составом парагенезиса.

При исследовании фазового соответствия в природных системах Fe — Mg минералов в дальнейшем был обнаружен эффект существенного перераспределения этих компонентов с изменением температуры (Перчук, 1968₁, 1970₁) в парагенезисе Cor + Gr. Установлено, что с ростом T обменное равновесие



стремится к смещению вправо (см. рис. 46, II и IV), т. е. величина $\Delta G_{(I-140)}$ стремится к 0. При этом реакция (I-140) практически не зависит от давления ($\Delta V_{I-140} \approx 2-3 \text{ см}^3/\text{моль}$), но обладает очень большим энтропийным эффектом, т. е. сильно зависит от температуры. Кроме того, на равновесие (I-140) мало влияет состав минералов, их парагенезис и другие внешние параметры (P_{H_2O} , μ_{O_2} и т. п.), кроме T . Температурная зависимость K_D^{Mg} для равновесия Gr — Cor легла в основу вывода первого варианта (Перчук, 1968₁) диаграммы фазового соответствия (минералогического термометра), причем для оценок t использовался биотит-гранатовый термометр (Перчук, 1967₁) и достаточно большое число исходных данных: около 15 парагенезисов типа $Bi + Gr + Cor$. Теперь это число увеличилось почти в 3 раза, что дает возможность уточнить диаграмму и выявить некоторые более тонкие эффекты.

В табл. 36 приведено несколько десятков образцов, для которых имеются химические анализы минимум трех сосуществующих минералов ($Bi + Gr + Cor$). Там же приведены значения t , определенные по биотит-гранатовому термометру. Величина $\lg K_D^{Mg}$ определяется из обменной реакции (I-140) и равна

$$2,3RT \lg K_D^{Mg} = 2,3RT \lg \frac{X_{Mg}^{Gr} (1 - X_{Mg}^{Cor})}{X_{Mg}^{Cor} (1 - X_{Mg}^{Gr})} = \Delta G_{(I-140)}; \quad (I-141)$$

$$\Delta G_{(I-140)} \approx \Delta G_{(I-140)}^0 = G_{Fe-Cor}^0 + G_{Pyr}^0 - G_{Alm}^0 - G_{Mg-Cor}^0. \quad (I-142)$$

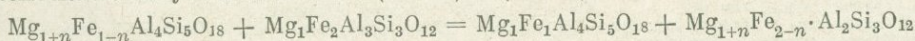
Далее справедливы следующие соотношения:

$$\left(\frac{\partial \lg K_D^{Mg}}{\partial T} \right)_{P_2} \approx - \frac{\Delta H_{(I-140)}^0}{2,3RT^2} = - \frac{\Delta H_{(I-140)}^0}{[4,575T^2]}; \quad (I-143)$$

$$\left(\frac{\partial \Delta G_{(I-140)}^0}{\partial T} \right)_P = - \Delta S_{(I-140)}^0; \quad \left(\frac{\partial \Delta G_{(I-140)}^0}{\partial P} \right)_T = \Delta V_{(I-140)}^0. \quad (I-144)$$

Очевидно, чем больше величина ΔS^0 , тем эффективней перераспределение Fe и Mg между Cor и Gr. Это значение может быть вычислено на основе графика рис. 47, где зависимость $\lg K_D^{Mg}$ от t найдена на основе данных табл. 36. Корреляция оказалась достаточно четкой: относительная точность диаграммы $\pm 6\%$, а в 63% случаев (из 35) она достигает $\pm 1\%$. Это свидетельствует о том, что распределение Fe и Mg в данной системе

* Эта реакция, записанная в миналах Cor и Gr, гипотетическая. Ионный обмен принято описывать такими реакциями, хотя конкретное выражение обменного равновесия можно получить вычитанием (I-138) из (I-139):



или

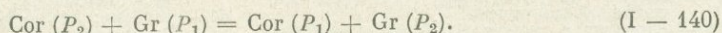


Таблица 36

Состав и температура сосуществования Bi, Gr и Cor из пород различных фаций регионального метаморфизма

№ п.п.	Mg : (Mg + Fe + Mn)			K_D^{Mg} (I-140)	$-\lg K_D^{Mg}$ (I-140)	t, °C	Источник
	Bi	Gr	Cor				
1	0,775	0,517	0,855	0,181	0,741	720	Barker (1964)
2	0,636	0,321	0,763	0,147	0,832	665	Lal a. Moorhouse (1969)
3	0,651	0,354	0,774	0,159	0,795	665	»
4	0,545	0,197	0,672	0,119	0,922	610	Кориковский (1967)
5	0,421	0,139	0,563	0,125	0,902	620	»
6	0,288	0,135	0,458	0,185	0,733	690	»
7	0,347	0,133	0,447	0,189	0,722	660	Chinner (1962)
8	0,529	0,272	0,677	0,178	0,749	685	Barker (1962)
9	0,406	0,165	0,609	0,127	0,896	650	Stewart (1942)
10	0,529	0,277	0,723	0,147	0,832	685	Хмарук (1965)
11	0,514	0,317	0,691	0,207	0,683	735	Лутц (1964)
12	0,484	0,293	0,625	0,248	0,604	735	Wynne-Edwards a. Nau (1963)
13	0,404	0,262	0,474	0,394	0,404	765	»
14	+	0,345	0,757	0,166	0,779	—	Сидоренко (1961)
15	+	0,191	0,545	0,197	0,705	—	Hietanen (1943)
16	+	0,290	0,728	0,153	0,816	—	Lacroix (1947)
17	+	0,232	0,609	0,194	0,712	—	Folinsbee (1941)
18	0,401	0,229	0,606	0,193	0,714	720	Лутц (1966)
19	0,659	0,317	0,758	0,148	0,830	650	Savolahti (1966)
20	0,312	0,110	0,475	0,136	0,864	650	Best a. Weiss (1964)
21	0,777	0,565	0,855	0,221	0,655	755	Лутц и Копанева (1968)
22	0,568	0,219	0,691	0,125	0,902	620	Gorbatshev (1968)
23	0,513	0,114	0,620	0,079	1,133	510	»
24	0,508	0,158	0,656	0,098	1,001	600	»
25	0,484	0,153	0,559	0,142	0,846	610	»
26	0,405	0,196	0,579	0,177	0,751	685	»
27	0,414	0,117	0,565	0,102	0,991	600	»
28	0,443	0,113	0,645	0,070	1,154	540	»
29	0,510	0,177	0,645	0,118	0,927	620	»
30	0,583	0,300	0,697	0,186	0,729	680	»
31	0,591	0,346	0,662	0,270	0,568	715	»
32	0,638	0,360	0,752	0,186	0,732	690	»
33	0,562	0,265	0,694	0,159	0,798	660	Reinhardt (1968)
34	0,496	0,221	0,632	0,162	0,786	660	»
35	0,498	0,303	0,689	0,196	0,707	740	»
36	0,637	0,441	0,800	0,197	0,705	755	»
37	0,357	0,095	0,494	0,107	0,972	600	»
38	0,341	0,078	0,452	0,102	0,990	590	Okrush (1969)
39	(0,2) *	0,027	(0,3) *	0,091	1,040	580	Маракушев (1965)
40	0,531	0,320	0,491	0,488	0,311	730	Костюк (1955)

* Состав определен по оптике.

Примечание.

- 1 — сапфириновый гнейс: Sap + Орх + Cd, Вал Кодера, Италия;
 2 — гнейс: Qz + Pl + Ged + Sil, Фиштайл Лайк, Онтарио, Канада;
 3 — жедритовый гнейс: Ged + Qz + Pl, там же;
 4 — гнейс: Sil + Qz + Pl, Становой хребет;
 5 — гнейс: Or + Sil + Pl₂₀ + Qz, там же;
 6 — роговик: Pl + Or + Qz, Блек Хилл, Глен Муни, Шотландия;
 7 — роговик: Sil + Mu + Qz + Mt + Нем, там же;
 8 — гнейс: Sil + Qz, Старбридж, Массачусетс, США;
 9 — роговик: Sp + Pl₃₀ + Or + Sil, Абердиншир, Шотландия;
 10 — гнейс: Qz + Pl, р. Токмак, Украина;
 11 — гнейс: Qz + Pl + Fsp + Mt, Анабарский массив, р. Харан;
 12 — гнейс: Qz + Pl + Fsp + Sil + Mt, Онтарио, Канада;
 13 — гнейс: то же, там же;
 14 — «ксенолит» в мигматитах: Qz + Pl + Mt, Приднепровье, Украина;
 15 — гнейс: Qz + Pl₂₀ + Fsp + Sil + Il, Калланти, Финляндия;
 16 — пегматит в гнейсе: Qz + Fsp + Bi, Мадагаскар;

- 17 — гнейс: Qz + Pl₃₀ + Sil + Or + Tur, Б. Невольничье озеро, Канада;
 18 — гнейс: Qz + Pl + Fsp, р. Алдан, Вост. Сибирь;
 19 — гранулит: Qz + Pl₁₀ + Орх, Киуровеси, Финляндия;
 20 — роговик: Qz + And + Pl + Fsp + Il, Сьерра-Невада, Калифорния;
 21 — сапфириновый гнейс: Sil + Sap + Орх, р. Ала, Якутия;
 22 — сланец: Qz + Fsp, Макарланярви, Финляндия;
 23 — сланец: Qz + Pl, Хаттула, там же;
 24 — сланец: Qz, Макарланярви, там же;
 25 — гнейс: Qz + Fsp + Pl, Стугун, Швеция. Во всех породах присутствуют Gr + Cor + Bi;
 26 — 27 — сланец: Qz + Pl + Fsp + Sil, Ес-килгуна, Швеция;
 28 — сланец: Ep + Pl + Fsp, там же;
 29 — сланец: Qz + Pl + Fsp, Хёстед, Швеция;
 30 — 36 — гнейс: Qz + Sil + Fsp + Pl, Онтарио, Канада;
 37 — гнейс: Qz + Fsp + Орх + Pl, там же;
 38 — 39 — роговики: Qz + Fsp + And + Sil + Pl; Штейнбах, Бовария, ФРГ;
 40 — роговик: And + Mt + Qz; Черные горы, Приморье.

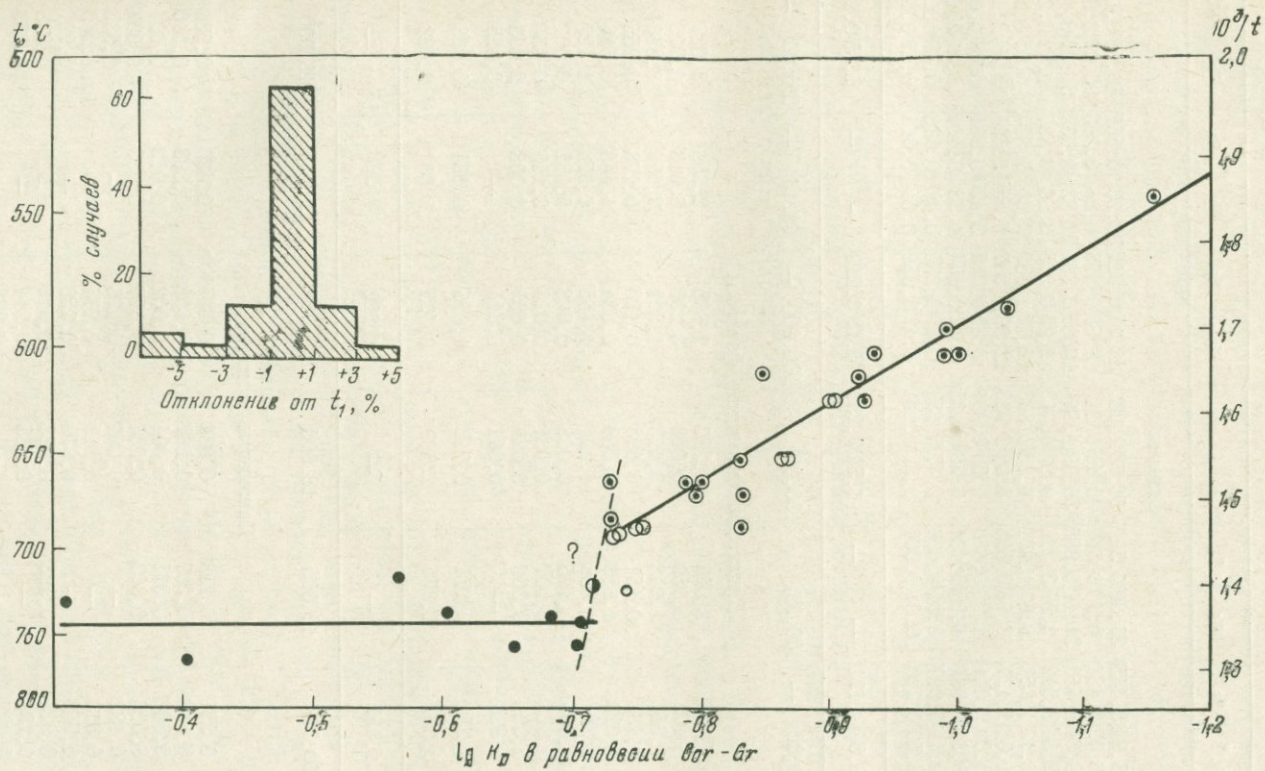


Рис. 47. Температурная зависимость $\lg K_D^{Mg}$ и ΔG° для обменной реакции (1—140)

Точки нанесены по данным табл. 36

Т а б л и ц а 37

Средние химические анализы Вi, Сog и Gr, сосуществующих в различных интервалах температуры (вес. %)

Предмет анализа	Vi		Gr		Сog		Vi		Gr		Сog	
	500—690° С						690—760° С					
	x_i *	σ_i *	x_i	σ_i	x_i	σ_i	x_i	σ_i	x_i	σ_i	x_i	σ_i
Окислы												
SiO ₂	35,94	0,445	37,36	0,522	51,73	2,28	38,34	0,617	38,93	0,557	49,41	0,636
TiO ₂	3,02	0,481	0,16	0,062	0,11	0,04	3,52	0,375	0,23	0,063	0,07	0,025
Al ₂ O ₃	18,34	0,453	21,11	0,895	30,30	1,54	16,80	0,396	22,83	0,634	31,90	0,693
Fe ₂ O ₃	2,34	0,512	2,57	0,918	0,82	0,213	2,29	0,375	3,10	0,887	0,72	0,205
FeO	16,43	1,252	29,87	1,401	6,55	0,883	12,71	1,687	22,69	1,544	6,05	0,609
MgO	11,08	1,127	6,93	0,805	8,09	0,736	12,89	1,507	9,45	1,324	9,34	0,687
MnO	0,09	0,011	1,59	0,460	0,09	0,034	0,06	0,015	0,49	0,084	0,09	0,025
CaO	0,31	0,064	1,28	0,101	0,28	0,105	0,32	0,054	1,38	0,104	0,31	0,101
Na ₂ O	0,41	0,097	0,04	0,036	0,47	0,153	0,47	0,234	0,02	0,018	0,47	0,197
K ₂ O	8,50	0,220	0,01	0,006	0,32	0,114	8,42	0,359	0,01	0,014	0,19	0,071
H ₂ O	3,84	0,171	—	—	1,54	0,236	4,18	0,219	—	—	1,75	0,107
Сумма	100,00	—	100,92	—	100,00	—	100,00	—	99,13	—	100,00	—

Кристаллохимические формулы

Si	2,746	2,926	5,287	2,905	2,976	5,037
Ti	0,173	0,009	0,008	0,200	0,013	0,005
Al	1,651	1,948	3,613	1,500	2,056	3,856
Fe ³⁺	0,134	0,151	0,063	0,130	0,178	0,055
Fe ²⁺	1,028	1,953	0,558	0,804	1,448	0,518
Mg	1,261	0,808	1,231	1,455	1,076	1,427
Mn	0,005	0,105	0,008	0,003	0,032	0,007
Ca	0,025	0,107	0,031	0,026	0,113	0,034
Na	0,061	0,006	0,093	0,069	0,003	0,093
K	0,828	—	0,041	0,814	—	0,025
Al ^{IV}	1,254	0,074	0,713	1,095	0,024	0,963
Al ^{VI}	0,397	1,874	2,899	0,405	2,032	2,693
ОН	1,437	—	—	1,222	—	—
О	10,563	12,000	18,000	10,788	12,000	18,000

Параметры состава

X ₁	0,551	0,293	0,688	0,644	0,426	0,734
X ₂	0,518	0,267	0,662	0,608	0,393	0,710
X ₃	0,002	0,035	0,004	0,002	0,012	0,004
X ₄	0,066	0,003	0,004	0,077	0,005	0,003
X ₅	0,132	—	0,607	0,135	—	0,589
X ₆	0,313	—	0,119	0,274	—	0,160
X ₇	0,747	—	0,979	0,756	—	0,981
X ₈	0,925	0,928	0,983	0,919	0,920	0,986
X ₉	0,236	—	0,335	0,214	—	0,353
X ₁₀	0,027	—	—	0,028	—	—
X ₁₁	0,295	—	—	0,273	—	—
X ₁₂	0,066	—	—	0,077	—	—
X ₁₃	0,068	—	—	0,078	—	—
X ₁₅	0,116	0,072	0,101	0,139	0,109	0,097

* x_i — содержания окислов (в вес. %); σ_i — квадратичные отклонения.

действительно приближается к идеальному, хотя Cor и не является, по-видимому, идеальным твердым раствором. На графике температурной зависимости $\lg K_D^{\text{Mg}}$ намечается два излома, где коэффициент корреляции имеет наиболее низкое значение. Достаточно четко фиксируется отрезок, расположенный в интервале $500-690^\circ \text{C}$.

Второй отрезок проблематичный (на рис. 47 он намечен со знаком «?»). Нанесен он и в связи с неоднозначной возможностью интерпретации графика.

Излом на графике $\lg K_D^{\text{Mg}} = f(T)$ означает, что при данной температуре в соответствующей точке перегиба произошел фазовый переход. В данном случае такой переход возможен лишь для кордиерита. При $680-690^\circ \text{C}$ Cor должен смениться более высокотемпературной полиморфной разновидностью (Cor II). Этот вывод очевиден; и в дальнейшем кордиериты с температурой равновесия ниже $\sim 690^\circ \text{C}$ мы будем обозначать как Cor I . Но при более высокой t возникает неопределенность. Ее можно «расшифровать» с двух позиций. Можно предположить, что значения t для парагенезисов 13 и 12 сильно занижены либо химические анализы не верны. Тогда пунктирная прямая на рис. 47 должна обозначать температурную зависимость $\lg K_D^{\text{Mg}}$ для равновесия $\text{Cor II} + \text{Gr}$ вплоть до плавления Cor II . Но возможно, что второй отрезок на графике рис. 47 соответствует равновесию граната с самостоятельной структурой разновидности — Cor II , а третий отрезок — новой полиморфной модификации кордиерита — индиалиту, кристаллизующемуся в псевдогексагональной сингонии.

Полученные результаты полностью согласуются с экспериментальными данными (Yoder, 1952; Iiyama, 1958; Miyashiro, 1957). В работе Шрейера и Йодера (Schreyer a. Yoder, 1959) предполагалось, что температура перехода $\text{Cor} - \text{Ind}$ составляет $\sim 830^\circ \text{C}$ при $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ кбар, опускаясь до 600°C при $P_{\text{H}_2\text{O}} = 2$ кбар. Рентгенографические исследования природного материала также подтверждают существование высокотемпературного индиалита и низкотемпературного кордиерита. Они показывают, что имеются структурные состояния, промежуточные между этими двумя модификациями (Miyashiro, 1957). Данное исследование, проведенное при $P_{\text{H}_2\text{O}} = 2$ и 5 кбар, свидетельствует о наличии промежуточных состояний вблизи фазового перехода.

В сухих условиях фазовые переходы в Cor наблюдаются при t более 1000°C . По своему характеру они идентичны рассмотренным. В интерпретации Миаширо с сотрудниками (Miyashiro, Iiyama a. oth., 1955) они описываются как «сверхнарушенный $\text{Cor} \rightarrow$ нарушенный $\text{Cor} \rightarrow$ индиалит». При введении в систему воды температура этих переходов, по-видимому, резко снижается. Недавно переход $\text{Cor I} - \text{Cor II}$ был отмечен (при $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ кбар) рентгенографически в интервале $600-700^\circ \text{C}$ (Франк-Каменецкий, Котов и Ключкова, 1967). Не исключено, что полиморфизм в Cor , как и в Fsp , связан с упорядоченностью Al и Si в структуре, а $T - P$ -параметры фазовых переходов зависят от $P_{\text{H}_2\text{O}}$. С этой точки зрения крайне необходимы очень тщательные исследования структуры и свойств Cor в зависимости от T , P , $P_{\text{H}_2\text{O}}$ и состава флюидов.

Сопоставление магнезиальностей кордиеритов в интервале $650-750^\circ \text{C}$ показывает, что излом в температурной зависимости $\Delta G_{(I-140)}^0$ (или же $\lg K_{D(I-140)}^{\text{Mg}}$) не связан с составом. Каких-либо закономерностей по X_{Mg} обнаружить не удалось. Вместе с тем средний состав не только Cor , но Gr и Vi изменяется в зависимости от T и P довольно закономерно, что следует из сопоставления данных в табл. 37. Не исключено, что при каких-то значениях $X_{\text{Al}}^{\text{Cor}}$ возможны фазовые переходы. Перечисленные здесь сложности не влияют на возможность вывода диаграммы фазового соответствия, несколько уточненный вариант которой представлен на рис. 48. Она очень мало отличается от уже опубликованной (Перчук, 1968₁, 1970₁):

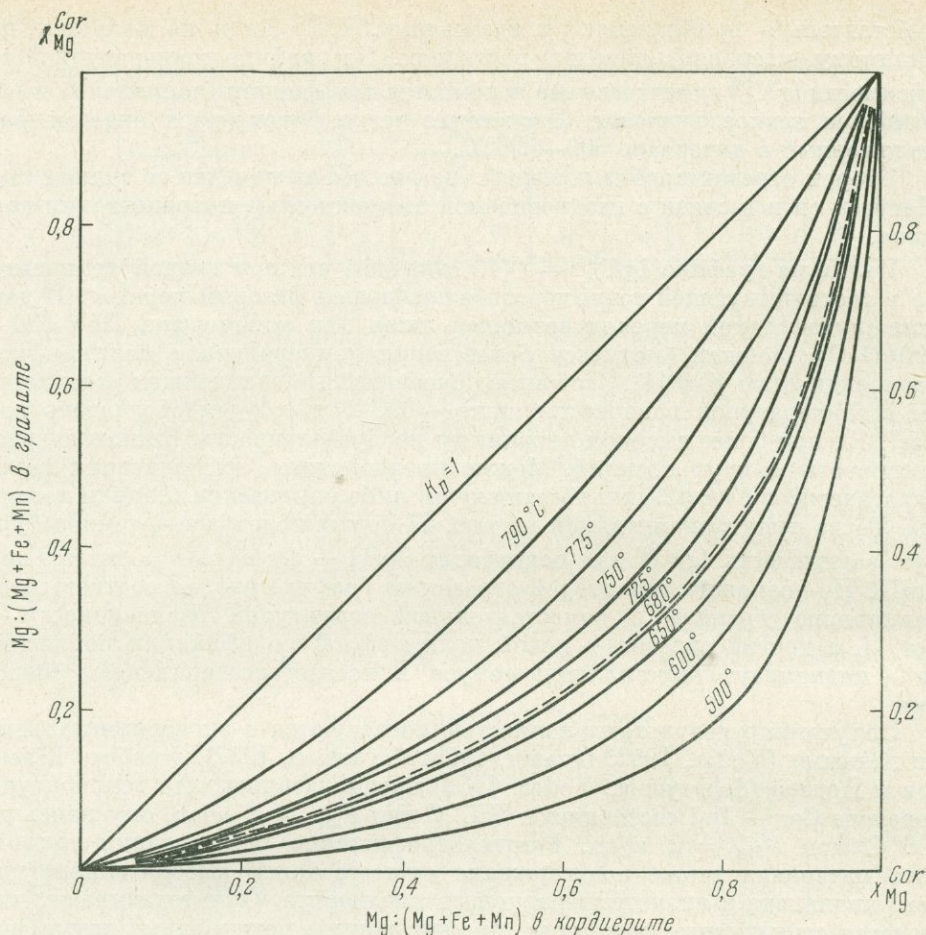


Рис. 48. Изотермы (t) распределения Mg между кордиеритом и гранатом при произвольном давлении ($P \neq \text{const}$)

изменения коснулись лишь области $680\text{--}700^\circ\text{C}$, где предполагается полиморфный переход кордиерита.

Диаграммы рис. 47 и 48 пока экспериментально не проверены, хотя некоторые данные в литературе уже имеются. Интерес представляют опыты Хсу и Бэрнема (Hsu a. Burnham, 1969), которые провели синтез парагенезиса $\text{Cor} \pm \text{Ol} \pm \text{Sp} \pm \text{Orx}$ из гранатов переменного состава при 2 кбар в интервале $775\text{--}810^\circ\text{C}$. После опытов фиксировалось метастабильное равновесие $\text{Gr} + \text{Cor} + \text{Orx} \pm \text{Ol} \pm \text{Sp}$. По оптическим константам определены магнезиальности сосуществующих минералов. В частности, данным условиям опыта ($\sim 790^\circ$ и 2 кбар) соответствует $K_D^{\text{Mg}} = 0,255$ ($\lg K_D^{\text{Mg}} = -0,593$). По диаграммам на рис. 47 и 48 этим значениям отвечает температура около $750\text{--}760^\circ\text{C}$ — сходимость результатов вполне удовлетворительная.

Рассмотрим данные по парагенезисам Cor и Gr, для которых известны не только значения t , но и приближенные величины равновесного давления во вполне определенных ассоциациях. Для оценки их могут быть использованы два «барометра»: ортопироксен-гранатовый (см. рис. 35; Перчук, 1970₁) и равновесия полиморфных разновидностей Al_2SiO_5 (см. рис. 13). В начале этого раздела были рассмотрены главнейшие смещения равновесия в кварц-кордиерит-гранатовых породах. Они обладают большим объемным эффектом, что свидетельствует о значительной их зави-

Таблица 38

Термодинамические условия минеральных равновесий в некоторых кордиерит-гранатовых метаморфических породах

№ п. п.	Номер образца	Mg : (Mg + Fe + Mn)					Mu	Qz	And	Sil	Ky	t, °C	P, кбар	$\bar{X}_{\text{Cor}}^{\text{Gr}}$	$\lg \bar{X}_{\text{Cor}}^{\text{Gr}}$	$\lg \frac{X_{\text{Cor}}^{\text{Gr}}}{X_{\text{Mg}}}$
		Cor	Gr	Bi	Opx	Sap										
1	H-47/1	(0,2) *	0,027	(0,2)	—	—	—	+	+	—	—	620	1	0,113	-0,946	-0,870
2	188a	(0,57)	0,186	0,424	—	—	+	+	+	—	—	665	4	0,378	-0,412	-0,486
3	213	(0,67)	0,254	0,516	—	—	+	+	—	+	—	670	4—7	0,462	-0,335	-0,421
4	562B	(0,57)	(0,175)	(0,41)	—	—	+	+	+	+	—	665	4	0,372	-0,429	-0,513
5	189	(0,57)	(0,185)	(0,42)	—	—	+	+	+	+	—	665	4	0,378	-0,422	-0,486
6	B	0,691	0,219	0,568	—	—	—	+	(+)	(+)**	—	625	5,2	0,455	-0,342	-0,498
7	B-41	(0,73)	0,376	0,562	0,547	—	—	+	—	+	—	750	8,8	0,553	-0,257	-0,288
8	W-53	0,800	0,441	0,637	0,612	—	—	+	—	—	—	750	10,5	0,620	-0,207	-0,260
9	Л-59	0,800	0,421	—	0,625	—	—	+	—	—	—	715	9,5—10,3	0,610	-0,214	-0,280
10	38/a	(0,82)	0,540	0,775	0,675	+	—	—	—	+	+	740	10	0,680	-0,167	-0,268
11	—	0,855	0,517	0,775	0,775	0,823	—	—	—	—	—	720	9,5 ***	0,686	-0,163	-0,218
12	1150/2	0,855	0,565	0,777	0,721	0,735	—	—	—	+	—	755	10,5	0,710	-0,112	-0,180
13	112	0,774	0,354	0,651	$X_{\text{Mg}}^{\text{Ged}} = 0,583$	—	—	+	(+)	(+)	—	665	5,3	0,564	-0,248	-0,339
14	1-1	0,721	0,321	—	—	—	—	+	(+)	+	—	660	5,3	0,521	-0,282	-0,351

* Скобки обозначают, что состав минерала определен по оптике и по диаграмме фазового соответствия Cor — Gr и Bi — Gr.

** Присутствуют совместно в той же толще.

*** $P_{\text{шах}} = 11,5$.

Примечание.

- 1 — роговик с Mt, Черные горы, Приморье (Маракушев, 1965);
- 2 — 5 кордиерит-гранат-биотитовые гнейсы: Fsp + Pl₅₀₋₃₂, Приладожье (Нагайцев и Лебедев, 1968);
- 6 — сланец: Fsp, Макараньярви, Финляндия (Gorbatschev, 1968);
- 7 — кварцит: Fsp + Mt + Pl, Алданский щит, р. Вугорькта (Кулиш, 1964);
- 8 — гнейс: Fsp + Pl, Онтарио, Канада (Reinhardt, 1968);

- 9 — гнейс, Анабарский щит, Якутия (Лутц, 1972);
- 10 — сапфириновая порода: Sp, ст. Кица, Кольский п-ов (Бондаренко, 1971);
- 11 — то же; Вал Кодера, Италия (Barker, 1964);
- 12 — то же; р. Ала, Анабарский массив (Лутц и Копанева, 1968);
- 13 — гнейс Qz + Pl + Sil;
- 14 — жедритовый гнейс: Ged + Qz + Pl, Фиштайл Лайк, Онтарио, Канада (Lal a. Moorhouse, 1969).

симости от давления. Однако в выражение термодинамического потенциала этих равновесий входит переменный параметр n , при бесконечно малой величине которого потенциал описывает равновесное состояние (Маракушев, 1965). Для оценки влияния T и P на равновесия подобного типа в табл. 38 приведены данные по парагенезису и магнезиальности сосуществующих минералов в кордиерит-гранатовых роговиках, гнейсах и сланцах. На рис. 49 по этим данным намечены контуры диаграммы фазового соответствия Cor и Gt в некоторых полиминеральных ассоциациях в зависимости от T и P . Очень показательно, что в парагенезисах с $Cor + Qz + Al_2SiO_5$ и $Cor + Orx + Qz$ магнезиальность Gt находится в прямой зависимости от давления при произвольном значении температуры. Разумеется, этот вывод верен лишь постольку, поскольку верны оценки

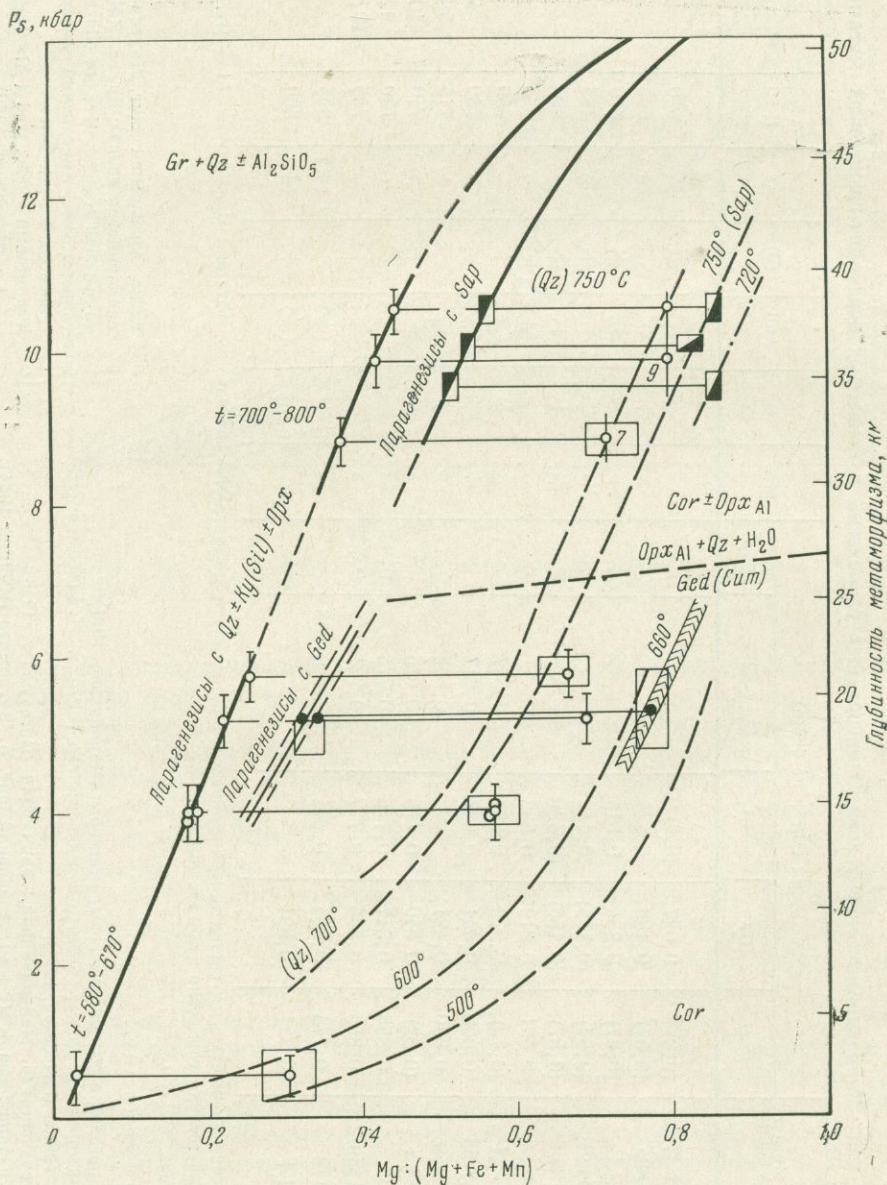


Рис. 49. Приближенная диаграмма фазового соответствия для некоторых равновесий Cor и Gt (+ Bi), построенная по данным табл. 38

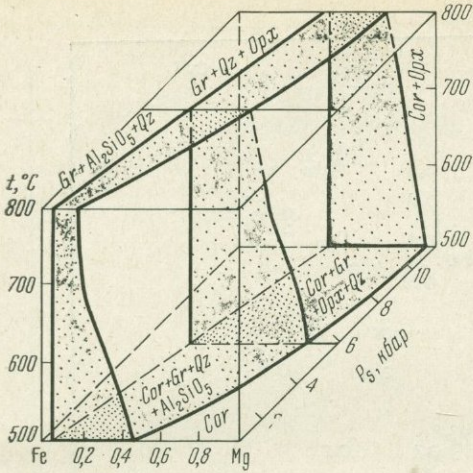


Рис. 50. Зависимость магнезиальностей сосуществующих Cor и Gr в парагенезисе с Al_2SiO_5 , кварцем и Opx от температуры и давления (пространственная модель)

T и P . Тем не менее X_{Mg}^{Gr} в этих парагенезисах может служить прямым показателем давления (глубинности метаморфизма).

Диаграмма на рис. 50 очень наглядно иллюстрирует и позволяет оценить количественно два главнейших эффекта влияния T и P на рассматриваемое равновесие. На ней видно, что с ростом температуры магнезиальность Cor и Gr

стремится к выравниванию («эффект перераспределения»), а под влиянием давления оба минерала становятся более магнезиальными («эффект смещения»). И поскольку эти эффекты имеют удовлетворительную калибровку, на рис. 51 построена диаграмма фазового соответствия для парагенезиса Cor + Gr (с Qz и Al_2SiO_5) в виде своего рода номограммы. Зная магнезиальность сосуществующих Cor и Gr, по ней можно сразу определить равновесные значения температуры и давления в конкретных парагенезисах. Такие оценки сделаны для нескольких ассоциаций в табл. 36. Распределение этих ассоциаций в зависимости от температуры и глубинности метаморфизма иллюстрируется рис. 52. Любопытно, что между этими параметрами намечается неплохая корреляция, в какой-то мере отражающая $T - P$ -градиент в древние эпохи метаморфизма геосинклинальных осадков.

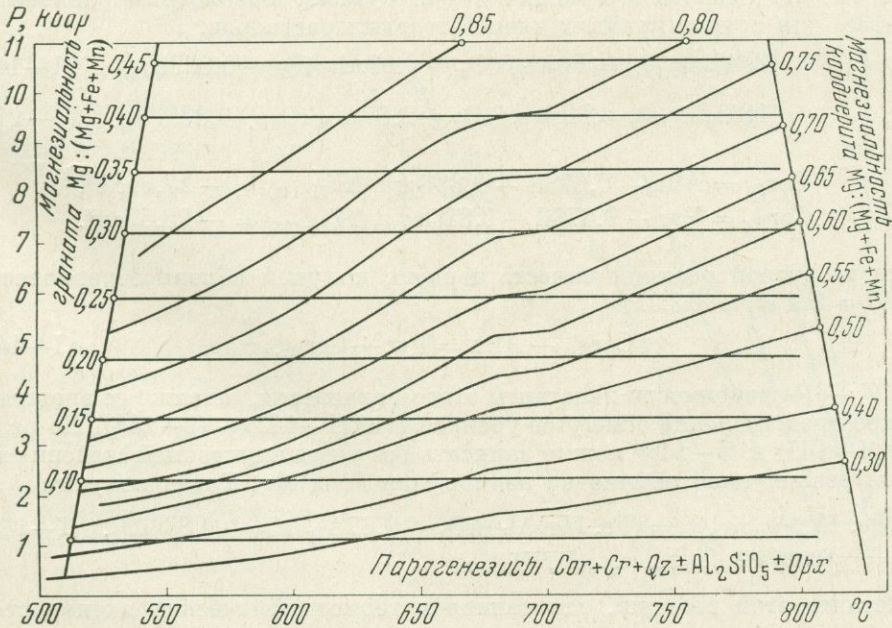


Рис. 51. Номограмма для определения приближенных значений t и P по магнезиальностям сосуществующих Cor и Gr в парагенезисе с $Qz + Al_2SiO_5$

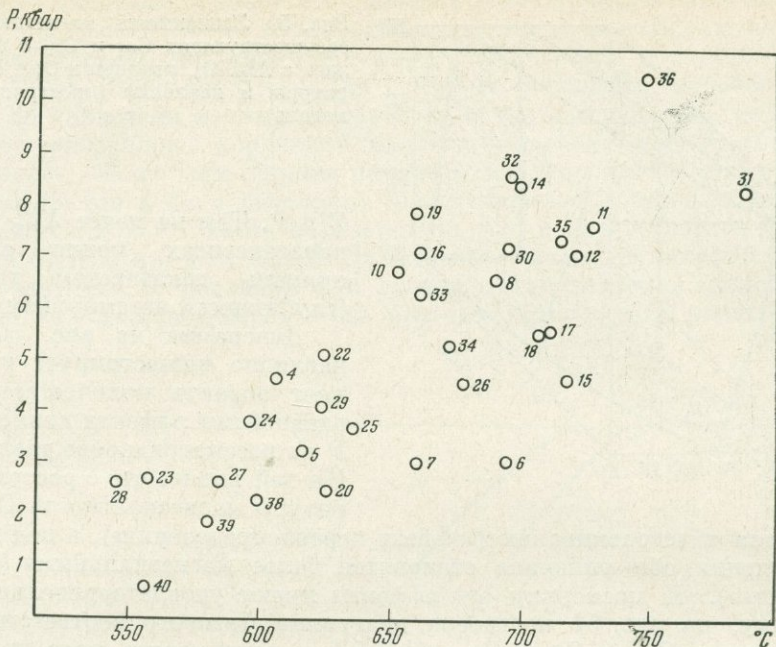
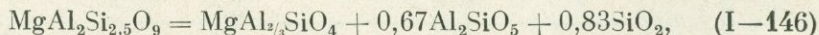
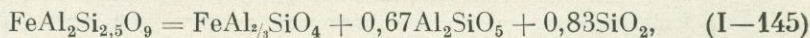
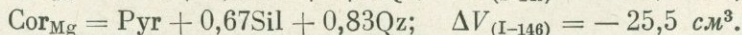
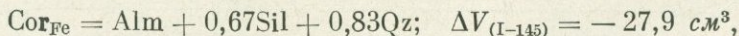


Рис. 52. Распределение температуры и давления в земной коре по данным минералогической термо- и барометрии кордиерит-гранатовых метapelитов (см. табл. 36 и рис. 51)

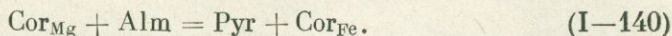
Построенные диаграммы фазового соответствия иллюстрируют эмпирические связи состава равновесных Cor и Gr в определенных парагенезисах с температурой и давлением. Для приближенной оценки их точности можно сравнить производные $(\partial\Delta G/\partial P)_T$ для реакций типа (I-138) или (I-139) с эмпирическими величинами ΔV , полученными из диаграмм рис. 49-51. Сделать это можно двумя путями. Рассмотрим равновесие (I-138) для случая крайних членов твердых растворов:



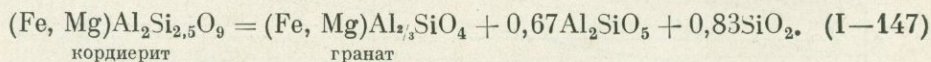
или же



Если из второй реакции вычесть первую, получим обменное равновесие с $\Delta V = 2,4 \text{ см}^3/\text{моль}$:



Все $T - P$ -зависимости константы этого равновесия, а также ее энергетическое представление опишутся уравнениями (I-142) - (I-144). Но реакции (I-145) и (I-146) можно записать без учета внутренней степени свободы, реализуемой обычно на изоморфизм Fe и Mg. Тогда получим



Константа этой реакции, записанная в термодинамических активностях

Р, ябар

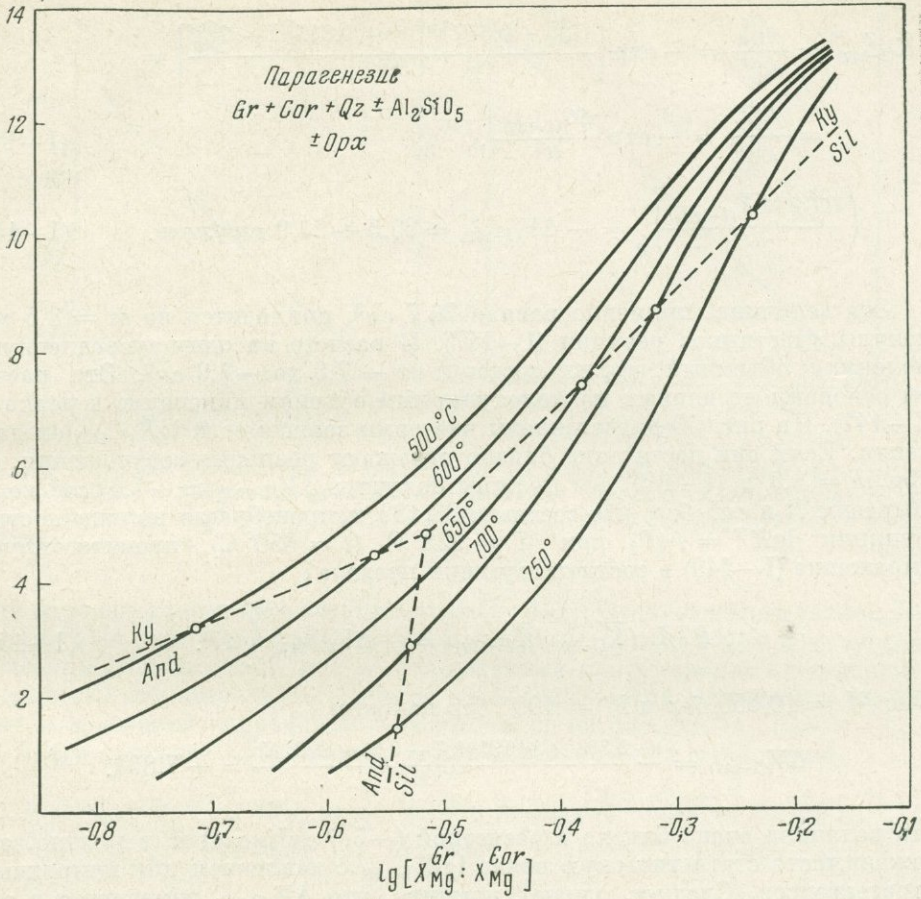
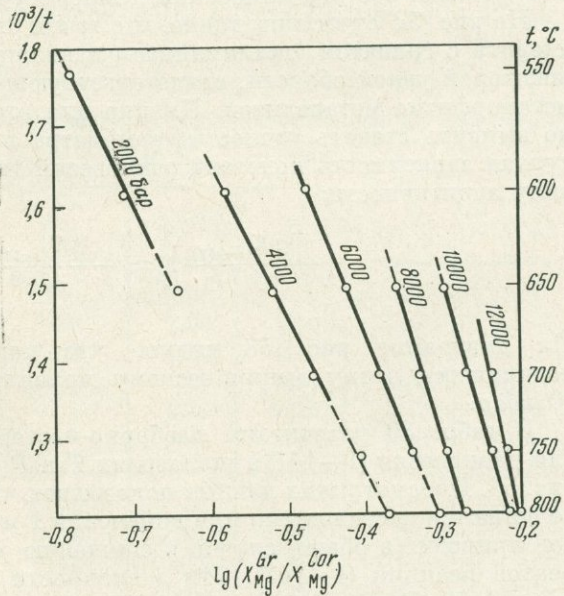


Рис. 53. Изотермы зависимости $lg \bar{K}_{(I-147)}$ от давления

Калибровка — по диаграммам рис. 48 и 51

Рис. 54. Иллюстрация аддитивности изобарических зависимостей $lg \bar{K}_{(I-147)}$ от обратной температуры в парагенезисе $Cor + Gr + Sil + Qz \pm Orx$, встречаемость которого в природе ограничена $T - P$ -интервалами в соответствии с рис. 52



минералов, имеет такое выражение:

$$\begin{aligned} \bar{K}_{(I-147)}(T, P) &= \frac{a_{\text{Mg}}^{\text{Gr}}}{a_{\text{Mg}}^{\text{Cor}}} = - \exp \left\{ \frac{G_{\text{Mg}}^{\text{Gr}} + 0,67G^{\text{Al}_2\text{SiO}_5} + 0,83G^{\text{Qz}} - G_{\text{Mg}}^{\text{Cor}}}{RT} \right\} = \\ &= \frac{X_{\text{Mg}}^{\text{Gr}}}{X_{\text{Mg}}^{\text{Cor}}} = - \exp \frac{\Delta G_{(I-147)}}{RT}, \end{aligned} \quad (I-148)$$

$$\left(\frac{RT \partial \ln \bar{K}_{(I-147)}}{\partial P} \right)_T = - \Delta V_{(I-147)} = 25,5 \div 27,9 \text{ см}^3/\text{моль}. \quad (I-149)$$

Эта величина, примерно равная $26,7 \text{ см}^3$, приходится на $m = 3,5$ молекулы участников реакции (I-147). В расчете на одну «усредненную» молекулу объемный эффект составит от $-7,3$ до $-7,9 \text{ см}^3$. Эти расчеты основаны на данных по молекулярным объемам минералов в реакции (I-147). На рис. 53 представлены изотермы зависимости $\lg \bar{K}_{(I-147)}$ от давления. Если они достаточно близко отражают реальные соотношения, то при $m = 3,5$ в (I-149) мы должны получить $\Delta V_{(I-147)} \approx -7,6 \text{ см}^3/\text{моль}$. Выразим R в $\text{см}^3 \cdot \text{бар}$, что составит $83,132$, и, пренебрегая нелинейностью функции $\lg K^T = f(P)$ при $T = 923^\circ \text{C}$ ($t = 650^\circ \text{C}$), проинтегрируем выражение (I-149) в соответствующих пределах:

$$RT \ln (\bar{K}'_{(I-147)} / \bar{K}''_{(I-147)}) = - \Delta V_{(I-147)} \int_{P'}^{P''} dP. \quad (I-150)$$

При $P'' = 10\,000 \text{ бар}$ и $P' = 1000 \text{ бар}$ находим

$$\Delta V_{(I-147)} = - \frac{2,303 \times 83,132 (0,7 - 0,3) \times 923^\circ \text{K}}{9000} = -7,854.$$

Эта величина очень близка к расчетной ($-7,6 \text{ см}^3/\text{моль}$) и, вероятно, отражает чисто статистическую связь $\lg \bar{K}_{(I-147)}$ с давлением для природных парагенезисов. Следует, однако, помнить, что $\Delta V_{(I-147)}$ изменяется в зависимости от состава минералов, температуры и давления.

На рис. 52 отчетливо видно, что точки стабильности парагенезиса кордиерита с гранатом, силлиманитом и кварцем располагаются в пределах некоторой узкой области, свидетельствующей о прямой связи T и P при метаморфизме метапелитов. Именно для этой области наиболее интересно выявить степень точности термометра и барометра. Обычно температурная зависимость констант равновесий типа (I-147) подчиняется правилу аддитивности:

$$\left(\frac{\partial \lg K_{(I-147)}}{\partial (1/T)} \right)_P \approx - \frac{\Delta H_{(I-147)}}{4,575} \approx \text{const.} \quad (I-151)$$

На диаграмме рис. 53 видно, что равновесие (I-147) полностью подчиняется этому эмпирическому правилу в интервале давления $2-10 \text{ кбар}$.

В табл. 39 рассчитаны изобарно-изотермические потенциалы Гиббса для равновесия (I-147) в диапазонах T и P , представленных на диаграмме рис. 54. Просмотр этих данных показывает, что величины $\Delta S_{(I-147)}$ и $\Delta V_{(I-147)}$ не остаются постоянными при изменении T и P : возрастание этих параметров приводит в общем случае к снижению энтропийного и объемного эффектов реакции (I-147). Эти зависимости иллюстрируются графиками на рис. 55. В частности, на рис. 55, б видно, что $\Delta V_{(I-147)}$ изменяется от $2,5$ до $11,5 \text{ см}^3/\text{моль}$, а средняя величина составляет около $7 \text{ см}^3/\text{моль}$. Это строго соответствует расчетам, произведенным на базе данных по моляр-

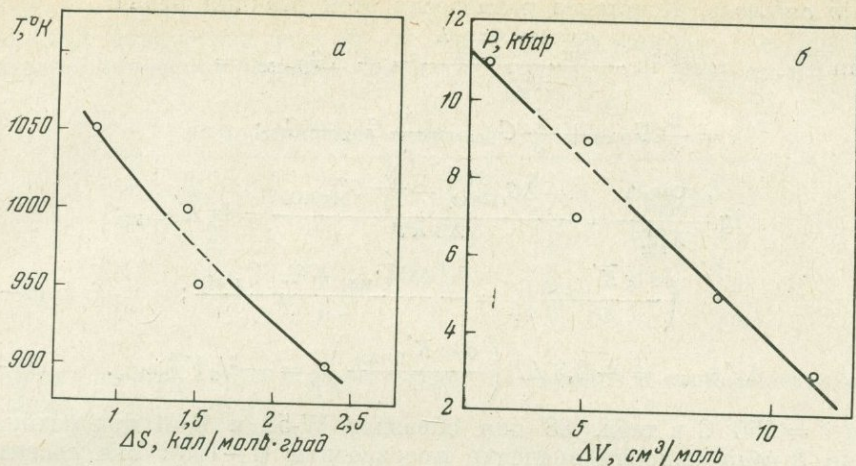
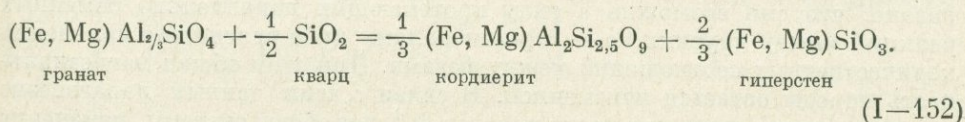


Рис. 55. Влияние температуры и давления на энтропийный и объемный эффекты реакции (I—147) с учетом преобладающего развития природных парагенезисов *Sog* и *Gg* (см. рис. 52). Пунктиром намечены возможные области фазовых переходов в кордиерите

ным объемам участников реакции типа (I—147). Следует учесть также, что график *a* на рис. 55 не является изобарическим, так же как и *b* — изотермическим. Изменения *T* и *P* — сопряженные для природных кордиерит-гранатовых парагенезисов. Причем взаимосвязь этих параметров подчиняется некоторой корреляции, как это видно на рис. 52.

Более сложные соотношения устанавливаются для равновесия



В зависимости от состава минералов $\Delta V_{(I-152)}$ колеблется от +4,3 до

Т а б л и ц а 39

Значения изобарных потенциалов для реакции (I—147), рассчитанные по константам равновесия $\Delta G_{(I-147)} = -RT \ln \bar{K}_{(I-147)}$, кал/моль

	<i>P</i> , кбар	823°	873°	923°	973°	1023°	1073° К
ΔG	2	2920	2860	2730	—	—	—
	4	—	2320	2200	2090	—	—
	6	—	1900	1800	1713	1612	—
	8	—	—	1525	1470	1400	1355
	10	—	—	1270	1225	1147	1083
	12	—	—	—	1070	1030	1010
$K_{(I-147)}$	2	0,775	0,715	0,645	—	—	—
	4	—	0,580	0,520	0,470	—	—
	6	—	0,475	0,425	0,385	0,345	—
	8	—	—	0,360	0,330	0,300	0,275
	10	—	—	0,300	0,275	0,245	0,220
	12	—	—	—	0,240	0,220	0,205

+ 4,5 см³/моль. Константа равновесия этой реакции равна:

$$RT \ln \bar{K}_{(I-152)} \approx RT \ln \frac{(X_{Mg}^{Cor})^{1/3} (a_{Mg}^{OpX})^{2/3}}{X_{Mg}^{Gr}} = -\Delta G_{(I-152)} =$$

$$= \frac{2}{3} G_{OpX} + \frac{1}{3} G_{Cor} - \frac{1}{2} G_{Qz} - G_{Gr};$$

$$\lg \frac{(X_{Mg}^{Cor})^{1/3}}{X_{Mg}^{Gr}} = \frac{-\Delta G_{(I-152)} - \frac{2}{3} G_{MgSiO_3}^m}{2,3 RT} = \lg \bar{K}'_{(I-152)};$$

$$\left(\frac{\partial \lg \bar{K}'_{(I-152)}}{\partial P} \right)_T = - \frac{\Delta V_{(I-152)} + \frac{2}{3} V_{MgSiO_3}^m}{2,3 RT}; \quad (I-153)$$

$$\Delta V_{(I-152)} = -2,3 RT \left(\frac{\partial \ln \bar{K}'_{(I-152)}}{\partial P} \right)_T = -\frac{2}{3} V_{MgSiO_3}^m. \quad (I-154)$$

При $t = 750^\circ \text{C}$ в табл. 38 для образцов W-53 и Б-41 при разнице P около 2 кбар находим значение производной (I-153): она составляет $-0,028$. При составе Орх $X_{MgSiO_3} = 0,547-0,612$ величина $V_{MgSiO_3}^m$ изменяется в пределах $2-4,5$ см³/моль. Следовательно, $\Delta V_{(I-152)} = +5,5 - \frac{2}{3} V_{MgSiO_3}^m$, т. е. примерно $4,2-4,5$ см³, что строго соответствует теоретическому объемному эффекту реакции (I-152).

Использование частного коэффициента распределения (коэффициента разделения) — не единственный путь количественной и качественной оценки влияния T и P на степень смещения равновесий. Этот эффект можно оценить и методом термодинамического потенциала Гиббса — Коржинского, используя следующий метод логического анализа. В предыдущих разделах мы уже рассматривали параметр \bar{X}_{Mg} , отражающий изменение магнезиальности конретного парагенезиса под воздействием T и P . Было показано, что оно возможно в силу протекающих параллельно обменных реакций между другими Fe — Mg-минералами либо вследствие изменения количественных соотношений между фазами. При этом общая магнезиальность породы остается неизменной. В связи с этим данный парагенезис можно рассматривать как часть некоторой более общей системы, изменение $T - P$ -условий в которой приводит к изменению химических потенциалов изоморфных компонентов. Причем массы этих компонентов в системе остаются неизменными. Поэтому для качественной оценки эффекта влияния давления и температуры на полиминеральные равновесия, включающие Cor и Gr, можно использовать метод Гиббса — Дюгема. Этот метод в общем виде рассматривался в начале главы. Он дает возможность по молярным объемам минералов в соответствующих реакциях оценить изменение производной $(\partial P / \partial \bar{X})_T$ и сопоставить его с нашими термобарометрическими данными.

Проанализируем с рассмотренных позиций смещенное равновесие (I-138) или же (I-147). В общем случае фазы (минералы) этой системы сложены четырьмя главными окислами: MgO, FeO, Al₂O₃, SiO₂. Для термодинамического описания системы необходимо и достаточно задать шесть параметров: T , P , μ_{MgO} , μ_{FeO} , $\mu_{Al_2O_3}$, μ_{SiO_2} . Согласно теории Гиббса (1950), изменение этих параметров подчинено системе уравнений типа (I-1):

$$\left. \begin{aligned} V^{Cor} dP - S^{Cor} dT - m_{MgO}^{Cor} d\mu_{MgO}^{Cor} - m_{FeO}^{Cor} d\mu_{FeO}^{Cor} - m_{Al_2O_3}^{Cor} d\mu_{Al_2O_3}^{Cor} - \\ - m_{SiO_2}^{Cor} d\mu_{SiO_2}^{Cor} = 0; \\ V^{Gr} dP - S^{Gr} dT - m_{MgO}^{Gr} d\mu_{MgO}^{Gr} - m_{FeO}^{Gr} d\mu_{FeO}^{Gr} - m_{Al_2O_3}^{Gr} d\mu_{Al_2O_3}^{Gr} - \\ - m_{SiO_2}^{Gr} d\mu_{SiO_2}^{Gr} = 0; \\ V^{Sil} dP - S^{Sil} dT - m_{Al_2O_3}^{Sil} d\mu_{Al_2O_3}^{Sil} - m_{SiO_2}^{Sil} d\mu_{SiO_2}^{Sil} = 0; \\ V^{Qz} dP - S^{Qz} dT - m_{SiO_2}^{Qz} d\mu_{SiO_2}^{Qz} = 0. \end{aligned} \right\} (I-1')$$

Запишем матрицу, коррелирующую соотношения интенсивных и экстенсивных параметров типа (I-2) в расчете на единицу (Fe, Mg) O в кристаллохимической формуле Cor и Gr:

$$\begin{array}{c|cccccc}
 & -d\mu_{\text{SiO}_2} & -d\mu_{\text{Al}_2\text{O}_3} & -d\mu_{\text{FeO}} & -d\mu_{\text{MgO}} & dP & -dT \\
 \hline
 \text{Cor} & 2,5 & 1 & 1 - X_{\text{Mg}}^{\text{Cor}} & X_{\text{MgO}}^{\text{Cor}} & \bar{V}_{\text{Cor}} & \bar{S}_{\text{Cor}} \\
 \text{Gr} & 1 & 1/3 & 1 - X_{\text{Mg}}^{\text{Gr}} & X_{\text{MgO}}^{\text{Gr}} & \bar{V}_{\text{Gr}} & \bar{S}_{\text{Gr}} \\
 \text{Sil} & 1 & 1 & 0 & 0 & V_{\text{Sil}} & S_{\text{Sil}} \\
 \text{Qz} & 1 & 0 & 0 & 0 & V_{\text{Qz}} & S_{\text{Qz}}
 \end{array} \quad (\text{I-155})$$

Определитель этой системы имеет четвертый порядок и записывается в таком виде:

$$\nabla_{(\text{I-155})} = \begin{vmatrix} 2,5 & 1 & 1 - X_{\text{Mg}}^{\text{Cor}} & X_{\text{MgO}}^{\text{Cor}} \\ 1 & 1/3 & 1 - X_{\text{Mg}}^{\text{Gr}} & X_{\text{MgO}}^{\text{Gr}} \\ 1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} \quad (\text{I-156})$$

Решая систему (I-155) относительно $d\mu_{\text{MgO}}$, находим

$$\begin{vmatrix} \bar{V}_{\text{Cor}} & 2,5 & 1 & 1 - X_{\text{Mg}}^{\text{Cor}} \\ \bar{V}_{\text{Gr}} & 1 & 1/3 & 1 - X_{\text{Mg}}^{\text{Gr}} \\ V_{\text{Sil}} & 1 & 1 & 0 \\ V_{\text{Qz}} & 1 & 0 & 0 \end{vmatrix} dP - \begin{vmatrix} \bar{S}_{\text{Cor}} & 2,5 & 1 & 1 - X_{\text{Mg}}^{\text{Cor}} \\ \bar{S}_{\text{Gr}} & 1 & 1/3 & 1 - X_{\text{Mg}}^{\text{Gr}} \\ S_{\text{Sil}} & 1 & 1 & 0 \\ S_{\text{Qz}} & 1 & 0 & 0 \end{vmatrix} dT = \nabla_{(\text{I-155})} d\mu_{\text{MgO}}, \quad (\text{I-157})$$

где $\nabla_{(\text{I-155})}$ равен определителю (I-156). И далее

$$\begin{vmatrix} \bar{V}_{\text{Cor}}^m & 2,5 & 1 & X_{\text{MgO}}^{\text{Cor}} \\ \bar{V}_{\text{Gr}}^m & 1 & 1/3 & X_{\text{MgO}}^{\text{Gr}} \\ V_{\text{Sil}} & 1 & 2 & 0 \\ V_{\text{Qz}} & 1 & 0 & 0 \end{vmatrix} dP - \begin{vmatrix} \bar{S}_{\text{Cor}}^m & 2,5 & 1 & X_{\text{MgO}}^{\text{Cor}} \\ \bar{S}_{\text{Gr}}^m & 1 & 1/3 & X_{\text{MgO}}^{\text{Gr}} \\ S_{\text{Sil}} & 1 & 2 & 0 \\ S_{\text{Qz}} & 1 & 2 & 0 \end{vmatrix} dT = \nabla_{(\text{I-155})} d\mu_{\text{FeO}}. \quad (\text{I-158})$$

В пределах каждой фазы — в гранате и в кордиерите — химический потенциал MgO может быть выражен через активность $\mu_{\text{MgO}} = \mu_{T,P}^0 + RT \times \ln a_{\text{MgO}}$. Как уже отмечалось, оба эти минерала, судя по концентрационным зависимостям объемов смешения (Перчук, 1970₁), очень близки к идеальным растворам. Так что $\mu_{\text{MgO}} = \mu_{T,P}^0 + RT \ln a_{\text{MgO}}$. И поскольку Fe и Mg входят исключительно в Cor и Gr, то магnezиальность системы целиком определяется следующей полусуммой:

$$\bar{X}_{\text{MgO}} = 0,5 (X_{\text{MgO}}^{\text{Cor}} + X_{\text{MgO}}^{\text{Gr}}), \quad (\text{I-159})$$

а условный химический потенциал MgO

$$\bar{\mu}_{\text{MgO}} \approx \bar{\mu}_{T,P}^0 + RT \ln \bar{X}_{\text{MgO}}; \quad (\text{I-160})$$

его изменение

$$d\bar{\mu}_{\text{MgO}} \approx RT d \ln \bar{X}_{\text{MgO}}. \quad (\text{I-161})$$

При $T = \text{const}$ подставляем (I-161) и (I-156) в (I-157) и находим

$$\left(\frac{d \lg \bar{X}_{\text{MgO}}}{dP}\right)_T = \frac{\begin{vmatrix} \bar{V}_{\text{Cor}} & 2,5 & 1 & 1 - X_{\text{MgO}}^{\text{Cor}} \\ \bar{V}_{\text{Gr}} & 1 & 1/3 & 1 - X_{\text{MgO}}^{\text{Gr}} \\ V_{\text{Sil}} & 1 & 1 & 0 \\ V_{\text{Qz}} & 1 & 0 & 0 \end{vmatrix}}{2,3RT \begin{vmatrix} 2,5 & 1 & 1 - X_{\text{MgO}}^{\text{Cor}} & X_{\text{MgO}}^{\text{Cor}} \\ 1 & 1/3 & 1 - X_{\text{MgO}}^{\text{Gr}} & X_{\text{MgO}}^{\text{Gr}} \\ 1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}} \quad (\text{I-162})$$

где V выражено в $\text{см}^3/\text{моль}$:

$$\bar{V}_{\text{Cor}} = 114,5 X_{\text{MgO}}^{\text{Cor}} + (1 - X_{\text{MgO}}^{\text{Cor}}) 118,5; \quad (\text{I-163})$$

$$\bar{V}_{\text{Gr}} = 37,5 X_{\text{MgO}}^{\text{Gr}} + (1 - X_{\text{MgO}}^{\text{Gr}}) 39,0; \quad (\text{I-164})$$

$$V_{\text{Qz}} = 22,69; \quad (\text{I-165})$$

$$V_{\text{Sil}} = 49,92; \quad (\text{I-166})$$

$$V_{\text{Ky}} = 44,11. \quad (\text{I-167})$$

Молекулярные объемы природных Cor и Gr взяты из монографии Л. Л. Перчука (1970₁), а для Qz, Sil и Ky — из справочника И. К. Карпова и др. (1968).

Из (I-162) следует, что $\lg \bar{X}_{\text{MgO}}$ зависит от состава сосуществующих минералов и производная не может оставаться постоянной величиной. Действительно, при $t \approx 650^\circ \text{C}$ (рис. 56) она имеет экспоненциальный ха-

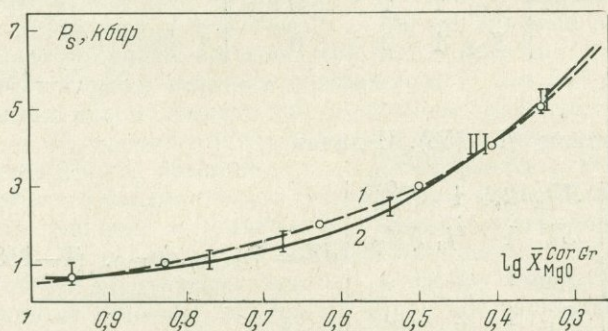


Рис. 56. Сопоставление теоретической (1) и полуэмпирической (2, данные табл. 38) зависимостей $\lg \bar{X}_{\text{MgO}}^{\text{CorGr}}$ от давления при $t \approx 650^\circ \text{C}$ в равновесии $\text{Cor} + \text{Gr} + \text{Qz} + \text{Al}_2\text{SiO}_5$

рактер, по крайней мере в диапазоне давления 1—5 кбар. Но для того чтобы проверить степень точности наших данных по $T - P$ -параметрам равновесия в табл. 38, необходимо сопоставить полуэмпирическую кривую $\lg \bar{X}_{\text{MgO}}^{\text{CorGr}} = f(P)$ с расчетной по формуле (I-162). Для этого нужно лишь задаться пределами интегрирования по \bar{X}_{Mg} и верхним пределом для $P \approx 5$ кбар (при $\sim 650^\circ \text{C}$ сосуществуют $\text{And} + \text{Sil} + \text{Cor} + \text{Gr} + \text{Qz}$). На рис. 56 видно, что обе кривые согласуются достаточно удовлетворительно и можно доверять термо- и барометрическим данным.

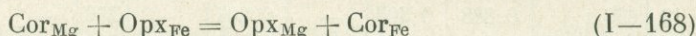
Таким образом, два способа проверки данных позволяют использовать выведенные на основе значений в табл. 38 диаграммы фазового соответствия. С другой стороны, мы нашли новое представление зависимостей состава $\text{Cor} + \text{Gr}$ в парагенезисе с $\text{Qz} = \text{Sil} + \text{Orx}$ от T и P через «коэффициент разделения» $\bar{K}_{(I-174)}$ и $\bar{X}_{\text{MgO}}^{\text{CorGr}}$. Заметим, однако, что эти зависимости статистические. Поэтому возможен определенный разброс T - и P -параметров равновесий минералов даже из одной метаморфической толщи. Разброс может быть обусловлен целым рядом причин: различием в

составе минералов, их структурными характеристиками, различием в наборах парагенезисов при оценке давления, колебаниями μ_{O_2} и μ_{H_2O} при метаморфизме. Однако в случае зональных метаморфических комплексов при достаточно хорошей статистике можно получить вполне удовлетворительные данные по термодинамическим условиям минеральных равновесий в кордиерит-гранатовых породах.

Кордиерит-ортопироксеновые равновесия]

Парагенезис $Cor + Orx$ принадлежит к высокотемпературной фации глубинных пелитовых пород. В связи с этим его находки сравнительно редки, а химические анализы сосуществующих Cor и Orx эпизодичны. Но именно этот парагенезис может служить хорошим критерием глубинности метаморфизма (Маракушев, 1965). Здесь мы попытаемся оценить его перспективы как в отношении катионного обмена ($Fe \rightleftharpoons Mg$), так и по степени смещения некоторых полиминеральных равновесий.

На основе сформулированного ранее правила (Перчук, 1968₁, 1970₁) можно ожидать, что степень перераспределения Fe и Mg между Cor и Orx окажется весьма значительной и эту пару минералов можно использовать как термометр. Действительно, обменное равновесие



имеет тенденцию к смещению вправо с ростом T . Но интервал температуры, в котором устойчив этот парагенезис, невелик. И что весьма важно — он относится к высокотемпературной области. Поэтому маловероятно на основе $K_{D(1-168)}^{Mg} = f(T)$ создать достаточно надежный термометр. И в этом нет необходимости, так как в парагенезисе с Orx и Cor в большинстве случаев встречается Grt и (или) Vi и для оценки t мы можем использовать соответствующие термометры.

В табл. 40 и на рис. 57 можно проследить за температурной зависимостью логарифма коэффициента распределения Mg в паре $Cor + Orx$.

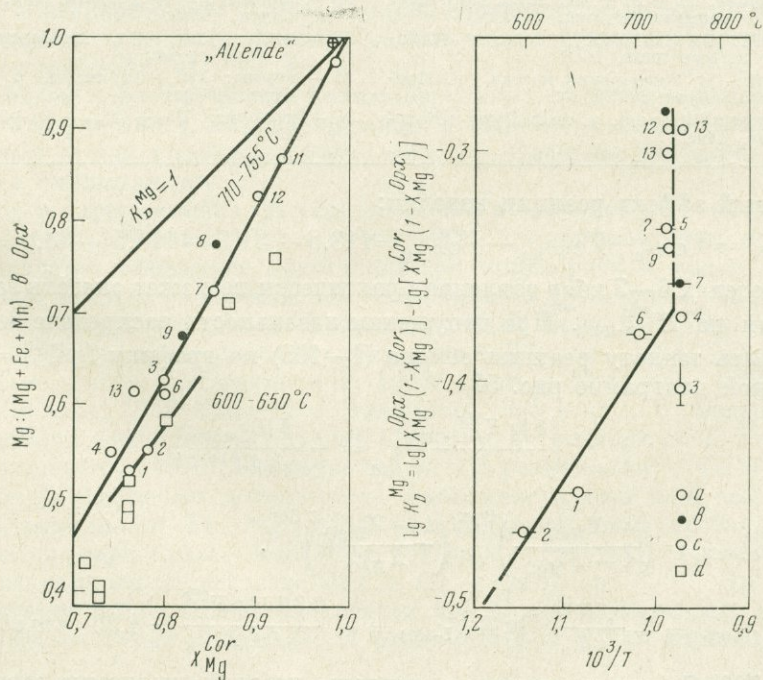


Рис. 57. Распределение Mg между кордиеритом и ортопироксеном из глубинных метаморфических пород с кварцем (а) и сапфирином (б) по данным табл. 40; парагенезис из метеорита «Allende» (с) по данным табл. 41 (д)

Таблица 40

Состав кордиерита и ортопироксена и $T - P$ -параметры их сосуществования

№ п. п.	Номер образца	Mg : (Mg + Fe + Mn)					$t, ^\circ\text{C}$	$P, \text{кбар}$	$\lg K_{(I-168)}$	$\frac{\text{Cor}}{X_{\text{Mg}} \text{Opx}}$	$-\lg K_{D(I-168)}^{\text{Mg}}$
		Cor	Opx	Gr	Bi	Sap					
1	3	0,758	0,527	0,317	0,659	—	650	7,8	0,158	0,643	0,449
2	4	0,782	0,551	—	+	—	600	7,8	0,152	0,665	0,465
3	W-53	0,800	0,612	0,441	0,637	—	750	10,6	0,116	0,706	0,404
4	Б-4	(0,74)*	0,547	0,376	0,562	—	750	8,8	0,131	(0,644)	0,372
5	93543	0,985	0,968	—	—	—	800	12	0,008	0,977	0,336
6	Л-59	0,800	0,625	0,421	—	—	710	10,3	0,108	0,712	0,380
7	1105/2	0,855	0,721	0,565	0,777	0,735	755	10,5	0,074	0,787	0,358
8	—	0,855	0,775	0,517	0,775	0,823	720	11,5**	0,043	0,815	0,233
9	381a	(0,82)	0,675	0,540	0,775	—	740	10	(0,085)	(0,748)	0,341
10	Л-66-027	0,855	0,785	0,457	+	—	750	(11,4)	(0,024)	(0,790)	—
11	Л-69-04	0,925	0,863	—	0,903	0,888	800	(11,7)	0,029	0,894	0,291
12	630/1	0,888	0,803	—	0,807	—	750	—	0,044	0,846	0,289
13	Л-66-063	0,762	0,615	—	0,643	—	740	—	0,092	0,688	0,301
14	—	0,979	0,994	—	—	—	875	—	0,006	0,937	-3,56

* Состав определен по диаграмме фазового соответствия (см. рис. 48) либо по оптическим константам.

** $P_{\text{min}} = 9,5 \text{ кбар}$ (см. рис. 35).

Примечание.

- 1 — «гранулит»: Qz + Pl, Киуровеси, Финляндия (Savolahti, 1966);
 2 — «амфиболит»: Qz + Pl₄₆ + Ged_{0,562}, то же;
 3 — гнейс: Qz + Pl + Or, Онтарио, Канада (Reinhardt, 1968);
 4 — кварцит: Qz + Pl + Sil, Алданский щит, р. Бугорыкта (Кулиш, 1964);
 5 — гнейс: Qz + Sil → Ky, Родезия (Chinper a. Sweatman, 1968);
 6 — гнейс: Qz, Анабарский массив, р. Монхоолы (Лутц, 1973);
 7 — порода: Sil, то же, р. Алы (Лутц и Копанева, 1968);
 8 — гнейс: Вал Кодера, Италия (Barber, 1964);
 9 — гнейс: Sil Ky + Sp, ст. Кица, Кольский п-ов (Бондаренко, 1971);
 10 — гнейс: Sil + Qz, Анабарский массив, р. Монхоолы (Лутц, 1973);
 11 — порода: Sp, Алданский щит, р. Сугам (Лутц, 1973);
 12 — гнейс: Fsp + Qz, Анабарский щит, р. Ала; то же;
 13 — порода: Fsp + Qz, то же, р. Монхоолы (Лутц, 1973);
 14 — метеорит: Pl₅₀ + Ol_{0,98} + Sp + Sod (Fuchs, 1969).

Объемный эффект реакции невелик:

$$\Delta V_{(I-168)} = V_{\text{CorFe}} + V_{\text{OpxMg}} - V_{\text{CorMg}}^{\text{Mg}} = 118,5 + 31,6 - 114,5 - 33,0 = 2,6 \text{ см}^3.$$

И в пределах 6—7 кбар давление практически не может оказать заметного влияния на $K_{D(I-168)}^{\text{Mg}}$. При допущении идеальности распределения можно вычислить теплоту реакции обмена (I-168) по графику $\lg K_{D(I-168)}^{\text{Mg}} = f(1/T)$ на второй диаграмме рис. 57

$$\left(\frac{\partial \lg K_{D(I-168)}^{\text{Mg}}}{\partial T} \right)_P = - \frac{\Delta H_{(I-168)}}{2,3RT^2},$$

где

$$K_{D(I-168)}^{\text{Mg}} = \left(\frac{X_{\text{MgO}}}{1 - X_{\text{MgO}}} \right)^{\text{Opx}} \left(\frac{1 - X_{\text{MgO}}}{X_{\text{MgO}}} \right)^{\text{Cor}},$$

$$\Delta H_{(I-168)} = - \frac{2,3RT^2}{dT} d \lg K_{D(I-168)}^{\text{Mg}} = - \frac{2,3Rd \lg K_{D(I-168)}^{\text{Mg}}}{d(1/T)} = 4,25 \text{ ккал/моль}.$$

Выше 700° С, как и следовало ожидать, на этой диаграмме зависимость оказалась незначительной, хотя корреляция достаточно четкая. Вероятно, здесь мы вновь столкнулись с проблемой фазовых переходов в кордиерите.

Таблица 41

Экспериментальные данные по составу и парагенезису минералов при $P_{H_2O} \approx 2$ кбар (Hsu a. Burnham, 1969)

Номер образца	X_{MgO}^{Cor}	X_{MgO}^{Ol}	X_{MgO}^{Orx}	$t, ^\circ C$	Sp	$K_{D(I-168)}^{Mg}$	$lg K_{D(I-168)}^{Mg}$	$\bar{K}_{(I-171)}$	$\bar{X}_{Mg}^{Cor Orx}$
AP40	0,73	—	0,39	820	+	0,236	-0,626	0,534	0,56
AP48	0,73	—	0,40	810	—	0,247	-0,608	0,548	0,565
AP49	0,76	0,37	0,52	795	+	0,342	-0,466	0,684	0,64
AP42]	0,71	0,35	0,43	805	+	0,308	-0,511	0,606	0,57
LAAPP10	0,76	—	0,49	810	+	0,303	-0,518	0,645	0,625
PA31	0,87	+	0,71	790	+	0,366	-0,437	0,815	0,79
PA24	0,80	—	0,58	850	+	0,345	-0,462	0,725	0,69
PP35	0,92	0,84	0,76	810	+	0,275	-0,560	0,825	0,84

Для высокотемпературной области равновесия Cor с Орх имеются приближенные экспериментальные данные (Hsu a. Burnham, 1969). Они приведены в табл. 41 и сопоставлены с природными парагенезисами на рис. 57. В отличие от последних все экспериментальные равновесия обладают несколько более низкими значениями $K_{D(I-168)}^{Mg}$. На наш взгляд, такое систематическое отклонение может быть объяснено тем, что синтетические ортопироксены при 2 кбар малоглиноземисты. А состав их (X_{Mg}^{Orx}) определялся по оптике с использованием диаграммы Медариса (Hsu a. Burnham, 1969). Вместе с тем, согласно диаграммам рис. 42, в Орх из пелитовых пород содержание Al_2O_3 возрастает с ростом X_{Mg}^{Orx} и давления. Низким значениям P в экспериментах Хсу и Бэрнема соответствовали малые величины глиноземистости и соответственно заниженные магнезиальности ортопироксенов (см. табл. 41).

Перейдем к рассмотрению полиминеральных парагенезисов кордиерита и ортопироксена в кварцсодержащих и бескварцевых породах. Данные по первым из них преобладают (см. табл. 40). Особенно интересны парагенезисы с силлиманитом.

Орх_{Al} в парагенезисе с Qz и Sil возникает в наиболее глубинных частях земной коры, сложенных глиноземистыми метаморфическими породами. Он образуется вследствие неустойчивости кордиерита и может служить критерием высокого давления при метаморфизме (Schreyer a. Yoder, 1959; Schreyer, 1967; Маракушев и Кудрявцев, 1965; Перчук, 1970₁). Орх описан во многих докембрийских комплексах (Кулиш, 1964; Маракушев, 1965; Бондаренко и Дагелайский, 1968; Лутц и Копанева, 1968; Лутц, 1970; Nietanen, 1967; Chinner a. Sweatman, 1968 и др.). В последнее время появились указания на находки Орх с кианитом (Chinner a. Sweatman, 1968; Бондаренко, 1970). Несмотря на то что реакция $Cor + Gr = Orx + Sil + Qz$ исключает возможность стабильности всей этой ассоциации, из-за переменности $Fe : Mg : Al$ в подавляющем большинстве случаев встречается парагенезис $Cor + Gr + Orx_{Al} + Sil + Qz \pm Fsp$. Не менее распространен парагенезис $Orx + Gr + Qz \pm Fsp + Pl$. Но он чаще присутствует в гранатовых эндербитах и в породах умеренных ступеней метаморфизма (верхи классической амфиболитовой фации и низы гранулитовой).

Значительный интерес представляет предел стабильности Cor на $T - P$ -диаграмме. Равновесие $Cor = Al_2SiO_5 + En_{Al} + Qz$ экспериментальным путем практически не изучалось. Шрейер (Schreyer, 1967) опреде-

Рис. 58. Стабильность кордиерита в системе с соотношением $\text{FeO} : \text{MgO} = 0,77$ и в чисто магнетитальной системе

I — по Хенсену и Грину (Hensena, Green, 1970);
 II — по Хенсену и Эссене (Hensena, Essene, 1971)

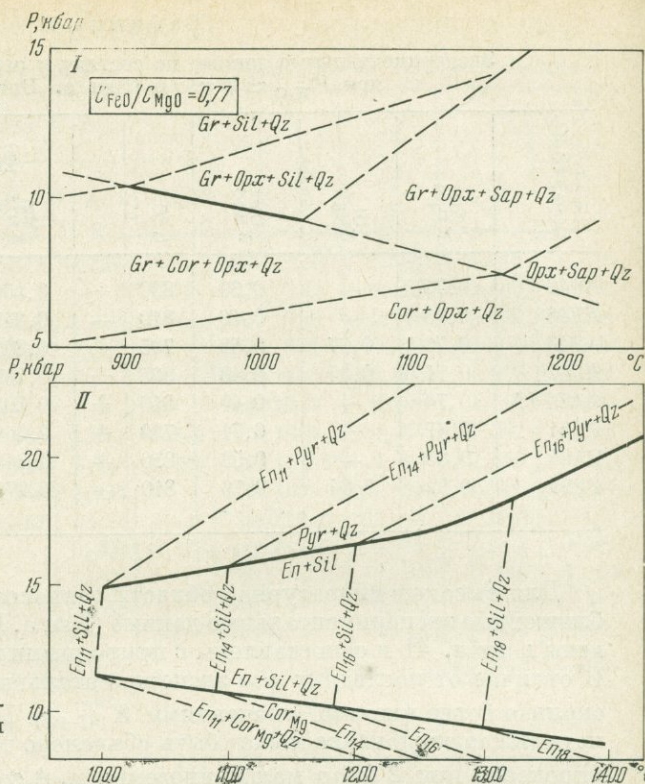
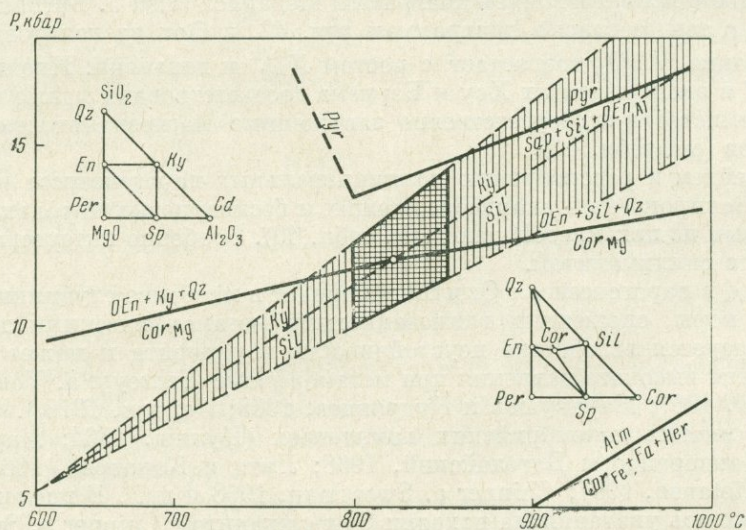


Рис. 59. Стабильность кордиерита по термобарометрическим и расчетным данным



лил поле устойчивости кордиерита при $P_s = P_{\text{H}_2\text{O}}$. Им установлено, что при параметрах $\sim 11,5$ кбар и 900°C кордиерит, реагируя с водой, образует ассоциацию жедрит + силлиманит + кварц. В пределах стабильности этого парагенезиса предполагалась устойчивость ассоциации $\text{Sil} + \text{En}_{\text{Al}} + \text{Qz}$.

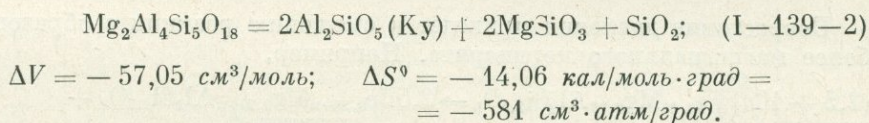
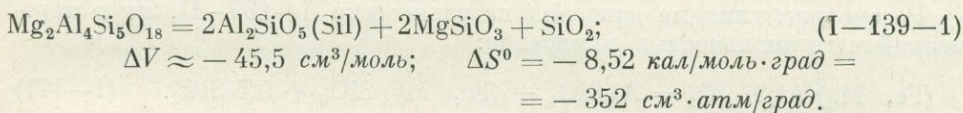
Недавно Хенсен и Грин (Hensena, Green, 1970) изучили твердофазовые реакции в образце, имеющем следующий химический состав: SiO_2 — 53,82; Al_2O_3 — 25,43; FeO — 6,83; MgO — 8,95; CaO — 2,42; Na_2O — 1,18; K_2O — 1,35 вес. % (сумма 99,98). Эксперименты проводились в интервалах $t = 750 \div 1200^\circ\text{C}$ и $P = 4 \div 13$ кбар. Интерпретация получен-

ных данных представлена на диаграмме рис. 58, I. На ней видно, что при заданном соотношении Mg/Fe в минералах реакция $\text{Cor} + \text{Gr} = \text{Orx} + \text{Sil} + \text{Qz}$ происходит с ростом T и P (наклон линии отрицательный).

В более поздней работе Хенсена и Эссене (Hensen a. Essene, 1971) приведены экспериментальные данные по равновесию $\text{Pyg} + \text{Qz} = \text{Sil} + \text{En}_{\text{Al}}$. Там же по двум точкам фиксировано равновесие $\text{Cor}_{\text{Mg}} = \text{En}_{\text{Al}} + \text{Sil} + \text{Qz}$ (см. рис. 58, II). Обращает на себя внимание более низкое по давлению положение линии равновесия $\text{Pyg} + \text{Qz} = \text{Sil} + \text{En}_{\text{Al}}$ по отношению к линии стабильности пироба: $\text{Pyg} = \text{Sap} + \text{OEn}_{\text{Al}} + \text{Sil}$ (рис. 59). Авторы объясняют это различием в методике эксперимента (Boyd a. England, 1959), а также в среде, передающей давление в камере высокого давления.

Таким образом, по сей день нет твердых экспериментальных данных по полю стабильности кордиерита в магнезиальных ассоциациях. Отдельные экспериментальные точки как будто указывают на то, что наклон линии равновесия $\text{Cor}_{\text{Mg}} = \text{OEn}_{\text{Al}} + \text{Sil} + \text{Qz}$ на $T - P$ -диаграмме отрицательный. Вместе с тем термодинамический расчет показывает, что наклон ее должен быть положительным.

Учитывая, что гиперстен-кварцевый парагенезис встречается как в кианитовых, так и в силлиманитовых породах, следует рассчитать два равновесия:



Значения S_{298}^0 для минералов заимствованы из справочника И. К. Карпова, С. А. Кашика и В. Д. Пампуры (1968). Наклон моновариантной кривой с Sil определяется интегралом

$$P_2 = \frac{\Delta S}{\Delta V} \int_{T_1}^{T_2} dT + P_1 = 7,75 \int_{T_1}^{T_2} dT + P_1, \quad (\text{I}-169)$$

а с Ky

$$P_2 = 10,15 \int_{T_1}^{T_2} dT + P_1 = 10,15(T_2 - T_1) + P_1. \quad (\text{I}-170)$$

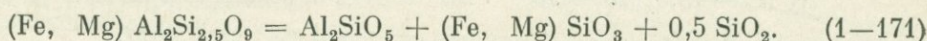
В точке пересечения этих кривых с линией фазового перехода $\text{Si} \rightleftharpoons \text{Ky}$ верхние пределы интегрирования dP/dT в реакции (I-139-1) становятся равными нижним пределам интегрирования в реакции (I-139-2). В этой точке устойчив парагенезис $\text{Cor}_{\text{Mg}} + \text{En}_{\text{Al}} + \text{Qz} + \text{Sil} + \text{Ky}$. Подобная ассоциация описана Чиннером и Свитменом (Chinner a. Sweetman, 1968). В образце из метаморфического комплекса в Родезии вместе с чисто магнезиальными Cor и En встречаются псевдоморфозы Sil по Ky. Порода местами слабо десилицирована (появляется Cd), но в целом по составу почти тождественна кордиериту:

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	MnO
51,71	0,04	32,49	0,12	0,58	14,26	0,01

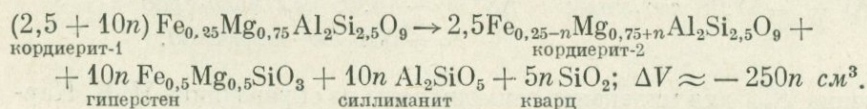
Температуру равновесия авторы оценивают в 800—850° С, давление — в 9—11 кбар. С оценкой t можно согласиться, ибо в образцах сапфири-

новых пород с менее магнезиальными Cor и Орх мы определили 750--755° С (см. табл. 40). Кроме того, температура ~ 820° С устанавливается для этого парагенезиса по графику $\lg K_D^{Mg} = f(T)$ на правой диаграмме рис. 57. Приняв это значение, можно попытаться оценить и давление. Верхний предел по P определяется границей устойчивости парагенезиса $En_{Al} + Sil + Sap = Pyg$ (при 820° $P = 14$ кбар). Этот предел не достигается, так как в породе отсутствует Gr_{Mg} . Нижний предел определяется фазовым переходом $Ky \rightleftharpoons Sil$. В высокотемпературной области пока невозможно точно определить $T - P$ -параметры этого перехода. Поэтому снизу (по давлению) можно принять экспериментальные данные Ричардсона с сотрудниками (Richardson a. oth., 1969), согласующиеся с нашими прежними определениями (Перчук, 1967₁, 1968₂). В качестве верхней границы можно принять экстраполяцию наших термобарометрических данных на диаграмме рис. 13. При 820° С переход возможен при $P = 12$ кбар, как и показано на рис. 59. Используя эти значения в качестве пределов интегрирования, мы рассчитали линии равновесий (I-139-1) и (I-139-2) и нанесли их на диаграмму рис. 59. Ее анализ показывает, что ни одна из рассмотренных нами ассоциаций не выходит за пределы поля стабильности кордиерита. И почти все гранулитовые парагенезисы попадают в поле устойчивости $Gr + Cor \pm Sil \pm Qz$. Следовательно, барометры $Cor + Gr$ и $Orx + Gr$, если и не совсем точны, все же не находятся в противоречии с принципом минеральных фаций.

Рассмотрим влияние давления на равновесие (I-139-1), но с переменной магнезиальностью минералов:



Возрастание давления приведет к смещению реакции с образованием более магнезиального кордиерита. Например,



При $a_{Al_2SiO_5}^{Sil} = 1$ и $a_{SiO_2}^{Qz} = 1$ константа равновесия реакции (I-171) равна

$$\bar{K}_{(I-171)} = a_{MgSiO_3}^{Orx} / a_{MgAl_2Si_2,5O_9}^{Cor}, \quad (I-172)$$

где

$$a_{MgSiO_3}^{Orx} = (\gamma_{MgSiO_3} X_{MgSiO_3})^{Orx} = \exp \left(\frac{G_{MgSiO_3}^{mOrx}}{RT} \right), \quad (I-173)$$

$$a_{MgAl_2Si_2,5O_9}^{Cor} \approx X_{MgAl_2Si_2,5O_9}^{Cor} = (X_{Mg}^{Cor}). \quad (I-174)$$

И далее:

$$RT \ln \bar{K}_{(I-171)} = RT \ln \frac{X_{MgSiO_3}^{Orx}}{X_{Mg}^{Cor}} = -\Delta G_{(I-171)} - G_{MgSiO_3}^{eOrx}. \quad (I-175)$$

Величина $G_{MgSiO_3}^{eOrx}$ — избыточная парциальная молярная свободная энергия энстатита в Орх — зависит от его магнезиальности. Следовательно, $\ln \bar{K}_{(I-171)}$ не будет находиться в линейной зависимости от P , что и намечается для кварцсодержащих парагенезисов на диаграмме рис. 60, I, построенной по данным табл. 40. В той же таблице приведена средняя магнезиальность парагенезиса Орх + Cor. А на рис. 60, II намечена их корреляция с давлением, определенным по кордиерит-гранатовому и (или) ортопироксен-гранатовому барометрам.

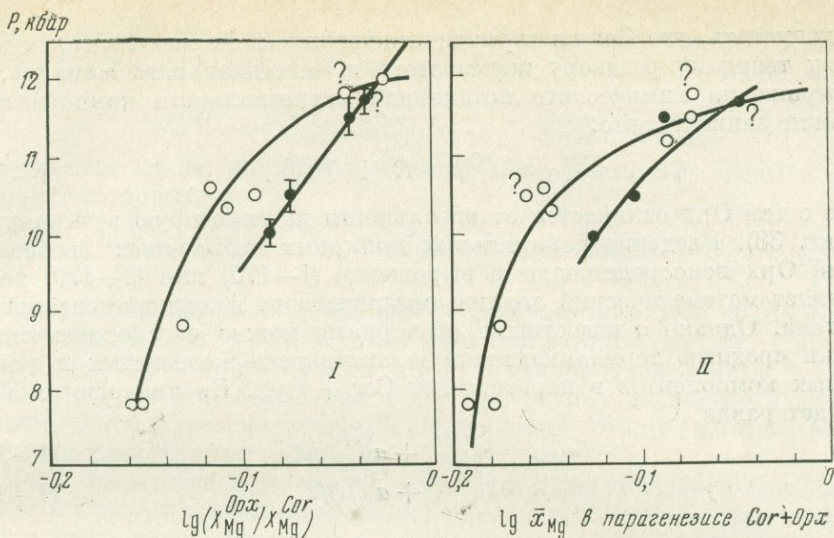


Рис. 60. Зависимость логарифмов $\bar{K}_{(I-175)}$ (I) и магнезиальности \bar{X}_{Mg} парагенезиса Cor + Opx (II) от давления

Условные обозначения те же, что и на рис. 57

Как и в случае парагенезиса Cor + Gr + Sil + Qz, матрица связи интенсивных и экстенсивных параметров системы (I-171) запишется так:

	$d\mu_{SiO_2}$	$d\mu_{Al_2O_3}$	$d\mu_{FeO}$	$d\mu_{MgO}$	dP	dT	
Cor	2,5	1	$1 - X_{MgO}^{Cor}$	X_{MgO}^{Cor}	\bar{V}_{Cor}	\bar{S}_{Cor}	} (I-176)
Opx	1	0	$1 - X_{MgO}^{Opx}$	X_{MgO}^{Opx}	\bar{V}_{Opx}	\bar{S}_{Opx}	
Sil	1	1	1	0	V_{Sil}	S_{Sil}	
Qz	1	0	0	0	V_{Qz}	S_{Qz}	

где

$$X_{MgO}^{Cor} = X_{MgAl_2Si_2O_9}^{Cor}, \quad X_{MgO}^{Opx} = X_{MgSiO_3}^{Opx} \text{ и т. п.}$$

Определитель системы имеет такое выражение:

$$\nabla_{(I-176)} = \begin{vmatrix} 2,5 & 1 & 1 - X_{MgO}^{Cor} & X_{MgO}^{Cor} \\ 1 & 0 & 1 - X_{MgO}^{Opx} & X_{MgO}^{Opx} \\ 1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} \quad (I-177)$$

Решение системы (I-176) относительно $d\bar{\mu}_{MgO}$ и $d\bar{\mu}_{FeO}$ приводит к следующим соотношениям:

$$\begin{vmatrix} \bar{V}_{Cor} & 2,5 & 1 & 1 - X_{MgO}^{Cor} \\ \bar{V}_{Opx} & 1 & 0 & 1 - X_{MgO}^{Opx} \\ V_{Sil} & 1 & 1 & 1 \\ V_{Qz} & 1 & 0 & 0 \end{vmatrix} dP - \begin{vmatrix} \bar{S}_{Cor} & 2,5 & 1 & 1 - X_{MgO}^{Cor} \\ \bar{S}_{Opx} & 1 & 0 & 1 - X_{MgO}^{Opx} \\ S_{Sil} & 1 & 1 & 0 \\ S_{Qz} & 1 & 0 & 0 \end{vmatrix} dT = \nabla_{(I-176)} d\bar{\mu}_{MgO}. \quad (I-178)$$

$$\begin{vmatrix} \bar{V}_{Cor} & 2,5 & 1 & X_{MgO}^{Cor} \\ \bar{V}_{Opx} & 1 & 1 & X_{MgO}^{Opx} \\ V_{Sil} & 1 & 1 & 0 \\ V_{Qz} & 1 & 1 & 0 \end{vmatrix} dP - \begin{vmatrix} \bar{S}_{Cor} & 2,5 & 1 & X_{MgO}^{Cor} \\ \bar{S}_{Opx} & 1 & 0 & X_{MgO}^{Opx} \\ S_{Sil} & 1 & 1 & 0 \\ S_{Qz} & 1 & 0 & 0 \end{vmatrix} dT = \nabla_{(I-176)} d\bar{\mu}_{FeO}. \quad (I-179)$$

Если допустить, что Cor по термодинамическим свойствам близок к идеальному твердому раствору железистого и магниального миналов, то для выражения химического потенциала магниального компонента в Cor можно записать, что:

$$\mu_{\text{MgO}}^{\text{Cor}} \approx \mu_{T,P}^{\text{OCor}} + RT \ln X_{\text{MgO}}^{\text{Cor}}. \quad (\text{I-180})$$

Вместе с тем Орх отличается от идеальности на некоторую величину G^e (см. рис. 38). Введение парциальных молярных избыточных свободных энергий Орх непосредственно в выражение (I-178) или (I-179) резко затрудняет математический анализ эмпирического и экспериментального материала. Однако с известными оговорками можно рассмотреть статистически среднюю термодинамическую активность железистых и магниальных компонентов в парагенезисе Cor + Орх. По аналогии с \bar{X}_{MgO} она будет равна

$$\bar{a}_{\text{MgO}} = (a_{\text{MgO}}^{\text{Opx}} + a_{\text{MgO}}^{\text{Cor}})/2, \quad (\text{I-181})$$

$$\bar{a}_{\text{FeO}} = (a_{\text{FeO}}^{\text{Opx}} + a_{\text{FeO}}^{\text{Cor}})/2 \quad (\text{I-182})$$

и тогда

$$d\bar{\mu}_{\text{MgO}} = d \left(\frac{RT \ln X_{\text{MgO}}^{\text{Cor}} X_{\text{MgO}}^{\text{Opx}}}{2} \right) + \frac{1}{2} dG_{\text{MgO}}^{\text{eOpx}}, \quad (\text{I-183})$$

$$d\bar{\mu}_{\text{FeO}} = d \left(\frac{RT \ln (1 - X_{\text{MgO}}^{\text{Cor}})(1 - X_{\text{MgO}}^{\text{Opx}})}{2} \right) + \frac{1}{2} dG_{\text{FeO}}^{\text{eOpx}}. \quad (\text{I-184})$$

Подставляем (I-184) в (I-178) и после перестановок при $T = \text{const}$ находим

$$dG_{\text{MgO}}^{\text{eOpx}} = 2\bar{V}_{v(\text{I-178})} dP - RT\bar{V}_{(\text{I-176})} d \ln X_{\text{MgO}}^{\text{Cor}} X_{\text{MgO}}^{\text{Opx}}, \quad (\text{I-185})$$

где $\bar{V}_{v(\text{I-178})}$ определитель перед dP в уравнении (I-178), причем в первом столбце \bar{V}_{Cor} , V_{Sil} и V_{Oz} соответствуют значениям (I-163), 49,92 и 22,69 $\text{см}^3/\text{моль}$, а молярный объем Орх равен (Перчук, 1970₁)

$$\bar{V}_{\text{Opx}} = 33(1 - X_{\text{MgO}}^{\text{Opx}}) + 31,6X_{\text{MgO}}^{\text{Opx}}. \quad (\text{I-186})$$

С учетом этих зависимостей путем интегрирования уравнения (I-185) можно рассчитать изобарические функции $G_{\text{MgO}}^{\text{eOpx}}$ от магниальности парагенезиса Cor + Орх. Но поскольку $X_{\text{MgO}}^{\text{Cor}}$ и $X_{\text{MgO}}^{\text{Opx}}$ связаны константой (I-175), фактически необходимо рассчитать зависимость $G_{\text{MgSiO}_3}^{\text{eOpx}}$ от состава ортопироксена и давления при каждой данной температуре:

$$dG_{\text{MgSiO}_3}^{\text{eOpx}} = 2\bar{V}_{v(\text{I-178})} dP - RT\bar{V}_{(\text{I-176})} d \ln (X_{\text{MgSiO}_3}^{\text{Opx}})^2 / \bar{K}_{(\text{I-175})}^{(\text{Mg})}. \quad (\text{I-187})$$

Совершенно аналогичным образом искомые соотношения находим для

$$dG_{\text{FeSiO}_3}^{\text{eOpx}} = 2\bar{V}_{v(\text{I-179})} dP - \bar{V}_{(\text{I-176})} RT d \ln (1 - X_{\text{MgSiO}_3}^{\text{Opx}})^2 / \bar{K}_{(\text{I-175})}^{(\text{Fe})} \quad (\text{I-188})$$

и далее

$$(G_{\text{MgSiO}_3}^{\text{eOpx}})_T = 2 \int_{P_1}^{P_2} \bar{V}_{v(\text{I-178})} dP - RT \int_{(N_{\text{Mg}}^{\text{OC}})_1}^{(N_{\text{Mg}}^{\text{OC}})_2} \bar{V}_{(\text{I-176})} dN_{\text{Mg}}^{\text{OC}}, \quad (\text{I-189})$$

$$(G_{\text{FeSiO}_3}^{\text{eOpx}})_T = -2 \int_{P_1}^{P_2} \bar{V}_{v(\text{I-179})} dP + RT \int_{(N_{\text{Fe}}^{\text{OC}})_1}^{(N_{\text{Fe}}^{\text{OC}})_2} \bar{V}_{(\text{I-176})} dN_{\text{Mg}}^{\text{OC}}, \quad (\text{I-190})$$

где

$$P_2 > P_1; R = 83,13 \text{ см}^3 \cdot \text{бар}/\text{град} \cdot \text{моль}, \quad (\text{I-191})$$

$$dN_{\text{Fe}}^{\text{OC}} = d \ln (1 - X_{\text{Mg}}^{\text{Opx}})(1 - X_{\text{Mg}}^{\text{Cor}}), \quad (\text{I-192})$$

$$dN_{\text{Mg}}^{\text{OC}} = d \ln (X_{\text{Mg}}^{\text{Opx}} X_{\text{Mg}}^{\text{Cor}}). \quad (\text{I-193})$$

Избыточную интегральную молярную свободную энергию Гиббса для Орх можно рассчитать по правилу аддитивности для каждого данного значения P :

$$G_{(T)P}^{e\text{Орх}} = X_{\text{MgSiO}_3}^{\text{Орх}} G_{\text{MgSiO}_3}^{e\text{Орх}} + (1 - X_{\text{MgSiO}_3}^{\text{Орх}}) G_{\text{FeSiO}_3}^{e\text{Орх}}. \quad (\text{I-194})$$

И, наконец, можно вычислить интегральную молярную энергию смешения Орх по формуле

$$G_{(T)P}^{m\text{Орх}} = G_{(T)P}^{e\text{Орх}} + RT [X_{\text{MgSiO}_3}^{\text{Орх}} \ln X_{\text{MgSiO}_3}^{\text{Орх}} + (1 - X_{\text{MgSiO}_3}^{\text{Орх}}) \ln (1 - X_{\text{MgSiO}_3}^{\text{Орх}})]. \quad (\text{I-195})$$

На рис. 60, II намечена связь между параметрами $N_{\text{Mg}}^{\text{OC}}$ и давлением в парагенезисах с $\text{Qz} \pm \text{Sil}$, установленная по данным табл. 40. С помощью этой кривой можно произвести интегрирование уравнений (I-189) — (I-190) и рассчитать значения $G^{m\text{Орх}}$ при разных величинах T и P . Эти расчеты могут явиться предметом специальной работы, которая выходит за рамки данной монографии.

Итак, мы определили, что с ростом T и P магний перераспределяется из Cor в Орх; но в полиминеральных парагенезисах этот эффект перекрывается смещением равновесия в сторону возникновения все более магнезиальных как Орх, так и Cor . С этой точки зрения интересно рассмотреть наиболее высокотемпературные парагенезисы $\text{Cor} + \text{Орх}$.

Поразительные данные опубликованы недавно Фучсом (Fuchs, 1969). Исследуя метеорит «Allende», он обнаружил во включении такую ассоциацию: $\text{Cor} + \text{Орх}_{\text{Al}} + \text{Sp} + \text{Pl} + \text{Sod} + \text{Ol}$. Анализ минералов на микрозонде дал следующие результаты: $X_{\text{Mg}}^{\text{Cor}} = 0,979$; $X_{\text{Mg}}^{\text{Орх}} = 0,996$; $X_{\text{Mg}}^{\text{Ol}} = 0,96$; $X_{\text{Al}}^{\text{Pl}} = 0,90$. В шпинели обнаружено: $\text{FeO} - 1,1$, $\text{Cr}_2\text{O}_3 - 2,3\%$. Результаты химических анализов и кристаллохимические формулы Cor и Орх приведены в табл. 42.

Кордиерит близок по параметрам ячейки к гексагональному, но автор относит его к промежуточному типу.

При столь малом содержании FeO в минералах трудно оценить температуру равновесия. В табл. 40 приведены значения $K_{D(I-168)}^{\text{Mg}}$ и $\bar{X}_{\text{Mg}}^{\text{Cor-Орх}}$. Показательно, что Орх оказался более магнезиальным, чем кордиерит. Такие соотношения в породах Земли пока не известны. Это, безусловно, свидетельствует о существенно более высоком значении температуры в метеорите по сравнению с наиболее высокотемпературными гнейсами.

Т а б л и ц а 42

Химический состав и кристаллохимические формулы Cor и Орх из включения в метеорите «Allende» (Fuchs, 1969)

Окислы	Содержание, вес. %		Кристаллохимическая формула		
	Cor	Орх	Катионы	Cor	Орх
SiO_2	50,5	53,4	Na	0,842	—
TiO_2	—	1,55	K	0,075	—
Al_2O_3	34,1	7,5	Ca	—	0,019
Cr_2O_3	—	0,71	Fe	0,033	0,004
FeO	0,4	0,35	Mg	1,575	0,889
MgO	10,7	—	Ti	—	0,019
CaO	—	1,04	Al^{VI}	2,958	0,064
Na_2O	4,4	—	Al^{IV}	1,011	0,090
K_2O	0,6	—	Cr	—	—
			Si	4,989	0,910
Σ	100,9	99,6			

Проблема сапфириновых парагенезисов

Сапфириновые породы развиты преимущественно в древних, докембрийских комплексах, сложенных глиноземистыми метаморфизованными осадками. Как правило, сапфирин появляется в очень магниальных, бедных кальцием породах высоких ступеней метаморфизма. И. В. Зотов (1968) описал наиболее низкотемпературную ассоциацию Sap в жеритовой породе ($Ged_{0,965} + Cor_{0,68} + Bi_{0,97} + 5ap + Ky$) на юго-западном Памире. По данным минералогической термометрии, в этом комплексе намечается $t \approx 600^\circ C$ и $P = 6,5$ кбар. Значительно более высокие параметры устанавливаются в архейских сапфириновых породах Алданского и Анабарского щитов (Лутц, 1971; Чекирда и Энтин, 1969), на Кольском полуострове (Бондаренко, 1971), в районе Вал Кодера в Италии (Barker, 1964). В гранулитах Земли Эндерби в Антарктиде встречен парагенезис $Cor + Qz + Sap$ (Dallwitz, 1968). Эта наиболее высокотемпературная ассоциация, но без кордиерита встречена в глубинных метapelитах Центрального Лабрадора в Канаде (Morse a. Talley, 1971). Кордиерит в изученной метаморфической зоне вообще не встречается. Вместо него устойчив парагенезис $Orx + Sil + Sap \pm Qz$. Наиболее распространены следующие ассоциации: $Sap + Qz$, $Sil + Orx + Sp$, $Ky + Orx + Sap$, $Sil + Sp$, $Sap + Cd$, $Orx + Sp + Cd$. По оптическим данным установлено, что $X_{Mg}^{Sap} = 0,7 > X_{Mg}^{Orx}$. Такое соотношение магниальностей согласуется с данными по составам Sap и Orx для высокотемпературных ассоциаций, сведенным в табл. 43. Авторы (Morse a. Talley, 1971) оценивают условия образования этих пород с помощью диаграммы Енсена и Грина (см. рис. 58, I): $t = 1100 \div 1150^\circ C$ и $P = 11 \div 13$ кбар. Сейчас трудно судить о точности этих цифр. Столь высокие значения температуры в метаморфических гнейсах — явление чрезвычайно редкое.

Т а б л и ц а 43

Состав минералов и приближенные T — P -условия их сосуществования в некоторых сапфириновых породах

№ п. п.	Номер образца	Mg : (Mg + Fe + Mn)					$\sim T, ^\circ C$	$P, \text{кбар}$	\bar{K}^*	\bar{X}_{Mg}^{**}
		Orx	Sap	Bi	Gr	Cor				
1	—	0,775	0,823	0,775	0,517	0,855	720	11,5	0,026	0,098
2	1105/2	0,721	0,735	0,777	0,565	0,855	755	10,5	0,013	0,138
3	Л-69-04	0,863	0,888	0,903	—	0,925	800	11,7	0,012	0,057
4	Л-36	0,782	0,829	0,881	—	—	700	—	0,026	0,094
5	Л-61	0,781	0,793	0,805	—	—	710	—	0,007	0,104
6	Л-66-183	0,692	(0,700)	0,740	—	—	700	—	0,05	0,143

$$* \bar{K} = X_{Mg}^{Orx} / X_{Mg}^{Sap}$$

$$** \bar{X}_{Mg} = \frac{1}{2} (X_{Mg}^{Orx} + X_{Mg}^{Sap})$$

Примечание. Сапфириновые породы имеют следующие парагенезисы: 1 — Cd (?), Вал Кодера, Италия (Barker, 1964); 2 — Sil, р. Алы, Анабарский щит (Лутц, 1973); 3 — Sp, р. Сутам-Алданский щит; 4 — Sp + Fsp, р. Ильи, Анабарский щит; 5 — руч. Эймэ-Юрече, Анабарский щит; 6 — Fsp, руч. Туостак, то же.

Как видим, данных по находкам и условиям образования сапфириновых парагенезисов далеко не достаточно. Определения состава сосуществующих минералов из них вообще единичны (см. табл. 43). Отсутствуют и специальные экспериментальные исследования по определению термодинамических констант сапфирина и по выявлению пределов стабильности его парагенезисов. Вместе с тем неоднократно предпринимались попытки

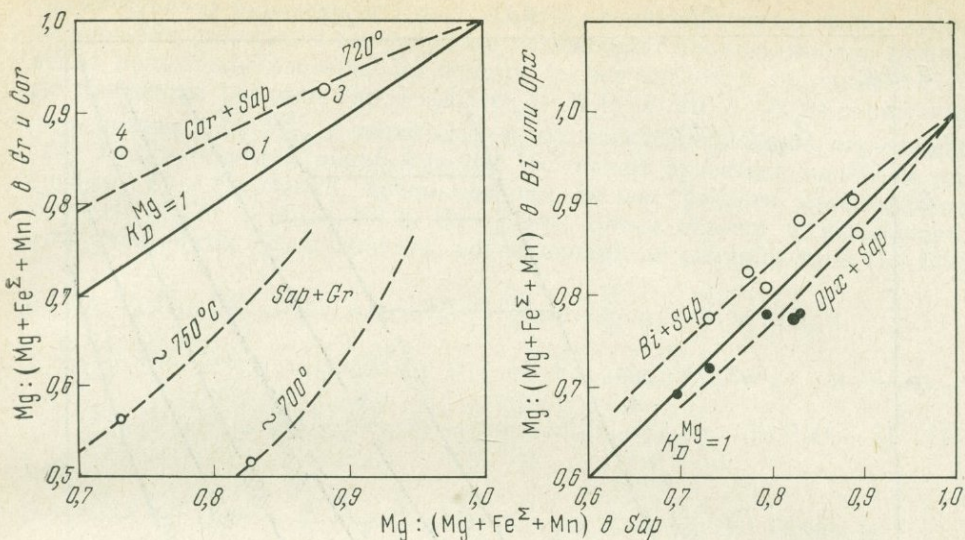


Рис. 61. Распределение Mg и Fe между Sap и сосуществующими с ним минералами (Bi, Орх, Gr и Cor)

Диаграммы составлены по данным табл. 43

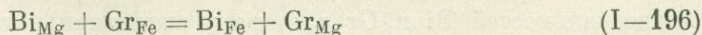
наметить минеральные фации сапфириновых пород на $T - P$ -диаграмме (Зотов, 1968; Лутц, 1973; Schreyer a. Seifert, 1969_{1,2}). Результаты вычислений различных авторов оказались противоречивыми, что вполне оправдано отсутствием экспериментальных данных.

Наиболее полный парагенетический анализ сапфириновых пород проведен Б. Г. Лутцем (1973). Ему же принадлежит подавляющая масса определений состава сосуществующих минералов в этих породах (см. табл. 43). Вместе с тем этого еще мало для вывода диаграмм фазового соответствия Sap + Орх, Sap + Cor, Sap + Gr и др. Для некоторых из них предварительно намечается температурная зависимость распределения Mg. Так, в паре Sap + Gr с ростом T магний перераспределяется из Sap в Gr, причем эффект этот весьма заметный (рис. 61).

Таким образом, оценка условий образования сапфириновых ассоциаций и создание на их основе минералогических термометров и барометров — одна из наиболее неразработанных проблем метаморфической петрологии. Для ее решения необходимы экспериментальные и эмпирические данные.

Некоторые равновесия биотита и граната как минералогические барометры

При анализе гранат-кордиеритового равновесия для оценки температуры использовался биотит-гранатовый термометр (Перчук, 1967). Было показано (Перчук, 1968₂), что обменное равновесие



практически не зависит от давления. Однако смещенные равновесия типа (I-130) — (I-134) обладают значительными объемными эффектами, и их можно использовать для вывода зависимостей \bar{K} от T и P . В частности, можно ожидать, что в парагенезисах $\text{Bi} + \text{Gr} + \text{Cor} + \text{Al}_2\text{SiO}_5 + \text{Qz} + \text{Fsp}$ и $\text{Bi} + \text{Gr} + \text{Cor} + \text{Al}_2\text{SiO}_5 + \text{Mu} + \text{Qz}$ фазовое соответствие Bi и Gr в зависимости от давления проявится столь же четко, как и кордиерита с гранатом. Здесь также должны проявиться два эффекта: тенденция к смещению вправо реакции (I-194) с ростом температуры и возрастание

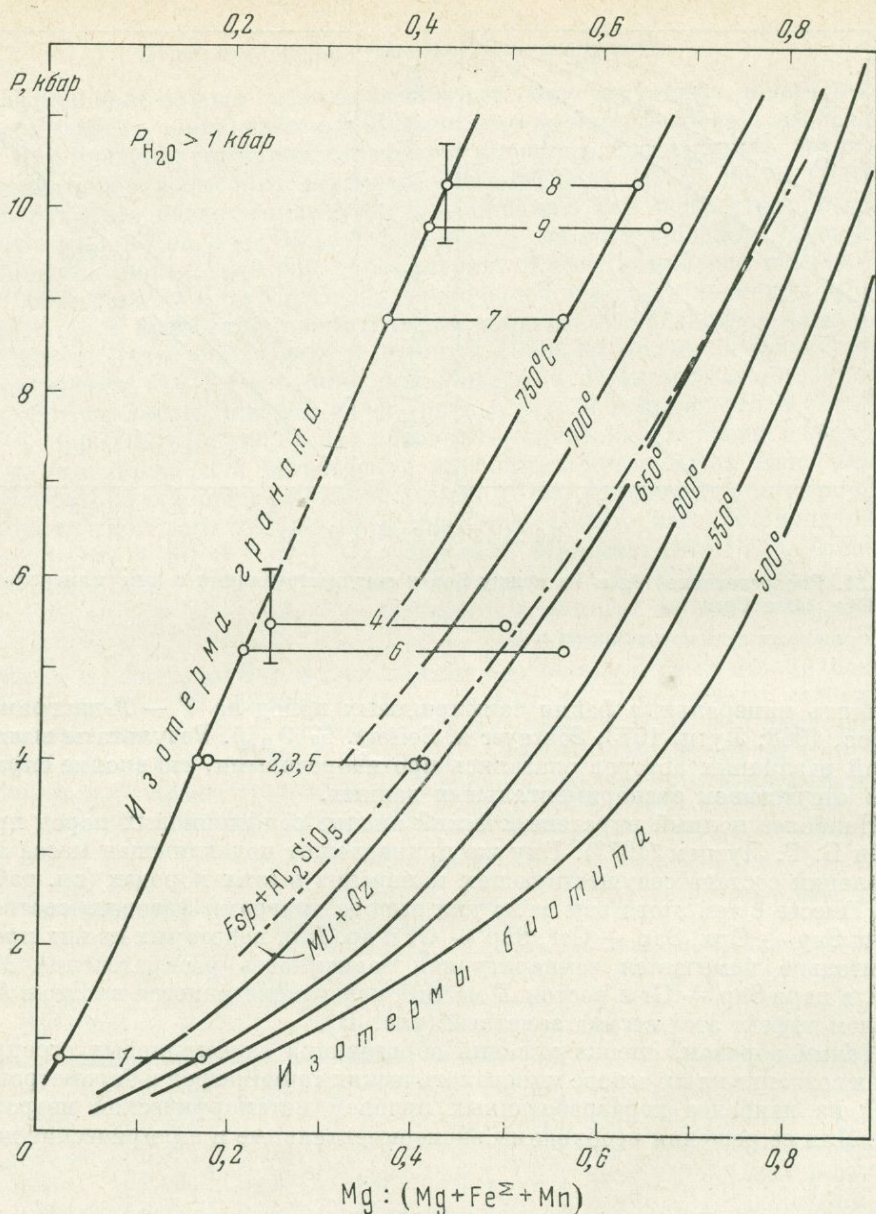


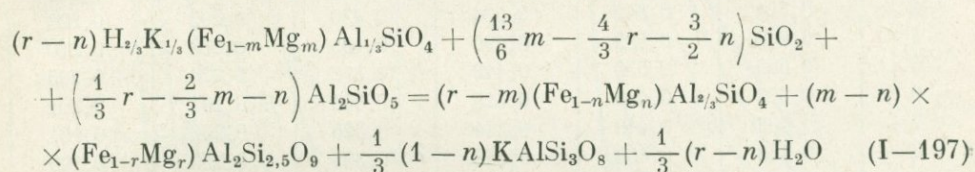
Рис. 62. Диаграмма фазового соответствия магнезиальностей биотита и граната в парагенезисе $\text{Cor} + \text{Al}_2\text{SiO}_5 + \text{Qz} \pm \text{Fsp} \pm \text{Mu} \pm \text{Pl}$ в зависимости от температуры и давления

Цифры на коннодах соответствуют порядковым номерам в табл. 38

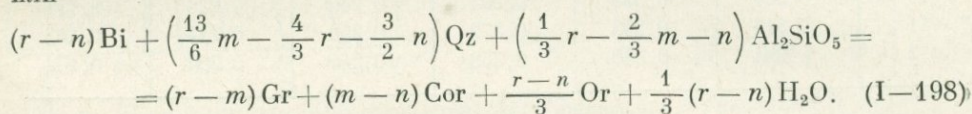
магнезиальностей Bi и Gr в сторону магнезиальных миналов с ростом давления.

На диаграмме рис. 49 видно, что $X_{\text{Mg}}^{\text{Gr}}$ в парагенезисе с Cor и Bi практически зависит лишь от давления: линия Gr не смещается при изменении температуры и состава парагенезиса. Следовательно, эта линия на диаграмме $P - X_{\text{Mg}}$ для парагенезиса $\text{Bi} + \text{Gr} + \text{Cor} + \text{Al}_2\text{SiO}_5 + \text{Qz} \pm \text{Fsp}$ займет совершенно аналогичное положение. Далее, используя диаграмму распределения Mg между Bi и Gr , можно вывести изотермы $X_{\text{Mg}}^{\text{Bi}}$ на диаграмме $P - X_{\text{Mg}}$ (рис. 62). При ее анализе оказалось, что ниже 665°C ,

где неустойчив парагенезис $Fsp + Al_2SiO_5$, появление мусковита в кварц-содержащих породах с кордиеритом не изменяет сколько-нибудь существенно положения изотерм. Во всяком случае скачок в величинах ΔV и ΔS благодаря реакции $Fsp + Al_2SiO_5 + H_2O = Mu + Qz$ не отражается на величине X_{Mg}^{Bi}/X_{Mg}^{Gr} с переходом к мусковитсодержащим парагенезисам. Таким образом, диаграмма рис. 62 может оказаться полезной для оценки $T - P$ -условий возникновения весьма редкого парагенезиса: $Bi + Gr + Cor + Mu + Sil + Qz \pm Fsp$. Более обычен в метapelитах этот парагенезис без мусковита, возникающий по реакции типа (I-133):



или



Константа равновесия этой реакции

$$K_{P(I-198)} = \frac{[a_{Mg}^{Gr}]^{r-m} [a_{Mg}^{Cor}]^{m-n} [a_{Or}]^{\frac{3-n}{n}} [a_{H_2O}]^{\frac{r-n}{3}}}{[a_{Mg}^{Bi}]^{r-n} [a_{Qz}]^{\frac{13}{6}m - \frac{4}{3}r - \frac{3}{2}m} [a_{Al_2SiO_5}]^{\frac{1}{3}r - \frac{2}{3}m - n}} = \\ = \frac{[a_{Mg}^{Gr}]^{r-m} [a_{Mg}^{Cor}]^{m-n} [a_{H_2O}]^{\frac{r-n}{n}}}{[a_{Mg}^{Bi}]^{r-n}} = \frac{[X_{Mg}^{Gr}]^{r-m} [X_{Mg}^{Cor}]^{m-n} [a_{H_2O}]^{\frac{r-n}{3}}}{[X_{Mg}^{Bi}]^{r-n}} = \\ = -\exp\left(-\frac{\Delta G_{(I-198)}}{RT}\right), \quad (I-199)$$

где $[a_i]$ — активность соответствующих компонентов (миналов) в фазах. Зная состав сосуществующих Gr, Cor и Bi в данном парагенезисе, можно вычислить величины $\Delta G_{(I-198)}$ при заданных P , T и a_{H_2O} . Мы не будем производить этих громоздких расчетов. Попытаемся найти зависимость X_{Mg}^{Bi}/X_{Mg}^{Gr} в равновесии (I-198) от T и P при произвольных значениях P_{H_2O} , заданных режимом метаморфизма пелитовых осадков в древних комплексах. Это вполне правомерный подход, так как диаграмма рис. 62 выведена именно при таких условиях с использованием минералогических термометров и барометров.

В соответствии с законом Нернста для равновесия Bi и Gr, ассоциирующих с Cor, Fsp, Sil и Qz (см. реакцию (I-198)), можно записать

$$\bar{K}_{(I-198)} = \frac{X_{Mg}^{Bi}}{X_{Mg}^{Gr}} \approx \exp\left(\frac{\Delta G'_{(I-198)}}{RT}\right), \quad (I-200)$$

где $\Delta G'_{(I-198)}$ функционально связана с $\Delta G_{(I-198)}$. Вид этой функции нам неизвестен, хотя он может быть найден из совместного решения равенств (I-199) и (I-200). Уравнение (I-200) может быть также получено на основе следующих соотношений. Химические потенциалы магнизиальных миналов в Bi и Gr при постоянных T , P и a_{H_2O} связаны равенством

$$\mu_{Mg}^{Bi} - \mu_{Mg}^{Gr} = \text{const}_{(I-198)}, \quad (I-201)$$

Зависимость $\lg \bar{K}_{(I-198)}$ от температуры и давления

P, кбар	$\lg \bar{K}_{(I-198)}$					
	400°	500°	600°	650°	700°	750°
1	0,946	0,904	0,788	0,660	0,386	0,300
2	0,852	0,720	0,614	0,502	0,314	0,248
3	0,724	0,642	0,534	0,430	0,293	0,228
4	0,668	0,592	0,490	0,403	0,282	0,210
5	0,598	0,530	0,442	0,372	0,270	0,205
6	0,552	0,485	0,415	0,360	0,267	0,201
7	0,488	0,440	0,374	0,326	0,256	0,191
8	0,438	0,403	0,348	0,308	0,250	0,190
9	0,389	0,364	0,316	0,285	0,236	0,180
10	0,356	0,335	0,293	0,266	0,226	0,171
11	0,318	0,308	0,272	0,252	0,214	0,162
12	0,294	0,290	0,258	0,240	0,204	0,156

раскрывая которое, находим

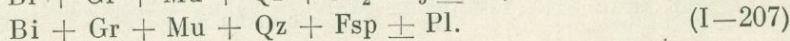
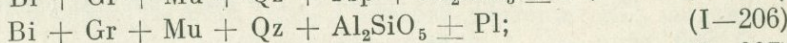
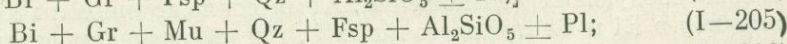
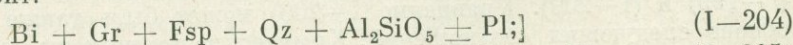
$$\mu_{Mg}^{0Bi} + RT(\ln \gamma_{Mg}^{Bi} + \ln X_{Mg}^{Bi}) - \mu_{Mg}^{0Gr} + RT(\ln \gamma_{Mg}^{Gr} + \ln X_{Mg}^{Gr}) = \text{const}, \quad (I-202)$$

$$\ln \bar{K}_{(I-198)} = \ln \frac{X_{Mg}^{Bi}}{X_{Mg}^{Gr}} = \frac{\mu_{Mg}^{0Gr} - \mu_{Mg}^{0Bi} + G_{Mg}^{e(Gr)} - G_{Mg}^{e(Bi)} + \text{const}_{(I-198)}}{RT}. \quad (I-203)$$

Числитель в правой части равенства представляет собой величину $\Delta G'_{(I-280)}$. Следовательно, $K_{P(I-198)}$ связана с $\bar{K}_{(I-198)}$ через некоторую $\text{const}_{(I-198)}$ при данных T , P и P_{H_2O} . Накладывая условие постоянства этих параметров, можно определить связь $\bar{K}_{(I-198)}$ с $K_{P(I-198)}$. Для этого необходимо также принять, что твердые растворы Fe — Mg минералов в (I—198) близки к идеальным. При желании отсюда легко найти связь $\Delta G'_{(I-199)}$ с $\Delta G_{(I-198)}$.

Перейдем к выводу искомых зависимостей $\bar{K}_{(I-198)}$ от T и P на основе диаграммы рис. 62. В табл. 44 рассчитаны значения $\lg \bar{K}_{(I-198)}$ в интервале 400—750 °C и 1—12 кбар, а на диаграммах рис. 63 показаны зависимости этого значения от T и P . Их можно использовать как приблизительные минералогические барометры и термометры. При этом следует помнить, что значение $\bar{K}_{(I-198)}$ зависит не только от T , P и состава парагенезиса. На него оказывают влияние составы минералов и P_{H_2O} . Поэтому для оценки глубинности каждого данного комплекса или толщи необходимо иметь достаточно представительный материал — химические анализы сосуществующих Bi и Gr из нескольких образцов с одинаковыми парагенезисами. Обработав этот материал статистически, можно получить удовлетворительную (на данном этапе) информацию о T — P -условиях минеральных равновесий. Эти условия необходимо соблюдать при использовании не только данных диаграмм, но и любых диаграмм — термометров и барометров, выведенных в этой и предыдущих работах (Перчук, 1965, 1966₁, 1970₁ и др.).

Перейдем к рассмотрению парагенезисов Bi и Gr, в которых отсутствует кордиерит:



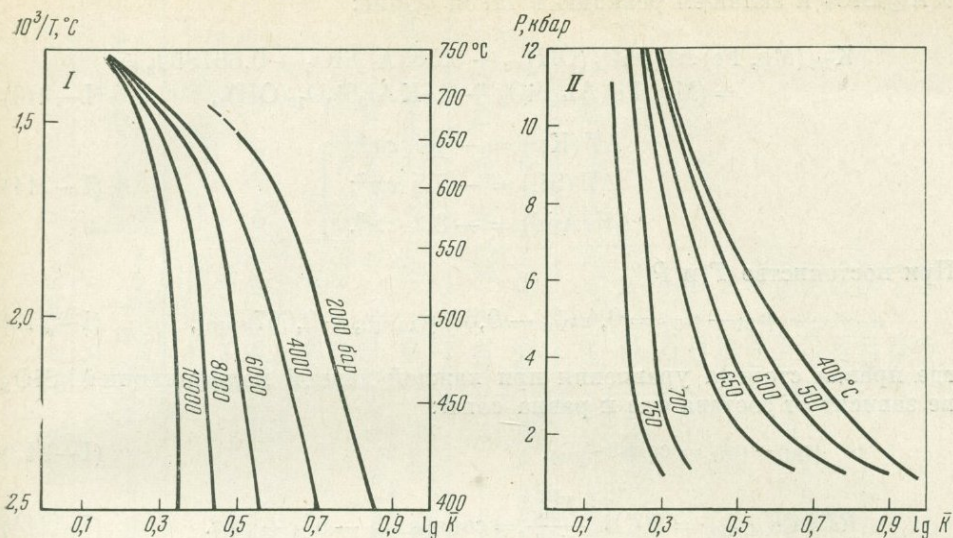
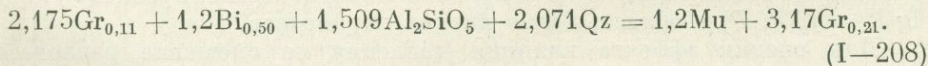
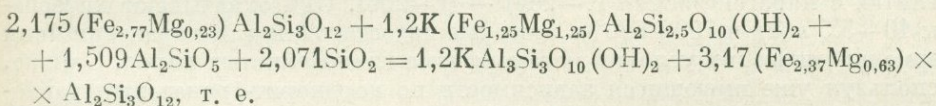


Рис. 63. Изобарические (I) и изотермические (II) зависимости в уравнении (I—198) для парагенезисов $Bi + Gr + Cor + Al_2SiO_5 \pm Fsp \pm Pl \pm Qz$ или $Bi + Gr + Cor + Al_2SiO_5 \pm Mu \pm Pl \pm Qz$, $\bar{K} = X_{Mg}^{Bi}/X_{Mg}^{Gr}$

Диаграммы составлены по данным табл. 44

Они встречаются в метapelитах различных ступеней равновесия как по температуре, так и по давлению. Реакции между минералами описываются уравнениями смещенного равновесия (I—131) — (I—134), для которых необходимо найти зависимость $\lg(X_{Mg}^{Bi}/X_{Mg}^{Gr})$ от температуры и давления. Особое значение в этом случае приобретает смещенное равновесие (I—134), не зависящее от μ_{H_2O} . Например



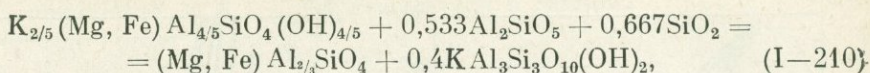
В зависимости от $T - P$ -условий метаморфизма в равновесии могут участвовать те или иные полиморфные модификации Al_2SiO_5 . Соответственно изменится и объемный эффект (в $см^3$) реакции (I—208):

$$\begin{aligned} \Delta V(Ky) &\approx -75; \\ \Delta V(Sil) &\approx -83; \\ \Delta V(And) &\approx -85. \end{aligned} \quad (I-209)$$

Это большие значения ΔV . Они свидетельствуют о значительной зависимости константы равновесия (I—208) от давления.

Парагенезис (I—207) относится к более низким ступеням равновесия, чем парагенезис (I—204). Он и более широко распространен в природе. Поэтому мы не будем здесь рассматривать вывод $\bar{K} = X_{Mg}^{Bi}/X_{Mg}^{Gr}$ для всех парагенезисов из числа (I—204) — (I—208). Остановимся лишь на равновесии типа (I—208). Приведем кристаллохимические формулы Bi и Gr соответственно к виду $K_{2/5}(Fe, Mg)Al_{4/5}SiO_4(OH)_{4/5}$ и $(Fe, Mg) \times$

$\times \text{Al}_{2,3}\text{SiO}_4$ и запишем реакцию в такой форме:



$$\left. \begin{aligned} \Delta V(\text{Ky}) &= -4,4 \text{ см}^3; \\ \Delta V(\text{Sil}) &= -7,5 \text{ см}^3; \\ \Delta V(\text{And}) &= -8,2 \text{ см}^3. \end{aligned} \right\} \quad (\text{I-211})$$

При постоянстве T и P

$$\mu_{\text{Bi}} - \mu_{\text{Gr}} = 0,4\mu_{\text{Mu}} - 0,533\mu_{\text{Al}_2\text{SiO}_5} - 0,667\mu_{\text{SiO}_2}, \quad (\text{I-212})$$

где правая сторона уравнения при каждой данной модификации Al_2SiO_5 не зависит от состава фаз и равна const:

$$\mu_{\text{Bi}} - \mu_{\text{Gr}} = \text{const}_{(\text{I-210})}, \quad (\text{I-213})$$

$$RT \ln \bar{K}_{(\text{I-210})} = RT \ln \frac{X_{\text{Mg}}^{\text{Bi}}}{X_{\text{Mg}}^{\text{Gr}}} = \text{const}_{(\text{I-210})} - \mu_{\text{Bi}}^0 + \mu_{\text{Gr}}^0. \quad (\text{I-214})$$

Последнее равенство справедливо лишь в случае идеального распределения Mg между Bi и Gr, что и наблюдается для данной пары минералов (Перчук, 1967₁, 1968₂). Таким образом, исследуя зависимость $\lg \bar{K}_{(\text{I-210})}$ от температуры, давления и магнезиальности фаз, можно вычислить величины изменения свободной энергии Гиббса в ходе реакции (I-210). Для этого необходимо вывести диаграмму с изобарами зависимости $\lg \bar{K}_{(\text{I-210})}$ от температуры. Как и в предыдущих случаях мы будем основываться на данных минералогической термометрии и барометрии, используя диаграммы фазового соответствия и границы фазовых переходов для силикатов глинозема (см. рис. 13).

В табл. 45 помещены данные по $T - P$ -условиям равновесий в метapelитах с парагенезисами (I-204) — (I-206). Они охватывают интервалы 10—5,5 кбар и 750—620° С, которые недостаточны для характеристики термодинамических условий метаморфизма глиноземистых пород. Однако, используя уже имеющиеся зависимости по кордиерит-гранатовым равновесиям, мы сможем с некоторым приближением экстраполировать функцию $\lg \bar{K} = f(T, P)$ в область более низких параметров.

Для оценки эффекта влияния давления на смещение равновесий: $\text{Bi} + \text{Gr}_{\text{Fe}} + \text{Al}_2\text{SiO}_5 + \text{Qz} \rightarrow \text{Gr}_{\text{Mg}} + \text{Fsp} + \text{H}_2\text{O}$, $\text{Bi} + \text{Gr}_{\text{Fe}} + \text{Al}_2\text{SiO}_5 + \text{Qz} \rightarrow \text{Gr}_{\text{Mg}} + \text{Mu}$ составим диаграмму магнезиальность минералов — давление. На рис. 64, составленном по данным табл. 45, видно, что эти равновесия смещаются при изменении не только давления, но и температуры, причем весьма закономерно: магнезиальность Bi и Gr возрастает с ростом T и P по определенному закону. Из диаграммы следует, что если порода состоит из $\text{Bi}_{0,42} + \text{Gr}_{0,12} + \text{Mu} \pm \text{Fsp} \pm \text{Al}_2\text{SiO}_5$ и имеет общую магнезиальность $\sim 0,4$ при $\sim 600^\circ \text{C}$ и 5,5 кбар, то с ростом T и P до $\sim 750^\circ \text{C}$ и 10,5 кбар в ней постепенно начнут исчезать Mu ($t = 665^\circ$ и $P = 7$ кбар) и Bi. При $P = 10$ кбар и $t = 740^\circ \text{C}$ $X_{\text{Mg}}^{\text{Gr}}$ станет равным 0,4 и исчезнет (при $X_{\text{Mg}}^{\text{Bi}} \approx 0,82$) биотит. Мы не можем пока достаточно уверенно оценить изменение $P_{\text{H}_2\text{O}}$ при метаморфизме этих пород. Но судя по ряду данных (Перчук, 1968₂, 1970₃, Маракушев, 1968₂; Маракушев, Перчук, 1971 и др.), можно предполагать, что $P_{\text{H}_2\text{O}}$ с ростом T и P снижается от 3 до 0,5—1,0 кбар. Статистическая взаимосвязь этих трех главных параметров метаморфизма дает возможность использовать природные равновесия Bi и Gr для создания минералогических термометров и барометров.

Таблица 45

Магнезиальность и $T-P$ -параметры равновесия биотита и граната в парагенезисах $Al_2SiO_5 + Qz \pm Fsp + Pl$ и $Al_2SiO_5 + Qz + Mu \pm Fsp + Pl$

Парагенезис	№мер образца	Mg : (Mg + Fe + Mn)		X_{Mg}^{Bi}/X_{Mg}^{Gr}	$lg \bar{K}$	Парагенезис	Порода, район (источник)	t, °C	P, кбар	Метод определения давления		
		Bi	Gr									
$Fsp + Qz +$ $+ Al_2SiO_5 \pm Pl$	Б-41	0,562	0,376	1,490	0,174	Орх + Cor + Sil	См. табл. 28, обр. I—13 Гнейсы; Кольский п-ов (Бондаренко и Дагелайский, 1968). Все образцы отобра- ны из одной метаморфиче- ской толщи	750	~9,8	См. табл. 30		
	8786	0,690	0,426	1,620	0,210	Cor + Sil		715	10			
	803	0,661	0,437	1,512	0,180	Орх + Cor + Sil		740	10,3		По рис. 49	
	9056	0,700	0,448	1,560	0,193	Sil		725	(10,5)			
	290	0,552	0,304	1,815	0,259	Cor + Sil		710	9			
	228/8	0,508	0,264	1,925	0,284	Орх + Sil		690	~8,5	См. табл. 30		
	219A	0,405	0,214	1,891	0,277	Ky + Sil		680	7,8	По рис. 13		
	13Б	0,451	0,186	2,421	0,384	То же		650	6,7	См. Perchuk (1968, стр. 300)		
	$Qz + Fsp + Pl +$ $+ Al_2SiO_5 + Mu$	50	0,409	0,189	2,160	0,336		Ky + Sil	Гнейс; Коннектикут, США (Lundgren, 1966)	665	7,0	По рис. 13
K/SP/1		0,411	0,178	2,305	0,363	Ky + Sil	Гнейс; Дарджилинг, Индия (Sen a. Chakraborty, 1968)	665	7,0	»		
$Qz + Mu + Pl +$ $+ Al_2SiO_5 \pm Fsp$	K/G/1	0,461	0,194	2,305	0,376	Ky + Sil	Гнейс; Дарджилинг, Индия (Sen a. Chakraborty, 1968) Сланец; Айдахо, Калифор- ния (Nietaanen, 1969)	650	6,7	По рис. 13		
	2127	0,435	0,145	3,000	0,523	То же		620	5,5	»		
	78	0,459	0,143	3,210	0,507	Sil + Ky + Ru + + Mt + Ap + + Zc + G		620	5,5	»		
	79	0,451	0,160	2,810	0,449			625	5,7	»		
	120	0,435	0,143	3,040	0,483			625	5,7	»		
	290	0,441	0,159	2,775	0,443			640	6,2	»		
	150	0,454	0,151	3,000	0,523			620	5,5	»		
	156A	0,451	0,152	2,970	0,473			620	5,5	»		
	156B	0,428	0,142	3,010	0,479			620	5,5	»		
	231	0,444	0,144	3,080	0,488			620	5,5	»		
	232B	0,445	0,153	2,910	0,464			625	5,6	»		
	232C	0,398	0,145	2,745	0,439			640	6,2	»		

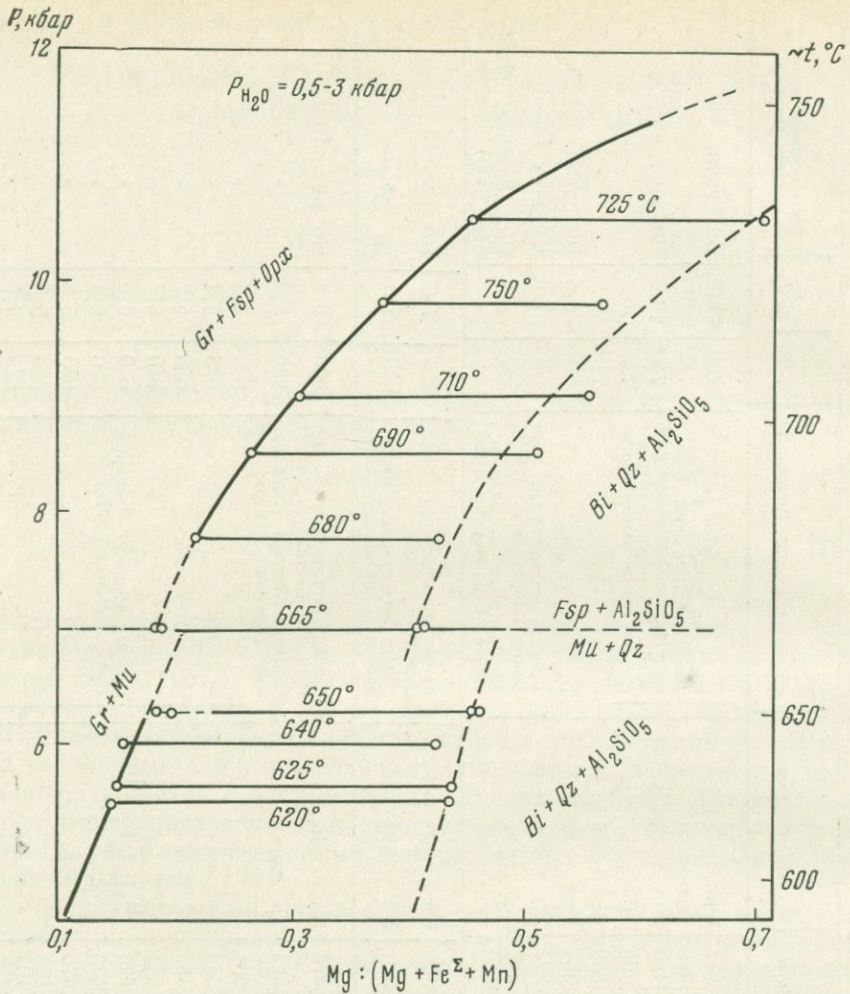
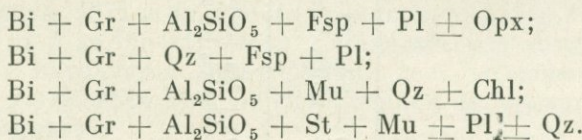


Рис. 64. Соотношение магниальностей Gr (левая ветвь) и Bi (правая ветвь) в парагенезисах $Fsp + Al_2SiO_5 + Qz \pm Orx$ и $Qz + Al_2SiO_5 + Mu \pm Fsp$ в зависимости от температуры и давления

Используя эффект, обнаруженный с помощью диаграммы рис. 64, перейдем к поиску связи $\bar{K} = X_{Mg}^{Bi} / X_{Mg}^{Gr}$ с T и P . На рис. 65 видно, что коэффициент разделения Mg между Bi и Gr уменьшается с ростом температуры и давления. Причем ниже $680^\circ C$ точки лежат на линиях фазовых переходов в Al_2SiO_5 , а в более высокотемпературной области намечается их разброс. Это обусловлено специфическим набором исходных данных в табл. 45. Первая группа их базируется на оценках давления с помощью равновесий $Orx - Gr$ и $Cor - Gr$. Для более низкотемпературных парагенезисов оценка давления осуществлялась по равновесию $Sil - Ky$ (этот парагенезис присутствует в целом ряде пород, охарактеризованных в табл. 45). Поэтому точки на $T - P$ -диаграмме рис. 65 располагаются вдоль линии этого равновесия.

На диаграмме рис. 66 представлена зависимость $\lg \bar{K}$ от температуры для вполне определенных парагенезисов Bi и Gr.



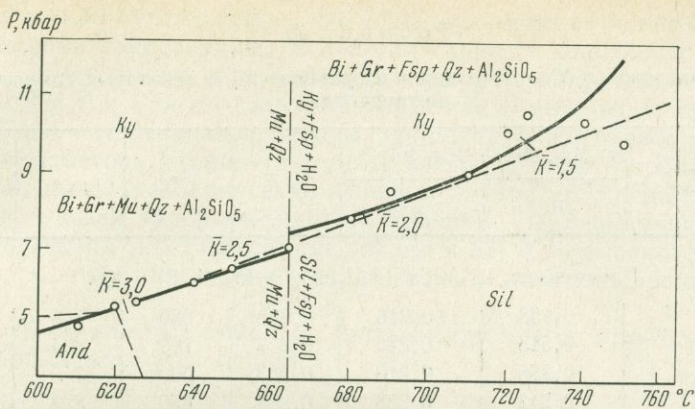


Рис. 65. Соотношение значений $\bar{K}_{(I-198)}$ в соответствующих парагенезисах Bi и Gr с фазовыми переходами в Al_2SiO_5 и реакцией $Mu + Qz = Al_2SiO_5 + Fsp + H_2O$ на $T - P$ -диаграмме

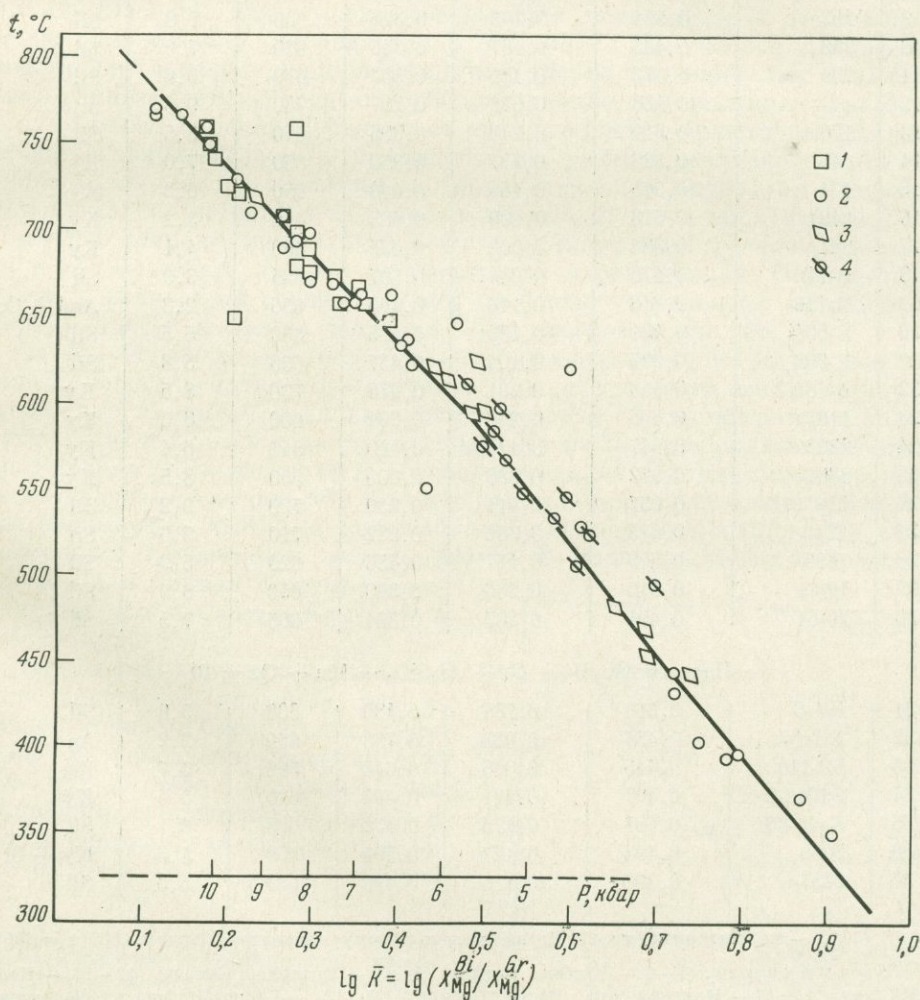


Рис. 66. Зависимость $\lg \bar{K}$ от температуры в различных парагенезисах метапелитов: 1 — $Qz + Al_2SiO_5 + Fsp + Pl \pm Orp$; 2 — $Qz + Fsp + Pl$; 3 — $Qz + Al_2SiO_5 + Mu \pm Chl$; 4 — $Qz + Al_2SiO_5 + St + Mu \pm Pl$.

Шкала давления размечена по материалам табл. 45

Т а б л и ц а 46

Состав минералов и $T - P$ -условия их равновесий в некоторых глиноземистых метапелитах

№ п. п.	Номер образца	Mg : (Mg + Fe + Mn)		lg \bar{K}	$t, ^\circ\text{C}$	$P, \text{кбар}$	Al_2SiO_5
		Bi	Gr				
Парагенезис $\text{Bi} + \text{Gr} + \text{Al}_2\text{SiO}_5 \pm \text{Fsp} + \text{Pl} + \text{Qz}$							
1	11	0,438	0,216	0,288	680	8,5	Sil
2	21	0,513	0,275	0,272	700	8,4	Sil
3	22	0,485	0,210	0,363	660	7,0	Sil
4	23	0,542	0,283	0,284	690	8,3	Sil
5	24	0,419	0,184	0,358	660	6,9	Sil
6	25	0,485	0,233	0,318	675	7,7	Sil
7	H-126	0,455	0,320	0,168	760	10,0	Sil
8	249	0,397	0,177	0,350	670	7,0	Sil
9	292	0,524	0,243	0,326	660	7,8	Sil
10	299	0,425	0,187	0,356	670	7,0	Sil
11	296	0,373	0,161	0,367	670	6,8	Sil
12	—	0,866	0,536	0,207	(730)*	9,8	Sil
13	176a	0,540	0,276	0,295	670	8,5	Sil
14	149	0,523	0,233	0,350	650	7,0	Ky
15	174	0,305	0,110	0,440	650	6,2	Ky
16	2491	0,513	0,106	0,685	460	3,2	Ky
17	924	0,388	0,062	0,625	450	4,1	Ky
18	B-11	0,173	0,044	0,597	625	3,9	Sil
19	B-116	0,313	0,110	0,455	650	2,8	And + Cor
20	B-60/4	0,421	0,139	0,485	630	5,5	Sil
21	E-596	0,297	0,104	0,457	650	5,8	Sil
22	A-185/2	0,546	0,291	0,273	700	8,5	Ky
23	113	0,538	0,280	0,294	680	8,3	Ky
24	2202	0,447	0,174	0,410	645	6,4	Ky
25	8801	0,672	0,339	0,300	660	8,5	Ky
26	126	0,657	0,411	0,230	720	9,2	Sil
27	127	0,645	0,386	0,222	710	9,6	Sil
28	7689	0,509	0,177	0,456	620	5,9	Sil
29	19/61	0,542	0,236	0,360	650	6,9	Sil
30	20/61	0,491	0,227	0,334	665	7,5	Sil
Парагенезис $\text{Bi} + \text{Gr} + \text{Al}_2\text{SiO}_5 + \text{Mu} + \text{Qz} \pm \text{Pl}$							
31	191-8	0,556	0,184	0,480	600	5,6	Sil
32	ER-142	0,454	0,083	0,738	450	2,2	And
33	SP-110	0,445	0,096	0,648	500	3,7	Ky
34	B1012-2	0,407	0,171	0,493	620	5,5	Ky
35	K-46-35	0,481	0,175	0,438	625	6,1	Sil
36	2083	0,498	0,127	0,594	550	4,3	Ky + St
37	2237	0,398	0,128	0,493	630	5,3	Sil

* 730°C — по диаграмме рис. 64. По биотит-гранатовому термометру (Перчук, 1967) $t = 650^\circ\text{C}$

Примечание. 1—6 — Квебек, Канада; 7—11 — Онтарио, Канада; 12—13 — Кольский п-ов; 14—17 — Мамский р-н, Вост. Сибирь; 18—19 — Сьерра-Невада, Калифорния; 20—21 — Становой хр.; 22—28 — южное обрамление Алданского щита; 29—30 — Юж. Урал; 31 — Кольский п-ов; 32 — Нью-Хемпшир, США; 33 — Новая Шотландия; 34 — северное Прибайкалье; 35 — Кандра, Индия; 36—37 — Айдахо, Калифорния.

Из диаграммы как будто следует, что \bar{K} мало зависит от каких-либо иных факторов, кроме температуры. В действительности благодаря существованию $T - P$ -градиента при формировании метаморфических комплексов связь $\lg \bar{K}$ с T и P оказывается однозначной. В нижней части диаграммы рис. 66 нанесена шкала давления, коррелирующая взаимосвязь всех этих трех параметров. Данные для этого взяты из табл. 45. И теперь нам предстоит наметить изобарические зависимости $\lg \bar{K}$ от t . Наклон изобар на соответствующей диаграмме нам не известен. Но, базируясь на имеющихся диаграммах такого типа (см. рис. 54 и 63) и на высокотемпературных данных из табл. 45, можно в самом первом приближении решить эту задачу.

На рис. 67 наметилась линейная связь между $\lg \bar{K}$ и t при $P \approx 10$ кбар, которая описывается уравнением

$$\lg \bar{K} = \frac{974 - t}{1285} \quad (I-215)$$

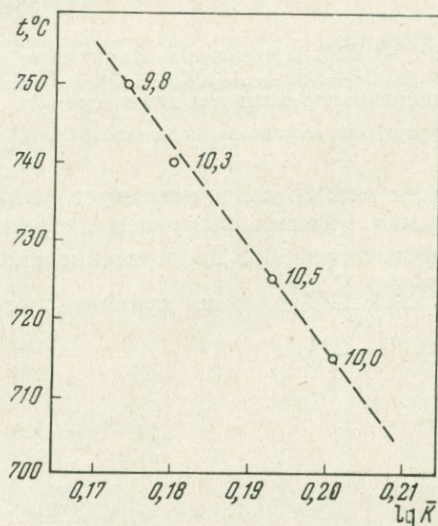
Это уравнение мы использовали для построения ряда изобар (рис. 68) в безмусковитовом равновесии ($\text{Bi} + \text{Gr}_{\text{Fe}} + \text{Al}_2\text{SiO}_5 + \text{Qz} \rightarrow \text{Fsp} + \text{Gr}_{\text{Mg}} + \text{H}_2\text{O}$). Изобары для мусковитсодержащих парагенезисов проведены весьма приближенно, по аналогии с рис. 63, I. Полученная диаграмма представляет интерес для приближенной оценки давления при метаморфизме глиноземистых пород, содержащих вполне определенные парагенезисы Bi и Gr. В целях проверки ее относительной точности рассмотрим некоторые парагенезисы с полиморфными разновидностями силикатов глинозема. В табл. 46 из сводки по сосуществующим минералам (Перчук, 1971₁, табл. V) выбраны необходимые данные. В ней видно, что Al_2SiO_5 достаточно широко представлен всеми полиморфными разновидностями как в ортоклазовых, так и в мусковитовых парагенезисах. Оценка температуры равновесий осуществлялась по биотит-гранатовому термометру (Перчук, 1967₁), а оценка давления — по диаграмме рис. 68.

На $T - P$ -диаграмму (рис. 69), которая идентична рис. 13, по данным табл. 46 нанесены точки парагенезисов. Видно, что почти все точки парагенезисов с кванитом располагаются в поле Ку. То же касается и андалузита. Вместе с тем в поле стабильности Ку из 25 точек силлиманитовых пород попало 8. Это может быть обусловлено двумя причинами: малой точностью диаграмм (см. рис. 68 и 13) либо кинетическими факторами при переходе полиморфов Al_2SiO_5 в метастабильное состояние при снижении температуры и глубинности метаморфизма. В целом же точки достаточно хорошо (для данной системы) контролируют стабильность Ку, Sil и And (см. рис. 69).

Достаточно хорошую статистику также показывает проверка относительной точности барометра по сравнению с исходными данными (см. табл. 45). В табл. 47 видно, что отклонения не превышают 0,5 кбар, и лишь в одном случае из 22 оно составляет 1,2 кбар. Гистограмма в нижней

Рис. 67. Графическое определение изобары ~ 10 кбар на диаграмме температура — $\lg (X_{\text{Mg}}^{\text{Bi}}/X_{\text{Mg}}^{\text{Gr}})$

Точки нанесены по данным табл. 45



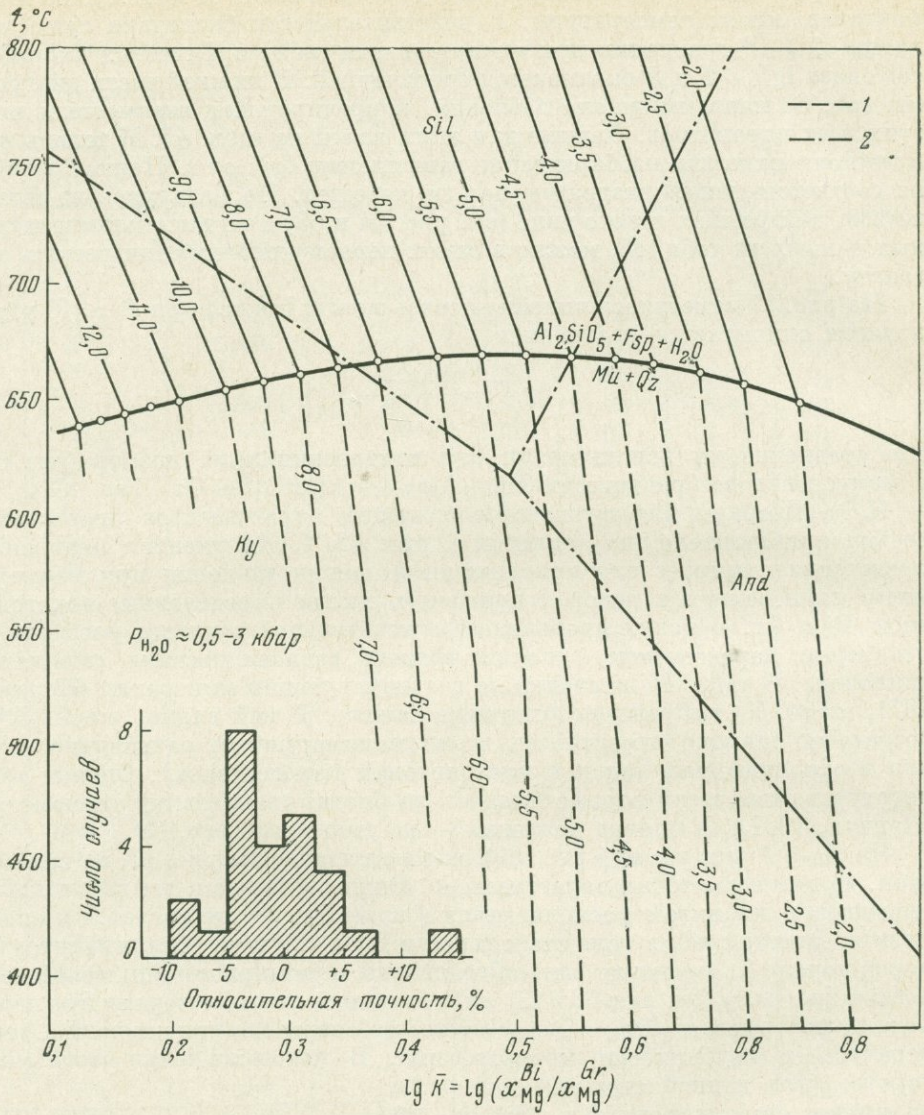


Рис. 68. Приближенные изобарические зависимости $\lg \bar{K}$ от температуры в парагенезисах $Bi + Gr + Al_2SiO_5 + Qz \pm Pl + Mu$ (1). Штрихпунктиром намечены области стабильности силикатов глинозема (2)

Гистограмма составлена по данным табл. 46

часть рис. 68 свидетельствует также о некотором занижении цифр давления. Теперь мы можем теоретически оценить степень точности диаграммы на рис. 68. Для этого необходимо вычислить значение производной $\left(\frac{RT \partial \ln \bar{K}_{(I-210)}}{\partial P}\right)_T$ и сравнить его с объемными эффектами реакции (см. (I-211)):

$$RT \int_{\bar{K}'}^{\bar{K}''} d \ln \bar{K}_{(I-210)} \approx \Delta V_{(I-210)} \int_{P_1}^{P_2} dP; \quad (I-216)$$

$$RT \ln \frac{\bar{K}''(P_2)}{\bar{K}'(P_1)} = \Delta V_{(I-210)} (P_2 - P_1). \quad (I-217)$$

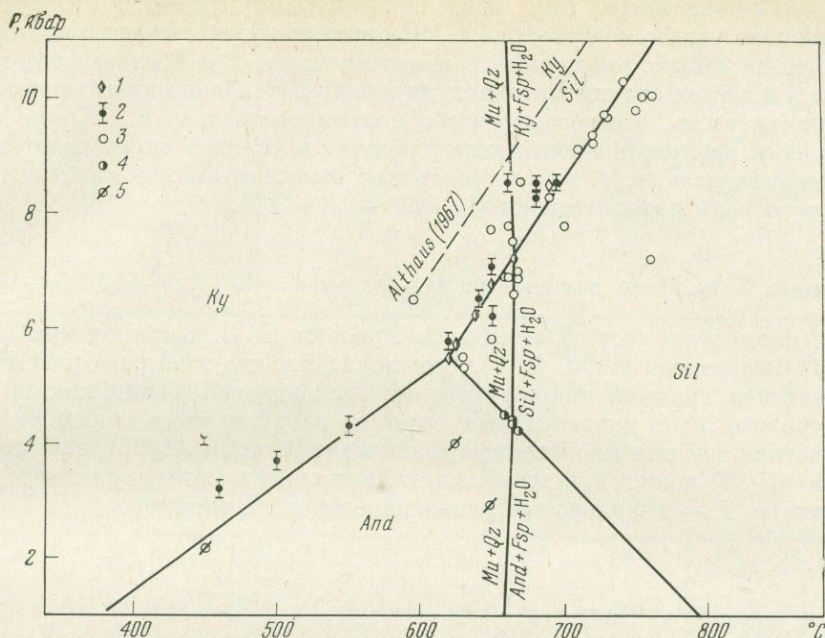


Рис. 69. Проверка стабильности силиката глинозема с помощью биотит-гранатового термометра (см. рис. 66) и барометра (см. рис. 68)

1 — Ky + Sil; 2 — Ky; 3 — Sil; 4 — Sil + And; 5 — And.

Кривая устойчивости Mu + Qz намечена по природным парагенезисам и данным термометрии (Перчук, 1968₁, 1970₁)

Возьмем на диаграмме рис. 68 сечение 600° С и, пренебрегая зависимостью $\Delta V_{(I-210)}$ от давления, найдем пределы интегрирования в уравнении (I-216):

$$\begin{array}{cccc}
 \lg \bar{K}_{(I-210)} & P, \text{ кбар} & 10^3 RT \lg \bar{K}_{(I-210)} & \Delta V_{(I-210)}, \text{ см}^3 \\
 0,230 & 11,0 & 38,4 & \\
 0,760 & 2,0 & 127,0 & -9,8 \quad \left. \vphantom{\begin{array}{c} 0,230 \\ 0,760 \end{array}} \right\} \quad (I-218)
 \end{array}$$

Величина $\Delta V_{(I-210)} = -9,8$ чуть больше крайних значений, определяемых равенствами (I-211). Приближение вполне удовлетворительное.

Т а б л и ц а 47

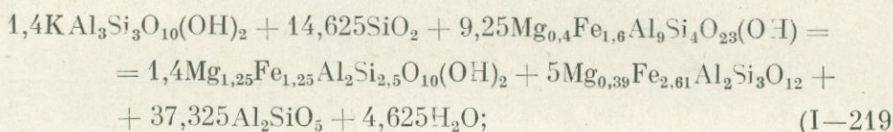
Относительная точность биотит-гранатового барометра (см. рис. 68) в сравнении с исходными данными (см. табл. 45)

Номер образца	Килобары			%	Номер образца	Килобары			%
	P_1	P_2	$P_2 - P_1$			P_1	P_2	$P_2 - P_1$	
Б-41	9,8	10	+0,2	+2,04	78	5,5	5,2	-0,3	-5,45
8785	10	9,9	-0,1	+1,00	79	5,7	6,0	+0,3	+5,26
803	10,3	10	-0,3	-2,91	120	5,7	5,5	-0,2	-3,51
9056	10,5	10	-0,5	-4,76	290	6,2	6,0	-0,2	-3,23
290	9	8,6	-0,4	-4,45	150	5,5	5,0	-0,5	-9,1
228/8	8,5	8,5	0	0	156A	5,5	5,7	+0,2	+3,64
13Б	6,7	6,5	-0,2	-2,99	156B	5,5	5,6	+0,1	+1,82
50	7,0	7,3	+0,3	+4,99	231	5,5	5,5	0	0
К/SP/1	7,0	6,8	-0,2	-2,86	232B	5,6	5,8	+0,2	+3,57
К/G/1	5,5	5,0	-0,5	-9,1	232C	6,2	6,0	-0,2	-3,23
2127	6,7	6,7	0	0	219A	7,8	8,9	+1,2	+15,4

Вi — Gr-«барометр» (см. рис. 68) — первый вариант, требующий дальнейшего усовершенствования. Вместе с тем уже сейчас следует помнить, что на данные смещенные равновесия кроме T и P оказывают влияние $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$ и состав сосуществующих минералов. Особенно их титанистость, марганцовистость, глиноземистость, кальциевость и т. п. Кроме того, для оценки давления очень важно соблюдать условие «представительности парагенезиса», т. е. набор минералов в исследуемом образце должен соответствовать парагенезисам (I—204) — (I—207).

Влияние T и P на равновесие $\text{St} + \text{Qz} + \text{Mu} = \text{Bi} + \text{Gr} + \text{Al}_2\text{SiO}_5 + \text{H}_2\text{O}$

Это равновесие теоретически исследовалось С. П. Кориковским (1969) и В. В. Федькиным (1970, 1971). Они показали, что этой реакцией строго определяется граница кварц-ставролит-мусковитовой фации как по температуре, так и по давлению. Из расчетов следует, что в зависимости от присутствия той или иной полиморфной модификации Al_2SiO_5 знак производной $\partial P/\partial T$ может измениться и наклон линии моновариантного равновесия на $T - P$ -диаграмме резко изменится. Например,



$$\begin{aligned} c \text{ Ky}: \quad \Delta V &= -212,17 \text{ см}^3, & \text{tg } \alpha &= +0,4; \\ c \text{ And}: \quad \Delta V &= +97,63 \text{ см}^3, & \text{tg } \alpha &= -0,85; \\ c \text{ Sil}: \quad \Delta V &= +0,58 \text{ см}^3, & \text{tg } \alpha &= -144, \end{aligned}$$

где

$$\text{tg } \alpha = \left(\frac{\partial P}{\partial \mu_{\text{H}_2\text{O}}} \right)_T = \frac{18\Delta n_{\text{H}_2\text{O}}}{\Delta V} \text{ г/см}^3. \quad (\text{I—220})$$

В. В. Федькин (1970, 1971) произвел расчет этой реакции на 1 моль воды с учетом температурной зависимости K_D^{Mg} в обменных равновесиях $\text{St} - \text{Gr}$ и $\text{Bi} - \text{Gr}$:

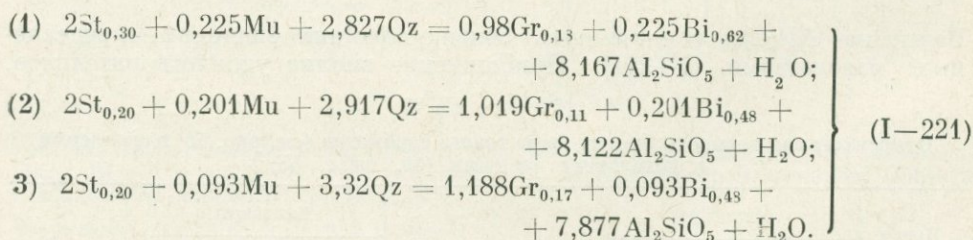


Таблица 48

Изменение некоторых термодинамических характеристик реакций (I—221) в зависимости от участия в них той или иной полиморфной разновидности силиката глинозема

Номер реакции	$\Delta V, \text{ см}^3$			$\text{tg } \alpha = (18\Delta n_{\text{H}_2\text{O}}/\Delta V, \text{ г/см}^3)$		
	Ky	Sil	And	Ky	Sil	And
(1)	-32,2	—	—	+0,56	—	—
(2)	-34,0	+14,7	+26,9	+0,529	-1,224	-0,723
(3)	-35,1	+10,6	+23,2	+0,513	-1,700	-0,776

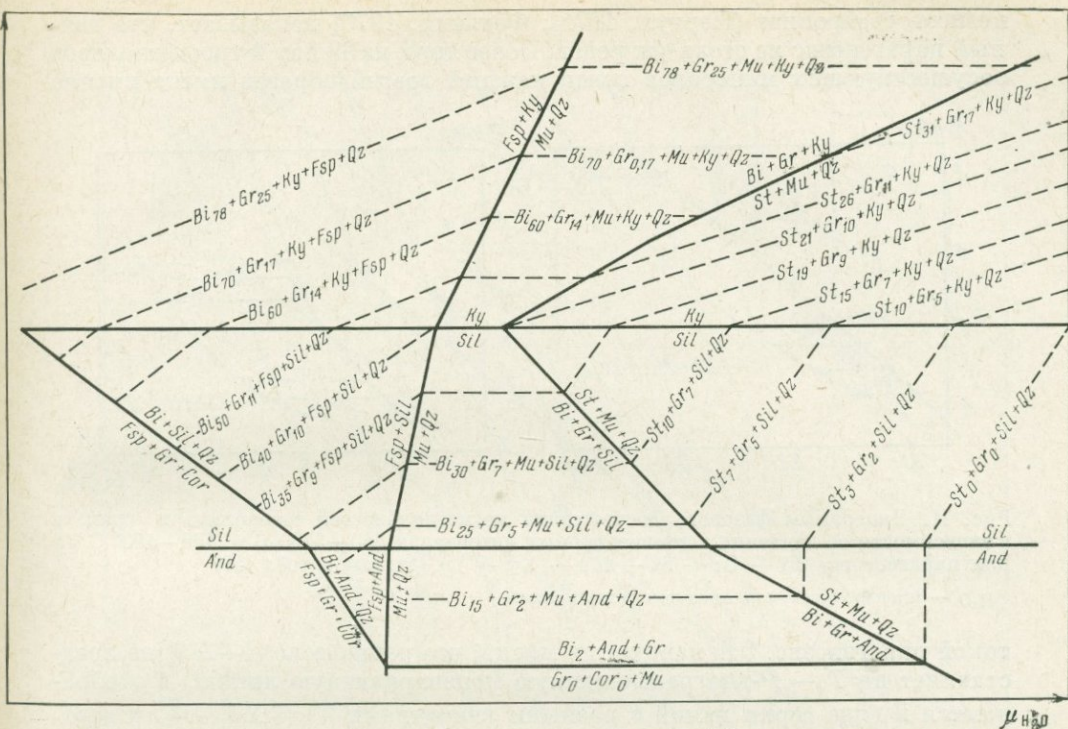
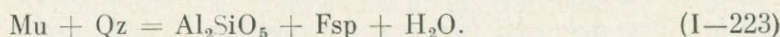
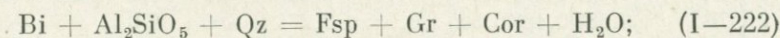


Рис. 70. Фрагмент диаграммы $\mu_{\text{H}_2\text{O}} - P$ для некоторых насыщенных K_2O и SiO_2 глиноземистых пород

Изменение молекулярных объемов (ΔV , см^3) и производных ($\partial P / \partial \mu_{\text{H}_2\text{O}})_T$ в ходе этих реакций в зависимости от модификации силиката глинозема приведено в табл. 48. Эти зависимости отражены на диаграмме рис. 70. На ней видно, что наклон линий моновариантного равновесия (I—221) изменяется на границах фазовых переходов в Al_2SiO_5 . То же происходит и с линией моновариантных равновесий:



В предыдущем разделе мы рассмотрели влияние температуры и давления на соотношение магниальностей Bi и Gr в парагенезисах $\text{Fsp} + \text{Al}_2\text{SiO}_5 + \text{Qz}$ и $\text{Mu} + \text{Al}_2\text{SiO}_5 + \text{Qz}$. На рис. 70 видно, что линии постоянного состава минералов в последнем парагенезисе подходят к линии моновариантного равновесия (I—219). Это дает возможность использовать для количественной оценки влияния давления на данное равновесие биотит-гранат-кианит-кварц-мусковитовый «барометр» (см. рис. 68).

В табл. 49 подобрано 11 одинаковых парагенезисов, в которых проанализированы все три сосуществующих минерала: Bi, Gr и St. Образцы относятся к комплексам разных фаций глубинности; отличаются они и по температуре равновесий. Это же видно по приближенным цифрам T и P , приведенным в табл. 49. Причем эти оценки вполне реальны, что подтверждается закономерностями фазового соответствия магниальностей St и Gr на диаграммах рис. 71.

Из сущности моновариантности равновесия (I—219) следовало бы ожидать, что парагенезис $\text{Bi} + \text{St} + \text{Gr} + \text{Qz} + \text{Ky} + \text{Mu}$ встречается в горных породах исключительно редко. Однако просмотр сводки параге-

незисов ставролита (Перчук, 1971; Федькин, 1970) показывает, что данный парагенезис не столь уж редок. Более того, из 39 пар и троек анализов сосуществующих минералов почти каждый третий образец имеет именно

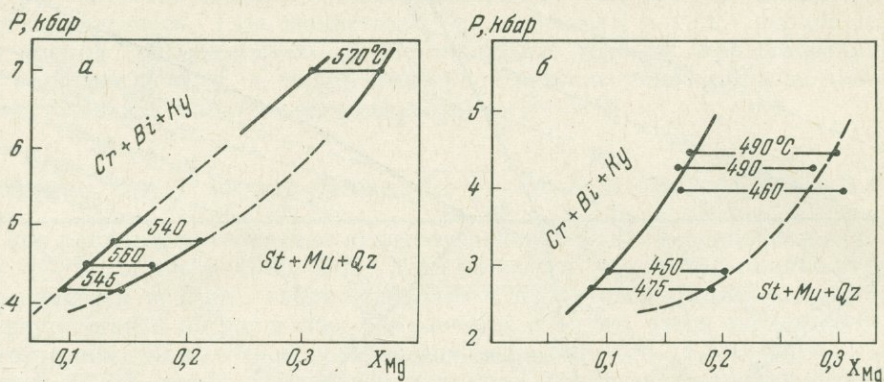


Рис. 71. Диаграммы фазового соответствия магnezиальностей ставролита и граната в зависимости от давления в температурных интервалах 540—570 (а) и 450—490°С (б) для парагенезиса Bi + Gr + St + Mu + Ku + Qz (данные в табл. 49)

P_{H_2O} — произвольное, заданное при метаморфизме

такой парагенезис. Это наводит на мысль, что равновесие (I—219) не представляет на $T - P$ -диаграмме единую моновариантную линию, а отображается в виде серии линий с разными значениями $\bar{K} = X_{Mg}^{St}/X_{Mg}^{Gr}$ и соответственно X_{Mg}^{St}/X_{Mg}^{Bi} и X_{Mg}^{Gr}/X_{Mg}^{Bi} .

Т а б л и ц а 49

Термодинамические условия минеральных равновесий в ставролитовых сланцах с парагенезисом St + Gr + Bi + Mu + Qz + Al₂SiO₅ ± Pl

№ п. п.	Номер образца	Mg : (Mg + Fe + Mn)			lg $\frac{X_{Mg}^{Bi}}{X_{Mg}^{Gr}}$	lg $\frac{X_{Mg}^{St}}{X_{Mg}^{Gr}}$	t, °C			P, кбар (при средней t°)		
		Bi	Gr	St			Bi - Gr	St - Gr	Среднее	по рис. 68	по рис. 73	ΔP
1	7A	0,607	0,169	0,294	0,597	0,240	490	490	490	4,5	4,2	+0,3
2	7B	0,687	0,163	0,305	0,625	0,274	460	470	465	4,1	3,9	+0,2
3	7C	0,645	0,158	0,275	0,610	0,240	490	490	490	4,3	4,2	+0,1
4	10	0,552	0,139	0,178*	0,598	0,210*	510	560	535	4,4	4,1	+0,3
5	20B	0,533	0,132	0,216	0,606	0,214	520	520	520	4,3	4,3	0
6	042	0,392	0,096	0,143	0,610	0,174	550	540	545	4,2	4,9	-0,7
7	Ф-198-5	0,499	0,137	0,212	0,562	0,180	550	530	540	4,8	4,8	0
8	Ф-152-2	0,471	0,103	0,200	0,660	0,288	505	475	490	3,4	2,9	-0,5
9	B-62b	0,485	0,088	0,189	0,742	0,334	450	450	450	2,6	2,7	-0,1
10	K-23	0,400	0,100	0,143	0,602	0,158	575	555	565	4,2	4,5	-0,3
11	Ф-10	0,761	0,306	0,370	0,396	0,085	565	570	568	6,7	7,0	-0,3

* В обр. 10 аналитические данные по ставролиту неточны; определены лишь TiO₂ — 0,59%, Fe — 9,9% и MgO — 1,2%. Сопоставление с анализами других ставролитов из этой же зоны показывает, что в данном образце занижено содержание магния. Этим же объясняется значительное различие в i по Bi—Gr и St—Gr-термометрам. В связи с этим мы скорректировали магnezиальность St с помощью диаграммы фазового соответствия для St + Gr (Перчук, 1970) при 510°С и определили $X_{Mg}^{St} = 0,225$. Это дало $lg \left(\frac{X_{Mg}^{St}}{X_{Mg}^{Gr}} \right) = 0,210$.

Примечание. 1—4 — Онтарио, Канада (Hounslow a. Moore, 1967); 5 — Глен-Клова, Шотландия (Chinner, 1965); 6 — Кейвы, Кольский полуостров (Лутц, 1967); 7 — р. Титовка, Кольский полуостров; 8 — Зеленый мыс, Кольский полуостров (зона сильного диафореза); 9 — Тангелен, Тува; 10 — верховье р. Дукук, Камчатка; 11 — район оз. Яма-Ярви, Приладожье.

Состав минералов в обр. 7—11 приведен по данным В. В. Федькина (1971).

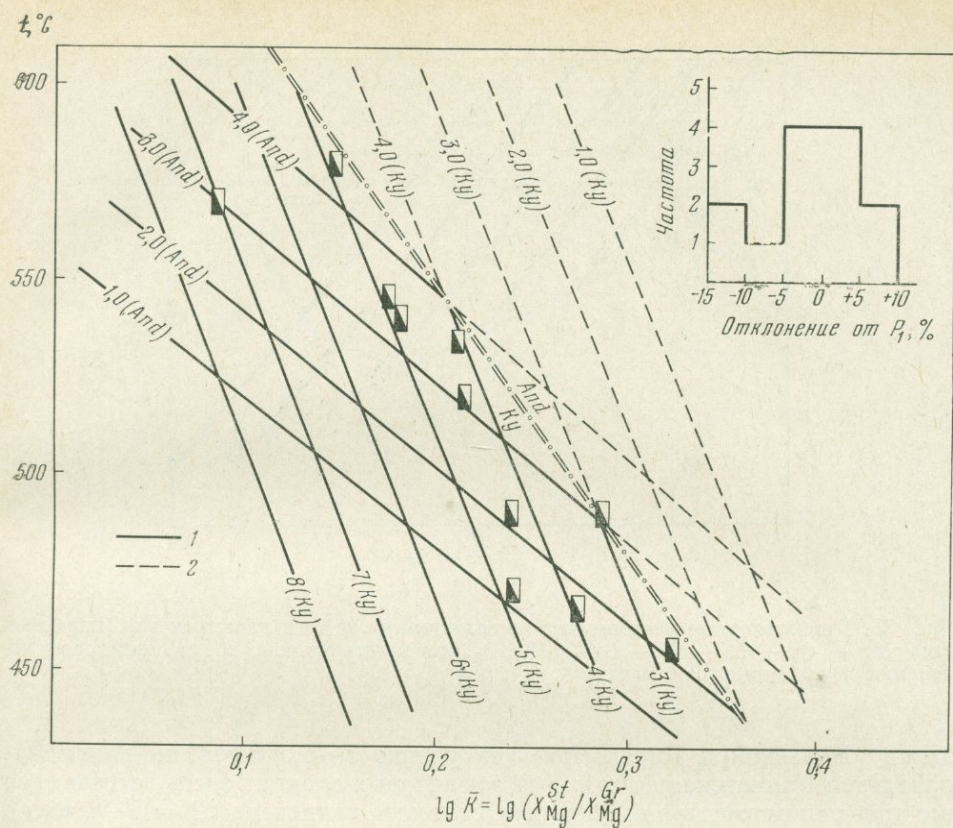


Рис. 72. Приближенные изобарические зависимости $\lg \bar{K}$ от температуры для равновесия $Mu + Qz + St = Bi + Gr + Ku + H_2O$ при произвольном давлении воды

1 — стабильные ассоциации; 2 — метастабильные

Для проверки этого предположения рассмотрим сначала зависимости \bar{K} от T и P . Очевидно, что для реакции (I—219) соотношение магниальностей St и Gr будет иметь сложное аналитическое выражение; $\lg \bar{K}_{(I-219)} = \lg (X_{Mg}^{St} / X_{Mg}^{Gr})$ будет зависеть не только от T и P , но и от состава минералов, давления воды при метаморфизме и X_{Mg}^{Bi} . Однако X_{Mg}^{Bi} связана с магниальностями St и Gr через значения K_D^{Mg} (Перчук, 1967₁, 1969₁, 1970₁) при каждой данной температуре. В какой-то степени закономерно изменяется P_{H_2O} с глубиной и температурой метаморфизма, на что мы уже обращали внимание в предыдущем разделе. Определенное влияние на величины \bar{K} может оказать состав сосуществующих минералов (их глиноземистость, титанистость, марганцовистость, кальциевость, степень окисления железа и т. п.).

На основе данных табл. 49 на рис. 72 и 73 выведены соответственно изобарические и изотермические зависимости $\lg \bar{K}$ в равновесии типа (I—219) с кианитом. Изотермы и изобары для того же равновесия, но с And и Si намечены весьма приближенно. Гистограмма на рис. 72 свидетельствует о том, что относительная точность диаграмм составляет $\pm 10\%$ от величин давления, определяемых по биотит-гранат-мусковит-кварц-кианитовому равновесию.

На диаграмме рис. 74 намечены фации глубинности ставролитовых сланцев:

Фація	P , кбар	Фація	P , кбар
Тувинская	~3	Кольская	~4,8
Отарийская	~4	Карельская	~7

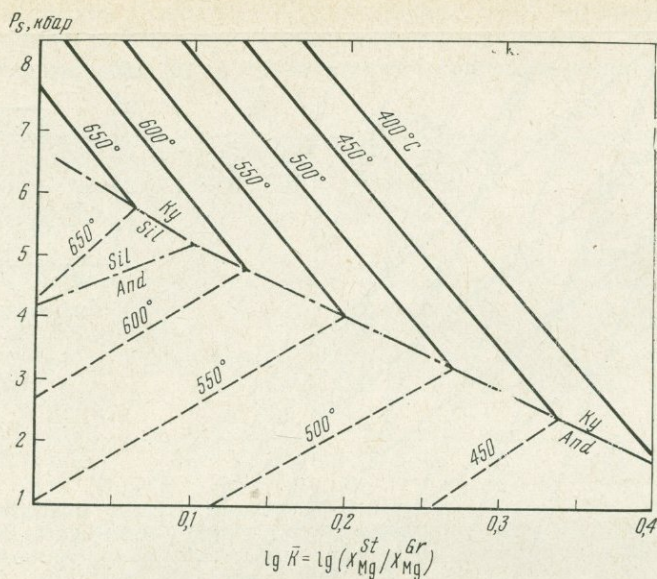
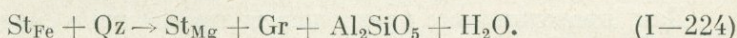


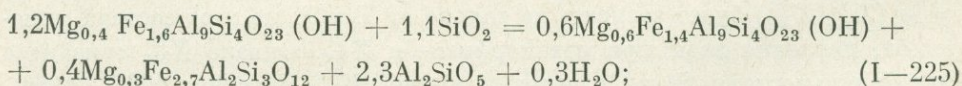
Рис. 73. Приближенные изотермические зависимости $\lg \bar{K}$ от давления для парагенезиса $Mu + Qz + St + Bi + Gr + Al_2SiO_5$ при произвольном, но закономерном изменении P_{H_2O} при метаморфизме

Между Кольской и Карельской (на уровне 5—5,5 кбар), по-видимому, находится Камчатская фация: в ставролитовых сланцах здесь встречаются все три полиморфные модификации силиката глинозема ($P = 5-6$ кбар).

На диаграммах рис. 71 видно, что при $t = \text{const}$ магнизиальность существующих St и Gr возрастает с увеличением давления. Однако максимальный эффект здесь достигается лишь в равновесии с кианитом. Это очевидно из расчета уравнения смещенного равновесия



Например,



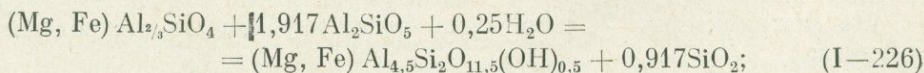
$$\Delta V (Ky) \approx -19 \text{ см}^3, \quad \text{tg } \alpha = 0,3;$$

$$\Delta V (Sil) \approx -5,4 \text{ см}^3, \quad \text{tg } \alpha = 1,4;$$

$$\Delta V (And) \approx 0 \text{ см}^3, \quad \text{tg } \alpha = \infty.$$

Этим данным на диаграмме $\mu_{H_2O} - P$ (см. рис. 70) соответствуют линии постоянного состава минералов в безбиотитовых парагенезисах в пределах поля стабильности $St + Mu + Qz$.

Используя эффект возрастания магнизиальности St и Gr с увеличением P для парагенезиса $St + Gr + Ky + Qz$, можно наметить зависимость $\lg \bar{X}_{Mg} = \lg 0,5 (X_{Mg}^{St} + X_{Mg}^{Gr})$ от давления. С этой целью запишем реакцию разложения $Qz + St$ на $Gr + Al_2SiO_5$ следующим образом:



$$K_{(I-226)} = \frac{a_{Mg}^{St} a_{SiO_2}^{0,917}}{a_{Mg}^{Gr} a_{Al_2SiO_5}^{1,917} a_{H_2O}^{0,25}} = - \exp \left(\frac{\Delta G_{(I-226)}}{RT} \right). \quad (I-227)$$

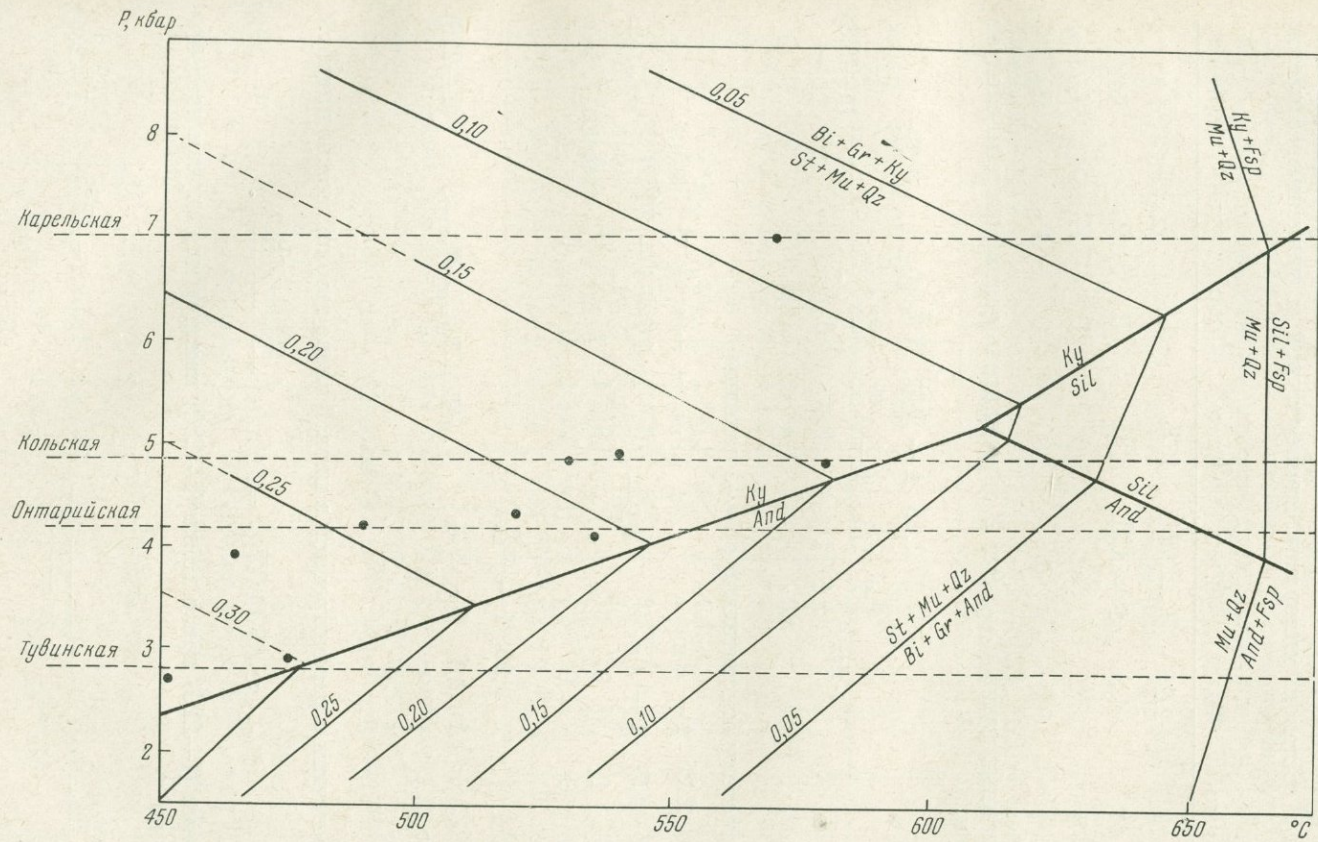


Рис. 74. Приближенная $T - P$ -диаграмма стабильности равновесия $St + Mu + Qz = Bi + Gr + Ky + H_2O$ в зависимости от соотношения магниальностей St и Gr

Цифры на линиях — $\lg (X_{Mg}^{St} / X_{Mg}^{Gr})$. Пунктиром намечены метаморфические фации глубинности ставролитовых сланцев; точки — по данным табл. 49

При идеальном распределении Mg между St и Gr (Перчук, 1970₁) и заданном парциальном давлении воды величина коэффициента разделения Mg

$$\lg \bar{K}_{(I-226)} = \lg \frac{X_{Mg}^{St}}{X_{Mg}^{Gr}} = -\frac{\Delta G_{(I-226)}}{2,3RT} + 0,25 \lg a_{H_2O}, \quad (I-227-1)$$

где \bar{K} есть функция T , P и P_{H_2O} . С другой стороны, в реакции (I-226) связь между составом минералов, температурой и давлением задается матрицей

	$d\mu_{SiO_2}$	$d\mu_{Al_2O_3}$	$d\mu_{FeO}$	$d\mu_{MgO}$	$d\mu_{H_2O}$	$-dP$	dT
St	2	2,25	$1 - X_{Mg}^{St}$	X_{Mg}^{St}	0,5	\bar{V}_{St}	\bar{S}_{St}
Gr	1	1/3	$1 - X_{Mg}^{Gr}$	X_{Mg}^{Gr}	0	\bar{V}_{Gr}	\bar{S}_{Gr}
Al_2SiO_5	1	1	0	0	0	$V_{Al_2SiO_5}$	$S_{Al_2SiO_5}$
Qz	1	0	0	0	0	V_{Qz}	S_{Qz}

При заданных извне μ_{H_2O} , P и T определитель данной системы следует записать так:

$$\nabla_{(I-226)} = \begin{vmatrix} 2 & 2,25 & 1 - X_{Mg}^{St} & X_{Mg}^{St} \\ 1 & 1/3 & 1 - X_{Mg}^{Gr} & X_{Mg}^{Gr} \\ 1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}. \quad (I-228)$$

Решая систему относительно $d\bar{\mu}_{MgO}$, находим

$$\begin{vmatrix} \bar{V}_{St} & 2 & 2,25 & 1 - X_{Mg}^{St} \\ \bar{V}_{Gr} & 1 & 1/3 & 1 - X_{Mg}^{Gr} \\ V_{Al_2SiO_5} & 1 & 1 & 0 \\ V_{Qz} & 1 & 0 & 0 \end{vmatrix}_{T, \mu_{H_2O}} dP - \begin{vmatrix} 0,5 & 2 & 2,25 & 1 - X_{Mg}^{St} \\ 0 & 1 & 1/3 & 1 - X_{Mg}^{Gr} \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{vmatrix}_{T, P} d\mu_{H_2O} -$$

$$- \begin{vmatrix} \bar{S}_{St} & 2 & 2,25 & 1 - X_{Mg}^{St} \\ \bar{S}_{Gr} & 1 & 1/3 & 1 - X_{Mg}^{Gr} \\ S_{Al_2SiO_5} & 1 & 1 & 0 \\ S_{Qz} & 1 & 0 & 0 \end{vmatrix}_{P, \mu_{H_2O}} dT = \nabla_{(I-226)} d\bar{\mu}_{MgO}, \quad (I-229)$$

где в соответствии с рассмотренной в первой главе теорией можно принять

$$d\bar{\mu}_{MgO} \approx RT d \ln \bar{X}_{Mg} = RT d \ln \left(\frac{X_{Mg}^{St} + X_{Mg}^{Gr}}{2} \right). \quad (I-230)$$

Из уравнения (I-229) при условии (I-230) находим для случая постоянных T и μ_{H_2O}

$$\left(\frac{d \lg \bar{X}_{Mg}^{St-Gr}}{dP} \right)_{T, \mu_{H_2O}} = \frac{1}{\nabla_{(I-226)} 2,3RT} \begin{vmatrix} \bar{V}_{St} & 2 & 2,25 & 1 - X_{Mg}^{St} \\ \bar{V}_{Gr} & 1 & 1/3 & 1 - X_{Mg}^{Gr} \\ V_{Ky} & 1 & 1 & 0 \\ V_{Qz} & 1 & 0 & 0 \end{vmatrix}. \quad (I-231)$$

В случае кианитового варианта равновесия (I-226) $\Delta V \approx 12,5 \text{ см}^3$, т. е. рассмотренная зависимость должна оказаться значительной. Проверим ее сначала на «эмпирическом» материале. В табл. 50 приведены величины $\lg \bar{X}_{Mg}^{St-Gr}$, а из табл. 49 выписаны значения температуры (средние)

и давления. По этим данным на рис. 75 намечены изобарические (I) и изотермические (II) зависимости $\lg \bar{X}_{Mg}^{St-Gr}$ в рассматриваемом равновесии от T и P соответственно. На гистограмме видно, что относительная точность диаграмм достаточно высока и составляет в среднем $\pm 5\%$. О точности диаграмм на рис. 74 и 75 можно также судить по косвенным данным. В частности, можно проверить, реально ли изменение парциального давления воды с изменением давления при постоянной температуре. Для этого распишем полное выражение вариации изобарного потенциала $\Delta G_{(I-226)}$ в зависимости от температуры, давления P и P_{H_2O} следующим образом:

$$\delta(\Delta G) = -\Delta V_s \delta P + \Delta S \delta T - \Delta n_{H_2O} \delta \mu_{H_2O} = RT \delta \ln \frac{X_{Mg}^{St}}{X_{Mg}^{Gr}}. \quad (I-232)$$

Т а б л и ц а 50

Изменение средней магнезиальности $\bar{X}_{Mg}^{St-Gr} = 0,5(X_{Mg}^{St} + X_{Mg}^{Gr})$ в парагенезисе Vi , Mu , Qz и Ky в зависимости от температуры и давления

№ п. п.	Номер образца	\bar{X}_{Mg}^{St-Gr}	$\lg \bar{X}_{Mg}$	$t, ^\circ C$	$P, \kappa бар$		$P, \kappa бар$	$\Delta P, \%$
					по рис. 68	по рис. 75		
1	7A	0,232	-0,634	490	4,5	4,4	+0,1	+2,2
2	7B	0,234	-0,630	465	4,1	4,0	+0,1	+2,4
3	7C	0,217	-0,664	490	4,3	4,2	+0,1	+2,3
4	10	0,158	-0,800	535	4,4	4,4	0	0
5	K-23	0,133	-0,876	580	4,5	4,8	-0,3	-6,7
6	B-62b	0,138	-0,860	450	2,6	2,4	+0,2	+7,7
7	Ф-152-2	0,152	-0,818	490	3,4	3,4	0	0
8	Ф-10	0,338	-0,470	570	6,7	6,9	-0,2	-3,0
9	Ф-198-5	0,175	-0,757	540	4,8	4,8	0	0
10	042	0,120	-0,920	545	4,2	3,9	+0,3	+7,2
11	20B	0,174	-0,758	520	4,3	4,3	0	0

Примем, что для воды при высоких T и P соотношение коэффициентов активности близко к 1, а $\Delta V_s = 12,5 \text{ см}^3$ не зависит от T и P . Тогда при постоянной температуре уравнение (I-232) можно преобразовать к виду

$$\lg \frac{\bar{K}_{(I-226)}''}{\bar{K}_{(I-226)}'} = \frac{\Delta V_s}{191,5} (P'' - P') + \Delta n_{H_2O} \lg \frac{P_{H_2O}''}{P_{H_2O}'}. \quad (I-233)$$

При $t = 500^\circ C$ с диаграммы рис. 73 снимаем для двух величин P (7 и 4 $\kappa бар$) значения $\lg \bar{K}$ и находим возможные изменения P_{H_2O} при метаморфизме по уравнению

$$\lg P_{H_2O}'' = -0,338 + \lg P_{H_2O}'. \quad (I-234)$$

$P_{H_2O}', \text{ бар}$	4000	3000	2000	1000
$P_{H_2O}'', \text{ бар}$	1840	1380	915	460

Это вполне реальные величины изменения давления воды при образовании ставролитовых сланцев. Вместе с тем, если бы точность диаграмм была недостаточной, мы получили бы нереальные цифры, вплоть до отрицательных значений P_{H_2O} .

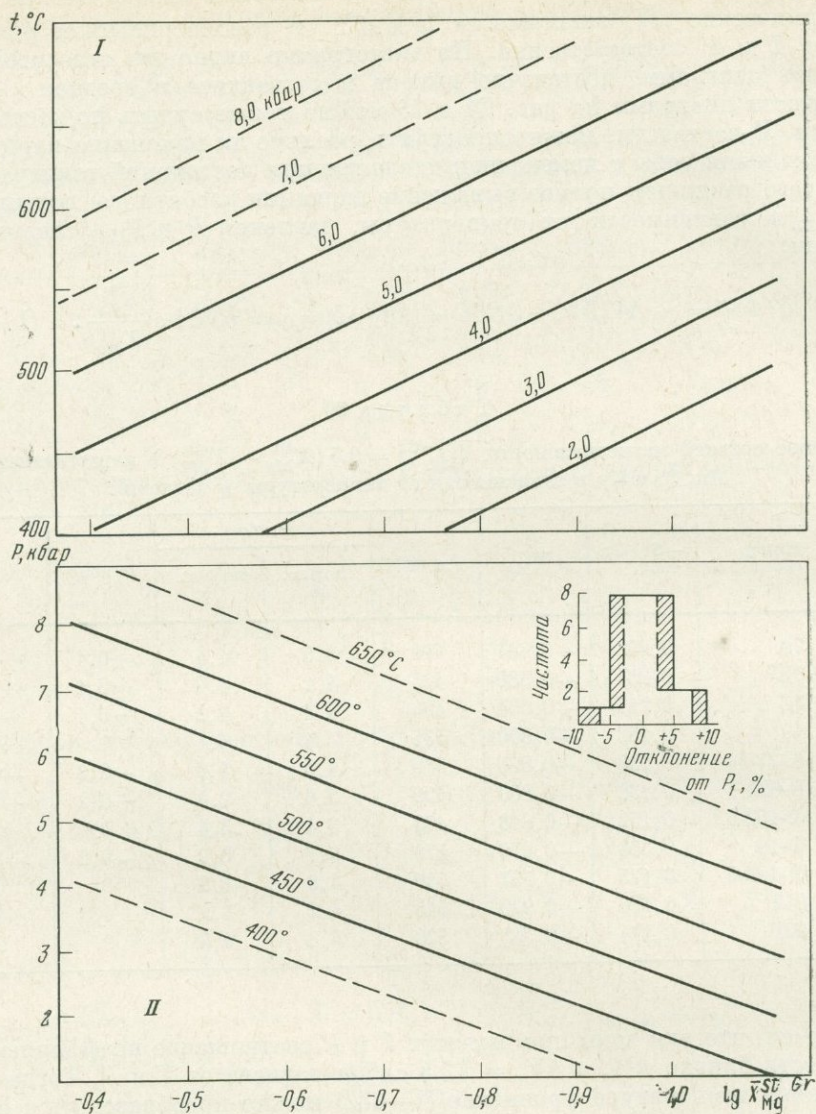


Рис. 75. Зависимости $\lg \bar{X}_{\text{Mg}}^{\text{St-Gr}} = \lg 05 (X_{\text{Mg}}^{\text{St}} + X_{\text{Mg}}^{\text{Gr}})$ от температуры (I) и давления (II) в парагенезисе Gr + St + Bi + Mu + Ky + Qz

Гистограмма в верхней части диаграммы иллюстрирует точность оценок давления по отношению к биотит-гранатовому «барометру» (см. рис. 68)

Точность диаграмм на рис. 75 мы можем также оценить, сопоставив расчетную величину производной $(\partial \lg \bar{X}_{\text{Mg}}^{\text{St-Gr}} / \partial P)_{T, \nu_{\text{H}_2\text{O}}}$ в (I-231) с полученной на основе барометрических данных. Это сделано нами для температур 450 и 550 °C:

$t, ^\circ\text{C}$	450	550
Расчет по (I-231), мол. доля/кбар]	-0,187	-0,171
На рис. 75, II, мол. доля/кбар	-0,180	-0,168

ОЛИВИН-ПИРОКСЕНОВЫЕ И ДВУПОЛЕВОШПАТОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ КАК МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ БАРОМЕТРЫ

Из анализа природных парагенезисов известно, что в железистой области оливин сосуществует с кварцем и ортопироксеном. Такие парагенезисы встречаются в эвлизитах (Мишкин, 1969; Вальтер, 1969; Маракушев, 1965; Перчук, 1970₁; Smith, 1971_{1,2} и др.), а кварц-фаялитовая ассоциация обычна и в рапакиви. Составы сосуществующих Ol и Орх в парагенезисе с Qz закономерно изменяются с вариациями давления и в значительной мере зависят от температуры.

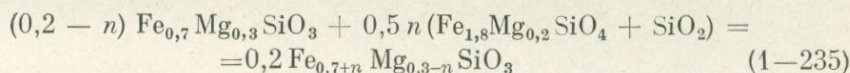
Двуполевошпатовый термометр Барта до недавнего времени использовался вне зависимости от глубинности изучаемых пород, так как считалось, что на величину X_{Ab}^{Pl}/X_{Ab}^{Fsp} давление не оказывает заметного влияния.

Недавние эксперименты Сека (Seck, 1971_{1,2}) опровергли это предположение, и сейчас назрела необходимость пересмотра диаграммы Барта.

Здесь мы обсудим оливин-ортопироксен-кварцевое и двуполевошпатовое равновесия в свете новых экспериментальных данных, попытаемся увязать их с природными ассоциациями и сопоставить оценки T и P по различным диаграммам фазового соответствия для одних и тех же метаморфических и магматических комплексов.

Равновесие $2 \text{Orх}_{Fe} = \text{Ol}_{Fe} + \text{Qz}$ изучено в железистой области при 900°C в зависимости от давления (Smith, 1970, 1971_{1,2}), а при атмосферном давлении — в зависимости от температуры (Wood a. Strens, 1971).

По экспериментальным данным Смита, железистость равновесных Ol и Орх при 900°C с увеличением давления и уменьшением температуры растет, т. е. равновесие



смещается вправо. Состав равновесных фаз (при 900°C) приведен в табл. 51. Там же можно найти состав Ol и Орх, рассчитанный Вудом и Стренсом (Wood a. Strens, 1971) на основе их экспериментов при 1 атм, а по данным

Т а б л и ц а 51

Магнезиальность равновесных Ol и Орх, ассоциирующих с Qz при 900°C в зависимости от давления

X_i^*	Давление, кбар							Источник
	0,5	2,5	5,0	7,5	10	12,5	14	
$X_{\text{MgSiO}_3}^{\text{Orх}}$	0,30	0,275	0,225	0,18	0,12	0,06	0	Smith (1971 ₂)
$X_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4}^{\text{Ol}}$	0,20	0,19	0,17	0,135	0,09	0,04	0	
$X_{\text{MgSiO}_3}^{\text{Orх}}$	0,365	0,315	0,250	0,18	0,115	0,05	0	Wood a. Strens (1971)
$X_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4}^{\text{Ol}}$	Данные не приводятся							

* При $P=1$ кбар состав оливина изменяется в зависимости от температуры очень слабо: при $t = 600-700^\circ \text{C}$ $X_{\text{Mg}}^{\text{Orх}} = 0,20$; при $t = 700-800^\circ \text{C}$ $X_{\text{Mg}}^{\text{Orх}} = 0,25$; при $t = 900-1000^\circ \text{C}$ $X_{\text{Mg}}^{\text{Orх}} = 0,30$ (Smith, 1971₂).

Смита (Smith, 1971₂) — при 7,5 кбар и выше. Ниже этой величины данные авторов резко расходятся. Кроме того, попытка оценить давление по составу Ol и Орх в природных парагенезисах с Qz дает очень большой разброс значений P , снимаемых с оливиновой и с ортопироксеновых кривых на диаграмме $P_s - X_{Fe}$. В связи с этим мы предприняли попытку усовер-

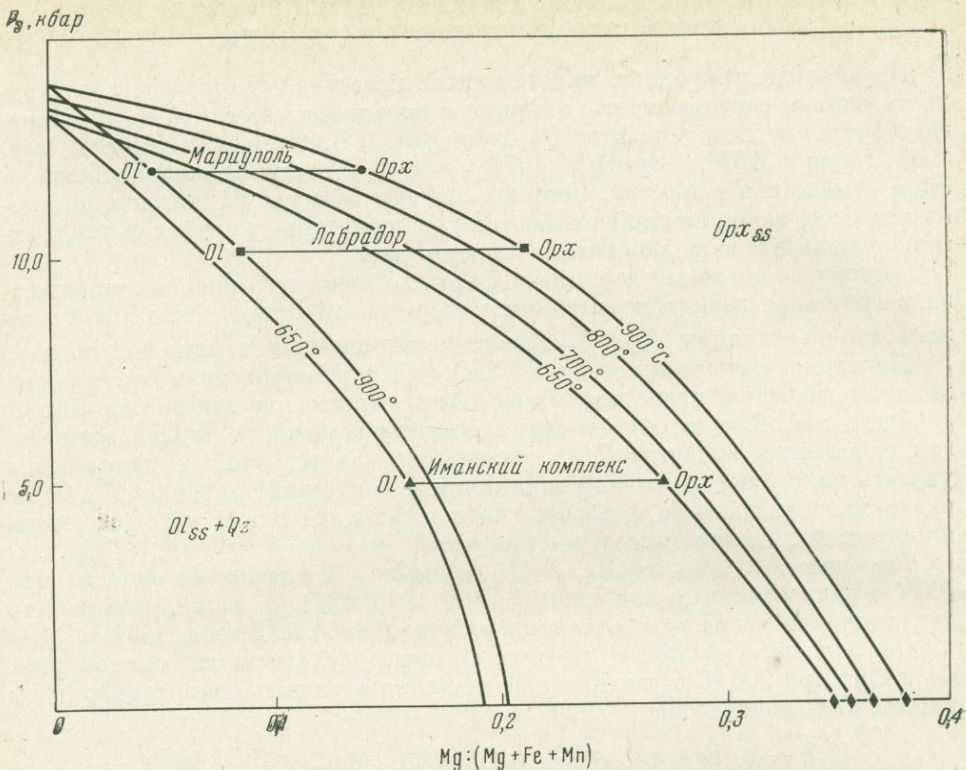


рис. 76. Равновесие $Orx_{ss} = Ol_{ss} + Qz$ в зависимости от давления и температуры. Ромбиками отмечены точки (при $P = 1$ бар) по данным Вуда и Стренса (Wood a. Strens, 1971), изотерма оливина $900^\circ C$ — по Смиуту (Smith, 1971); остальные данные приведены в табл. 52.

шенствовать диаграмму на основе t — P -оценок для парагенезисов $Ol + Orx + Qz$ из элизитов по другим термометрам и барометрам. К сожалению, таких данных пока очень мало и полученная нами диаграмма (рис. 76) может рассматриваться лишь в качестве предварительной. В основу ее вывода было положено допущение, что вариации в составе Ol малы по сравнению с вариациями состава Orx в отношении Ca , Al и Ti . Примеси этих элементов несомненно повышают нижний предел стабильности Orx по давлению.

При $P = 1$ бар мы приняли в качестве достоверных экспериментальные данные Вуда и Стренса. При $t = 900^\circ C$ для состава оливина принята зависимость от давления по Смиуту. Положение кривой зависимости состава Orx от t и P скорректировано по данным табл. 52. В ней приведен состав сосуществующих минералов из трех разноглубинных комплексов — Иманского (Мишкин, 1969; Маракушев, 1965), Мариупольского в Украинском кристаллическом массиве (Вальтер, 1969) и Канадского (Онтарио; Smith, 1971₁). Температура равновесия в обр. 62-Б-2 оценена по ортопироксен-биотитовому термометру (Перчук, 1970₁). Из глиноземистых пород того же района (вблизи с. Матвеевка) имеются оптические определения состава Cor и Gr , ассоциирующихся с кварцем и силлиманитом (Мишкин, 1969). По этим данным с помощью номограммы рис. 51 определяем $X_{Mg}^{Cor} = 0,57$; $X_{Mg}^{Gr} = 0,24$; $t = 700^\circ C$; $P = 5$ кбар. Оценки P — T -условий минеральных равновесий в двух других комплексах приведены по данным самих авторов.

Следует заметить, что диаграмма на рис. 76 даже после значительного усовершенствования не может иметь универсального значения. Элизиты

Т а б л и ц а 52

Состав и $T - P$ -условия равновесия $O1 + Orx + Qz$ в эвлизитах из трех разнотермических комплексов

№ п. п.	Номер образца	Mg : (Mg + Fe + Mn)		t , °C	P , кбар	Парагенезис	Район
		O1	Orx				
1	2-1299	0,085	0,214	900	?	$Qz + Crx$	Канада
2	—	0,048	0,137	900	12	$Qz + Crx + Pl$	Мариупольское месторождение
3	62-Б-2	0,16	0,272	650	5	$Qz + Vi$	Иманский комплекс

Т а б л и ц а 53

Сравнительные оценки температуры минеральных равновесий по двухполевошпатовому (t_1) и другим (t_2) «термометрам» (Перчук, 1970₁, 1971₁)

Номер * парагенезиса	Порода	P , кбар	X_{Ab}^{Pl}	X_{Ab}^{Fsp}	t_2 , °C	t_1 , °C
II-2	Анальцимовый трахит	0	0,662	0,543	880	980
III-64	Зеленый сланец	2	0,791	0,171	480	—
III-65	То же	2	0,836	0,141	425	—
III-66	»	2	0,756	0,146	460	—
III-67	»	2	0,803	0,08	350	—
III-68	»	2	0,866	0,161	440	—
III-69	»	2	0,743	0,146	460	—
III-70	»	2	0,778	0,103	380	—
III-72	»	2	0,809	0,136	420	—
VI-79	Гранит	3	0,80	0,33	610	600
VII-73	Мангерит	5	0,624	0,310	880	900
VII-74	То же	5	0,598	0,222	730	740
VII-148	Чарнокит	8-10	0,620	0,134	580	710

* Римские цифры — номера таблиц, арабские — номера парагенезисов в справочнике «Сосуществующие минералы» (Перчук, 1971₁).

сами по себе достаточно редкие породы, встречающиеся исключительно в высокожелезистых комплексах докембрия (железорудные месторождения в кварцитах и отдельные пласты железистых осадков в терригенных метаморфизованных толщах). Но даже среди эвлизитов парагенезис $O1 + Qz + Orx$ очень редок.

Равновесие двух полевых шпатов (термометр Барта) недавно исследовано Секом (Seck, 1971_{1,2}) в зависимости от температуры (при постоянном давлении), а также при давлениях 1,5 и 10 кбар и температуре 650° С. Оказалось, что давление оказывает существенное влияние на величину константы разделения альбитового компонента между Pl и Fsp. Экспериментальные данные Сека были обработаны термодинамически (совместно с А. Л. Александровым), и выведены изобарические сечения диаграмм фазового соответствия от 1 до 10 кбар. Три из этих сечений представлены на рис. 77. Оценки температуры по диаграммам для малоглубинных гранитоидов и некоторых метаморфических пород совпадают с «показаниями» других термометров. Однако в эффузивах и глубинных комплексах значения t по двухполевошпатовому равновесию оказываются на 100—150° ниже по сравнению с температурами равновесий сосуществующих с ними железомagneзиальных минералов. Это иллюстрируется в табл. 53

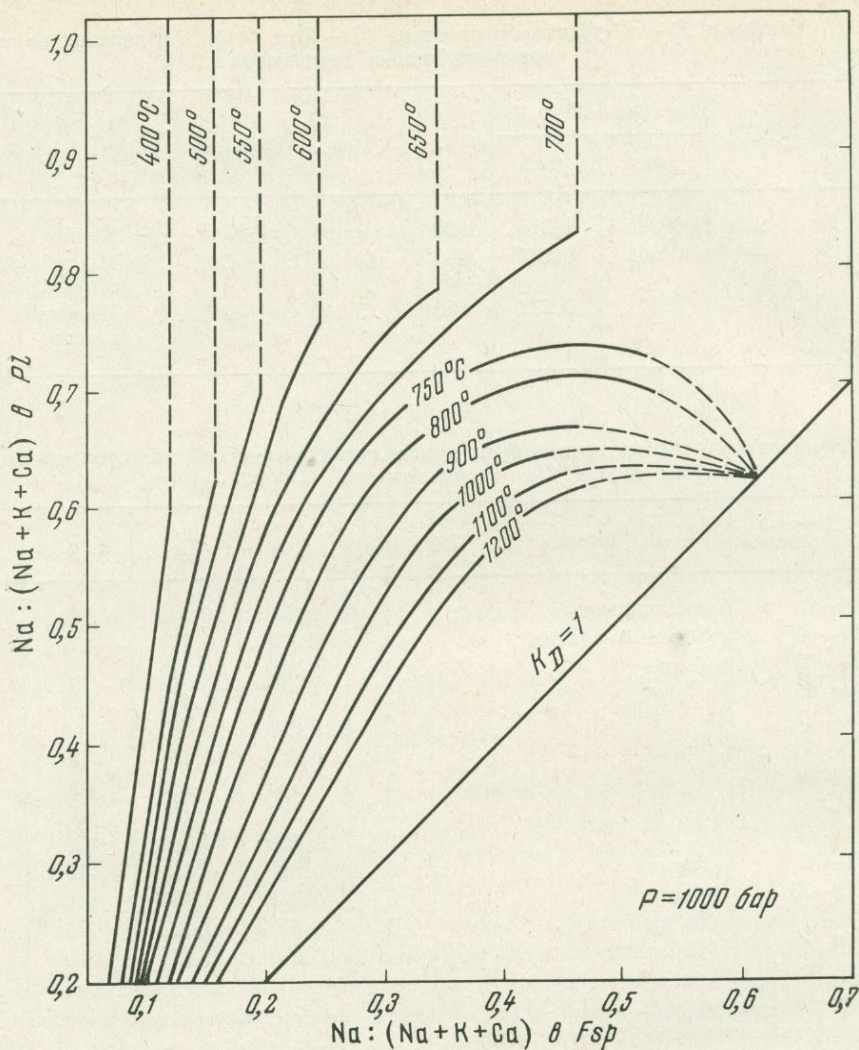
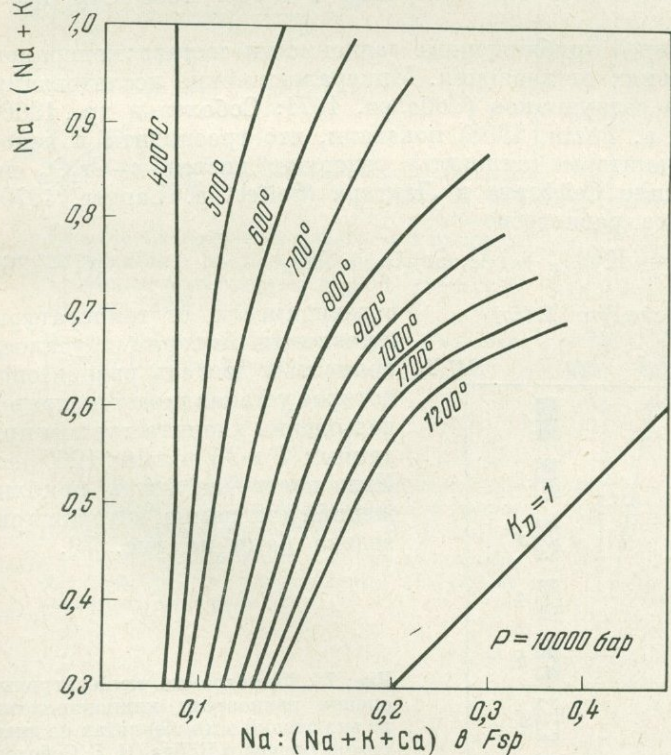
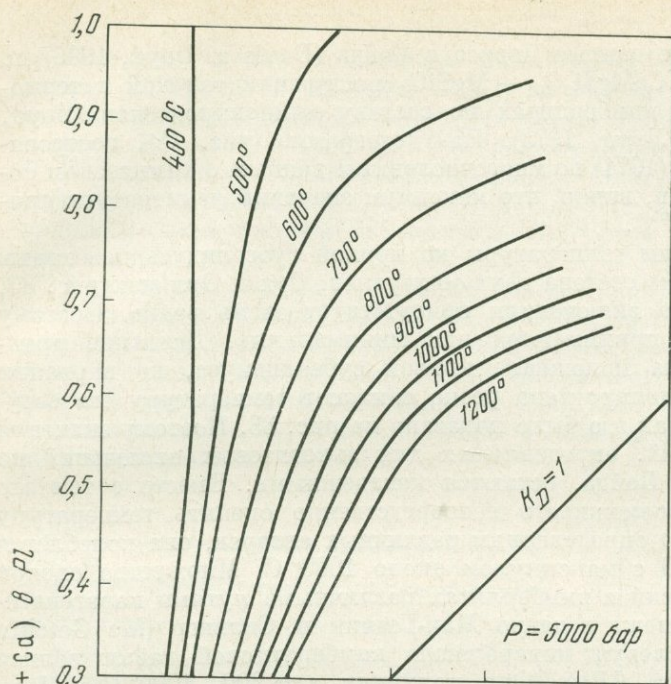


Рис. 77. Изобарические сечения диаграммы фазового соответствия для парагенезиса Pl + Fsp

(см. парагенезис VII—148), в которой видно достаточно хорошее соответствие оценок температуры по различным минералогическим термометрам. Для зеленых сланцев, содержащих парагенезис Fsp + Pl + Al_2SiO_5 + Bi + Gr + Qz и развитых в штате Мэн (США), оценить температуру по биотит-гранатовому термометру нельзя, так как отсутствуют данные по составу гранатов. Однако приведенные в табл. 53 значения температуры 350—480°С соответствуют термическим условиям метаморфизма зеленосланцевой фации.

НЕКОТОРЫЕ ПАРАГЕНЕЗИСЫ ГЛУБИННЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ КАК МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ БАРОМЕТРЫ

В недавних работах (Перчук, 1967₃, 1970₁) рассматривалось равновесие Srx + Gr как показатель давления и отчасти температуры в глубинных зонах земной коры. Однако зависимости, полученные в этих работах, не распространялись на давления выше 12—14 кбар, т. е. на мантийные породы. Вместе с тем именно эти породы представляют особый интерес,

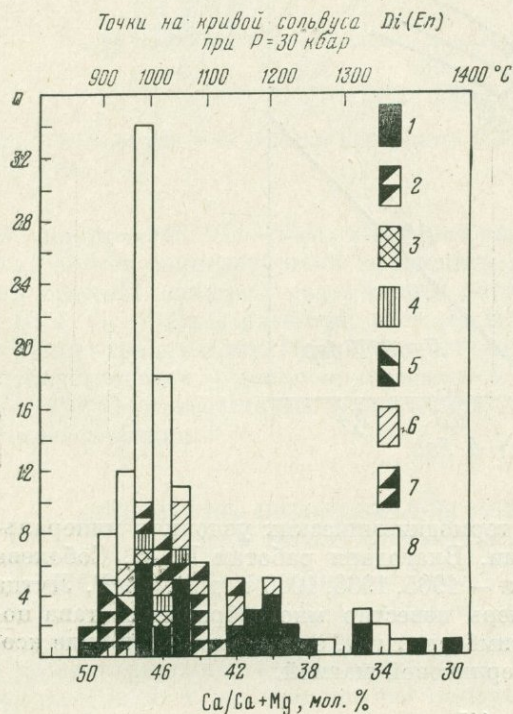
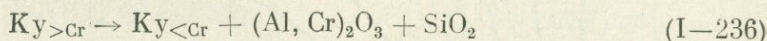


так как они несут информацию о термодинамических условиях минеральных равновесий в верхней мантии. Благодаря работам Н. В. Соболева (1971, и совместно с сотрудниками — 1965, 1966, 1969 и др.), Б. Г. Лутца (1973), Бойда (Boyd, 1969) теперь известно многообразие состава пород и минералов, включенных в кимберлиты, т. е. вынесенных в виде ксенолитов из верхней мантии кимберлитовой магмой.

Экспериментальные данные Дэвиса и Бойда (Davis a. Boyd, 1966) по субсолидусу системы $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 - \text{MgSiO}_3$ послужили толчком к термометрии включений в кимберлитах по составу клинопироксенов (Boyd, 1969; Соболев, 1971; Лутц, 1973). На гистограмме (рис. 78), построенной Н. В. Соболевым (1974) по многочисленным данным о химическом составе клинопироксенов, видно, что максимум значений температуры приходится на 1000—900° С.

Для строгой оценки температуры по кривой субсолидуса необходим парагенезис и значение состава двух минералов: Cr_x и Or_x (см. рис. 33, 35). Но последний во включениях присутствует очень редко. Поэтому оценки температуры принимаются как минимальные. Давление практически не влияет на положение кривой субсолидуса, но вариации магнезиальности клинопироксена резко снижают температуру его сосуществования с Or_x , как это было показано на рис. 33. Поэтому значения температур равновесий, определяемых для эколгитовых включений по диаграмме Дэвиса и Бойда, остаются ненадежными. Вместе с тем это пока единственная возможность непосредственно оценить температуру в верхней мантии. По определениям различных авторов, она колеблется в пределах 800—1200 с максимумом около 1000° С. Множество оценок температуры равновесий в кимберлитах различными путями парагенетического анализа провели недавно Мак-Гетчин и Сильвер (Mc Getchin a. Silver, 1970), исследуя минералогию кимберлитовой дайки вблизи Сан-Жуана, штат Юта, США. Они получили $t = 900-1000^\circ\text{C}$ и $P = 10-60$ кбар (!).

Представляют интерес приближенные зависимости состава минералов в некоторых равновесиях от давления. Минералогические исследования Н. В. Соболева и его сотрудников (Соболев, 1971; Соболев и др., 1966; Sobolev., Kuznetsova a. Zuzin, 1968) показали, что гроспидиты и некоторые глубинные кианитовые эколгиты содержат дистен с Cr_2O_3 до 17 вес.%. Это побудило Сейферта и Лангера (Seifert a. Langer, 1970) исследовать смещенное равновесие



в зависимости от температуры и давления. Авторам не удалось полностью достичь равновесия, которое устанавливается (предел насыщения кианита хромом при данных T и P) дольше 1000 час. Ими построена лишь приближенная диаграмма, которая приведена нами на рис. 79.

Рис. 78. Гистограмма температурных оценок равновесия клинопироксена из включений в кимберлитах по диаграмме Дэвиса и Бойда (Н. В. Соболев, 1974)

Клинопироксены: 1 — из перидотитов; 2 — из вебстеритов; 3 — из лерцолита с алмазом; 4 — из алмазов; 5 — из верлитового парагенезиса включений в алмазе; 6 — из сростков с алмазами; 7 — из гранатпироксен-хромитовых сростков; 8 — всеокристаллы

Наконец, можно попытаться интерпретировать экспериментальные данные Т. Грина (Т. Н. Green, 1967) по синтезу кианитовых эклогитов и гроспидитов, в которых определен состав граната при разных давлениях и $t = 1100 \div 1300^\circ \text{C}$. Эти данные были использованы нами и В. В. Зюльцле для приближенного расчета диаграммы фазового соответствия для парагенезиса $\text{Crx} + \text{Gr} + \text{Ку}$. На эту диаграмму (рис. 80) нанесены точки составов сосуществующих Crx и Gr из соответствующих типов пород.

Имеющиеся экспериментальные данные, как видим, весьма ограничены и обладают малой точностью. Поэтому дальнейшее развитие минералогической термо- и барометрии целиком определяется экспериментами с равновесиями минералов переменного состава в условиях высоких температур и сверхвысоких давлений. Особое значение в этом отношении имеет парагенезис гранат + клинопироксен, преобладающий во всех глубинных выносах.

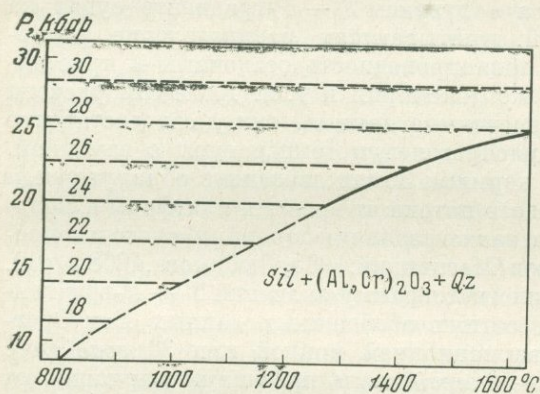
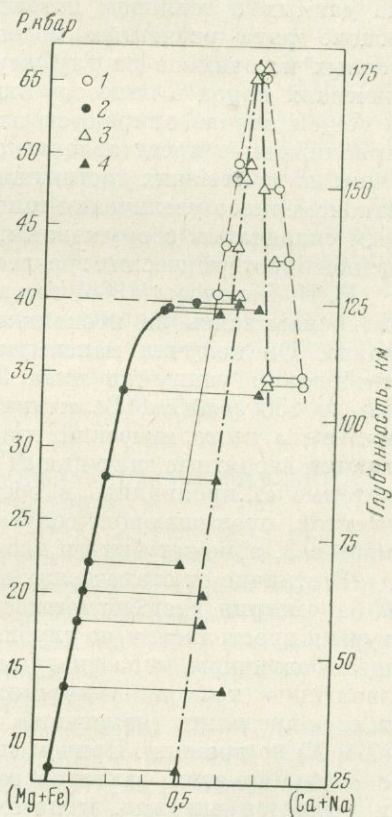


Рис. 79. Схематическая диаграмма нижнего по давлению предела насыщения кианита хромовым компонентом Cr_2SiO_5 (Seifert a. Langer, 1970)

Цифры на горизонтальных линиях — мольный процент Cr_2SiO_5 в кианите

Рис. 80. Зависимость состава сосуществующих граната и клинопироксена от давления (рассчитана совместно с В. В. Зюльцле)
1 — Gr из гроспидитов; 2 — Gr из кианитовых эклогитов; 3 — Crx из гроспидитов; 4 — Crx из кианитовых эклогитов



ГЕОТЕРМИЧЕСКИЙ ГРАДИЕНТ И РЕЖИМ T И P ПРИ ЭВОЛЮЦИИ МЕТАМОРФИЧЕСКИХ ПОЯСОВ

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Изучение современного градиента основывается преимущественно на данных о тепловом потоке, а о древнем $T - P$ -градиенте судят на основе ряда расчетных моделей, учитывающих распределение радиогенных источников на глубину, теплопроводность осадочных и кристаллических пород в палеозое или же докембрии и т. п. Хотя эти расчеты в общем случае опираются на косвенные данные, они дают достаточно приближенное представление о распределении температуры с глубиной. Одни из важнейших достижений термики Земли связаны с обнаружением закономерного увеличения теплового потока от древних платформ к молодым складчатым сооружениям, а также различия докембрийского и современного геотермических градиентов (Магницкий, 1965, Любимова, 1968, и др.).

В. В. Белоусов (1966) составил гистограмму значений $T - P$ -градиента, основываясь на нескольких сотнях обобщенных данных Ван-Орстранда. Он получил максимум вариационной кривой при 36 град/км с интервалом уширения пика 25—50 град/км и пределами вариаций от 5,5 до 150 град/км. Величина $dT/dh = 36$ град/км принята им за «нормальный» геотермический градиент для земной коры. С этим сопоставляются вероятные значения dT/dh в эпохи метаморфизма и гранитизации, которые «...проявились в обстановке повышенных геотермических градиентов, превышающих современный «нормальный» градиент по крайней мере в 3, а может быть и в 5 раз» (Белоусов, 1966, стр. 19).

В отличие от статических методов геофизики минералогическая термометрия дает возможность не только наметить изменение температуры в пространстве (на глубину и по площади теплового потока). С помощью различного типа диаграмм фазового соответствия можно проследить эволюцию термодинамических условий метаморфизма и магматизма, т. е. определить изменение главнейших факторов пороодообразования (T и P) во времени. Причем сделать это можно на количественной основе, с оценками этих факторов с точностью $\pm 10\%$. Такая задача ставится и решается впервые, и потому полученные здесь выводы следует рассматривать как первый шаг в этом направлении.

Вместе с тем проблема эволюции метаморфических поясов (Miyashiro, 1961; Маракушев, 1965) не могла остаться вне поля нашего исследования. Анализ данных показал, что развиваемый здесь подход тесно связан с этой проблемой и даже с более широкой, геотектонической проблемой эволюции земной коры океанического и континентального типов. Следует заметить, что чисто термодинамический подход, т. е. оценки T и P в различных метаморфических комплексах без анализа геологических событий могут привести к ложным выводам о распределении температуры с глубиной метаморфизма и магматизма.

Геотектонически мы будем различать эвгеосинклиналильные и миогеосинклиналильные участки коры, включая ее консолидированное основание

(Зоненшайн, 1971). Эвгеосинклинальные участки коры отличаются развитием офиолитовых поясов (спилитовые базальты, кремнистые метаморфизованные толщи и граувакки, гипербазиты). Верхний комплекс обычно представлен терригенными осадками. Однако, как будет показано, их метаморфизм по $T - P$ -условиям близок к метаморфизму терригенных и карбонатных толщ в миогеосинклинальных структурах. Под этим термином мы будем понимать миогеосинклинали альпийского типа, а также терригенные геосинклинальные прогибы и антиклинальные поднятия (включая их консолидированные основания) в геосинклинальных областях центральноазиатского и тихоокеанского типов (Зоненшайн, 1971; Маракушев и др., 1971). Вероятно, терминологически такое разделение типов континентальной коры не вполне корректно. Но для решения поставленной задачи оно является оптимальным не только по форме, но и по существу. Наконец, особый тип метаморфизма и магматизма связан с полной консолидацией континентальной коры, т. е. с платформенной стадией ее развития.

Каждая из перечисленных стадий развития земной коры отличается своим набором метаморфических формаций или же своим формационным рядом (А. А. Маракушев, 1965; Маракушев и др., 1971). Так, для эвгеосинклинальной стадии развития коры обычны эклогиты, гранатовые амфиболиты, глаукофановые сланцы, спилиты, гранатовые амфиболиты и т. п. Геохимический режим метаморфизма отличается натровым характером, а интрузивная деятельность ограничена внедрением ультраосновных пород. Миогеосинклинальный этап характеризуется развитием метаморфических пород, бедных калием (ранняя стадия метаморфизма терригенных осадков), и метаморфических пород калиевого ряда. Метаморфизм сопровождается внедрением основных, средних и кислых интрузий.

Такой феноменологический подход оказался весьма удачным. Но в этой классификации не нашел отражения метаморфизм платформенной стадии развития коры и не учтены достижения морской геологии, важнейшие выводы которой необходимы для объяснения условий метаморфизма на ранних этапах развития континентальной коры.

ГЛУБИННОСТЬ И ТЕМПЕРАТУРА В ДРЕВНИХ МЕТАМОРФИЧЕСКИХ И МАГМАТИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСАХ

Первая попытка корреляции температуры и давления в земной коре по данным минералогической термо- и барометрии показала перспективность этого метода для оценки геотермического градиента (Перчук, 1967, 1970₁, 1972₃; Лутц, 1972). Здесь мы попытаемся обобщить все имеющиеся данные и наметить закономерности изменения $T - P$ -градиента в зависимости от «зрелости» геологических структур.

Оценка температуры и давления производилась нами в основном с помощью диаграмм фазового соответствия, рассчитанных в этой работе и ранее (Перчук, 1968₁, 1970₁, 1971₁, 1972₃ и др.). Использовались также данные Н. В. Соболева (1971), Б. Г. Лутца (1973) и Ф. Бойда (Boyd, 1969) по температурным оценкам условий равновесия пироксенов из включений в кимберлитовых трубках. Большое значение имеют также данные по включениям в различных трубках взрыва базальтового и щелочного состава (Памир, США, Австралия и др.). Анализ таких данных позволяет не только выявить $T - P$ -условия равновесий минералов в той части коры или мантии, откуда включение вынесено. Нередко можно получить весьма ценную информацию о возрасте включений и о соотношении с возрастом вмещающей магматической породы.

Выяснилось, что вне зависимости от «географии» метаморфизма для всей коры в целом наблюдаются весьма четкие зависимости температуры от глубинности, точнее, от давления. Эти зависимости различаются лишь

для участков коры с различной геотектонической эволюцией. Мы располагаем данными лишь по парагенезисам пород, слагающих континентальную кору. Поэтому все приводимые выводы будут касаться именно коры континентального типа, но в зависимости от степени ее развития.

Оценку T — P -условий метаморфизма в эвгеосинклинальных участках коры следовало бы начать со спилитизации или же серпентинизации — это наиболее ранние метаморфические процессы. Однако они отражают еще стадию развития коры океанического типа, формирующуюся в зонах растяжения (Пейве, 1969). Поэтому влияние давления на минеральные равновесия здесь ничтожно, так как его величины практически ограничиваются весом столба воды в древних океанах. Метаморфизм «континентального типа» по существу начинается с возникновения цеолитовых пород, глаукофановых и зеленых сланцев. Он достигает апогея при преобразовании вулканических толщ в амфиболиты и гранатовые амфиболиты (Марков, 1970), перидотитов из бывших рифтовых долин и конформных разломов — в эклогиты и гранатовые перидотиты. Изменение T — P -условий метаморфизма здесь выражено очень четко. В предшествующих работах было показано (Перчук, 1967_{3,4}, 1970₁), что глаукофановые сланцы формируются в глубоководных океанических желобах в условиях относительно низких температур (300—450° С) и высоких давлений (9—12 кбар). Такие значения и раннее предполагались многими исследователями глаукофановых сланцев. Однако с помощью диаграмм фазового соответствия мы получили возможность оценить их объективно. Следует отметить, что эти оценки были недавно подвергнуты ревизии Н. Л. Добрецовым (1972), который, несмотря на целый ряд критических ремарок, получил те же самые интервалы T — P -условий метаморфизма глаукофановых сланцев.

Сейчас уже нет сомнения, что серпентинизация накладывается на гипербазиты не только в эмбриональную стадию развития эвгеосинклиналей, когда еще преобладает океаническая кора. Давления 6—8 кбар и температура 450—550° С обычны для формирования серпентинитов в офиолитовых поясах континентальной коры (Маракушев, 1968₂; Маракушев и Перчук, 1971). Наконец, температуры 550—650° С и давления 4—6 кбар четко устанавливаются для самых различных парагенезисов гранатовых амфиболитов из эвгеосинклинальных участков коры; причем контроль спада давления и некоторого возрастания температуры фиксируется двухэтапной эклогитизацией перидотитовых массивов из зон глубинных разломов, отграничивающих эвгеосинклинали от миегосинклиналей (Перчук, 1967₃; Удовкина, 1971). Характерно, что на этом этапе метаморфизма во многих участках континентальной коры эвгеосинклинального типа проявляется гранитизация.

Последовательность метаморфических реакций в развитии этих комплексов прослеживается очень четко от самых ранних до поздних этапов, начиная с метаморфизма цеолитовой, пумпеллитовой и глаукофансланцевой фации и кончая фацией гранатовых амфиболитов. В ряде метаморфических поясов сохранилась зональность, отражающая эту эволюцию во времени и пространстве. Такую зональность реставрировал недавно Эрнст (Ernst, 1971) в эвгеосинклинальных зонах Хоккайдо, Францисканской формации и Западной Европы (Южные Альпы). Один из этих примеров приведен на рис. 81. От внешней зоны (цеолитовой) к внутренней здесь возрастает температура метаморфизма. Однако максимальные давления фиксируются в зоне бывшего глубоководного желоба, метаморфизованные осадки которого ныне представлены зоной зеленых и глаукофановых сланцев. Во внешних зонах T — P -условия метаморфизма, вероятно, близки к зависимостям, представленным на рис. 82. Они намечены по экспериментальным и расчетным данным, полученным Л. П. Гуревич (ИЭМ АН СССР) специально для пород цеолитовой и пренит-пумпеллитовой фаций.

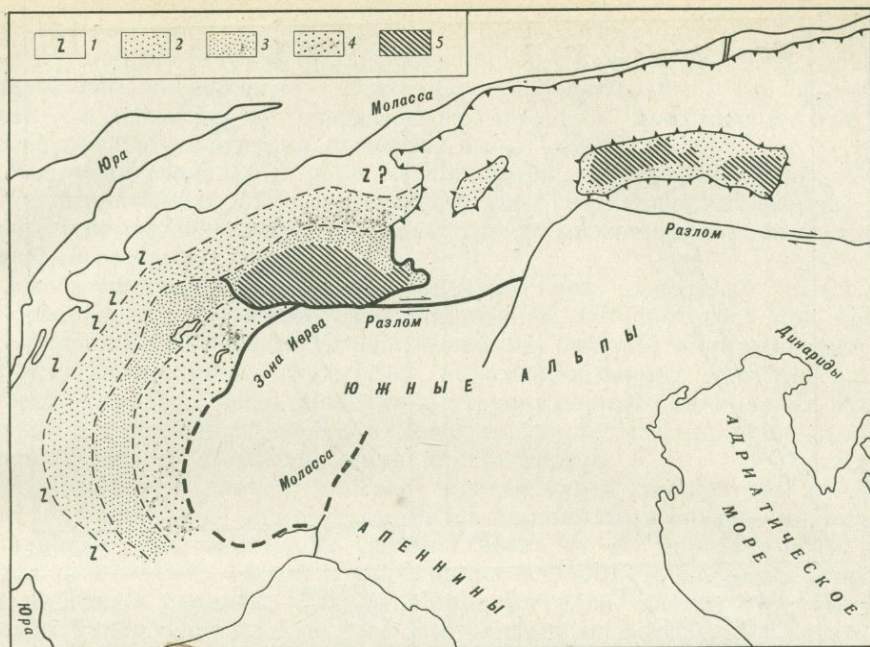
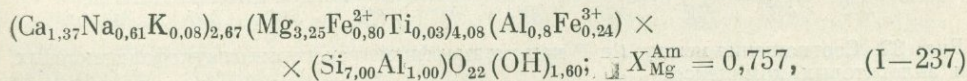


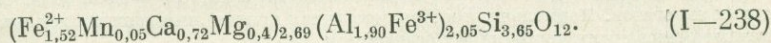
Рис. 81. Метаморфическая зональность в эвгеосинклинали альпийского типа (Ernst, 1974)

1 — зона ломонитовых пород; 2 — прениг-пумпелиитовая зона; 3 — глаукофановые и зеленые сланцы; 4 — амфиболиты с линзами эклогитов; 5 — зона высокотемпературного плутоно-метаморфизма

Прямое доказательство начальной, более высокотемпературной эволюции метаморфизма глаукофановых сланцев привели недавно Е. Д. Василевская и А. П. Казак (1971). Ими описан случай замещения глаукофансланцевых ассоциаций (Gl + Ab + Ep + Chl + Mu + Sph; Gl + Lav + Ep + Mu; Gl + Ep + Gr + Mu + Ru) парагенезисом Am + Gr + Mu + Ru через промежуточные ассоциации (Am + Gl + Gr + Ep + Mu + Ru). Амфибол представлен «ганстингситом»



а гранат — альмандином с примесью гроссуляра и пироба ($X_{\text{Mg}}^{\text{Gr}} = 0,189$)



Температура равновесия по диаграмме фазового (Gr + Am) соответствия составляет 400° С.

Аналогичные соотношения местами наблюдаются и в южноуральских глаукофановых сланцах (Ленных, 1968).

Термодинамические и геохимические условия метаморфизма эвгеосинклиналильных участков земной коры на всех стадиях сходны с условиями метаморфизма в областях развития железистых докембрийских формаций. Их объединяет кремнистый состав осадков, натровый характер метасоматических процессов, тектоническая выдержанность метаморфических поясов по простиранию, наличие бедных калием пород и т. п.

Многочисленные данные по оценкам T — P -условий минеральных равновесий в глаукофансланцевых и эклогитовых комплексах из рассматриваемых эвгеосинклиналильных областей приводились ранее (Перчук, 1967₃, 1970₁, 1972₄). На диаграммах рис. 82 приведены

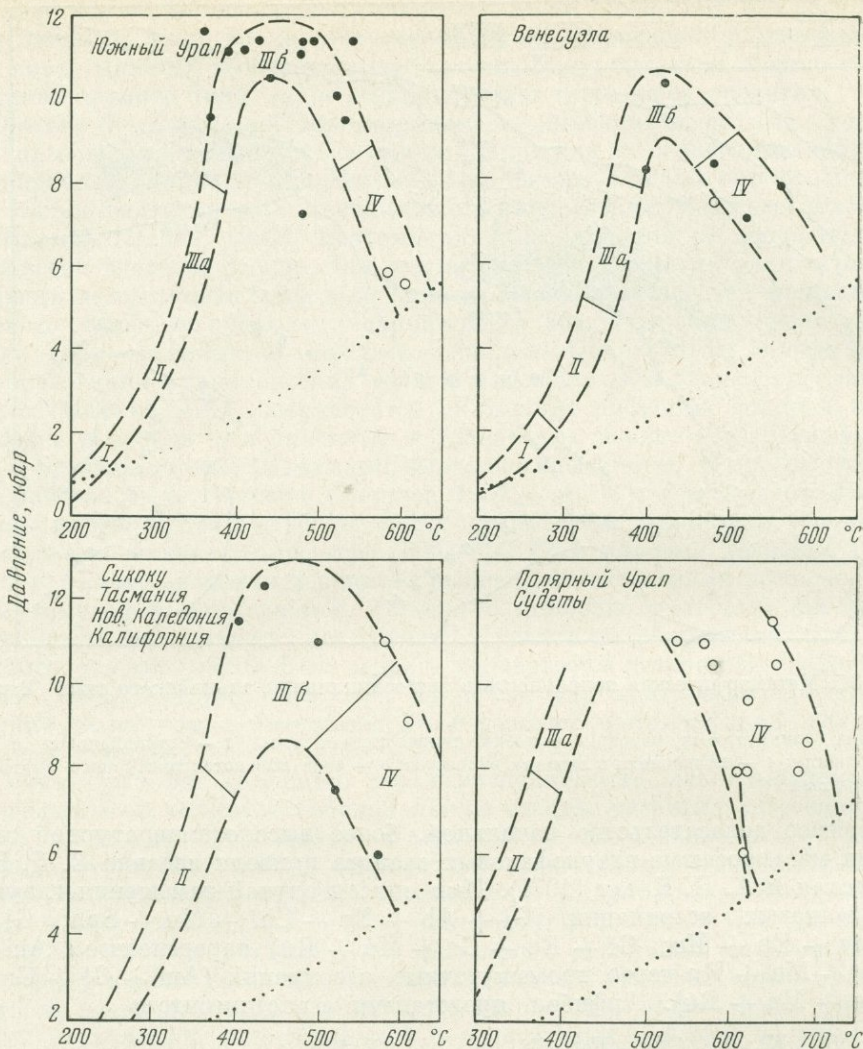


Рис. 82. Соотношение между t и P при метаморфизме некоторых глаукофансланцевых и эклогитовых комплексов

Метаморфическая зональность: I — цеолитовая зона, II — прениит-пумпелиитовая зона, IIIa — зеленосланцевая зона, IIIb — глаукофансланцевая зона, IV — зона амфиболитов и амфиболитовых эклогитов. Нормальная геотерма (точечная кривая) выведена по данным термобарометрии метаморфизованных терригенных осадков (см. рис. 83)

кривые, отражающие эволюцию метаморфизма в этих комплексах. Левая часть соответствует эволюции глаукофансланцевых и эклогитовых комплексов на ранних стадиях тектонического развития и метаморфизма континентальной коры. Правая ветвь полностью соответствует условиям метаморфизма основных и ультраосновных пород в эпоху складчатости и консолидации коры, когда на нее накладывается «нормальный» уровень $T-P$ -градиента.

Кривые на диаграммах рис. 82 рассчитаны по $T-P$ -параметрам для 40 образцов (Перчук, 1970₁, 1971₁) из пород самых различных комплексов (Южный и Полярный Урал, Самбагава, Францисканский, Судетский и др.).

Таким образом, развитие эвгеосинклиальных участков коры является двухэтапным. Первый этап характеризуется экстремальным изменением давления и некоторым разогреванием коры. Этот этап мы назвали прото-

метаморфическим (Перчук, 1972₄), а соответствующую ему формацию пород — протометаморфической. Она формируется, вероятно, в областях поддвигаания океанических плит под континентальные, где возможно локальное развитие зон повышенного давления, превышающего в 2—3 раза давление нагрузки лежащих выше пород.

Миогеосинклиальный этап метаморфизма соответствует эпохе изменения терригенных осадков (накопленных во внутренних морях) под воздействием высокотемпературных флюидов, просачивающихся по дислоцированным зонам.

Миогеосинклиальный период развития коры охватывает целый ряд геотектонических и метаморфических этапов. Он протекает при непрерывном сжатии (складчатости и дислокациях) и возрастании температуры. Геотектонически это, по-видимому, определяет период развития вулканических островов, возникновения внутренних морей, накопления вулканогенных и осадочных пород, их прогрессивного метаморфизма в эпоху консолидации, т. е. превращения в платформу.

На диаграмму рис. 83 нанесена кривая связи температуры с давлением (глубинностью) при метаморфизме терригенных толщ в миогеосинклиальных участках коры. Она построена по 95 парагенезисам кордиерит-гранатовых, биотит-гранат-силлиманитовых и пироксен-гранатовых гнейсов и сланцев, а также ставролит-гранат-кианит-мусковит-биотитовых пород. Оценки T и P осуществлялись по выведенным во второй главе диаграммам, а для пироксен-гранатовых парагенезисов — по диаграммам, рассчитанным ранее (Перчук, 1970а). Общее уравнение кривой найдено методом наименьших квадратов:

$$P = 18,904 - 84,011 (t \times 10^{-3}) + 131,949 (t \times 10^{-3})^2 - 52,028 (t \times 10^{-3})^3 \text{ кбар.} \\ (I-239)$$

Получено оно исключительно в целях сопоставления с кривыми, рассчитанными на основе данных по тепловым потокам. Разброс точек на диаграмме рис. 83 не является случайным. Он отражает реальные соотношения между температурой и давлением при метаморфизме. В этот диапазон T и P укладывается практически вся система минеральных фаций для глиноземистых пород, амфиболитов и основных кристаллических сланцев. В частности, при метаморфизме гранулитов интервал давлений может составлять от 5 до 12 кбар и выше. Такие соотношения наблюдаются, например, на Алданском щите. Здесь выделяются три субфации глубинности. Наименьшим давлениям соответствуют образования иенгской серии, развитые в западной части щита, наибольшим — породы южной окраины этого стратиграфического комплекса, восточной части щита отвечают промежуточные значения глубинности. Соответственно с возрастанием давления возрастает температура метаморфизма (Кицул, 1974).

Как видно, те общие соотношения, которые иллюстрирует диаграмма на рис. 83, четко прослеживаются в частных случаях зональных метаморфических комплексов миогеосинклиальных участков земной коры.

На рис. 83 нанесены кривые современных градиентов, рассчитанные на основе данных по тепловым потокам с геосинклиальных участков земной коры разного возраста (Гордиенко и Кутас, 1970). T — P -градиент под альпийскими геосинклиналями (на примере Закарпатья), по-видимому, отражает современные условия метаморфизма. На рис. 83 видно, что этот градиент очень близок к полученному на основе данных по термо-барометрии (см. (I—229)) для древних метаморфических комплексов. Однако видно, что древний градиент dt/dh значительно выше, т. е. в палеозое и докембрии на данной глубине протекал более высокотемпературный метаморфизм. По мере консолидации коры, т. е. превращения

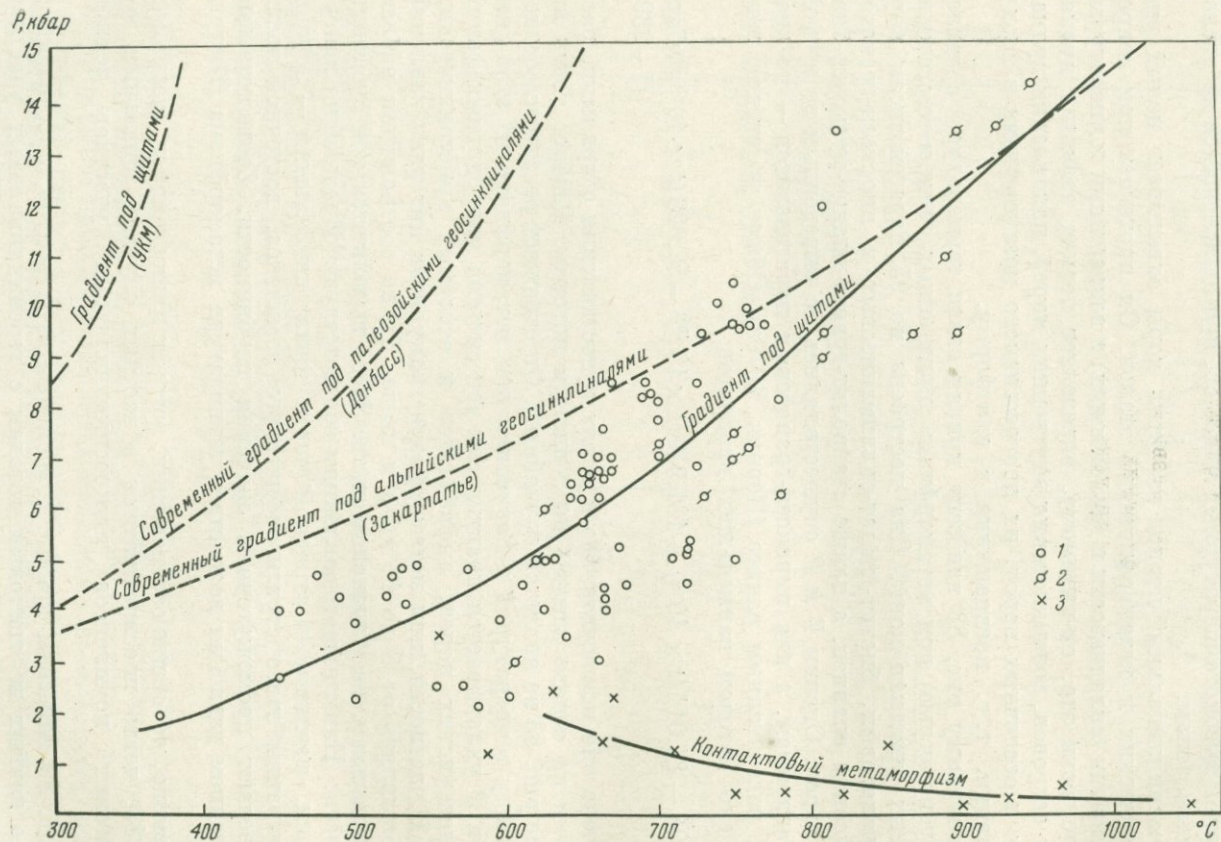


Рис. 83. Режим температуры и давления в метаморфизованных миогеосинклинальных участках земной коры

Пунктиром показаны современные градиенты (Гордиенко и Кутас, 1970), сплошной линией — древний «градиент», по данным минералогической термо- и барометрии. 1 — глиноземистые гнейсы и сланцы; 2 — основные кристаллосланцы и амфиболиты; 3 — контактовые роговики

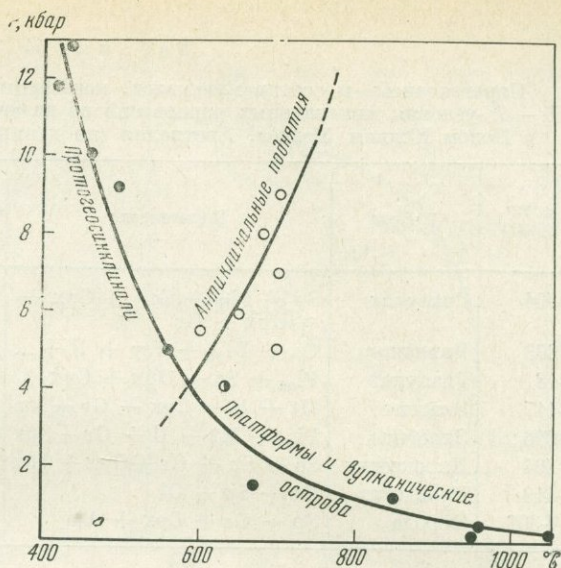


Рис. 84. Принципиальная схема режима температуры и давления при формировании метаморфических и магматических пород на разных этапах развития земной коры

ее в платформу, процессы регионального метаморфизма затухают, градиент dt/dh снижается — кора остывает. На этом этапе широко проявлен контактовый метаморфизм, связанный с внедрением трапфов и других платформенных интрузий основного и ультраосновного-щелочного состава. Это интрузивы типа Хибинского, Мончегорского, Норильского, Седбери, стратиформные плутоны типа Скаергаарда и Ловозера, массивы Меймеча-Котуйской провинции, различные трубки взрыва. Метаморфизм, связанный с ними, обычно высокотемпературный и малоглубинный. Если объединить все типы контактового метаморфизма, т. е. включить в рассмотрение и зоны так называемого плутонометаморфизма, то получается любопытная взаимосвязь между глубиной и температурой:

$$P_s = 28,904 - 86,7(t/1000) + 89,159(t/1000)^2 - 31,138(t/1000)^3 \text{ кбар.} \quad (I-240)$$

Она показана в виде кривой в нижней правой части диаграммы на рис. 83 и отражает эволюцию метаморфизма на поздних стадиях консолидации континентальной земной коры: малоглубинный метаморфизм контактовых ореолов основных, ультраосновных и щелочных интрузий более высокотемпературный по сравнению со среднеглубинным «плутонометаморфизмом». В этом отношении тенденция эволюции метаморфизма платформенной стадии как бы напоминает развитие метаморфизма на ранних этапах развития геосинклиналей (эвгеосинклинальный период). Схематически это отражено на диаграмме рис. 84.

Рассмотрим некоторые примеры регионального распределения температуры с глубиной. Наилучшим образом это можно сделать по данным термо- и барометрии минеральных равновесий во включениях из трубок взрыва.

В Австралии (шт. Новый Юж. Уэльс, Делегат) недавно описаны включения в двух трубках взрыва (Lovering a. White, 1964; 1969). Они залегают среди девонских гранитов и сложены брекчированными нефелинитами. Включения представлены чарнокитами, различными плагиоклазовыми и плагиоклаз-скаполитовыми гранулитами, фассаитовыми эклогитами и гранатовыми перидотитами. Химические анализы сосуществующих минералов из этих включений позволяют оценить T — P -условия их равновесий и наметить изменение температуры с глубиной. Данные по магнезиальности и некоторым другим параметрам состава приве-

Т а б л и ц а 54

Парагенезисы и состав минералов, коэффициенты распределения магния и $T-P$ -условия минеральных равновесий во включениях в брекчиях трубок взрыва в Новом Южном Уэльсе, Австралия (по данным Lovering a. White, 1969)

Номер образца	Порода	Парагенезис	Mg : (Mg + Fe + Mn)				
			Cpx	Orx	Gr	Am	Bi
R-804	Гранулит	Sp + Pl ₉₃ + Sc ₈₀ + Cpx + + Orx + Gr	0,833	0,786	0,550	—	—
R-803	Чарнокит	Qz + Pl ₅₅ + Fsp + Il + ...	+	0,567	—	0,550	0,545
R-18	Гранулит	Pl ₈₉ + Sc + Orx + Cpx	0,775	0,700	—	—	—
R-117	Эклогит	Mt + Il + Cpx + Gr + Am	0,697	—	0,584	0,635	—
R-396	Эклогит	Pl ₄₆ + Mt + Il + Gr + Cpx	0,850	—	0,775	+	—
R-394	Пироксенит	Sc + Sp + Gr + Orx + Cpx	0,888	0,893	0,785	—	—
R-449	Перидотит	Gr + Sp + Ol	0,730	—	0,621	—	—
GA-303	Порода	Sp + Gr + Cpx + Am	0,800	—	+	0,700	0,760

Т а б л и ц а 54 (окончание)

Номер образца	Порода	Парагенезис	K_D^{Mg}		$t, ^\circ\text{C}$	$P, \text{кбар}$
			Gr — Cpx	Gr — Orx		
R-804	Гранулит	Sp + Pl ₉₃ + Sc ₈₀ + + Cpx + Orx + Gr	0,245	0,333	680	9,4
R-803	Чарнокит	Qz + Pl ₅₅ + Fsp + Il + ...	—	—	725	12
R-18	Гранулит	Pl ₈₉ + Sc + Orx + Cpx	—	—	930	—
R-117	Эклогит	Mt + Il + Cpx + Gr + Am	0,61	—	1120	21
R-396	Эклогит	Pl ₄₆ + Mt + Il + Gr + Cpx	0,61	—	1120	21
R-394	Пироксенит	Sc + Sp + Gr + Orx + Cpx	0,46	0,46	975	16
R-449	Перидотит	Gr + Sp + Ol	0,605	—	1050	19,5
GA-303	Порода	Sp + Gr + Cpx + Am	—	—	720	10

дены в табл. 54. Там же рассчитаны значения коэффициентов распределения. Рассмотрим пример, из которого станет ясен метод и принцип этих оценок.

В обр. R-804 присутствует ассоциация Cpx + Orx + Gr + Pl + Sp. Она очень близка к равновесию $Di_{88} + Gr(Pyr) = An + Sp + Orx$, изученному Куширо и Йодером (Kushiro a. Yoder, 1966). Но магнезиальность минералов в обр. R-804 отличается от этого равновесия, и значительно. Так, у граната $X_{Mg} = 0,55$. По $\lg \bar{K}_{FeO}$, температура равновесия (см. рис. 31) около 900° , что дает по кривой Куширо и Йодера $P = 9 \text{ кбар}$. С учетом железистости минералов, t должна значительно снизиться. Действительно, по изотермам распределения кальция между Gr и Cpx ($X_{Ca}^{Cpx} = 0,957$) устанавливается значение 680°C (Perchuk, 1968). То же значение получается на пересечении изолиний K_D^{Mg} для равновесий Gr — Orx и Gr — Cpx (Перчук, 1970₁) (см. рис. 35) при $9,4 \text{ кбар}$. С диаграммы предела устойчивости Orx_{Al} с Gr (см. рис. 43) при $t = 680^\circ$ и содержании в Orx 2,53% Al_2O_3 берем значение $P = 9,4 \text{ кбар}$. Таким образом, параметры равновесия минералов в обр. R-804 определяются достаточно уверенно. Аналогичным путем были определены $T-P$ -параметры равновесий в остальных образцах из трубки взрыва № 1 в районе Делегат, которые дали представление об изменении температуры с глубиной в мезозойское время (рис. 85).

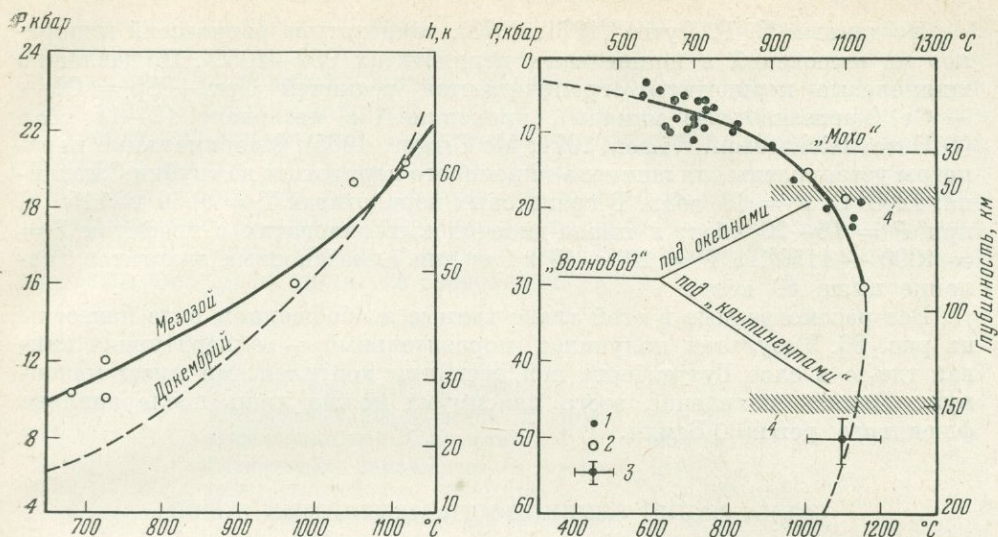


Рис. 85. Изменение температуры с глубиной в штате Новый Южный Уэльс, Австралия (по данным табл. 54) в мезозое

Докембрийский градиент рассчитан по уравнению (I-229)

Рис. 86. Изменение температуры с глубиной в континентальных участках земной коры и верхней мантии по обобщенным данным термо- и барометрии минеральных равновесий в древних метаморфических и магматических породах

1 — наши данные; 2 — данные Б. Г. Лутца (1971); 3 — обобщенные координаты T и P для алмазосных эклогитов (Н. В. Соболев, 1971); 4 — средние отметки слоя Гуттенберга («волновод») под океанами и континентами

Абсолютный возраст включений определялся К—Ar методом (Lovering a. Richards, 1964; Lovering a. White, 1969):

Образец	Порода	Возраст, млн. лет
R-112	Плагиоклаз-двуспироксеновый гранулит	Pl—121 × 10 ⁶ Срх—167 × 10 ⁶
R-117	Фассаитовый эклогит	Срх—167 × 10 ⁶] Am—168 × 10 ⁶
R-130	Гранулит	Срх—171 × 10 ⁶
GA-303	Брекчия из трубки	Phl—194 × 10 ⁶

Для сравнения те же авторы приводят возраст включений в трубке «Робертс Виктор» (Юж. Африка) (Phl — 142 × 10⁶ лет и Срх — 68 × 10⁶ лет) и возраст включения в базальте из кратера Солт-Лайк на Гавайях (Срх — 1407 × 10⁶ лет). Температура и давление для этого включения оцениваются нами следующими цифрами: $t = 1140^{\circ} \text{C}$, $P = 18,5 \text{ кбар}$ (Срх_{0,815} + Орх_{0,828} + Gr_{0,725} + Sp).

Многочисленные данные по составу и парагенезису минералов из включений в кимберлитовых трубках приведены в работах Н. В. Соболева (1971) и Б. Г. Лутца (1973) и др. На основе этих данных авторами были сделаны приближенные оценки температуры (см. рис. 78) и давления. Любопытно, что максимальные значения температуры отмечаются для перидотитов (1000—1400°С), тогда как алмазосные эклогиты и парагенезисы минералов, включенных в алмазы, не встречены при температуре выше 1200°С (максимум на 1100°). Вместе с тем перидотиты — менее глубинные породы, чем алмазосные эклогиты. По данным Н. В. Соболева (1971), давление в этих породах оценивается примерно в 50—60 кбар, а температура 1000—1100°С.

По данным Б. Г. Лутца (1971, 1973), температура равновесий минералов из включений в шпинелевых перидотитах 950—1050°. По давлению шпинелевые перидотиты ограничиваются реакцией $Orx + Sp = Ol + Gr$ (магнезиальные минералы), проходящей в интервале 12—14 кбар (O'Hara, Richardson, Wilson, 1971; Mc Gregor, 1965). Максимальные параметры установлены для шпинель-пиропового перидотита из трубки Слюдянка: 1200° С, $P = 18$ кбар. В гранатовых перидотитах $T = 1050 \div 1150$ ° С при $P = 16-20$ кбар; в пироп-диопсидовых эклогитах с графитом $T = 1000 \div 1150$ °, а $P = 20 \div 40$ кбар; для алмазонасных эклогитов давление выше 40 кбар.

Все рассмотренные в этой главе данные в обобщенном виде нанесены на рис. 86. Результат получился поразительный — температурная кривая где-то в слое Гуттенберга под древними континентами имеет максимум. Понять появление этого максимума можно лишь после анализа флюидного режима Земли.

СХЕМА ФАЦИЙ ГЛУБИНОСТИ МАНТИЙНЫХ ПОРОД

Трудно сказать, каково число схем фаций глубинности пород верхней мантии. Однако до глубин 150—200 км мнения многих авторов совпадают (Mac Gregor, 1965; D. Green a. Ringwood, 1966; Лутц, 1973; Н. В. Соболев, 1971 и др.) — на смену пироксенитам и гранатовым пироксенитам при повышении глубинности приходят эклогиты (кианитовые эклогиты, гроспидиты и т. п.). Наиболее общей представляется схема Мак-Грегора (Mac Gregor, 1968), который предложил различать фации глубинности для пород основного и ультраосновного состава. При этом им использовались экспериментальные данные по стабильности минеральных парагенезисов в зависимости от давления при температурах субсолидуса. Оригинальной в его схеме следует признать корреляцию типа включений с составом базальтов и кимберлитов, вмещающих эти нодулы (табл. 55).

Таблица 55

Фации глубинности и состав пород мантии при температуре ее субсолидуса (Mac Gregor, 1968)

Тип магмы	Включения	Фация		Интервал давления, кбар	Глубина, км
		ультраосновная	основная		
Субщелочные базальты	Габбро, пироксенит, плагиоклазовый перидотит	Плагиоклазовых перидотитов	Габбро	0—15	0—50
Безнефелиновые щелочные базальты	Габбро, пироксениты, шпинелевые перидотиты, эклогиты	Шпинелевых перидотитов	Пироксен-гранатовых гранулитов	8—25	25—75
Нефелинсодержащие щелочные базальты, кимберлиты	Шпинелевые перидотиты, эклогиты, гранатовые перидотиты	Гранатовых перидотитов	Эклогитов	18—55	60—180

Исследования эклогитовых и перидотитовых включений за последние 3—4 года показали, что фации гранатовых перидотитов и эклогитов вряд ли совместимы в мантии по глубинности. Скорее всего, ниже 60—80 км гранатовые перидотиты составляют незначительную часть от общего объема эклогитов — кианитовых и гроспидитов. В пределах этой «эклогитовой зоны» можно уже сейчас наметить границу субфаций между кианитовыми эклогитами и гроспидитами: при $T = 1000$ ° С она проходит на

глубине 125 км ($P_s = 40$ кбар), т. е. практически совпадает с границей фазового перехода графит — алмаз. Эта граница четко определяется горизонтальной пунктирной линией на диаграмме состав — давление (см. рис. 80), рассчитанной при $T = 1100^\circ \text{C}$ для равновесия клиношироксена и граната из кианитовых эклогитов и гроспидитов на основе экспериментальных данных Т. Грина (Green, 1967).

С учетом того, что T — P -градиент в верхней мантии изменяется очень слабо (см. рис. 86), смена минеральных парагенезисов есть функция лишь давления и состава пород. В связи с этим «изотермическая» схема фаций в общем виде представляется следующей:

Фация	P , кбар
Плагиоклазовых перидотитов, основных гранулитов и габбро	0—8 (20—40 км)
Шпинелевых перидотитов и широксен-гранатовых гранулитов	8*—25 (25—75 км)
Гранатовых перидотитов и гранатовых лерцолитов, эклогитов	12*—70 (35—200 км)
субфация кианитовых эклогитов	до 40 (до 125 км)
субфация гроспидитов и алмазных эклогитов	Более 40 (более 125 км)

Звездочками помечены цифры давления, предельного для стабильности данной ассоциации ультраосновных пород. Так, по экспериментальным данным О'Хары с сотрудниками (O'Hara, Richardson & Wilson, 1971), граница между шпинелевыми и гранатовыми лерцолитами не зависит от температуры и проходит при $P = 12$ кбар.

ФЛЮИДНЫЙ РЕЖИМ И МАГМАТИЗМ

Глава третья

ФЛЮИДНЫЙ РЕЖИМ МЕТАМОРФИЧЕСКИХ
И МАГМАТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

До сих пор мы концентрировали внимание на T — P -условиях минеральных равновесий в метаморфических и магматических породах. Это позволило наметить некоторые общие закономерности изменения температуры с глубиной земной коры и обсудить с данных позиций принцип минеральных фаций. Однако никакие метаморфические и магматические процессы невозможны без участия флюидов — продуктов дегазации внутренних частей Земли (Коржинский, 1962; Виноградов, 1962). Их состав и парциальное давление отдельных газов обладают значительным влиянием на T — P -условия этих процессов. Более того, термодинамический анализ флюидного режима земной коры показывает, что энергия процессов метаморфизма и магматизма во многом связана с кинетикой окислительно-восстановительных реакций при дегазации мантии, а минеральные равновесия являются критериями оценки $P_{\text{H}_2\text{O}}$, P_{O_2} , P_{CO_2} , P_{CO} , P_{H_2} , P_{CH_4} и т. п. (Маракушев и Перчук, 1971).

В этой главе будут рассмотрены термодинамические свойства некоторых газов и их смесей; на этой основе будет произведен расчет ряда газовых и газовой-минеральных равновесий. Далее будет предпринята попытка наметить некоторые общие закономерности флюидного режима Земли.

КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
НЕКОТОРЫХ ГАЗОВ И ИХ СМЕСЕЙ ПРИ ВЫСОКИХ T И P

В расчетах, касающихся флюидного режима и процессов плавления горных пород, приходится широко использовать реакции с участием газовой фазы. Поэтому необходимо иметь данные при высоких температуре и давлении по важнейшим термодинамическим свойствам газов, таких как вода, углекислота, водород, метан и их смеси. Подавляющая масса таких определений относится к области низкого давления и не может быть полностью использована в термодинамических расчетах. Поэтому необходимо найти пути достаточно приближенной экстраполяции свойств газов в области высокого давления и температуры. Главнейшие энергетические функции газов — летучесть, энтропия, теплоемкость и др. — вычисляются на основе P — V — T -данных по известным термодинамическим соотношениям

$$S_T^P = (S_T^0 - S_0^0) - \int_1^P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP, \quad (\text{II}-1)$$

$$G_T^P = (G_T^0 - G_0^0) + \int_1^P (V)_T dP, \quad (\text{II-2})$$

$$(\ln f_i)_T^P = (\ln f_i)_T^0 + \frac{1}{RT} \int_1^P V dP, \quad (\text{II-3})$$

где

S_T^P — молярная энтропия газа при данных T и P ;

G_T^P — молярная свободная энергия Гиббса для газа при данных T и P ;

S_T^0 — молярная энтропия газа при данной T и $P = 1$ бар;

G_T^0 — молярная свободная энергия Гиббса для газа при данной T и $P = 1$ бар;

S_0^0 — молярная энтропия газа при $T = 0^\circ \text{K}$ и $P = 1$ бар;

G_0^0 — молярная свободная энергия Гиббса для газа при $T = 0^\circ \text{K}$ и $P = 1$ бар;

$(f_i)_T^P$ — фугитивность (летучесть) газа i при данных T и P ;

$(f_i)_T^0$ — фугитивность (летучесть) газа i при данной температуре T и $P = 1$ бар;

V_i — молярный объем газа.

Фугитивность газа при постоянной температуре связана с его давлением P_i через коэффициент фугитивности γ_i

$$(\gamma_i) = \frac{(f_i)_T^P}{P_i}, \quad (\text{II-4})$$

$$(\gamma_i^0) = \left(\frac{(f_i)_T^0}{P_i} \right)_T, \quad (\text{II-5})$$

который показывает степень отклонения данного газа от идеального, так что

$$(\gamma_i^P/\gamma_i^0)_T = - \frac{1}{RT} \exp \int_0^P (\bar{V} - V) dP, \quad (\text{II-6})$$

где \bar{V} — объем идеального газа. Обозначим $\bar{V} - V$ через ΔV . Тогда можно использовать соотношение

$$\Delta V + \frac{PV}{RT} = 1, \quad (\text{II-7})$$

где PV/RT — коэффициент сжимаемости Z_i — единственная доступная для экспериментального определения величина.

Шоу и Уонс (Shaw a. Wones, 1964) напомнили, что существует способ (Tunell, 1931) несколько иного математического представления фугитивности при постоянстве температуры:

$$RT \ln (f_i^P/f_i^0) = RT \ln P - \int_0^P \left(\frac{RT}{P} - V_i \right) dP. \quad (\text{II-8})$$

Это уравнение, выраженное через коэффициент фугитивности, приобретает вид

$$\ln (\gamma_i^P/\gamma_i^0) = \int_0^P \left(\frac{V_i}{RT} - \frac{1}{P} \right) dP. \quad (\text{II-9})$$

Обозначим через σ величину $V_i/RT - 1/P$. Тогда уравнение (II-9) можно переписать в более краткой форме:

$$\ln (\gamma_i^P/\gamma_i^0) = \int_0^P \sigma dP. \quad (\text{II-10})$$

Очевидно, что, исходя из данных по коэффициентам фугитивности газа i , легко рассчитать его энтропию и молекулярный объем

$$S_i = \left(\frac{RT \partial \ln(\gamma_i P_i)}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial (G_T^P - G_T^0 + G_0^0)}{\partial T} \right)_P, \quad (\text{II}-11)$$

$$V_i = \left(\frac{RT \partial \ln(\gamma_i P_i)}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial (G_T^P - G_T^0 + G_0^0)}{\partial P} \right)_T. \quad (\text{II}-12)$$

Существуют способы расчета коэффициентов фугитивности газов на основе принципа соответственных состояний (Newton, 1965; Pitzer, 1955). По этому принципу выводятся однозначные зависимости между величинами $Z_i = PV_i/RT$ и $\bar{T} = T/\bar{T}_{\text{крит}}$, $\bar{P} = P/P_{\text{крит}}$ и $\bar{V} = V/V_{\text{крит}}$, которые носят названия *приведенных параметров*. Используя эти зависимости, можно с удовлетворительной точностью рассчитать термодинамические свойства газов, но, как показал опыт, лишь при относительно низких значениях давления. С ростом P ошибка резко возрастает. Например, фугитивность CO_2 при 400°C и 7000 атм , по экспериментальным данным, составляет 156 кбар (Циклис и др., 1969; Перчук и Карпов, 1973), а по расчетам на основе принципа соответственных состояний $f_{\text{CO}_2} = 89 \text{ кбар}$ (Рыженко и Волков, 1974).

Водяной пар. Несмотря на широкое использование этого газа в технике, $P - V - T$ -данные в широком интервале T и P были получены лишь недавно Бэрнемом, Холлуэем и Дэвисом (Burnham, Holloway a. Davis, 1969) в отделе геохимии и минералогии Пенсильванского университета. Удельные объемы водяного пара измерены ими в интервале $t = 20 \div 225^\circ \text{C}$ и при $P = 8900 \text{ бар}$. На этой основе ими рассчитаны молярные свободные энергии, энтропии, фугитивности и коэффициенты фугитивности H_2O до $10\,000 \text{ бар}$ и до 1000°C .

Некоторые из этих функций ($f_{\text{H}_2\text{O}}$ и $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}$) будут приведены, поскольку они потребуются при дальнейших вычислениях. Ряд величин пришлось пересчитать, исходя из $P - V - T$ -данных (Burnham, Holloway a. Davis, 1969). К их числу относятся значения молярного объема $V_{\text{H}_2\text{O}}$, молярных свободных (относительных) энергий $G_T^P - (G_T^0 - G_0^0)$ и G_T^P , энтропии S_T^P .

В табл. 56 и на диаграмме рис. 87 показаны зависимости молярных объемов водяного пара от t и P , рассчитанные нами по удельным объемам (Burnham, Holloway a. Davis, 1969). В табл. 57 и на диаграмме рис. 88 приведены результаты расчета энтропии H_2O по формуле (II-1). Очевидно, что величины S_T^P близки к значениям, полученным Писториусом и Шарпом (Pistorius a. Sharp, 1960). В табл. 58 приведены относительные молярные свободные энергии $G_T^P - (G_T^0 - G_0^0)$ водяного пара, вычисленные по фугитивностям (табл. 59 и 60), а в табл. 61 даны величины G_T^P , рассчитанные по формуле (II-2).

При расчете значений молярной энтропии и свободной энергии в зависимости от температуры и давления необходимо знать изменение величин S_T^0 и $(G_T^0 - G_0^0)$ с возрастанием температуры. Эти величины табулированы в справочнике Л. В. Гурвича и др. (1962). Путем статистической обработки этих данных на ЭВМ «Наири» нами найдены эмпирические уравнения, которые с незначительной квадратичной ошибкой ($0,615 \text{ кал/моль}$) описывают температурную зависимость $(G_T^0 - G_0^0)$ и S_T^0 :

$$(G_T^0 - G_0^0) = 1585,63 (10^{-3}t)^3 - 8693,45 (10^{-3}t)^2 - 45\,553,19 (10^{-3}t) - 9904,09 \text{ кал/моль}, \quad (\text{II}-13)$$

$$(S_T^0)_{\text{H}_2\text{O}} = 44,67882 + 4,31024 (10^{-3}t)^3 - 13,90872 (10^{-3}t)^2 + 0,0229607 t \text{ кал/моль} \cdot \text{град}. \quad (\text{II}-14)$$

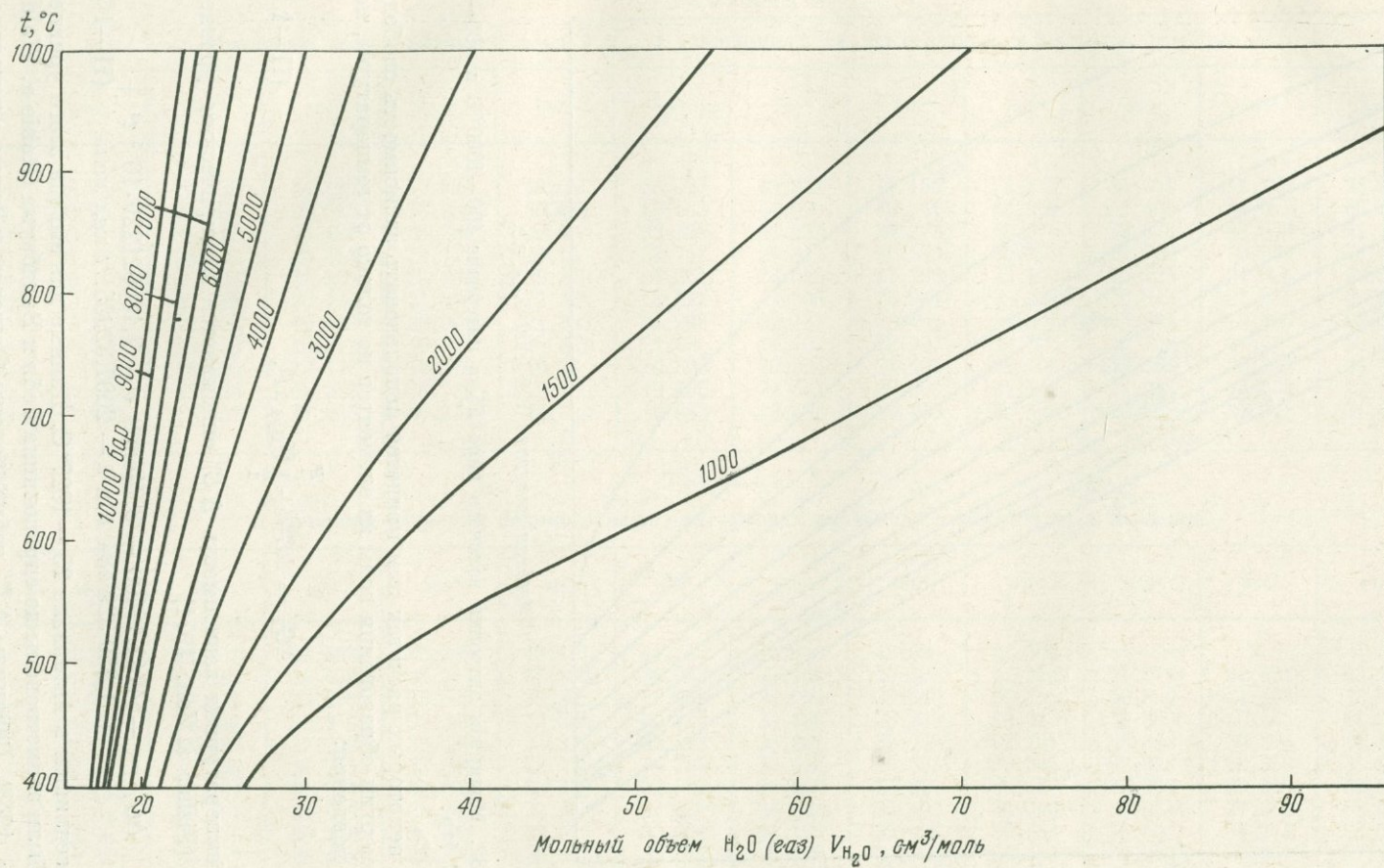


Рис. 87. Молярный объем водяного пара в зависимости от температуры и давления

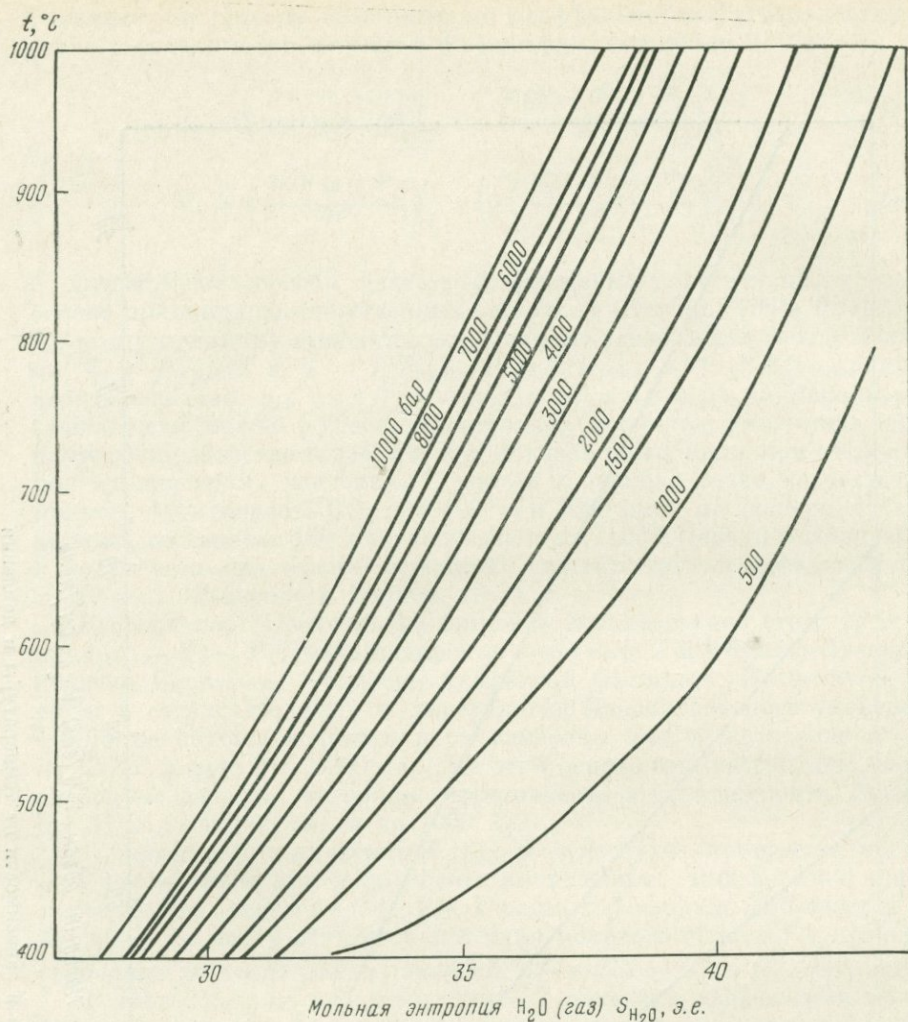


Рис. 88. Молярная энтропия водяного пара S_T^P в интервале 400—1000° С и 500—10000 бар

В некоторых расчетах нам придется использовать зависимость свободной энергии образования воды из элементов не только от температуры, но и от давления:

$$\Delta G_T^P = \Delta G_T^0 + \int_1^P V_{H_2O} dP, \quad (\text{II-15})$$

где температурная зависимость ΔG_T^0 описывается эмпирическим уравнением (Fisher a. Zen, 1971)

$$\Delta G_T^0 = -54742,19408 + 3,748898 t - 7,188621229 \cdot 10^{-5} t^2 + 1,259\,329\,484 t \ln t - 2097,329651/t \text{ кал./моль}, \quad (\text{II-16})$$

справедливым в интервале 25—1027° С. Данные для вывода этого уравнения были заимствованы из справочника Роби и Валдбаума (Robie a. Waldbaum, 1968). Величины ΔG_T^P табулированы Фишером и Зеном с использованием данных Бернема с сотрудниками (Burnham, Holloway a. Davis, 1969₂) по фугитивностям H_2O . Выборка $\overline{G_T^P}$ из расчета Фишера и Зена (Fisher a. Zen, 1971) приведена в табл. 62.

Т а б л и ц а 56

Молярный объем водяного пара $V_{H_2O}^{II}$ в зависимости от температуры и давления, $см^3/моль$

P , бар	400°	450°	500°	550°	600°	650°	700°	750°	800°	850°	900°	950°	1000° C
1 000	26,05	29,355	34,120	40,534	48,046	56,027	63,827	71,159	78,122	84,671	91,174	98,610	105,520
1 500	23,96	26,039	28,615	33,238	35,454	39,633	44,029	48,641	53,036	57,468	61,9	66,35	70,706
2 000	22,789	24,318	26,122	28,284	30,68	33,328	36,239	39,273	42,371	45,578	48,659	51,781	54,905
3 000	21,186	22,243	23,414	24,771	26,14	27,742	29,31	30,986	32,859	34,769	36,661	38,62	40,551
4 000	20,105	20,928	21,816	22,789	23,378	24,861	26,023	27,293	28,490	29,725	31,094	32,592	33,583
5 000	19,348	20,018	20,744	21,618	22,329	23,329	24,068	25,041	25,978	26,842	27,941	28,810	29,765
6 000	18,736	19,328	19,943	20,609	21,285	21,996	22,737	23,492	24,302	25,095	25,906	26,685	27,492
7 000	18,249	18,768	19,312	19,871	20,461	21,06	21,701	22,357	23,023	23,708	24,41	25,072	25,720
8 000	17,842	18,296	18,772	19,276	19,78	20,303	20,854	21,421	21,996	22,591	23,203	23,781	24,370
9 000	17,457	17,946	18,285	18,736	19,186	19,635	20,141	20,609	21,114	21,618	22,158	22,675	23,200
10 000	16,952	17,457	17,835	18,231	18,628	19,042	19,492	19,943	20,429	20,825	21,312	21,750	22,200

Т а б л и ц а 57

Молярная энтропия водяного пара при высоких значениях температуры и давления

P , бар	400°	460°	500°	560°	600°	660°	700°	760°	800°	860°	900°	960°	1000° C
500	32,380	35,461	37,402	39,286	40,177	41,253	41,868	42,699	43,202	—	—	—	—
1 000	31,365	33,219	34,463	36,244	37,303	38,675	39,467	40,508	41,128	41,971	42,471	43,149	43,558
1 500	30,825	32,471	33,523	35,045	35,983	37,269	38,059	39,146	39,805	40,688	41,308	42,077	42,446
2 000	30,446	31,986	32,959	34,363	35,230	36,433	37,188	38,255	39,143	39,800	40,465	41,246	41,586
3 000	29,890	31,326	32,262	33,586	34,371	35,424	36,081	37,049	37,701	38,683	39,303	40,110	40,482
4 000	29,472	30,855	31,755	33,026	33,779	34,785	35,412	36,338	36,965	37,928	38,559	39,443	39,927
5 000	29,133	30,481	31,359	32,600	33,333	34,312	34,920	35,817	36,430	37,389	38,040	39,016	39,622
6 000	28,845	30,167	31,029	32,249	32,969	33,929	34,524	35,403	36,006	36,964	37,630	38,673	39,362
7 000	28,593	29,896	30,746	31,949	32,660	33,606	34,193	35,058	35,653	36,604	37,274	38,335	39,043
8 000	28,363	29,657	30,498	31,690	32,393	33,329	33,909	34,764	35,352	36,292	36,951	37,979	38,641
9 000	28,166	29,446	30,281	31,463	32,160	33,087	33,662	34,510	35,093	36,020	36,659	37,618	38,182
10 000	27,984	29,259	30,090	31,264	31,955	32,874	33,443	34,286	34,867	35,784	36,403	37,278	37,713

Т а б л и ц а 58

Относительная молярная свободная энергия водяного пара ($G_T^P - (G_T^0 - G_0^0)$) при высоких t и P , кал/моль

P , бар	400°	460°	500°	560°	600°	660°	700°	760°	800°	860°	900°	960°	1000° C
500	7 112	8 217	8 874	9 783	10 349	11 180	11 728	12 530	13 053	—	—	—	—
1 000	7 446	8 648	9 413	10 500	11 183	12 184	12 827	13 769	14 376	15 274	15 865	16 740	17 316
1 500	7 742	8 983	9 781	10 935	11 668	12 750	13 449	14 474	15 136	16 112	16 754	17 695	18 315
2 000	8 022	9 288	10 107	11 297	12 061	13 190	13 924	15 001	15 698	16 729	17 405	18 395	19 048
3 000	8 547	9 848	10 695	11 930	12 726	13 911	14 687	15 834	16 579	17 680	18 401	19 460	20 159
4 000	9 040	10 367	11 235	12 501	13 319	14 542	15 344	16 533	17 307	18 453	19 204	20 306	21 029
5 000	9 510	10 859	11 742	13 033	13 869	15 120	15 941	17 160	17 956	19 133	19 906	21 036	21 775
6 000	9 964	11 332	12 228	13 539	14 390	15 663	16 500	17 743	18 555	19 759	20 548	21 702	22 452
7 000	10 407	11 790	12 697	14 026	14 888	16 180	17 030	18 294	19 120	20 345	21 148	22 323	23 086
8 000	10 838	12 235	13 152	14 496	15 369	16 677	17 538	18 819	19 658	20 900	21 717	22 912	23 690
9 000	11 260	12 669	13 595	14 952	15 834	17 157	18 028	19 324	20 172	21 431	22 259	23 473	24 268
10 000	11 673	13 094	14 027	15 396	16 286	17 555	18 501	19 810	20 667	21 941	22 778	24 009	24 820

Т а б л и ц а 59

Коэффициент фугитивности водяного пара при высоких значениях температуры и давления (Burnham, Holloway а. Davis, 1969)

P , бар	400°	460°	500°	560°	600°	660°	700°	760°	800°	860°	900°	960°	1000° C
500	0,409	0,565	0,647	0,739	0,781	0,834	0,864	0,896	0,913	—	—	—	—
1 000	0,263	0,379	0,459	0,570	0,632	0,716	0,762	0,819	0,848	0,885	0,905	0,928	0,940
1 500	0,219	0,318	0,389	0,493	0,557	0,647	0,700	0,770	0,807	0,856	0,883	0,913	0,930
2 000	0,202	0,294	0,361	0,461	0,523	0,615	0,671	0,747	0,788	0,844	0,875	0,912	0,932
3 000	0,199	0,288	0,353	0,450	0,512	0,605	0,664	0,747	0,795	0,858	0,895	0,939	0,964
4 000	0,246	0,341	0,409	0,508	0,540	0,638	0,700	0,787	0,838	0,907	0,947	0,994	1,020
5 000	0,245	0,346	0,418	0,526	0,594	0,697	0,762	0,855	0,909	0,982	1,024	1,072	1,096
6 000	0,287	0,399	0,478	0,595	0,668	0,778	0,848	0,946	1,004	1,080	1,124	1,172	1,193
7 000	0,343	0,468	0,556	0,684	0,763	0,882	0,956	1,061	1,121	1,201	1,246	1,294	1,315
8 000	0,414	0,556	0,654	0,795	0,881	1,009	1,088	1,199	1,262	1,346	1,391	1,440	1,460
9 000	0,504	0,666	0,776	0,931	1,024	1,161	1,246	1,363	1,428	1,514	1,561	1,610	1,631
10 000	0,618	0,802	0,925	1,095	1,195	1,343	1,432	1,554	1,621	1,708	1,755	1,803	1,826

Таблица 60

Фугитивность $(f_{\text{H}_2\text{O}})_T^P - (f_{\text{H}_2\text{O}})_T^0$ водяного пара при высоких значениях температуры и давления, бар (Burnham, Holloway a. Davis, 1969₂)

<i>P</i> , бар	400°	460°	500°	560°	600°	660°	700°	760°	800°	860°	900°	960°	1000° C
500	204	282	323	369	390	416	431	448	456	—	—	—	—
1 000	262	379	459	569	631	715	761	819	848	884	904	928	940
1 500	327	477	583	740	834	970	1 050	1 155	1 211	1 283	1 324	1 370	1 395
2 000	403	588	721	921	1 046	1 230	1 342	1 493	1 576	1 687	1 750	1 823	1 864
3 000	597	864	1 057	1 350	1 535	1 815	1 992	2 240	2 383	2 575	2 684	2 816	2 892
4 000	863	1 234	1 502	1 906	2 161	2 551	2 798	3 149	3 353	3 629	3 787	3 977	4 079
5 000	1 227	1 730	2 090	2 629	2 967	3 484	3 810	4 274	4 545	4 910	5 118	5 359	5 478
6 000	1 723	2 394	2 868	3 569	4 006	4 669	5 086	5 677	6 021	6 482	6 741	7 030	7 159
7 000	2 398	3 278	3 891	4 788	5 339	6 172	6 692	7 425	7 847	8 410	8 722	9 060	9 201
8 000	3 311	4 450	5 232	6 360	7 044	8 069	8 703	9 591	10 096	10 765	11 131	11 521	11 682
9 000	4 539	5 995	6 981	8 378	9 211	10 452	11 211	12 264	12 853	13 626	14 045	14 487	14 677
10 000	6 183	8 023	9 248	10 954	11 952	12 960	14 318	15 542	16 214	17 084	17 547	18 032	18 258

Таблица 61

Отрицательные значения молярных свободных энергий водяного пара G_T^P , вычисленные по $P - V - T$ -данным по уравнению (II-2), кал/моль

<i>P</i> , бар	400°	460°	500°	560°	600°	660°	700°	760°	800°	860°	900°	960°	1000° C
500	22 302	24 326	25 781	28 078	29 674	32 120	33 779	36 319	38 045	—	—	—	—
1 000	21 968	23 895	25 242	27 361	28 840	31 116	32 680	35 080	36 722	39 226	40 922	43 504	45 249
1 500	21 672	23 560	24 874	26 926	28 355	30 550	32 058	34 375	35 962	38 388	40 033	42 549	44 250
2 000	21 392	23 255	24 548	26 564	27 962	30 110	31 583	33 848	35 400	37 771	39 382	41 849	43 517
3 000	20 867	22 695	23 960	26 931	27 297	29 389	30 820	33 015	34 519	36 820	38 386	40 784	42 406
4 000	20 374	22 176	23 420	25 360	26 704	28 758	30 163	32 316	33 791	36 047	37 583	39 938	41 536
5 000	19 904	21 684	22 913	24 828	26 154	28 180	29 566	31 689	33 142	35 367	36 881	39 208	40 790
6 000	19 450	21 211	22 427	24 322	25 633	27 637	29 007	31 106	32 543	34 741	36 239	38 542	40 113
7 000	19 007	20 753	21 958	23 835	25 135	27 120	28 477	30 555	31 978	34 155	35 639	37 921	39 479
8 000	18 576	20 308	21 503	23 365	24 654	26 623	27 969	30 030	31 440	33 600	35 070	37 332	38 875
9 000	18 154	19 874	21 060	22 909	24 189	26 143	27 479	29 525	30 926	33 069	34 528	36 771	38 297
10 000	17 741	19 449	20 628	22 465	23 737	25 745	27 006	29 039	30 431	32 559	34 009	36 235	37 745

Т а б л и ц а 62

Отрицательные значения молярной свободной энергии G_T^P (кал/моль) водяного пара при высоких температурах и давлениях, рассчитанные по уравнению (II-16)

P , бар	400°	460°	500°	560°	600°	660°	700°	760°	800°	860°	900°	960°	1000° C
500	43 127	41 267	40 102	38 428	37 341	35 723	34 654	33 067	32 008	—	—	—	—
1 000	42 792	40 837	39 564	37 709	36 505	34 721	33 557	31 828	30 686	28 985	27 857	26 174	25 057
1 500	42 495	40 502	39 195	37 276	36 021	34 155	32 934	31 123	29 926	28 148	26 969	25 220	24 059
2 000	42 216	40 198	38 870	36 914	35 630	33 715	32 461	30 596	29 364	27 532	26 320	24 520	23 326
3 000	41 692	39 637	38 282	36 281	34 965	32 994	31 698	29 763	28 482	26 580	25 323	23 454	22 215
4 000	41 200	39 117	37 743	35 711	34 371	32 364	31 041	29 065	27 755	25 808	24 521	22 609	21 346
5 000	40 729	38 625	37 235	35 178	33 821	31 786	30 444	28 438	27 107	25 127	23 819	21 879	20 600
6 000	40 274	38 153	36 750	34 672	33 301	31 244	29 886	27 855	26 508	24 502	23 177	21 214	19 924
7 000	39 833	37 695	36 281	34 186	32 803	30 727	29 356	27 305	25 943	23 917	22 577	20 593	19 289
8 000	39 403	37 250	35 827	33 717	32 323	30 230	28 848	26 779	25 406	23 361	22 009	20 005	18 686
9 000	38 981	36 816	35 384	33 261	31 857	29 750	28 359	26 275	24 892	22 831	21 467	19 444	18 109
10 000	38 568	36 393	34 952	32 817	31 406	29 286	27 886	25 789	24 397	22 322	20 948	18 908	17 557

Т а б л и ц а 63

Молярный объем углекислоты при высоких t и P (см³/моль), рассчитанный по методу линейной экстраполяции изобар V_{CO_2} в зависимости от t

P , бар	400°	450°	500°	550°	600°	650°	700°	750°	800°	850°	900°	950°	1000° C
500	122,22	132,92	143,45	153,56	163,42	172,86	181,86	191,10	200,32	209,07	217,87	226,74	235,60
1 000	75,11	80,00	85,21	90,00	95,26	99,95	104,98	109,90	114,13	118,63	122,97	127,27	131,53
1 500	61,20	64,50	67,90	71,30	73,40	78,22	81,65	85,05	88,50	91,85	95,30	98,60	102,10
2 000	53,85	56,25	58,85	61,40	63,90	66,45	68,95	71,50	74,07	76,60	79,15	81,65	84,25
3 000	46,70	48,50	50,30	52,15	54,00	55,80	57,63	59,40	61,25	63,10	64,90	66,70	68,55
4 000	42,45	44,10	45,20	46,55	47,93	49,30	50,67	52,05	53,43	54,80	56,20	57,55	58,90
5 000	39,32	40,35	41,40	42,40	43,45	44,45	45,50	46,50	47,55	48,55	49,60	50,60	51,65
6 000	37,18	38,00	38,85	39,70	40,55	41,38	42,23	43,07	43,93	44,75	45,60	46,40	47,30
7 000	35,25	35,85	36,55	37,25	37,95	38,63	39,30	40,00	40,70	41,35	42,05	42,70	43,40
8 000	34,10	34,70	35,33	36,93	36,55	37,15	37,75	38,45	39,10	39,70	40,30	41,00	41,60
9 000	33,20	33,80	34,35	34,95	35,50	36,07	36,65	37,23	37,80	38,40	38,95	39,50	40,10
10 000	32,50	33,00	33,55	34,10	34,65	35,18	35,68	36,22	36,78	37,30	37,85	38,35	38,90

Углекислый газ CO_2 . Полные сведения о термодинамических свойствах CO_2 приведены в работе Л. Л. Перчука и И. К. Карпова (1973). Здесь мы лишь кратко рассмотрим те из них, которые понадобятся нам в этой работе.

Температурные зависимости $(G_T^0 - G_0^0)$ и S_T^0 для углекислого газа определяются следующими эмпирическими уравнениями:

$$(G_T^0 - G_0^0)_{\text{CO}_2} = 2,08506 (10^{-3}t)^3 - 11,33525 (10^{-3}t)^2 - 0,05121957 t - 11,67175 \text{ ккал/моль}, \quad (\text{II}-17)$$

$$S_T^0 = 4,31024 (10^{-3}t)^3 + 13,90872 (10^{-3}t)^2 + 0,0229607 t + 44,6782 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}. \quad (\text{II}-18).$$

Зависимость относительной парциальной молярной свободной энергии и энтропии CO_2 от давления при постоянной температуре определяется уравнениями (II-2) и (II-1) соответственно.

К сожалению, экспериментальные данные по молярным объемам CO_2 имеются в области высоких давлений (до 7 кбар) лишь при относительно низкой температуре — до 400°C (Michels a. oth., 1935; Ĵuza, Kmoniček, Sifner, 1965; Циклис, Линшиц и Циммерман, 1969, 1970), а также для высоких температур (до 1000°C) при относительно низком давлении — до 1400 бар (Kennedy, 1954). С учетом этих данных, а также специальных дополнительных экспериментов В. В. Алтунин и О. Г. Гадецкий (1974) вывели уравнение состояния CO_2 до параметров $t = 1000^\circ \text{C}$ и $P = 3500$ бар, т. е. практически повторили работу Дж. Кеннеди и Тодоса (Kennedy a. Thodos, 1960). В этих работах при относительно низком давлении и высокой температуре, а также при высоком давлении и низкой температуре легко заметить общую закономерность: молярный объем CO_2 при постоянном давлении P находится в линейной зависимости от температуры. Линейной¹ также является функция $\lg P$ от $1/V$. Используя эту закономерность, мы экстраполировали V_{CO_2} в область высоких значений t и P (табл. 63 и рис. 89).

Недавно И. К. Карпов с сотрудниками (1971), основываясь на данных Дж. Кеннеди и Г. Тодоса (Kennedy a. Thodos, 1960) по приведенным плотностям CO_2 , рассчитал V_{CO_2} и изобарные потенциалы углекислоты до 1500°C и 3500 бар. Их расчеты хорошо совпадают с нашими:

P , бар	t , $^\circ \text{C}$	$(V_{\text{CO}_2})_1$	$(V_{\text{CO}_2})_2$
1500	450	64,50	64,17
2000	500	58,85	57,94
3000	700	57,63	57,35
3500	950	61,91	60,24

Здесь $(V_{\text{CO}_2})_1$ — молярный объем CO_2 (в $\text{см}^3/\text{моль}$) по данным рис. 89, $(V_{\text{CO}_2})_2$ — по данным И. К. Карпова с сотрудниками (1971).

Хорошая сходимость результатов послужила стимулом к объединению наших усилий в разработке термодинамики CO_2 при высоких значениях температуры и давления (Перчук и Карпов, 1973). До давления 1500 бар при $200 \leq t^\circ \text{C} \leq 1000$ для расчета V_{CO_2} использовалось эмпирическое уравнение Крамера (Kramer, 1963), основанное на экспериментальных данных Кеннеди (Kennedy, 1954; Кларк, 1969). При $1500 > P > 3000$ бар достаточно эффективным оказалось уравнение И. К. Карпова с сотрудниками (1971). В интервале температуры 100— 1000°C и давления 3000—10000 бар из табл. 63 была сделана выборка 48 значений V_{CO_2} для изотерм 100, 300, 500, 700, 900 и 1000°C и методом многошагового регрессионного анализа на БЭСМ-4 было найдено эмпирическое уравнение, связывающее V_{CO_2} с температурой и давлением (при скорректированном коэффициенте

¹ При $P \geq 2500$ бар.

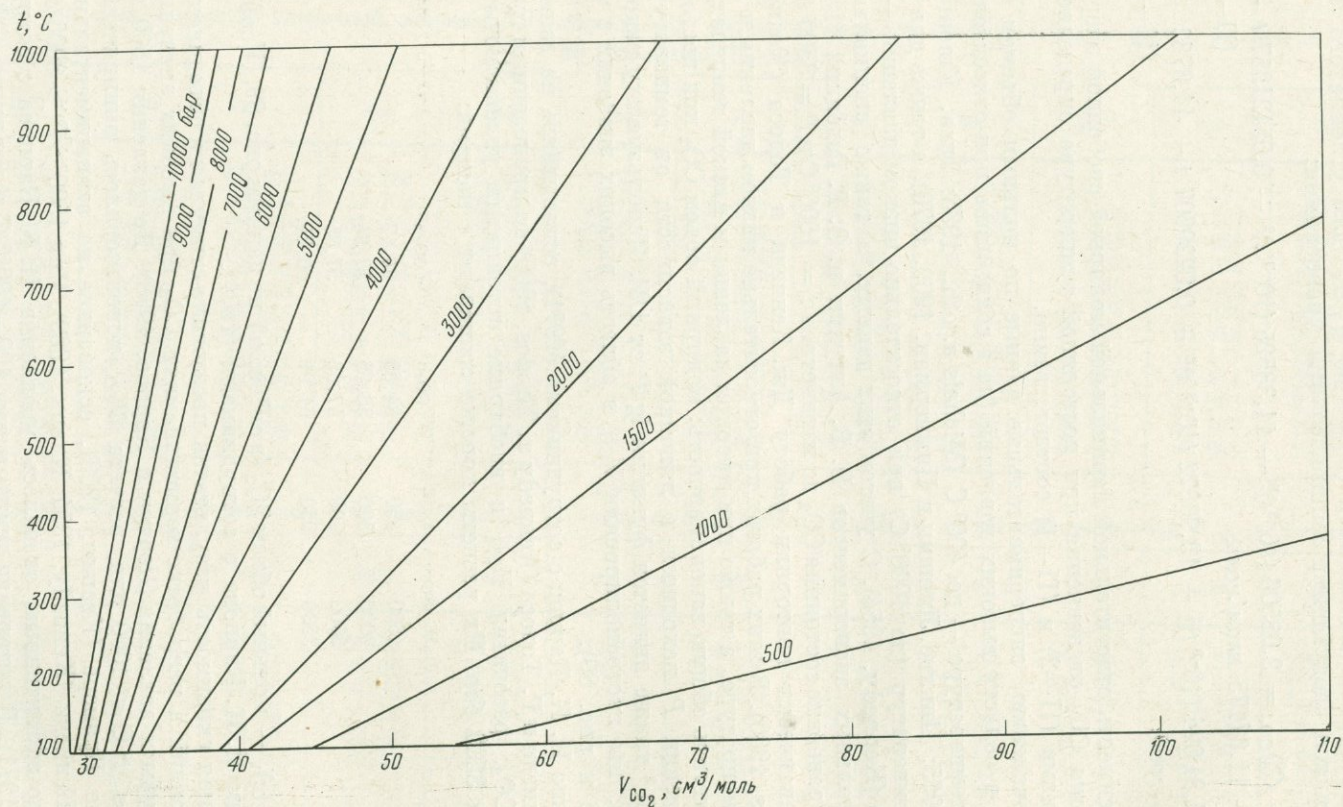


Рис. 89. Молярный объем CO_2 в интервале 400—1000° С и 500—10 000 бар

множественной регрессии 0,9985409 и квадратичном отклонении от гипер-
поверхности регрессии 0,0004979 $\text{см}^3/\text{моль}$:

$$V_{\text{CO}_2} = 0,41837 (A_0 + A_1x + A_2y + A_3xy + A_4y^2 + A_5xy^2) \text{ см}^3/\text{моль}, \quad (\text{II}-19)$$

где

$$x = \frac{t + 273,16}{304,2}, \quad (\text{II}-20)$$

$$y = \frac{P \text{ (бар)}}{73,79705} \text{ при } 3000 \leq P \leq 10000, \quad (\text{II}-21)$$

а значения A_i ($i = 0,5$), их квадратичные отклонения \bar{A}_i и отношения A_i/\bar{A}_i приведены в табл. 64. Величины этих отношений в случае $(A_i : \bar{A}_i) > 2,6$

Т а б л и ц а 64

Значения коэффициентов A_i в уравнении (II-19) и их квадратичные отклонения

A_i	\bar{A}_i	A_i/\bar{A}_i	A_i	\bar{A}_i	A_i/\bar{A}_i
35,478189120476	4,2	8,336	-0,678218851491	0,03	19,47
49,181129051430	1,4	34,713	-0,002495765016	0,00058	4,25
0,516630640267	0,1	4,938	0,002785613229	0,00019	14,25

определяют надежность уравнения (II-19). Сравнения выбранных величин (при данных t и P) из табл. 63 и расчет V_{CO_2} по формуле (II-19) показывают хорошую сходимость результатов.

На основе полученных $P - V - T$ -зависимостей по формуле (II-1) осуществлен расчет молярной энтропии S_T^P углекислоты (рис. 90 и табл. 65), а по формуле (II-2) — молярной свободной энергии $(G_T^P)_{\text{CO}_2}$ (табл. 67). В табл. 66 приведены зависимости относительной молярной свободной энергии CO_2 от t и P (рис. 91).

$$G_T^P - (G_T^0 - G_0^0) = \int_1^P (V_{\text{CO}_2})_T dP \quad (\text{II}-22)$$

и фугитивности (летучести) углекислого газа при разных значениях температуры и давления (табл. 68)

$$\ln (f_{\text{CO}_2}^P / f_{\text{CO}_2}^0)_T = (f_{\text{CO}_2})_T^P = \exp \left(\frac{G_T^P - G_T^0 + G_0^0}{RT} \right). \quad (\text{II}-23)$$

В табл. 69 приведены значения коэффициентов фугитивности углекислоты, рассчитанные по формуле

$$\gamma_{\text{CO}_2} = \frac{(f_{\text{CO}_2})_T^P - (f_{\text{CO}_2})_T^0}{P_{\text{CO}_2}}. \quad (\text{II}-24)$$

Они значительно отличаются от величин γ_{CO_2} , полученных Б. Н. Рыженко и В. П. Волковым (1971), а также Д. С. Циклисом с сотрудниками (1970). Причины различий обсуждались в специальной работе (Перчук и Карпов, 1973), из которой также сделана выборка (табл. 70) значений $(\Delta G_T^P)_{\text{CO}_2}$

$$\Delta G_T^P = \Delta G_T^0 + G_T^P - (G_T^0 - G_0^0) = \Delta G_T^0 + \int_1^P V_{\text{CO}_2} dP, \quad (\text{II}-25)$$

где при квадратичной ошибке $\Sigma \varepsilon^2 = 0,47 \text{ кал/моль}$

$$\Delta G_T^0 = -94233 - 772(10^{-3}t) + 401(10^{-3}t)^2 - 67(10^{-3}t)^3 \text{ кал/моль}. \quad (\text{II}-26)$$

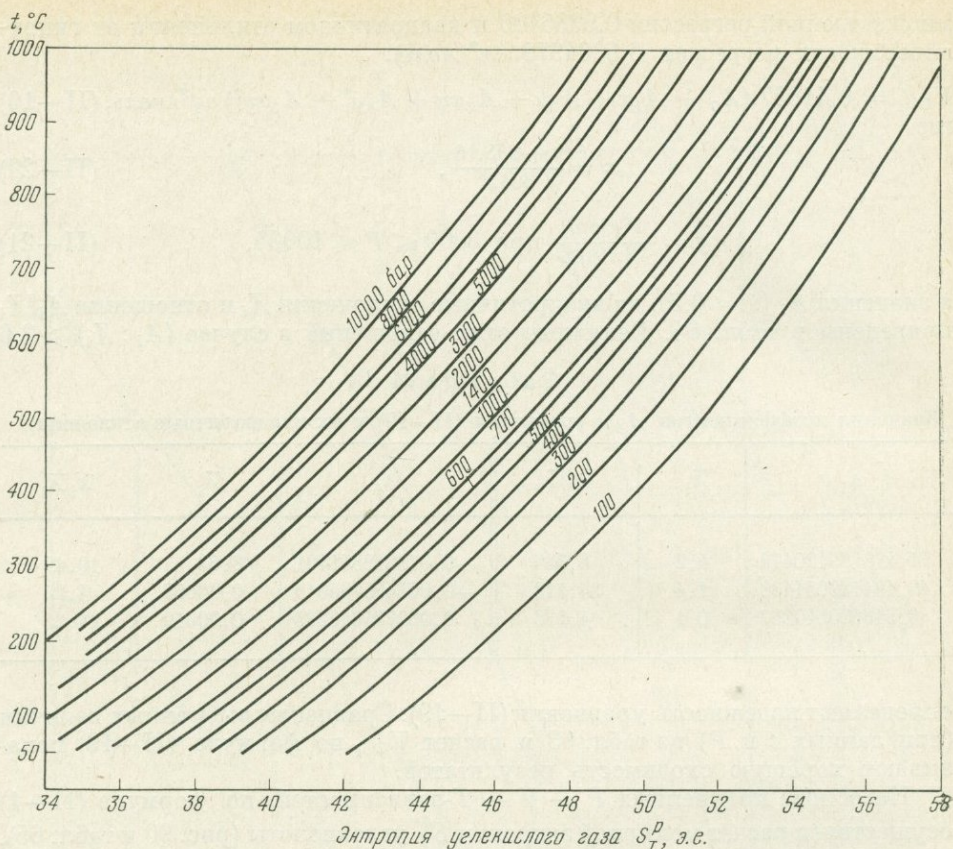


Рис. 90. Молярная энтропия S_T^P углекислоты в интервале 400—1000° С и 500—10 000 бар (см. табл. 65)

Данные для вывода этого эмпирического уравнения взяты из справочника Робби и Вальдбаума (Robie a. Waldbaum, 1968).

Водород H_2 . Термодинамические свойства водорода важны при расчетах самых различных равновесий. Некоторые данные известны с высокой точностью. Так, температурные зависимости $G_T^0 - G_0^0$ и S_T^0 описываются эмпирическими уравнениями (в интервале $t = 25 \div 1300^\circ C$)

$$(G_T^0 - G_0^0)_{H_2} = 6454,02 - 31681,1(10^{-3}t) - 7224,21(10^{-3}t)^2 + 1522,19(10^{-3}t)^3 \text{ кал/моль}, \quad (\text{II}-24)$$

$$(S_T^0)_{H_2} = 30,83112 + 19,90136(10^{-3}t) - 13,58539(10^{-3}t)^2 + 4,27242 \times (10^{-3}t)^3 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}, \quad (\text{II}-25)$$

полученными нами по данным Л. В. Гурвича с сотрудниками (1962).

На основе этих уравнений можно было рассчитать G_T^P и S_T^P для водорода H_2 , если бы были известны данные по его сжимаемости в широких интервалах температуры и давления. К сожалению, сжимаемость водорода исследована при ограниченных значениях T и P (Michels a. oth., 1941, 1959 и др.). Обобщение экспериментальных данных до 1000 бар содержится в работе Шефера и Тодеса (Schaefer a. Thodes, 1959) и до 3000 бар и 1000° С — в работе Шоу и Уонса (Shaw a. Wones, 1964). В них проведен строгий анализ экспериментальных данных, а расчеты хорошо согласуются с исходными значениями. Б. Н. Рыженко и В. П. Волков (1971) на основе принципа соответственных состояний вычислили коэффициенты

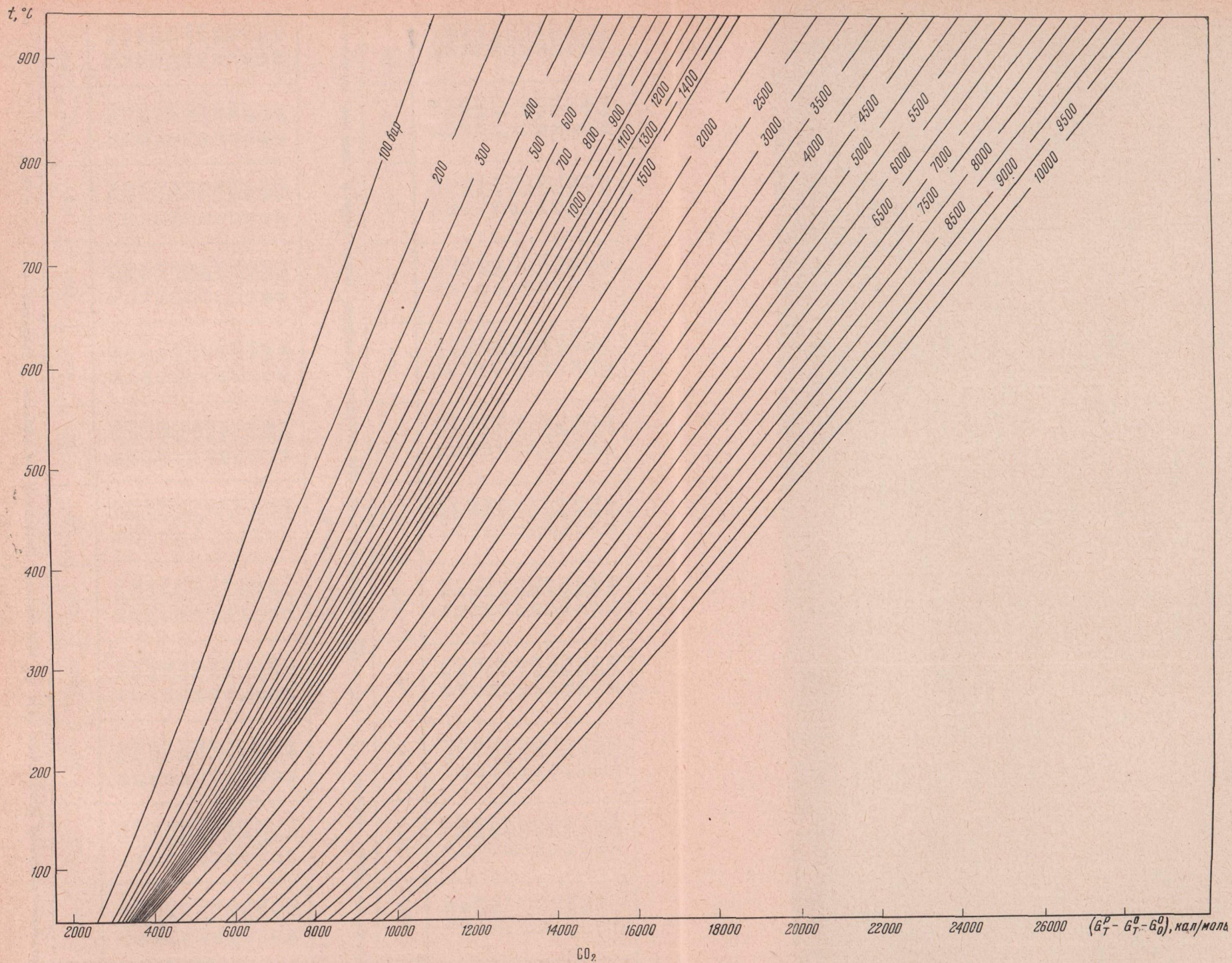


Рис. 91. Зависимость относительной молярной свободной энергии углекислого газа $G_T^P - (G_T^0 - G_0^0)$ от температуры и давления

Т а б л и ц а 65

Молярная энтропия углекислого газа S_T^P при высоких значениях температуры и давления, *кал/моль·град*

<i>P</i> , бар	400°	450°	500°	550°	600°	650°	700°	750°	800°	850°	900°	950°	1000° C
500	46,006	46,963	47,876	48,749	49,584	50,385	51,156	51,899	52,617	53,315	53,996	54,662	55,318
1 000	44,137	45,140	46,100	47,019	47,901	48,749	49,566	50,355	51,121	51,865	52,592	53,305	54,008
1 500	43,208	44,217	45,182	46,106	46,993	47,846	48,669	49,463	50,234	50,984	51,716	52,435	53,142
2 000	42,554	43,565	44,531	45,457	46,346	47,200	48,024	48,821	49,593	50,344	51,078	51,798	52,507
3 000	41,600	42,617	43,590	44,522	45,418	36,279	47,109	47,912	48,691	49,449	50,189	50,915	51,631
4 000	40,833	41,850	42,823	43,756	44,651	45,512	46,342	47,145	47,924	48,682	49,422	50,149	50,864
5 000	40,234	41,251	42,224	43,157	44,052	44,913	45,743	46,546	47,325	48,083	48,823	49,550	50,265
6 000	39,769	40,786	41,759	42,691	43,587	44,448	45,278	46,081	46,860	47,618	48,358	49,085	49,800
7 000	39,404	40,421	41,394	42,327	43,222	44,083	44,913	45,716	46,495	47,253	47,993	48,720	49,435
8 000	39,106	40,123	41,096	42,029	42,924	43,785	44,615	45,418	46,197	46,955	47,695	48,422	49,137
9 000	38,841	39,858	40,831	41,764	42,659	43,520	44,350	45,153	45,932	46,690	47,430	48,157	48,872
10 000	38,575	39,592	40,565	41,498	42,393	43,254	44,084	44,887	45,666	46,424	47,165	47,891	48,607

Т а б л и ц а 66

Относительная молярная свободная энергия $G_T^P - (G_T^0 - G_0^0)$ углекислого газа при высоких значениях температуры и давления, *кал/моль*

<i>P</i> , бар	400°	450°	500°	550°	600°	650°	700°	750°	800°	850°	900°	950°	1000 °C
500	8 423	9 089	9 748	10 401	11 050	11 695	12 338	12 979	13 618	14 256	14 894	15 531	16169
1 000	9 532	10 290	11 038	11 778	12 513	13 243	13 969	14 691	15 412	16 130	16 847	17 564	18280
1 500	10 319	11 135	11 940	12 736	13 525	14 307	15 085	15 859	16 630	17 399	18 165	18 931	19695
2 000	10 997	11 845	12 683	13 512	14 333	15 148	15 958	16 764	17 567	18 367	19 166	19 963	20759
3 000	12 181	13 077	13 962	14 837	15 705	16 566	17 422	18 274	19 122	19 968	20 811	21 653	22493
4 000	13 240	14 175	15 098	16 012	16 918	17 817	18 712	19 602	20 489	21 372	22 254	23 134	24012
5 000	14 220	15 185	16 138	17 082	18 018	18 947	19 871	20 792	21 708	22 622	23 533	24 443	25352
6 000	15 134	16 122	17 098	18 065	19 024	19 977	20 925	21 868	22 808	23 745	24 680	25 613	26545
7 000	15 995	17 002	17 996	18 981	19 959	20 930	21 896	22 857	23 815	24 771	25 724	26 675	27625
8 000	16 818	17 839	18 848	19 848	20 841	21 827	22 808	23 784	24 757	25 727	26 695	27 661	28626
9 000	17 615	18 649	19 672	20 685	21 691	22 690	23 684	24 674	25 660	26 643	27 624	28 604	29582
10 000	18 399	19 447	20 483	21 509	22 528	23 541	24 548	25 551	26 551	27 547	28 542	29 534	30526

Таблица 67

Изменение отрицательных значений — G_T^P молярной свободной энергии углекислого газа в зависимости от температуры и давления, *кал/моль*

<i>P</i> , бар	400°	500°	600°	700°	800°	900°	1000° С
500	25 417	30 107	34 984	40 026	45 215	50 537	55 973
1 000	24 308	28 817	33 519	38 395	43 422	48 582	53 861
1 500	23 521	27 914	32 508	32 278	42 203	47 264	52 446
2 000	22 843	27 171	31 700	36 406	41 267	46 263	51 381
3 000	21 659	25 892	30 327	34 941	39 711	44 618	49 648
4 000	20 600	24 756	29 115	33 652	37 985	43 176	48 128
5 000	19 620	23 716	28 015	32 942	37 126	41 896	46 789
6 000	18 706	22 755	27 008	41 439	36 025	40 750	45 596
7 000	17 844	21 857	26 074	30 468	35 018	39 706	44 516
8 000	17 022	21 005	25 192	29 556	34 076	38 734	43 514
9 000	16 225	20 182	24 342	28 680	33 174	37 805	42 559
10 000	15 440	19 371	23 504	27 815	32 343	36 888	41 615

фугитивности водорода до 10 000 бар. Но даже до 3000 бар они более чем на 20% отличаются от результатов других вычислений (Shaefer a. Thodos, 1959; Shaw a. Wones, 1964).

Шоу и Уонс установили, что величина σ в уравнении (II—10) находится в сложной зависимости от давления и описывается эмпирическим уравнением

$$\sigma_{H_2} = \frac{V_{H_2}}{RT} - \frac{1}{P} = a - b - c \exp\left(\frac{t-P}{300}\right), \quad (\text{II—26})$$

где логарифмы коэффициентов a , b и c находятся в линейной зависимости от приведенных значений температуры, а связь их с $T^\circ\text{K}$ описывается уравнениями

$$\left. \begin{aligned} \ln a &= -3,8402T^{1/8} + 0,5410, \\ \ln 2b &= -0,1263T^{1/2} - 15,98, \\ \ln \frac{c}{300} &= -0,11901T - 5,941. \end{aligned} \right\} \quad (\text{II—27})$$

Расчет по уравнению (II—26) показывает, что при всех изученных значениях давления молярный объем водорода H_2 связан с температурой линейной зависимостью. Выше $P \approx 1,2$ кбар величина σ_{H_2} также попадает в линейную зависимость от давления. Можно предположить, что эти закономерности выполняются в более широком интервале температуры и давлений. В частности, мы экстраполировали их до 1000° С и 10000 бар по уравнению

$$\begin{aligned} V_{H_2} = 83,130(t+273) \left\{ \frac{1}{P} + \exp[0,5410 - 3,8402(t+273)^{1/8}] - \right. \\ \left. - \exp[-15,980 - 0,1263(t+273)^{1/2}] - 300 \exp[-5,941 - \right. \\ \left. - 0,1190(t+273)] \right\} \cdot \exp\left(\frac{-P}{300}\right) \text{ см}^3/\text{моль}, \quad (\text{II—28}) \end{aligned}$$

где t — в градусах Цельсия, а P — в барах. Результаты расчетов V_{H_2} по этому уравнению приведены в табл. 71 и на графике рис. 92. Выше 400° С и 3000 бар точность его неизвестна, поэтому вполне удовлетворительной представляется более простая форма зависимости V_{H_2} от T

Таблица 68

Фугитивность CO₂ при высоких температурах и давлениях, бар

P, бар	400°	450°	500°	550°	600°	650°	700°	750°	800°	850°	900°	950°	1000° C
500	543	558	569	578	583	587	590	592	593	594	595	596	596
1 000	1 244	1 288	1 319	1 341	1 355	1 365	1 371	1 375	1 376	1 376	1 375	1 375	1 374
1 500	2 240	2 319	2 373	2 407	2 429	2 439	2 443	2 441	2 437	2 430	2 422	2 413	2 404
2 000	3 718	3 802	3 848	3 868	3 868	3 856	3 836	3 810	3 781	3 751	3 720	3 690	3 661
3 000	9 011	8 959	8 847	8 699	8 532	8 357	8 181	8 008	7 841	7 683	7 534	7 394	7 264
4 000	19 895	1 232	18 532	17 835	17 163	16 528	15 935	15 386	14 880	14 415	13 989	13 599	13 243
5 000	41 390	38 834	36 463	34 300	32 349	30 596	29 026	27 621	26 362	25 233	24 219	23 307	22 486
5 000	81 962	74 551	68 130	62 585	57 796	53 649	50 047	46 906	44 155	41 738	39 604	37 713	36 033
7 000	156 054	137 496	122 220	109 573	99 029	90 174	82 681	76 294	70 815	66 082	61 971	58 379	55 225
8 000	288 573	246 217	212 822	186 167	164 632	147 029	132 485	120 346	110 122	101 438	94 004	87 596	82 036
9 000	523 517	432 625	363 686	310 453	268 661	235 348	208 426	186 395	168 160	152 912	140 042	129 088	119 693
10 000	941 180	753 793	616 631	513 917	435 401	374 268	325 878	287 003	255 356	229 283	207 570	189 312	173 823

Таблица 69

Коэффициенты фугитивности CO₂ при высоких значениях температуры и давления

P, бар	400°	450°	500°	550°	600°	650°	700°	750°	800°	850°	900°	950°	1000° C
500	1,086	1,117	1,139	1,155	1,167	1,175	1,180	1,184	1,187	1,189	1,190	1,192	1,193
1 000	1,244	1,288	1,319	1,341	1,356	1,365	1,371	1,375	1,376	1,377	1,376	1,375	1,374
1 500	1,493	1,546	1,582	1,605	1,619	1,626	1,629	1,628	1,625	1,620	1,614	1,609	1,603
2 000	1,859	1,901	1,924	1,934	1,934	1,928	1,918	1,905	1,891	1,875	1,860	1,845	1,831
3 000	3,004	2,986	2,949	2,900	2,844	2,786	2,727	2,669	2,614	2,561	2,511	2,465	2,421
4 000	4,974	4,808	4,633	4,459	4,291	4,132	3,984	3,847	3,720	3,604	3,497	3,400	3,311
5 000	8,278	7,767	7,293	6,860	6,470	6,119	5,805	5,524	5,272	5,047	4,844	4,661	4,497
6 000	13,660	12,425	11,355	10,431	9,633	8,942	8,341	7,878	7,359	6,956	6,601	6,286	6,005
7 000	22,293	19,642	17,460	15,653	14,147	12,882	11,812	10,899	10,116	9,440	8,853	8,340	7,889
8 000	36,072	30,777	26,603	23,271	20,579	18,379	16,561	15,043	13,765	12,680	11,751	10,949	10,254
9 000	58,169	48,069	40,410	34,495	29,851	26,150	23,158	20,711	18,684	16,990	15,560	14,343	13,299
10 000	94,118	75,379	61,663	51,392	43,540	37,427	32,588	28,700	25,536	22,928	20,757	18,931	17,382

Т а б л и ц а 70

Величина функции $(-\Delta G_T^P)$ для CO_2 при высоких значениях температуры и давления, *кал/моль*

<i>P</i> , бар	400°	500°	600°	700°	800°	900°	1000° С
500	106 725	111 436	116 323	121 364	126 540	131 838	137 247
1000	105 615	110 146	114 860	119 733	124 746	129 884	135 136
1500	104 829	109 243	113 848	118 616	123 527	128 566	133 721
2000	104 151	108 500	113 040	117 744	122 590	127 565	132 656
3000	102 967	107 221	111 668	116 279	121 035	125 920	130 923
4000	101 907	106 085	110 455	114 989	119 669	124 478	129 403
5000	100 927	105 045	109 355	113 830	118 449	123 198	128 064
6000	100 013	104 085	108 348	112 776	117 349	122 052	126 871
7000	99 152	103 187	107 444	111 805	116 342	121 008	125 791
8000	98 330	102 335	106 532	110 894	115 400	120 036	124 789
9000	97 533	101 512	105 682	110 017	114 498	119 017	123 834
10 000	96 748	100 700	104 844	109 153	113 607	118 190	122 890

и P , найденная методом многошаговой регрессии на БЭСМ-4 по 128 точкам при температурах 50 — 1000° С для следующих интервалов давления:

$$50 < P < 1000 \text{ бар}$$

$$V = (A_0 + A_1 T + A_2 (1/P) + A_3 (T/P) + A_4 (T^2/P) + A_5 (1/P^2)) \text{ см}^3/\text{моль}, \quad (\text{II}-29\text{a})$$

$$A_0 = 17,03353;$$

$$A_3 = 83,342315;$$

$$A_1 = -1,65743325;$$

$$A_4 = -0,16798;$$

$$A_2 = 0,077880;$$

$$A_5 = -0,0100587;$$

$$1000 \leq P \leq 4500 \text{ бар}$$

$$V = (B_0 + B_1 T + B_2 (1/P) + B_3 (T/P) + B_4 (1/P^2) + B_5 (T/P^2) + B_6 (1/P^3) + B_7 (T^2/P^2) + B_8 T^3 + B_9 (T^3/P^2)) \text{ см}^3/\text{моль}, \quad (\text{II}-29\text{б})$$

$$B_0 = 11,425533;$$

$$B_5 = 7,193389;$$

$$B_1 = 1,44758;$$

$$B_6 = 6,027170;$$

$$B_2 = 15,71151;$$

$$B_7 = -6,201318;$$

$$B_3 = 78,240426;$$

$$B_8 = -0,3769615;$$

$$B_4 = -17,484054;$$

$$B_9 = 2,612625.$$

$$4500 \leq P \leq 10000 \text{ бар}$$

$$V = (C_0 + C_1 T + C_2 1/P + C_3 T/P + C_4 T^2/P + C_5 1/P^2 + C_6 T/P^2) \text{ см}^3/\text{моль},$$

где T — в градусах Кельвина,

$$C_0 = 2,250602;$$

$$C_4 = -8,810536;$$

$$C_1 = 6,164396;$$

$$C_5 = -216,568110;$$

(II-29в)

$$C_2 = 97,308650;$$

$$C_6 = 113,147647.$$

$$C_3 = 44,014571;$$

Сглаживание изотермических функций на графиках $P - PV_{\text{H}_2}$ дает возможность скорректировать результаты расчетов V_{H_2} по уравнениям (II-28) или (II-29).

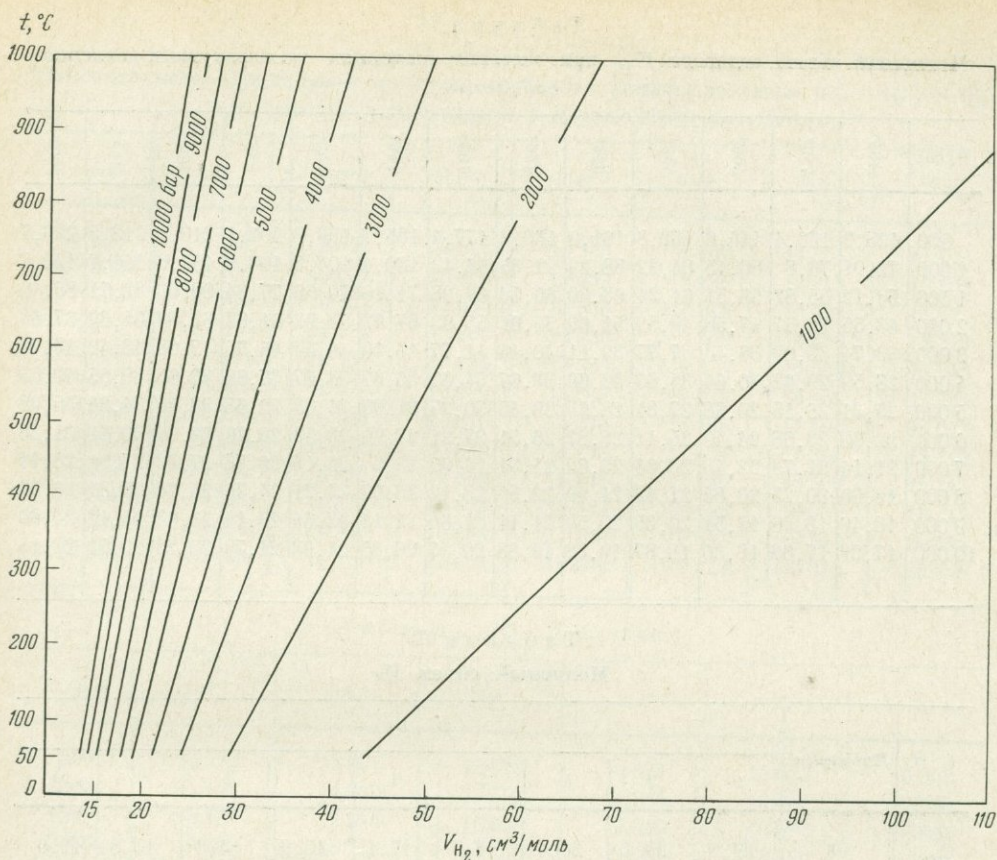


Рис. 92. Температурная зависимость мольного объема водорода в интервале 1000 — 10 000 бар

Результаты вычислений можно сравнить с экспериментальными данными Бриджмена (Bridgman, 1924), полученными при 30 и 65° С. В табл. 72 видно, что расхождения составляют до 20—25%. Однако если принять за основу результаты Бриджмена, то нарушается согласованность зависимости σ_{H_2} от P с данными ряда авторов в области давлений 2—3 тыс. бар (Michaels a. oth., 1941, 1959; Schaefer a. Thodos, 1959; Shaw a. Wones, 1964 и др.). Эти расхождения объяснить пока трудно. Следует обратить внимание, что данные Бриджмена по сжимаемости азота при 8000—1000 атм также отличаются от более поздних. Так, по Бриджмену (Bridgman, 1924), при $P = 10000$ кг/см² и $t = 68^\circ$ С $V_{N_2} = 27,52$ см³/моль, а по экспериментальным данным Д. С. Циклиса (1951) при тех же параметрах $V_{N_2} = 25,89$. Отклонение не столь большое (1,63 см³/моль), как в случае с водородом, но оно того же знака. Следовательно, можно предполагать систематическую ошибку в измерениях Бриджмена.

На основе уравнений (II-1) и (II-2) были рассчитаны молярная энтропия и свободная энергия водорода до $t = 1000^\circ$ С и $P = 10\,000$ бар, при этом использовались уравнения (II-24), (II-25) и (II-29). Результаты представлены в табл. 73 и 74. Важное значение в дальнейшем для нас будет иметь величина коэффициента фугитивности водорода, P — T -зависимости которого представлены в табл. 75. Сейчас трудно говорить о точности проведенных здесь вычислений: экспериментальных данных в области высоких давлений практически нет. Однако полученные данные можно использовать для приближенных термодинамических расчетов реакций с участием водорода. Можно утверждать, что

Таблица 71

Молярный объем водорода V_{H_2} при высоких значениях температуры и давления, $см^3/моль$

P , бар	400°	450°	500°	550°	600°	650°	700°	750°	800°	850°	900°	950°	1000° C
500	128,2	136,4	144,6	152,8	161,0	169,2	177,4	185,7	193,9	202,1	210,3	218,5	226,7
1 000	72,01	76,8	80,15	84,22	88,29	92,35	96,42	100,4	104,5	108,6	112,6	116,7	120,8
1 500	53,12	55,82	58,51	61,21	63,90	66,59	69,28	71,96	74,65	77,34	80,03	82,71	85,40
2 000	43,55	45,57	47,58	49,59	51,60	53,61	55,62	57,62	59,62	61,62	63,63	65,63	67,63
3 000	33,74	35,09	36,43	37,77	39,11	40,44	41,77	43,10	44,43	45,75	47,08	48,40	49,72
4 000	28,59	29,62	30,64	31,65	32,66	33,67	34,67	35,67	36,67	37,66	38,66	39,65	40,64
5 000	25,31	26,15	26,98	27,81	28,63	29,45	30,27	31,08	31,88	32,68	33,48	34,28	35,08
6 000	22,96	23,68	24,40	25,11	25,82	26,51	27,21	27,90	28,58	29,26	29,94	30,61	31,28
7 000	21,14	21,79	22,43	23,06	23,69	24,31	24,92	25,53	26,13	26,73	27,32	27,91	28,49
8 000	19,66	20,25	20,84	21,42	21,99	22,56	23,12	23,67	24,21	24,75	25,28	25,81	26,33
9 000	18,40	18,96	19,51	20,05	20,59	21,11	21,63	22,14	22,64	23,14	23,63	24,12	24,60
10 000	17,29	17,83	18,36	18,87	19,38	19,88	20,37	20,85	21,33	21,79	22,25	22,71	23,15

Таблица 72

Молярный объем H_2

t , °C	Источник*	P , кг/м ²									
		2	3	4	5	6	7	8	9	10	
30	1	27,9	23,1	20,4	18,5	17,1	15,9	14,8	13,8	12,9	
	2	28,0	23,5	21,2	19,8	18,7	17,9	17,2	16,6	16,1	
65	1	29,4	24,1	21,2	19,2	17,6	16,4	15,2	14,2	13,3	
	2	—	24,5	22,2	20,7	19,6	18,7	18,1	17,6	17,1	

* 1—Расчет по уравнению (11—28), 2 — по Бриджмену (Bridgman, 1924).

Таблица 73

Молярная энтропия водорода S_T^P при высоких значениях температуры и давления, $кал/моль \cdot град$

P , бар	400°	500°	600°	700°	800°	900°	1000° C
500	24,5218	25,5048	26,3789	27,1674	27,8871	28,5503	29,1660
1 000	23,2954	24,2789	25,1535	25,9426	26,6629	27,3266	27,9429
1 500	22,5069	23,4933	24,3697	25,1596	25,8797	26,5423	27,1565
2 000	21,9482	22,9369	23,8154	24,6070	25,3284	25,9920	26,6068
3 000	21,1580	22,1511	23,0338	23,8296	24,5552	25,2227	25,8414
4 000	20,5929	21,5902	22,4772	23,2775	24,0079	24,6805	25,3045
5 000	20,1452	21,1489	22,0425	22,8497	23,5870	24,2667	24,8980
6 000	19,7676	20,7789	21,6803	22,4951	23,2401	23,9275	24,5664
7 000	19,4374	20,4552	21,3631	22,1844	22,9359	23,6297	24,2752
8 000	19,1391	20,1626	21,0761	21,903	22,6601	23,3596	24,0107
9 000	18,8637	19,8921	20,8106	21,6425	22,4045	23,1090	23,7650
10 000	18,6053	19,6382	20,5611	21,3974	22,1639	22,8728	23,5333

Таблица 74

Относительная парциальная молярная свободная энергия водорода $G_T^P - (G_T^0 - G_0^0)$ при высоких температурах t и давлениях, кал/моль

P , бар	400°	450°	500°	550°	600°	650°	700°
500	8 281	8 897	9 514	10 129	10 745	11 361	11 976
1000	9 400	10 084	10 768	11 452	12 136	12 819	13 503
1500	10 133	10 857	11 580	12 303	13 025	13 748	14 471
2000	10 705	11 457	12 208	12 959	13 709	14 460	15 210
3000	11 613	12 404	13 194	13 984	14 774	15 564	16 353
4000	12 351	13 170	13 989	14 807	15 625	16 442	17 259
5000	12 994	13 834	14 675	15 515	16 355	17 194	18 032
6000	13 570	14 430	15 289	16 148	17 006	17 862	18 718
7000	14 096	14 978	15 848	16 723	17 596	18 469	19 341
8000	14 581	15 473	16 363	17 252	18 140	19 027	19 913
9000	15 034	15 939	16 843	17 745	18 647	19 547	20 446
10 000	15 459	16 377	17 294	18 209	19 123	20 035	20 946

Таблица 74 (окончание)

P , бар	750°	800°	850°	900°	950°	1000° С
500	12 592	13 207	13 823	14 438	15 053	15 668
1000	14 186	14 869	15 552	16 235	16 917	17 600
1500	15 194	15 916	16 638	17 360	18 082	18 804
2000	15 960	16 710	17 460	18 209	18 959	19 708
3000	17 142	17 931	18 719	19 507	20 295	21 083
4000	18 075	18 891	19 707	20 522	21 337	22 152
5000	18 869	19 707	20 543	21 379	22 215	23 050
6000	19 574	20 428	21 282	22 135	22 988	23 839
7000	20 211	21 081	21 950	22 818	23 685	24 552
8000	20 798	21 681	22 564	23 446	24 326	25 206
9000	21 343	22 240	23 135	24 030	24 923	25 815
10000	21 856	22 765	23 672	24 578	25 483	26 387

Таблица 75

Коэффициенты фугитивности водорода γ_{H_2} в зависимости от температуры и давления

P , бар	400°	500°	600°	700°	800°	900°	1000° С
500	0,97798	0,97914	0,97975	0,97999	0,97995	0,97971	0,97931
1000	1,12918	1,10821	1,09196	1,07891	1,06813	1,05901	1,05116
1500	1,30191	1,25289	1,21581	1,18672	1,16323	1,14387	1,12762
2000	1,49817	1,41450	1,35242	1,30445	1,26625	1,23508	1,20919
3000	1,96909	1,79246	1,6658	1,57054	1,49625	1,43669	1,38785
4000	2,56442	2,25469	2,03951	1,88161	1,76086	1,66552	1,58832
5000	3,31551	2,82000	2,48554	2,24555	2,06525	1,92491	1,81254
6000	4,25286	3,50521	3,01412	2,66913	2,41429	2,21864	2,06375
7000	5,40188	4,3224	3,63162	3,15618	2,81075	2,54912	2,34433
8000	6,79478	5,28832	4,34783	3,71298	3,25894	2,9195	2,65670
9000	8,47117	6,42386	5,17515	4,34759	3,76448	3,33390	3,00400
10000	10,47805	7,75372	6,12825	5,06954	4,03399	3,79717	3,38993

значения V_{H_2} и соответственно S_T^P и G_T^P для H_2 являются пока «максимальными» (ср. с данными по γ_{H_2} ; Рыженко и Волков, 1971).

Кислород O_2 . Данные по сжимаемости кислорода до 10 000 атмосфер и $400^\circ C$ приведены в работе Д. С. Циклиса и А. И. Куликовой (1965). По ним можно рассчитать практически все термодинамические свойства O_2 . Однако эти расчеты лишены петрологического смысла, так как величины парциального давления кислорода при магматических и метаморфических процессах не превышают $P_{O_2} = 10^{-3}$ бар. Поэтому для нас важны лишь температурные зависимости свободной энергии и энтропии кислорода, описываемые эмпирическими уравнениями

$$(G_T^0 - G_0^0)_{O_2} = -10917,78 - 53885,82(10^{-3}t) + 2927,01(10^{-3}t)^2 - 4908,12(10^{-3}t)^3 \text{ кал/моль,} \quad (\text{II}-30)$$

$$(S_T^0)_{O_2} = 48,61377 + 20,32964(10^{-3}t) - 12,41292(10^{-3}t)^2 + 3,66067(10^{-3}t)^3 \text{ кал/моль} \cdot \text{град.} \quad (\text{II}-31)$$

Оксид углерода (угарный газ) CO. По данным Л. В. Гурвича с сотрудниками (1962), получены эмпирические уравнения температурных зависимостей $(G_T^0 - G_0^0)$ и S_T^0 для CO при $P = 1$ бар

$$(G_T^0 - G_0^0)_{CO} = -10783 - 47598(10^{-3}t) - 7766(10^{-3}t)^2 + 1489(10^{-3}t)^3 \text{ кал/моль,} \quad (\text{II}-32)$$

$$(S_T^0)_{CO} = 46,85357 + 19,75421(10^{-3}t) - 12,45343(10^{-3}t)^2 + 3,77899(10^{-3}t)^3 \text{ кал/моль} \cdot \text{град} \quad (\text{II}-33)$$

Сжимаемость CO изучена (Deming a. Shupe, 1931) в относительно узком интервале давления (до 1200 атм), но в небольшом температурном диапазоне ($50 - 400^\circ C$). При ревизии этих данных выяснилось, что на V_{CO} распространяется «правило аддитивности», т. е. линейной зависимости V_{CO} от температуры при постоянстве давления. Это позволило рассчитать V_{CO} до $1000^\circ C$ и 1200 бар, используя экспериментальные данные Деминга и Шупе (Deming a. Shupe, 1931). Для более высоких давлений нам не удалось найти удовлетворительной зависимости. Оказалось невозможным использовать и результаты экспериментов Мичельса с сотрудниками (Michels a. oth., 1952), так как температурные зависимости $P - V$ изучены ими при постоянной плотности газа. Вследствие этого пришлось для $P >$

Т а б л и ц а 76

Относительная молярная свободная энергия окиси углерода $(G_T^P - G_T^0 + G_0^0)$ в зависимости от температуры и давления, ккал/моль

P , бар	200°	300°	400°	500°	600°	700°	800°	900°	$1000^\circ C$
100	4,4	5,3	6,3	7,25	8,2	9,15	10,1	10,050	12,0
200	5,02	6,125	7,25	8,4	9,5	10,6	11,7	12,8	13,9
300	5,55	6,75	7,95	9,15	10,31	11,5	12,67	13,850	15
500	6,11	7,4	8,7	10	11,275	12,5	13,8	15,1	16,3
800	6,55	8,0	9,5	10,9	12,35	13,8	15,2	16,65	18,05
1000	7,0	8,5	9,95	11,4	12,85	14,3	15,75	17,2	18,6
1200	7,3	8,825	10,4	11,9	13,4	15	16,5	18	19,5
2000	8,5	10	11,6	13,1	14,65	16,2	17,7	19,20	20,7
4000	10,3	12	13,65	15,375	17	18,7	20,375	22,05	23,7
6000	11,6	13,4	15,2	17	18,75	20,5	22,3	24,1	25,8
8000	12,5	14,4	16,21	18,1	20	21,8	23,7	25,6	27,5
10000	13,3	15,25	17,2	19,15	21,1	23,0	25,0	26,95	28,9

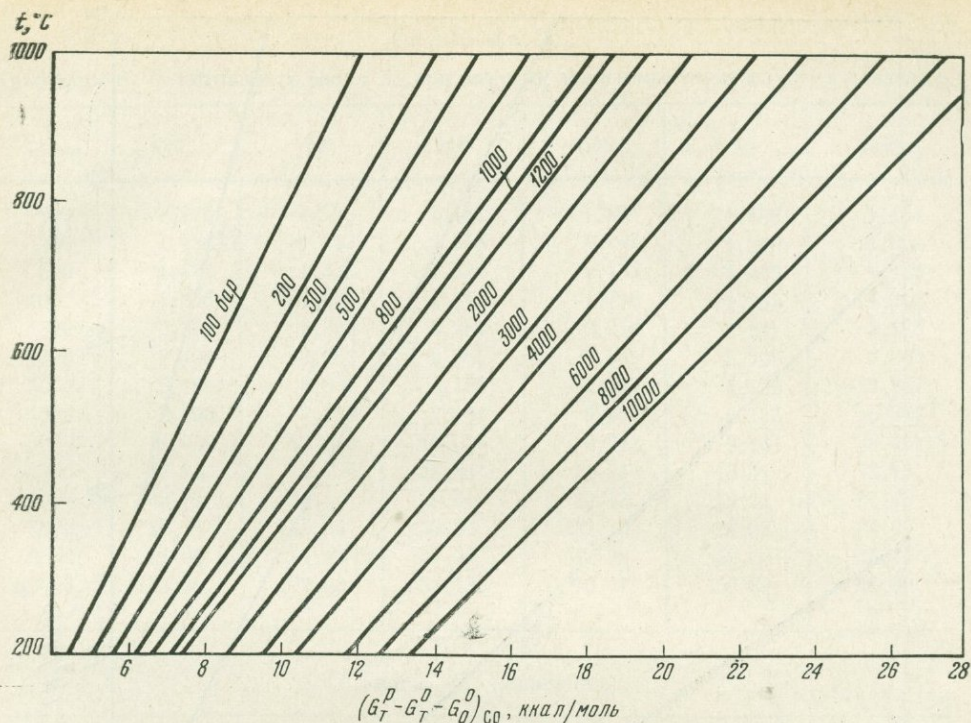


Рис. 93. Приближенные зависимости относительной молярной свободной энергии CO от температуры и давления

> 1200 бар использовать расчеты Б. Н. Рыженко и В. П. Волкова (1971), корректируя их с полученными $T - P$ -зависимостями относительной молярной свободной энергии угарного газа $G_T^0 - (G_T^0 - G_0^0)$ (табл. 76 и рис. 93).

Азот N_2 . Сжимаемость азота при высоких давлениях (до 10 кбар) изучена Д. С. Циклисом (1951) в интервале температуры 25 — 150° С.

На примере рассмотренных газов мы убедились, что зависимость их молярных объемов от температуры практически линейная. Вряд ли азот окажется исключением. На рис. 94 намечены изобары V_{N_2} до температуры 1000° С. Общее уравнение для молярного объема N_2 в зависимости от T и P получено по 68 точкам для двух интервалов давления:

для $1 \leq P \leq 3000$ бар

$$V = A_0 + A_1 T + A_2 (1/P) + A_3 (T/P) + A_4 (1/P^2) + A_5 (1/P^3) + A_6 (T^2/P^3) \text{ см}^3/\text{моль}, \quad (\text{II}-34a)$$

$$A_0 = 25,53667, \quad A_4 = -6,52713,$$

$$A_1 = 1,75337, \quad A_5 = 1,78507,$$

$$A_2 = -0,52975, \quad A_6 = -0,13311;$$

$$A_3 = 92,61196,$$

для $3000 \leq P \leq 10\,000$ бар

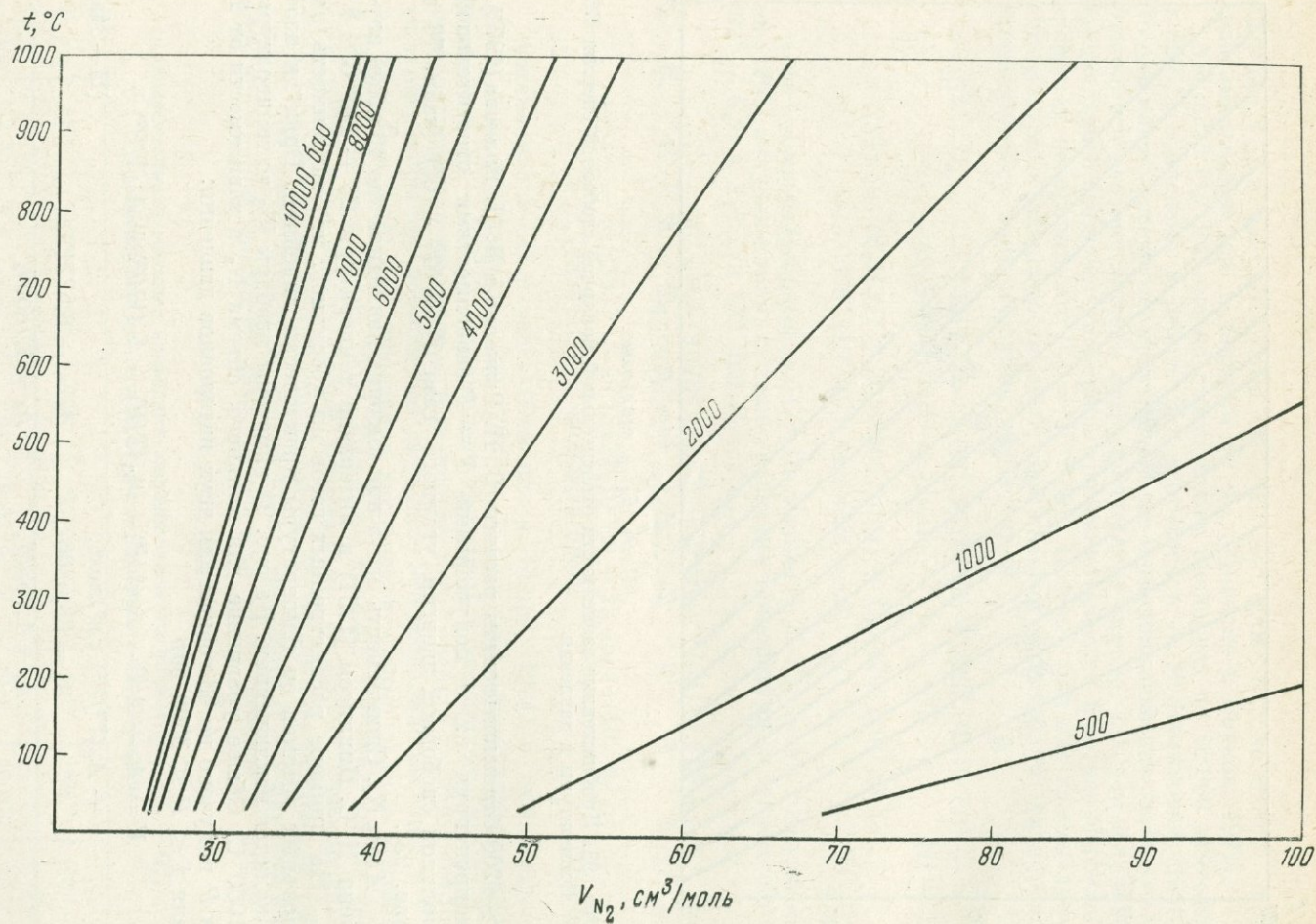
$$V = B_0 + B_1 T + B_2 (1/P) + B_3 (T/P) + (B_4/P^2) + B_5 (T/P^2) \text{ см}^3/\text{моль}, \quad (\text{II}-34b)$$

$$B_0 = 17,06413, \quad B_3 = 59,49142,$$

$$B_1 = 6,78864, \quad B_4 = -86,08048,$$

$$B_2 = 50,77626; \quad B_5 = 56,84576.$$

Рис. 94. Зависимость мольного объема азота N_2 от температуры в интервале 200—10 000 бар



Т а б л и ц а 77

Коэффициент фугитивности азота N₂ при высоких значениях температуры и давления

<i>P</i> , бар	400°	450°	500°	550°	600°	650°
100	1,178	1,18	1,181	1,182	1,183	1,184
200	1,238	1,242	1,245	1,247	1,249	1,251
500	1,432	1,433	1,434	1,435	1,435	1,436
1000	1,845	1,826	1,810	1,796	1,783	1,772
1500	2,392	2,335	2,287	2,246	2,21	2,178
2000	3,100	2,983	2,885	2,801	2,728	2,665
3000	5,186	4,840	4,558	4,323	4,126	3,957
4000	8,593	7,770	7,131	6,607	6,175	5,814
5000	14,056	12,345	11,025	9,982	9,141	8,451
6000	22,72	19,38	16,87	14,94	13,41	12,18
7000	36,37	30,14	25,60	22,17	19,52	17,43
8000	57,74	46,54	38,57	32,70	28,25	24,80
9000	91,06	71,41	57,79	47,98	40,70	35,14
10 000	142,80	109,02	86,185	70,11	58,39	49,60

Т а б л и ц а 77 (окончание)

<i>P</i> , бар	700°	750°	800°	850°	900°	950°	1000° С
100	1,185	1,186	1,187	1,188	1,189	1,189	1,190
200	1,253	1,255	1,256	1,258	1,259	1,260	1,262
500	1,436	1,437	1,437	1,438	1,438	1,438	1,439
1000	1,762	1,753	1,745	1,739	1,732	1,726	1,720
1500	2,150	2,125	2,102	2,082	2,063	2,047	2,031
2000	2,610	2,561	2,518	2,479	2,444	2,412	2,383
3000	3,811	3,684	3,573	3,475	3,387	3,308	3,237
4000	5,508	5,245	5,019	4,820	4,645	4,490	4,352
5000	7,876	7,391	6,978	6,621	6,310	6,037	5,797
6000	11,17	10,33	9,629	9,028	8,512	8,063	7,671
7000	15,74	14,36	13,21	12,24	11,42	10,72	10,10
8000	22,06	19,85	18,04	16,54	15,27	14,19	13,26
9000	30,80	27,35	24,55	22,25	20,34	18,73	17,36
10000	42,85	37,55	33,31	29,87	27,03	24,66	22,67

Для расчета энтропий и свободных энергий азота по уравнениям (II—1) и (II—2) можно использовать следующие эмпирические уравнения:

$$(G_T^0 - G_0^0)_{N_2} = +1482,45 (t \times 10^{-3})^3 - 7392,83 (t \times 10^{-3})^2 - 46175,18 (t \times 10^{-3}) - 10386,59 \text{ кал/моль}; \quad (\text{II—35})$$

$$(S_T^0 - S_0^0)_{N_2} = 3,84899 (t \times 10^{-3})^3 - 12,57365 (t \times 10^{-3})^2 + 19,69590 (t \times 10^{-3}) + 45,41213 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}. \quad (\text{II—36})$$

В расчете всех термодинамических параметров у нас необходимости не было; эта задача не представляет какой-либо трудности. Мы лишь вычислили зависимости коэффициентов фугитивности N₂ от температуры и давления (табл. 77), которые отличаются от результатов расчетов Б. М. Ры-

женко и В. П. Волкова (1971), основанных на принципе соответственных состояний.

Метан CH_4 . Метан — один из важнейших газовых компонентов подкорового флюида. Значения парциального его давления в этом флюиде неизвестны, но можно предположить, что они достигают на больших глубинах нескольких тысяч бар.

Термодинамические свойства газа CH_4 изучены в интервале давления 1—8500 бар и температуры 50—400° С (Циклис и др., 1971). Мы воспользовались этими данными лишь в отношении мольного объема CH_4 ; на основе $T - P$ -зависимостей V_{CH_4} рассчитали термодинамические свойства метана до 1000° С и 10 000 бар. Здесь нам не понадобится столь подробная характеристика свойств CH_4 , как это было необходимо для H_2O , CO_2 и H_2 . Поэтому мы ограничимся лишь эмпирическими уравнениями, на основе которых можно рассчитать всю термодинамику метана при $1 < P < 10\,000$ бар и $50 < t < 10\,000$ ° С:

$$(G_T^0 - G_0^0)_{\text{CH}_4} = 1527,79(10^{-3}t)^3 - 12009,24(10^{-3}t)^2 - 44180,12(10^{-3}t) - 9748,66 \text{ кал/моль}, \quad (\text{II}-37)$$

$$(S_T^0)_{\text{CH}_4} = + 1,73772(10^{-3}t)^3 - 7,99267(10^{-3}t)^2 + 25,86285(10^{-3}t) + 43,93614 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}. \quad (\text{II}-38)$$

Мы предположили, что и для метана должно быть справедливо правило аддитивности мольного объема и температуры до $P = 10\,000$ бар.

Уравнение зависимости мольного объема метана от температуры и давления получено методом двумерной регрессии на ЭВМ «Наири»:

$$V = 28,4080585 + 4,9201(T) - 2,8598216(1/P) + 74,4863645(T/P) - 6,601291(1/P^2) + 12,7079428(T/P^2) \text{ см}^3/\text{моль}, \quad (\text{II}-39a)$$

где $500 \leq P \leq 3000$ бар,

$$V = 21,821728 + 2,014765(T) + 40,561463(1/P) + 86,184056(T/P) - 80,741778(1/P^2) \text{ см}^3/\text{моль}, \quad (\text{II}-39b)$$

где $3000 \leq P \leq 8500$ бар.

Перейдем к краткой характеристике некоторых газовых смесей. Согласно закону Дальтона, сумма парциальных давлений газов равна давлению газовой смеси:

$$P_{fl} = \sum_i P_i = \sum_i \frac{f_i}{\gamma_i}. \quad (\text{II}-40)$$

Поскольку природные флюиды очень сложны по составу, то в идеале следовало бы знать соотношение в них парциальных давлений газов. Пока это невозможно и мы вынуждены обратиться к некоторым модельным системам, т. е. к простейшим газовым смесям, для которых имеются экспериментальные данные.

Система $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ изучена относительно хорошо до давления $P_{fl} = P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{CO}_2} = 2000$ бар. Данные по коэффициентам фугитивности в этой смеси, а также в системах $\text{CO}_2 - \text{CH}_4$, $\text{CO}_2 - \text{N}_2$ и $\text{CO}_2 - \text{H}_2$ обобщены в недавней статье Б. Н. Рыженко и С. Д. Малинина (1971). Фугитивность газовых компонентов смеси $\text{CO}_2 - \text{H}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{CO} - \text{CH}_4$ при буфере $\text{Ni} - \text{NiO}$ определена в интервале 327—1027° С при давлениях 500, 1000 и 2000 бар (Eugster a. Skippen, 1967) при исследовании сложных минеральных равновесий (табл. 78). Видно, что смеси в незначительной мере отклоняются от закона идеального газа: $P_{fl} < \sum_i f_i$. В этом отношении

Т а б л и ц а 78

Фугитивность газов при высоких t и P в газовой смеси, буферизируемой системой Ni—NiO* (Eugster a. Skippen, 1967), бар

P , бар	t , °C	$-\lg f_{O_2}$	f_{H_2}	f_{H_2O}	f_{CO_2}	f_{CO}	f_{CH_4}
2000	327	32,154	0,60	217	220	0,02	45,1
	527	22,589	3,43	338	2041	4,9	19,3
	627	19,605	5,83	289	2669	23,3	12,6
	827	15,384	11,3	176	2969	193	5,2
	1027	12,566	16,6	100	2493	722	2,4
1000	237	32,292	0,43	133	144	0,02	20,9
	527	22,904	2,31	159	912	3,1	8,1
	627	19,961	3,67	121	1095	14,4	4,6
	827	15,772	6,23	61,8	1145	116	1,5
	1027	13,007	8,43	30,6	859	414	0,6
500	327	32,419	0,36	95,5	102	0,01	13,7
	527	23,202	1,63	79,6	441	2,1	3,9
	627	20,285	2,26	51,1	502	9,6	1,7
	827	16,129	3,37	22,2	490	74,8	0,4
	1027	13,423	4,34	9,8	322	250	0,2

* В присутствии графита.

интересна попытка Шоу (Shaw, 1967) оценить активности H_2O и H_2 в их смеси. В результате экспериментов при $P = 800$ бар и $t = 700^\circ C$ он нашел хорошие приближения, описывающие концентрационные зависимости активностей воды и водорода:

$$a_{H_2}^{fl} = X_{H_2O}^{fl} \exp\left(\frac{0,066 X_{H_2O}^2 P_{fl}}{RT}\right); \quad (II-41)$$

$$a_{H_2O}^{fl} = X_{H_2O}^{fl} \exp\left(\frac{0,066 X_{H_2}^2 P_{fl}}{RT}\right). \quad (II-42)$$

В соответствии с этими данными в системе $H_2O - H_2$ при $t = 700^\circ C$ и $P = 800$ бар наблюдается положительное отклонение от закона Рауля.

Позднее Шоу (Shaw, 1967) нашел общую зависимость активности воды и водорода в смеси от ее состава, температуры и давления:

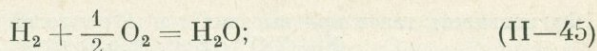
$$a_{H_2O}^{fl} = X_{H_2O}^{fl} \exp\left[\frac{P_{fl} V}{RT} (1 - X_{H_2O}^{fl})^2\right]; \quad (II-43)$$

$$a_{H_2}^{fl} = X_{H_2}^{fl} \exp\left[\left(1 - X_{H_2}^{fl}\right)^2 \frac{P_{fl} V}{RT}\right], \quad (II-44)$$

где X_{H_2O} — мольная доля воды; P_{fl} — общее давление, бар; $R = 0,08314$ л·бар/моль·град; $V = 0,0098 + 54,5/T$ л/моль. По формулам (II-43) и (II-44) рассчитана диаграмма на рис. 95, изолинии на которой охватывают диапазон $P_{fl} V/RT$ от 0 до 2,4, т. е. более широкий, чем рассчитанный ранее Шоу (Shaw, 1967).

С помощью диаграммы на рис. 95 можно вычислить изменение фугитивности кислорода в зависимости от f_{H_2O} и f_{H_2} в газовой смеси, равновесие

компонентов которой описывается простыми уравнениями:



$$K_P = \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}^{fl}}{a_{\text{O}_2}^{1/2} a_{\text{H}_2}} = - \exp \left(\frac{G_{T(\text{H}_2\text{O})}^0}{RT} \right). \quad (\text{II}-46)$$

Активность водорода можно вычислить по формуле $a_{\text{H}_2} = f_{\text{H}_2}^{fl}/f_{\text{H}_2}^0$, а по диаграмме на рис. 95 определить при данных T и P значение $a_{\text{H}_2\text{O}}$; далее вычисляется $f_{\text{H}_2\text{O}}^{fl} = f_{\text{H}_2\text{O}}^0 a_{\text{H}_2\text{O}}^{fl}$ (величина $f_{\text{H}_2\text{O}}^0$ была приведена в табл. 60, а $f_{\text{H}_2}^0 = \gamma_{\text{H}_2}^0 P_{fl}$ легко вычислить на основе данных табл. 75).

Фугитивность любого из трех компонентов в уравнении (II-45) может быть выбрана в качестве независимого параметра. В частности, величина $\lg f_{\text{O}_2}$ при данных T и P рассчитывается по формуле

$$\lg f_{\text{O}_2}^{fl} = 2 \left(\lg \frac{f_{\text{H}_2\text{O}}^{fl}}{f_{\text{H}_2}^{fl}} + \frac{\Delta G_{T(\text{H}_2\text{O})}^0}{4,576T} \right). \quad (\text{II}-47)$$

Значение $\Delta G_{T(\text{H}_2\text{O})}^0$ определяется из уравнения (II-13). В табл. 79 приведен пример полного расчета фугитивности воды, водорода и кислорода в их смеси при давлениях 3 и 1 кбар и $t = 800^\circ \text{C}$. А на рис. 96 можно увидеть изотермические и изобарические зависимости между фугитивностями рассматриваемых компонентов газовой смеси. В частности, на двух нижних диаграммах видно, что при незначительном возрастании $\lg f_{\text{O}_2}$

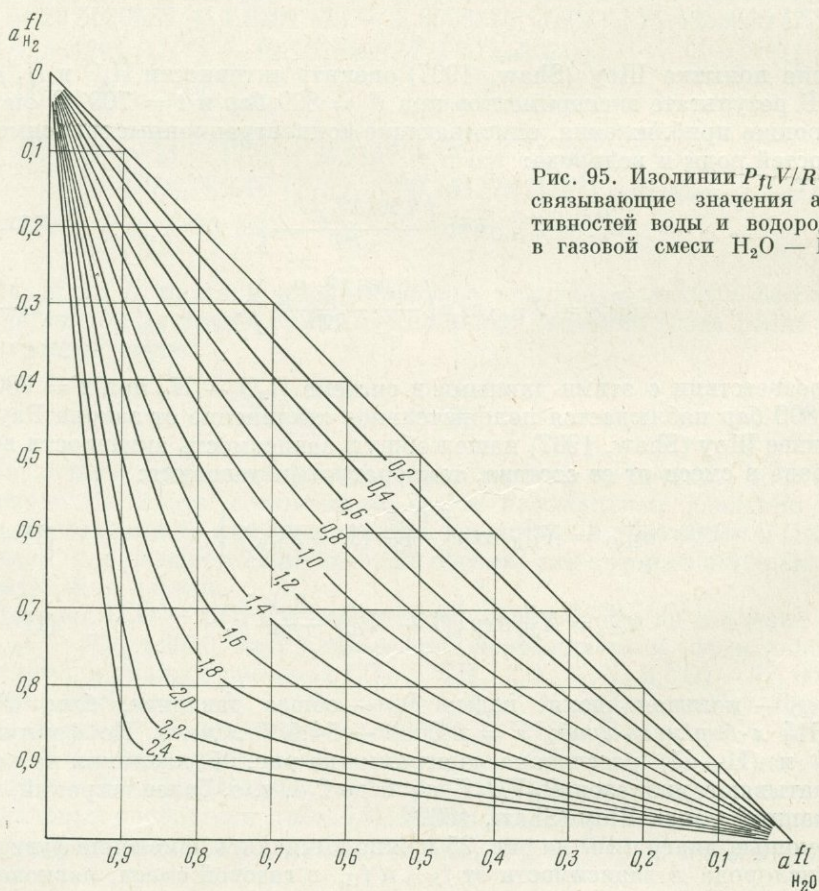


Рис. 95. Изолинии $P_{fl}V/RT$, связывающие значения активностей воды и водорода в газовой смеси $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2$

Т а б л и ц а 79

Соотношение $f_{\text{H}_2\text{O}}$, f_{H_2} и f_{O_2} (в бар) в газовой смеси при разном давлении и $t = 800^\circ \text{C}$

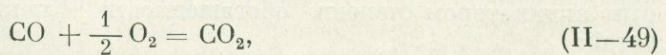
P_{H_2} , бар	$P_{\text{H}_2} = 1000 \text{ бар}$			$P_{\text{H}_2} = 3000 \text{ бар}$		
	f_{H_2}	$f_{\text{H}_2\text{O}}$	$\lg f_{\text{O}_2}$	f_{H_2}	$f_{\text{H}_2\text{O}}$	$\lg f_{\text{O}_2}$
50	—	—	—	50,1	2275,4	—16,5
100	101,7	794,7	—18,03	102,1	2268,6	—17,3
200	207,0	746,0	—18,71	—	—	—
300	315,9	696,3	—19,14	—	—	—
400	428,8	639,2	—19,47	—	—	—
500	545	573,6	—19,78	545	2229,8	—18,6
600	665	496,9	—20,07	—	—	—
700	789,6	395,3	—20,42	—	—	—
800	918,4	289,3	—20,82	—	—	—
900	1050,3	159,8	—21,46	—	—	—
1000	—	—	—	1187	2166	—19,30
1500	—	—	—	1940	2109	—19,75
2000	—	—	—	2810	2006,3	—20,11
2500	—	—	—	3818	1858,1	—20,45
2700	—	—	—	4260	1459,1	—20,75
2900	—	—	—	4720	627	—21,57

Фугитивность водорода резко снижается. При этом возрастает фугитивность водяного пара. Это очень важный эффект, роль которого нам еще предстоит оценить. Не меньшее значение мы будем придавать соотношению фугитивностей $(f_{\text{H}_2\text{O}}/f_{\text{H}_2})_{\text{H}_2}$ в зависимости от температуры и $\lg f_{\text{O}_2}$. Расчет этой величины целиком основывается на константе равновесия реакции (II — 45):

$$\lg \left(\frac{f_{\text{H}_2\text{O}}}{f_{\text{H}_2}} \right)_{\text{H}_2} = -\frac{1}{2} \left(\lg f_{\text{O}_2}^{\text{H}_2} + \frac{\Delta G_T^0(\text{H}_2\text{O})}{4,576T} \right). \quad (\text{II}-48)$$

Вычисления были проведены в интервале температуры 600—1600° К и в широком диапазоне изменения фугитивности кислорода (см. диаграмму на рис. 97).

Наряду с равновесиями газовых компонентов в водно-водородных смесях большое значение имеет равновесие



т. е. реакция окисления угарного газа. Логарифм соотношения газовых компонентов CO_2 и CO равен

$$\lg \left(\frac{f_{\text{CO}_2}}{f_{\text{CO}}} \right)_{\text{H}_2} = -\frac{1}{2} \left(\lg f_{\text{O}_2}^{\text{H}_2} + \frac{\Delta G_T^0(\text{II}-49)}{4,576T} \right). \quad (\text{II}-50)$$

Зависимость этой величины от температуры и $\lg f_{\text{O}_2}$ показана на диаграмме рис. 97 пунктирными линиями.

Зная температуру равновесия и фугитивность кислорода по каким-либо минеральным ассоциациям, по диаграмме рис. 97 можно приближенно

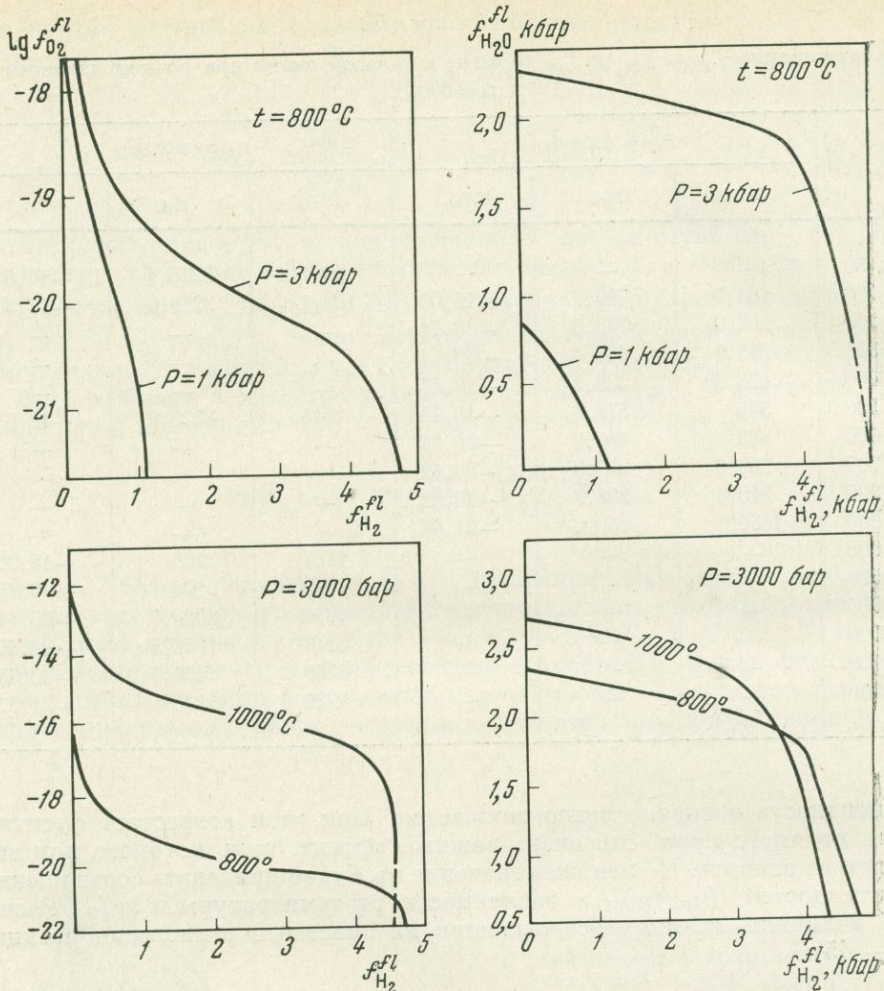


Рис. 96. Соотношение фугитивностей H_2O , H_2 и O_2 в газовой смеси при высоких t и P_{fl}

оценить соотношения фугитивностей главнейших газовых компонентов во флюиде.

Если из реакции (II-45) вычесть (II-49), можно получить обменное равновесие $H_2 + CO_2 = H_2O + CO$, которое может служить некоторым индикатором степени обогащенности флюида водой и углекислотой:

$$\ln \left(\frac{f_{H_2O}}{f_{CO_2}} \right) = \ln \left(\frac{f_{H_2}}{f_{CO}} \right)_fl - \frac{\Delta G_T^0}{RT},$$

где ΔG_T^0 — изобарный потенциал рассматриваемой реакции при данной температуре.

Реакции окисления флюида должны играть ведущую роль в процессах магматизма и метаморфизма, на что уже обращалось внимание в литературе (Маракушев и Перчук, 1974). Поэтому очень важно найти широкие возможности для оценки равновесных значений фугитивности кислорода в этих процессах. Одна из таких возможностей — расчет газовой-минеральных равновесий с участием свободного кислорода.

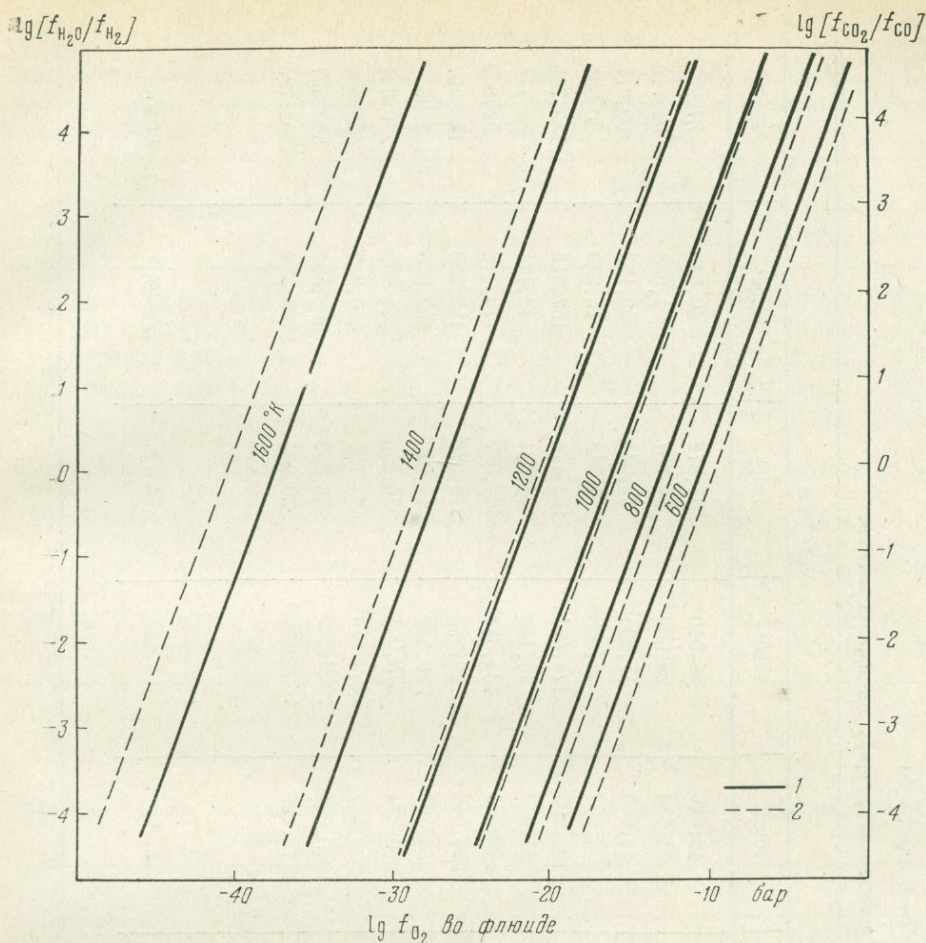


Рис. 97. Изотермы зависимости логарифма фугитивности кислорода от логарифма соотношения $f_{\text{H}_2\text{O}}/f_{\text{H}_2}$ (1) и $f_{\text{CO}_2}/f_{\text{CO}}$ (2) в газовых реакциях (II—45) и (II—49)

РАСЧЕТ НЕКОТОРЫХ ГАЗОВО-МИНЕРАЛЬНЫХ РАВНОВЕСИЙ С УЧАСТИЕМ H_2O , CO_2 , CO , H_2 и O_2

Здесь мы рассмотрим простейшие реакции окисления — восстановления, которые могут быть использованы для оценки f_{O_2} , $P_{\text{H}_2\text{O}}$, P_{CO_2} в процессах петрогенезиса на разных уровнях глубинности.

Для оценки f_{O_2} наиболее широко применяется диаграмма $t - \lg f_{\text{O}_2}$ для системы $\text{FeO} - \text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ (рис. 98), детально исследованной Линдсли (Lindsley, 1963; Buddington a. Lindsley, 1964). Линии постоянного состава минералов (Mt и Il), пересекаясь, образуют сетку. Необходимо знать составы сосуществующих в горной породе Mt и Il. Тогда можно оценить величины f_{O_2} и t по диаграмме рис. 98. Это пока единственный термометр — кислородный барометр, основанный на равновесиях минералов переменного состава.

Для кислородной барометрии могут служить реакции окисления — восстановления твердых окислов и газов. Многие из них широко используются при экспериментальных исследованиях в качестве «водородных буферов». Более десяти таких реакций, рассчитанных на основе данных табл. 80 при $P_s = 5000$ бар, представлено на диаграмме $1/T - \lg f_{\text{O}_2}$ (рис. 99). Все они характеризуют равновесия минералов железа в интервале температуры 600—1600° К и могут так же, как и диаграмма Линдсли (см. рис. 98), служить кислородными барометрами.

Т а б л и ц а 80

Термодинамические свойства некоторых минералов и газов

Соединение или элемент	Индекс минерала	$V_s, \text{см}^3$	$-\Delta G_T, \text{ккал}$					
			600°	800°	1000°	1200°	1400°	1600°
H ₂ O (газ)		—	51,155	48,646	46,040	43,372	40,663	37,927
CO ₂ (газ)		—	94,445	94,539	94,609	94,657	94,688	94,710
CO (газ)		—	39,308	43,609	47,854	52,044	56,183	60,277
CH ₄ (газ)		—	5,470	0,508	-4,653	-9,918	-15,229	-20,555
SiO ₂	Qz	22,69	191,486	182,905	174,494	166,175	157,915	149,745
FeO	Vs	12,00	54,035	51,088	48,149	45,131	42,121	39,161
Fe ₂ O ₃	Hem	30,27	158,433	146,241	134,383	122,562	110,778	99,083
Fe ₂ SO ₄	Mt	44,52	219,298	204,543	190,506	176,370	162,258	148,257
FeSiO ₃	Fs	31,13	250,143	238,305	226,467	214,646	202,825	191,004
Fe ₂ SiO ₄	Fa	46,39	305,808	290,374	275,021	259,586	244,268	230,821
Al ₂ SiO ₅	Ky	44,09	547,506	523,547	499,414	474,731	450,233	425,934
Fe ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂	Alm	115,28	1113,757	1060,991	1008,225	955,459	902,693	849,927
Fe ₂ Al ₄ Si ₅ O ₁₈	Cor	232,00	1794,216	1713,132	1632,048	1550,964	1469,880	1388,796
Fe ₂ SiO ₄	Rin	42,03	—	—	—	254,470	—	—
Fe (металл)		7,092	—	—	—	—	—	—
C (графит)	G	5,299	—	—	—	—	—	—
C (алмаз)	Dm	3,4167	-0,988	-1,205	-1,423	(-1,643) *	(-1,860) *	(-2,080) *

* Линейная экстраполяция.

Т а б л и ц а 81

Зависимость отрицательного значения логарифма фугитивности кислорода ($\lg f_{O_2}$) от температуры при некоторых окислительно-восстановительных реакциях Fe-минералов при давлении 5 кбар

№ п.п.	Реакция	Температура, °К					
		600	800	1000	1200	1400	1600
1	$2Mt + 3Qz = 3Fa + Q$	34,059	23,089	16,889	12,812	9,883	6,934
2	$2Mt = 6Vs + O_2$	(40,932)	27,455	19,690	14,551	10,888	7,909
3	$0,5Mt = 1,5Fe + O_2$	39,441	27,554	20,515	15,783	12,447	9,943
4	$6Hem = 4Mt + O_2$	26,589	16,074	9,586	5,344	2,353	0,146
5	$Mt + Ky + 2Q = Alm + 0,5O_2$	(24,615)	16,754	12,434	9,379	7,303	5,876
6	$Alm = Ky + 2Qz + 3Fe + 1,5O_2$	44,384	30,936	23,208	17,924	14,162	11,286
7	$2Mt + 6Ky + 9Qz = 3Cor + O_2$	29,487	20,112	14,931	10,987	8,434	6,819
8	$Cor = 2Ky + 3Qz + 2Fe + O_2$	42,768	30,039	22,536	17,441	13,776	10,977
9	$Fa = Qz + 2Fe + O_2$	41,237	29,259	21,723	16,802	13,303	10,917
10	$2Fs = 2Qz + 2Fe + O_2$	42,622	30,175	22,648	17,593	13,971	11,225

Т а б л и ц а 82

Значения $\lg f_{O_2}$ в зависимости от температуры для некоторых равновесий типа «металл — окисел» при давлении 100 кбар

Реакция	$\Delta V_s = V_{лев} - V_{пр}$	$-\lg f_{O_2}$						
		600°	800°	1000°	1200°	1400°	1600°	1800°К
$SiO_2 = Si + O_2$	10,634	60,5	43,0	32,6	25,6	20,7	17,0	14,0
$TiO_2 = Ti + O_2$	8,169	65,5	48,8	35,6	28,2	22,8	18,8	15,7
$UO_2 = U + O_2$	12,121	74,72	53,86	41,35	32,98	27,01	22,49	18,98
$ZrO_2 = Zr + O_2$	7,134	79,28	57,00	43,66	34,77	28,48	23,67	20,00
$FeO = Fe + 0,5O_2$	4,948	31,73	22,19	16,46	12,62	9,88	7,83	6,49
$MgO = Mg + 0,5O_2$	-1,621	96,29	69,43	53,24	42,35	34,31	27,30	21,88
$MnO = Mn + 0,5O_2$	5,866	49,15	34,94	26,44	20,74	16,56	13,48	10,95
$K_2O = 2K + 0,5O_2$	-50,34	136,11	98,46	76,03	59,14	46,73	37,56	30,58
$Na_2O = 2Na + 0,5O_2$	-20,424	93,93	66,79	50,60	(40,55)*	(33,05)	(27,45)	(24,20)*
$CaO = Ca + 0,5O_2$	-9,43	116,18	79,01	65,44	52,70	43,53	36,67	31,13
$CoO = Co + 0,5O_2$	10,020	15,96	10,11	6,64	4,32	2,65	1,40	0,42
$NiO = Ni + 0,5O_2$	5,082	23,19	15,10	10,28	7,08	4,80	3,10	1,74
$Al_2O_3 = 2Al + 1,5O_2$	5,57	83,07	59,59	45,46	35,96	29,18	24,10	20,16
$Fe_2O_3 = 2Fe + 1,5O_2$	16,096	29,13	19,63	13,97	10,21	7,52	5,52	3,96
$Cr_2O_3 = 2Cr + 1,5O_2$	14,518	48,40	34,05	25,46	19,75	15,68	12,62	10,24

* Цифры в скобках — экстраполяция.

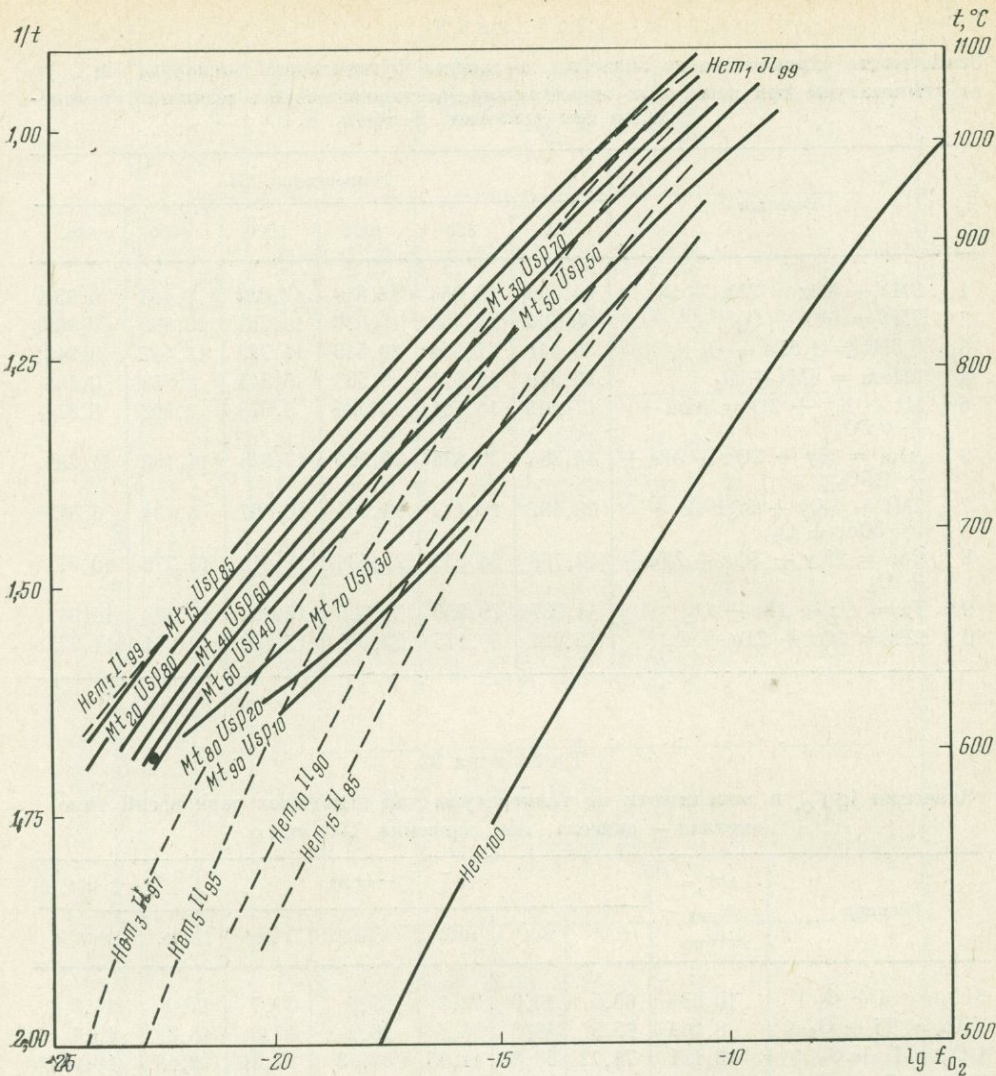


Рис. 98. Равновесие ильменита с магнетитом в зависимости от температуры и логарифма фугитивности кислорода при $P = 2$ кбар. Диаграмма составлена по экспериментальным данным Линдсли (Lindsley, 1963)

Для познания термодинамических условий минеральных равновесий в породах мантии Земли необходимы модельные расчеты. К их числу относятся равновесия типа «металл — окисел», определяемые температурой, давлением и фугитивностью кислорода.

Попытаемся оценить эффекты влияния T и P на величины f_{O_2} в равновесиях типа $Me_nO_m = n Me + \frac{m}{2} O_2$ в связи с «проблемой кислорода» в мантии. Наиболее интересные соотношения, по-видимому, должны наметиться по стабильности окислов в зависимости от давления на твердые фазы и от f_{O_2} . Известно, например, что ряд тяжелых металлов (Co, Ni, Fe и др.) имеет более высокую плотность, чем их окислы. Легкие же металлы (Ca, Na, K и др.) обладают менее плотными структурами по сравнению со своими окислами. Так, мольный объем кобальта равен $6,67 \text{ см}^3$, а CoO — $16,76 \text{ см}^3$. Соотношения K_2O и двух атомов K иные: $2V_K = 90,72 \text{ см}^3$, $V_{K_2O} = 40,35 \text{ см}^3$.

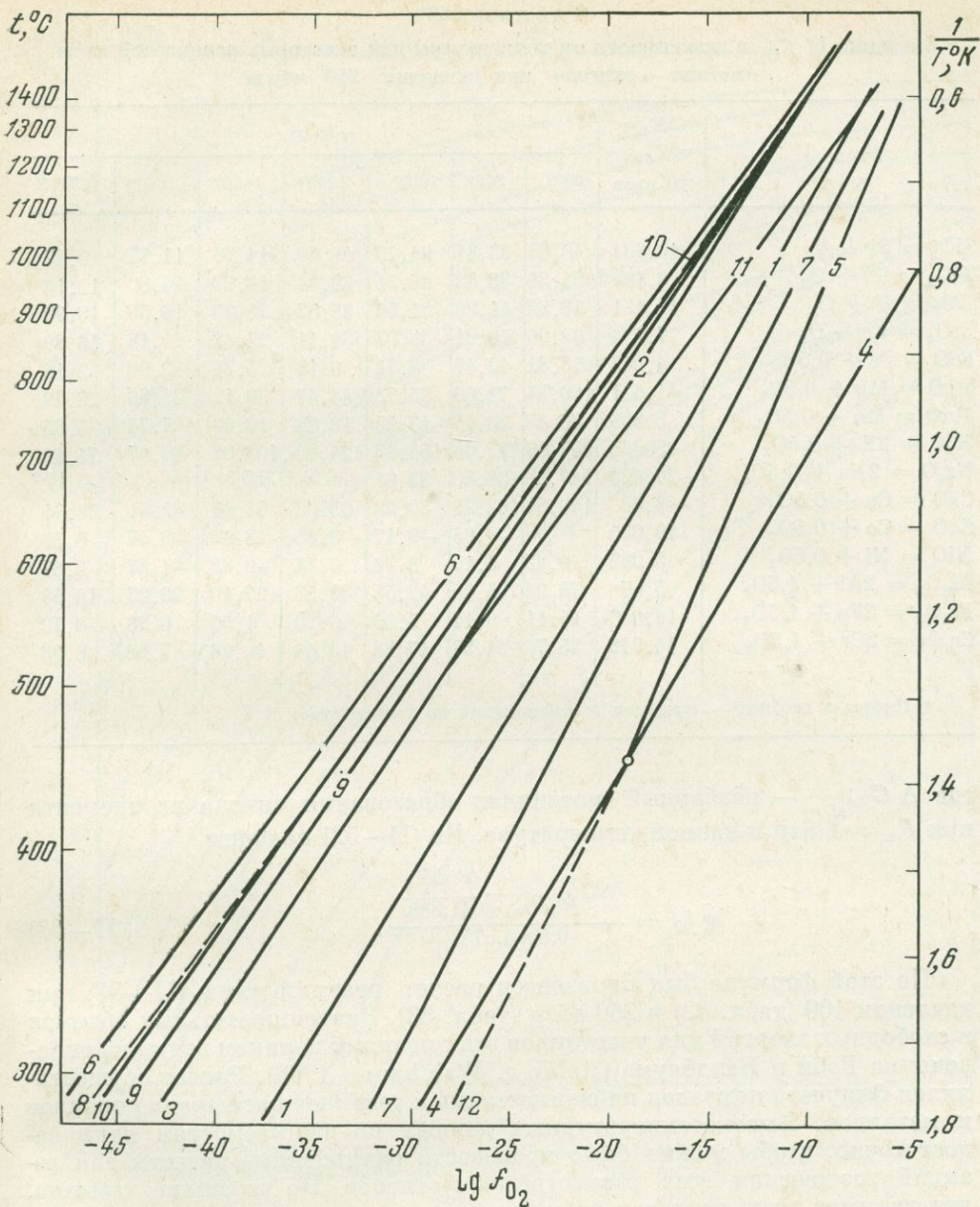


Рис. 99. Диаграмма температура — логарифм фугитивности кислорода ($P_s = 5$ кбар) для различных равновесий, рассчитанных в табл. 81 и 82

1 — $2Mt + 3Qz = 2Fa + O_2$; 2 — $2Mt = 6FeO + O_2$; 3 — $05Mt = 1,5Fe + O_2$; 4 — $6Hem = 4Mt + O_2$; 5 — $Mt + Ky + 2Qz = Alm + O_2$; 6 — $Alm = Ky + 2Qz + 3Fe + 1,5O_2$; 7 — $-2Mt + 6Ky + 9Qz = 3Cor + O_2$; 8 — $Cor = 2Ky + 3Qz + 2Fe + O_2$; 9 — $Fa = Qz + 2Fe + O_2$; 10 — $2Fs = 2Qz + 2Fe + O_2$; 11 — $2FeO = 2Fe + O_2$; 12 — $3Hem + 2Ky + Qz = 2Alm + 1,5O_2$

Исходя из этих предпосылок были произведены расчеты равновесий типа

$$Me_nO_m = n Me + \frac{m}{2} O_2. \quad (II-51)$$

Формула для расчета зависимостей $lg f_{O_2}$ от T и P была получена из константы равновесия (II-51):

$$RT \ln K = \frac{m}{2} RT \ln f_{O_2} = \Delta G_{Me_nO_m}^T - P_s \Delta V_s. \quad (II-52)$$

Таблица 83

Значения $\lg f_{O_2}$ в зависимости от температуры для некоторых равновесий типа «металл — окисел» при давлении 250 кбар

Реакция	$\Delta V_s =$ $= V_{\text{лев}} -$ $- V_{\text{прав}}$	$-\lg f_{O_2}$						
		600°	800°	1000°	1200°	1400°	1600°	1800° К
$\text{SiO}_2 = \text{Si} + \text{O}_2$	10,634	46,60	32,61	24,25	18,69	14,75	11,77	9,37
$\text{TiO}_2 = \text{Ti} + \text{O}_2$	8,169	54,86	38,82	29,21	22,81	18,23	14,80	12,14
$\text{UO}_2 = \text{U} + \text{O}_2$	12,121	58,89	41,99	31,86	25,07	20,23	16,55	13,70
$\text{ZrO}_2 = \text{Zr} + \text{O}_2$	7,134	69,96	50,01	38,07	30,11	24,42	20,18	16,89
$\text{FeO} = \text{Fe} + 0,5\text{O}_2$	4,948	18,81	12,49	8,71	6,16	4,34	2,99	2,18
$\text{MgO} = \text{Mg} + 0,5\text{O}_2$	-1,621	100,53	72,60	55,78	44,47	36,12	28,89	23,29
$\text{MnO} = \text{Mn} + 0,5\text{O}_2$	5,866	33,83	23,45	17,25	13,08	10,09	7,74	5,85
$\text{K}_2\text{O} = 2\text{K} + 0,5\text{O}_2$	-50,34	267,60	197,09	154,93	124,89	103,09	86,87	74,42
$\text{Na}_2\text{O} = 2\text{Na} + 0,5\text{O}_2$	-20,424	147,28	106,80	82,61	(66,5)*	(55,5)*	(47,0)*	(41,1)*
$\text{CaO} = \text{Ca} + 0,5\text{O}_2$	-9,43	140,81	102,95	80,22	65,02	54,09	45,91	39,34
$\text{CoO} = \text{Co} + 0,5\text{O}_2$	10,090	-10,39	-9,65	-9,17	-8,85	-8,63	-8,47	-8,36
$\text{NiO} = \text{Ni} + 0,5\text{O}_2$	5,082	9,92	5,15	2,32	0,44	-0,88	-1,87	-2,67
$\text{Al}_2\text{O}_3 = 2\text{Al} + 1,5\text{O}_2$	5,57	78,22	55,95	42,55	33,53	27,10	22,28	18,54
$\text{Fe}_2\text{O}_3 = 2\text{Fe} + 1,5\text{O}_2$	16,096	15,11	9,11	5,56	3,20	1,51	0,26	-0,70
$\text{Cr}_2\text{O}_3 = 2\text{Cr} + 1,5\text{O}_2$	14,518	35,76	24,57	17,88	13,43	10,26	7,88	6,03

* Цифры в скобках — линейная экстраполяция по температуре.

где $\Delta G_{\text{Me}_n\text{O}_m}^T$ — изобарный потенциал образования окисла из элемента при $P_s = 1$ бар и данной температуре. Из (II—52) находим

$$\lg f_{O_2} = \frac{\Delta G_{\text{Me}_n\text{O}_m}^T - \frac{P_s \Delta V_s}{41,838}}{0,5m \cdot 4,575T} \quad (\text{II—53})$$

По этой формуле был произведен расчет реакций типа (II—51) при давлении 100 (табл. 82) и 250 кбар (табл. 83). Значения мольных объемов и свободных энергий для участников этих реакций целиком взяты из справочника Роби и Валдбаума (Robie a. Waldbaum, 1968). Расчет осуществлялся без учета поправок на сжимаемость и тепловое расширение окислов и металлов. Высокотемпературных данных по сжимаемостям явно недостаточно, чтобы можно было произвести равноценные расчеты для реакций разложения всех рассмотренных окислов. Но из опыта известно, что введение этих поправок не приводит к принципиально иным соотношениям. Кроме того, мы не учли возможные фазовые переходы в элементах и их окислах, поскольку нет минимально достаточного числа термодинамических констант ($G_{\text{Me}_m\text{O}_n}^0$, $S_{\text{Me}_m\text{O}_n}^0$, $V_{\text{Me}_m\text{O}_n}$, V_{Me}) для полиморфных разновидностей.

Диаграмма на рис. 100 иллюстрирует зависимость $\lg f_{O_2}$ от температуры при давлении 100 кбар. На ней видно, что с ростом температуры при постоянном P_s намечается следующий ряд относительной стабильности окислов по отношению к металлам: $\text{CaO} < \text{NiO} < \text{Fe}_2\text{O}_3 < \text{FeO} < \text{Cr}_2\text{O}_3 < \text{MnO} < \text{SiO}_2 < \text{TiO}_2 < \text{UO}_2 < \text{ZrO} < \text{Al}_2\text{O}_3 < \text{Na}_2\text{O} < \text{MgO} < \text{CaO} \approx \text{K}_2\text{O}$. Но более нагляден эффект влияния давления на рассматриваемые равновесия в изотермической проекции на диаграмме $\lg f_{O_2} - P_s$, представленной на рис. 101. Веер расходящихся линий свидетельствует о том, что окислы щелочных и щелочноземельных металлов являются более плотными, чем сами металлы. Поэтому возростание дав-

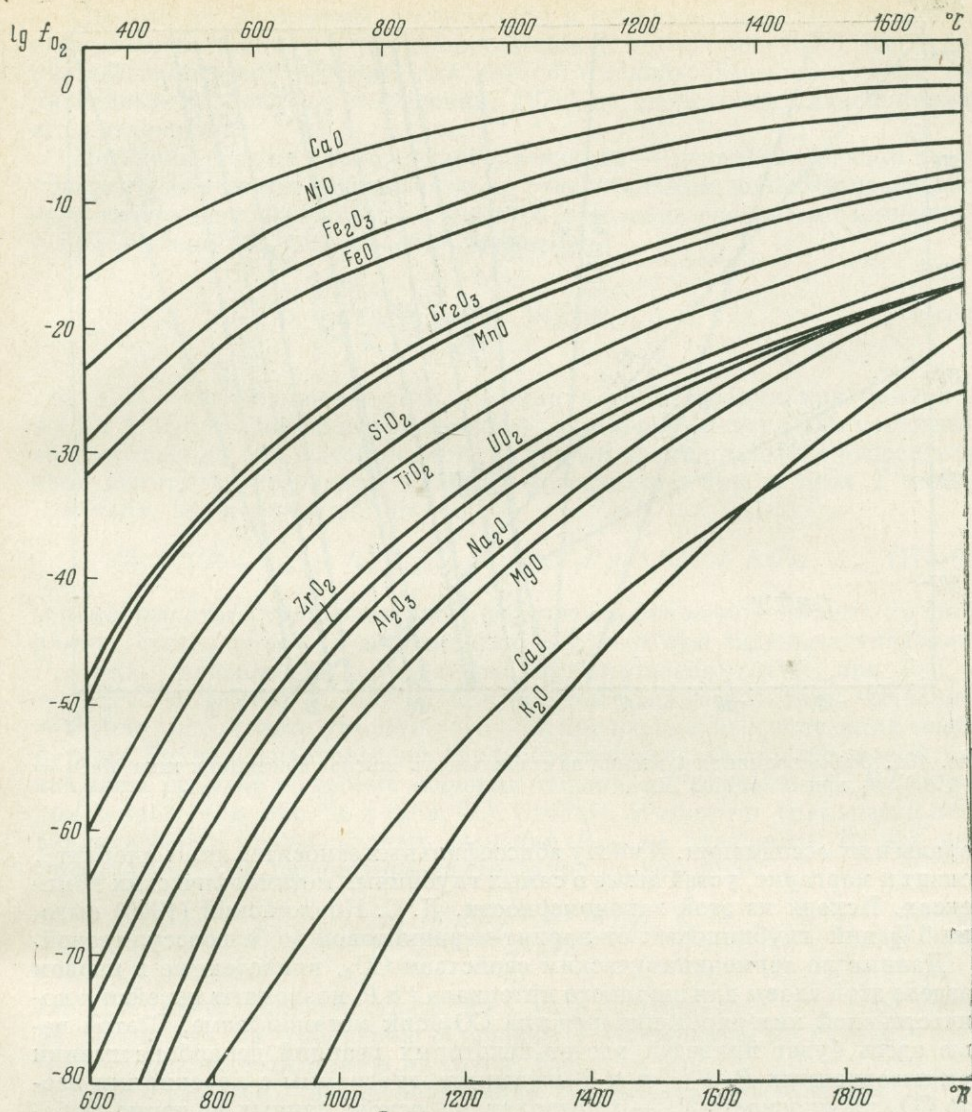


Рис. 100. Равновесная фугитивность кислорода в зависимости от температуры при $P_s = 100$ кбар в реакциях типа $MeO_2 = Me + O_2$ (см. табл. 82)

ления (глубинности) должно приводить к стабилизации соединений этих металлов с кислородом либо с другими летучими компонентами (H_2 , S_2 , F , N_2 и т. п.). При этом должна происходить металлизация соединений всех остальных металлов (Zr, Ti, Si, U, Mn, Fe, Cr, Ni, Co). Следовательно, при прочих равных условиях на больших глубинах (средняя и нижняя мантия) должны ассоциировать тяжелые металлы + соединения легких металлов с летучими (окислы, гидриды, фториды, нитриды, сульфиды и т. п.). Этот вывод очень важен для построения общей термодинамической модели флюидного режима Земли.

В процессах метаморфизма особое значение имеют реакции карбонатазации — декарбонатазации в связи с режимом CO_2 . Роль этого газового компонента впервые после Гольдшмидта была обсуждена и получила качественно новое решение в работах Д. С. Коржинского (1935, 1936, 1940). Он показал, что с ростом глубинности метаморфизма P_{CO_2} возрастает и карбонатазации подвергаются в первую очередь богатые кальцием ми-

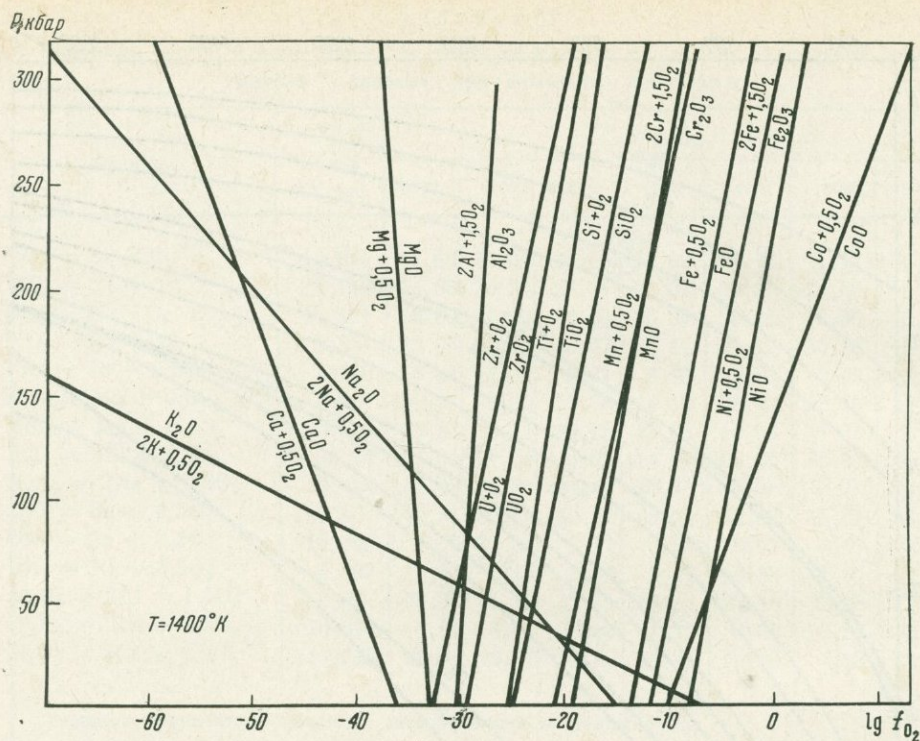
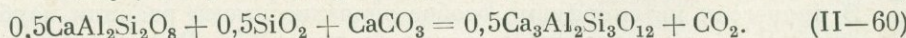
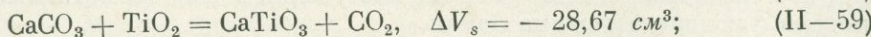
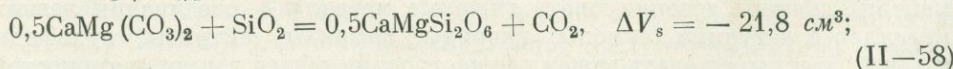
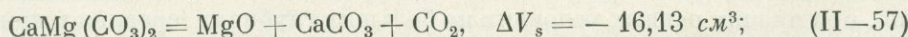
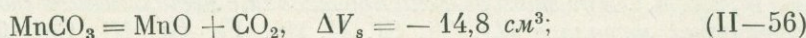
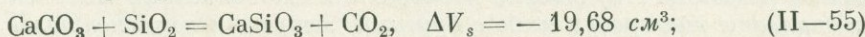
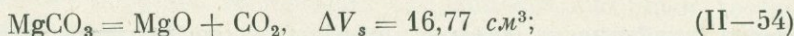


Рис. 101. Эффект влияния давления на стабильность окислов в реакциях типа $MeO_2 = Me + O_2$ при $T = 1400^\circ K$

нералы и их ассоциации. К числу абиссофильных относятся лишь анортит¹, цоизит и маргарит, устойчивые в самых глубинных метаморфических комплексах. Исходя из этой закономерности, Д. С. Коржинский (1940) выделил 6 фаций глубинности: от ларнит-мервинитовой до безгроссуляровой.

Данные по термодинамическим свойствам CO_2 , приведенные в первом разделе этой главы для широкого интервала t и P , позволяют перейти к количественной интерпретации режима CO_2 при метаморфизме. С этой целью здесь будет приведен расчет некоторых реакций декарбонатизации при независимых P , P_{CO_2} и t . Выведенные диаграммы с проекциями изобар CO_2 на плоскость $P_s - t$ позволяют на основе данных по термо- и барометрии конкретных комплексов метаморфических пород оценить в них величины P_{CO_2} .

Для расчетов выбраны следующие реакции декарбонатизации:



¹ Было показано, что в глубинных щелочных породах анортитовый компонент Pl при подвижности щелочей и CO_2 замещается парагенезисом Cal + Ne. Чем выше P_{CO_2} , тем более кислый плагиоклаз встречается с кальцитом и нефелином (Перчук, 1966₂).

Данные по изобарным потенциалам и мольным объемам участников этих реакций взяты из справочника (Robie a. Waldbaum, 1968). Исключение составляет волластонит, для которого использованы константы, вычисленные (Маракушев и Федькин, 1970) по экспериментальной кривой его разложения.

Методика расчета реакций карбонатизации — декарбонатизации очень проста. Необходимы лишь данные по относительным мольным свободным энергиям углекислого газа (см. табл. 66). Условие равновесия минералов в присутствии CO_2 описывается уравнением

$$\Delta G_T^0 + \int_1^{P_s} \Delta V_s dP_s + \int_1^{P_{\text{CO}_2}} V_{\text{CO}_2} dP_{\text{CO}_2} = 0, \quad (\text{II}-61)$$

где ΔG_T^0 — свободная энергия реакции карбонатизации при данной T и $P = 1$ бар; второй член уравнения — изменение энергии при изменении объема твердых фаз в этой реакции, а третий член определяет относительную молярную свободную энергию углекислоты при данных T и P_{CO_2} (см. табл. 66) и равен $RT \ln f_{\text{CO}_2}$:

$$G_T^P - (G_T^0 - G_0^0) = RT \ln f_{\text{CO}_2} = -\Delta V_s P_s / 41,837 + \Delta G_T^0. \quad (\text{II}-62)$$

С помощью этого уравнения легко рассчитать положение кривых на диаграмме, составленной в координатах $P_{\text{CO}_2} - t$ при заданных значениях P_s , либо зависимость температуры карбонатизации от P_s при $P_{\text{CO}_2} = \text{const}$. В случае $P_s = P_{\text{CO}_2}$ при каждом данном давлении вычисляем значение правой части равенства (II-62) при переменных значениях температуры. Величина равновесной t будет соответствовать случаю, когда правая часть реакции по своему значению сравняется со значением $RT \ln f_{\text{CO}_2}$ при данной t (см. рис. 91 и табл. 66). Сделать это можно графически либо аналитически: линии равных значений P_{CO_2} на диаграмме $P_s - t$ рассчитываются при переменной температуре по формуле

$$P_s = 41,837 \left(\frac{\Delta G_T^0 + RT \ln f_{\text{CO}_2}}{-\Delta V_s} \right), \quad (\text{II}-63)$$

где ΔV_s имеет размерность см^3 на 1 моль реагирующей CO_2 . Еще проще их рассчитать по уравнению Клаузиуса — Клапейрона по углу α в $(dP_s/dT) = tg \alpha$, выводя линию из точки, где $P_s = P_{\text{CO}_2}$.

Для реакции декарбонатизации магнезита рассчитано $\Delta V_s = -16,77 \text{ см}^3$. Зависимость ΔG_T^0 от температуры ($500 \leq t \leq 1000$) описывается эмпирическим уравнением

$$\Delta G_T^0 = 16102,8 - 36060,97(10^{-3}t) - 10266,1(10^{-3}t)^2 + 7298,57(10^{-3}t)^3, \quad (\text{II}-64)$$

полученным на основе данных Роби и Валдбаума для реакции (II-54). Остальные результаты расчетов представлены на диаграмме рис. 102, на которой для сравнения нанесены кривые дегидратации брусита $\text{Mg}(\text{OH})_2 = \text{MgO} + \text{H}_2\text{O}$ при $P_s > P_{\text{H}_2\text{O}}$. Видно, что при одном и том же давлении P_s температура карбонатизации периклаза значительно выше температуры его гидратации. Иначе говоря, для карбонатизации MgO на одной и той же глубине и при данной температуре метаморфизма P_{CO_2} должно быть в несколько раз выше, чем $P_{\text{H}_2\text{O}}$ во флюиде. Например, при $P_s = 5,5$ кбар и $t = 620^\circ \text{C}$ для гидратации MgO потребуются $P_{\text{H}_2\text{O}} \approx 500$ бар, а для его карбонатизации P_{CO_2} должно составлять около 3000 бар. Если $P_s = P_{\text{CO}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}} = P_{fl}$, то сосуществование брусита и магнезита в ассоциации с периклазом возможно при 710°C , $P_{\text{H}_2\text{O}} \approx 1000$ бар и $P_{\text{CO}_2} = 4000$ бар ($P_s = 5000$ бар).

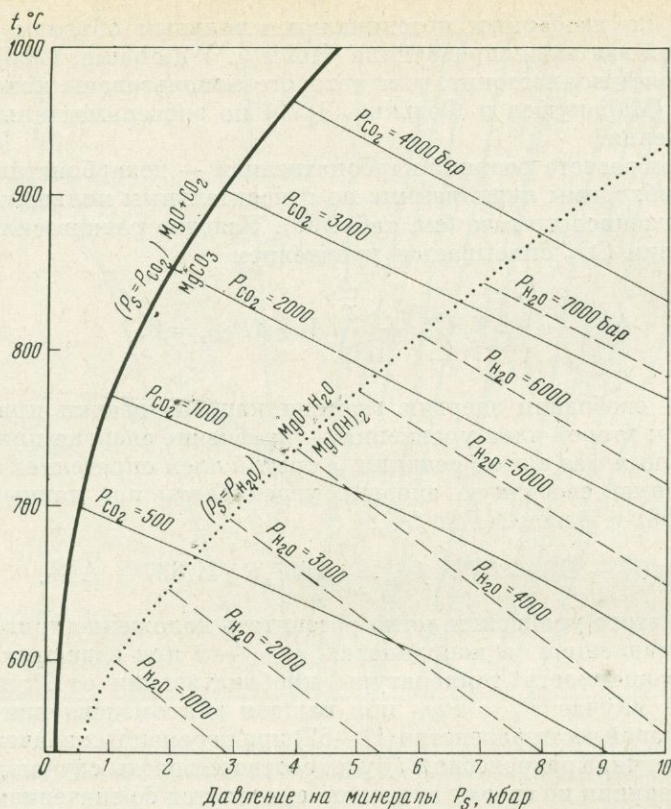


Рис. 102. Стабильность магнезита и брусита в зависимости от температуры и давления на твердые фазы при заданных величинах P_{CO_2} и $P_{\text{H}_2\text{O}}$ соответственно

На рис. 103 приведены диаграммы $P_s - t$, рассчитанные по рассмотренной методике для реакций (II—54) — (II—69). По ним можно оценить парциальное давление CO_2 при метаморфизме. Для этого необходимо иметь данные по $P - T$ -условиям минеральных равновесий в метаморфических фациях разной глубинности.

К. И. Шмулович (1969) экспериментально показал, что при контактовом малоуглубинном метаморфизме с ростом CO_2 кальциевые силикаты разлагаются в такой последовательности: ларнит \rightarrow мервинит \rightarrow ранкинит \rightarrow спуррит \rightarrow тиллит (при $t = 800^\circ \text{C}$); при более высокой температуре (900°C) последовательность меняется: ларнит \rightarrow спуррит и ранкинит \rightarrow мервинит \rightarrow тиллит. Следовательно, P_{CO_2} на глубинах до 1 км не может превышать 100—250 бар, так как эти значения практически определяют границу «ларнит-мервинитовой фации» Д. С. Коржинского. По-видимому, немногим будет отличаться P_{CO_2} в геленит-монтичеилитовой и в периклазовой фациях глубинности, где неустойчив доломит. Обе эти фации малоуглубинны (до 2—3 км) и высокотемпературны ($800 - 900^\circ \text{C}$).

С точки зрения глубинного метаморфизма наибольшее значение имеют реакции карбонатизации волластонита (II—55) и гроссуляра (II—60). По стабильности этих минералов Д. С. Коржинский определял границы фаций глубинности, коррелируя ее с давлением углекислоты. В дальнейшем неоднократно предпринимались расчеты качественных и количественных диаграмм, включающих рассматриваемые равновесия (Мишкин, 1968; Маракушев и Федькин, 1969; Маракушев, 1969; Кицул, 1971 и др.). Однако эти расчеты, как правило, лимитировались узким интервалом

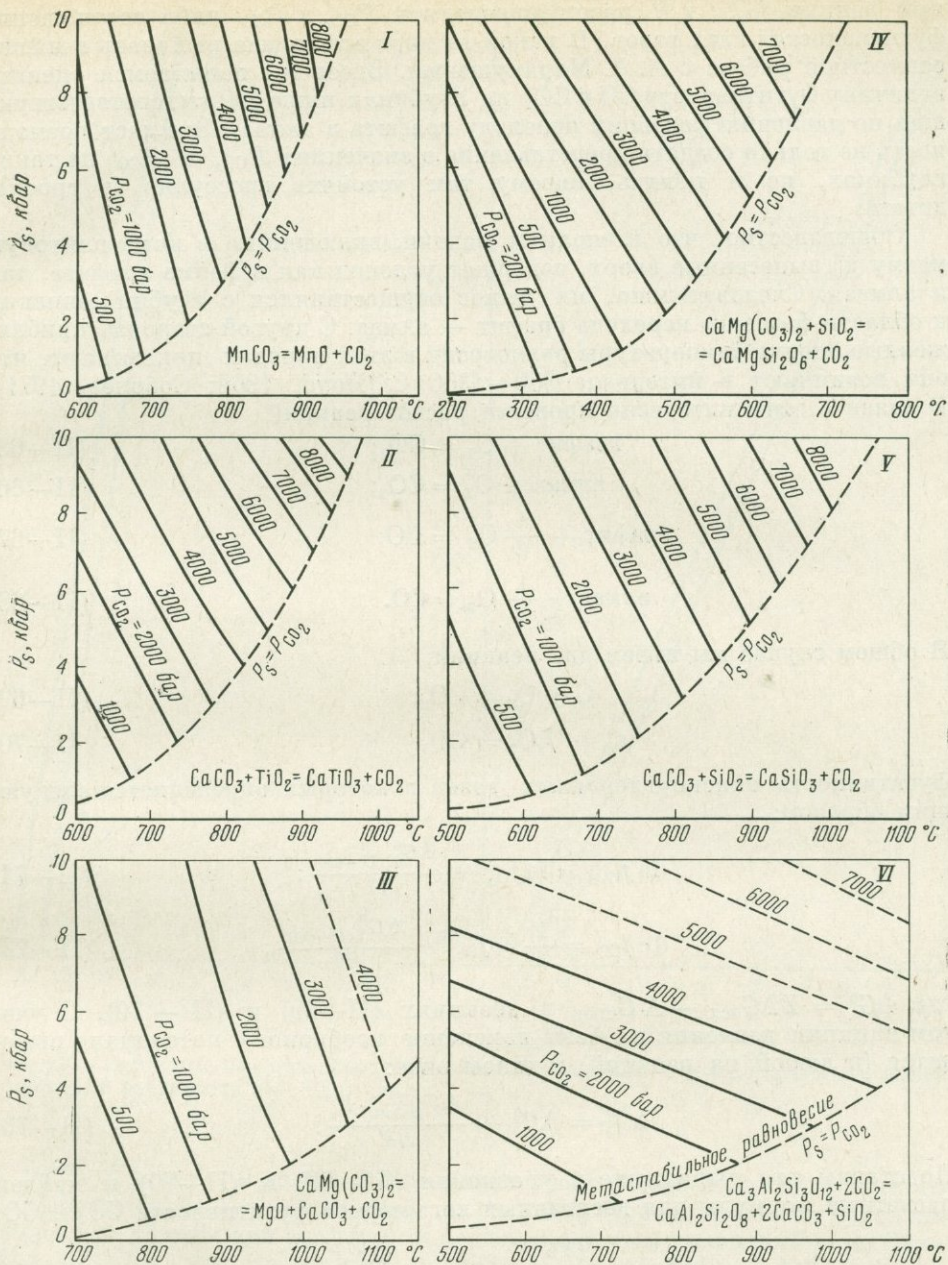


Рис. 103. Некоторые реакции карбонатизации — декарбонатизации, рассчитанные в зависимости от температуры и давления при заданных величинах P_{CO_2}

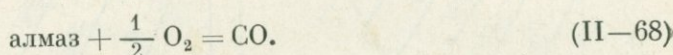
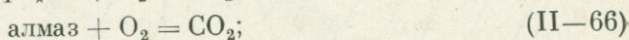
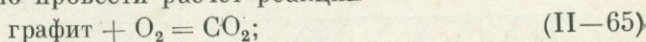
давления (до 1400 бар), в котором известны были свойства CO_2 при высокой температуре.

На диаграммах VI и V рис. 103 реакции карбонатизации соответственно Wol и Gros рассчитаны до величин $P_{CO_2} = 10$ кбар. С их помощью можно дать приближенную количественную оценку P_{CO_2} в процессе регионального метаморфизма.

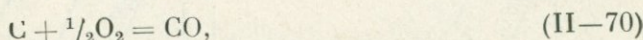
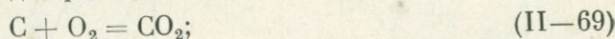
При анализе режима CO_2 и CO особое значение имеет равновесие этих газов с углеродом (Miyashiro, 1964; Маракушев и Перчук, 1971), так как появляется возможность лишь по присутствию в парагенезисе графита

при данных f_{O_2} , t и P_s разом определять P_{CO_2} и P_{CO} либо соотношение фугитивностей этих газов. В какой-то мере эта задача решалась в нашей совместной работе с А. А. Маракушевым. Здесь мы попытаемся оценить величину фугитивности CO и CO₂ на глубинах ниже 100 км, соответствующих по давлению фазовому переходу графита в алмаз. Это даст возможность не только создать представление о значениях P_{CO_2} и P_{CO} на таких глубинах, но и понять, почему там устойчив гроссуляр (в гроспидитах).

Общеизвестно, что ксенолиты мантии, включенные в кимберлитовую магму и вынесенные вверх, содержат углерод как в форме графита, так и алмаза. Следовательно, их вынос осуществлялся с глубин, близких к области фазового перехода графит — алмаз. С другой стороны, приближенные оценки температуры равновесий в этих породах показывают, что они возникают в интервале 950—1300° С (Boyd, 1969; Соболев, 1971). В связи с этим интересно провести расчет реакций



В общем случае мы имеем две реакции:



фугитивность окисноуглеродных газов в которых определяется следующим образом:

$$\ln f_{CO_2} = \ln f_{O_2} + \frac{\Delta G_{T(\text{II}-69)}^0}{RT}; \quad (\text{II}-71)$$

$$\ln f_{CO} = \frac{1}{2} \ln f_{O_2} + \frac{\Delta G_{T(\text{II}-70)}^0}{RT}, \quad (\text{II}-72)$$

где $\Delta G^0 = \Sigma \Delta G_{\text{исх}} - \Delta G_{\text{прод}}$ в реакциях (II-69) и (II-70). С учетом влияния давления на фазы изменение изобарного потенциала выразится (в любой из реакций) в таком виде:

$$\Delta G_T^P = \Delta G_T^0 + \frac{\Delta V_{\text{реак}} \cdot P_s}{RT}. \quad (\text{II}-73)$$

Подставим это выражение в уравнения (II-69) и (II-70) и найдем расчетные формулы для десятичных логарифмов фугитивности CO₂ и CO:

$$\lg f_{CO_2} = \lg f_{O_2} + \frac{(\Delta G_T^0)'}{2,303RT} + \frac{\Delta V_s' P_s}{2,303 \cdot 41,838RT}; \quad (\text{II}-74)$$

$$\lg f_{CO} = \frac{1}{2} \lg f_{O_2} + \frac{(\Delta G_T^0)''}{2,303RT} + \frac{\Delta V_s'' \cdot P_s}{2,303 \cdot 41,838RT}, \quad (\text{II}-75)$$

где значения $(\Delta G_T^0)'$, $(\Delta G_T^0)''$, $\Delta V_s'$ и $\Delta V_s''$ соответствуют изменениям изобарных потенциалов в реакциях типа (II-69) и (II-70). Исходные данные были приведены в табл. 80, а результаты вычислений представлены на диаграммах рис. 104 и 105. Расчет проводился следующим образом: по формулам (II-74) и (II-75) находились значения $\lg f_{CO_2}$ и $\lg f_{CO}$ в широком интервале температуры (600—1600° К) при фугитивности кислорода 10^{-20} и 10^{-40} как для графита, так и для алмаза. Затем строились изобары (рис. 104) зависимостей $\lg f_{CO_2}$ и $\lg f_{CO}$ от температуры при $f_{O_2} =$

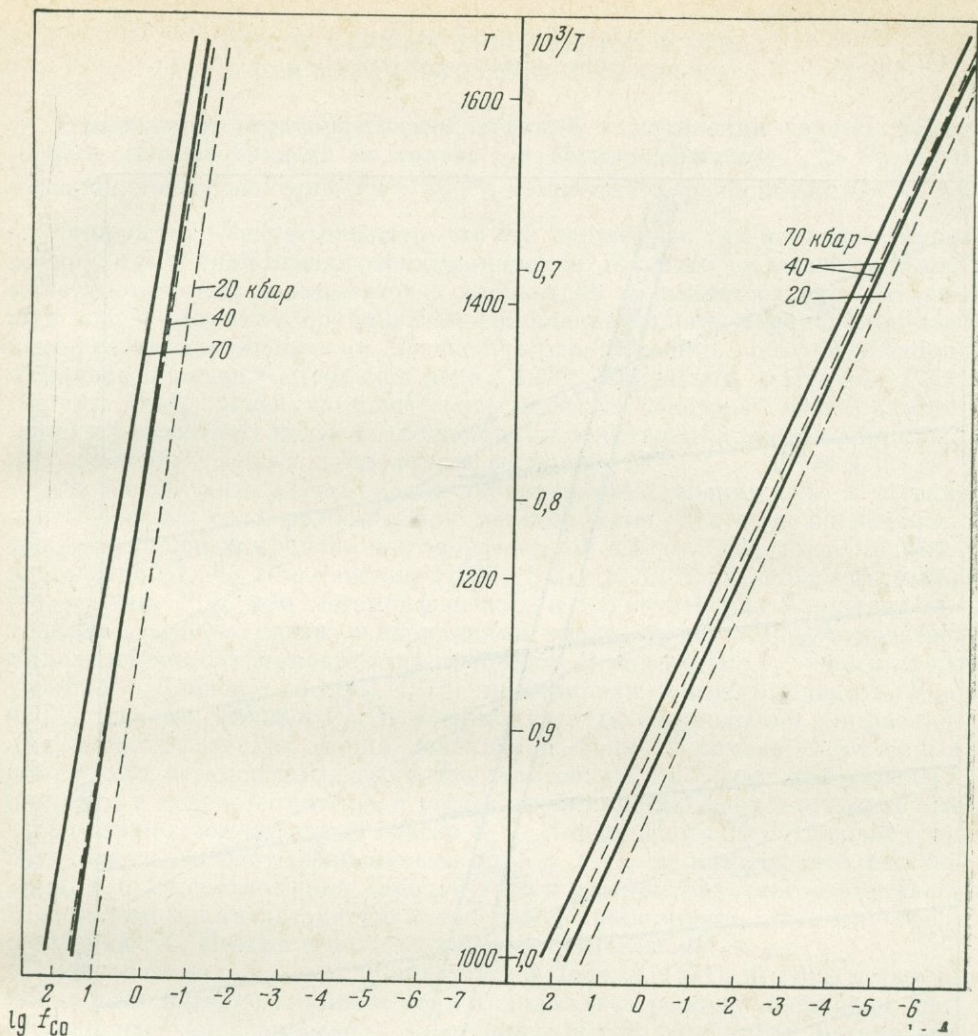


Рис. 104. Расчетные изобары общего давления P_s фазового перехода графита в алмаз (пунктир) в равновесии их с CO и CO₂

$= 10^{-20}$. С этих графиков и снимались данные для непосредственного (графического) вывода диаграммы на рис. 105. Кривая фазового перехода найдена по точкам при совместном решении системы уравнений типа (II—74) и (II—75) для равновесий графита и алмаза: задавались величины T и при $f_{O_2} = 10^{-20}$ находились значения f_{CO} и P_s либо f_{CO_2} и P_s . При расчете реакций мы попытались учесть коэффициенты термического расширения и удельного сжатия графита и алмаза. Оказалось, что введение этих коэффициентов изменяет значение $\lg f_{CO_2}$ или $\lg f_{CO}$ в четвертом — пятом знаке.

Диаграмма на рис. 105 дает возможность объяснить столь широкое развитие гроссуляра в гросспидитах верхней мантии. Действительно, при $t \approx 1000^\circ \text{C}$ фугитивность CO и CO₂ в области перехода графита в алмаз ничтожно мала. А для карбонатизации по реакции (II—60) в соответствии с диаграммой VI на рис. 103 требуется огромное давление CO₂.

И еще одна деталь: на диаграмме рис. 105 в области фазового перехода $f_{CO} > f_{CO_2}$, т. е. соотношения компонентов флюида оказались в пользу более восстановленной формы газа.

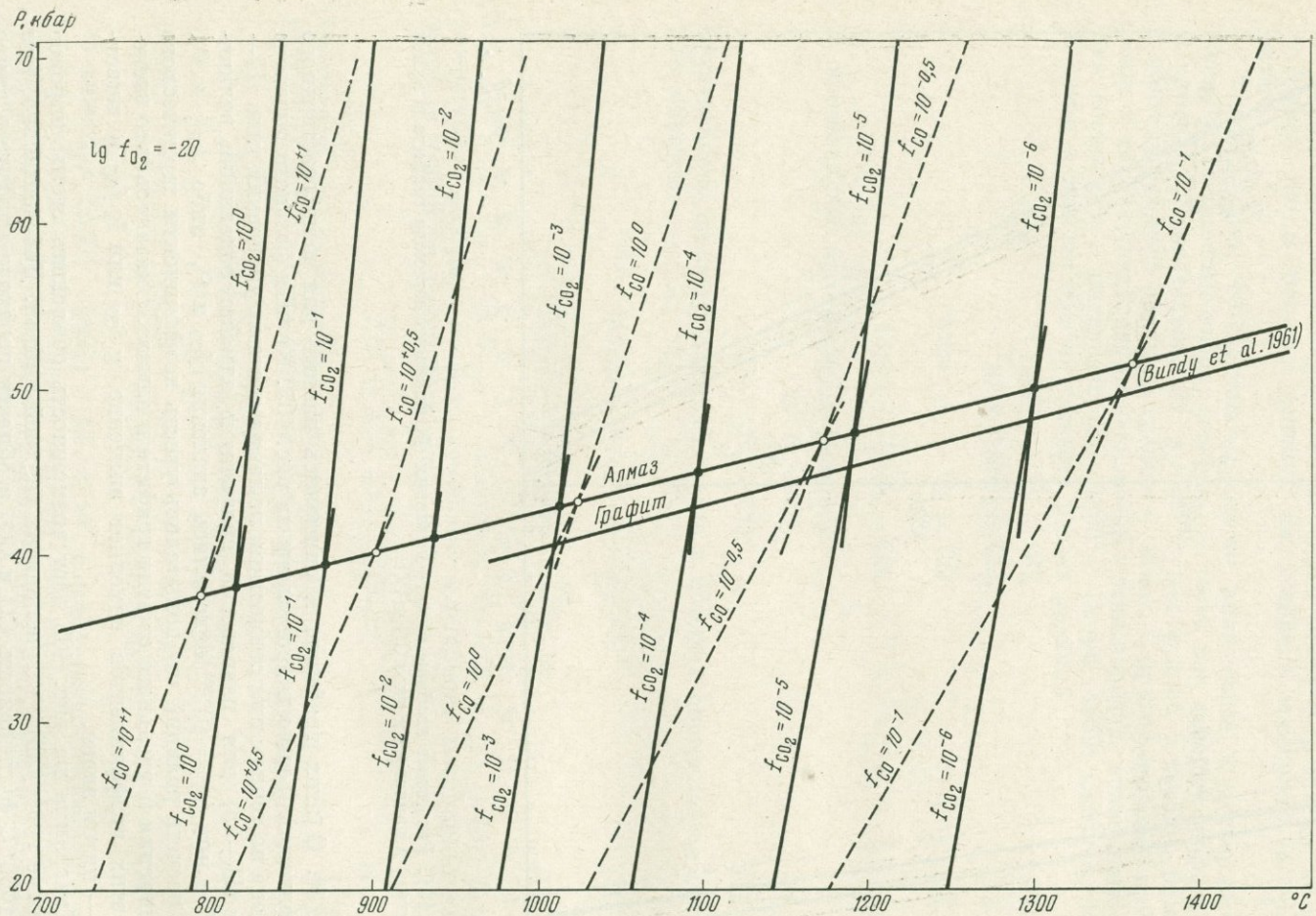


Рис. 105. Изолинии фугитивностей CO_2 и CO в T - P -области фазового перехода графит \rightarrow алмаз при $f_{\text{O}_2} = 10^{-20}$ бар

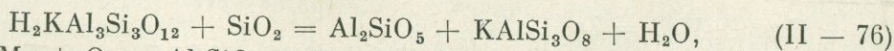
РЕЖИМ ГАЗОВЫХ КОМПОНЕНТОВ ФЛЮИДА ПРИ МЕТАМОРФИЗМЕ И МАГМАТИЗМЕ

Температура метаморфических реакций и плавления горных пород любого состава зависит не только от общего давления $P_s \gg P_{fl}$, но и от парциальных давлений ($P_{fl} = \sum_i P_i$) компонентов флюида или же от их фугитивности. Следует ожидать, что эти параметры, так же как и температура, с глубиной изменяются закономерно. Наличие достаточного числа минералогических термометров и барометров позволяет сделать следующий шаг — подойти к приблизительной оценке величин парциальных давлений газовых компонентов. В какой-то мере подобные попытки предпринимались и раньше (Добрецов и др., 1970; Маракушев и Перчук, 1971; Перчук, 1972₄). Здесь мы попытаемся наметить некоторые общие зависимости и рассмотреть новые возможности количественных оценок парциальных давлений газовых компонентов во флюиде.

Особое значение имеют оценки парциального давления воды и углекислоты в связи с их режимом при метаморфизме. Эта одна из наиболее фундаментальных проблем метаморфической петрологии впервые была поставлена Д. С. Коржинским (1936, 1937, 1940, 1957, 1962). Согласно его модели, P_{H_2O} при метаморфических и магматических процессах изменяется лишь в связи с вариациями температуры, а P_{CO_2} возрастает с увеличением глубинности этих процессов. В модели В. С. Соболева и его учеников (Добрецов и др., 1970) предпринята попытка оценить P_{H_2O} и P_{CO_2} по отношению к P_{fl} . И хотя полученные соотношения для различных метаморфических фаций довольно сложны, в случае терригенных комплексов метаморфизм, по их представлению, протекает при уменьшении P_{H_2O} и возрастании P_{CO_2} с ростом глубинности. Следует отметить еще одно отличие этой модели от модели Д. С. Коржинского. В. С. Соболев с сотрудниками находит зависимость P_{CO_2} и P_{H_2O} от химического состава толщ, т. е. от соотношения карбонатного и алюмосиликатного материала. В этом отношении рассматриваемая модель напоминает известные представления Х. Йодера о роли воды при метаморфизме.

Исследования показали (Маракушев и Перчук, 1971), что при метаморфизме и магматизме огромная роль принадлежит режиму кислорода, точнее, степени окисленности — восстановленности глубинных метаморфических флюидов. В нашу задачу входят оценки P_{O_2} при метаморфизме и магматизме, а также определение режима кислорода в земной коре.

Режим воды. Рассмотрим некоторые газовой-минеральные равновесия, необходимые для оценки парциальных давлений воды. Реакции гидратации исследованы экспериментально наилучшим образом. А теоретическое обобщение этих данных (Маракушев, 1968) облегчает поставленную здесь задачу. Если химический потенциал H_2O в петрологических процессах задается вне данного участка породы, то из трех независимых переменных (t , P_s и P_{H_2O}) две всегда дают возможность определить третью. Минералогические термометры и барометры позволяют оценить t и P_s . А диаграммы, составленные в этих координатах для реакций гидратации — дегидратации при разных значениях P_{H_2O} , позволяют определить величину этого параметра. Приведем пример. Реакция



т. е. $Mu + Qz = Al_2SiO_5 + Fsp + H_2O$,

при $P_{H_2O} = \text{const}$ описывается моновариантной кривой на диаграмме (dP_s/dT) $_{P_{H_2O}} = -360$ бар/град (расчет). Используя экспериментальные данные (Althaus a. oth., 1970) и это значение производной, составлена диаграмма в координатах $P_s - t$ (рис. 106, I). На нее нанесено равновесие (II—76) при разных значениях P_{H_2O} . Там же показаны границы фазовых

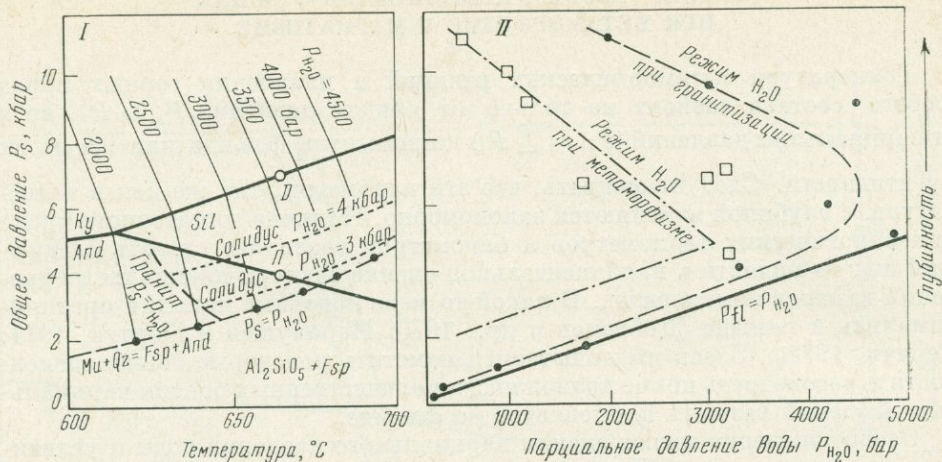


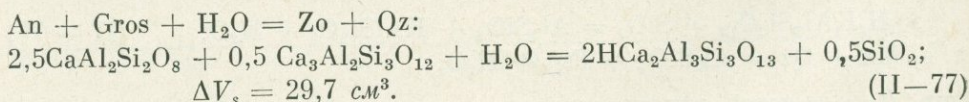
Рис. 106. Метод оценки P_{H_2O} (I) по различным минеральным равновесиям и фазовым переходам в природных парагенезисах и режим H_2O (II) при метаморфизме терригенных тел и гранитизации

Д — парагенезисы из Дарджилинга; II — Приладожье. Тонкие сплошные линии — равновесие II—76) при разных значениях P_{H_2O} . Остальные пояснения в тексте

переходов в Al_2SiO_5 (см. рис. 13) и границы солидуса природного гранита при двух значениях P_{H_2O} .

В однотипных по составу метаморфических комплексах разной глубинности — Гималайском (Дарджилинг, Индия; см. Sen a. Chakraborty, 1968) и Ладожском (Нагайцев и Лебедев, 1968) — в глиноземистых породах встречаются парагенезисы двух силикатов глинозема с Bi , Gr , Qz , Fsp и Mu . В обоих случаях температура равновесия по биотит-гранатовому термометру равна $665^\circ C$ (Перчук, 1971₅). Давление P_s в Дарджилинге ~ 7 кбар, а в Приладожье $P_s \geq 4$ кбар. Кроме того, в Приладожье широко развита гранитизация и мигматизация, что не отмечается для Гималайского комплекса. По координатам $t = 665^\circ C$ и P_s оба комплекса нанесены на рис. 106, I. По кварц-мусковитовому равновесию в точке D находим $P_{H_2O} \approx 3,5$ кбар, а в точке II определяем $P_{H_2O}^{II} \approx 3,3$ кбар. На этой же диаграмме намечены проекции ликвидусов эвтектического гранита при парциальном давлении воды 3 и 4 кбар. Вывод этих проекций будет дан в следующей главе. Здесь они используются для оценки $P_{H_2O} \approx 3,3$ кбар в Ладожской формации. Кроме того, значения термодинамических параметров при кристаллизации гранитоидов разных фаций глубинности (см. табл. 102) будут использованы в этом разделе для характеристики режима воды при метаморфизме и гранитизации.

Метаморфический комплекс Нанга-Парбат, слагающий один из величайших восьмистысячников мира, представлен алюмосиликатными и карбонатными породами (Misch, 1964). Минеральные парагенезисы первых практически идентичны дарджилингским, а в карбонатных наблюдается смена ассоциации $Cal + Qz + Gros + An$ на $Zo + Cal + Qz$ по реакции



Поскольку равновесием (II—76) $P_{H_2O}^{II}$ в районе Дарджилинга и Нанга-Парбат оценивается в 3,5 кбар, мы произвели расчет реакции (II—77) при 3 и 4 кбар давления воды. Линии реакций при этих параметрах также нанесены на диаграмму I рис. 106. Судя по описаниям минеральных ас-

социаций (Misch, 1964; Gordon a. Greenwood, 1971), метаморфизм в районе Нанга-Парбат протекал при $P_s = 6,5-7$ кбар и $t = 650-670^\circ$ С. Отсюда находим: $P_{H_2O}^I \approx 3$ кбар, т. е. мы получили практически то же парциальное давление воды, что и по равновесию (II-76).

Таким образом, для оценки P_{H_2O} при метаморфизме рационально использовать кривые дегидратации минералов при заданных значениях P_s и t , а при гранитизации — кривые плавления гранита при данных P_s и t , определенные по минералогическим термометрам и барометрам.

Для метаморфических комплексов Юго-Западного Памира И. А. Зотов (1967, 1968) по этой методике нашел такие параметры минеральных равновесий (по 15 парагенезисам): $P_s \approx 6-7$ кбар, $P_{H_2O} \approx 1,5-2$ кбар, $t = 650-700^\circ$ С. Значения $P_{H_2O} \approx 0,5-1,2$ кбар определяются в глубинных фациях древних щитов (Алданский, Канадский, Кольский, Анабарский): в интервале давления $P_s = 9-11$ кбар и $t = 750-800^\circ$ С эти значения P_{H_2O} оценены по кривой дегидратации магнезиального биотита в присутствии Cor, Gr и Qz (Маракушев, 1968; Перчук, 1969). Наконец, значение $P_{H_2O} = 3,2-3,3$ кбар было определено выше для Гималайской (Дарджилинг) и Ладожской метаморфических формаций.

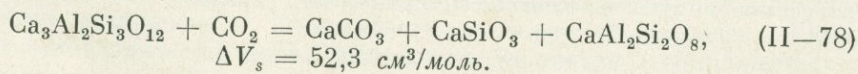
Все эти оценки охватывают лишь парагенезисы метаморфизованных терригенных пород, т. е. характеризуют парциальное давление воды в миогеосинклинальных участках коры и геантиклинальных поднятиях. Для эвгеосинклинальных комплексов (зеленые и глаукофановые сланцы, спиллиты, серпентиниты и т. п.) оценки P_{H_2O} , на наш взгляд, пока затруднены из-за отсутствия достаточно надежных данных о равновесиях с участием H_2O . По развитию алмандиновых эклогитов на ранних стадиях метаморфизма в этих зонах при $t \approx 400^\circ$ С и $P \approx 10-11$ кбар можно предположить, что P_{H_2O} было очень низким: реакции гидратации минералов не происходили.

Данные по термодинамическим условиям минеральных равновесий в метаморфических породах и в гранитах нанесены на рис. 106, II. Здесь намечаются три общие закономерности: 1) гранитизация гнейсовых толщ протекает при более высоких значениях P_{H_2O} , но при близких к метаморфическим величинах P_s и t ; 2) с возрастанием давления кривые режима H_2O в зависимости от глубинности проходят через максимум P_{H_2O} при значениях общего давления $P_s = 4-5$ кбар; 3) со снижением давления от $P_s \approx 4$ кбар величина P_{H_2O} приближается к P_s , т. е. мольная доля воды во флюиде закономерно возрастает при уменьшении глубинности метаморфизма и гранитизации.

Оценки P_{H_2O} в гранитоидах да и в метаморфических породах в будущем должны уточниться.

Перейдем к анализу режима CO_2 при метаморфизме карбонатно-силикатных толщ.

Режим углекислоты. Для оценки P_{CO_2} на разных уровнях глубинности будем использовать некоторые равновесия, рассчитанные и представленные на рис. 102 и 103. Однако если в области низких значений P_{CO_2} имеется достаточное количество изученных реакций (Шмулович, 1969), то в области высоких давлений такие данные практически отсутствуют. Здесь имеются в виду реакции, по которым можно было бы определить величины P_{CO_2} в пределах волластонит-гроссуляровой фации глубинности Д. С. Коржинского (1936). Первостепенное значение имеет реакция (II-55), т. е. разложение Wol на Cal и Qz. С другой стороны, стабильность Gros определяется как реакцией (II-60), так и равновесием $Gros + CO_2 = Cal + Wol + An$, т. е.



Судя по величине ΔV_s , эта реакция сильно должна зависеть от давления, т. е. протекать при высоких значениях t и низких $P_{CO_2} = P_s$. К сожа-

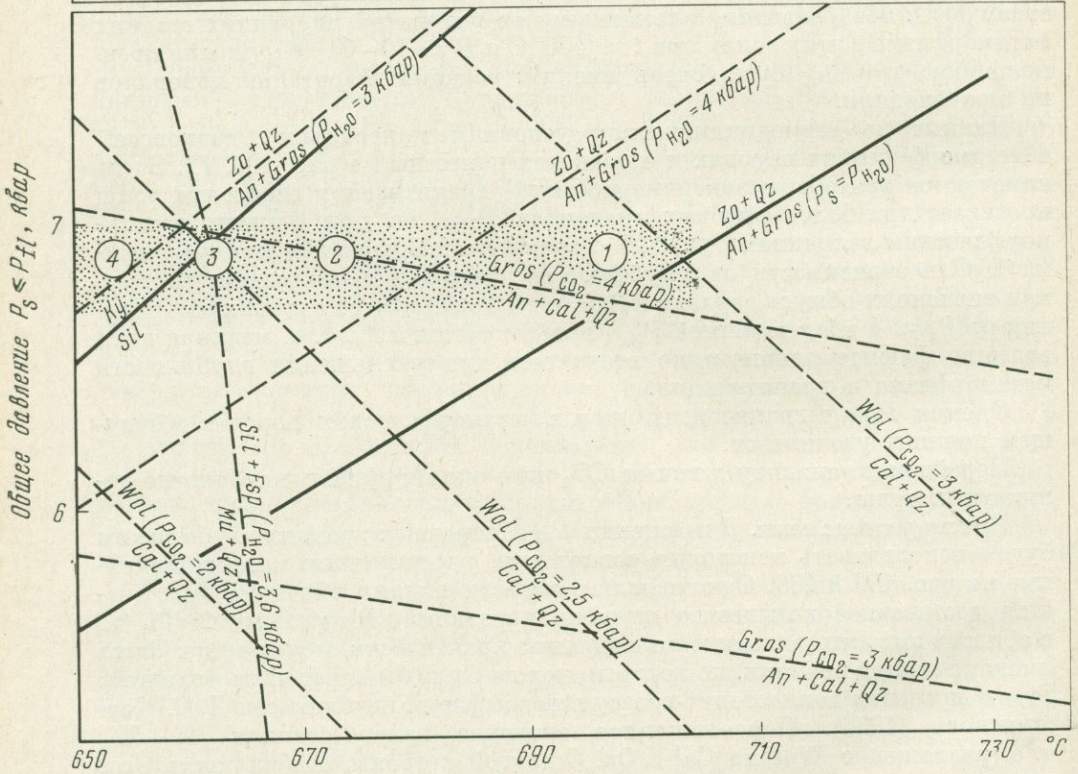
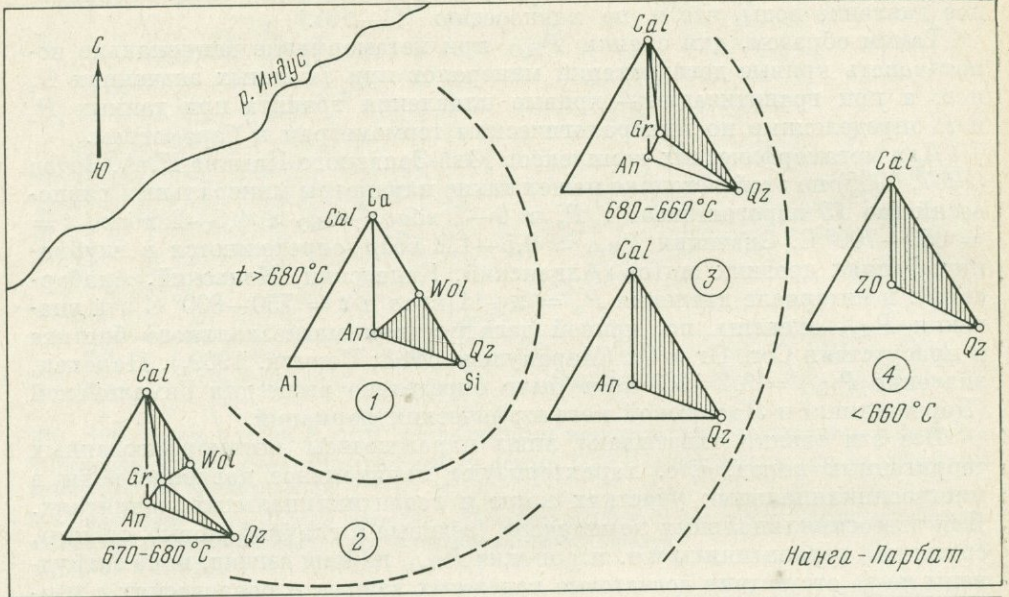
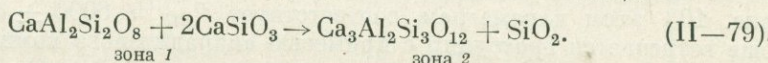


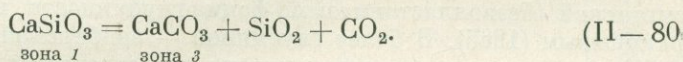
Рис. 107. Метаморфическая зональность (Misch, 1964) и термодинамические условия ее формирования в глубинном комплексе Нанга-Парбат, Гималаи

лению, термохимические данные (Robie a. Waldbaum, 1968) оказались недостаточно точными для расчета этой реакции в зависимости от P_s , P_{CO_2} и t . Поэтому мы вынуждены использовать метастабильное равновесие (II—60), расчет которого был представлен в виде диаграммы VI на рис. 103. Однако, как будет показано, при высоких значениях P_s это равновесие оказывается стабильным, т. е. Gros уже разлагается вне поля устойчивости Wol. Это иллюстрируется на диаграмме I рис. 107. Там же видно, что при $P_s \leq 7$ кбар гроссуляр разложится по реакции (II—77). Такие соотношения наблюдаются на Алданском щите и в районе Нанга-Парбат (Misch, 1964; Gordon a. Greenwood, 1974). Метаморфизм в этом районе, как отмечалось, строго соответствует условиям минеральных равновесий в Дарджилинге (Sen a. Chakraborty, 1968; см. рис. 106, I). Практически это одна и та же метаморфическая толща, в алюмосиликатных пачках которой наблюдаются ассоциации Sil + Ky + Mu + Qz и Sil + Ky + Qz + Fsp. По карбонатно-силикатным парагенезисам Мущ (Misch, 1964) выделил четыре зоны: 1) An + Qz + Wol; 2) Cal + Wol + Gros или Gros + An + Qz; 3) Cal + An + Qz или Cal + Qz + Gros и 4) Cal + Qz + Zo.

Переход от анортит-волластонитовой зоны 1 к гроссуляр-кварцевой 2 осуществляется при некотором снижении температуры и при относительно низком значении $P_{CO_2} \leq 2800$ бар (устойчивы Gros и Wol):



Реакция, по-видимому, протекает при $t = 680^\circ C$ и $P \approx 7$ кбар (рис. 107). Переход от зоны 2 к безволластонитовой 3 осуществляется при падении температуры, но при относительном постоянстве P_{CO_2} (Gros устойчив, но неустойчив Wol, см. рис. 107):



Переход к еще более низкотемпературной, цоизит-кальцит-кварцевой зоне 4 осуществляется при $P_{H_2O}^H \geq 3$ кбар по реакции (II—77), которая рассматривалась выше для этого же района. Таким образом, $P_{H_2O} + P_{CO_2} \approx 6$ кбар при $P_s = 6,5 \div 7$ кбар — достаточно надежные соотношения (остальная величина давления — 0,5—1 кбар — приходится на CO, H₂, H₂S, N₂ и другие газы). Зональность комплекса, как и следовало ожидать, обусловлена градиентом температуры.

Из рассмотренного примера видно, что Wol и Gros могут служить хорошими индикаторами для оценки P_{CO_2} при метаморфизме. Поэтому мы рассмотрим еще несколько примеров такого типа.

Волластонит также широко распространен в мраморизованных карбонатных породах Ладожской формации (Кицул, 1963), в Ханкайском кристаллическом массиве (Мишкин, 1968), в мраморах иенгрской серии (западная часть Алданского щита; Кицул, 1971) и в ряде других докембрийских комплексов. Граница его устойчивости примерно соответствует пределу стабильности граната состава Alm₆₀Rut₃₀, ассоциирующего с Cor, Sil и Qz в глиноземистых гнейсах, переслаивающихся с мраморами. Глубинность Ладожской формации соответствует давлению около 4—4,5 кбар (Перчук, 1971₅); магнезиальность граната в парагенезисе с Cor, Sil и Qz составляет 0,17—0,18. В Ханкайском массиве давление P_s определяется в 5 кбар (см. табл. 52, Иманский комплекс). Наконец, мраморы Алданского комплекса и Наннимского в Корее (Маракушев, 1965), судя по показаниям кордиерит-гранатового барометра в сопряженных с ними алюмосиликатных породах, формировались при давлении около 7—6 кбар. Это давление приблизительно соответствует нижней границе стабильности Wol, так как в более глубоких комплексах волластонит

уже не встречается. Более того, когда мраморам соответствуют пачки алюмосиликатных пород с гранатом $\text{Alm}_{35}\text{Pyg}_{65}$ ($+\text{Qz} + \text{Sil} + \text{Cor}$), с кальцитом сосуществует уже кварц, а не волластонит. Температура минеральных равновесий в западной части Алданского щита составляет $700 \pm 50^\circ \text{C}$. Следовательно, парциальное давление углекислоты при $P = 7$ кбар и $t = 700^\circ \text{C}$ равно 3000 бар. С учетом вариации t и P_s можно считать, что $P_{\text{CO}_2} = 3,0 \pm 0,5$ кбар, т. е. практически такое же, как и в комплексе той же глубинности в районе Нанга-Парбат.

Гроссуляр с небольшой примесью андрадитового компонента встречается в сутамской фации южного обрамления Алданского щита. В. И. Кичул (1971) отмечает, что глубинности метаморфизма коррелируются с возрастанием мольной доли гроссулярового компонента в гранате, ассоциирующем с $\text{Sr}_x + \text{Pl} + \text{Cal} + \text{Qz} + \text{Mt}$, т. е. карбонатизация андрадита при прочих равных условиях пройдет при более низких значениях P_{CO_2} . Однако содержание в гранате 95—90% гроссулярового компонента практически не изменит границы поля стабильности Gros, а точнее, сузит его на диаграмме $t - P_{\text{CO}_2}$ на несколько градусов, что не приведет к существенным изменениям в оценке P_{CO_2} по данным $t - P_s$ -параметров минеральных равновесий.

В верховьях Алдана и Тимптона фиксируются такие значения: $P_s = 10$ кбар и $t = 750 \pm 50^\circ \text{C}$ (Перчук, 1969₁, 1970₁). На диаграмме VI рис. 103 этим параметрам соответствует $P_{\text{CO}_2} \approx 6000 \pm 400$ бар. Здесь еще встречается гроссуляр с примесью андрадитового компонента (10%). Но он, по-видимому, полностью исчезает в междуречье Сутама и Голама либо должен быть представлен чистым гроссуляром. Действительно, для образца граната¹ из мраморов сутамской фации мы получили такие данные: параметр ячейки $11,849 \pm 0,001 \text{ \AA}$, показатель преломления 1,74. Таким образом, гроссуляр можно считать «критическим» минералом для сутамской (безволластонитовой) фации глубинности, выделенной А. А. Маракушевым (1965). В более глубокой — анабарской фации (Лутц, 1964, 1973) — гроссуляр уже практически не встречается.

Рассмотренные данные обобщены на диаграммах рис. 108. Парциальное давление углекислоты в малоглубинных фациях метаморфизма (высокотемпературный контактовый метаморфизм трапш) принято по литературным данным (Шмулович, 1969). В метаморфических комплексах ладожской субфации P_{CO_2} определено по разности $P_s - P_{\text{H}_2\text{O}} \approx 1000$ бар. Наконец, в алданской и сутамской фациях глубинности P_{CO_2} оценено по пределу стабильности Wol и Gros соответственно.

На диаграмме I рис. 108 видно, что при $P_s \geq 7$ кбар равновесие $\text{Gros} + \text{CO}_2 = \text{An} + \text{Cal} + \text{Qz}$ становится уже стабильным, так как Wol карбонатизируется при меньших значениях P_s . Из этих соотношений очевидно значение «метастабильной» реакции (II—60), на что впервые обратил внимание Д. С. Коржинский (1936). А диаграмма II рис. 108 четко подтверждает его идею о том, что при метаморфизме терригенных толщ возрастание P_{CO_2} коррелируется с ростом глубинности. Теперь в этом можно убедиться не только качественно. Кривая на диаграмме II рис. 108 несет количественную информацию о режиме CO_2 при метаморфизме терригенных толщ.

Из намеченного предела стабильности гроссуляра не следует делать вывод, что в более глубоких частях Земли, т. е. в мантии, не может встречаться гроссуляр. Широко, например, известны мантийные гроспидиты, гранат в которых содержит до 82 мол. % гроссулярового компонента (Mac Gregor a. Carter, 1970). Здесь речь идет о составе флюидов при метаморфизме терригенных толщ. Ясно, что флюидный режим в этих двух случаях различен. Но отсюда можно утверждать, что P_{CO_2} при метаморфизме в эпоху складчатости и консолидации континентальной коры

¹ Образец любезно предоставлен В. Кострыкиной, за что мы очень ей благодарны.

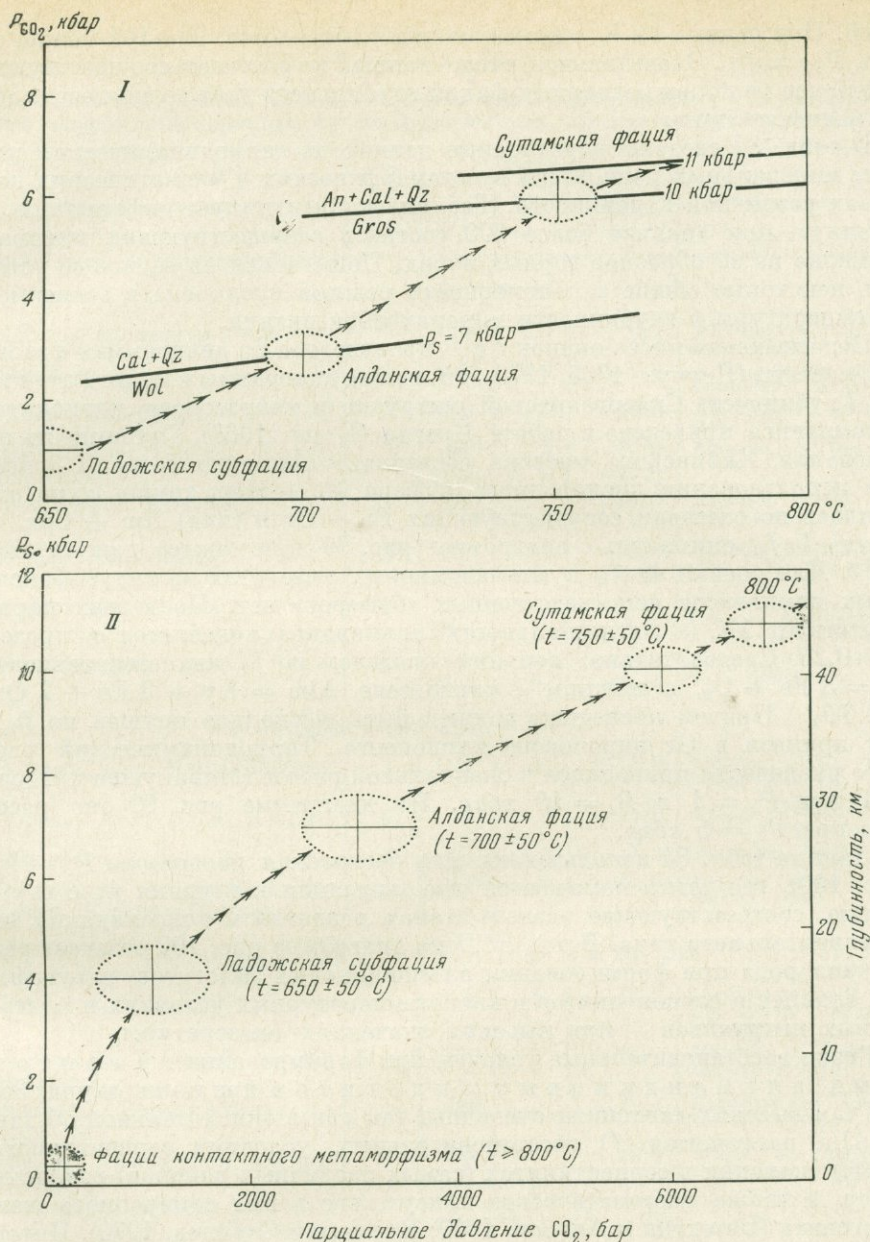


Рис. 108. Приближенная корреляция $P_{\text{CO}_2}^{\text{fl}}$ с температурой метаморфизма карбонатных толщ (I) и общим давлением (II) по данным минералогической термобарометрии в приложении к реакциям карбонатизации (см. рис. 102 и 103)

превышает P_{CO_2} под древними и современными платформами. Видимо, лишь в эпоху возникновения континентальных рифтов и внедрения платформенных интрузий P_{CO_2} в мантийном флюиде иногда резко возрастает. Об этом свидетельствуют карбонатитовые излияния и массивы карбонатитов, генетически связанные с ультраосновными и щелочными породами.

Режим кислорода. Наличие в метаморфических и магматических горных породах минералов с переменной валентностью некоторых элементов позволяет оценивать величины P_{O_2} при их формировании. Для этого лишь необходимо знать $T - P_s$ -условия конкретных минеральных равно-

весий. При данных t и P_s с помощью диаграмм на рис. 98—101 можно оценить $P_{O_2} \approx f_{O_2}$. Значительное число данных по составам сосуществующих минералов из пород различных фаций глубинности дает возможность обобщить информацию.

В табл. 84 сведены усредненные данные по термодинамическим условиям минеральных равновесий в метаморфических и магматических комплексах различной глубинности. Таблица концентрирует информацию, полученную при анализе более 200 составов сосуществующих минералов примерно из 90 образцов горных пород. Попытаемся на ее основе установить некоторые общие закономерности режима кислорода в зависимости от температуры и глубинности минералообразования.

Подавляющая масса оценок t и P произведена по диаграммам фазового соответствия (Перчук, 1965, 1970₁, см. также диаграммы в главе I этой книги). Глубинность Скаергаардской интрузии и мадрасского чарнокитового комплекса приведена в работе Кретца (Kretz, 1963). Глубинность формирования Хибинского массива составляет примерно 5 км (1,5 кбар). При использовании кислородного буфера $Mt + Hem$ температура определялась по составам сосуществующих $Bi + Gr$ и (или) $Am + Crx$. Величины $lg f_{O_2}$ снимались с диаграммы рис. 99 при каждом данном значении t . Для оценки $lg f_{O_2}$ в алмандиновых эклогитах из глаукофансланцевых комплексов непосредственных «буферов» нет. Но в этих породах отсутствует Mt , а магнезиальность алмандина колеблется в пределах 0,1—0,25. Следовательно, верхним пределом по f_{O_2} является равновесие $Mt = 3 Fe + O_2$, а нижним — равновесие $Alm = Ky + 3 Fe + 2 Qz + 1,5O_2$. Причем последний должен быть несколько опущен по f_{O_2} за счет примеси в Gr пиропового компонента. Термодинамический расчет этого равновесия приводился в специальной работе (Маракушев и Перчук, 1971) при $P_s = 1$ и $P_s = 10$ кбар. На диаграмме рис. 99 оно рассчитано при $P_s = 5$ кбар.

Данные табл. 84 использованы для построения диаграммы $P_s - lg f_{O_2}$ (рис. 109), где четко намечаются две тенденции изменения f_{O_2} с глубиной, соответствующие разным этапам развития и консолидации коры континентального типа. Ветвь BCD на диаграмме рис. 109 отвечает режиму кислорода при формировании алмандиновых эклогитов, глаукофановых сланцев и серпентинитов в низкотемпературных условиях и платформенных интрузивов — при высоких значениях температуры.

Резко восстановительные условия при формировании графитовых алмандиновых эклогитов при температурах 350—450° С и высоких давлениях очевидны, так как в окислительной обстановке Alm разложится. О восстановительных условиях серпентинизации говорят находки в серпентинитах (самых различных районов) водородных камер, а также систематическое присутствие в них самородного железа и когенита (Бетехтин и Альбов, 1940; Еремеев и Сибилев, 1970). Интересные данные по минералогии и условиям образования серпентинитов в Иджимском гипербазитовом плутоне (Зап. Саян) привели недавно В. П. Еремеев и А. К. Сибилев (1970). Они различают автометаморфическую и аллометаморфическую серпентинизацию. В первую стадию возникает парагенезис петельчатого lizardита, талька и сростки самородного железа с когенитом (Fe_3C). Во вторую стадию самородное железо устойчиво лишь при антигоритизации серпентинитов; одновременно возникают пирит, молибденит, арсениды и сульфиды никеля — орегонит, маухерит и пентландит.

Нижняя часть ветви (участок D на рис. 109), как отмечалось, соответствует режиму формирования вулканических пород на океанических островах и субплатформенных вулканов и субвулканов. Сюда же попадают малоглубинные интрузии платформенных областей типа Скаергаардской и Хибинской (массивы габбро, габбро-норитов и щелочных основных пород).

Т а б л и ц а 84

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

№ п. п.	Формация, комплекс	Число образцов	Параметры			Источник
			t, °C	P _s , кбар	lg fO ₂ , бар	
Кислородный буфер: Mt + Il						
1	Дациты, риодациты и андезиты	15	950	0,1	-10,7	Buddington a. Lindsley (1964)
2	Базальты	16	1050	0,1	-9,9	A.T. Anderson (1968), Carmichael (1967)
3	Габбро Скаергаарда	5	845	1,2	-14,3	Kretz (1963), Lowder (1970)
4	Амфиболиты Брокен Хилла, Австралия	2	650 650	4,7 (5,9)	-19,0 -19,0	Binns (1965), Перчук (1970)
5	Апортозиты Квебека	4	600	5,5 5,5	-18,0	Anderson (1966), Перчук (1970)
6	Гнейсы Адирондака	5	615 (680)	— 8	-18,0 (-18,5)	Buddington a. Lindsley (1964), Перчук (1970)
7	Чарнокиты Мадраса	2	580 (700)	— 7	-19,4 (-18,5)	Howie (1955), Kretz (1963), Buddington a. Lindsley (1964)
8	Гнейс Алдана	1	570 (700)	— 9	-20,0 (-18,5)	Лутц (1967), Перчук (1969)
Кислородный буфер: Hem + Mt						
9	Роговик, Глен Муин, Шотландия	1	690	3	-11,0	Chinner (1962), см. также рис. 49
10	Порода, Атол Лайк, Канада	1	560	1,5	-15,0	Kranck (1961), Перчук (1970)
11	Мончикит, Хибиньы	1	670	1,5	-11,2	Лупанова (1934)
12	Породы из гагнсонской формации, Квебек, Канада	3	630	4	-12,5	Перчук (1970), Butler (1969)
Кислородные буфера: Q + Fs + Mt и Q + Mt + Fa						
13	Гнейсы Кривого Рога	4	660	4	-16,6	По материалам Р. И. Сироштаня, Перчук (1970)
14	Эвлизит, Ханкайский массив, Приморье	1	700	5	-18	Мишкин (1965), Перчук (1970)
15	Эвлизит, Корсак-Могила, Украина	1	700	5	-18,0	Половинкина (1962), Перчук (1970)
16	Гранит: Калифорния Сьерра-Невада	1	580	—	-18,4	Larsen a. Dreisin (1950), Перчук (1970)
Кислородный буфер: Alm + Ky + Qz + (Fe)						
17	Эклогиты максютовского комплекса, Юж. Урал	6	415	11,8	-37,5	Ленных (1966), Перчук (1967)
18	Глаукофановый сланец, Сикоку, Япония	1	435	12,8	-37	Iwasaki (1963), Перчук (1967)
19	То же, Новая Каледония	1	460		-34	Coleman a. oth. (1965), Перчук (1967)
20	То же, Францисканская формация, Калифорния	3	495	10 9,2	-32,7	Bloxem (1959), Borg (1956), Coleman a. oth. (1968), Перчук (1967)
Комбинация кислородных буферов Hem + Mt и Q + Fay + Mt						
21	Шонкиниты; Монтана, США	5	955	0,38	-12,9	Nash a. Wilkinson (1970)

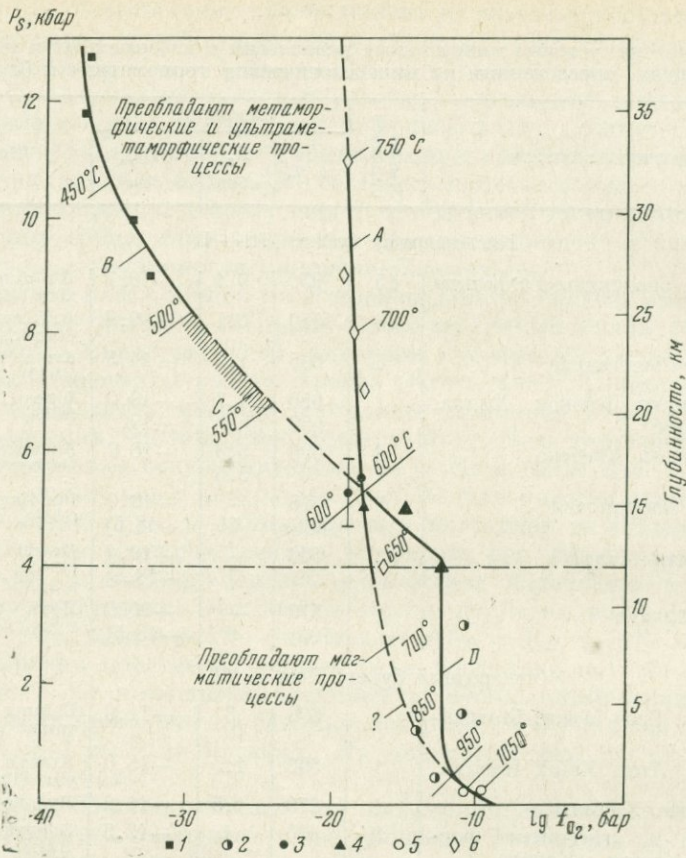


Рис. 109. Режим кислорода в земной коре на различных стадиях ее развития

1 — комплексы алмандиновых эклогитов и глаукофановых сланцев; 2 — платформенные интрузии габбро, габбро-норитов, шонкинитов и т. п.; 3 — эвлизиты; 4 — докембрийские железорудные формации; 5 — эффузивные излияния; 6 — гнейсы гранулитовой и амфиболитовой фаций метаморфизма. А — режим O_2 в развитых геосинклинальных структурах (терригенные геосинклинали и антиклинальные поднятия); В — режим O_2 на ранних стадиях метаморфизма в эвгеосинклиналях (метаморфизм в древних океанических желобах); С — предполагаемые $P-t-fO_2$ условия формирования серпентинитов с магнетитом и самородным железом

Таким образом, режиму кислорода ($fO_2 = 10^{-38} - 10^{-12}$) по линии BCD отвечают комплексы метаморфических и магматических пород самых ранних стадий развития геосинклиналей и самых поздних этапов развития платформ, точнее, их «разрушения». Легко заметить, что вдоль этой линии температуры минеральных равновесий постепенно нарастают со снижением глубинности и возрастанием fO_2 .

Кривая А на рис. 109 отражает режим кислорода при эволюции метаморфизма и магматизма в терригенных геосинклиналях и в геосинклинальных поднятиях (Зоненшайн, 1971) вплоть до консолидации платформ и рифтогенеза на них. Видно, что кислородный режим в процессе этой эволюции заметно отличается от «эвгеосинклинального». При больших давлениях здесь преобладают высокие значения $fO_2 \geq 10^{-20}$ и повышенные температуры (до 800—750° С). Со снижением глубинности температура разогрева коры снижается (нормальный $T-P$ -градиент, см. диаграмму на рис. 83), но несколько возрастает (на 1—2 порядка) фугитивность кислорода. Лишь в стадию платформы с внедрением основных и ультраосновных — щелочных интрузий на малых глубинах широко проявлен высокотемпературный контактовый метаморфизм при относительно высоких значениях fO_2 . Однако в самых магматических породах нередко теперь

находки минералов, типичных для резко восстановленных условий верхней мантии, генерирующей эти магмы. В числе таких находок наряду с самородными элементами группы платиноидов и сульфидами следует назвать карбиды кремния, вольфрама, титана и т. п. (по устному сообщению А. Д. Генкина). Очень восстановленный флюидный режим этих интрузий устанавливается и прямыми определениями газового состава пород из платформенных интрузий (работы И. А. Петерсилье, Г. М. Баженовой, Ф. А. Летникова и др.). Среди газов преобладают водород, углеводороды, СО и СО₂. Примеси инертных газов ничтожны.

Таким образом, участок *D* на кривой (рис. 109) скорее отражает кислородный режим глубинной генерации магм, нежели условия их затвердевания вблизи поверхности.

Анализ режима кислорода в зависимости от глубинности процессов магматизма и метаморфизма привел нас к выводу (Маракушев и Перчук, 1971), что положительные корреляции t с f_{O_2} обусловлены кинетикой реакций окисления флюидов. Сейчас мало у кого могут возникнуть сомнения, что глубинные флюиды (колонны фильтрации Термье или трансмагматические растворы Коржинского) обладают первично щелочными и резко восстановленными свойствами. По мере просачивания этих флюидов в верхи мантии и в земную кору должны осуществляться реакции окисления, сопровождающиеся выделением тепловой энергии и образованием окисленных форм газовых компонентов: $H_2 + 0,5O_2 \rightarrow H_2O$; $CO + 0,5O_2$; $H_2S + O_2 \rightarrow H_2O + SO_2$; $CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$ и т. п. Именно с этим связаны тепловые аномалии при глубинном метаморфизме, при выплавлении гранитов и базальтов, а также огромная роль H_2O и CO_2 в этих процессах.

Мы не будем более останавливаться на рассмотрении этой модели, развитие которой намечено в дальнейших исследованиях, обсудим лишь те данные, которые необходимы для решения поставленной здесь задачи.

Итак, режим кислорода, или же степень окисленности метаморфических и магматических флюидов, оказывается различным на разных этапах развития земной коры. Это заставляет нас обратиться к формационному анализу комплексов кристаллических пород в связи с режимом кислорода и реакциями окисления газовых компонентов. Это дает возможность полнее осмыслить те корреляции с давлением, которые наметились для режима температуры и парциальных давлений СО₂, Н₂О и кислорода.

Формационный анализ режима метаморфизма. В приложении к метаморфическим комплексам представление о формациях впервые ввел А. А. Маракушев (1965). Он показал, что метаморфизм в начальные стадии развития геосинклинали по температуре и геохимическим признакам отличается от метаморфизма более поздних стадий. Так называемая формация *A* метаморфических пород кремнисто-вулканогенного «протосостава» залегает непосредственно на базальтовом дне океана. Для нее характерен натровый метасоматоз и отсутствие признаков гранитизации («догранитный метаморфизм»). Такие породы развиты в пределах древних и молодых эвгеосинклинальных зон.

Второй тип метаморфизма (формация *B*) наблюдается в более поздние стадии развития геосинклиналей. Это, как правило, метаморфизм терригенных осадков с широким проявлением гранитизации и калиевого метасоматоза. По геотектонической номенклатуре такие породы формировались в пределах древних миогеосинклиналей. Метаморфические породы этой формации развиты в земной коре более широко и характеризуются значительными вариациями химического и минерального состава.

Нередко обе формации проявляются в виде «парных» метаморфических поясов, наследуя структурные черты развития геосинклинали. Так, в Срединно-Камчатском хребте Ганальская эвгеосинклинальная зона на большом протяжении прослеживается параллельно «миогеосинклинальной» гранитизированной зоне осевой части хребта (Маракушев и др., 1971).

Обычный путь развития метаморфизма — от первого типа — ко второму:
 $A \rightarrow B$.

Таким образом, метаморфизм проявляется уже на эмбриональных стадиях развития геосинклиналей (спилитизация, серпентинизация, глаукофансланцевые изменения и т. п.) и завершается на инверсионном этапе (гранитизация и контактовый метаморфизм).

Геотектонические и петрологические работы на континентах и океанах показали, что схема А. А. Маракушева достаточно полно отражает основные геологические этапы развития метаморфизма. Анализ температурного и флюидного режима дает возможность дополнить ее термодинамическими характеристиками.

Мы уже отмечали различие в температурном режиме при эволюции эвгеосинклиналей по сравнению с эволюцией метаморфизма терригенных геосинклиналей. В первых идет медленный разогрев на фоне спада давления, а во вторых — разогрев сопряжен с увеличением давления (см. диаграмму на рис. 83). Это различие подчеркивается и режимом кислорода (рис. 109), а также специфичностью режима H_2O и CO_2 при метаморфизме (рис. 106 и 108). Формации первого типа характеризуются низкими величинами t , P_{H_2O} , особенно P_{CO_2} и P_{O_2} , но высокими парциальными давлениями H_2 , CH_4 , N_2 , H_2S , CO и т. п. Формациям второго типа присущи более окисленные формы газовых компонентов: H_2O , CO_2 , NO_2 , SO_2 и т. п. Оба типа отражают характер тектоники и термодинамики превращения океанической коры в кору континентальную.

Анализ метаморфических докембрийских комплексов показывает, что существует некоторый промежуточный тип метаморфизма, необычный для рассмотренных формаций. Имеются в виду докембрийские кремнисто-карбонатные железорудные формации, такие как курская, криворожская, лабрадорская и др.

В геологическом отношении — это вытянутые в плане и глубокие по заложению, узкие пояса сильно дислоцированных железисто-кремнистых пород, которые являются метаморфизованными продуктами осадконакопления в древних, гигантских по простиранию внутренних морях (типа Красного моря). Вероятно, они возникли в зонах стыка сближающихся континентов, что логически следует из основных положений «глобальной тектоники» (Le Pichon, 1968). Поздний метаморфизм этих формаций проявлен щелочным метасоматозом с развитием крайне натровых железистых амфиболов и пироксенов. В табл. 84 и на диаграмме рис. 109 имеются оценки P_s — t — f_{O_2} -параметров равновесий минералов в биотит-гранатовых сланцах из этих формаций. Они близки к условиям амфиболитовой фации метаморфизма. О том же свидетельствуют обычные для таких комплексов куммингтонитовые и полиамфиболовые породы. Однако гранитизация этих комплексов почти не проявлена. Все эти признаки дают основание предполагать, что дальнейшая эволюция кремнистых железорудных формаций протекала в условиях непрерывного спада давления и возрастания t , P_{H_2O} и P_{O_2} . Метаморфизм ранних стадий протекал в относительно восстановленной обстановке, но формирование железистых кварцитов проходило при высоких P_{O_2} . Любопытно, что резко восстановленный состав газов характерен для этих формаций в настоящее время (платформенное состояние). Так, по данным Г. И. Войтова (1974), приток метана в шахтах Кривого Рога составляет от 3 до $700 \text{ м}^3/\text{сутки}$, а водорода $28\text{—}2810 \text{ м}^3/\text{сутки}$ при почти полном отсутствии CO_2 , SO_2 и т. п.

На диаграмме рис. 109 корреляция $\lg f_{O_2}$ и P_s по линии BCD объединяет платформенные вулканогенно-плутонические комплексы с формацией «догранитного» метаморфизма. Этот вывод базируется на господствующем ныне представлении о подкоровом происхождении основных магм, слагающих платформенные интрузии и траппы. Следовательно, их формирование на малых глубинах должно продолжать тенденцию флюидного режима наиболее глубоких зон с резко восстановленными формами газовых ком-

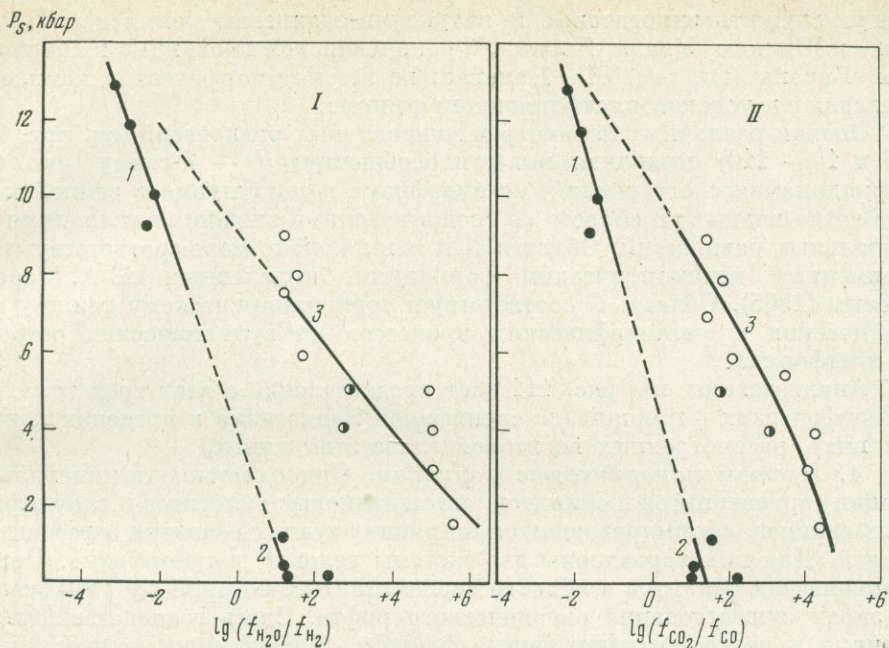


Рис. 110. Изменение логарифмов соотношений окисленных и восстановленных форм газовых компонентов флюида в зависимости от общего давления при формировании эвгеосинклинальных структур (1), платформ и вулканических островов (2), многоэосинклиналей и антиклинальных поднятий (3)

1 — алмандиновые эклогиты и платформенные интрузии; 2 — железорудные докембрийские формации; 3 — гнейсы и сланцы

понентов, что уже отмечалось выше. Для доказательства этого предположения можно сопоставить соотношения фугитивностей окисленных и восстановленных форм во флюиде для различных формаций.

На диаграммах рис. 110 построены графики изменения $\lg(f_{H_2O}/f_{H_2})$ и $\lg(f_{CO_2}/f_{CO})$ в зависимости от общего давления. Значения этих параметров получены на базе табл. 84 и диаграммы рис. 97. Производные по давлению логарифмов соотношений окисленных и восстановленных форм газовых компонентов в обоих случаях (диаграммы I и II на рис. 110) имеют большее значение для метаморфических пород из терригенных геосинклиналей, т. е. и здесь видно, что метаморфизм в этих участках коры протекает в более окислительной обстановке.

Таким образом, флюидный режим при метаморфизме и магматизме на разных стадиях развития континентальной коры строго согласуется с данными по температурному режиму, рассмотренному во второй главе. Это дает возможность перейти к анализу более общих корреляций между отдельными термодинамическими параметрами петрологических процессов.

ОБОБЩЕННАЯ СХЕМА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО РЕЖИМА МЕТАМОРФИЗМА И МАГМАТИЗМА В ЗЕМНОЙ КОРЕ

При анализе температурного и флюидного режимов метаморфизма четко наметились три совершенно специфические формации пород. В геотектоническом отношении они относятся к трем последовательным этапам развития коры континентального типа: эвгеосинклиналь → терригенная геосинклиналь → платформа. Нередко кора проходит все этапы этого развития. В ряде случаев эвгеосинклинальные зоны слабо затронуты процессами гранитизации или же калиевого метасоматоза. Примером тому

могут служить эклогитовые и глаукофан-сланцевые комплексы Полярного и Южного Урала, Японии, Францисканской провинции и Центральной Европы (см. рис. 81). Наконец, не все метаморфические комплексы попадают в условия платформенного режима.

Оценки различных параметров минеральных равновесий (см. рис. 82—85 и 106—110) позволяют вывести обобщенную $P - T$ -схему (рис. 111) термодинамического режима метаморфизма и магматизма в земной коре, где четко видны три области со специфическими внешними условиями минеральных равновесий. Области A и B в какой-то мере соответствуют одноименным метаморфическим формациям, выделенным А. А. Маракушевым (1965). Область C соответствует термодинамическому режиму магматических и метаморфических процессов на вулканических островах и платформах.

Анализ схемы на рис. 111 дает представление о всех трех типах метаморфических формаций (со спецификой магматизма в пределах каждой из них), рассмотренных во второй главе этой книги.

А. Протометаморфические формации. Они охватывают минеральные фации серпентинитов и спилитов, альмандиновых эклогитов и глаукофановых сланцев, сформировавшихся на ранних этапах развития эвгеосинклиналей. Для них характерны две системы условий метаморфизма. Первая типична для спилитов и области серпентинитов, которые сформировались в эпоху существования океанического рифта. Здесь господствовали щелочные и резко восстановленные флюиды. Метаморфизм осуществлялся при низких давлениях P и температурах (не более 500°C). Вторая система условий метаморфизма проявилась уже в эпоху сжатия и возникновения дислоцированных структур. В отличие от первой системы термодинамические параметры метаморфизма здесь характеризуются лишь более высоким общим давлением, благодаря чему формируются эклогиты. Позднее, при некотором спаде P возникают глаукофановые сланцы, а при дальнейшей эволюции по схеме на рис. 82 — амфиболсодержащие эклогиты. Геохимический режим отличается повышенной натровостью метаморфических флюидов (Маракушев, 1965), а флюидный — низкими величинами f_{O_2} и $P_{\text{H}_2\text{O}}$ в эпоху образования альмандиновых эклогитов (Маракушев и Перчук, 1971). При формировании глаукофановых сланцев происходило некоторое окисление флюидов и слабый их разогрев. При этом возрастали P_{CO_2} и $P_{\text{H}_2\text{O}}$. Судя по широкой распространенности в этих породах парагенезисов $\text{Cal} + \text{Qz}$ и $\text{Arag} + \text{Qz}$, давление углекислоты не опускалось ниже 500 бар . Широкое развитие водосодержащих минералов как будто свидетельствует о высоких значениях парциального давления воды (Добрецов и др., 1970). Однако пока нет возможности достаточно точно рассчитать опорные реакции гидратации, по которым можно было бы оценить $P_{\text{H}_2\text{O}}$ при глаукофановом метаморфизме. По представлениям А. А. Маракушева (1965), парциальное давление воды в этом процессе не превышает 1000 бар . Судя по величинам $f_{\text{H}_2\text{O}}/f_{\text{H}_2}$ (см. диаграмму на рис. 110) эта оценка даже несколько завышена.

Итак, для протометаморфических формаций характерны низкие величины t , $P_{\text{H}_2\text{O}}$, P_{CO_2} , P_{O_2} и высокие значения P_{H_2} , P_{H} флюидов.

В. Формации пород нормального регионального метаморфизма терригенных толщ. Минеральные фации этих пород характеризуются сравнительно узким интервалом изменения $P_{\text{O}_2} \approx 10^{-16} - 10^{-20}$; логарифмы соотношения фугитивностей $\text{CO}_2 : \text{CO}$ и $\text{H}_2\text{O} : \text{H}_2$ имеют положительные значения, т. е. окислительный потенциал достаточно высок. Метаморфизм осуществляется при положительном $t - P$ -градиенте ($dP/dt = 20 \text{ бар/град}$) в интервалах $t = 300 \div 950^\circ \text{C}$ и $P = 1 - 14 \text{ кбар}$ (см. рис. 83). Геохимический режим метаморфизма отличается калиевым характером, широко развита гранитизация (Маракушев, 1965). Наиболее интенсивно гранитоидный магматизм и связанный с ним изофациальный плутонометаморфизм (синскладчатый и постскладчатый) проявлены в амфиболитовой

фации (Перчук, 1970₂; Летников, 1972). Парциальное давление углекислоты экспоненциально растет с увеличением глубинности (Коржинский, 1936), стремясь к $P_{\text{CO}_2} = P_s$ у «корней гор». Режим воды отличается экстремальным характером. При региональном метаморфизме $P_{\text{H}_2\text{O}}$ достигает максимум 3—3,5 кбар на средних глубинах ($P_s = 4 \div 7$ кбар) и при средних температурах ($t = 600 \div 670^\circ \text{C}$). При гранитизации $P_{\text{H}_2\text{O}}$ всегда выше, но не более 4—5 кбар. С возрастанием и уменьшением глубинности $P_{\text{H}_2\text{O}}$ снижается, достигая минимальных значений — порядка первых сотен бар.

С. Формации платометаморфических пород формируются на относительно малых глубинах в интервале температуры 600—1100° С. Метаморфизм осуществляется в условиях платформенного, либо субплатформенного режима и носит исключительно контактовый характер. Он связан с внедрениями основных, кислых и щелочных интрузий в малоглубинные комплексы метаморфических или осадочно-вулканогенных пород и представлен контактовыми роговиками, скарнами, фенитами и т. п. Широко проявлены метасоматические процессы. Парциальное давление кислорода не снижается ниже 10^{-14} , а величины логарифмов отношений $\text{CO}_2 : \text{CO}$ и $\text{H}_2\text{O} : \text{H}_2$ имеют целые положительные значения. P_{CO_2} не превышает первых сотен бар, $P_{\text{H}_2\text{O}} \leq P_{fl}$.

Диаграмма на рис. 111 — первая попытка создания оптимальной схемы термодинамических условий магматизма и метаморфизма в пределах земной коры. И как любая первая модель, она требует дальнейших дополнений и усовершенствования.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ПЛАВЛЕНИЯ ГРАНИТОВ И БАЗАЛЬТОВ

Прежде чем перейти к непосредственному термодинамическому анализу условий плавления пород, нам необходимо ввести ряд специфических обозначений некоторых молярных параметров рассматриваемой системы:

- S_T^{liq} — энтропия сухого расплава при данной T ;
- S_T^{liq} — энтропия расплава, насыщенного водой при данной T ;
- $S_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{fl}}$ — энтропия воды во флюиде;
- S_T^{sol} — энтропия твердого гранита или базальта при данной T ;
- S_i^0 — энтропия чистого компонента (окисла, элемента или минерала) при данной t ;
- \bar{V}^{liq} — объем сухого расплава;
- V^{liq} — объем расплава, насыщенного водой;
- $V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{fl}}$ — объем воды во флюиде;
- V^{sol} — объем твердого гранита или базальта;
- V^0 — объем чистого компонента (окисла, элемента, минерала);
- $\Delta\bar{S}$ — энтропийный эффект плавления сухого гранита или базальта;
- ΔS — энтропийный эффект плавления базальта или гранита в присутствии воды;
- $\Delta\bar{V}$ — объемный эффект плавления сухого гранита или базальта;
- ΔV — объемный эффект плавления гранита или базальта под давлением водяного пара;
- M — молекулярный вес;
- P — общее давление газового флюида ($P = P_{\text{fl}}$);
- P_s — давление на кристаллы и расплав (литостатическое давление);
- P_i — парциальные давления газовых компонентов во флюиде;
- \bar{G}^{liq} — изобарно-изотермический потенциал сухого гранита;
- ΔG_i^0 — изобарно-изотермический потенциал образования из элементов соединения при данной t° , С.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ГРАНИТИЗАЦИИ

Трудно найти проблему, дискуссии по которой повторялись бы столь часто и остро, как по проблеме гранитизации и гранитообразования. Многие гипотезы и теории отошли в историю, некоторые претерпели изменение, редкие выжили, найдя подтверждение в эксперименте и в полевой геологии. Это не значит, что ныне проблема оказалась решенной. Наоборот, она поднялась на новый уровень, требуя еще более оригинальных и корректных решений в связи с количественными оценками режима магмообразования. И здесь в первую очередь необходим термодинамический анализ условий плавления пород в глубинных зонах земной коры и мантии, увязка данных по оценкам внешних параметров (T , P , $P_{\text{H}_2\text{O}}$, P_{O_2} и т. п.) этого процесса с режимом метаморфизма. В приложении к процессу гранитизации метapelитов эта задача в какой-то мере рассматривалась ранее (Перчук, 1970₂; Бэрнем, 1970). Здесь она будет обсуждена значительно шире.

Термодинамический подход к проблеме гранитов впервые наметился в работах Д. С. Коржинского (1946, 1952, 1962). Во многих случаях выясняется, что основные его идеи (гранитизация — процесс магматического замещения, вызываемый потоком трансмагматических растворов; щелочи и вода при гранитизации вполне подвижны, региональный метаморфизм тесно связан с гранитизацией и т. п.) нередко находят подтверждение при детальном исследовании гранитных комплексов и минеральных парагенезисов гранитоидов. Вместе с тем связь регионального метаморфизма и гранитизации — один из интереснейших вопросов этой проблемы — недавно вновь подвергалась обсуждению с самых различных позиций — теоретической, эмпирической и экспериментальной.

Представление об этом вопросе значительно расширится, если найти пути приближенной оценки термодинамических условий процесса гранитизации. Это можно сделать на базе экспериментальных исследований по плавлению гранитов и гнейсов (Tuttle and Bowen, 1958; Steuhl, 1962; Е. Б. Лебедев, 1965 и др.), а также на основе анализа фазового соответствия породообразующих минералов переменного состава. Полученный таким образом цифровой материал может послужить для выявления главнейших термодинамических факторов, определяющих гранитизацию в глубинных комплексах.

В общем случае взаимосвязь между всеми параметрами системы при равновесной кристаллизации гранитоидов описывается полным дифференциалом термодинамического потенциала Коржинского:

$$dZ^0 = -SdT + VdP - n_{\text{H}_2\text{O}}d\mu_{\text{H}_2\text{O}} - n_{\text{K}_2\text{O}}d\mu_{\text{K}_2\text{O}} - n_{\text{Na}_2\text{O}}d\mu_{\text{Na}_2\text{O}} + \sum_a^k \mu_i dn_i, \quad (\text{II}-81)$$

где n_i — массы компонентов (вполне подвижные — H_2O , Na_2O , K_2O и инертные — от a до k , такие как Al_2O_3 , SiO_2 , FeO , MgO и CaO). Выражения, стоящие под знаком дифференциала в уравнении (II—81), являются независимыми параметрами и определяют состояние системы, причем вклад каждого из этих параметров в это изменение различен. Рассмотрим последовательно влияние их на температуру плавления (или кристаллизацию) гранита.

Оценка влияния щелочности ($\mu_{\text{K}_2\text{O}}$ и $\mu_{\text{Na}_2\text{O}}$) на температуру и состав гранитной эвтектики

В уравнении (II—81) на долю химических потенциалов щелочей приходится лишь определенная часть всей энергии системы. Она складывается из парциальной молярной энергии чистого компонента (Na_2O или K_2O) в некотором стандартном состоянии $\mu_i^{0(T,P)}$ а также из относительной молярной парциальной энергии (G_i^m), связанной с концентрацией (X_i) данной щелочи в системе:

$$\left. \begin{aligned} \mu_{\text{K}_2\text{O}} &= \mu_{\text{K}_2\text{O}}^{0(T,P)} + G_{\text{K}_2\text{O}}^m, \\ \mu_{\text{Na}_2\text{O}} &= \mu_{\text{Na}_2\text{O}}^{0(T,P)} + G_{\text{Na}_2\text{O}}^m, \end{aligned} \right\} \quad (\text{II}-82)$$

где

$$\left. \begin{aligned} G_{\text{K}_2\text{O}}^m &= RT \ln X_{\text{K}_2\text{O}} + RT \ln \gamma_{\text{K}_2\text{O}} = RT \ln a_{\text{K}_2\text{O}}; \\ G_{\text{Na}_2\text{O}}^m &= RT \ln X_{\text{Na}_2\text{O}} + RT \ln \gamma_{\text{Na}_2\text{O}} = RT \ln a_{\text{Na}_2\text{O}}. \end{aligned} \right\} \quad (\text{II}-83)$$

Из опыта известно, что плавление подавляющего большинства твердых тел, во всяком случае всех минералов и горных пород, происходит с увеличением объема ($\Delta \bar{V} = V^{\text{liq}} - V^{\text{sol}} > 0$) и энтропии ($\Delta \bar{S} = S^{\text{liq}} -$

— $S^{\text{sol}} > 0$). Отсюда ясно, что частная производная

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\mu_{\text{H}_2\text{O}}, \mu_{\text{K}_2\text{O}}, \mu_{\text{Na}_2\text{O}}} = \frac{\Delta V}{\Delta S} \quad (\text{II-84})$$

всегда имеет положительное значение. Это дает возможность оценить влияние $\mu_{\text{K}_2\text{O}}$ и $\mu_{\text{Na}_2\text{O}}$ на температуру кристаллизации (плавления) гранита. Так, во многих случаях установлен (Billings, 1938; Engel a. Engel, 1953; Barth, 1938; Судовиков и др., 1965) привнос калия при мигматизации и гранитизации гнейсовых толщ. Известны случаи привноса натрия в ходе этих процессов (Read, 1927, 1931).

Таким образом, когда кристаллизация гранита происходит с увеличением щелочности, температура эвтектики должна снизиться:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \mu_{\text{K}_2\text{O}}}\right)_{P, \mu_{\text{H}_2\text{O}}, \mu_{\text{Na}_2\text{O}}} = -\frac{\Delta n_{\text{K}_2\text{O}}}{\Delta S} < 0; \quad (\text{II-85})$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \mu_{\text{Na}_2\text{O}}}\right)_{P, \mu_{\text{H}_2\text{O}}, \mu_{\text{K}_2\text{O}}} = -\frac{\Delta n_{\text{Na}_2\text{O}}}{\Delta S} < 0, \quad (\text{II-86})$$

поскольку

$$\Delta n_{\text{K}_2\text{O}} = n_{\text{K}_2\text{O}}^{\text{liq}} - n_{\text{K}_2\text{O}}^{\text{sol}} > 0 \text{ или } \Delta n_{\text{Na}_2\text{O}} = n_{\text{Na}_2\text{O}}^{\text{liq}} - n_{\text{Na}_2\text{O}}^{\text{sol}} > 0.$$

На диаграммах типа $T - \mu_{\text{Na}_2\text{O}}$ и $T - \mu_{\text{K}_2\text{O}}$ след от смещения эвтектических точек обозначит моновариантные кривые начала плавления гранита. Наклон касательных к этим кривым в каждой конкретной точке определяется соотношениями

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \ln a_{\text{K}_2\text{O}}}\right)_{P, P_{\text{H}_2\text{O}}, a_{\text{Na}_2\text{O}}} = -RT \frac{\Delta n_{\text{K}_2\text{O}}}{\Delta S} < 0; \quad (\text{II-85a})$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \ln a_{\text{Na}_2\text{O}}}\right)_{P, P_{\text{H}_2\text{O}}, a_{\text{K}_2\text{O}}} = -RT \frac{\Delta n_{\text{Na}_2\text{O}}}{\Delta S} < 0. \quad (\text{II-86a})$$

Очевидно также, что в случае неэвтектических составов гранитоидов котектические соотношения изменятся в соответствии с принципом Д. С. Коржинского (1959; Перчук, 1964).

Итак, два петрологических критерия могут служить для оценки режима щелочей при гранитизации гнейсовых, бедных кальцием толщ: 1) выдержанность парагенезисов в мигматитах и гранитах в соответствии с правилом фаз Коржинского и 2) более низкие значения температуры равновесий в мигматитах и гранитах по сравнению с гнейсами. Последний основан на упомянутом факте частого привноса K_2O и Na_2O при мигматизации и гранитизации.

В глубинных условиях эти критерии не всегда выдерживаются. Об этом свидетельствует пестрота гранитных парагенезисов (биотит-гранатовые граниты, гранитоиды с гранатом, кордиеритом и силлиманитом и т. п.) и полная их подчиненность минеральному составу вмещающих гнейсов. Такие граниты есть во многих глубинных метаморфических комплексах и не являются редкостью. Особенно ярко они проявлены в центральной части Кольского полуострова и в Украинском кристаллическом массиве. Например, в карьерах Кировограда порфиоровидные граниты содержат устойчивый парагенезис биотита и железистого граната лишь при наличии этого парагенезиса во вмещающих микрогнейсах. В центральной части Кольского полуострова плагиоклазовые и плагио-микроклиновые гранитоиды полностью унаследуют минеральный состав вмещающих их гнейсов: «Характерная особенность гранитоидов — присутствие в их составе метаморфических минералов: граната, кордиерита, силлиманита, являющихся частью унаследованными из гнейсов, а частично образованными одновременно с гранитоидами» (Бондаренко и Дагелайский, 1968, стр. 134). Биотит-гранатовые граниты и мигматиты нередко образуются по одно-

типным гнейсам в гранулитах Алданского щита (Судовиков и др. 1965; Маракушев, 1965; Лутц, 1966 и др.), Ладожской метаморфической формации (Судовиков, 1954; Лебедев, 1964) и других районов. В таких случаях устанавливается, что температура минеральных равновесий в сопряженных гранитах, мигматитах и гнейсах выдерживается повсеместно на удивительно одинаковых уровнях (Перчук, 1970_{1,2}). Причем иногда оказывается, что в мигматитах и гранитах она незначительно (на 5—15°) меньше, чем во вмещающих гнейсах. Это может быть обусловлено некоторым повышением щелочности при мигматизации, что следует из соотношений (II—85) и (II—86).

Можно привести пример, когда гранитизация приводит к резкому изменению химического и минерального состава гнейсов. Но температура равновесия минералов при этом остается одинаковой во всех породах — в исходных и гранитизированных. Такой случай наблюдался Н. Н. Нестенко (1968) в бассейне р. Рось на Украине. Здесь гранат-биотитовые гнейсы с графитом подвержены гранитизации, развитой в виде многочисленных зон мигматизации, межпластовой и прожилковой инъекции кварц-полевошпатового материала. Вокруг таких прожилков гнейсы перекристаллизуются, образуя «оторочки» биотит-гранат-силлиманитового состава. Химические анализы всех трех типов пород показали, что при гранитизации выносятся Са, Mg и Fe, но привносятся К. Содержание остальных компонентов остается примерно на одинаковом уровне. Наряду с составом пород, аналитически изучены сосуществующие биотиты и гранаты. Оказалось, что в неизменном графитовом гнейсе температура равновесия $Bi_{0,152}$ и $Gr_{0,485}$ составляет 600° С, а в силлиманит-гранат-биотитовой оторочке вокруг гранитного прожилка $t = 595^\circ \text{C}$ ($X_{Mg}^{Bi} = 0,123$; $X_{Mg}^{Gr} = 0,453$). Сопоставление составов показывает, что в оторочке Bi и Gr оказались более железистыми. Аналогичные соотношения устанавливаются в любых гранитизированных комплексах и при любых значениях температуры. Причины этого явления будут обсуждены в конце этого раздела.

Итак, при гранитизации (вне зависимости от ее механизма) глиноземистых гнейсов температура равновесия минералов в исходных породах и в продуктах гранитизации остается примерно на одинаковом уровне. При этом минеральный и химический состав исходных пород может остаться неизменным либо измениться, приближаясь к составу эвтектики.

Эти условия свидетельствуют о том, что гранитизация не связана с «подъемом геоизотерм» (Соболев и др., 1967) в глубинных метаморфических комплексах, а, наоборот, происходит на фоне снижения температуры метаморфизма.

Но если щелочность и температура не определяют проявления гранитизации в глубинных гнейсах, то какой же параметр может обусловить развитие в них гранитов и мигматитов сопряженного минерального состава? Что вызывает плавление пород?

Рассмотрим еще два фактора гранитизации: *давление водяного пара* (P_{H_2O}) и *давление нагрузки вышележащих пород* (P_s). В уравнении (II—81) химический потенциал воды стоит под знаком дифференциала. Следовательно, с изменением μ_{H_2O} изменится температура кристаллизации гранитной эвтектики (или котектики). Связь химического потенциала водяного пара с ее парциальным давлением при данных T и P определяется из уравнения

$$\mu_{H_2O}^* = \mu_{H_2O}^{0(T,P)} + RT \ln a_{H_2O}; \quad (\text{II—87})$$

$$d\mu_{H_2O}^* = V_{H_2O} dP_{H_2O}. \quad (\text{II—88})$$

Очевидно также, что в условиях закрытой системы для чистой воды выпол-

няются соотношения

$$\left(\frac{d\mu_{\text{H}_2\text{O}}}{dP}\right)_T = V_{\text{H}_2\text{O}}^0; \quad (\text{II-89})$$

$$\left(\frac{d\mu_{\text{H}_2\text{O}}}{dT}\right)_P = -S_{\text{H}_2\text{O}}^0, \quad (\text{II-90})$$

где $V_{\text{H}_2\text{O}}$ и $S_{\text{H}_2\text{O}}$ — парциальные молярные объем и энтропия водяного пара.

Следовательно,

$$d\mu_{\text{H}_2\text{O}}^T = V_{\text{H}_2\text{O}} dP; \quad (\text{II-91})$$

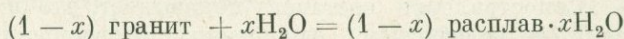
$$d\mu_{\text{H}_2\text{O}}^P = -S_{\text{H}_2\text{O}} dT, \quad (\text{II-92})$$

откуда

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}} - \mu_{\text{H}_2\text{O}}^0 = \int_1^P V_{\text{H}_2\text{O}} dP - \int_{278}^T S_{\text{H}_2\text{O}} dT. \quad (\text{II-93})$$

Значения всех этих термодинамических величин до $P = 10$ кбар и $t = 1000^\circ \text{C}$ были приведены в предыдущей главе при описании термодинамических свойств воды. Недавно появились данные по парциальным молярным объемам воды в альбитовом расплаве (Burham a. Divis, 1970, 1974). Таким образом, появилась возможность более точного расчета смещения эвтектики гранитного состава в зависимости от T , P и $P_{\text{H}_2\text{O}}$.

Равновесие гранит — расплав в случае эвтектики под давлением воды описывается уравнением реакции



или

$$(1-x) \text{ sol} + x \text{H}_2\text{O} = (1-x) \text{ liq} \cdot x \text{H}_2\text{O}, \quad (\text{II-94})$$

причем

$$x = X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{liq}},$$

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{liq}} = \mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{fl}},$$

где индексы liq относятся к расплаву, а fl — к правой фазе. Если система закрыта ($P_{\text{H}_2\text{O}} = P$), изменение T и P приведет к смещению эвтектической точки вдоль моновариантной кривой (II-94) в низкотемпературную область. Это смещение описывается уравнением

$$\frac{dP_{\text{H}_2\text{O}}}{dT} = \frac{S^{\text{liq}} - xS_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{fl}} - (1-x)S^{\text{sol}}}{V^{\text{liq}} - xV_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{fl}} - (1-x)V^{\text{sol}}} = \frac{\Delta S_{(\text{II-94})}}{\Delta V_{(\text{II-94})}}. \quad (\text{II-95})$$

Эксперименты по плавлению гранита производились при $P_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{H}_2\text{O}}$ неоднократно (Bowen a. Tuttle, 1953; Tuttle a. Bowen, 1958; Merrill a. oth. 1970; Steul, 1962; Йодер и Тилли, 1965; Лебедев, 1965 и др.). Кривая Таттла и Боуэна отвечает составу Qz — 72, Fsp — 28 мол.%; кривая Е. Б. Лебедева (1965) отражает начало плавления природного эвтектического гранита эльджуртинского типа (Сев. Кавказ). Эти кривые описывают наиболее полный диапазон смещения t плавления с изменением $P_{\text{H}_2\text{O}}$ для гранита. Остальные эксперименты более частные. В уравнении (II-95), согласно этим экспериментальным данным, определяется лишь соотношение $dP_{\text{H}_2\text{O}}/dT$, но неизвестен целый ряд термодинамических параметров в правой части равенства. В связи с поставленной задачей — оценить смещение кривой плавления гранита на плоскости $T - P$ в зависимости от изменения $P_{\text{H}_2\text{O}}$ — предстоит произвести целый ряд вычислений.

Расчет термодинамических свойств «теоретического гранита» и его расплава разной водонасыщенности

Термодинамические свойства рассчитывались для сухого гранита, близкого по составу к «эвтектике» — $\text{Ab}_{36,8}\text{Or}_{26,4}\text{Qz}_{36,8}$ (Tuttle a. Bowen, 1958), где нормы выражены в вес.%. Для вычисления молекулярного объема гранита, т. е. V^{sol} , в уравнении (II-95) необходимо выбрать одну величину молекулярного веса как для гранита, так и для его расплава. Оптимальным вариантом может явиться следующее соотношение:

$$M^{\text{sol}} = \bar{M}^{\text{liq}} = \sum_k X_i M_i, \quad (\text{II}-96)$$

т. е. сумма произведений мольных долей окислов на их молекулярные веса. Для заданного состава гранитной эвтектики молекулярный вес равен $M^{\text{sol}} = 64,354 \text{ г/моль}$ (табл. 85). «Молекулярный объем» гранита может быть вычислен по нормативному составу, как это показано в табл. 85

$$V^{\text{sol}} = \frac{\sum X_i M_i}{\rho} = \frac{64,354}{2,603} = 24,735 \text{ см}^3. \quad (\text{II}-97)$$

Величина плотности $\rho = 2,603$ получена по формуле

$$\rho = \frac{\sum X_j M_j}{\sum X_j V_j}, \quad (\text{II}-98)$$

где приняты следующие значения мольных объемов минералов:

$$V_{\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}}^{\text{sol}} = 202 \text{ см}^3/\text{моль},$$

$$V_{\text{K}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}}^{\text{sol}} = 218 \text{ см}^3/\text{моль}, \quad V_{\text{SiO}_2}^{\text{sol}}(\alpha) = 22,69 \text{ см}^3/\text{моль}.$$

В табл. 86 приведены мольные объемы и плотности гранита при высоких значениях температуры, рассчитанные с учетом коэффициентов теплового расширения минералов и фазовых переходов (Скиннер, 1969). В табл. 87 дан расчет мольного объема гранитного расплава при температуре 1250°C и $P = 1 \text{ атм}$ на основе данных по парциальным молярным объемам окислов в расплавах (Аппен, 1970; Bottinga a. Weil, 1970). Плавление гранита при 1 атм начинается при 950°C (Грин и Рингвуд, 1968; Tuttle, a. Bowen, 1958). Следовательно, для оценки объемного эффекта плавления необходимы данные по мольному объему расплава при 950°C . Таких данных нет, поэтому пришлось применить следующий прием. При 1250°C условный объем сухого гранита равен $V_{1250^\circ}^{\text{sol}} = 27,03 \text{ см}^3/\text{моль}$, а расплава $\bar{V}_{1250^\circ}^{\text{liq}} = 28,16 \text{ см}^3/\text{моль}$,

$$\Delta \bar{V} = \bar{V}^{\text{liq}} - V^{\text{sol}} = 1,13 \text{ см}^3/\text{моль}. \quad (\text{II}-99)$$

Примем, что $\Delta \bar{V}_{t < 950^\circ}$ как фиктивная величина не зависит от температуры. Это дает возможность вычислить условную величину \bar{V}^{liq} до самых низких температур плавления гранита в присутствии воды по формуле

$$\bar{V}^{\text{liq}} = V^{\text{sol}} + \Delta \bar{V}. \quad (\text{II}-100)$$

Результаты расчета по этой методике и приведены в табл. 87.

Молярные энтропии эвтектического гранита и его безводного расплава вычислялись по справочным данным (Robie a. Waldbaum, 1968). Энтропия кристаллического гранита равна

$$S_T^{\text{sol}} = X_{\text{Ab}} S_{\text{Ab}}^0 + X_{\text{Or}} S_{\text{Or}}^0 + X_{\text{Qz}} S_{\text{Qz}}^0, \quad (\text{II}-101)$$

Т а б л и ц а 85

Расчет молекулярного веса, молекулярного объема и плотности гранита $Ab_{36,8}Or_{26,4}Qz_{36,8}$ (в вес. %) при 25°C и 1 бар

Окислы	Вес. %	M_i	m_i	X_i	$x_i M_i$	Нормы	Вес. %	M_j	m_j	X_j	$X_j M_j$	$X_j V_j$
SiO ₂	79,23	60,060	1,315	0,849	50,991	ab	36,8	524,29	0,070	0,096	50,332	19,392
Al ₂ O ₃	11,97	101,940	0,117	0,076	7,747	or	26,4	556,50	0,047	0,064	35,616	13,952
Na ₂ O	4,36	61,994	0,070	0,045	2,790	Qz	36,8	60,06	0,613	0,840	50,450	19,060
K ₂ O	4,44	94,200	0,047	0,030	2,826	—	—	—	—	—	—	—
С у м м а	100,00	—	1,549	1,000	64,354	С у м м а	100,0	—	0,730	1,000	136,398	52,404
ρ , г/см ³	2,603					2,603						
\bar{V}^{sol} , см ³	24,735					52,404						

Т а б л и ц а 86

Расчет плотности и молекулярного объема \bar{V}^{sol} гранита состава $Ab_{36,8}Or_{26,4}Qz_{36,8}$ по данным о молекулярных объемах слагающих его минералов в зависимости от температуры

Минералы	X_i	V_j , см ³ /н.моль						$X_j V_j$, см ³ /н.моль					
		25°	600°	700°	800°	900°	1000°	600°	700°	800°	900°	1000° C	
Ab *	0,096	200,42	203,59	204,22	205,06	205,59	206,37	19,54	19,60	19,69	19,74	19,81	
Or **	0,064	218,00	220,24	220,69	221,13	221,74	222,34	14,09	14,12	14,15	14,19	14,23	
Qz	0,840	23,72	24,80	24,79	24,77	24,75	24,73	20,83	20,82	20,81	—	—	
Qz _{ГГ}	0,840	26,53	—	—	—	27,51	27,525	—	—	—	23,10	23,12	
Молекулярный объем, см ³ /моль							при $M = 136,398$ г		54,46	54,54	54,65	57,03	57,16
							при $M = 64,354$ г		25,69	25,73	25,78	26,90	26,97
Плотность, г/см ³									2,505	2,501	2,496	2,392	2,386

* Na₂O·Al₂O₃·6SiO₂** K₂O·Al₂O₃·6SiO₂

Т а б л и ц а 87

Расчет молекулярного ($M = 64,354$ з) объема гранитного расплава с нормативным составом $Ab_{36,8}Or_{26,4}Qz_{36,8}$ при $t = 1250^\circ C$ и $P = 1$ бар

Оксиды	X_i	A *		BW **		Экстраполяция при условии $(\partial V^{liq}/\partial T) \approx (\partial V^{sol}/\partial T)$					
		V_i	$X_i V_i$	V_i	$X_i V_i$	$t, ^\circ C$	V^{sol}	\bar{V}^{liq}	$t, ^\circ C$	V^{sol}	\bar{V}^{liq}
SiO ₂	0,849	26,68	23,135	26,77	22,728	1250	27,03	28,16	850	25,78	26,91
Al ₂ O ₃	0,076	40,40	3,070	37,80	2,873	1100	27,00	28,13	800	25,77	26,90
Na ₂ O	0,045	20,2	0,909	27,86	1,254	1000	26,97	28,10	750	25,76	26,89
K ₂ O	0,030	34,1	1,023	43,95	1,318	950	26,93	28,06	700	25,73	26,86
\bar{V}^{liq} , см ³ /моль	—	—	28,137	—	28,173	900	26,90	28,03	600	25,69	26,82

* По Аппену (1970).
** По Боттинга и Вейлу (Bottinga a. Weil, 1970).

Т а б л и ц а 88

Термодинамические свойства гранита и его расплава состава $Ab_{36,8}Or_{26,4}Qz_{36,8}$, $t = 950^\circ C$ ($T = 1223^\circ K$)

Норма]	X_j	Минералы		Стекла		Минералы		Стекла	
		$S_{950}^o(sol)$, д.е.	$-\Delta G_{950}^o(sol)$, ккал	$S_{950}^o(liq)$, д.е.	$-\Delta G_{950}^o(liq)$, ккал	$X_j \bar{S}_{950}^o(sol)$	$-X_j \Delta \bar{G}_{950}^o(sol)$	$X_j \bar{S}_{950}^o(liq)$	$-X_j \Delta \bar{G}_{950}^o(liq)$
Ab _{high}	0,096	296,38	1441,31	318,100	1472,38	28,452	138,366	30,538	141,348
Or _{high}	0,064	300,08	1453,03	317,236	1448,46	19,205	92,994	20,303	92,701
β -Qz	0,840	31,54	165,27	33,222	164,813	26,494	138,827	27,906	138,443
Td	0,840	31,14	165,22	—	—	26,158	138,785	—	—
$M = 136,398$ з			Вариант с β -Qz			74,151	370,187	78,747	372,492
			Вариант с тридимитом			73,815	370,145		
$M = 64,354$ з			Вариант с β -Qz			34,984	174,654	37,153	175,742
			Вариант с тридимитом			34,826	174,634		

а энтропия его расплава

$$S_T^{\text{liq}} = S_T^{\text{sol}} + RT \sum_j X_j \ln X_j. \quad (\text{II}-102)$$

При условии, что этот расплав по свойствам близок к регулярному раствору ($S^e = 0$), можно рассчитать значения S_T^{liq} в широком диапазоне температуры (рис. 112) на основе термодинамических данных по стеклам альбитового, санидинового и тридимитового составов. Пример расчета S_{950}^{sol} и S_{950}^{liq} приведен в табл. 88. Там же рассчитаны величины G_{950}^{sol} и G_{950}^{liq} . При данной температуре ($t = 950^\circ \text{C}$), т. е. при t плавления эвтектического гранита в «кварцевом варианте»

$$\Delta S = S^{\text{liq}} - \bar{S}^{\text{sol}} = 2,683 \text{ э. е.}$$

и «тридимитовом варианте»

$$\Delta S = S^{\text{liq}} - \bar{S}^{\text{sol}} = 2,841 \text{ э. е.}$$

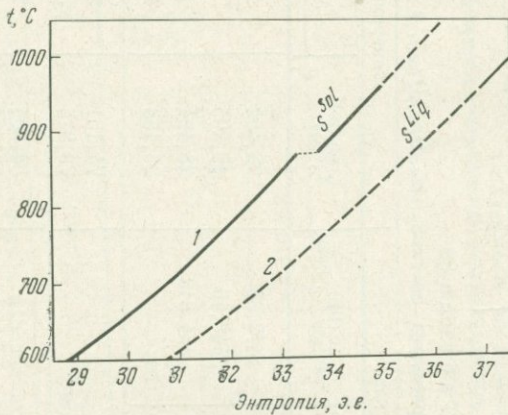


Рис. 112. Зависимость энтропии от температуры для гранита (1) и его безводного расплава (2), имеющих нормативный состав $\text{Ab}_{36,8}\text{Or}_{26,4}\text{Qz}_{36,8}$ (в вес.%)

Пунктиром обозначены метастабильные области

Используя эти данные, а также величину $\Delta V = 1,13 \text{ см}^3/\text{моль}$ (II-89), по формуле (II-84) можно оценить смещение температуры плавления с увеличением давления на твердые фазы и расплав:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{41,837 \times 2,841}{1,13} = 105,185 \text{ бар/град} \quad (\text{II}-103)$$

или же в « β -кварцевом варианте»

$$\frac{dP}{dT} = 99,333 \text{ бар/град}. \quad (\text{II}-104)$$

Эти цифры очень близки к экспериментальным данным (рис. 113). Следует, однако, заметить, что для эвтектических составов в системах $\text{Ab} - \text{SiO}_2$ и $\text{San} - \text{SiO}_2$ они несколько ниже: 62 и 76 соответственно (Luth, 1969).

Парциальный молярный объем и энтропия воды в расплаве связаны термодинамическим соотношением

$$(S_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{liq}})_T^P = (S_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{liq}})_T^0 - \int_{P_{\text{H}_2\text{O}}}^P \left(\frac{dV_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{liq}}}{dT} \right) dP. \quad (\text{II}-105)$$

Оценки $V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{liq}}$ в зависимости от T и P известны лишь для расплава альбита (Shaw, 1964; Островский и Орлова, 1966). Наиболее полные данные получены экспериментально Бэрнемом и Дэвисом (Burnham a. Davis, 1970, 1971). На основе этих данных они вывели формулы для парциаль-

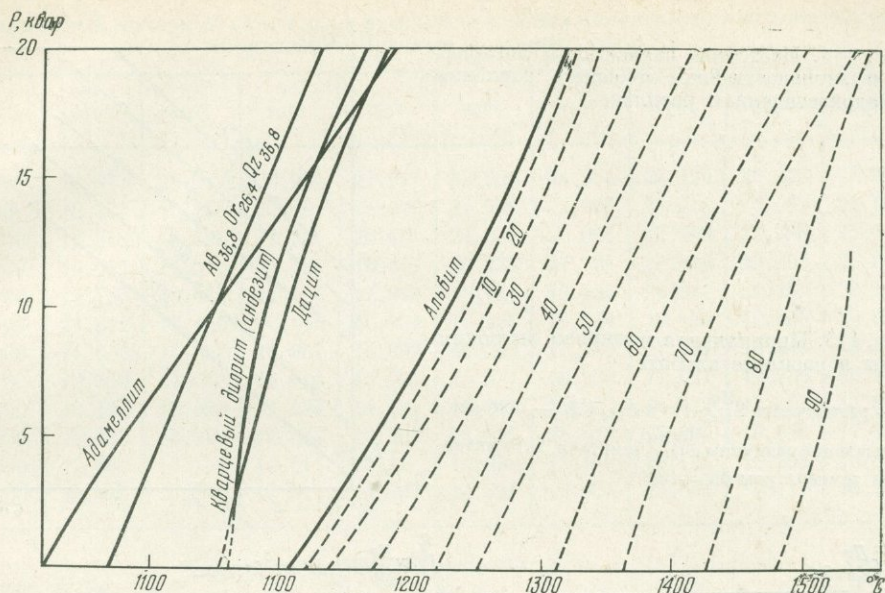


Рис. 113. Кривые начала плавления некоторых кислых горных пород и плагиоклазов разного состава

Дазит и адамеллит — по Грину и Рингвуду (1968); кварцевый диорит — по Грину (1968); кривые плавления плагиоклазов рассчитаны по экспериментальным данным Боуэна (Bowen, 1913) и Линдсли (Lindsley, 1967)

ных объемов воды и водонасыщенного расплава альбита:

$$V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{liq}} = 10,98 + 0,962t + 0,1005t^2 - 0,00199t^3 - P(0,530 + 0,2031t + 0,00158t^2) + 0,00396P^3 + P^2(0,078 + 0,01144t); \quad (\text{II}-106)$$

$$V^{\text{liq}} = 109,76 + 0,082t + 0,0312t^2 - 0,00131t^3 - 0,328P - 0,0104tP - 0,00038t^2P, \quad (\text{II}-107)$$

где t составляет сотую часть от заданной величины t , а P — выражено в килобарах. Некоторые цифры, полученные по формуле (II-106), сведены в табл. 89.

Природный альбит, использованный в экспериментальных исследованиях, характеризуется такими параметрами: $V_{\text{NaAlSi}_3\text{O}_8}^0 = 101,293 \text{ см}^3/\text{моль}$; $d = 2,6130 \text{ г/см}^3$; $V^0 = 0,3827 \text{ см}^3/\text{г}$; M — молекулярный вес, равный 264,6785 г. Один из основных выводов Бэрнема и Дэвиса — независимость $V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{liq}}$ и $V_{\text{Ab}}^{\text{liq}}$ от состава водно-альбитового расплава.

Значения $V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{liq}}$ можно также рассчитать на основе экспериментальных данных по плавлению нефелинового сиенита в режиме $P_{\text{H}_2\text{O}} = P - P_{\text{CO}_2}$ в интервале температуры 650—900° С вплоть до $P = 6000 \text{ бар}$ (Millhollen, 1971). Эти данные пересчитаны следующим образом. С интервалами $P = 1000 \text{ бар}$ вычислены изобары общего давления в зависимости от $f_{\text{H}_2\text{O}}$ и T . В изотермических сечениях диаграммы $\lg f_{\text{H}_2\text{O}} - 1/T$ наклон изотерм в зависимости от P и $\lg f_{\text{H}_2\text{O}}$ оказался постоянным (рис. 114). Расчет осуществлялся по формуле

$$V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{liq}} = \left(\frac{dG_{\text{H}_2\text{O}}}{dP} \right)_{P, X_{\text{H}_2\text{O}}} = \left(\frac{RTd \ln f_{\text{H}_2\text{O}}}{dP} \right)_{P, X_{\text{H}_2\text{O}}}. \quad (\text{II}-108)$$

Линейная связь между $\lg f_{\text{H}_2\text{O}}$ и P на графиках рис. 114 подтверждает вывод Бэрнема и Дэвиса (Burnham a. Davis, 1970, 1971) о независимости $V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{liq}}$ от $X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{liq}}$. В табл. 90 приведены значения $V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{liq}}$ при $P = 6 \text{ кбар}$,

Рис. 114. Изотермы зависимости логарифма фугитивности воды от общего давления в водонасыщенном расплаве

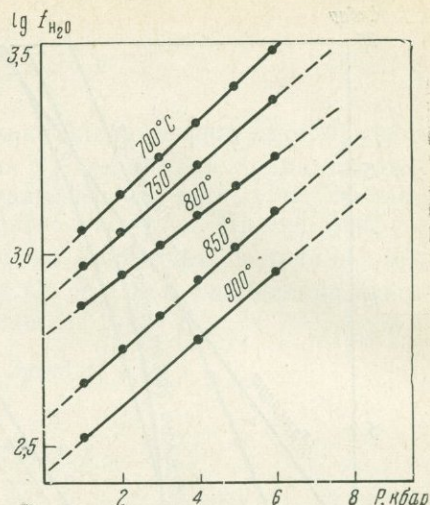
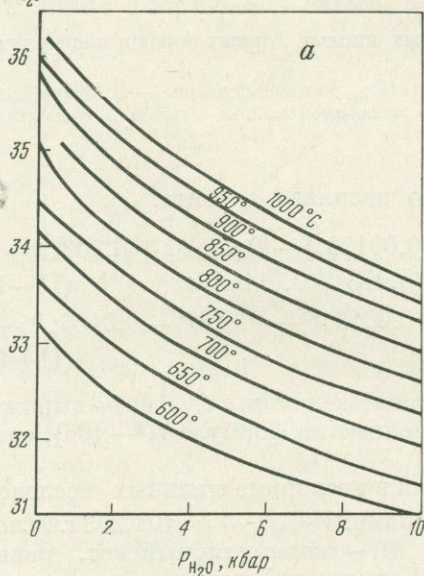


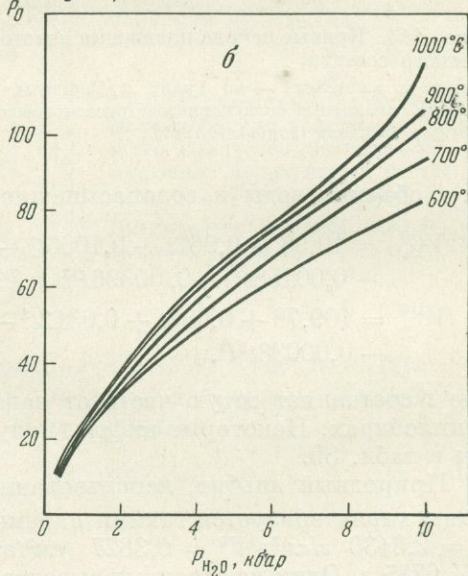
Рис. 115. Парциальная молярная энтропия воды в расплаве альбита

a — зависимость $S_{H_2O}^{liq}$ от t и P_{H_2O} ; b — поправка на давление величины $S_{H_2O}^{0(liq)}$ (см. табл. 90) в интервале температуры 600—1000° С

$S_{H_2O}^{liq}$, э.е.



$\int_{P_0}^P (\partial V_{H_2O}^{liq} / \partial T)_P dP$, см³·бар/град



рассчитанные по формулам (II—106) и интегральной форме (II—108):

$$V_{H_2O}^{liq} = \frac{191,448T}{6000} \log \left(\frac{f_{H_2O}''}{f_{H_2O}'} \right) \text{ см}^3/\text{моль}, \quad (\text{II—109})$$

где f_{H_2O}'' — фугитивность воды в расплаве при данной T и $P = 6000$ бар, а f_{H_2O}' — при $P_{H_2O} = P$ на кривой ликвидуса нефелинового сиенита. В табл. 90 видно, что значения $V_{H_2O}^{liq}$ вполне сопоставимы между собой, хотя для расплава нефелинового сиенита получилась более сложная зависимость мольного объема H_2O от температуры. Сходимость цифр указывает на независимость $V_{H_2O}^{liq}$ не только от X_{H_2O} , но и от состава силикатной части расплава.

Парциальная молярная энтропия воды в расплаве может быть вычислена из $P - V - T$ -данных для альбитового расплава по формуле

$$S_{H_2O}^{liq} = S_{H_2O}^{0(liq)} - \int_{P_0}^P \left(\frac{V_{H_2O}^{liq}}{T} \right) dP, \quad (\text{II—110})$$

Таблица 89

Парциальный молярный объем воды в расплаве альбита в зависимости от температуры и давления (Burnham a. Davis, 1970)

P , бар	600°	650°	700°	750°	800°	850°	900°	950°	1000° C
500	19,073	20,011	20,980	21,977	23,003	24,054	25,129	26,228	27,348
1 000	18,277	19,164	20,08	21,026	21,998	22,996	24,018	25,063	26,129
1 500	17,548	18,386	19,254	20,15	21,073	22,021	22,992	23,986	25,001
2 000	16,884	17,676	18,498	19,347	20,223	21,124	22,048	22,093	23,959
3 000	15,736	16,446	17,184	17,949	18,74	19,554	20,391	21,25	22,127
4 000	14,811	15,449	16,115	16,807	17,524	18,264	19,026	19,808	20,608
5 000	14,083	14,662	15,267	15,897	16,552	17,229	17,927	18,644	19,38
6 000	13,530	14,060	14,616	15,197	15,8	16,426	17,071	17,735	18,417
7 000	13,128	13,621	14,139	14,681	15,245	15,830	16,435	17,057	17,696
8 000	12,853	13,320	13,812	14,327	14,863	15,419	15,994	16,586	17,194
9 000	12,681	13,134	13,611	14,11	14,63	15,169	15,725	16,298	16,886
10 000	12,589	13,039	13,512	14,007	14,521	15,054	15,604	16,17	16,75

Таблица 90

Значения $V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{liq}}$ (в см³/моль), рассчитанные по формулам (II-106) и (II-109) при давлении 6 кбар

Расплав	700°	750°	800°	850°	900° C
Альбит	14,617	15,197	15,801	16,426	17,072
Нефелиновый сиенит	17,541	16,974	15,749	18,990	19,279

Таблица 91

Изменение энтропии (в кал/моль·град) жидкой воды при $P=1$ бар в зависимости от температуры (экстраполяция)

t , °C	$S_{\text{H}_2\text{O}}^{0(\text{liq})}$	t , °C	$S_{\text{H}_2\text{O}}^{0(\text{liq})}$	t , °C	$S_{\text{H}_2\text{O}}^{0(\text{liq})}$
25	16,71	450	31,0	850	35,45
100	20,76	500	31,8	900	35,75
150	22,8	550	32,5	950	36,08
200	24,5	600	33,18	1000	36,3
250	26,0	650	33,7	1050	36,5
300	27,45	700	34,2	1100	36,63
350	28,75	750	34,65	1150	36,75
400	30,0	800	35,08	1200	36,8

где $S_{\text{H}_2\text{O}}^{0(\text{liq})}$ — энтропия жидкой воды при данном начальном давлении P_0 , а $V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{liq}}$ определяется уравнением (II-106). Энтропия жидкой воды при $P_0 = 1$ бар известна до 640° К, но У. Файф, Ф. Тернер и Дж. Ферхуген (1962) экстраполировали $S_{\text{H}_2\text{O}}^{0(\text{liq})}$ до 1000° К. Экстраполяция показала, что выше 600° С энтропия воды изменяется незначительно, что позволило нам рассчитать значения $S_{\text{H}_2\text{O}}^{0(\text{liq})}$ до $t = 1200°$ С (табл. 91).

На диаграмме рис. 115, а приведены изотермы зависимости парциальной энтропии воды в расплаве альбита от $P_{\text{H}_2\text{O}}$, а на диаграмме б — пош-

Парциальная молярная энтропия воды в расплаве альбита при высоком давлении

P_{H_2O} , кбар	600°	650°	700°	750°	800°	850°	900°	950°	1000° С
0,5	32,96	33,44	33,95	34,36	34,72	35,12	35,5	35,76	36,05
1,0	32,75	33,24	33,75	34,12	34,5	34,9	35,25	35,53	35,8
1,5	32,6	33,1	33,56	33,96	34,32	34,72	35,05	35,16	35,6
2,0	32,45	32,95	33,4	33,8	34,15	34,56	34,9	35,2	35,42
3,0	32,2	32,7	33,12	33,5	33,85	34,25	34,6	34,88	35,12
4,0	32,0	32,44	32,9	33,27	33,62	34,0	34,32	34,6	34,85
5,0	31,82	32,28	32,7	33,05	33,4	33,72	34,1	34,36	34,6
6,0	31,68	32,1	32,52	32,84	33,2	33,56	33,9	34,17	34,36
7,0	31,55	31,92	32,35	32,68	33,05	33,36	33,7	33,95	34,15
8,0	31,43	31,76	32,2	32,5	32,88	33,2	33,52	33,76	33,95
9,0	31,3	31,62	32,05	32,4	32,74	33,05	33,37	33,60	33,76
10,0	31,2	31,52	31,92	32,28	32,6	32,9	33,2	33,4	33,6

равка величины $S_{H_2O}^{0(liq)}$ на давление в интервале температуры 600—1000° С. Величины $S_{H_2O}^{liq}$ сведены в табл. 92.

В уравнении (II—95) величины S^{liq} и V^{liq} представляют собой интегральные молярные энтропию и объем гранитного расплава. Спарциальными молярными величинами они связаны соотношениями (при данных T и P)

$$V^{liq} = X_{H_2O} V_{H_2O}^{liq} + (1 - X_{H_2O}) \bar{V}^{liq} + V_{liq}^m; \quad (II-111)$$

$$S^{liq} = X_{H_2O} S_{H_2O}^{liq} + (1 - X_{H_2O}) \bar{S}^{liq} + S_{liq}^m. \quad (II-112)$$

Судя по приближению к аддитивности функции $V_{Ab}^{liq} = f(X_{H_2O})$, при данных T и P величина $V^m \approx 0$ (Burnham a. Davis, 1971). Но энтропия смешения $S_{liq}^m \neq 0$:

$$S_{liq}^m = S_{liq}^e - R \ln [X_{H_2O}^{X_{H_2O}} (1 - X_{H_2O})^{(1-X_{H_2O})}]. \quad (II-113)$$

Фиктивную ее величину можно вычислить по уравнению

$$\bar{S}_{liq}^m = \frac{[X_{H_2O} (V_{H_2O}^{liq} - V_{H_2O}^{fl}) + (1 - X_{H_2O}) (\bar{V}^{liq} - V^{sol})] P_{H_2O}}{41,837 (t - 950^\circ)} + X_{H_2O} (S_{H_2O}^{fl} - S_{H_2O}^{liq}) + (1 - X_{H_2O}) (S^{sol} - \bar{S}^{liq}), \quad (II-114)$$

которое легко получить после интегрирования (II—95) и подстановки в него уравнений (II—111) — (II—113); $t = 950^\circ$ С — температура плавления сухого эвтектического гранита; значения $S_{H_2O}^{fl}$ и $V_{H_2O}^{fl}$ известны из экспериментальных данных (Pistorius a. Sharp, 1960; Burnham, Holloway a. Davis, 1969; Кеннеди и Холсер, 1969).

Содержания воды вблизи кривой плавления гранита известны из работы Таттла и Боуэна (Tuttle a. Bowen, 1958) в интервале $P_{H_2O} = 500 \div 4000$ бар, Бэрнема (Burnham, 1967) до $P = 10\,000$ бар и др. Исходные для расчета \bar{S}_{liq}^m данные и результаты вычислений представлены на диаграмме рис. 116, б и в табл. 93. В той же таблице, а также на рис. 116, а приведены результаты расчета X_{H_2O} , на кривой ликвидуса при

Т а б л и ц а 93

Термодинамические параметры плавления эвтектического гранита $Ab_{36,8}Or_{24,6}Qz_{36,8}$ в присутствии водяного пара (см. уравнения (II-95), (II-114) и (II-115))

№ п.п.	Параметр	900°	785°	725°	695°	685°	665°
1	P , бар	200	500	1000	1500	2000	3000
2	$S_{H_2O}^{fl}$, э. е.	46,494	42,954	39,896	38,052	36,95	35,67
3	$V_{H_2O}^{liq}$, см ³ /моль	25,8	22,9	20,8	19,5	18,3	16,8
4	$V_{H_2O}^{fl}$, см ³ /моль	475,56	157,896	67,518	43,524	35,820	28,278
5	$S_{H_2O}^{liq}$, э. е.	35,63	34,600	33,990	33,95	33,210	32,91
6	\bar{S}^{liq} , э. е.	36,200	34,290	33,25	32,70	32,55	32,25
7	S^{sol} , э. е.	34,25	32,200	31,2	30,905	30,500	30,25
8	$X_{H_2O}^{liq}$	0,033	0,098*	0,145*	—	0,196**	0,240**
9	$N_{H_2O}^{liq}$, вес. %	0,952	2,895	4,445	—	6,230	8,2
10	\bar{S}_{liq}^m , см ³ ·бар/град·моль	-0,080	-0,182	-0,279	-0,380	-0,459	-0,385
11	$X_{H_2O}^{liq}$	0,0353	0,098	0,145	0,1705	0,196	0,238
12	$N_{H_2O}^{liq}$, вес. %	1,0151	2,695	4,5297	5,4397	6,387	8,0197

Т а б л и ц а 93 (окончание)

№ п.п.	Параметр	650°	640°	635°	630°	625°	620°	615° C
1	P , бар	4000	5000	6000	7000	8000	9000	10000
2	$S_{H_2O}^{fl}$, э. е.	34,00	34,00	33,41	33,00	32,61	32,32	31,89
3	$V_{H_2O}^{liq}$, см ³ /моль	15,5	14,6	14,0	13,5	13,1	12,95	12,7
4	$V_{H_2O}^{fl}$, см ³ /моль	24,840	22,986	21,690	20,790	20,016	19,404	18,810
5	$S_{H_2O}^{liq}$, э. е.	32,442	32,20	31,88	31,68	31,60	31,44	31,26
6	\bar{S}^{liq} , э. е.	31,80	31,6	31,45	31,35	31,25	31,14	31,05
7	S^{sol} , э. е.	29,85	29,65	29,54	29,45	29,35	29,26	29,22
8	$X_{H_2O}^{liq}$	0,281*	—	—	—	—	—	—
9	$N_{H_2O}^{liq}$, вес. %	9,81	10,86	—	—	—	—	—
10	\bar{S}_{liq}^m , см ³ ·бар/град·моль	-0,195	-0,035	0,110	0,260	0,365	0,440	0,505
11	$X_{H_2O}^{liq}$	0,282	0,3168	0,340	0,3608	0,3832	0,3967	0,412
12	$N_{H_2O}^{liq}$, вес. %	9,855	11,4834	12,5914	13,6395	14,8092	15,5383	16,387

* Определено при $t' = t + 5^\circ C$.** Определено при $t' = t + 15^\circ C$ (Tuttle a. Bowen, 1958).

П р и м е ч а н и е. 2 — см. рис. 88; 3 — расчет по уравнению (II-106); 4 — по данным Бэрнема с сопр. (Burnham, Holloway a. Davis, 1969); 5 — расчет по (II-110), см. табл. 92, рис. 115, а; 6 — расчет (см. табл. 88 и рис. 113); 7 — то же; 8—9 — среднее из двух, эксперимент (Tuttle a. Bowen, 1958); 10 — расчет по (II-114) — см. рис. 116, б; 11—12 — расчет по (II-115) — см. рис. 116, а.

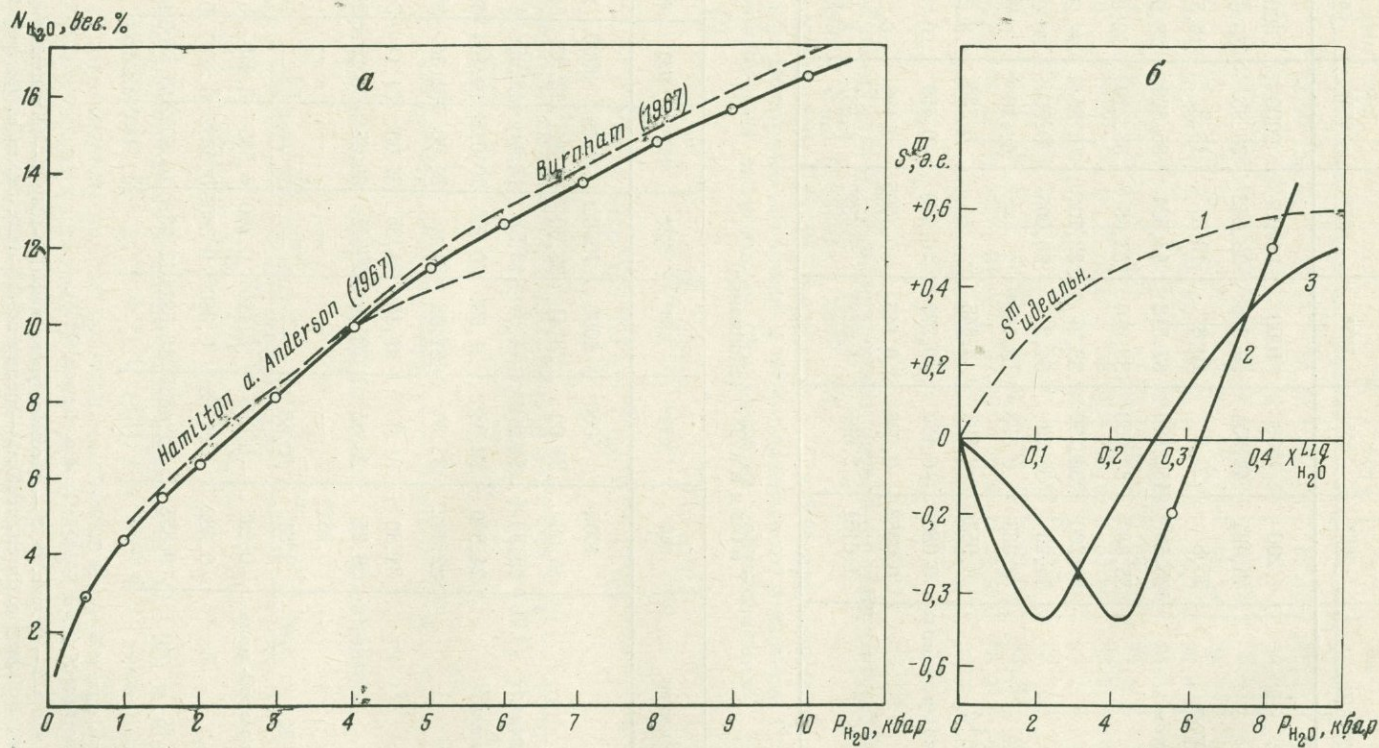


Рис. 116. Соотношения между P_{H_2O} , \bar{S}_{liq}^m и $X_{H_2O}^{liq}$ для ликвидуса гранита $Ab_{33,8}Or_{24,6}Qz_{38,8}$ (в вес.%)

а — зависимость \bar{S}_{liq}^m и $N_{H_2O}^{liq}$ от давления воды P_{H_2O} при t — на кривой ликвидуса; б — концентрационные зависимости интегральных энтропий; 1 — идеальной; 2 — «фиктивной»; 3 — зависимость S_{liq}^m от давления P_{H_2O} при температурах гранитной эвтектики

$P_{H_2O} = P$ в широком интервале значений t и P по уравнению

$$X_{H_2O} = \frac{41,837(t-950)(\bar{S}^{liq} - S^{sol} + \bar{S}_{liq}^m) + P_{H_2O}(V^{sol} - \bar{V}^{liq})}{P_{H_2O}(V_{H_2O}^{liq} - \bar{V}^{liq} - V_{H_2O}^{fl} + V^{sol}) - 41,837(t-950)} \times \\ \times \frac{1}{(S_{H_2O}^{liq} - S_{H_2O}^{fl} - S^{liq} + S^{sol})}, \quad (\text{II}-115)$$

где $V^{sol} - \bar{V}^{liq} = -1,13 \text{ см}^3/\text{моль}$.

На диаграмме рис. 116, б видно отклонение S_{liq}^m от идеальной концентрационной зависимости. Из этого, однако, не следует, что эвтектический расплав резко отличается от регулярного раствора. Величина S_{liq}^m очень мала ($\pm 0,5 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$) и в какой-то мере фиктивна, так как в ней скрыты ошибки эксперимента, а также ошибки вычислений остальных термодинамических функций в уравнениях (II-114) и (II-115).

В табл. 93 видно строгое согласие рассчитанных величин $N_{H_2O}^{liq}$ с экспериментальными данными при 500, 1000, 2000 и 4000 бар. Экстраполяция S_{liq}^m и $N_{H_2O}^{liq}$ дала вполне удовлетворительные результаты (см. рис. 116, а).

Расчет проекций ликвидуса гранита ($Ab_{36.8}Or_{26.4}Oz_{36.8}$) на $P_s - T$ -плоскость при заданных значениях P_{H_2O} . Примем, что $P_s < P_{fl}$, т. е. давление на твердые фазы («литостатическое») несколько меньше либо равно общему давлению флюида P_{fl} . В нашу задачу входит поиск $t - P_s$ -соотношений ликвидуса гранита при данном P_{H_2O} .

Расчет осложнен тем, что из четырех переменных параметров независимо можно задавать лишь один. Так, при $P_{H_2O} = \text{const}$ между величинами T , P и X_{H_2O} существует взаимосвязь. Установить ее можно лишь при знании уравнения линий равной растворимости воды в расплаве в зависимости от T и P_s ($P_{H_2O} = \text{const}$). Допустим, что соотношение коэффициентов активностей воды в расплаве в интервале температур, равном $50-100^\circ$, изменяется незначительно, т. е. уравнивается изменением общего давления. Тогда уравнение изоплеты $X_{H_2O}^{liq}$ в присутствии водяного пара, равновесного с расплавом при данном P_{H_2O} , можно вывести из известного соотношения

$$dRT \ln a_{H_2O}^{liq} = V_{H_2O}^{liq} dP - S_{H_2O}^{liq} dT. \quad (\text{II}-116)$$

Приближенное его интегрирование при $\frac{\gamma'_{H_2O}}{\gamma_{H_2O}} \approx 1$ дает

$$X_{H_2O}'' = \exp \left[\ln X_{H_2O}' + \frac{V_{H_2O}^{liq}(P_s - P_{H_2O})}{83,13T} - \frac{S_{H_2O}^{liq}}{1,987T} \ln \frac{T''}{T'} \right], \quad (\text{II}-117)$$

где $\bar{T} = (T' + T'')/2$ — среднее значение температуры при интегрировании уравнения (II-116); X_{H_2O}'' — мольная доля воды в гранитном расплаве при данном P_s и T'' , а X_{H_2O}' — при данном $P_s \geq P_{H_2O}$ и T' ; $S_{H_2O}^{liq}$ и $V_{H_2O}^{liq}$ — парциальные молярные энтропия и объем воды в расплаве (см. рис. 115 и 106). По этому уравнению на диаграмме рис. 117 в качестве примера рассчитаны изоконцентрационные кривые (изоплеты) при $P_{H_2O} \leq 4000 \text{ бар}$ в зависимости от температуры и давления на расплав и кристаллы. В точках ликвидуса при том же P_{H_2O} каждая изоплета пересекается кривой, мольная доля воды вдоль которой изменяется в соответствии с уравнением

$$X_{H_2O}^{liq} = \frac{41,837(t_2 - t_1)(\bar{S}^{liq} - S^{sol} + S_{liq}^m) + 1,13(P_s - P_{H_2O})}{(P_s - P_{H_2O})(V_{H_2O}^{liq} - 1,13) - 41,837(t_2 - t_1)(S_{H_2O}^{liq} - S_{H_2O}^{fl} - \bar{S}^{liq} + S^{sol})}. \quad (\text{II}-118)$$

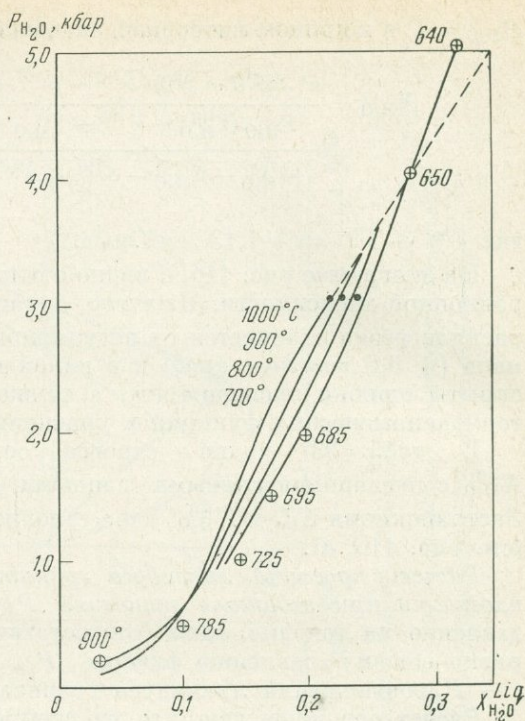
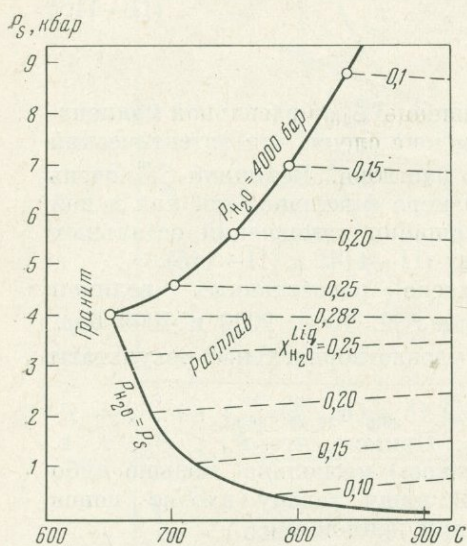


Рис. 117. Ликвидус эвтектического гранита при $P_{\text{H}_2\text{O}} \leq 4000$ бар в зависимости от температуры и давления на твердые фазы и расплав

Пунктиром нанесены изолинии равного содержания воды в расплаве $X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{liq}}$. При $P_s \geq 4$ кбар расчет «изопланет» осуществлялся по формуле (II—117)

Рис. 118. Зависимость мольной доли воды в расплаве эльджуртинского гранита от давления воды и температуры по данным табл. 94

Точки с цифрами — $X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{liq}}$ на кривой ликвидуса по данным табл. 93

Совместное решение уравнений (II—117) и (II—118) при заданных t и $P_{\text{H}_2\text{O}}$ позволяет найти точку пересечения проекции ликвидуса с изопланетой воды в расплаве. Эти точки обозначены на диаграмме рис. 117, где видно, что с ростом давления на твердые фазы при $P_s \geq 4$ кбар температура ликвидуса увеличивается, а концентрация воды в расплаве снижается. При постоянстве давления P_s температурная зависимость растворимости воды в расплаве ничтожна. То же намечается по экспериментальным данным в гидротермальной среде (см. табл. 94 и рис. 118).

Расчет проекций ликвидуса при заданных значениях $P_{\text{H}_2\text{O}}$ показал, что уравнение (II—117) недостаточно удовлетворительно описывает $X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{liq}}$ как функцию T и P . Особенно это заметно в отдалении от кривой плавления при $P_{\text{H}_2\text{O}} = P$. Поэтому пришлось прибегнуть к следующему приему. При $P_{\text{H}_2\text{O}} = 0$ линия $X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{liq}} = 0$ строго совпадает с ликвидусом сухого гранита. При введении в систему воды наклон линий равных концентраций H_2O на диаграмме $P_s - t$ должен быть равным либо чуть больше наклона кривой плавления сухого гранита, так как

$$\left(\frac{dP_s}{dT}\right)_{X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{liq}}} \approx \left(\frac{dP_s}{dT}\right)_{X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{liq}}=0} - \frac{R \ln(1 - X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{liq}}) - \bar{S}^{\text{liq}}}{\bar{V}^{\text{liq}} - \bar{V}^{\text{sol}}} \quad (\text{II—119})$$

Второй член в правой части равенства с увеличением $X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{liq}}$ несколько возрастает. Так как он является небольшой, но отрицательной величиной,

Т а б л и ц а 94

Растворимость воды в расплаве гранита *, по экспериментальным данным (Хитаров, Кадик, Лебедев, 1971; Островский и Орлова, 1968)

P_{H_2O} , бар	700° С		800°		900°	
	N	X *	N	X	N	X
98	—	—	—	—	—	—
296	—	—	—	—	—	—
493	—	—	—	—	2,9	0,097
740	—	—	—	—	3,4	0,113
987	4,2	0,137	4,0	0,131	3,8	0,125
1480	5,1	0,169	4,9	0,157	4,6	0,148
1974	6,2	0,193	5,8	0,182	5,4	0,171
2467	7,3	0,221	6,8	0,209	6,3	0,195
2961	8,0	0,239	—	—	7,3	0,221
3452	9,0	0,263	8,5	0,251	8,4	0,249
4935	11,5	0,319	—	—	—	—
3040	—	—	8,0	0,239	7,5	0,227

Т а б л и ц а 94 (окончание)

P_{H_2O} , бар	1000°		1100°		1200°		1300°	
	N	X	N	X	N	X	N	X
98	1,0	0,035	0,9	0,032	0,8	0,028	0,7	0,025
296	2,2	0,075	2,0	0,069	1,8	0,062	1,6	0,055
493	2,7	0,091	2,5	0,085	2,3	0,078	2,1	0,072
740	3,2	0,107	3,0	0,100	2,8	0,094	2,6	0,088
987	3,6	0,119	3,5	0,116	3,3	0,110	3,5	0,116
1480	4,3	0,140	4,1	0,134	3,9	0,128	—	—
1974	5,0	0,160	4,4	0,143	4,4	0,143	4,6	0,148
2467	5,8	0,182	5,6	0,177	5,4	0,171	—	—
2961	7,1	0,216	7,1	0,216	7,1	0,216	7,3	0,221
3452	8,5	0,251	8,6	0,254	8,8	0,259	9,0	0,263
4935	12,7	0,345	—	—	13,5	0,361	—	—
3040	7,2	0,219	7,0	0,214	6,6	0,203	6,25	0,194

* M = 65,034 г.

то с учетом стоящего перед ним знака производная $(dP_s/dT)_{X_{H_2O}^{liq}}$ несколько возрастет. По данным И. Д. Рябчикова, это приращение составляет не более $1/5$ от величины наклона кривой плавления сухого гранита. Наши расчеты показали, что это приращение мало влияет на наклон проекций ликвидуса на плоскость $P_s - t$ при $P_{H_2O} = \text{const}$. Поэтому мы приняли эту поправку равной нулю, это дало возможность легко найти эмпирическое уравнение для $X_{H_2O}^{liq}$. На диаграмму $P_s - t$ были нанесены линии равных концентраций воды в гранитном расплаве состава $Ab_{36,8} \times \times Or_{26,4} Oz_{36,8}$ при $(dP_s/dt)_{X_{H_2O}^{liq}} \approx 100 \text{ бар/град}$. При этом использовались

данные табл. 91. Далее с диаграммы были сняты значения $X_{H_2O}^{liq}$ для 38 точек (табл. 95), по которым по программе многошагового регрессионного анализа на БЭСМ-4 И. К. Карповым были найдены коэффициенты

Таблица 95

Значения $X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{liq}}$ в зависимости от T и P , принятые для расчета эмпирического уравнения (II-120)

$t, ^\circ\text{C}$	Давление, бар				
	1000	3000	5000	7000	9000
650	0,225	0,257	0,295	0,330	0,360
700	0,170	0,185	0,210	0,245	0,280
750	0,125	0,141	0,160	0,180	0,200
800	0,085	0,102	0,120	0,135	0,152
850	0,050	0,066	0,080	0,098	0,112
900	0,030	0,038	0,046	0,058	0,074
950	0,010	0,017	0,025	0,033	0,042
1000	—	—	0,004	0,011	0,024

в эмпирическом уравнении

$$X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{liq}} = 2,9575 + 0,03108P_s - 4,7071(T \times 10^{-3}) + (T \times 10^{-3})^2(1,8778 - 0,018569P_s), \quad (\text{II}-120)$$

где P_s — выражено в *кбарах*, T — в $^\circ\text{K}$.

Уравнение изобары водного давления легко получить при интегрировании уравнения Клаузиуса — Клапейрона, нижние пределы которого задаются в соответствии с $T - P_{\text{H}_2\text{O}}$ ($P_{\text{H}_2\text{O}} = P_s$)-координатами кривой плавления (см. табл. 91):

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = P_s - \frac{(t_2 - t_1) 41,837 [x(S_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{liq}} - S_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{fl}}) + (1-x)\Delta S]}{xV_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{liq}} + (1-x)\Delta V}, \quad (\text{II}-121)$$

где $x = X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{liq}}$, $\Delta V \approx 1,13 \text{ см}^3/\text{моль}$, $\Delta S = 2,683 \text{ э. е.}$, а остальные значения легко найти в предыдущих таблицах этого раздела ($S_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{fl}}$ — см. в табл. 88).

Пересечение линий $X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{liq}} = \text{const}$ и $P_{\text{H}_2\text{O}} = \text{const}$ на диаграмме $P_s - t$ определяет положение кривой плавления гранита при $P_s > P_{\text{H}_2\text{O}}$. Это пересечение можно найти путем совместного решения уравнений (II-120) и (II-121). Результаты таких расчетов иллюстрирует диаграмма на рис. 119. На ней видно, что проекции ликвидусов гранита при разных значениях $P_{\text{H}_2\text{O}}$ под острыми углами пересекают изоконцентрационные прямые H_2O в расплаве. На диаграмме также отчетливо видно, что возрастание давления P_s при постоянном давлении воды во флюиде значительно повышает температуру плавления гранита по сравнению с условием $P_s = P_{\text{H}_2\text{O}}$. Очевидно также, что при $t = \text{const}$ и $P_{\text{H}_2\text{O}} = \text{const}$ уменьшение P_s , т. е. глубинности, приведет к плавлению гранита. На этом эффекте, в частности, основываются представления (Летников, 1972) о развитии гранитогнейсовых куполов.

До сих пор мы рассматривали методику и результаты расчета проекций линий ликвидусов гранита на плоскость $P_s - t$ при заданных $P_{\text{H}_2\text{O}}$. Эта задача чисто теоретическая и не имеет строгого прикладного значения, так как природный флюид обладает достаточно сложным химическим составом. Причем целый ряд компонентов этого флюида в той или иной мере растворяется в гранитном расплаве, изменяя температуру его кристаллизации. Рассмотреть модель плавления гранита в присутствии столь сложного флюида практически невозможно. Но в качестве первого приближения можно принять, что $P_s = P_{\text{fl}} = P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{CO}_2}$. Это должно изменить соотношения, полученные на диаграмме рис. 119.

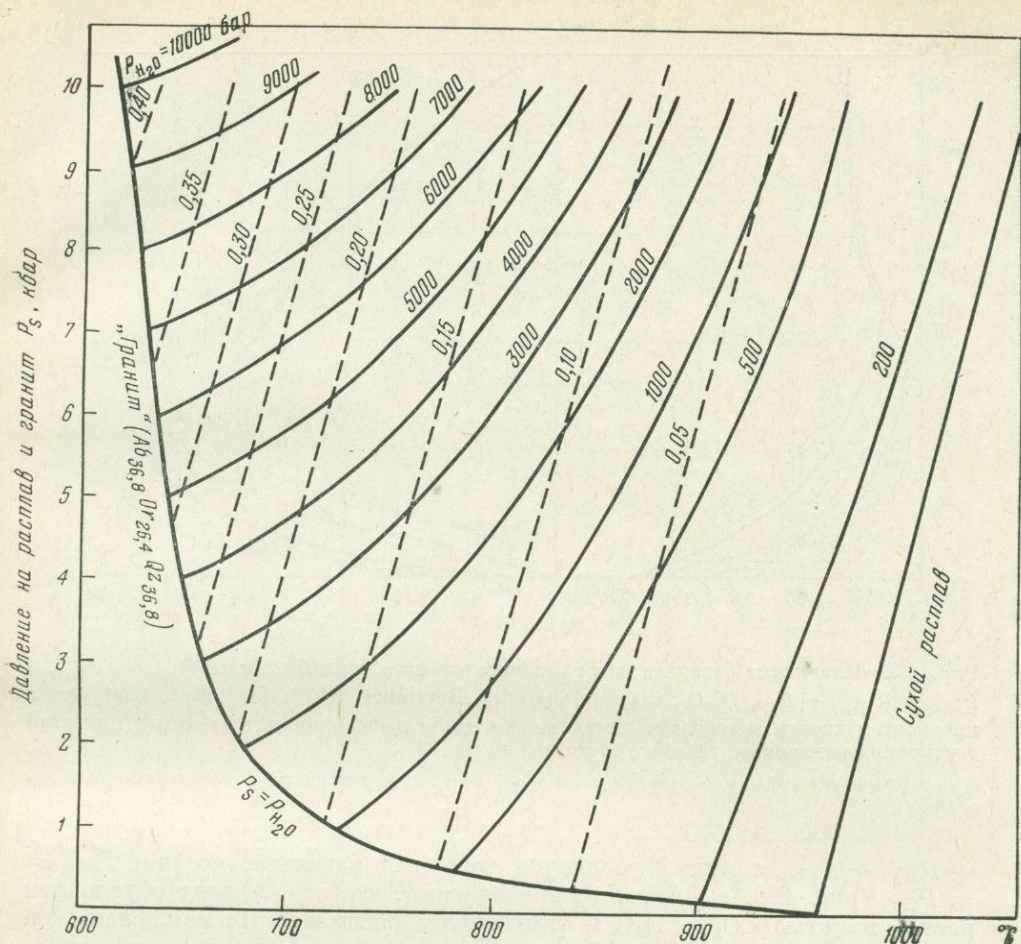
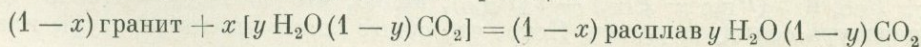


Рис. 119. Проекция ликвидусов (водные изобары) «гранитной эвтектики» $Ab_{36,8}Or_{26,4}Qz_{56,8}$ на плоскость $t - P_s$, рассчитанные по термодинамическим свойствам равновесных фаз в реакции (II-94)

Пунктиром обозначены линии равных мольных долей воды в расплаве

Расчет проекций ликвидуса гранита на плоскость $P_{fl} - t$ ($P_{fl} = P_{H_2O} + P_{CO_2}$) при заданных значениях парциальных давлений H_2O и CO_2 . Равновесие гранита с расплавом, насыщенным водой и углекислотой, определяется уравнением реакции



или

$$(1 - x) \text{sol} + xW = (1 - x) \text{liq} \cdot xW, \quad (\text{II-122})$$

где $W = yH_2O, (1 - y) CO_2$. До некоторого давления P_{CO_2} , $y = 1$ и уравнение (II-122) тождественно уравнению (II-94), поскольку CO_2 не входит в состав расплава. Ранее считалось, что CO_2 практически не растворима в силикатных расплавах. Однако недавние эксперименты Бэрнема (1970), Хилла и Бэтчера (Hill и Voettcher, 1970), а также Миллхоллена (Millhollen, 1971) показывают, что в присутствии воды такая возможность не исключена. Хилл и Бэтчер изучили плавление базальта при $H_2O : CO_2 = 1$ до давления 20 кбар и показали, что выше 4 кбар общего давления флюида ($P_{CO_2} = 2$ кбар и $P_{H_2O} = 2$ кбар) температура плавления снижается вплоть до пересечения кривой солидуса базальта при $P_{\text{общ}} =$

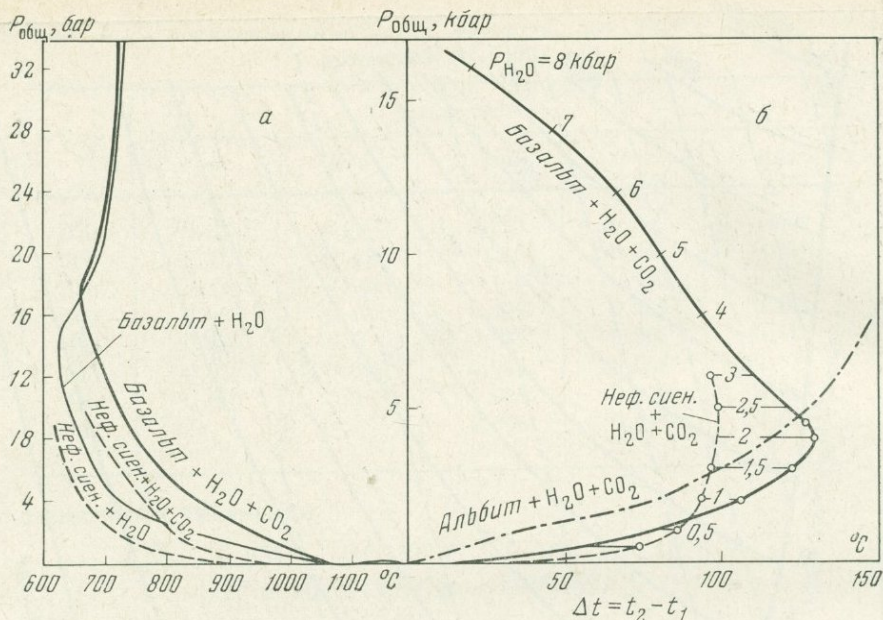


Рис. 120. Плавление базальта, нефелинового сиенита и альбита при $P_{\text{общ}} = P_{\text{H}_2\text{O}}$ и $P_{\text{общ}} = P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{CO}_2}$ ($\text{H}_2\text{O} : \text{CO}_2 = 1$) (Hill a. Boettcher, 1970; Millhollen, 1971) и инверсия разности температур плавления базальта и нефелинового сиенита (пунктир) в условиях различного газового состава (б)

t_2 — температура плавления при $P_{\text{общ}} = P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{CO}_2}$; t_1 — температура плавления при $P_{\text{общ}} = P_{\text{H}_2\text{O}}$

$= P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{CO}_2}$ с кривой солидуса того же базальта, но при $P_{\text{общ}} = P_{\text{H}_2\text{O}}$ (рис. 120, а). Авторы предполагают, что этот эффект обусловлен растворимостью $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ в базальтовом расплаве. Не исключена, на наш взгляд, возможность ликвации этого расплава с выделением карбонатной жидкости (Перчук, 1974₂).

Близкие соотношения намечаются и для солидуса нефелинового сиенита, изученного Миллхолленом (Millhollen, 1971) при $X_{\text{CO}_2}^{\text{fl}} = 0,5$ и $X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{fl}} = 0,5$. Однако ликвидус и солидус чистого альбита резко отличаются от этой тенденции, и с ростом $P_{\text{общ}}$ кривые плавления в присутствии флюида разной водонасыщенности расходятся (Millhollen, Wyllie a. Burnham, 1971).

На диаграмме рис. 120, б, составленной в координатах $P_{\text{общ}} = P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{CO}_2}$ и $t(P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{CO}_2}) - t(P_{\text{H}_2\text{O}})$, видно, что до $P_{\text{общ}} = 4$ кбар температура солидуса растет. Ясно, что общее снижение температуры плавления базальта обусловлено исключительно возрастанием $P_{\text{H}_2\text{O}}$ и растворением воды в расплаве. При $P_{\text{общ}} = 4$ кбар на диаграмме рис. 120, б намечается инверсия — линии солидусов разной водонасыщенности начинают сближаться. Однако для чистого альбита этот эффект не обнаруживается (см. рис. 120, б).

По экспериментальным данным (Хитаров, Кадик и Лебедев, 1968; Merrill a. oth., 1970 и др.), растворимость воды в силикатных расплавах при высоком $P_{\text{H}_2\text{O}}$ мало зависит от состава расплава и температуры (см. рис. 118): в основном она определяется давлением воды. Поэтому с некоторым приближением можно распространить эффект, отраженный на рис. 120, на гранитный расплав. Это даст возможность рассчитать проекцию ликвидуса при $P_{\text{H}_2\text{O}} = \text{const}$ на плоскость $t - P$, где $P = P_{\text{CO}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}}$. Для этого необходимо скоррелировать данные по растворимости $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ в расплаве с данными по растворимости чистой воды.

Т а б л и ц а 95а

Расчет парциальных давлений воды и углекислоты на котектическом минимуме гранита $Ab_{36,8}Or_{26,1}Qz_{33,8}$ в зависимости от t и P

P , бар	$X_{H_2O} = 1$			$X_{H_2O} = 1 - X_{CO_2} = 0,5$									
	t_1 , °C	$G_T^P - G_T^\circ - G_0^\circ$, кал	f_{H_2O} , бар	t_2 , °C	$G_T^P - (G_T^\circ - G_0^\circ)$, кал	$f_{H_2O}^{fl*}$, бар	$G_T^{Pfl} - (G_T^\circ - G_0^\circ)$, кал	$P_{H_2O}^*$, бар	$P_{CO_2}^*$, бар	$f_{CO_2}^{fl*}$, бар	$\gamma_{CO_2}^{fl}$	$\gamma_{CO_2}^{fl*}$	$t_2 - t_1$
500	785	12 350	357	845	13 600	227	12 060	235	265	298	0,965	1,125	60
1 000	725	13 170	767	805	14 401	416	12 916	443	557	672	0,938	1,205	80
1 500	700	13 300	1 007	783	14 950	621	13 496	740	760	970	0,839	1,275	88
2 000	685	13 650	1 301	775	15 250	758	13 807	920	1080	1526	0,892	1,412	90
3 000	665	14 050	1 880	760	15 700	1049	14 277	1380	1620	2740	0,760	1,690	95
4 000	650	14 350	2 500	742	16 030	1415	14 632	2000	2000	3780	0,708	1,890	92
5 000	640	14 700	3 304	730	16 500	1970	15 119	2800	2200	4500	0,705	2,041	90
6 000	635	15 150	4 440	720	16 830	2531	15 462	3670	2330	4920	0,690	2,110	85
7 000	630	15 500	5 680	712	17 100	3178	15 643	4500	2500	5600	0,706	2,240	82
8 000	625	15 900	7 430	700	17 600	4288	16 253	5300	2700	6500	0,809	2,405	75
9 000	620	16 250	9 510	690	17 750	5341	16 424	6300	2700	6490	0,848	2400	70
10 000	615	16 600	12 190	680	18 040	6861	16 727	7330	2670	6280	0,937	2,350	65

* Значения рассчитаны при условии идеальной газовой смеси.

На диаграмме рис. 120, а видно, что минимум солидуса при $P = P_{\text{H}_2\text{O}}$ приходится на $P = 12,5$ кбар и $t \approx 620^\circ \text{C}$. А тот же минимум при $P = P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{CO}_2}$ — на $P = 17$ кбар и $t = 660^\circ \text{C}$. Это значит, что чистая вода растворяется в расплаве до давления 13 кбар, а смесь воды и углекислоты — до 17 кбар. Выше этих параметров растворимость флюида достигает предела. Этот предел не одинаков. Для воды он, по-видимому, составляет при $P_{\text{H}_2\text{O}} = 17$ кбар около 19–20 вес. %.

Для смешанного флюида данных нет. Поэтому прямой расчет проекций ликвидусов при $P_{\text{H}_2\text{O}} = \text{const}$ не возможен. Но есть возможность провести достаточно приближенные вычисления, используя данные рис. 120, б, где максимумы Δt для нефелинового сиенита и базальта различаются на 30° , а в остальных точках кривые, по-видимому, расходятся на $10-20^\circ$. Нет сомнения, что этот эффект (рис. 120, б) можно распространить на гранитную эвтектику, скоррелировав данные по базальту и нефелиновому сиениту. Теоретическая оценка величин P , t_1 и t_2 при $\text{H}_2\text{O} : \text{CO}_2 = 1$ ($X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{fl}} = 0,5$) для гранита представлена в табл. 95а. Этими данными можно воспользоваться для вычисления величин $P_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{fl}}$ и $P_{\text{CO}_2}^{\text{fl}}$ на эвтектической кривой в координатах $P_{\text{общ}} - t$ при одинаковых мольных долях воды и углекислоты во флюиде, если допустить приближение его к идеальному раствору. Такое допущение вносит незначительную ошибку, так как объемы смешения CO_2 и H_2O весьма незначительны. Согласно закону идеальных растворов,

$$f_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{fl}} = X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{fl}} [(f_{\text{H}_2\text{O}})_T^P - (f_{\text{H}_2\text{O}})_T^0] \quad (\text{II}-123)$$

или

$$f_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{fl}} = 0,5 [(f_{\text{H}_2\text{O}})_T^P - (f_{\text{H}_2\text{O}})_T^0], \quad (\text{II}-124)$$

где в соответствии с формулой (II-41)

$$(f_{\text{H}_2\text{O}})_T^P - (f_{\text{H}_2\text{O}})_T^0 = \exp \left(\frac{G_T^P - G_T^0 + G_0^0}{RT} \right). \quad (\text{II}-125)$$

Значения фугитивности воды были приведены в табл. 60. При каждом данном значении P и t для кривой плавления гранита находим в ней величины фугитивностей $(f_{\text{H}_2\text{O}})_T^P - (f_{\text{H}_2\text{O}})_T^0$. Затем при той же температуре и по найденной величине фугитивности H_2O снимаем с графика значение парциального давления воды.

Приведем пример. При $P = P_{\text{CO}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}} = 2000$ бар эвтектика появляется в точке, где $t = 775^\circ \text{C}$. При этих параметрах в табл. 60 находим $(f_{\text{H}_2\text{O}})_{775^\circ}^{2000} - (f_{\text{H}_2\text{O}})_{775^\circ}^1 = 1516$ бар. По формуле (II-124) фугитивность воды во флюиде равна $f_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{fl}} = 758$ бар. Этому значению при 775°C соответствует значение $P_{\text{H}_2\text{O}} = 920$ бар. Так что $P_{\text{CO}_2} = 2000 - 920 = 1080$ бар. Если бы водно-углекислый флюид действительно отвечал свойствам идеального газа, то такое же значение мы получили бы путем расчета $f_{\text{CO}_2}^{\text{fl}}$. Но мы вычисляем другое значение, несколько отличное от $P_{\text{CO}_2} = 980$ бар. При $P_{\text{fl}} = 2000$ бар и 775°C в табл. 68 находим $(f_{\text{CO}_2})_{775^\circ}^{2000} - (f_{\text{CO}_2})_{775^\circ}^1 = 3821$ бар, откуда $(f_{\text{CO}_2})_{775^\circ}^{1000} = 0,5 [(f_{\text{CO}_2})_{775^\circ}^{2000} - (f_{\text{CO}_2})_{775^\circ}^1] = 1910$ бар. Этому значению в табл. 68 при 775°C соответствует $P_{\text{CO}_2} = 1270$ бар. По этим данным $P = 920 + 1270 = 2190$, т. е. на 190 бар отличается от заданной величины давления газовой смеси. Коэффициенты фугитивности водяного пара и углекислого газа в этой смеси также недостаточно строго соответствуют экспериментальным и расчетным данным. Здесь мы находим

$$f_{\text{CO}_2}^{\text{fl}} = (f_{\text{CO}_2}^{\text{fl}}/P_{\text{CO}_2})_{775^\circ}^{2000} = 1,503;$$

$$f_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{fl}} = (f_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{fl}}/P_{\text{H}_2\text{O}})_{775^\circ}^{2000} = 0,823.$$

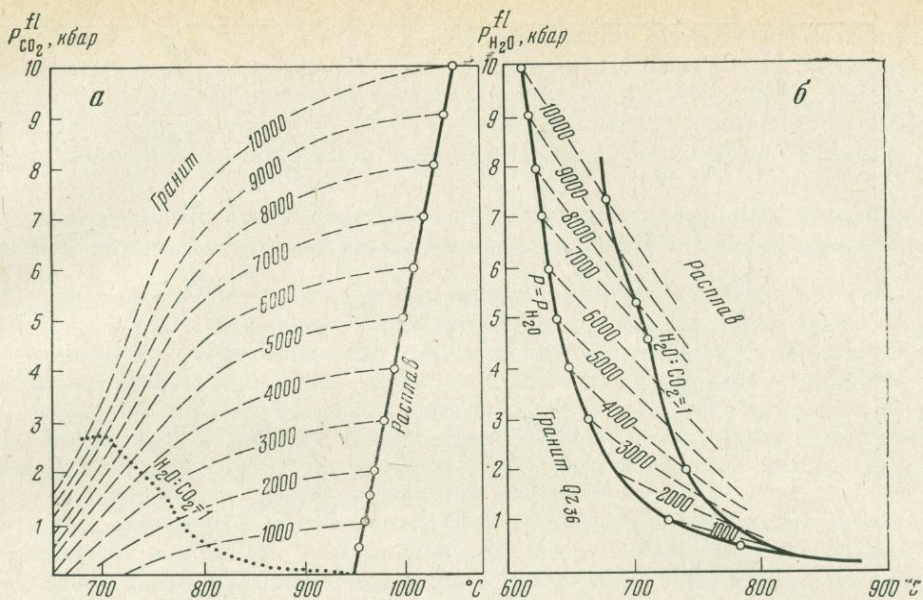


Рис. 121. Приближенные проекции (пунктир) ликвидусов гранита $Ab_{36,8}Or_{26,4}Qz_{36,8}$ на плоскости $P_{CO_2} - t$ (а) и $P_{H_2O} - t$ (б) при $P = P_{CO_2} + P_{H_2O}$ (в барах)

Расчет см. в табл. 95

По экспериментальным данным (Frank a. Thodheide, 1959; Рыженко и Малинин, 1971), коэффициенты фугитивности соответственно равны $\gamma_{CO_2}^{fl} = 1,425$ и $\gamma_{H_2O}^{fl} = 0,175$. Но выше $750^\circ C$ и 2000 бар данные отсутствуют, и мы вынуждены принять модель идеальной газовой смеси. По этой модели были рассчитаны значения парциальных давлений, фугитивностей и коэффициентов летучести воды и углекислоты на кривой котектического минимума при $H_2O : CO_2 = 1$ во флюиде. Это дало возможность вывести диаграммы в координатах $P_{CO_2} - t$ и $P_{H_2O} - t$ с изобарами общего давления, фиксируемого на кривых котектического минимума. Иначе говоря, при каждом заданном значении $P = P_{H_2O} + P_{CO_2}$ кривая плавления в зависимости от температуры и парциальных давлений водяного пара или же углекислоты отображается соответствующей пунктирной линией на диаграмме а или б рис. 121. Эти диаграммы позволили перейти к расчету проекций ликвидуса гранита состава $Ab_{36,8}Or_{26,4}Qz_{36,8}$ на плоскость $t - P$ (рис. 122). Здесь каждая пунктирная кривая — изобара $P_{CO_2}^{fl}$ или же $P_{H_2O}^{fl}$ представляет котектический минимум при заданных значениях парциальных давлений воды и углекислоты. По этой диаграмме, зная температуру и давление анатектического гранита, близкого к рассматриваемому составу, можно оценить значения P_{CO_2} и P_{H_2O} . Разумеется, эти оценки не могут быть достаточно точными из-за ограниченности выбранной теоретической модели. Однако пока нет иных возможностей для вычисления парциальных давлений воды и углекислоты в природных условиях гранитизации, этот метод может оказаться достаточно эффективным (см. рис. 106 и 108).

Рассмотрим еще раз пример, который анализировался на рис. 106. В юго-западной метаморфической зоне ладожской формации широко развиты мигматиты и граниты (Судовиков, 1954; В. И. Лебедев, 1964; Саранчина, 1969 и др.). Оценки температуры равновесий в гранито-гнейсах колеблются в пределах $640 - 720^\circ C$ (Перчук, 1968₂, 1970₁), а давление составляет $4,5 - 4 \text{ кбар}$ (см. табл. 37). При таких параметрах, согласно рис. 96, P_{H_2O} варьирует от $2,4$ до 4 кбар , а $P_{CO_2} = 1,6 - 0 \text{ кбар}$. И хотя цифры P_{H_2O} явно завышены — не учтены другие газовые компо-

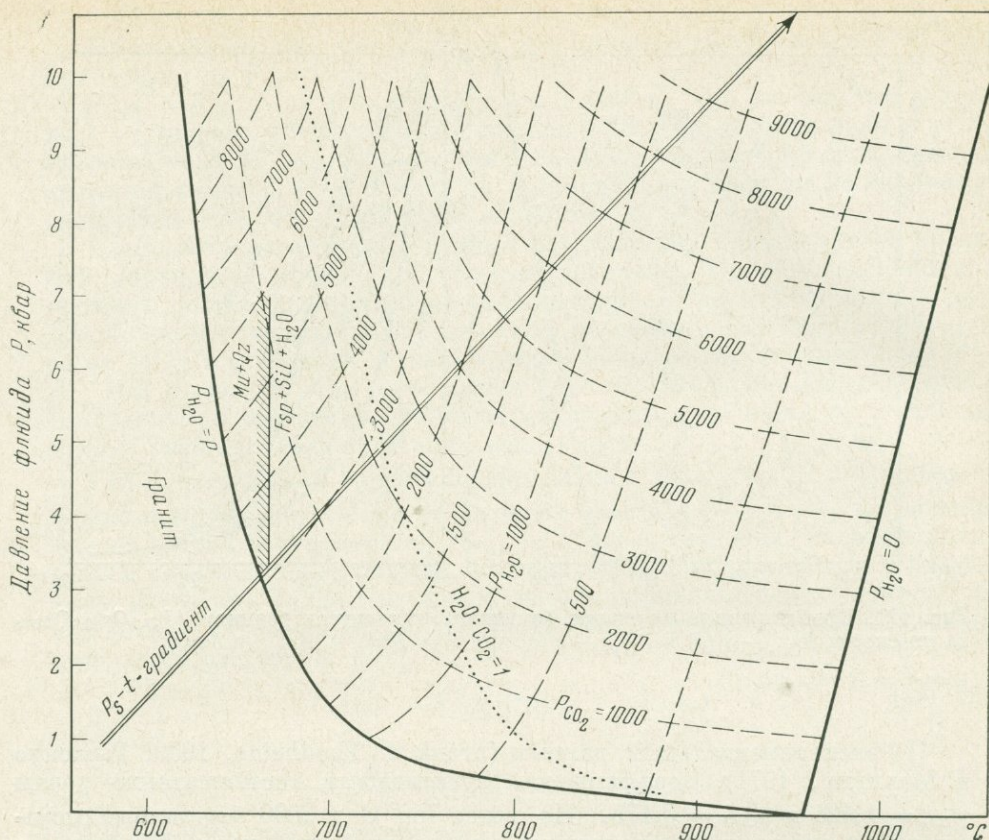


Рис. 122. Проекция котектического минимума гранита состава $Ab_{36,88}Or_{26,4}Qz_{36}$, на плоскость $P - t$ при постоянных значениях $P_{H_2O}^{fl}$ и $P_{CO_2}^{fl}$.

ненты флюида, его химический состав в отношении нелетучих компонентов (Si, Al, K, Na и т. п.), а также более низкая температура эвтектики для природного гранита — они близки к истинному значению. Действительно, если принять последние экспериментальные данные (Althaus a. oth., 1970; Жариков, Иванов и Фонарев, 1972; Фонарев и Иванов, 1972) по стабильности $Mu + Qz$ в зависимости от t и P_{H_2O} ($580^\circ - 1000 \text{ бар}$, $620^\circ - 2000 \text{ бар}$, $655^\circ - 3000 \text{ бар}$, $682^\circ - 4000 \text{ бар}$ и $715^\circ - 6000 \text{ бар}$), то величины P_{H_2O} для парагенезиса $Mu + Qz + And + Sil + Fsp$ лежат в пределах, оцененных по кривым плавления: $t = 665^\circ \text{ C}$, $P_s \leq P_{fl} \approx 4,1 \text{ кбар}$ (см. табл. 37), $P_{H_2O} \approx 3,7 \text{ кбар}$. Но все же при сопоставлении данных, полученных разными путями, для P_{H_2O} имеется расхождение в $0,4 \text{ кбар}$. Причину этого мы обсудим в следующем разделе этой главы.

Следует заметить, что ранее (Перчук, 1970₁, стр. 169) для рассматриваемой зоны ладожской формации мы оценивали P_{H_2O} в $1,2 \text{ кбар}$, используя кривую разложения мусковита с кварцем, полученную Сегнитом и Кеннеди (Segnit a. Kennedy, 1961). Но при этом мы отмечали, что возможны и более высокие (примерно до 4 кбар) значения, если дегидратация $Mu + Qz$ протекает при более низких температурах, чем установлено Сегнитом и Кеннеди.

Сопоставляя диаграммы на рис. 119 и 122, легко убедиться в их принципиальном различии. На первой из них наклон проекций ликвидуса очень пологий при температурах ниже 800° C . Это значит, что на глубинах около 30 км и при температуре $\sim 750^\circ \text{ C}$ плавление гнейсо-гранитов может начаться лишь при $P_{H_2O} \geq 8 \text{ кбар}$. Разумеется, такое значение

нереально, ибо в гранулитовой фации метаморфизма, да и в самих гранитах был бы широко развит мусковит. В действительности, предел его стабильности с кварцем, как было показано ранее (Перчук, 1967₁, 1968₂, 1970₁, 1971₅), да и выше, не превышает 665—670° С. Этим, однако, не исключается полностью возможность появления магматических мусковитовых гранитов.

Термодинамические свойства и условия плавления природных гранитов разной водонасыщенности (экспериментальные и расчетные данные)

Природный гранит по составу, термодинамическим свойствам и условиям плавления отличается от рассмотренного ($Ab_{36,8}Or_{26,4}Qz_{36,8}$ вес. %). Мы рассмотрим здесь некоторые термодинамические свойства и условия плавления эльджуртинского гранита¹, для которого имеется наибольшее число экспериментальных данных. Однако в ряде случаев придется прибегнуть к другим «эталоном», близким по составу к эльджуртинскому граниту. Кроме того, здесь не будут повторяться методы расчетов, изложенные в первой части этой главы.

Данные о химическом и нормативном составе эльджуртинского гранита приведены в табл. 96. Там же помещен расчет молекулярного объема и плотности этого образца. Расчет объема выполнен по двум схемам: для общего состава гранита и для его кварц-полевошпатовой части («эвтектики»), состав которой оказался достаточно близким к теоретическому: $Ab_{40}Or_{29,7}Qz_{33,3}$. Молекулярный вес рассчитан по «окисной модели» ($M = 65,034$ г), что мало отличается от «теоретического» гранита, где $M = 64,354$ (см. табл. 85). Сопоставим еще некоторые параметры природного и «теоретического» гранита. Для этого привлечем еще данные по так называемому адамеллиту (риодациту), плавление которого в сухих условиях² до ~ 30 кбар изучено Д. Х. Грином и А. Е. Рингвудом (1968). Химический и нормативный состав этого «адамеллита» приведены в табл. 97, где помещены также результаты расчета плотности и молекулярного объема самого образца и его «эвтектики», т. е. кварц-полевошпатовой части ($Qz : Ab : Or = 1 : 1 : 1$).

Сопоставление молекулярных весов, плотностей и молекулярных объемов всех рассматриваемых образцов приведено в табл. 98. Причем для «эвтектик» обоих образцов природного гранита молекулярный вес на основе «окисной модели» не рассчитывался.

В табл. 85, 96—98 расчеты приведены для разных значений веса «молекулы» сухого гранита (65 и 156—157 г), так как в различных литературных источниках даны разные значения мольных долей компонентов для одного и того же образца.

Теперь рассчитаем мольный объем гранитного расплава. В табл. 99 приведен расчет \bar{V}^{liq} и плотности ρ сухого расплава по трем методам. Результаты оказались очень близкими. Можно принять среднее значение мольного объема расплава равным 27,237. Тогда объемный эффект плавления получится равным $\Delta V = V^{liq} - \bar{V}^{sol} = 27,237 - 24,477 = 2,76$ см³. С учетом термического расширения гранита ΔV составит около 2 см³; по справочным данным С. Кларка (1969), объемный эффект плавления гранита оценивается в 2,102 см³. По данным Т. Х. Грина и А. Рингвуда (1968) наклон солидуса «адамеллита» на $T - P$ -диаграмме составляет 80,5 бар/град, а ликвидуса — 82,5 бар/град. При $\Delta V \approx 2$ см³/моль находим

$$\Delta S = \left(\frac{dP}{dT} \right) \Delta V = 80,5 \times 2,0 = 161 \text{ см}^3 \cdot \text{бар/град},$$

¹ Эльджуртинский гранитный массив расположен в средней части долины р. Баксан на Кавказе (Кабардино-Балкарская АССР). Наилучшие обнажения — вблизи г. Тырнауз.

² Для эльджуртинского гранита такие данные отсутствуют.

Т а б л и ц а 96

Химический (Островский и Орлова, 1968) и нормативный состав, молекулярный вес, молекулярный объем и плотность эльджуртинского гранита

Окислы	Вес. %		M_i	X_i	$X_i M_i$	Нормы	Вес. %	Вес. %, приведенный к 100	X_j	$X_j M_j$	$n_j V_j$	$X_j V_j$	«Эвтектика» $Og_{29,7}Ab_{40}Oz_{33,3}$		
	анализ	приведенные											X'_j	$X'_j M'_j$	$X'_j V'_j$
SiO ₂	70,30	70,86	60,06	0,766	46,006	<i>il</i>	1,37	1,38	0,015	2,276	31,7	0,476	—	—	—
TiO ₂	0,71	0,72	79,90	0,006	0,479	<i>int</i>	0,93	0,94	0,007	1,621	44,5	0,312	—	—	—
Al ₂ O ₃	14,53	14,66	101,94	0,093	9,480	<i>or</i>	24,49	24,65	0,072	40,068	218	15,696	0,084	46,746	18,312
Fe ₂ O ₃	0,56	—	—	—	—	<i>ab</i>	33,03	33,25	0,103	54,002	202	20,806	0,121	63,439	24,442
FeO	1,98	2,52	71,94	0,023	1,655	<i>an</i>	9,74	9,80	0,057	15,824	101	5,757	—	—	—
MgO	0,92	0,93	40,32	0,015	0,605	<i>en</i>	2,21	2,22	0,036	3,614	31,5	1,134	—	—	—
MnO	0,08	0,08	70,93	0,001	0,071	<i>fs</i>	2,24	2,25	0,027	3,561	33,7	0,910	—	—	—
CaO	2,10	2,12	56,08	0,025	1,402	<i>wo</i>	0,35	0,35	0,005	0,581	39,9	0,200	—	—	—
Na ₂ O	3,91	3,94	61,994	0,042	2,604	<i>Qz</i>	24,99	25,16	0,678	40,721	23	15,594	0,795	47,748	18,285
K ₂ O	4,14	4,17	94,20	0,029	2,732	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
п.п.п.	0,64	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
С у м м а	99,87	100,00	—	1,000	65,034	—	99,35	100,00	1,000	162,268	—	60,885	1,000	157,933	61,039
ρ , г/см ³	2,657 (среднее из 5 измерений)						$\rho = \sum_k X_j M_j / \sum_k X_j V_j = 2,665$						2,587		
V , см ³ /моль	24,447 (при $M = 65,034$)						60,885 (при $M = 162,268$)								

Т а б л и ц а 97

Химический и нормативный состав, молекулярный вес, молекулярный объем и плотность «адамеллита»

Окислы	Вес. %	m_i	X_i	$X_i M_i$	Нормы j	Вес. %	X_j	$X_j M_j$	nV_j	$X_j V_j$	«Эвтектика» $Or_{33,6}Ab_{35,5}Qz_{30,9}$		
											X'_j	$X'_j M_j$	$X'_j V_j$
SiO ₂	69,6	1159	0,762	45,677	<i>il</i>	1,21	0,013	1,973	31,7	0,412	—	—	—
TiO ₂	0,6	8	0,005	0,400	<i>mt</i>	2,55	0,018	4,167	44,5	0,801	—	—	—
Al ₂ O ₃	14,7	144	0,095	9,684	<i>or</i>	27,27	0,079	43,964	218	17,222	0,093	51,755	20,274
Fe ₂ O ₃	1,7	11	0,007	1,118	<i>ab</i>	28,84	0,089	46,662	202	17,978	0,106	55,575	21,412
FeO	1,8	25	0,016	1,151	<i>an</i>	11,13	0,065	18,079	101	6,565	—	—	—
MgO	1,0	25	0,016	0,645	<i>en</i>	2,51	0,040	4,015	31,5	1,260	—	—	—
MnO	0,1	1	0,001	0,071	<i>fs</i>	0,92	0,011	1,451	33,7	0,371	—	—	—
CaO	2,5	45	0,030	1,682	<i>wo</i>	0,58	0,008	0,929	39,9	0,319	—	—	—
Na ₂ O	3,4	55	0,036	2,232	<i>qz</i>	25,10	0,677	40,661	23	15,571	0,801	48,108	18,423
K ₂ O	4,6	49	0,032	3,014	Σ	100,11	1,000	161,901	—	60,499	1,000	155,438	60,109
С у м м а	100,0	1522	1,000	65,674	$\rho = \sum_k X_j M_j / X_j V_j = 2,676 \text{ г/см}^3$						2,586		
$V, \text{ см}^3/\text{моль}$	24,542 при $\sum X_i M_i = 65,674$				60,499 при $\sum X_i M_i = 161,901 \text{ г}$						60,109 при $\sum X'_j M_j = 155,438$		

Т а б л и ц а 98

Некоторые физические константы природных и синтетического гранитов

Параметр	Эльдзуртинский гранит *		«Адамеллит» *		Синтетический Ab _{36,6} Or _{26,4} Qz _{36,8}
	1	2	1	2	
<i>M</i> , г	65,034	157,933	65,674	155,438	64,354
<i>V</i> , см ³ /моль	24,477	61,039	24,542	60,109	24,735
ρ , г/см ³	2,657 **	2,587	2,676	2,586	2,603

* 1 — данные по образцу в целом, 2 — по его кварц-полевошпатовой части.

** Измерено в лаборатории физико-механических свойств горных пород ИГЕМ АН СССР.

Т а б л и ц а 99

Расчет молекулярного объема при *M* = 65,034 г и плотности расплава эльдзуртинского гранита, не содержащего воду

Окислы	Вес. %	<i>M_i</i>	<i>X_i</i>	По Аппену (1970)			По Боттингу и Вейлу (Bottinga a. Weil, 1970) при 1250° С			
				<i>V_i</i> , см ³ /моль	<i>X_iV_i</i>	<i>X_i/ρ</i>	<i>V_i</i>	<i>X_i</i>	<i>X_iV_i</i>	<i>X_iM_i</i>
SiO ₂	70,86	60,06	0,766	26,68	20,437	0,336	26,77	0,771	20,640	46,306
TiO ₂	0,72	79,90	0,006	20,60	0,124	0,002	—	—	—	—
Al ₂ O ₃	14,66	101,94	0,093	40,40	3,757	0,037	37,80	0,094	3,553	9,582
FeO	2,52	71,94	0,023	16,5	0,380	—	12,5	0,023	0,288	1,655
MgO	0,93	40,32	0,015	12,5	0,188	0,005	11,15	0,015	0,167	0,605
MnO	0,08	70,93	0,001	(15)	0,015	—	—	—	—	—
CaO	2,12	56,08	0,025	14,4	0,360	0,006	16,05	0,025	0,401	1,402
Na ₂ O	3,94	61,994	0,042	20,2	0,848	0,014	27,86	0,042	1,170	2,604
K ₂ O	4,17	94,20	0,029	34,11	0,989	0,010	43,95	0,029	1,275	2,732
С у м м а	100,00		1,000		27,098	0,410		1,000	27,494	64,886
Плотность гранитного расплава, г/см ³					42,00	2,439			2,360	

или же 3,87 э. е. Для ликвидуса $\Delta S = 165 \text{ см}^3 \cdot \text{бар/град}$, или же 3,94 э. е., оба значения (ΔV и ΔS) примерно в 1,5 раза выше, чем для «теоретического» гранита. Да и наклон кривой плавления последнего на 18—20 единиц больше. Отличаются и значения температуры плавления под давлением водяного пара, особенно в интервале $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1000\text{—}5000 \text{ атм}$. Это видно на диаграмме рис. 123.

Термодинамическая характеристика солидуса описывается полученными нами по методу наименьших квадратов уравнениями связи $T - X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{лиг}}$ и $P - X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{лиг}}$ для гранита с молекулярным весом $\sim 65,2$ г:

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = P_{f1} = 0,00015994N_{\text{H}_2\text{O}}^3 + 0,02080447N_{\text{H}_2\text{O}}^2 + 0,18500146N_{\text{H}_2\text{O}} - 0,12201102, \quad (\text{II}-126)$$

где P выражено в кбар;

$$t = (-0,00016017N_{\text{H}_2\text{O}}^3 + 0,0059715N_{\text{H}_2\text{O}}^2 - 0,07438711N_{\text{H}_2\text{O}} + 0,93928657) \times 10^3. \quad (\text{II}-127)$$

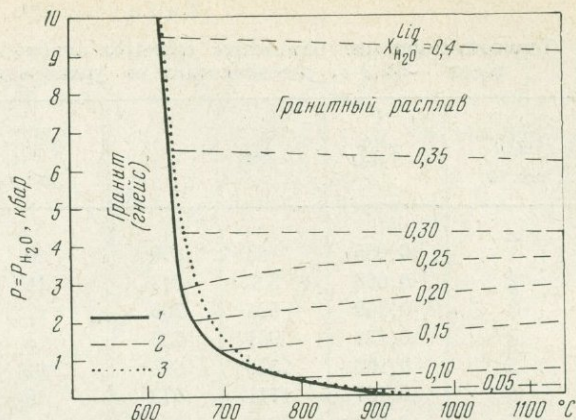


Рис. 123. Плавление природного гранита при $P = P_{\text{H}_2\text{O}}$ (1), молярные доли воды в его расплаве (2) и плавление искусственной эвтектики $\text{Qz}_{36,8} \times \text{Or}_{26,4} \text{Ab}_{36,8}$ (3)

Молярная доля воды может быть представлена через весовой процент в виде формулы

$$X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{liq}} = \frac{3,622N_{\text{H}_2\text{O}}/(100 - N_{\text{H}_2\text{O}})}{1 + 3,622N_{\text{H}_2\text{O}}/(100 - N_{\text{H}_2\text{O}})}, \quad (\text{II}-128)$$

обратное соотношение имеет вид

$$N_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{0,276 X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{liq}}/(1 - X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{liq}})}{1 + 0,276 X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{liq}}/(1 - X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{liq}})} \times 100, \quad (\text{II}-129)$$

где

$$M_{\text{H}_2\text{O}}/M_{\text{liq}} = 0,276, \text{ а } M_{\text{liq}}/M_{\text{H}_2\text{O}} = 3,622.$$

В основу вычислений мы положили экспериментальные данные по растворимости H_2O вдоль солидуса (Goranson, 1931; Bowen a. Tuttle, 1953; Burham a. Jahns, 1962; Burnham, 1967; Хитаров, Лебедев и Кадик, 1963 и др.). Результаты расчетов по уравнениям (II-126) и (II-127) представлены в табл. 100.

Начало плавления сухого гранита при $P = 1 \text{ бар}$ намечается при 920°C (Green a. Ringwood, 1966; Mc Dowell a. Wyllie, 1971).

Параметры ликвидуса и солидуса различаются прежде всего в зависимости от состава гранита. Такие данные приводились в ряде экспериментальных работ (Piwinski, Wyllie, 1968; Gibbon a. Wyllie, 1968; Boettcher, a. Wyllie, 1968; Weill a. Kudo, 1968 и др.) Так, при плавлении рибекитового гранита, упрощенный состав которого соответствует формуле $\text{Or}_{24,6} \text{Ab}_{42,6} \text{Qz}_{33,8}$, при $P_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \text{ кбар}$ установлены (Mc Dowell a. Wyllie, 1971): температура солидуса 655°C , температура ликвидуса 760°C . Значения температуры исчезновения отдельных фаз при нагревании следующие: $\text{Hb} - 670$, $\text{Qz} - 690$, $\text{Fsp} - 695$ и $\text{Ab} - 755^\circ \text{C}$; в стекле остается около 1—2% астрофиллита и рудных минералов. Здесь видно, что исчезновение Qz и Fsp происходит почти одновременно. При несколько ином составе гранита, в котором наряду с рибекитом (Rib) присутствует эгирин (Aeg), а упрощенная формула близка к $\text{Or}_{30,8} \text{Qz}_{23,0} \text{Ab}_{46,2}$, кварц исчезает почти на солидусе, при $\sim 660^\circ \text{C}$, а Fsp — при 745 , $\text{Aeg} - 755$, $\text{Pl} - 760^\circ \text{C}$; ликвидус намечается около $800 \pm 30^\circ \text{C}$. В общем случае можно сделать вывод, что температура солидуса мало зависит от состава гранита; температура ликвидуса находится в прямой зависимости от него (при прочих равных условиях). Это понятно, поскольку на солидусе выплавляется гранитная эвтектика, а состав остаточных кристаллов определяется отличием состава реального гранитоида от эвтектического.

Т а б л и ц а 100

Термодинамические параметры солидуса природного гранита с молекулярным весом ~65,2 г, рассчитанные по уравнениям (II-126) и (II-127)

$N_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{liq}}$ всс. %	$X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{liq}}$	P , бар	t , °C	$N_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{liq}}$ всс. %	$X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{liq}}$	P , бар	t , °C
1	0,035	83	870	10	0,286	3968	632
2	0,068	332	813	11	0,309	4643	630
3	0,100	624	765	12	0,330	5370	629,5
4	0,131	961	727	13	0,351	6150	629
5	0,160	1343	696	14	0,370	6984	627
6	0,187	1771	673	15	0,389	7873	626
7	0,214	2247	656	16	0,408	8819	622
8	0,239	2771	644	17	0,425	9821	620
9	0,263	3344	636				

Т а б л и ц а 101

Термодинамические параметры солидуса природного гранита при $P_{fl} = P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{CO}_2}$

P_{fl} , бар	$X_{\text{H}_2\text{O}} = 1$			$X_{\text{H}_2\text{O}} = 1 - X_{\text{CO}_2} = 0,5$					
	t_1 , °C	t_2 , °C	$t_2 - t_1$, °C	$f_{\text{H}_2\text{O}}^{fl*}$, бар	$P_{\text{H}_2\text{O}}^{fl*}$, бар	$P_{\text{CO}_2}^{fl*}$, бар	$f_{\text{CO}_2}^{fl*}$, бар	$\gamma_{\text{H}_2\text{O}}^{fl*}$	$\gamma_{\text{CO}_2}^{fl*}$
500	785	845	60	230	210	290	320	1,095	1,102
1 000	720	800	80	420	500	500	593	0,839	1,166
1 500	684	772	88	620	725	775	1000	0,855	1,290
2 000	663	753	90	720	875	1125	1630	0,823	1,450
3 000	641	736	95	1025	1350	1650	2850	0,760	1,725
4 000	632	724	92	1400	2000	2000	3800	0,700	1,900
5 000	630	720	90	1875	2850	2150	4300	0,658	1,998
6 000	628	713	85	2420	3610	2390	5200	0,670	2,171
7 000	627	709	82	3070	4400	2600	6120	0,698	2,353
8 000	625	700	75	3925	5350	2650	6380	0,733	2,440
9 000	622	692	70	5050	6150	2850	7400	0,821	2,600
10 000	620	685	65	6550	7350	2650	6430	0,891	2,421

* Термодинамические величины при условии идеальности газовой смеси $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Для расчета проекций солидуса на плоскость $P_{fl} - t$ воспользуемся методом, по которому рассчитывалась диаграмма на рис. 122. Зададимся условием $P_{fl} = P_{\text{CO}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}}$ при $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0,5$ и $X_{\text{CO}_2} = 0,5$. Причем разница температуры на солидусе при $X_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ и при $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0,5$ пусть соответствует величинам, выписанным в последней графе табл. 95а.

Расчет термодинамических параметров солидуса при $X_{\text{CO}_2} = 0,5$ природного гранита, близкого по химическому составу к эльджуртинскому или «адамеллиту» (см. табл. 96 и 97) приведен в табл. 101. При заданных значениях P и t находились значения $f_{\text{H}_2\text{O}}$ во флюиде, равные половине разности $(f_{\text{H}_2\text{O}})_{fl}^{P,t} - (f_{\text{H}_2\text{O}})_{fl}^{0,t}$. С помощью табл. 60 по этой величине при данной температуре определяем $P_{\text{H}_2\text{O}}$ и $P_{\text{CO}_2} = P_{fl} - P_{\text{H}_2\text{O}}$. Здесь вновь следует оговорить точность такого расчета, соответствующего мо-

P_{fl} , кбар

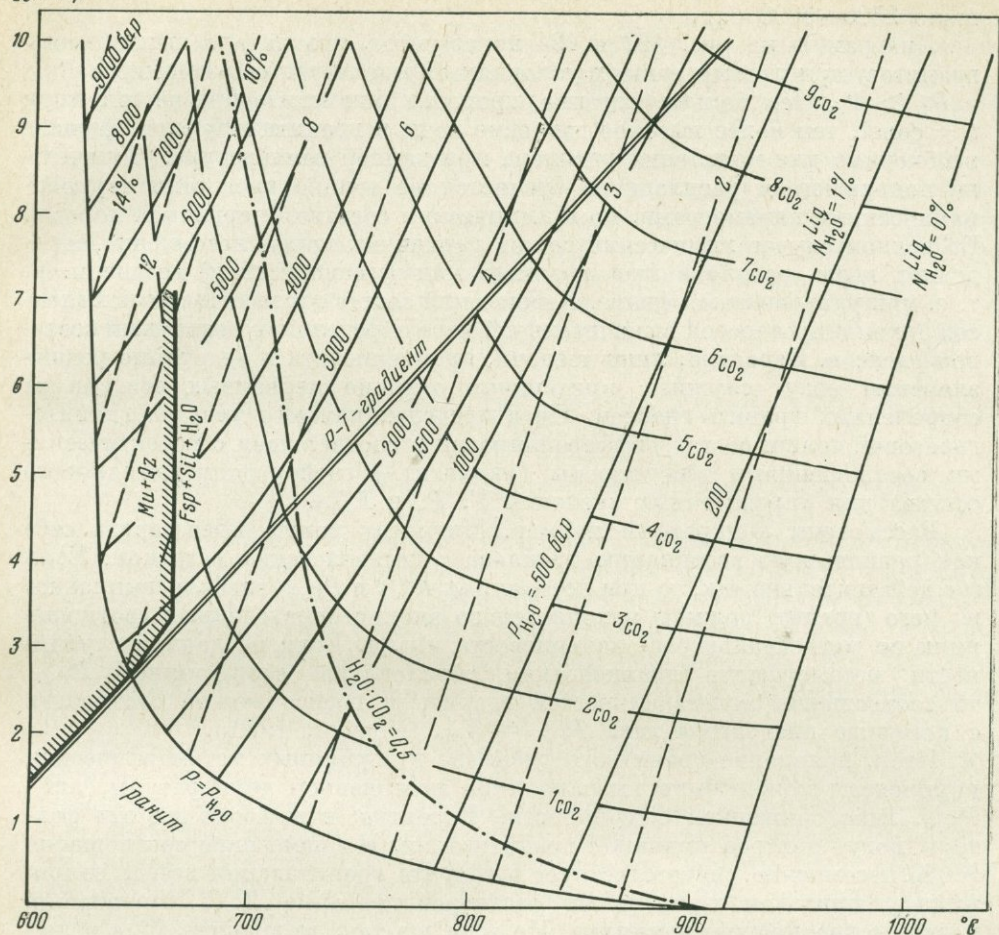


Рис. 124. Проекция линий солидуса природного гранита при постоянных значениях P_{H_2O} и P_{CO_2} в водно-углекислом флюиде

$P_{fl} = P_{H_2O} + P_{CO_2}$, пунктиром обозначены содержания воды в вес.%; $1CO_2 \dots 9CO_2$ — величины P_{CO_2} (в кбарах) на проекциях солидуса гранита

дели идеального флюида. Но термодинамические свойства системы $H_2O - CO_2$ при $P \geq 2$ кбар пока не известны, и мы вынуждены прибегнуть к этой модели.

Внешне диаграмма на рис. 124 ничем не отличается от выведенной на рис. 122 для «синтетического» гранита. Однако оценки P_{H_2O} для природных процессов по этой диаграмме более корректны. В этом можно убедиться при сопоставлении термодинамических условий минеральных равновесий в гранито-гнейсах Ладожской формации, которые рассматривались нами на рис. 106. Было отмечено, что оценки P_{H_2O} по проекции ликвидуса на рис. 122 и по реакции разложения $Mu + Qz$ расходятся на 400 бар. Это составляет около 10% относительной точности диаграмм. Используя проекции солидуса (гранито-гнейс) на $P_s - t$ -плоскости рис. 124 для природного гранита, получаем хорошее совпадение результатов: P_{H_2O} как по кривой начала плавления, так и по парагенезису $Mu + Qz + Fsp + Sil + And$ при $P_s = 4$ кбар и $t = 665^\circ C$ составляет 3300 бар. Эта цифра несколько завышена, так как мы не учитываем сложности химического состава флюида (H_2 , Cl , F , SO_3 , Si , K , Na и др.). Вероятно, пар-

циальное давление воды в природном флюиде в данном случае не превышало 2500—3000 бар.

Диаграммы на рис. 122 и 124 показывают, что начало выплавления гранитов при прочих равных условиях определяется соотношением P_{H_2O} и $P_{fl} \geq P_s$. Чем больше глубина процесса мигматитообразования при $t = \text{const}$, тем более высокое давление воды в гранитизирующем флюиде необходимо для появления расплава при данной температуре. Количество появившегося расплава определяется не только внешними термодинамическими параметрами, но и химическим составом первичной породы. Во всяком случае химический состав первичных пород, несомненно, определяет долю расплава при гранитизации (мигматизации) метапелитов, т. е. при ультраметаморфизме. Химический состав мигматитовых комплексов архея и протерозоя в значительной мере определился первичным составом гнейсов. Вероятно, лишь щелочи, кремнекислота и некоторые редкие элементы могут служить критериями отличия первичных осадков от современных гранито-гнейсов. Но в пределах каждого участка гранито-гнейсовой толщи состав дифференцирован в соответствии с котектическими соотношениями для породы (мигматит + гнейс) данного валового состава для определенных значений T , P_s и P_{H_2O} .

Рассмотрим конкретный пример. Мигматит можно представить себе как равновесную ассоциацию расплава с котектическим остатком. Если это действительно так, то при постоянных P_s , t и P_{H_2O} гнейс и «выплавка» из него (гранит) должны находиться во вполне определенных соотношениях по магнезиальности, кальциевости и т. п. Если на данной глубинности метаморфизма гранитизация обусловлена возрастанием P_{H_2O} , то соотношение магнезиальностей гранита и гнейса можно отобразить с помощью диаграммы типа $P_{H_2O} - X_{Mg}$ (Перчук, 1970₂).

Итак, появление гранитного расплава в глубинных метаморфических комплексах может быть вызвано либо повышением температуры, либо P_{H_2O} , либо снижением глубинности. Вероятно, в природе все эти факторы могут явиться причиной гранитизации. Но изменение соотношения Na/K, несомненно, свидетельствует о том, что гранитизация всегда сопряжена с притоком ювенильных растворов, которые Д. С. Коржинский назвал «сквозьмагматическими». Но если это так, то гранитизация должна проявляться на фоне возрастания химического потенциала воды или при его постоянстве. Возрастание μ_{H_2O} сопряжено в метаморфических процессах со снижением температуры (Коржинский, 1956, 1957). Следовательно, гранитизация должна происходить на фоне снижения температуры либо при относительном ее постоянстве.

Теперь, когда в нашем распоряжении имеются диаграммы для приближенного определения температуры, общего и парциального давления воды при метаморфизме и гранитизации, мы можем объективно оценить роль каждого из этих факторов в формировании конкретных комплексов.

Анализ термодинамических условий гранитизации гнейсовых комплексов

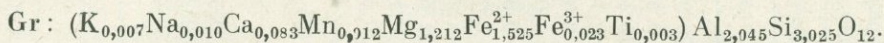
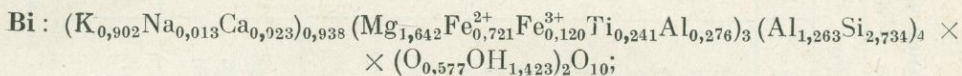
Рассмотрим термодинамические условия мигматизации в глубинных гнейсовых комплексах на примере архея Кольского полуострова и Алданского щита.

Фундаментальная работа Л. П. Бондаренко и В. Б. Дагелайского (1968) по геологии и метаморфизму пород архея центральной части Кольского полуострова содержит неопубликованный петрологический и аналитический материал для исследования поставленной задачи. Ниже мы будем опираться на данные, заимствованные из этой работы.

Центрально-Кольский антиклинарий сложен преимущественно бедными кальцием гнейсами и сланцами с редкими прослоями амфиболитов и пироксен-гранатовых пород. Стратиграфически здесь выделяется ряд

серий от гранито-гнейсовой (2,5—3,5 млрд. лет) до так называемой тундровой (1,64—1,73 млрд. лет). По степени метаморфизма выделено (Бондаренко, Дагелайский, 1968) три метаморфические зоны: гранулитовая, переходная и амфиболитовая. Термодинамические условия метаморфизма в пределах каждой из этих зон можно определить с помощью ряда равновесий Fe — Mg-минералов.

Наиболее высокие параметры метаморфизма устанавливаются для гранулитовой зоны кольской серии. В обр. 803 сосуществуют Орх + Sil + Qz + Bi_{0,661} + Gr_{0,437} + Pl₃₀ + Cor + Fsp. Этот парагенезис является условно невариантным для системы SiO₂ — Al₂O₃ — K₂O — FeO + MgO (CaO, Na₂O) при переменных *P* и μ_{H_2O} (см. рис. 45). Кристаллохимические формулы Bi и Gr, пересчитанные нами по аналитическим данным Л. П. Бондаренко и В. Б. Дагелайского (1968), следующие:



Используя принцип фазового соответствия, можно оценить магнезиальность кордиерита и ортопироксена. По биотит-гранатовому термометру (Перчук, 1967₁) $t = 750^\circ \text{C}$. При этом значении температуры на соответствующих диаграммах находим все искомые данные для этого образца: $X_{\text{Mg}}^{\text{Cor}} = 0,78$ (см. рис. 48); $P = 10,3$ кбар (см. рис. 49); $P = 9,8$ кбар (см. рис. 68); $X_{\text{Mg}}^{\text{Orpx}} = 0,57$ (см. рис. 35); содержание Al₂O₃ в Орх примерно 8 вес. % (см. рис. 42); $P = 9,5$ кбар (см. рис. 60).

Таким образом, среднее значение давления при 750° С по трем барометрам составляет ~ 10 кбар. В табл. 102 видно, что температура равновесной в гнейсах и мигматитах гранулитовой фации составляет 715—725° С. Давление, при котором формировались гнейсы гранулитовой зоны, подверженные мигматизации, можно оценить по первым двум образцам (рис. 68 и рис. 49) $P \approx 10$ кбар. Такое же значение было получено по парагенезисам обр. 803.

В переходной зоне центральной части Кольского полуострова определены $t = 650\text{—}700^\circ \text{C}$ и $P = 5\text{—}6,5$ кбар. Эти значения получены на основе данных по равновесиям Am — Gr — Crx и Am — Gr — Орх:

	Обр. 155	Обр. 142	Обр. 133а
$X_{\text{Mg}}^{\text{Am}}$	0,460	0,262	0,555
$X_{\text{Mg}}^{\text{Gr}}$	0,199	0,092	0,279
$X_{\text{Mg}}^{\text{Crx}}$	0,633	0,384	—
$X_{\text{Mg}}^{\text{Orpx}}$	—	—	0,591
K_D^{Mg}	0,138*	0,164 *	0,268 **
$t, ^\circ \text{C}$	650	650	670
$P, \text{кбар}$	5*	6,5*	6,2**

* Для равновесия Gr—Crx (Перчук, 1967_а);

** Для равновесия Gr—Orx (см. рис. 35).

Обр. 133а отобран из обнажения в тундре Волшпахт, т. е. из зоны гранулитовой фации кольской серии. Однако, по устному сообщению Л. П. Бондаренко, этот участок подвержен диафторезу в условиях амфиболитовой фации. Этим объясняются сравнительно низкие значения температуры и давления.

Данные по равновесиям минералов в амфиболитовой зоне кольской серии не столь многочисленны, как для предыдущих зон. Для обр. 6926

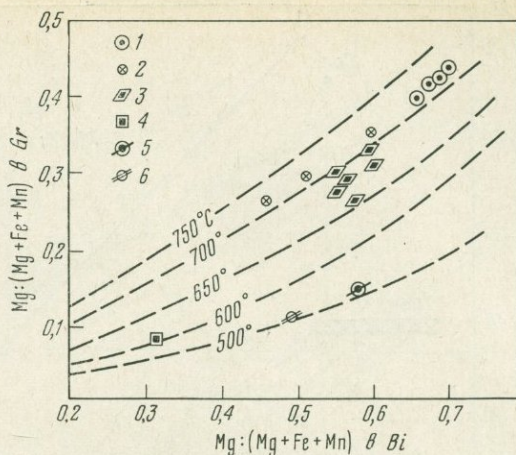
Т а б л и ц а 102

Химические анализы (в вес. %) гнейсов и мигматитов из гранулитовой фации архея центральной части Кольского полуострова
(по данным Бондаренко и Дагелайского, 1968) и температуры их образования (Перчук, 1967)

Окислы	Гнейсы				Мигматиты					Сланец	
	9056	878г	36	9026	1266	242	754в	140	38	847	
SiO ₂	57,00	60,62	69,36	71,78	69,30	74,14	70,96	69,24	73,00	57,36	
TiO ₂	1,00	0,88	0,58	0,60	0,10	0,09	0,33	0,56	0,22	1,28	
Al ₂ O ₃	22,06	17,66	15,03	13,62	14,24	14,71	15,19	14,42	14,48	19,82	
Fe ₂ O ₃	0,90	0,39	0,95	0,66	0,58	0,32	0,72	1,30	0,43	3,29	
FeO	8,12	7,42	4,32	4,16	7,00	0,76	2,09	4,16	1,00	4,89	
MnO	0,03	0,07	0,07	0,02	0,04	—	0,01	0,06	0,02	0,06	
MgO	4,20	4,02	1,92	2,26	2,70	0,32	0,82	2,54	0,32	4,25	
CaO	1,84	2,56	3,02	2,24	2,18	1,20	3,40	2,28	1,12	1,10	
Na ₂ O	1,93	3,17	3,92	3,17	2,45	3,50	4,29	2,43	4,03	2,17	
K ₂ O	2,96	2,66	0,89	1,68	1,10	5,40	1,68	1,71	4,72	2,97	
H ₂ O	—	0,18	—	—	0,06	—	0,10	0,40	0,06	0,36	
п.п.п.	0,30	0,93	0,24	0,30	0,50	0,04	0,57	1,08	0,32	2,86	
С у м м а	100,34	100,56	100,30	100,49	100,25	100,48	100,16	100,18	99,72	100,35	
Mg: (Mg + + Fe + Mn)	порода	0,455	0,478	0,505	0,460	0,390	0,355	0,350	0,460	0,286	0,490
	Gr	0,488	0,426	0,401	0,426	0,359	0,301	0,267	0,279	0,105	0,151
	Bi	0,770	0,699	0,659	0,675	0,597	0,511	0,461	0,564	0,498	0,581
t, °C	725	715	715	725	725	720	720	680	500	505	

П р и м е ч а н и е. Парагенезисы (во всех Bi + Gr + Qz): 9056 — Fsp + Sil + Pl₂₈; 878г — Cor + Sil + Fsp + Pl₂₁₋₂₈; 36 — Pl₃₀; 9026 — Fsp + Pl₂₉; 1266 — Esp + Pl₂₉; 242 — Fsp + Pl₂₀; 754в — Fsp + Pl₂₆₋₂₉; 140 — Fsp + Pl₂₉; 38 — Fsp; 847 — Pl₁₉₋₂₀ + St + Mu. Обр. 38 и 847 из диафторитов гранулитовой зоны.

Рис. 125. Соотношение магнезиальностей сосуществующих Vi и Gr в участках диафтореза гранулитов центральной части Кольского полуострова и парагенезисы из гнейсов (1), мигматитов и гранитов гранулитовой зоны (2), гнейсов переходной (3) и амфиболитовой (4) зон, ставролитовых сланцев (5) и их мигматитов (6)



($Qz + Fsp + Gr_{0,082} + Vi_{0,319}$) установлено $t = 620^\circ C$, $P \approx 4,3$ кбар; здесь еще встречаются силлиманитовые гнейсы, но очень редко. Характерно развитие гранат-кордиерит-ставролит-биотитовых гнейсов (р. Ура). Ставролитовые сланцы содержат только андалузит. Кианит не обнаружен. Следовательно, можно предположить, что $T - P$ -условия равновесий в амфиболитовой зоне ограничены пределами $550 - 650^\circ C$ и $4 - 5$ кбар, что полностью согласуется с положением кольской фации на диаграмме рис. 74.

Перейдем к анализу термодинамических условий мигматизации и гранитизации в породах гранулитовой зоны кольской серии. В табл. 102 сведены химические анализы гнейсов и мигматитов, а также магнезиальности сосуществующих в них биотита и граната. На рис. 125 видно, что точки $Vi + Gr$ из гнейсов и мигматитов лежат на одной изотерме ($\sim 720^\circ C$). Но минералы из гнейсов несколько более магнезиальны. Для сравнения на эту диаграмму нанесены точки составов $Vi + Gr$ из пород переходной и амфиболитовой зон кольской серии, а также из диафторитов, локально развитых по гранулитам. Характерно, что в ставролитовом сланце и метасоматическом гранитоиде (мигматите) из этих пород фиксируется примерно одинаковая температура равновесия ($510^\circ C$). Причем, как и в случае высокотемпературных аналогов, магнезиальность Vi и Gr в сланце выше, чем в гранитоиде.

В мигматитах давление оказывается на $1 - 0,5$ кбар ниже, чем в гнейсах. Так, в обр. 242 $P = 9,5$ кбар, а в обр. 7546 — 9 кбар. При этих параметрах ($P = 9 \div 10$ кбар, $t = 720 \div 750^\circ C$) парциальное давление воды в случае водно-углекислого флюида составляет $4,5$ кбар. Такое же значение определяется для P_{CO_2} (см. диаграмму на рис. 124). Однако прямые определения состава газовой-жидких включений в минералах апопелитовых пород показали (В. С. Соболев, Ю. А. Долгов и др., 1971), что в них встречаются высокие концентрации CO_2 , а также сверхплотные включения азота. Поэтому можно принять, что в пересчете на флюид более сложного состава ($H_2O + CO_2 + N_2 + CO + H_2 + SO_2 + NO_2 + NH_4 + \dots$) парциальное давление воды по сравнению с системой $H_2O - CO_2$ при найденных параметрах окажется меньшим.

При постоянной температуре ($\sim 720^\circ C$) причиной мигматизации гнейсов может послужить либо снижение общего давления при $P_{H_2O} = \text{const}$, либо возрастание P_{H_2O} без изменения глубинности процесса. Петрологический опыт показывает, что гранитизация проявляется при формировании геоантиклинальных структур, т. е. в инверсионный этап развития геосинклиналей.

Однако, судя по значениям давления, вычисленным с помощью метода фазового соответствия, снижение общего давления при мигматизации

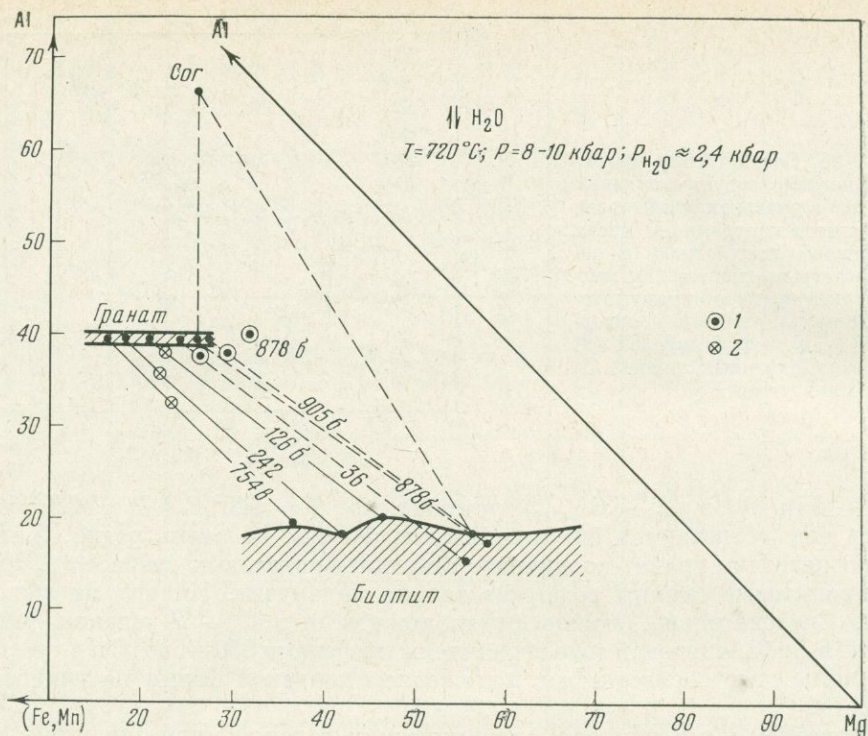


Рис. 126. Диаграмма состав — парагенезис для гнейсов (1) и мигматитов (2) гранулитовой зоны кольской серии (по данным табл. 102)

в гранулитовой зоне кольской серии не превышало 0,5—1 кбар. Следовательно, единственной причиной гранитизации в данном случае может явиться лишь повышение P_{H_2O} во флюиде, т. е. приток гранитизирующих растворов (Коржинский, 1963). При этом не всегда выполняется принцип подвижности щелочей. Действительно, на рис. 126 видно, что магнезиальность гнейсов выше, чем X_{Mg} мигматитов и гранитов. Вместе с тем положение точек на диаграмме $Ab - Or - Qz$ для всех типов пород не указывает на какую-либо закономерность (Перчук, 1970₂). Следовательно, гранитизация (мигматизация) в данном случае не сопровождается заметным изменением щелочности пород, но приводит к существенному разделению Fe и Mg между выплавкой (мигматит) и гнейсом. При постоянстве T и P это может быть вызвано повышением парциального давления воды. По данным табл. 102 и рис. 126 видно, что вариации химических составов гнейсов невелики. Тем не менее гнейс всегда оказывается более «меланократовым» по сравнению с сопряженным мигматитом.

В переходной зоне метаморфизма пород кольской серии выше были установлены такие параметры минеральных равновесий: $t = 650 \div 700^\circ C$, $P = 5 \div 6,2$ кбар. При этих параметрах гранитизация путем магматического замещения (Коржинский, 1953) в случае чистого водно-углекислого флюида может происходить при $P_{H_2O} = 4,8$ кбар (см. диаграмму на рис. 124). В действительности, т. е. с учетом сложного состава флюида, P_{H_2O} будет значительно ниже. Проявление гранитизации и мигматизации здесь также, по-видимому, обусловлено увеличением P_{H_2O} в зонах метаморфизма в инверсионный этап развития геосинклинали. Причем наиболее интенсивная гранитизация здесь может проявиться в участках с температурой метаморфизма $640-700^\circ$. Такие соотношения как будто намечаются в метаморфических зонах центральной части Кольского полуострова.

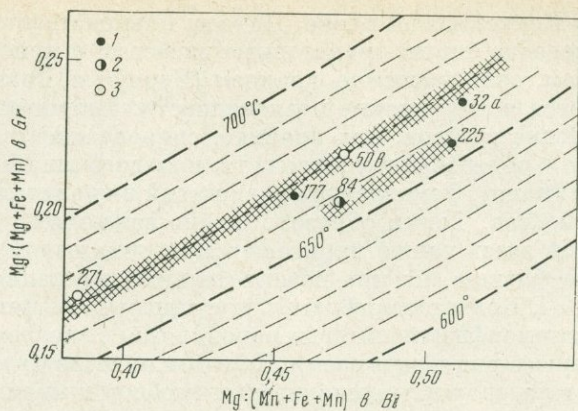


Рис. 127. Распределение Mg между равновесными Вi и Gr из гнейсов (1), мигматитов (2) и гранитов (3) Ладужской формации по аналитическим данным В. И. Лебедева (1964)

Изотермы сняты с диаграмм фазового соответствия (Перчук, 1967₁)

Рассмотрим еще один пример гранитизации. Он приводился при выводе и анализе диаграмм рис. 106, 122 и 124. Речь идет о Ладужской формации, где также четко выражена метаморфическая зональность. В так называемой Западной зоне (Судовиков, 1954; В. И. Лебедев, 1964) широко проявлена гранитизация и мигматизация пелитовых гнейсов и сланцев. Среди последних наиболее распространены парагенезисы такого типа: $Qz + Fsp + Pl_{31-39} + Bi + Gr$. Нередко к ним присоединяется Mu . В отличие от гнейсов центральной части Кольского полуострова здесь редко встречается парагенезис $Sil + Fsp$. Это может свидетельствовать либо о подвижности щелочей при гранитизации, с которой связан здесь метаморфизм, либо о сравнительно низких значениях температуры. Оценка температуры равновесий минералов в гнейсах осуществлялась нами (Перчук, 1968₂) по распределению Mg между сосуществующими Вi и Gr на основе аналитических данных (В. И. Лебедев, 1964; Нагайцев и Лебедев, 1968, 1969). Интервал температуры метаморфизма и гранитизации оказался равным 650—720° С, причем в гнейсах и гранитах соотношение магниальностей Вi и Gr одинаковое (рис. 127). И в тех и других породах отсутствует силлиманит. Следовательно, они кристаллизовались в условиях несколько повышенной щелочности, где неустойчив парагенезис $Qz + Sil$ (Ky, And). Он появляется лишь в зоне ставролитовых сланцев при температуре 600° С, где отсутствуют следы ультраметаморфизма и гранитизации. Вместе с тем парагенезис $Qz + Mu$ остается устойчивым вплоть до температуры 665—670° С. Ей соответствует $P_{H_2O} \approx 3,25-3,3$ кбар при произвольном значении $P_s \geq P_{H_2O}$ (см. диаграмму рис. 106). Литостатическое давление при метаморфизме приведено в табл. 38 ($P_s = 4$ кбар). По диаграмме рис. 124 значение P_{H_2O} (см. рис. 106) на ликвидусе с координатами $t = 665^\circ$ и $P_s = 4$ кбар составляет около 3300 бар, а при температуре 700—720° С — около 2,1 кбар. Это значит, что проявление гранитизации в ладужской формации целиком обусловлено повышением парциального давления воды во флюиде до 2—3,5 кбар при постоянных T и P .

Таким образом, термодинамические условия гранитизации ладужской формации несколько отличны от условий проявления тех же процессов в гранулитовых комплексах (центральная часть Кольского полуострова, Украина, отчасти южное обрамление Алданского щита и др.). Наиболее интенсивная гранитизация здесь происходила в интервале 650—700° С на умеренных глубинах ($P = 4 - 4,5$ кбар) при подвижности щелочей, активностью которых определяются парагенезисы не только в гранитах, но и в ультраметаморфической части гнейсового комплекса.

Прогрессивный метаморфизм, связанный с внедрением гранитных интрузий, при давлении 4—5 кбар и температуре 650—670° С (Перчук, 1968₂, 1970₁) достаточно четко намечается в ильменогорском комплексе, а также

в Кокчетавской глыбе. Породы ильменогорского комплекса представлены нередко биотит-гранатовыми гнейсами и кристаллосланцами с плагиоклазом, силлиманитом, кварцем (Перчук и Доминиковский, 1969). Встречаются и корундовые разновидности. Мигматизация и магматическое замещение гнейсов, как правило, сопровождаются исчезновением силлиманита с образованием щелочного полевого шпата. Нередко при этом исчезает и гранат. Температура равновесий в гранитах очень близка к температуре гнейсов. Таким образом, можно заключить, что возникновение мигматитов здесь также произошло при повышении P_{H_2O} и активности щелочей во флюиде, но при незначительных вариациях P и t .

В Кокчетавской глыбе, по данным Ф. А. Летникова (1972), региональный метаморфизм пелитовых пород связан с внедрением гранитов зерен динского типа в рифейское время. При этом намечается метаморфическая зональность от полевошпат-мусковитовых гнейсов и мигматитов в контактовом ореоле гранитных интрузий через силлиманитовые и андалузитовые слюдиты сланцы — к зеленым. В наиболее развитой силлиманит-андалузитовой зоне мусковитовых сланцев температура равновесий составляет около 600°C при общем давлении 5,5 кбар. (Перчук, Летников и др., 1969). С приближением к гранитным интрузиям силлиманит исчезает и появляется ортоклаз ($\text{Sil} + 5\text{Qz} + (\text{K}_2\text{O}) = 2\text{Fsp}$), т. е. условия гранитизации здесь очень близки к рассмотренным для ладожской формации и ильменогорского комплекса, хотя Ф. А. Летников отводит главную роль снижению общего давления. Заметим, что возраст гранитизации и метаморфизма резко различен: ладожская формация — архей, кокчетавская глыба — рифей, ильменогорский комплекс — ордовик (?)

В заключение этого раздела рассмотрим еще один вопрос, связанный с выведенными диаграммами. При постоянных общем давлении и температуре с ростом P_{H_2O} расплав резко обогащается водой. Однако при гранитизации глубинных комплексов гранулитовой фации метаморфизма ($P \geq 10$ кбар) давление воды не превышает 2—3 кбар. В более высокотемпературных комплексах ($800\text{—}900^\circ\text{C}$) P_{H_2O} составляет 1,0—0,6 кбар (см. рис. 124). При таких значениях P_{H_2O} растворимость воды в гранитном расплаве очень низка (2,5—3 вес. %). Следовательно, при его кристаллизации трудно ожидать интенсивного проявления автометаморфизма и послемагматической гидротермальной деятельности. В частности, именно с этим может быть связан тот общеизвестный факт, что глубинные гранитоидные интрузии не сопровождаются оруденением. Хотя послемагматическая стадия в них все же выражена (микроклинизация, альбитизация, кислотное выщелачивание), но по сравнению с гипабиссальными интрузиями она менее масштабна и эффективна в смысле оруденения. В то же время гранитные интрузии, кристаллизующиеся при более низкой температуре ($640\text{—}670^\circ\text{C}$) и высоким P_{H_2O} (до 4 кбар), содержат очень большой процент воды (до 10 вес. %, или $X_{H_2O}^{H_2O} \geq 0,3$). Это, как правило, гипабиссальные интрузии, корни которых «лежат» в амфиболитовой фации метаморфизма. Они часто сопровождаются интенсивным автометаморфизмом и послемагматическим оруденением.

Однако далеко не все гипабиссальные интрузии отличаются столь высокой гидротермальной эффективностью. Чем выше температура их кристаллизации, т. е., чем ниже P_{H_2O} в любой фации глубинности, тем менее должна быть выражена послемагматическая стадия: эвтектический остаток при высокой температуре очень беден водным раствором. Обычно парагенезисы таких гранитоидов свидетельствуют о несколько повышенной их щелочности. Это, как правило, гиперстеновые граниты, в которых нет следов гидротермальной деятельности. Глубинные их аналоги — чарнокиты — в этом отношении изучены очень хорошо в самых различных районах мира (Украина, Алданский щит, Индия, Антарктида). Совершенно аналогичные результаты сейчас выявляются при исследовании интрузий гиперстеновых гранитов в менее глубинных комплексах. Как правило,

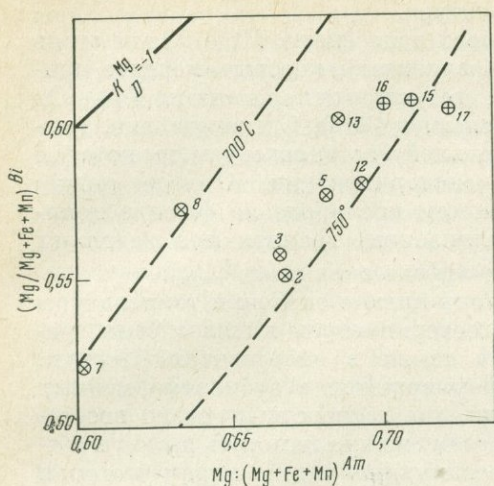


Рис. 128. Фрагмент диаграммы фазового соответствия для парагенезиса роговой обманки и биотита из гранитоидного плутона Бен Невис (Haslam, 1968; Перчук, 1970₂)

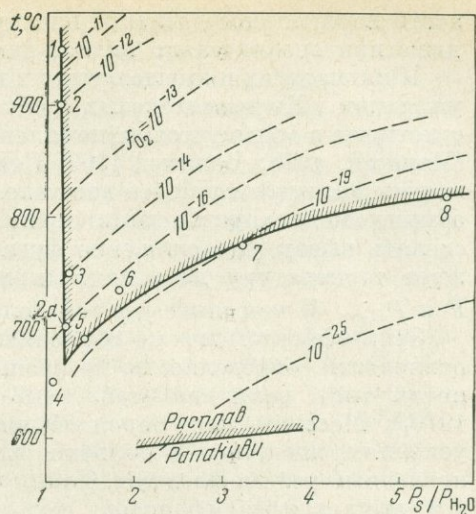


Рис. 129. Термодинамический режим гранитизации и кристаллизации кислых лав

они высокотемпературные и почти не сопровождаются аутометаморфическими явлениями. Это, в частности, свидетельствует о том, что гранитная магма по пути внедрения в более высокие структурные этажи не может обогащаться водой за счет вмещающих пород. При данной температуре расплава даже более высокий химический потенциал H_2O в этих породах из-за кинетики растворения не приводит к заметной диффузии воды в магму.

В качестве примера можно привести малоуглубинный интрузивный комплекс Бен Невис в Шотландии (Haslam, 1968). Гиперстенные граниты и кварцевые диориты этого комплекса залегают среди осадочных вулканических пород. Экзоконтактовый ореол интрузивного массива почти не метаморфизован. Аутометаморфические и послемагматические явления не установлены. Температура минеральных равновесий в гранитах и кварцевых диоритах сравнительно высокая — до $780^\circ C$ (Перчук, 1970₂). Любопытно, что при повышенной магнезиальности пород амфибол во всех случаях оказывается значительно более магнезиальным, чем биотит (рис. 128). В подавляющей массе гранитоидных интрузий, где выражена аутометаморфическая стадия, обычно устанавливаются обратные соотношения.

Рассмотренные особенности интрузивного комплекса Бен Невис могут быть обусловлены низким содержанием воды (0,5—2%, $P_{H_2O} = 0,5 \div \div 0,7$ кбар) в гранитной магме, кристаллизующейся при сравнительно высокой температуре.

Рассмотрим режим f_{O_2} при гранитизации. На диаграмме рис. 109 гранито-гнейсовые комплексы подчиняются зависимости А. Следовательно, $\lg f_{O_2}$ в них изменяется в сравнительно узких пределах, от -16 до $-19,5$, находясь практически вне зависимости от глубинности ($P = 6 \div 10$ кбар). Однако известны случаи извержения водонасыщенных магм, кристаллизация которых происходила при относительно высоких значениях f_{O_2} . Такие данные, в частности, приводит Липман (Lipman, 1971); он описывает кислые стекла из пепловых потоков в Южной Неваде, застывшие при $700 \pm \pm 50^\circ C$ и $f_{O_2} = 10^{-15} \div 10^{-11}$ бар, что находится вблизи перехода линии магнетита в гематит, и при $P_{H_2O} = 1,5 \div 2$ кбар. Следовательно, при кристаллизации кислых расплавов в приповерхностных условиях и на поверх-

ности парциальное давление кислорода достигает значительных величин, даже при сравнительно низкой температуре.

В мигматитах и вмещающих их гнейсах парагенезис $Mt + Qz$ не столь уж редок. Но в железистых гнейсах (эвлизитах), которые нередко присутствуют в мигматитовых комплексах, встречается парагенезис $Fa + Qz$ (Мишкин, 1968; Вальтер, 1969; Половинкина, 1962). Следовательно, мигматиты возникают в более восстановительной обстановке, чем та, которая обычно моделируется автоклавными экспериментами. Отсюда можно сделать вывод, что снижение фугитивности кислорода во флюиде понижает температуру плавления (кристаллизации) гранита при заданных P и P_{H_2O} . И чем ниже f_{O_2} , тем больше эффект снижения $t_{\text{плавл.}}$

Этим эффектом можно объяснить столь низкие значения температуры равновесий, определяемые по разным геотермометрам в железистых гранитах типа рапакиви (табл. 102а), а также в анортозитах (Перчук, 1970). Массивы этих пород обычно формируются в субплатформенных условиях, внедряясь с больших глубин, где господствует резко восстановленный режим флюидов. Таким образом, можно наметить две ветви выплавления гранитов: позднегеосинклинальную, корни которой расположены в породах гранулитовой или амфиболитовой фации, и субплатформенную и платформенную, корни которой уходят в нижнюю часть земной коры или даже в верхнюю мантию, где P_{H_2} выше, а P_{O_2} значительно ниже, чем в гнейсовых комплексах.

В табл. 102а суммированы данные по термодинамическим условиям гранитизации гнейсовых толщ и кристаллизации гранитных интрузий и эффузивов. Значительная часть оценок t , P и P_{H_2O} уже обсуждалась. Они использовались также в третьей главе (см. рис. 106) при оценке режима H_2O в земной коре. Уже там было показано, что гранитизация осуществляется при более высоких значениях P_{H_2O} , чем региональный метаморфизм. Такой же вывод вытекает из детального анализа условий плавления гранитов, проведенного в этом разделе.

Величины $\lg P_{O_2}$ в табл. 102а оценивались по кривой А на диаграмме рис. 109 либо по показаниям магнетит-ильменитового парагенезиса (Lindsley, 1963), составы минералов из которого опубликованы в оригинале.

Т а б л и ц а 102а

Обобщенные данные по термодинамическим условиям кристаллизации гранитов на различных глубинах

№ п. п.	Комплекс	t , °С	$\lg P_{O_2}$	P_s	P_{H_2O}
			бары		
1	Риодациты, дациты	950	-10,7	20,0	18,0
2	Кислые стекла (пепловые потоки)	900	-11,7	10	9
2а	То же (нижняя часть потоков)	700	-16,0	200	170
3	Граниты, комплекс Бен Невис	750	-14,6	1000	800
	Мигматиты кольской серии				
4	переходная зона	650	-17,5	5000	4800
5	то же	700	-18	6000	4200
6	гранулитовая зона	735	-19	9000	4900
7	Гранито-гнейсы Алданского щита	775	-19	9500	3000
8	Сутамский комплекс (мигматиты)	820	-19,3	11000	2000
9	Рапакиви	590	-25(?)		
10	Ладожская формация	670	-17,5	4000	3300
11	Пемзы Японии	740	-15,0	?	1800
12	Кислые стекла, Невада	700	-13,0	?	2000

нальных работах. Таковы, например, оценки $\lg f_{O_2}$ для вулканических пород (риодациты, дациты, пепловые потоки). На основе обобщенных данных табл. 102а на диаграмме рис. 129 намечена взаимосвязь термодинамических условий гранитизации и становления гранитных интрузий и эффузий. По оси абсцисс отложено отношение P_s/P_{H_2O} — величина, в какой-то мере отражающая закономерность изменения P_{H_2O} в зависимости от глубинности P_s появления гранитного расплава. С другой стороны, эта схема иллюстрирует изменение f_{O_2} в зависимости от температуры и глубинности процесса. Кривая на схеме представляет проекцию ликвидуса эвтектического гранита в природных условиях при закономерной переменности всех внешних параметров: P , P_{H_2O} , f_{O_2} , t и т. п.

На схеме рис. 129 видно, что низкотемпературные условия выплавления рапакиви в значительной мере вызваны низким значением f_{O_2} . Исходя из положения ликвидуса на рис. 129, можно предположить, что выплавление рапакиви действительно происходило на значительных глубинах, но при относительно высоком P_{H_2O} . Эти условия без учета высокой восстановленности флюидов привели бы к повышенным значениям температуры плавления (кристаллизации). Однако низкие значения f_{O_2} (порядка 10^{-19} — 10^{-20}) возможны лишь на значительных глубинах. Такой режим кислорода определяет снижение температур плавления гранитов, которые внедряются со значительных глубин. Их кристаллизация, вероятно, связана с очень медленным режимом остывания при относительно быстром «обезвоживании» (сброс P_{H_2O}). Это обуславливает устойчивый уровень f_{O_2} в месте формирования плутонов. К такому же типу интрузий следует отнести и анортозиты, температура равновесий в которых стабильно фиксируется в интервале 600—570° С (Anderson, 1966; Перчук, 1970₁).

О содержании воды в природных расплавах кислого состава в какой-то мере можно судить по вулканическим стеклам. Наиболее полная информация по этому вопросу содержится в монографии В. В. Наседкина (1963). По его данным, в обсидианах содержится в среднем 0,24 вес. % воды, а в перлитах — до 7—8 вес. %. Особый интерес представляют его данные по систематическому исследованию массивной стекловатой зоны нижнемелового экстрозива Мухор-Тала в Бурятии. Стекла имеют дацитовый и липаритовый химический состав. Содержание SiO_2 колеблется в пределах 71,58—69,00, а воды 4—6,7 вес. %. Среднее содержание H_2O , точнее, потери при прокаливании по 33 образцам, составляет около 5,62%. Газовая фаза составляет всего 0,1% и представлена лишь водородом (55 частей) и азотом (45 частей), т. е. резко восстановленными газами.

В общем случае анализ летучих в вулканических стеклах показывает, что они представлены главным образом водой (на 50—98%), углекислотой, водородом и азотом. На это было обращено внимание еще в предыдущей главе. Здесь важно лишь подчеркнуть восстановленный характер газов, свидетельствующий об относительно низких величинах f_{O_2} при выплавлении гранитов в глубинных зонах коры и мантии.

Общее давление, как было показано, незначительно повышает температуру плавления гранитов, а низкие величины f_{O_2} и высокое давление воды резко снижают $t_{пл}$. Следовательно, если в природных гранитах систематически определяются низкие значения температуры кристаллизации, можно допустить, что эти два последних параметра сыграли решающую роль в происхождении гранитного расплава и его кристаллизации на относительно малых глубинах. Очевидно, что резко восстановленные условия выплавления гранитов возможны лишь на значительных глубинах (P_s выше 11—12 кбар). Следовательно, эффект снижения t за счет относительно повышенных значений P_{H_2O} и низких величин f_{O_2} оказывается решающим в происхождении глубинных низкотемпературных магм.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ПЛАВЛЕНИЯ, ДИФФЕРЕНЦИАЦИИ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ БАЗАЛЬТОВ

По единодушному мнению петрологов, базальты являются продуктами частичного плавления и последующей дифференциации первичного вещества мантии — перидотитов. Однако важнейшие детали этих процессов еще далеко не ясны, хотя в последние 5—10 лет был достигнут определенный прогресс в решении этой проблемы благодаря широким исследованиям состава базальтов океанического дна и экспериментам при высоких T и P . Опыт изучения базальтов и основные итоги исследований по этой проблеме обобщены в интересном сборнике «Базальты», вышедшем в свет под редакцией Хесса (Hess, 1967). Здесь мы не будем излагать историю развития идей о происхождении базальтов. Но в кратком виде сформулируем главные эффекты и закономерности, которые были обнаружены в процессе экспериментальных и петрографических исследований дифференциации базальтов в зависимости от основных термодинамических факторов (T , P , P_{H_2O} , P_{O_2} и т. д.).

Основные результаты эмпирических и экспериментальных исследований по проблеме базальтов

Наиболее интересные петрохимические закономерности установил Куно (Kuno, 1960, 1968). Он показал, что три главнейших типа базальтов — щелочные, высокоглиноземистые и толеитовые — наилучшим образом различаются в отношении щелочей и Al_2O_3 при $SiO_2 = const$ (рис. 130, I и III), а также SiO_2 и $(Na_2O + K_2O)$ (см. рис. 130, IV). На диаграммах рис. 130 могут быть намечены пути дифференциации базальтов вплоть до появления кислых продуктов — дацитов, андезитов, риолитов и т. п.

Диаграммы Куно построены на базе анализа петрохимических данных по базальтам Японии, Сахалина, Манчжурии и Кореи. Но, разумеется, они справедливы для базальтов любых регионов, в том числе и океанических базальтов.

Наличие трех групп (или типов) базальтов предопределило задачи экспериментального исследования их происхождения, т. е. определения T — P -условий их выплавления из пород мантии и дальнейшей дифференциации.

Основываясь на гипотезе частичного плавления ультраосновной мантии, О'Хара (O'Naga, 1963_{1,2}) изучил условия плавления гранатового перидотита и эклогита при 30 кбар. Он, а позднее Дэвис и Шерер (Davis a. Schairer, 1965) пришли к неутешительному выводу, что продуктом плавления перидотитов может быть только весьма своеобразный энстатитовый пикрит. Между тем пикритовые базальты весьма редки в разрезах вулканических толщ. Из-за этого обстоятельства авторы работ, как, впрочем, и другие геологи, весьма скептически отнеслись к этим результатам. Но важным оказалось одно открытие О'Хары (O'Naga, 1963_{1,2}): температура солидуса при 30 кбар для ассоциации $Ol + Crx$ ниже, чем для смеси $Cr + Crx$. Следствием этого явился вывод: парагенезис гранат + пироксен представляет собой термальный барьер между низкотемпературными расплавами кварцевых и оливиновых эклогитов. И поскольку первые близки по составу к толеитовым базальтам, то они не могут быть выплавлены при давлении 30—40 кбар из гранатового перидотита.

Примерно в то же время появилась работа Ангелей и Хевенса (Engel a. oth., 1965), посвященная петрографии базальтов океанических хребтов и впадин. Главнейший вывод этих авторов — высокоглиноземистые толеитовые базальты являются первичными выплавками из мантии. Все остальные базальты — продукты дифференциации этой глиноземистой толеитовой магмы. Этот вывод в какой-то мере согласовался с появившейся в те

годы идей о возможности ранней отсадки глиноземистого ортопироксена из толеитовых расплавов при высоком давлении (Green a. Ringwood, 1964; O'Hara, 1965), благодаря чему остаточная магма обедняется кремнеземом (щелочные базальты).

Наиболее последовательное развитие эта идея получила в широко известной работе Грина и Рингвуда (D. H. Green a. Ringwood, 1966₁), посвященной экспериментальному моделированию дифференциации природных базальтов. Им удалось доказать, что в интервале давлений 9—27 кбар и выше, используя эффект отсадки глиноземистого ортопироксена из расплава оливинового толеита, можно вывести полный ряд дифференциации: оливиновый толеит — высокоглиноземистый базальт — щелочной базальт. Они также показали, что высокоглиноземистый толеит может быть получен в результате частичного плавления перидотитов мантии на глубинах 30 км. Этим в какой-то мере была экспериментально подтверждена гипотеза Энглея.

Как и O'Хара (O'Hara, 1965), Грин и Рингвуд пришли к выводу, что состав природных базальтовых магм определяется термодинамическими условиями плавления вещества мантии и дифференциацией при последующей миграции магм на более высокие гипсометрические уровни. При этом Грин и Рингвуд некоторое значение придавали взаимодействию базальтовых магм с вмещающими породами. Индикаторами этого взаимодействия они считали так называемые некогерентные компоненты (K, Ti, U, Th, P, Rb, Sr, Ba, Cs, Zr, Hf, TR).

Таким образом, целый ряд исследователей видит причину разнообразия состава базальтов в процессе дифференциации первичной толеитовой магмы на разных уровнях глубинности. Причина самой дифференциации — снижение температуры расплава на этих уровнях.

Не менее фундаментально развивалось другое направление в проблеме происхождения базальтов. Начало ему было положено работой Йодера и Тилли (1965). Их выводы базировались на «омфацит-гранатовом» эффекте. Сущность его состоит в том, что смещение граничной поверхности Cr — Srх в изотермических условиях в значительной мере зависит от давления. Так как при высоком давлении из расплава происходит отсадка граната, то жидкость обогащается омфацитовым компонентом, возникают

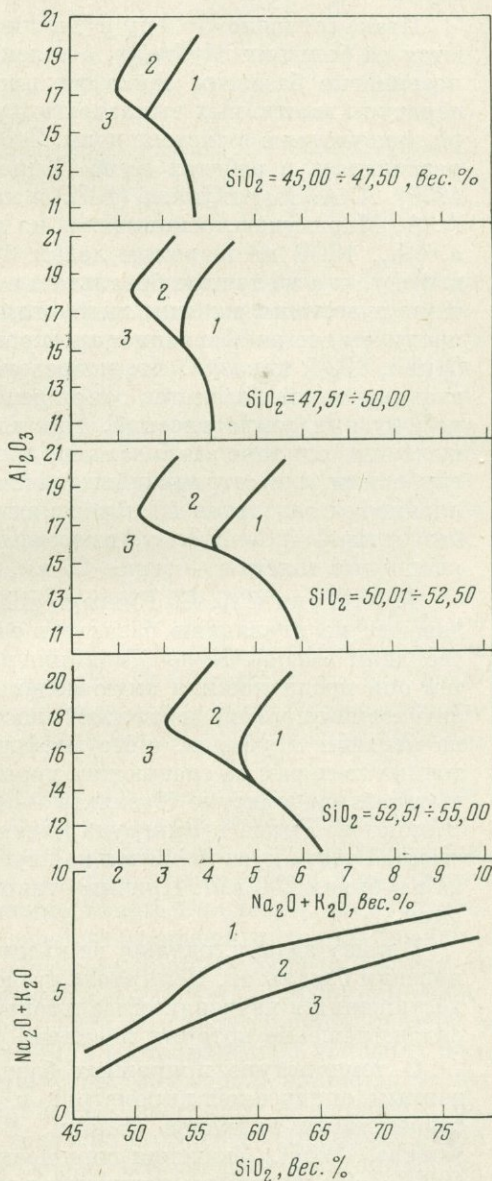


Рис. 130. Петрохимическое разделение трех основных типов базальтов на диаграммах $(Na_2O + K_2O) - Al_2O_3$ и $(Na_2O + K_2O) - SiO_2$ по Куно (Kuno, 1960, 1968)

Базальты: 1 — щелочные; 2 — высокоглиноземистые; 3 — толеитовые

щелочные базальты. На малых глубинах первым осаждается омфациит. Остаточная магма в силу этого должна соответствовать толеиту.

Работы Йодера и Тилли позволили объяснить разнообразие состава базальтов с точки зрения глубинности их выплавления из перидотитов мантии, но не дали простой схемы «температурной» дифференциации. Вместе с тем именно Йодеру и Тилли принадлежит открытие эффекта исчезновения «термального барьера» между щелочным оливиновым базальтом и оливиновым толеитом с возрастанием давления. Того эффекта, который лег в основу экспериментальных работ Д. Х. Грина и А. Е. Рингвуда.

Итак, согласно Йодеру и Тилли (1965), щелочные базальты выплавляются на больших глубинах, а толеитовые — на относительно малых. Глиноземистые базальты занимают промежуточное положение. Причем температуры мантийных выплавок могут быть значительно снижены благодаря присутствию в системе воды. Это направление с различными оттенками развивалось в работах Куно (Куно, 1960, 1968), Ю. М. Шейнмана (1969, 1970), А. А. Маракушева (1972) и многих других петрологов. В частности, А. А. Маракушев, основываясь на данных Бэйли с сотрудниками (Bailey a. oth., 1964) по шаровым лавам Францисканской провинции, пришел к выводу, что щелочные базальтовые магмы являются первичными продуктами плавления мантии; высокоглиноземистые и толеитовые базальты — продукты их дифференциации, происходящей при снижении P_{H_2O} . Куно (Куно, 1960) показал, что в пределах Японской дуги распределение трех главных типов базальтов сопряжено с тремя группами эпицентров глубоководных землетрясений. Причем в западной части наиболее развиты щелочные оливиновые базальты, для которых намечается связь с наиболее глубокими эпицентрами землетрясений. Он предположил, что глубины выплавления базальтов из пород мантии следующие: щелочные оливиновые базальты — 400—200 км, высокоглиноземистые базальты — 200—60 км, кварцевые толеиты — менее 60 км.

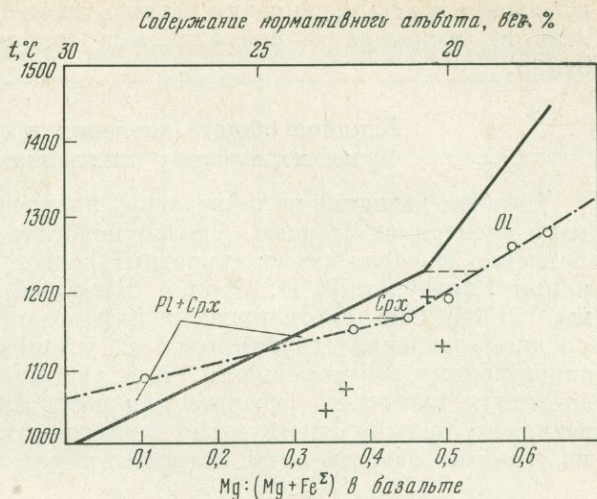
Т. Х. Грин и А. Е. Рингвуд (1967) провели экспериментальные исследования по плавлению базальтов этих трех типов и в общем случае подтвердили выводы Куно о влиянии давления на состав выплавок. Вместе с тем они предположили иную модель, согласно которой в эпицентрах землетрясений происходит подъем пластичного «пиролита», который плавится на меньших глубинах, а его дифференциация осуществляется в промежуточных камерах на следующих уровнях: щелочные базальты — 35—60 км, высокоглиноземистые базальты — 15—35 км, толеиты — менее 15 км. В гипотезе Грина и Рингвуда имеются «слабые места». Так, пиролит в восточной части дуги плавится на глубинах менее 60 км, а в западной части — на глубинах 200 км! Причины такого различия авторами не рассматриваются.

В нашу задачу, однако, не входит критический разбор гипотез возникновения базальтов. Цель этого раздела по возможности показать основные достижения в изучении «базальтовой проблемы» с тем, чтобы наметить ряд задач, решение которых посильно развиваемым здесь методам.

О температуре природных базальтовых расплавов можно судить по данным оптической пирометрии и прямых измерений в лавовых озерах современных вулканов (Кларк, 1969; Sato a. Wright, 1966; Håkly a. Wright, 1967). Значения температуры колеблются в пределах 1000—1300° С. Те же цифры получаются по данным минералогической термометрии (Перчук, 1970; Anderson, 1968 и др.). Томпсон и Тилли (Thompson a. Tille, 1969) экспериментально исследовали зависимость температуры сухих ликвидусов от состава базальтовых излияний вулкана Килауэа в 1958—1960 гг. Состав лав в общем случае близок толеитовому, но в процессе излияний (во времени) изменялось соотношение главных окислов, отвечая тенденциям кристаллизационной дифференциации: возрастали

Рис. 131. Соотношение температуры ликвидуса толеитовых лав вулкана Килауэа (Гавайи) с магнезиальностью пород и содержанием в них нормативного альбита (по экспериментальным данным; Thompson и Tilley, 1969)

Индексы минералов относятся к температурному интервалу начала их кристаллизации в зависимости от состава лавы. Крестики — температура естественных потоков тех же лав, по данным оптической пирометрии



щелочность, кремнекислотность и железистость расплавов, соответственно снижалась температура кристаллизации. Авторы экспериментально оценили пути кристаллизации (рис. 131) и установили «минералогический контроль» этого пути. Так, в высокотемпературной области первым осаждается Ol, а расплав обогащается Al_2O_3 , CaO, SiO_2 , FeO, щелочами. Затем осаждается Crx и чуть позднее к нему присоединяется плагиоклаз. Остаток обедняется Al_2O_3 , CaO и MgO. Так что последние порции излияний должны были бы соответствовать «кислому феррогаббро» типа Скаергаарда. Один из главнейших выводов авторов — температуры ликвидусов в среднем на 100° выше тех оценок, которые получены по данным оптической пирометрии (для тех же пород).

Два фактора могут, на наш взгляд, объяснить различие в оценках температуры: наличие некоторой доли растворенной воды в природной магме при излиянии и возможность начала кристаллизации (выпадение Ol) в процессе подъема магмы по жерлу вулкана. В общем случае все оценки достаточно объективно отражают температуры кристаллизации базальтовых магм, что позволяет их использовать в последующих выводах.

Итак, в проблеме происхождения базальтов намечилось два направления развития идей. Оба они базируются на двух ясных физико-химических эффектах, которые можно изложить очень кратко: для выплавления базальтов из перидотитов достаточно повысить температуру или снизить давление. Наличие воды понижает температуры плавления. Путь дифференциации расплавов при высоком давлении отличен от такового при атмосферном давлении. Ясно, что если за основу принять первый эффект, то наиболее высокотемпературной и «первичной» окажется глубинная толеитовая магма, а щелочно-базальтовая — относительно малоглубинная и более низкотемпературная. Второй эффект в изотермических условиях приведет к обратным соотношениям. Наименее глубинной окажется магма оливинного толеита, а более глубинной — щелочного оливинного базальта. Это видно на схеме рис. 132, согласно которой оба базальта — щелочной (A) и толеитовой (B) — могут оказаться «первичными» выплавками. Если учесть влияние P_{H_2O} и P_{O_2} на температуры ликвидусов, то станет очевидной возможность относительно низкотемпературных выплавов обоих базальтов из перидотитов мантии на определенных глубинах. В природе возможны оба эффекта, но степень проявления каждого из них зависит от конкретных условий развития данной геологической структуры. Вот почему особенно важно оценить $t - P - P_{H_2O} - P_{O_2} - P_{CO_2}$ -параметры

плавления и дифференциации разных типов базальтовых расплавов и увязать их излияния с определенными этапами тектонического развития Земли.

Влияние общего давления и состава пород на температуру плавления базальтов

Влияние давления на температуру плавления базальтов изучалось многими экспериментаторами. Однако наиболее последовательно и целеустремленно оно (для сухих природных систем) исследовано братьями Гриннами и Рингвудом (D. H. Green a. Ringwood, 1966; T. H. Green a. Ringwood, 1966). Они смоделировали дифференциацию базальтов на разных уровнях давления (глубинности) и установили для различных глубин определенные закономерности. Как уже отмечалось, они показали, что появление щелочного базальта при дифференциации оливнинового толеита возможно лишь на относительно малых глубинах (40—60 км). Высокоглиноземистые базальты могут появиться в результате частичного плавления

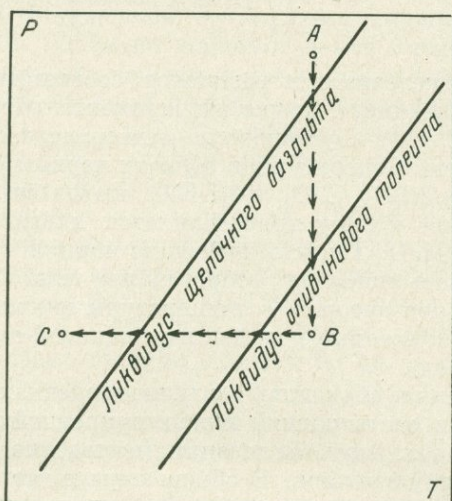
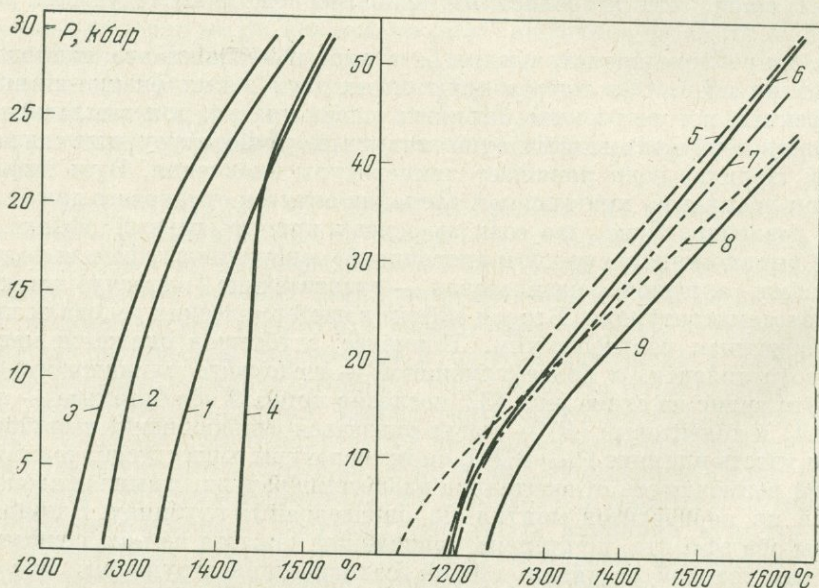


Рис. 132. Схема изотермической (AB) и изобарической (BC) дифференциации базальтов (при давлении выше 10 кбар) в области высокого давления в случае частичного плавления пород верхней мантии

Рис. 133. Влияние давления на температуру ликвидуса базальтов (сухие системы)

- 1 — оливниновый толеит;
- 2 — оливниновый базальт;
- 3 — щелочной оливниновый базальт;
- 4 — пикрит (Green a. Ringwood, 1966);
- 5 — андезит;
- 6 — дацит;
- 7 — базальтовый андезит;
- 8 — адамеллит;
- 9 — кварцевый толеит (Green a. Ringwood, 1966)



Т а б л и ц а 103

Химический состав пород, изученных при высоких *T* и *P* в области плавления

Окислы	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO ₂	69,6	65,6	62,2	56,4	52,9	45,39	47,05	46,95
TiO ₂	0,6	0,7	1,1	1,4	1,5	2,52	2,31	2,02
Al ₂ O ₃	14,7	16,2	17,3	16,6	16,9	14,69	14,17	13,10
Fe ₂ O ₃	1,7	1,4	0,3	3,0	0,3	1,87	0,42	1,02
FeO	1,8	3,5	5,9	5,7	7,9	12,42	10,64	10,07
MnO	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,18	0,16	0,15
MgO	1,0	1,8	2,4	4,3	7,0	10,37	12,73	14,55
CaO	2,5	4,9	5,2	8,5	10,0	9,14	9,87	10,16
Na ₂ O	3,4	3,6	3,4	3,0	2,7	2,62	2,21	1,73
K ₂ O	4,6	2,2	2,3	1,0	0,6	0,78	0,44	0,08
P ₂ O ₅	—	—	—	—	—	0,02	—	0,21
H ₂ O ⁻	—	—	—	—	—	—	—	—
H ₂ O	—	—	—	—	—	—	—	—
Сумма	100,00	100,0	100,2	100,0	100,0	100,0	100,0	100,04
X _{Mg}	0,360	0,401	0,410	0,478	0,640	0,598	0,682	0,702

Т а б л и ц а 103 (окончание)

Окислы	9	10	11	12	13	14	15	16	17
SiO ₂	45,51	46,53	49,28	52,05	50,71	44,73	45,85	49,93	49,16
TiO ₂	1,93	2,28	3,06	0,82	1,70	1,83	0,41	1,34	2,29
Al ₂ O ₃	12,44	14,31	15,98	15,16	14,48	7,89	2,05	16,75	13,33
Fe ₂ O ₃	0,92	3,16	4,11	4,48	4,89	—	Cr ₂ O ₃ 0,48	—	1,31
FeO	8,67	9,81	7,94	5,16	9,07	7,81	7,14	11,40	9,71
MnO	0,15	0,18	0,19	0,10	0,22	0,21	0,15	0,18	0,16
MgO	18,79	9,54	4,44	9,49	4,68	26,79	41,63	7,59	10,41
CaO	9,67	10,32	9,55	9,29	8,83	6,99	1,76	9,33	10,93
Na ₂ O	1,64	2,85	3,47	2,46	3,16	2,31	0,15	2,92	2,15
K ₂ O	0,08	0,84	1,26	0,89	0,77	1,13	0,08	0,37	0,51
P ₂ O ₅	0,20	0,28	0,23	0,13	0,36	0,14	0,03	0,19	0,16
H ₂ O ⁻	—	—	0,53	0,03	—	—	—	—	0,05
H ₂ O	—	—	0,39	0,06	1,04	0,18	0,26	—	0,04
Сумма	100,00	100,10	100,43	100,12	99,91	100,01	99,99	100,00	100,30
X _{Mg}	0,780	0,574	0,406	0,648	0,383	0,860	0,912	0,543	0,630

П р и м е ч а н и е. 1 — адамеллит; 2 — дацит; 3 — андезит; 4 — базальтовый толеит; 5 — высокоглиноземистый кварцевый толеит (Т. Н. Green a. Ringwood, 1966); 6 — щелочной оливиновый базальт; 7 — оливиновый базальт; 8 — оливиновый толеит; 9 — пикрит (D. Н. Green a. Ringwood, 1966); 10 — искусственные смеси; 11 — щелочной оливиновый базальт, Гавайи (обр. 65992; Nesbit a. Hamilton, 1970); 12 — базальт, Ключевская сопка (Хитаров и др., 1968); 13 — базальт, Колумбия Ривер (Hamilton a. oth., 1964); 14 — кимберлит, Юж. Африка (Ito a. oth. 1968); 15 — гранатовый лерцолит из нодулы в кимберлите, Юж. Африка (Ito a. Kennedy, 1967); 16 — оливиновый толеит, Нью-Мехико (обр. NM5; Cohen a. oth., 1967); 17 — оливиновый толеит, Килауэа, Гавайи (обр. 57364; Йодер и Тилли, 1965; Hill a. Boettcher, 1970).

пиролита и (или) кристаллизационной дифференциации на глубинах около 30 км (~ 10 кбар). На рис. 133 представлены $T - P$ -зависимости ликвидусов плавления базальтов четырех типов: оливинового толеита, оливинового базальта, щелочного базальта и пикрита, химические анализы которых можно найти в табл. 103. На диаграмме видно, что при $P \approx 10$ кбар dT/dP возрастает и далее становится почти линейной. Наименьшей температурой ликвидуса обладают щелочные базальты. Да и последовательность их кристаллизации отличается от дифференциации, например, оливиновых толеитов.

Коэн с сотрудниками (Cohen a. oth., 1967) исследовали $T - P$ -условия плавления оливинового толеита (см. анализ 16 в табл. 103), близкого по составу к «примитивному базальту» Энгелей. Они установили, что выше 9 кбар оливин действительно уже не является минералом ликвидуса. Здесь первым осаждается Crx и вслед за ним Pl. Выше 18 кбар на ликвидусе появляется гранат. Вся область плавления между ликвидусом и солидусом составляет 70° С. В ее пределах с ростом P понижается An % в Pl и возрастает (выше 18 кбар) Cr/Crx. Глиноземистый Орх как минерал ликвидуса не обнаружен. Эти данные подтвердили выводы Йодера и Тилли (1965) и в какой-то мере поставили под сомнение результаты работ Грина и Рингвуда (D. X. Green a. Ringwood, 1966₁).

Из всех этих данных следует один весьма важный вывод, который можно сформулировать следующим образом: с возрастанием давления в сухих базальтовых системах вдоль линии ликвидуса первой осаждается более глиноземистая фаза. Следовательно, остаточные жидкости обедняются глиноземом, давая начало щелочным породам (щелочные базальты, пикриты и т. п.).

На диаграмме рис. 133 для сравнения представлены кривые ликвидусов щелочноземельных пород — от кварцевого толеита до адамеллита. Пересечение всех остальных кривых ликвидусами адамеллита и дацита свидетельствует о наличии при высоком давлении минимума t плавления для состава породы типа андезита. Действительно, Тревор Грин и А. Е. Рингвуд (T. H. Green a. Ringwood, 1966), обнаружившие этот эффект, определили при $P \approx 30$ кбар следующую связь содержания SiO_2 в породе с температурой ликвидуса:

Порода	SiO_2 , вес. %	$t_{лиq}$, °С
Кварцевый толеит (высокоглиноземистый)	52,9	1480
Базальтовый толеит	56,4	1430
Андезит	62,2	1380
Дацит	65,6	1410
Адамеллит	69,6	1475

На диаграмме рис. 133 видно, что линия ликвидуса адамеллита около отметки 50 кбар пересечет пиролитовый солидус. Однако выплавка пикрита или же оливинового толеита в процессе дифференциации не приведет к адамелитовому (гранитному) остатку: кристаллизация закончится образованием андезитовой эвтектики. Это ясно видно из приведенных выше цифр.

Однако наиболее наглядно такой характер дифференциации можно проследить в ряду: пикрит — оливиновый толеит — оливиновый базальт — высокоглиноземистый кварцевый толеит (или щелочной базальт) — базальтовый толеит — андезит — дацит — липарит (гранит или же «адамеллит») в сечении $t^\circ - X_{Mg}$. На диаграмме I рис. 134 такое сечение приведено к изобаре 40 кбар для сухой системы. Данные получены путем линейной экстраполяции ликвидусов и солидусов, экспериментально изученных кривых до 40 кбар (D. H. Green a. Ringwood, 1966₁; T. H. Green a.

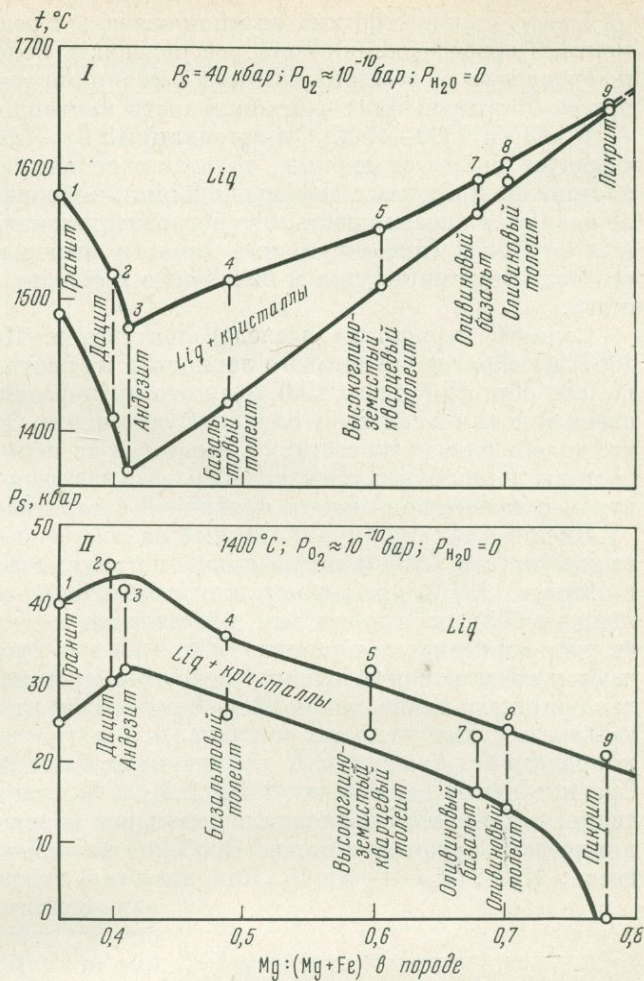


Рис. 134. Экстремумы температуры (I) и давления (II) при плавлении горных пород в гипотетической системе гранит — пикрит. Максимум P_s соответствует ликвидусу дацита (гранодиорита), а не андезита. Более вероятен минимум температуры для гранодиорита. Цифры у точек соответствуют номерам анализов пород в табл. 103

Ringwood, 1966). Эта диаграмма как будто четко иллюстрирует андезитовый минимум в сухой системе. Однако, согласно теории экстремальных состояний, минимуму температуры должен соответствовать максимум по давлению в изотермическом сечении.

На диаграмме II рис. 134 выведено изотермическое ($t = 1400^\circ\text{C}$) сечение диаграммы $P_s - X_{\text{Mg}}$ для рассматриваемого ряда пород. Однако максимуму P_s для ликвидуса здесь соответствует, скорее, дацит (гранодиорит), нежели андезит. Это показывает, что экспериментальные данные Грина и Рингвуда требуют уточнения. С генетической точки зрения более вероятным представляется гранодиоритовый минимум, особенно в системе, содержащей воду.

Наличие андезитового или дацитового минимума по температуре исключает возможность непрерывной дифференциации основных магм до гранитной эвтектики, если в породах мантии отсутствуют H_2O , H_2 , Cl и т. п.

Для полноты картины плавления в сухих системах приведем данные по исследованию границ ликвидуса и солидуса для перидотита и кимберлита (рис. 135).

Кимберлит из ЮАР исследовался К. Ито с сотрудниками (Ito a. oth., 1968). Его химический анализ приведен в табл. 103 под № 14. Образец предварительно обезвоживался при 1000°C в вакуированной ампуле, а затем изучались $T - P$ -условия его плавления. На рис. 135 точность оценки $T - P$ параметров плавления кимберлита составляет $\pm 30^\circ\text{C}$ и

± 5 кбар. Два интересных явления связаны с результатами этого эксперимента. Первое — линия солидуса оказалась более «низкотемпературной» по сравнению со всеми известными нам типами основных и ультраосновных пород. И второй факт — стабильность кальсилита CaSiO_4 до давления ~ 50 кбар и $1300\text{--}1500^\circ\text{C}$ в ассоциации с $\text{Cr} + \text{Ol} + \text{Crx}$. Если положение солидуса окажется верным, то возможно выплавление целой гаммы базальтоидов в процессе дифференциации кимберлитовой магмы. Более того, не исключена возможность, что последовательная дифференциация на разных глубинах (промежуточные камеры) также приведет к сглаживанию «андезитового минимума» и появлению в остатке жидкости гранитного состава.

Солидус перидотита исследовался Ито и Кеннеди (Ito a. Kennedy, 1967) на образце гранатового лерцолита из нодуля в кимберлитовой трубке (см. обр. 15 в табл. 103). Как это ни парадоксально, но он оказался очень близким к солидусу оливинового толеита. Это свидетельствует о том, что толеит близок по составу к выплавке из перидотита в условиях сухой системы, и как будто убеждает в правоте взглядов Энгелей и Грина с Рингвудом о толеитовом составе первичной базальтовой магмы.

Вместе с тем сформулированный на основе экспериментальных данных вывод (см. стр. 263), а также анализ петрохимических данных (Маркушев и Перчук, 1973) показывают, что выплавление щелочных базальтов возможно с больших глубин, чем выплавление толеитов. О том же свидетельствуют перидотитовые нодули ($\text{Ol} + \text{Crx} + \text{Orx} + \text{Sp}$), которые встречаются почти исключительно в щелочных оливиновых базальтах. Сопоставление кривых ликвидуса на $T - P$ -диаграмме для трех главных типов базальтов в сухих условиях (см. рис. 133) также свидетельствует о строгой корреляции щелочности и кремнекислотности базальтов с давлением. Сравнительные данные для 1400° и 1500°C приведены в табл. 104. В ней видно, что с ростом давления закономерно изменяются главнейшие петрохимические параметры пород. Особенно важное значение имеет их калиево-

альюмосиликатов практически отсутствуют плотные фазы. Точнее, калиевые миналы твердых растворов всегда менее плотные, чем натровые. Следовательно, при частичном плавлении мантии при высоком давлении в расплав прежде всего должны переходить силикаты и алюмосиликаты калия, как наименее устойчивые при высоком давлении фазы. Этот очевидный вывод был экспериментально подтвержден В. К. Марковым с сотрудниками (1968).

Можно ожидать, что с ростом P калиево-выплавка будет возрастать (а количество выплавки соответственно снижаться). Это иллюстрируется в табл. 104, где для сравнения приведены параметры состава кимберлита. Судя по ним, этот кимберлит относится к фациям более высокого давления по сравнению с ба-

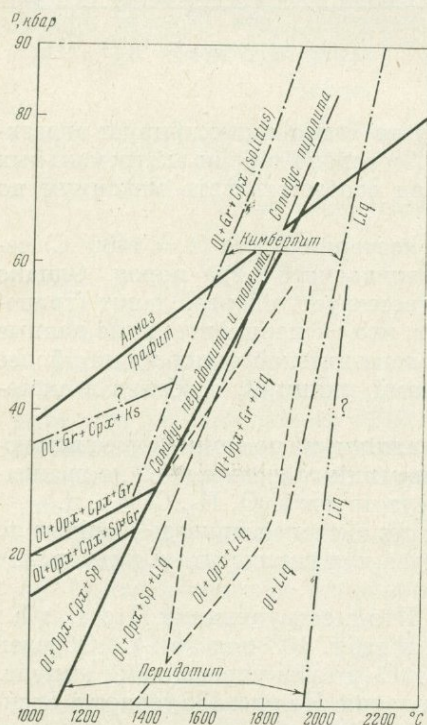


Рис. 135. $T - P$ -условия плавления кимберлита и перидотита

Т а б л и ц а 104

Щелочность и кремнекислотность некоторых глубинных магматических пород с оценками давления при различных температурах ликвидуса

№ п. п.	Порода	$K_2O + Na_2O$, вес. %	$\frac{K_2O}{K_2O + Na_2O}$, вес. %	$\frac{SiO_2}{K_2O + Na_2O}$, вес. %	P, <i>кбар</i>	
					при 1500° C	при 1400° C
1	Оливиновый толеит	1,81	0,044	26,0	25	14
2	Высокоглиноземистый базальт	2,74	0,050	17,5	—	—
3	Оливиновый базальт	2,65	0,166	17,7	30	20
4	Щелочной оливиновый базальт	3,40	0,229	13,3	34,5	23,5
5	Кимберлит	3,44	0,329	13,0	—	—

Примечание. 1, 3 и 4 — см. табл. 103; 2 — средний из трех (Йодер и Тилли, 1965); 5 — средний по Дели (Заварицкий, 1960).

зальтами. Еще более глубинными, по-видимому, являются калиевые кимберлиты. Средний анализ (из 339) кимберлита, по данным А. П. Бобревича с сотрудниками (1964), таков: $K_2O : (K_2O + Na_2O) = 0,66$.

Петрографические исследования показывают, что возрастание H_2O в океанических и платформенных базальтах хорошо коррелируется с повышением содержания в них щелочей, особенно калия. Такая строгая корреляция особенно четко намечена в недавних работах Мура (Moore, 1970), Гануша и Паливковой (Hanus a. Palivcova, 1970), А. А. Маракушева (1971) и др. Она наблюдается не только для вулканических, но и для интрузивных пород. Например, по данным Гануша и Паливковой, среднее содержание воды и щелочей (в вес. %) в роговообманковых габбро такое:

	Na_2O	K_2O	H_2O
Мелаграногаббро	1,32	1,22	1,15
Меласпеногаббро	2,11	1,52	1,57

Отмечалось также, что в природных базальтовых стеклах вода составляет 10—12%. И при этом выполняется корреляция H_2O с $K_2O + Na_2O$. Следовательно, еще раз можно сделать вывод, что возрастание P_{H_2O} , как и общего давления, благоприятствует выплавлению из пород мантии щелочных оливиновых базальтов.

Итак, анализ сухих систем не приводит к однозначному выводу о едином первичном составе выплавки из пород мантии. Толеитовые расплавы как первичные выплавки из перидотитов, равно как и высокоглиноземистые базальты, в результате дифференциации на разных глубинах могут привести к остаточной жидкости щелочно-базальтового состава. С другой стороны, при высоких давлениях из перидотита непосредственно могут выплавляться щелочные базальты.

Влияние P_{H_2O} на температуру плавления базальтов

Общезвестно, что в присутствии паров воды температуры ликвидуса и солидуса базальтов могут снизиться на несколько сот градусов. Так, С. С. Йодер и К. Э. Тилли (1965) установили солидус базальта при $P_{H_2O} = 10\,000$ бар на отметке $\sim 610^\circ$ C. Снижение температуры плавления базальта, как и гранита, обусловлено высокой растворимостью воды в расплаве. С ростом P_{H_2O} поле стабильности водосодержащей фазы (расплава) расширяется в низкотемпературную область.

Т а б л и ц а 105

Равновесное содержание воды в базальтовых расплавах при разных t и $P_{H_2O} = P$

t , °C	P , бар	H_2O , вес. %	t , °C	P , бар	H_2O , вес. %	P , атм	t , °C			
							900	1000	1100	1200
1100	1034	3,09	1095	2000	6,0	1000	2,4	2,1	2,4	3,3
1100	2000	4,59	1086	2000	5,5	2000	2,6	3,6	4,2	4,6
1100	3000	5,93	1066	2000	6,0	3000	3,4	5,0	—	5,7
1100	4000	7,30	1035	2000	5,0	4000	—	6,0	—	7,0
1100	5343	8,51	1010	2000	10,0	5000	—	7,3	—	8,5
1100	6067	9,37	975	2000	5	6000	—	8,8	—	11,1
			930	2000	3,5	7000	—	(10,5) *	—	(11,5)
			906	2000	5,5	8000	—	(11,5)	—	(12,5)
			860	2000	2,0	9000	—	(12,5)	—	(13,5)
обр. 13 в табл. 103			обр. 10 в табл. 103			обр. 12 в табл. 103				
Hamilton a. oth., 1964			Nesbitt a. Hamilton, 1970			Н. И. Хитаров и др., 1968				

* Цифры в скобках получены авторами путем экстраполяции.

Наиболее полные данные по растворимости воды в расплаве базальта приведены в фундаментальном исследовании Н. И. Хитарова, А. А. Кадика и Е. Б. Лебедева (1968), которые изучили содержание H_2O в базальтовом расплаве в зависимости от температуры и давления (см. № 12 в табл. 103).

Ряд интересных данных получен Гамильтоном с сотрудниками (Hamilton a. oth., 1964; Nesbitt a. Hamilton, 1970). Авторы изучили изобарическую зависимость растворимости воды в базальтах двух составов (см. № 10 и 13 в табл. 103) от температуры и давления. Все данные по равновесному содержанию H_2O в базальтовых расплавах при разных T и $P_s = P_{H_2O}$ сведены в табл. 105. На диаграмме рис. 136 графически отражена зависимость растворимости воды от температуры при $P_{H_2O} = 2000$ бар. Видно, что при $t > 900^\circ C$ она не вполне четкая. Ошибка опытов весьма велика, но тем не менее можно утверждать, что растворимость H_2O в расплаве растет с увеличением температуры.

На первый взгляд эта зависимость противоположна той, которая приводилась для гранитных расплавов (см. рис. 118). Однако если допустить смену знака температурного коэфициента растворимости воды в базальтовом расплаве, то мы получим картину, весьма близкую к таковой для гранитного расплава. На диаграмме рис. 137 изоплеты имеют максимум, причем в относительно низкотемпературной области растворимость воды с ростом t снижа-

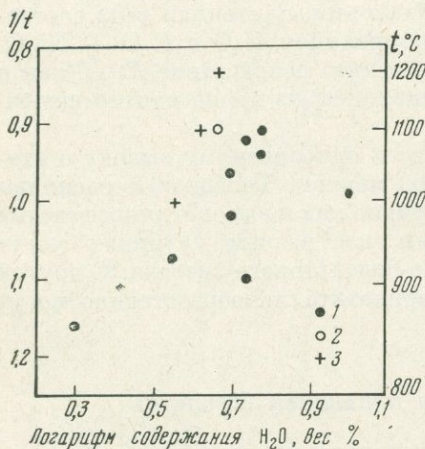


Рис. 136. Изобарическая зависимость растворимости воды в базальтовых расплавах по экспериментальным данным (см. табл. 104). $P_{H_2O} = 2000$ бар

1 — для состава 13; 2 — для состава 12; 3 — для состава 10 (см. табл. 103)

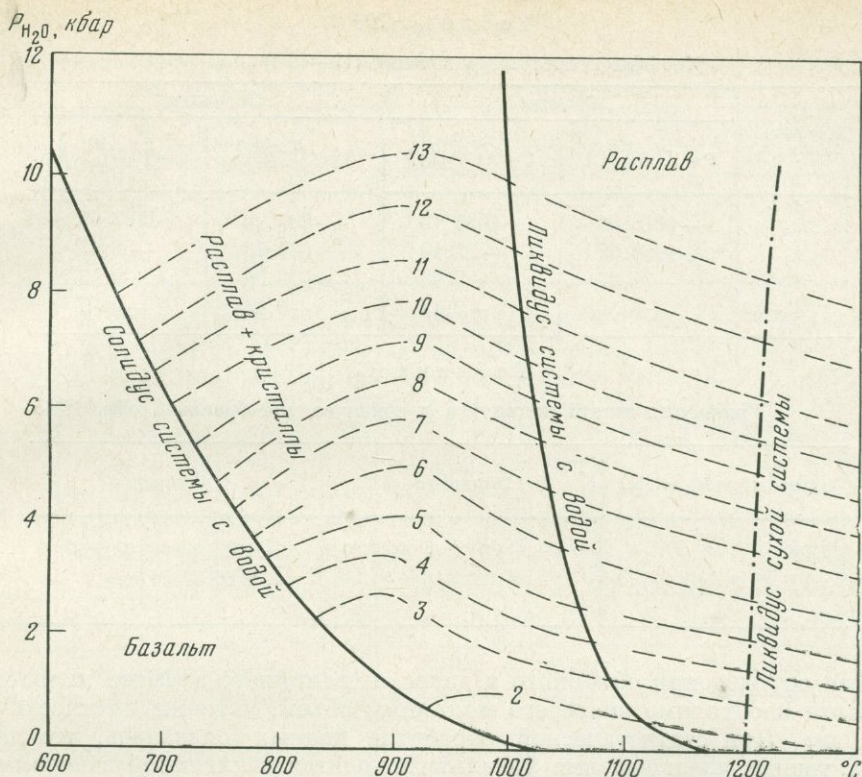


Рис. 137. Влияние давления воды на снижение температуры плавления базальта с учетом гипотезы о смене знака температурного коэффициента (см. текст)

ется. На той же диаграмме видна степень снижения температуры плавления базальта (гавайита № 11, близкого по составу к базальту № 12 в табл. 103) с ростом $P_{H_2O} = P$.

При анализе условий выплавления базальта из пород более основного состава необходимо знать растворимость воды на его ликвидусе и солидусе. Эти данные можно снять непосредственно с диаграммы рис. 137. Они обработаны нами статистически: получены эмпирические уравнения связи P и t с $N_{H_2O}^{liq}$ типа

$$P(\text{или } t) = A_0 + A_1 N_{H_2O} + A_2 N_{H_2O}^2 + A_3 N_{H_2O}^3; \quad (\text{II}-128)$$

коэффициенты A_0 , A_1 , A_2 и A_3 отдельно для ликвидуса и солидуса базальта приведены в табл. 106. Квадратичные ошибки $\Sigma \epsilon^2$ колеблются в интервале 2,5–3,3 бар и 1,5–1,8° С.

Рассмотрим соотношение $P_{H_2O} < P_s$, вероятное для условий выплавления базальта и его дифференциации. Иными словами, предпримем попытку рассчитать проекции ликвидуса и солидуса базальта при заданном значении P_{H_2O} на плоскость $T - P$. Для решения этой задачи придется произвести некоторые расчеты. Мы не располагаем термодинамическими данными для столь подробных расчетов, какие были выполнены для гранитов. Однако для базальтов сейчас имеются экспериментальные данные, анализ которых может помочь в решении поставленной задачи.

Химические составы базальтов в табл. 103 достаточно близки, что позволяет без заметных ошибок распространить на любой из них данные по растворимости воды. В качестве «эталонного» выберем обр. NM5 (в табл. 103 ему соответствует анализ 16), для которого тщательно изучены (Cohen a. oth., 1967) сухие ликвидус и солидус (см. табл. 107 и рис. 137).

Коэффициенты в уравнении (II-128)

Коэффициент	Солидус		Ликвидус	
	$P = f(N_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{liq}})$	$t = f(N_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{liq}})$	$P = f(N_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{liq}})$	$t = f(N_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{liq}})$
A_0	-1015,53	+1029,16	-806,26	+1167,08
A_1	+1158,93	-71,40	+626,73	-32,43
A_2	-74,97	+5,66	+18,69	+2,46
A_3	+2,86	-0,17	-0,43	-0,07

Т а б л и ц а 107

Уравнения линий ликвидуса и солидуса для базальта обр. NM5

Интервал P , кбар	Ликвидус	Солидус
9—40	$t = 1142,8 + 11,93P$	$t = 1067,67 + 12,31P$
0—9(liq); 0—10(sol)	$t = 1194 + 5,4P$	$t = 1075 + 11P$

Для определения объемного и далее энтропийного эффекта плавления базальта необходимо знать его молярный объем, а также плотность его расплава. При статистической обработке данных оказалось, что плотность, точнее, удельный вес базальта находится в линейной зависимости от содержания в нем стекла ($N_{\text{glass}}^{\text{bas}}$):

$$\rho = 2,909 - 0,00239N_{\text{glass}}^{\text{bas}} \text{ г/см}^3, \quad (\text{II}-129)$$

где $N_{\text{glass}}^{\text{bas}}$ — объемный процент стекла в природном базальте. Значение ρ для полнокристаллической породы хорошо соответствует данным по удельным весам габбро. Так, габбро из Меллена, шт. Висконсин имеет $\rho = 2,931 \text{ г/см}^3$, а из Сан-Маркоса, шт. Калифорния $\rho = 2,874 \text{ г/см}^3$ (Кларк, 1969). Близкие к этим данным получены М. Лордкипанидзе для базальта из Аджарии ($\rho = 2,87$), в составе которого обнаружено всего 10% стекла.

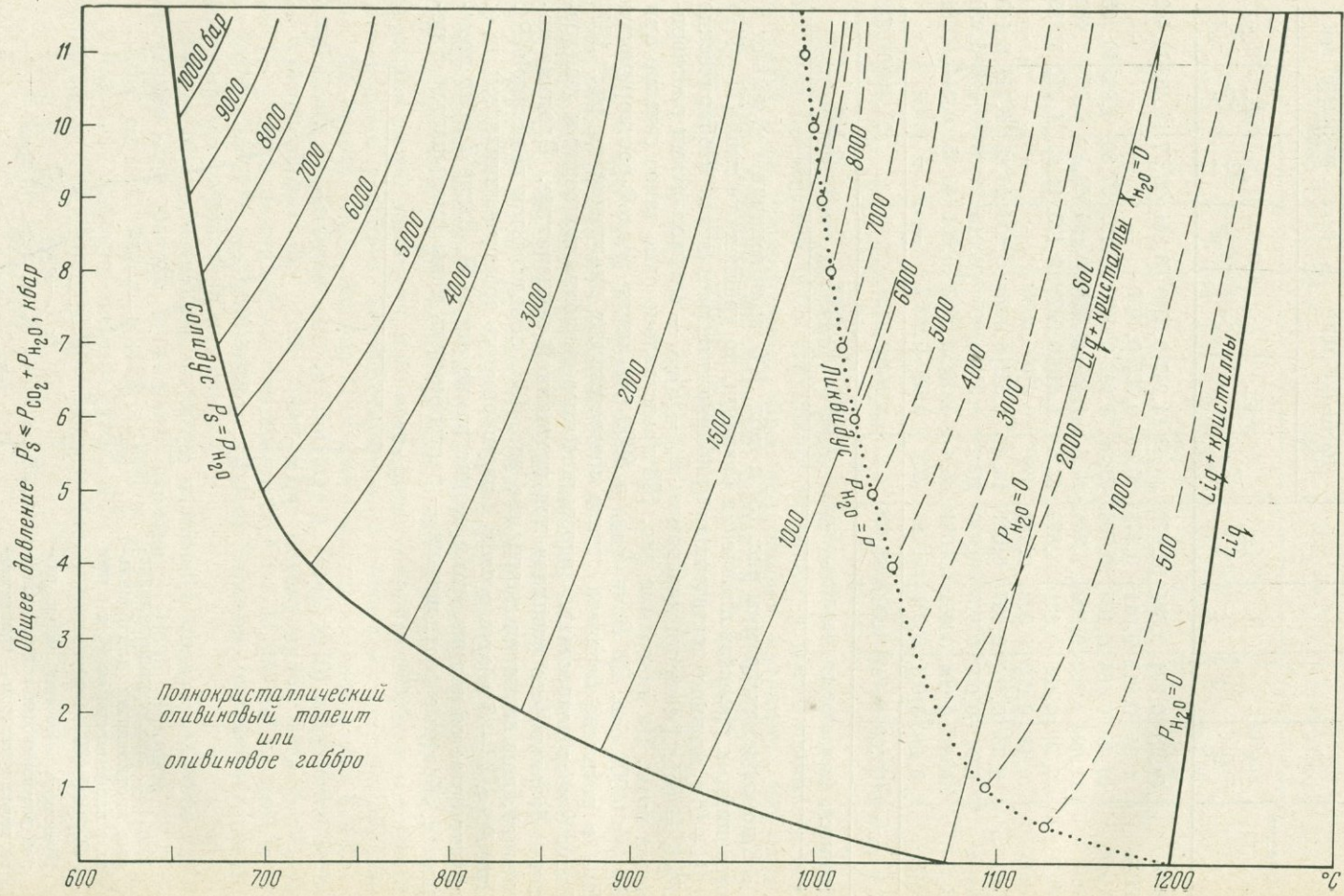
На основе формулы (II-129) легко определить, что плотность базальтового расплава ($N_{\text{glass}}^{\text{bas}} = 100\%$) составляет $2,670 \text{ г/см}^3$. В табл. 108 приведен расчет молекулярного веса, молекулярного объема и плотности базальтового расплава, соответствующего химическому составу образца М5. По методу А. А. Аппена (1970), его плотность составляет $2,6867 - 2,648 \text{ г/см}^3$, а по второму методу (Bottinga и Weil, 1970) получается весьма близкая цифра: $\rho = 2,690 \text{ г/см}^3$. При молекулярном весе базальта $63,178 \text{ г}$ его молярный объем составляет $23,410 - 23,860 \text{ см}^3$, а при $\rho = 2,670 \text{ г/см}^3$ $V^{\text{liq}} = 23,65 \text{ см}^3/\text{моль}$. Иными словами, взаимосогласованность методов достаточно хорошая.

Теперь можно вычислить энтропию плавления базальта на солидусе и ликвидусе при разных значениях давления. Если принять $V^{\text{liq}} = 23,65 \text{ см}^3$, а $V^{\text{sol}} = 63,178 : 2,909 = 21,718 \text{ см}^3$, то $V^{\text{liq}} - V^{\text{sol}} = 1,932 \text{ см}^3$. Согласно данным табл. 107, до давления $\sim 10\,000 \text{ бар}$ $(dP/dT)_{\text{sol}} = 90,91 \text{ бар/град}$; $(dP/dT)_{\text{liq}} = 185,19 \text{ бар/град}$. Следовательно,

$$\Delta S_{\text{liq}} = V \left(\frac{dP}{dT} \right)_{\text{liq}} = 1,932 \times 185,19 = 357,79 \text{ см}^3 \cdot \text{бар/град},$$

$$\Delta S_{\text{sol}} = V \left(\frac{dP}{dT} \right)_{\text{sol}} = 1,932 \times 90,91 = 175,64 \text{ см}^3 \cdot \text{бар/град}$$

или же $\Delta S_{\text{liq}} = 8,552 \text{ э. е.}$ и $\Delta S_{\text{sol}} = 4,198 \text{ э. е.}$



стом температуры. Сейчас общеизвестно, что базальты — продукты частичного плавления пород мантии. Первопричиной их появления безусловно является флюидный режим Земли. Иначе говоря, два важнейших эффекта — дегазация мантии и зонная ее плавка (Виноградов, 1961, 1962, 1964) — представляют собой единый процесс, приводящий, в частности, к выплавлению базальтов. И если это действительно так, то необходимо рассмотреть термодинамические условия плавления базальта в присутствии более сложного (чем чисто водный) флюида. В связи с этим особый интерес представляют результаты экспериментов Хилла и Бэтчера (Hill а. Boettcher, 1970) по плавлению базальта (обр. 17 в табл. 103) под давлением H_2O и $H_2O + CO_2$. Эти результаты очень кратко приводились нами в предыдущем разделе этой главы (см. рис. 120), где было показано, что при $X_{H_2O}^{fl} = 0,5$ температура плавления с ростом $P_{H_2O+CO_2}$ выше 4000 бар постепенно снижается, достигая при 17,5 кбар значения температуры плавления базальта в присутствии чисто водного флюида. Возможно, что эти данные не очень точные, ибо в краткой статье Хилла и Бэтчера нет информации о контроле равновесия в ходе экспериментов. Но вне зависимости от точности проведения опытов обнаруженный эффект имеет очень важное петрологическое значение.

Воспользуемся сначала данными Хилла и Бэтчера (Hill а. Boettcher, 1970) по плавлению оливинного толеита до 10 кбар с тем, чтобы вывести проекции солидуса на диаграмму $P - t$ при заданных значениях P_{H_2O} . Как и в случае с гранитами, примем для флюида, равновесного с расплавом базальта, модель Льюиса — Рэндалла («правило летучести»), согласно которой

$$f_{H_2O}^{fl} = (f_{H_2O}^{P,t} - f_{H_2O}^{ol}) X_{H_2O}^{fl}. \quad (II-130)$$

На основе данных табл. 60 по этой формуле рассчитаны значения $f_{H_2O}^{fl*}$ на солидусе при $X_{H_2O}^{fl} = 0,5$ (см. табл. 109). Величины $P_{H_2O}^{fl*}$ при данной температуре находились по значениям $f_{H_2O}^{fl*}$ в той же табл. 60. Расчеты дали возможность построить диаграмму с изобарами общего давления, на основе которой выведены проекции солидусов на плоскость $P_{fl} - t$ при заданных значениях $P_{H_2O}^{fl*}$ (рис. 139).

Данные Хилла и Бэтчера (Hill а. Boettcher, 1970) не захватывают ликвидусных соотношений в системе «базальт — H_2O — CO_2 ». Поэтому изобары водного давления ($P_{H_2O}^{fl*} = \text{const}$) намечены на диаграмме рис. 139 приближенно. Впрочем, вероятность их значительного отклонения от намеченного положения невелика — на диаграмме видно, что возможности эти весьма ограничены. Кроме того, согласно диаграмме на рис. 120, при $P_{fl} = 17,5$ кбар эффект влияния $H_2O + CO_2$ во флюиде на температуру солидуса такой же, как и у чистой воды. Поэтому следует ожидать, что с ростом P_{fl} проекции солидуса и ликвидуса будут выкручиваться так, как это намечено на схематической диаграмме рис. 140. Если этот эффект подтвердится дальнейшими экспериментами, то можно будет утверждать, что плавление базальтов на глубинах около 50—60 км, т. е. под океанами, действительно возможно при относительно низких значениях P_{H_2O} и температуры, менее 500 бар и 1200—1100° С (область, лежащая правее геотермы на диаграмме рис. 140).

Если же эффект Хилла и Бэтчера имеет частное значение, то величина парциального давления воды на тех же глубинах и при том же значении

Рис. 139. Проекция ликвидусов и солидусов оливинного толеита на плоскость $P_{fl} - t$ при постоянных значениях $P_{H_2O} = P_{fl} - P_{CO_2}$. Расчет проекций солидусов основан на модели идеального смешения CO_2 и H_2O во флюиде

Расчет термодинамических параметров солидуса природного базальта при $X_{\text{H}_2\text{O}}^{fl} = 0,5$ и $P_{fl} = P_{\text{CO}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}}$

P_{fl} , бар	t_1 , °C ($X_{\text{H}_2\text{O}} = 1$)	t_2 , °C ($X_{\text{H}_2\text{O}} = 0,5$)	$f_{\text{H}_2\text{O}}^{fl*}$, бар	$P_{\text{H}_2\text{O}}^{fl*}$, бар	$P_{\text{CO}_2}^{fl*}$, бар
200	1050	1065	108	100	100
500	1000	1040	252	250	250
1000	935	1005	470	490	510
1500	882	970	688	740	755
2000	840	943	904	980	1020
3000	713	892	1331	1515	1485
4000	722	850	1840	2200	1800
5000	695	817	2328	2950	2050
6000	682	795	2985	3665	2335
7000	670	775	3781	4490	2510
8000	660	760	4796	5396	2604
9000	652	745	5996	6350	2650
10000	645	730	7456	7210	2790

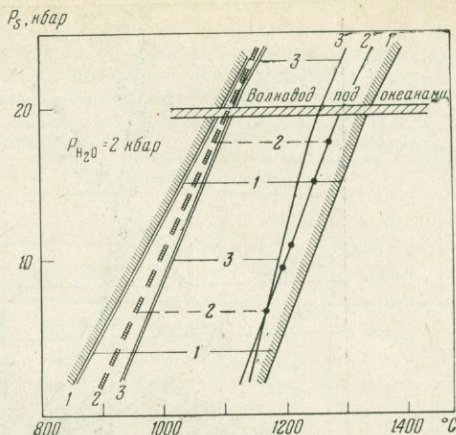
Для оценки ликвидусно-солидусных соотношений в зависимости от парциального давления воды при плавлении щелочного и высокоглиноземистого базальтов экспериментальных работ практически нет. Есть лишь данные по условиям плавления этих пород до ~ 10 кбар при $P_s = P_{\text{H}_2\text{O}}$ (Йодер и Тилли, 1965) и в сухой системе (D. H. Green а. Ringwood, 1966₁). Они использованы нами для приближенного вывода реакций ликвидуса и солидуса щелочного базальта на плоскость $P_s - t$ (рис. 141).

Недавно Д. Грин и Хайбберсон (D. Green а. Hibberson, 1970) изучили условия осаждения фенокристов из расплава щелочного базальта в присутствии воды и определили, что начало их осаждения при $P_s \approx 15$ кбар и $t = 1200^\circ\text{C}$ на 130° ниже сухого ликвидуса. На диаграмме рис. 141 этим параметрам соответствует $P_{\text{H}_2\text{O}} \approx 3000$ бар $\approx 0,2P_{\text{общ}}$. Таким значениям температуры и давления должна соответствовать растворимость воды в расплаве порядка 1 вес. %. На глубине 50–60 км $t_{\text{liq}} = 1300 - 1400^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2\text{O}} \approx 500$ бар, $t_{\text{sol}} = 1100 - 1200^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2\text{O}} \approx 1,5$ кбар. Близкие параметры намечаются и для высокоглиноземистого базальта. Для сопоставления на рис. 142 показаны изобары ($P_{\text{H}_2\text{O}} \approx 2$ кбар) солидусов и ликвидусов всех трех типов базальтов; в области пересечения их с зоной волновода видно, что при прочих равных условиях наиболее низкой температурой ликвидуса обладает щелочной базальт. Если подъем магмы кверху не сопровождается снижением температуры и $P_{\text{H}_2\text{O}}$, то падение давления будет способствовать увеличению процента жидкости за счет перехода пироксенов и оливинов в расплав. Вместе с тем оливиновый толеит обладает наиболее низкотемпературным солидусом (см. рис. 142). Следовательно, первичная выплавка из перидотита в данном случае должна соответствовать составу оливин-толеитовой остаточной жидкости.

Таким образом, в зависимости от трех главнейших термодинамических параметров (P , $P_{\text{H}_2\text{O}}$, t) состав выплавляющейся из перидотита жидкости будет соответствовать либо оливиновому толеиту, либо высокоглиноземистому базальту, либо щелочному оливиновому базальту. Причем решающее влияние на это оказывает величина парциального давления водяного пара в глубинном флюиде. Оценка $P_{\text{H}_2\text{O}}$ может базироваться как на определениях содержания воды в природных вулканических стеклах, так и на

Рис. 142. Соотношение ликвидусов и солидусов трех основных типов базальтов при $P_{H_2O} \approx 2$ кбар

- 1 — оливинный толеит;
2 — высокоглиноземистый базальт;
3 — щелочной оливинный базальт



экспериментальных данных по плавлению базитов и перидотитов при сверхвысоких значениях P_s , но при заданных значениях P_{H_2O} .

По данным Шеферда (Shepherd, 1938), в составе вулканических газов содержится свыше 80% воды, хотя в целом ряде случаев наблюдаются значительные колебания. В частности, отсутствует связь между изменением относительных концентраций H_2O и других газов. Этот вывод получен по материалам изучения состава газовой фазы при извержении вулкана Килауэа на Гавайях в 1919 г. В недавних сообщениях (Roedder, 1965) описываются включения жидкой углекислоты в базальтовых нодулях. О том же свидетельствуют излияния карбонатитовых лав (Dawson, 1962; Knorring a. Bois, 1961; Dawson a. Gale, 1970 и др.). Но такие находки пока единичны; статистика свидетельствует о подавляющей роли воды в составе газовой фазы вулканических извержений.

По данным Бейли с сотрудниками (Bailey a. oth., 1964), максимальное содержание воды в стекловатых участках шаровых лав в Францисканской провинции (штат Калифорния) достигает 7%. Состав лав изменяется от толеита до щелочного базальта. Средняя температура базальтовых излияний, по данным оптической пирометрии (Кларк, 1969) и минералогической термометрии, составляет $1150-1125^\circ C$. Это значение на $300-400^\circ$ ниже температуры ликвидусов сухих базальтов при давлении 20—30 кбар. При 50 кбар разрыв достигнет $600-700^\circ$. Следовательно, давление паров воды и некоторых других легко растворимых газов действительно снижает t плавления (вышлавления) при родных базальтов. При растворимости воды в расплаве около 7 вес. % P_{H_2O} , согласно диаграмме на рис. 137, должно быть равно 3,5 кбар. Эта цифра ориентировочная, так как неизвестно соотношение P_s и P_{H_2O} , и ее очень трудно оценить для природных условий. До сих пор не найден эффективный метод определения P_s и P_{H_2O} раздельно в экспериментах. В связи с этим рассмотрим теоретическую модель, разработка которой может лечь в основу экспериментального метода определения $P_{H_2O} < P_s$ не только в опытах по плавлению горных пород, но и в исследовании полей стабильности водосодержащих минералов и их парагенезисов в зависимости от T и P . Главное условие метода — достоверность экспериментальных данных по исследованию фазовых превращений при $P_{H_2O} = P_s$ до 8—10 кбар либо по растворимости воды в расплаве.

Допустим, что для магматической породы данного состава известны $t - P_{H_2O} - P_s$ -условия плавления, т. е. определены линии ликвидуса, солидуса и кривая разложения водосодержащего минерала (биотита, мусковита или амфибола). На рис. 143 эта область лежит ниже линии разложения $P_s = P_{H_2O}$. Дальнейшее исследование может проводиться при недо-

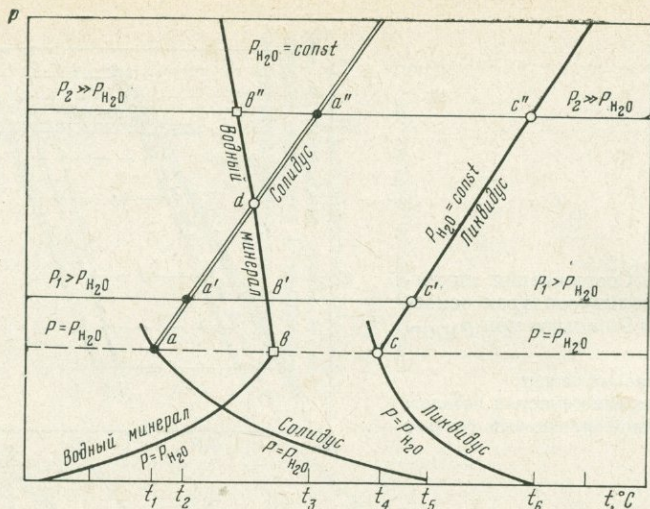


Рис. 143. Схема графического метода определения $P_{\text{H}_2\text{O}} < P_s$ при плавлении породы в опытах на установках типа «поршень — цилиндр» (пояснения в тексте)

сыщении системы парами воды в установках типа «поршень — цилиндр». Тип аппарата может быть любым; важно лишь создать условия $P_{\text{H}_2\text{O}} < P_s$. Общеизвестно, что эти условия можно соблюсти, регулируя соотношения навесок воды и образца породы. В такой системе $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$ будет полностью определяться температурой и давлением, а $P_{\text{H}_2\text{O}}$ при данных T и P — массой (навеской) воды. Исследование плавления образца горной породы при $P_{\text{H}_2\text{O}} < P$ необходимо провести при одинаковой навеске воды, пренебрегая влиянием температуры (в интервале плавления) на $P_{\text{H}_2\text{O}}$. Число сечений $P_s > P_{\text{H}_2\text{O}}$ — не менее двух.

Допустим, что $P_{s1} > P_{\text{H}_2\text{O}}$. Последовательно повышая температуру (см. диаграмму на рис. 143) от t_1^0 до t_6^0 в этом сечении, можно установить отметки t для солидуса (точка a'), предела стабильности водосодержащего минерала (b') и ликвидуса (c'). Аналогичную серию экспериментов следует произвести при $P_2 \gg P_{\text{H}_2\text{O}}$. Но в этом сечении вдоль изобары P_s первая реакция должна соответствовать разложению водосодержащего минерала (b''), а далее — солидусу (a'') и ликвидусу (c''). В точке d на рис. 143 линии фазовых превращений пересекаются. Здесь на линии разложения водного минерала виден незначительный излом.

Найдя значения температуры основных реакций, соединяем на рис. 143 точки с одноименными индексами. Линия $aa'a''$ обозначит солидус при $P_{\text{H}_2\text{O}} = \text{const}$, линия $bb'b''$ — кривую разложения водного минерала, а линия $cc'c''$ — ликвидус при $P_{\text{H}_2\text{O}} = \text{const}$. Уровень P_s , на котором пересекутся эти линии с одноименными кривыми, но при $P_s = P_{\text{H}_2\text{O}}$ будет соответствовать приближенному парциальному давлению воды в системе.

В качестве примера рассмотрим эксперименты по плавлению высокоглиноземистого кварцевого толеита при $P_{\text{H}_2\text{O}} < P_s$ (Т. Н. Green а. Ringwood, 1968). Давление P_s в ходе экспериментов выдерживалось на уровне 9—10 кбар. Отмечено, что ликвидус оказался на 200° ниже, чем в случае плавления в сухих условиях, т. е. $\sim 1100^\circ$ С. Амфибол начинает кристаллизоваться при 1040 — 1030° С. Точка солидуса оценена нами $\sim 900^\circ$ С в соответствии с температурным интервалом ликвидусно-солидусных соотношений в сухой системе того же состава (Т. Н. Green а. Ringwood, 1966). Давление воды не определено, но указанными авторами предполагается, что оно находится в пределах 2—5 кбар.

Т а б л и ц а 110

Рассчитанный состав остаточных расплавов и фракционированных кристаллов при кристаллизации расплава высокоглиноземистого кварцевого толента (Т. Н. Green a. Ringwood, 1968)

Окислы	Расплав				Кристаллы		
	Исходный образец	<i>P, кбар</i>					
		9	10		9	10	10
		1040°	960°	920°	1040°	960°	920° C
SiO ₂	52,9	55,9	59,7	64,5	44,8	43,0	42,7
TiO ₂	1,5	0,8	0,4	0,1	2,5	2,7	2,7
Al ₂ O ₃	16,9	19,4	20,2	19,9	9,7	12,3	14,2
Fe ₂ O ₃	0,3	0,4	0,5	0,7			
FeO	7,9	7,2	5,8	3,7	9,1	10,1	11,2
MnO	0,2	0,3	0,3	0,4	—	—	—
MgO	7,0	4,4	2,1	2,0	14,6	12,9	11,0
CaO	10,0	7,8	6,7	3,9	16,6	13,8	14,8
Na ₂ O	2,7	3,3	3,4	3,6	1,0	1,8	1,9
K ₂ O	0,6	0,8	0,9	1,0	0,04	0,2	0,2
	100,0	100,3	100,0	99,8	98,4	96,0	98,7
MgO/(MgO + FeO)	0,604	0,509	0,375	0,453	0,742	0,695	0,637
Кристаллы, %							
клинопироксена					18	18	18
амфибола					5	25	32
ортопироксена					2	2	2
ильменита					1	1	1
плаггиоклаза					—	—	3

Подобного рода сведения являются первыми, и потому мы сочли необходимым осветить их несколько подробнее. В табл. 110 приведены результаты расчета составов расплава при данных T и $P_s > P_{H_2O}$, а также количественные соотношения минеральных фаз. На рис. 144 дана их приближенная графическая интерпретация с оценкой $P_{H_2O} \approx 4,3$ кбар. Кривые ниже этой величины, т. е. при $P_s = P_{H_2O}$, приняты по данным Йодера и Тилли (1965). Более точная диаграмма могла быть составлена, если бы Грином и Рингвудом при том же содержании воды в системе было изучено еще одно изобарическое сечение.

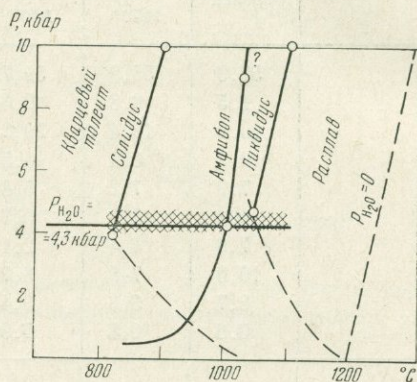
Рассмотренный здесь метод не является единственно возможным. Не менее эффективная информация может быть получена в ходе экспериментов по кристаллизации стекол с заданной концентрацией H₂O. В этом случае оценка P_{H_2O} должна осуществляться с помощью диаграмм типа рис. 137.

Очевидно, что предложенные методы могут использоваться при экспериментальных исследованиях равновесий с участием водосодержащих минералов при $P_{H_2O} < P_s$. Этот случай рассматривался на примере стабильности амфибола.

Как уже отмечалось, температура плавления пород может быть снижена не только при введении воды в систему. В значительной мере ее снижает водород. Следовательно, в присутствии воды показателем степени окисленности системы может служить fugitivity O₂.

Влияние f_{O_2} на температуру плавления базальтов может быть оценено эмпирически и экспериментально. В табл. 111 приведены данные по температурам и логарифмам фугитивности кислорода в базальтах и андезитах, определенные по магнетит-ильменитовому равновесию (Lindsley, 1963). Для сравнения там же даны приближенные оценки t и $\lg f_{O_2}$ для лунных базальтов. Анализ этих данных отчасти проводился при обсуждении флюидного режима Земли. Здесь следует обратить внимание на тот факт, что при близких значениях t величины f_{O_2} (буфер Fe — FeO) для лунных базаль-

Рис. 144. Приближенная графическая оценка P_{H_2O} при плавлении высокоглиноземистого кварцевого толеита в установке «цилиндр — поршень». $P \approx 9,5$ кбар. Интерпретация экспериментальных данных Грина и Рингвуда (Т. Н. Green a. Ringwood, 1968)



тов на 3,5 порядка меньше. Можно предположить, что в земных недрах, на глубинах 60—100 км, значения f_{O_2} в базальтовых расплавах также составляют 10^{-13} — 10^{-14} . При таких значениях f_{O_2} температуры плавления базальтов должны быть ниже значений, которые устанавливаются при пря-

Таблица 111

$t - \lg f_{O_2}$ -условия кристаллизации базальтов, андезитов и дацитов

№ п.п.	Номер образца	$t, ^\circ\text{C}$	$-\lg f_{O_2}$	№ п.п.	Номер образца	$t, ^\circ\text{C}$	$-\lg f_{O_2}$	
1	12616—1	990	10,4	3	Sam-86	940	10,6	
	12616—2	1130	8,7		Sam-93	1010	11,4	
	12616—3	1090	9,2		Sam-55	895	12,1	
	12616—4	1090	9,2		Sam-66	930	11,4	
	12615—1	1090	9,2		Cal-13	980	9,1	
	12615—2	1160	8,3		«Oraefi»	925	12,5	
	12615—3	1070	9,5			Среднее	955	10,7
	11011—3	1130	8,7		4	Вулкан Харуна	975	9,0
	1191—1	1140	8,6			Вулкан Товада	950	10,0
	12514—1	1070	9,8			Кукутаке	950	10,5
	1252—1	850	12,0	Сингамбиси		900	11,0	
	1253—1	890	13,8	Кацяя		900	11,5	
	1	990	11,4		Оита	925	10	
	486	1110	7,8		Оита	950	10	
	560	930	11,7					
	Среднее	1045	9,9		Среднее	955	10,7	
2	8—с—298	1125	10	5	—	1120	13,5	

Примечание. 1 — базальты Тристан-да-Куньи (А. Т. Anderson, 1968); 2 — базальты Айдахо, США (Buddington a. Lindsley, 1964); 3 — дациты Калифорнии (Carmichael, 1967₂); 4 — дациты и андезиты Японии (Buddington a. Lindsley, 1964); 5 — лунные базальты (Onuma a. oth., 1970).

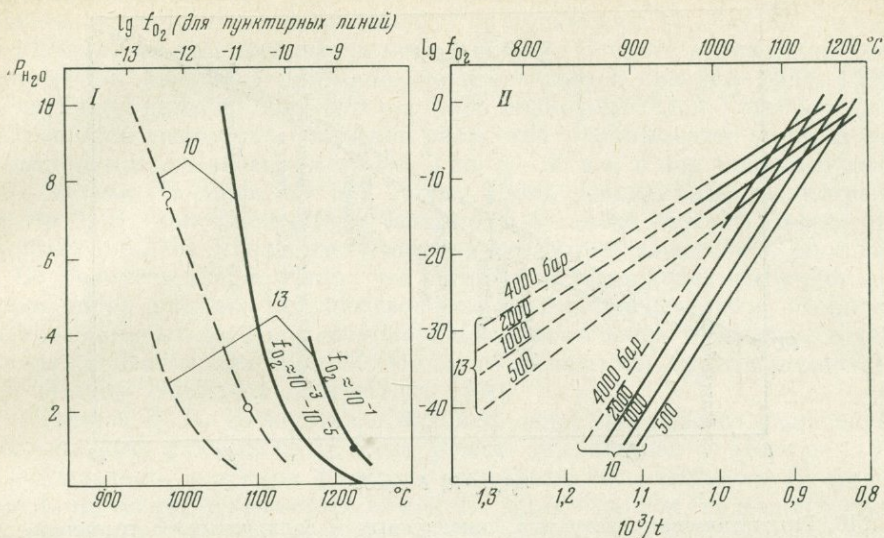


Рис. 145. Влияние P_{H_2O} и f_{O_2} на температуру ликвидуса базальтов 10 и 13 (см. табл. 103 и текст)

мых измерениях на поверхности Земли — в лавовых потоках, фонтанах и озерах. Для доказательства этого эффекта можно привлечь данные экспериментов (Hamilton a. oth., 1964; Nesbitt a. Hamilton, 1970; Бэрнем, 1970), в результате которых установлено, что со снижением f_{O_2} уменьшается не только температура ликвидуса, но изменяется и порядок кристаллизации минералов. Так, в условиях буфера Нем — Мт при плавлении базальта № 10 (см. табл. 103) последним исчезает магнетит при температуре $\sim 1230^\circ \text{C}$. При буфере Qz + Fa + Мт магнетит в базальте исчезает первым при 1010°C . Пока имеется очень ограниченное число экспериментальных данных: всего несколько точек. Мы попытаемся их как-то интерпретировать, чтобы дать хотя бы приближенную количественную оценку этому эффекту.

Оба базальта — обр. 10 и 13 — по петрохимическим критериям (сумма щелочей по отношению к SiO_2) относятся к щелочным. Однако базальт из Колумбии Ривер (обр. 13) несколько ближе к высокоглиноземистому. На диаграмме рис. 145, I видно, что при кварц-магнетит-фаялитовом буфере температура ликвидуса при каждом данном P_{H_2O} для обр. 13 снижается более значительно. Это отразилось на величине производной $\left(\frac{\partial \lg f_{O_2}}{\partial (1/t)}\right)_{P_{H_2O}}$ (см. диаграмму II, рис. 145). Вряд ли такое существенное различие возможно в природе. По-видимому, в какой-то мере оно связано с экспериментальными ошибками. Но ликвидусы толеитовых базальтов действительно должны более существенно зависеть от f_{O_2} , чем ликвидусы щелочных оливиновых базальтов. Это можно показать на примере, если допустить, что между f_{O_2} и P_{H_2O} существует пропорциональность в степени влияния на температуру плавления. Рассмотрим пример, когда $P_{H_2O} = 4000 \text{ бар}$. При этом давлении температура плавления щелочного базальта снижается на $t_1 = 150^\circ$, а оливинового толеита — на $t_2 = 220^\circ$. Снижение f_{O_2} уменьшает t ликвидуса еще на $t_3 = 55^\circ \text{C}$ — для щелочного базальта и на некоторую величину t_4 — для толеита. По условию

$$\frac{\Delta t_1}{\Delta t_2} = \frac{\Delta t_3}{\Delta t_4}, \quad \Delta t_4 = 73^\circ.$$

Можно предположить, что при низких значениях P_{O_2} температура кристаллизации (плавления) железистых фаз снизится настолько, что в остатке

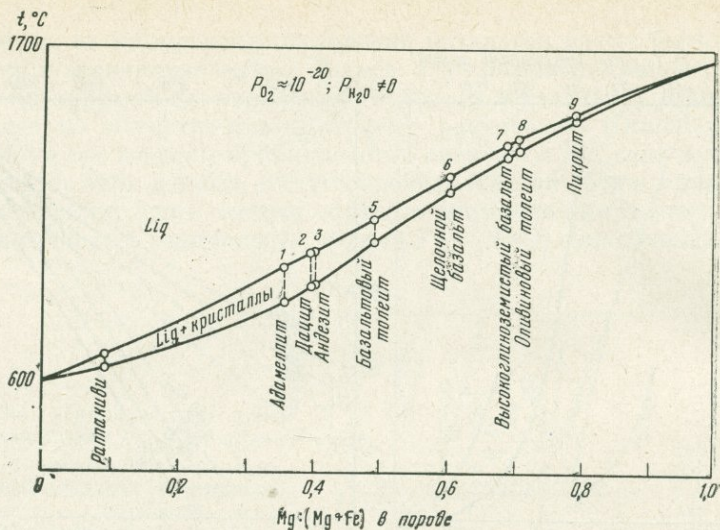


Рис. 146. Гипотетическая диаграмма ликвидусных и солидусных соотношений при дифференциации перидотита в резко восстановленных условиях при $P_s = 40$ кбар (ср. с рис. 134)

окажется кислый расплав, обогащенный железом. Такие породы известны на древних щитах. Например, на Украинском кристаллическом массиве вблизи Кировограда вскрыт массив крупнозернистых фаялитовых гранитов типа рапакиви, внедрившихся в платформенную стадию развития УКМ (верхний протерозой). Схематическая диаграмма состояния такой системы представлена на рис. 146.

Итак, мы рассмотрели последовательно влияние всех известных нам факторов — P , P_{H_2O} и f_{O_2} — на температуру плавления базальтов. Теперь необходимо создать модель, которая бы позволила с некоторым приближением оценить термодинамические условия выплавления базальтов в верхней мантии.

При анализе термодинамических условий гранитизации было отмечено, что не только вода, но и водород снижает температуру ликвидуса. Иначе говоря, в системе с гипотетической газовой смесью $H_2 - O_2$ при возрастании соотношения P_{H_2}/P_{O_2} температура плавления любых пород должна снижаться. И поскольку в указанной газовой смеси вода будет являться промежуточным по составу компонентом ($H_2O = H_2 + 0,5O_2$), можно рассмотреть как бы две части системы: $H_2O - O_2$ и $H_2O - H_2$. Наибольший интерес для нас, очевидно, представляет случай плавления пород, когда $f_{H_2}/f_{H_2O} \gg 1$, т. е. условие, достаточно близкое к мантийным характеристикам.

Степень восстановленности флюида при насыщении расплава водой и водородом можно охарактеризовать соотношением $(P_{H_2O} + P_{H_2}) : P_{O_2}$. С глубиной эта величина должна расти пропорционально возрастанию P_{H_2}/P_{H_2O} до тех пор, пока стабильны будут окислы металлов и кремния в зависимости от T , P и f_{O_2} . Точнее, оно будет изменяться и в более глубоких зонах Земли, где не стабильны силикатные расплавы.

Очень важно определить связь между изменениями P_{H_2O} , P и f_{O_2} при какой-то заданной температуре в пределах верхней мантии (до 400 км). Из этих трех параметров независимо можно задавать лишь один — общее давление (литостатическое давление) P_s .

Основываясь на данных по содержанию воды в стеклах базальтового состава (до 12 вес. %), можно очень приближенно¹ оценить P_{H_2O} с по-

¹ Так как не учитывается влияние $P_s > P_{H_2O}$.

мощью диаграммы рис. 137. Так, при 12%-ной концентрации воды в стекле равновесное давление P_{H_2O} может быть не ниже 8 кбар при 1100° С. Предельное значение P_{H_2O} , по-видимому, не превзойдет 10 кбар на глубинах до 100—150 км под океанами и континентами. В то же время температура равновесий, как было показано, не превышает в среднем 1200—1300° С на глубинах даже до 200—300 км. Зона волнового (слой Гутенберга), где наблюдается некоторое снижение скоростей прохождения упругих волн, простирается под океанами на глубине 50—60 км, а под континентами — 100—200 км (Dorman, Ewing, Oliver, 1960). Ее природа рассмотрена в работе В. В. Белоусова (1966). Видимо, в развитие идей Ф. Пресса (Магницкий, 1965) он предложил гипотезу состояния вещества в волноводе. В. В. Белоусов предположил, что в этой зоне происходит частичное плавление пород мантии. Сосуществование капель базальтового расплава с ультраосновным остатком обуславливает понижение скоростей проникновения сейсмических волн. Простейшие расчеты как будто подтверждают эту догадку (Anderson a. Spetzler, 1970).

Гипотеза В. В. Белоусова в какой-то мере увязывается с предложенной моделью флюидного режима Земли (Маракушев и Перчук, 1974). Действительно, разогрев флюидов вследствие их окисления (реакции с окислами) может происходить в верхних частях мантии и в нижних частях земной коры. При этом незначительное возрастание фугитивности кислорода приведет к резкому возрастанию f_{H_2O} за счет снижения f_{H_2} (окисление водорода). Это иллюстрировалось на диаграммах рис. 96, где видно, что в узком интервале изменения f_{O_2} резко снижается f_{H_2} . Как отмечалось в предыдущей главе, этот процесс в природе идет неравновесно, а кинетика реакции «горения» водорода сопровождается выделением тепловой энергии. Образующаяся вода и высокая температура благоприятствуют выплавлению базальтов из пород мантии. Таким образом, P_{H_2O} в некоторой области верхней мантии должно возрастать скачком. В зависимости от степени тектонического развития региона (океанический или континентальный рифт, геосинклиналь или платформа и т. п.) этот эффект должен проявиться на разных глубинах, давая производные базальтоидных магм различной щелочности.

Не всегда, однако, базальтоидный магматизм сопряжен с водными флюидами. При формировании целого ряда стратиформных плутонов платформ нередко преобладают резко восстановленные газовые флюиды, содержащие пары серы, азот, водород, метан и другие газы. Большой материал по газовому составу таких интрузий опубликован в работах И. А. Петерсилье. В одной из последних его статей (Петерсилье и др., 1970) приводятся данные по азотисто-углеводородным газам Мончегорского плутона (в объемных %): He — 0,62—3,74; H_2 — 0,08—0,80; CH_4 — 53,33 — 74,50; C_2H_6 — 0,25—2,52; C_3H_8 — 0,01—0,11; N_2 — 24,04—39,9. В одной пробе обнаружено 2,5% аргона. Обычно магматические породы такого состава с резко восстановленным газовым режимом внедряются в период относительно спокойного тектонического состояния платформ.

В периоды активизации тектонических процессов, особенно при заложении континентальных рифтов, состав флюидов и магм резко изменяется. В жесткой еще коре возникают зоны разрыва весьма глубинного заложения, по которым внедряются наиболее глубинные, щелочные основные и ультраосновные породы (ийолиты, мельтейгиты, уртиты, нефелиниты и т. п.). Нередко можно видеть, что комплексы таких пород сопровождаются полями (или же потоками) развития карбонатитов, возникновение которых, несомненно, связано с глубинным флюидным режимом. Поэтому представляется целесообразным обсудить здесь генезис этих своеобразных горных пород.

Карбонатиты как возможные продукты карбонатизации базальтоидных магм

Происхождение карбонатитов — сложная и дискуссионная проблема. Наряду с очевидным метасоматическим генезисом карбонатитовых месторождений (Саяны, Урал, Средняя Азия и др.) известны случаи их магматической природы. Классические примеры общеизвестны. В первую очередь это вулканические излияния карбонатитовых лав в Танзании, описанные Даусоном (Dawson, 1962), а также в Уганде — Кноррингом и Бойсом (Knorring, Bois, 1961). Кристаллы кальцита нередко встречаются в фонолитах и в других эффузивных породах повышенной щелочности (Заварицкий, 1960; Holmes, 1942; Saggerson, 1952). Примеры кальцитсодержащих фонолитов и тингуаитов из Маймеча-Котуйской провинции щелочно-ультраосновных пород описаны Л. С. Егоровым (1964). Особый интерес представляют находки таблитчатых микролитов кальцита в кимберлитах трубки «Мир» (Зольников и Маршинцев, 1965; Маршинцев, 1967), а также тела «карбонатитовых кимберлитов» в районе Альне в Швеции (Eskermann, 1963). Разнообразные случаи магматической природы кальцита описаны А. Г. Жабиным (1967_{1,2}).

Наряду с бесспорно магматическими карбонатитами известны находки различных даек карбонатитового состава либо кальцитсодержащих ультраосновных-щелочных пород и лампрофиров. Инъекционные дайки и тела карбонатитов в Маймеча-Котуйской провинции описаны А. Г. Жабиным и Г. Е. Черепивской (1965), в районе Брейвикбоса в Северной Норвегии — Штуртом и Рамзаем (Sturt a. Ramasay, 1965). Дайки лампрофиров с овоидами кальцита совсем недавно обнаружены Жиро (Girault, 1968) среди комплекса норитов, перидотитов и пироксенитов в районе д'Ока в Канаде.

В любом случае находок карбонатитов либо кальцитсодержащих магматических образований устанавливается один и тот же общеизвестный факт — связь со щелочными или ультраосновными-щелочными породами вулканических и гипабиссальной фаций глубинности. Это относится не только к перечисленным примерам, но и ко всем известным комплексам Восточной Сибири, Кольского полуострова, Африки, Чехословакии, Бразилии, Северной Америки и других районов мира (Бородин, 1957; Егоров, 1964; Кухаренко и др., 1965; Гинзбург, Нечаева и др., 1958; Кореcky 1966; Mc Call, 1963 и др.).

Тесная ассоциация карбонатитов с базальтоидными породами породила у петрологов ряд гипотез о механизме и физико-химической сущности отделения карбонатитовой магмы от силикатной. Ведущее место среди них занимает идея ликвационной природы карбонатитового расплава, которую наиболее последовательно развивал С. И. Томкеев (1962), а также известные экспериментаторы Вилли и Таттл (Wylley, Tuttle, 1962), впервые кристаллизовавшие кальцит из расплава в системе $\text{CaO} - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$. Костер ван Грус и Вилли (Koster van Groos, Wylley, 1966) экспериментально установили область несмесимости карбонатного и силикатного расплавов в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{CO}_2$, а Фергюсон и Куррье (Ferguson a. Currie, 1971) привели петрологические и экспериментальные доказательства несмесимости этих расплавов на примере щелочных ультраосновных даек в Онтарио. Петрографические данные по несмесимости основных лав и карбонатитов можно найти в работах Э. А. Ланда (1971), А. Д. Харькина и И. А. Погудина (1971).

В основу создания модели ликвационного генезиса карбонатитов недостаточно положить только температуру и состав системы. Теперь уже общеизвестно, что природные системы открыты в отношении ряда вполне подвижных компонентов. И этого нельзя не учитывать при выяснении природы и механизма образования магматических карбонатитов. Уже из простого факта их тесной ассоциации со щелочными породами следует необходимость анализа не только режима углекислоты, но и щелочей, активности

которых резко влияют на состав конечных продуктов дифференциации базальтовой магмы. В частности, при изучении магматических серий эффузивных пород, с которыми ассоциируют карбонатиты, во всех случаях наблюдается последовательное нарастание щелочности внедряющихся или изливающихся фаз. Особенно ярко это проявляется в увеличении К/Na-соотношения. Например, для Маймеча-Котуйской провинции А. Г. Жабиным (1967) вычислены следующие средние цифры:

Тип породы	К/Na	Тип породы	К, Na
Покровы базальтов	0,5	Ультраосновные щелочные породы	
Долериты		лавы	0,66
силлы	0,46	дайки	1,02
дайки	0,72	Дайки карбонатитов	2,00
Покровы трахибазальтов	0,86	Лавы трахитов	9,38

Почти во всех вулканических комплексах, в которые входят карбонатиты, первые фазы внедрения представлены обычными базальтами. Но последующие фазы — продукты дифференциации базальтовой магмы — представлены все более щелочными разновидностями пород. Из этого следует, что щелочность может служить не только фактором, предопределяющим появление карбонатитов, но и своеобразным индикатором при выяснении их природы. Решающую роль в отделении карбонатитового расплава от силикатного играет давление углекислоты, в связи с чем можно рассмотреть следующую возможную модель.

Вследствие ограниченной растворимости углекислоты в силикатных расплавах повышение ее парциального давления в системе неизменно должно привести к расслоению. В значительных по объему магматических камерах это выразится в появлении множества «капель» карбонатного флюида, состоящего из CO_2 , H_2O и, по-видимому, щелочей. Средство CO_2 к CaO в случае базальтового первичного расплава должно привести к экстрагированию кальция из силикатного расплава в карбонатный флюид, что в принципе и дает расслоение системы на карбонатную жидкость и обедненный кальцием алюмосиликат — расплав типа ийолита.

Миграция карбонатных капель через базальтоидный расплав может привести к следующему: 1) расширению декальцизации силикатной магмы и 2) увеличению химической активности вполне подвижных щелочей на границе двух фаз вследствие эффекта кислотно-основного взаимодействия (Коржинский, 1959).

В ходе такой дифференциации базальтового расплава капли карбонатной жидкости постепенно могут слиться в единый «поток» и отделиться от силикатной магмы. В результате карбонатная жидкость будет состоять преимущественно из смеси компонентов CaO, Na_2O , CO_2 и H_2O . Вулканические излияния карбонатных лав такого состава, как отмечалось, были описаны в Танзании и Уганде. В обоих случаях Ca — Na-карбонатиты ассоциируют с эффузиями ийолитового и нефелинового состава. Недавно были найдены и потоки кальцитовых карбонатитов среди лавовых излияний вулкана Керимаси, в рифтовых зонах Восточной Африки (Герасимовский и Поляков, 1970).

Возможность карбонатизации базальтоидных жидкостей следует также из простого сопоставления химических анализов пород, дающих непрерывную серию от пикрита до уртита — крайне щелочного конечного члена серии. На диаграмму рис. 147 по данным табл. 112 нанесены точки составов восьми образцов пород. Все они ложатся на одну линию, обозначающую путь дифференциации некоторой базальтовой магмы состава 8 на пикритовую и щелочную подсерии, причем последняя может возникнуть лишь при условии декальцизации базальта. В противоположном случае

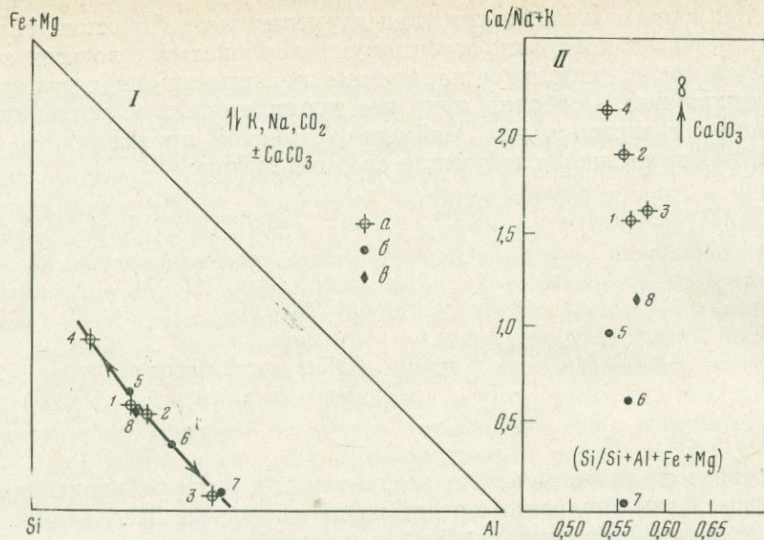


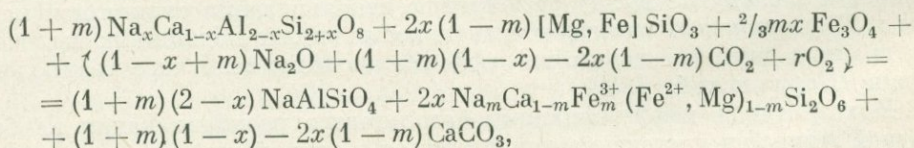
Рис. 147. Диаграммы составов базальтоидных пород, ассоциирующих с карбонатами. Точки нанесены по данным табл. 112

a — основные и ультраосновные породы; *b* — ультраосновные — щелочные породы; *e* — базальт

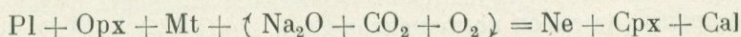
дифференциация приведет к образованию пород типа анортозитов (ср. точки 3 и 7 на диаграмме рис. 147).

На диаграмме II (см. рис. 147) видно, что при одинаковой кремнекислотности породы различаются по содержанию щелочей и кальция. Смена щелочности здесь также закономерна — от пикрита до уррита. И, как отмечалось, оптимальный состав магмы, из которой может возникнуть уррит при декальцизации и ощелачивании с образованием карбоната, соответствует анортозиту.

Рассмотрим некоторые гипотетические реакции, которыми можно описать процесс карбонатизации базальтоидных магм. В случае первичного гиперстеневого базальта (или норита) процесс может происходить по схеме

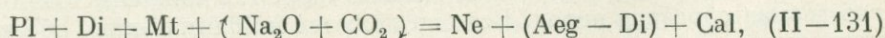
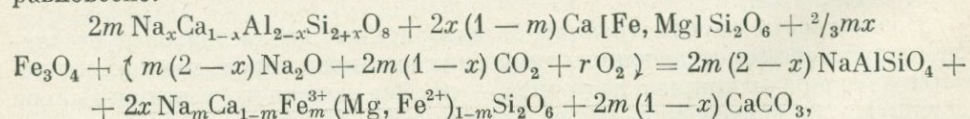


т.е.



или: норитовый расплав + $\{ \text{Na}_2 \text{O} + \text{CO}_2 \}$ → ийолит + карбонатит, где r — некоторое количество O_2 , необходимое для окисления Fe.

При этом особенно важное значение должно иметь следующее смещенное равновесие:



или:

базальтовый расплав + $(\text{Na}_2 \text{O}_2 + \text{CO}_2)$ → ийолит + карбонатит.

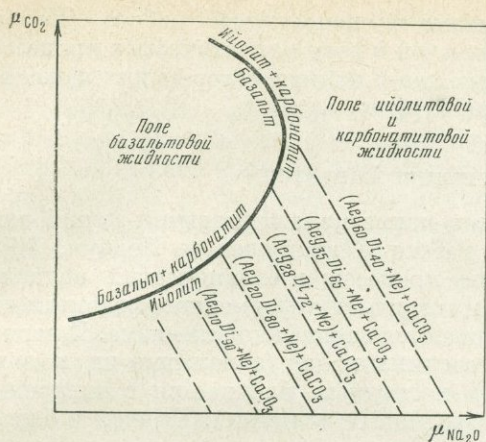


Рис. 148. Диаграмма μ_{CO_2} — $\mu_{\text{Na}_2\text{O}}$ для базальтоидного расплава, расщепившегося на ийолитовую и карбонатитовую жидкости

Пунктиром намечены линии постоянного состава ийолитового расплава

На диаграмме $\mu_{\text{Na}_2\text{O}} - \mu_{\text{CO}_2}$ (рис. 148) проведены линии постоянного состава ийолитового расплава. Они определяются как общей щелочностью системы, так и составом плагиоклаза в исходном базальтоиде. Углы наклона этих линий рассчитываются по формуле

$$\text{tg } \alpha = \frac{d\mu_{\text{CO}_2}}{d\mu_{\text{Na}_2\text{O}}} = \frac{n_{\text{Na}_2\text{O}}}{n_{\text{CO}_2}} = - \frac{2-x}{2(1-x)} \quad (\text{II}-132)$$

Диаграмма рис. 148 иллюстрирует возможность разделения базальтового расплава на ийолитовый и карбонатитовый в условиях возрастания давления углекислоты и щелочности. С другой стороны, она объясняет возможность образования первичного кальцита во многих щелочных породах, что уже в какой-то мере обсуждалось ранее (Перчук, 1963, 1964). Одним из лучших доказательств рассмотренной схемы могут служить кальцитонесные ультраосновные щелочные лавы в Конго и Уганде, описанные Холмсом (Holmes, 1942), а также в Онтарио в Канаде — изученные Фергюсоном и Куррье (Ferguson a. Currie, 1971). Ссылки на подобные породы можно найти и в справочнике А. Н. Заварицкого (1960).

В заключение следует отметить некоторую общность карбонатизации в ходе метаморфических, метасоматических и магматических процессов. Д. С. Коржинский (1940) установил увеличение парциального давления CO_2 с ростом глубинности метаморфизма, приводящее к карбонатизации кальцийсодержащих минералов. Роль химических активностей CO_2 и Na_2O в ходе метасоматического образования и преобразования щелочных

Т а б л и ц а 112

Химический состав базальтовых пород (Перчук, 1971₂)

Окислы	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO_2	50,39	48,24	50,40	40,75	43,00	42,80	45,61	48,03
Al_2O_3	16,06	17,88	28,30	8,49	13,78	18,95	27,76	15,70
Fe_2O_3	2,43	3,16	1,06	5,85	5,63	3,86	3,67	5,38
FeO	7,86	5,59	1,12	10,04	5,09	4,84	0,50	6,37
MgO	8,37	7,51	1,25	11,14	8,14	3,16	0,19	6,17
CaO	9,20	10,99	12,46	12,71	12,90	10,47	1,73	8,95
Na_2O	2,61	2,82	3,67	2,90	5,74	9,63	16,25	3,11
K_2O	0,79	0,89	0,74	0,60	2,70	2,26	3,72	1,52

Примечание. 1 — норит; 2 — габбро; 3 — анортозит; 4 — пикрит; 5 — мельтейгит; 6 — ийолит; 7 — уртит; 8 — базальт.

пород и карбонатитов была показана в специальной работе (Перчук, 1966₂). Аналогичный эффект не исключен в ходе магматических процессов. Современные излияния карбонатных лав и кальцитсодержащих щелочных эффузий — очевидное тому доказательство.

Проблема эволюции магматизма

Основные направления эволюции магматизма в развитии земной коры рассматривались в специальной работе (Маракушев и Перчук, 1973). Было показано, что магматические процессы в океанических областях, в геосинклинальных структурах и на стадии платформенного развития имеют много общих тенденций, но отличаются спецификой химизма. В ранние, эмбриональные стадии развития геосинклиналей (заложение их в зонах срединных океанических хребтов) магматизм начинается с внедрением альпинотипных гипербазитов и базальтовых излияний. Причем в базальтовом магматизме намечается достаточно четкая последовательность: оливиновый толеит → высокоглиноземистый базальт → щелочной базальт. В геосинклинальную стадию развития коры этот ряд имеет продолжение: андезит → дацит → липарит (или же диорит → гранодиорит → гранит); широко развиты процессы гранитизации. Субплатформенный период обычно отмечен внедрениями нефелиновых и щелочных сиенитов, щелочных габброидов, анортозитов, рапакиви, габбро-норитов и т. п. Наконец, в эпоху консолидации коры (платформы и океанические консолидированные поднятия) широко развит основной (траппы и интрузии габбро-диабазов) и ультраосновной-щелочной магматизм (меймечиты, кимберлиты, ийолиты, нефелиновые и лейцитовые базальты, карбонатиты и т. п.).

В этой эволюции легко заметить одну общую тенденцию: по мере преобразования океанической коры в континентальную и в дальнейшей ее консолидации магматизм эволюционирует от ультраосновного в сторону среднего и кислого. Начиная со стадии субплатформенного состояния намечается обратная картина, но резко усиливается щелочной фон. Это, несомненно, связано с глубиной генерации магм, максимум которой приходится на платформенную стадию развития коры. В этой очень общей схеме можно найти различные отклонения и даже повторяемость, цикличность в изменении химического состава магматических продуктов. Однако почти всегда любые частные случаи отражают элементы общей эволюции. Так, для стадии консолидации коры, начиная с субплатформенного ее состояния, общая тенденция эволюции прослеживается в сторону возрастания основности магм. То же наблюдается в отдельных циклах магматизма. Такие соотношения, в частности, отмечаются для траппового вулканизма Норильского района, где выделено (Годлевский, 1959) четыре цикла: один пермский и три в триасе. Каждый из этих циклов «...начинается более кислыми разностями траппов и заканчивается более основными» (Годлевский, 1959, стр. 61). Обратная петрохимическая цикличность широко обсуждается Т. И. Фроловой (1970) на примерах геосинклинального вулканизма.

Обращает на себя внимание корреляция, намечающаяся между эволюцией магматизма и степенью пластичности коры. Основной и ультраосновной магматизм развиты в эпохи «экстремальных состояний коры»: на ранних этапах она тонкая (до 10 км), а на поздних — наиболее мощная (до 70—80 км), но в обоих случаях жесткая. И лишь на геосинклинальной стадии кора приобретает пластичность. Иначе говоря, эволюция магматизма сопряжена с явлениями растяжения и сжатия земной коры, хорошо доказанными в геодинамике и геотектонике.

Наконец, следует еще раз подчеркнуть сходство магматического «облика» на ранних и поздних этапах развития коры, которое отчетливо наметилось в эволюции метаморфических поясов и в термодинамическом (температурном и флюидном) режиме петрогенеза.

В нашей работе мы попытались разработать критерии для оценки влияния температуры, давления и фугитивностей газовых компонентов на минеральные равновесия. Это дало возможность количественно оценить термодинамические условия магматических и метаморфических процессов. Обобщение всех данных позволило наметить закономерности термодинамического режима петрогенеза в земной коре и в верхней мантии. Иными словами, были выведены количественные зависимости t , P_{CO_2} , $P_{\text{H}_2\text{O}}$, P_{O_2} , $f_{\text{CO}_2}/f_{\text{CO}}$ и $f_{\text{H}_2\text{O}}/f_{\text{H}_2}$ от общего давления — параметра, сопряженного с глубиной земных недр. Оказалось, что термодинамический режим четко отражает специфику метаморфизма и магматизма в зависимости от тектонической «зрелости» данного участка коры. Иначе говоря, термодинамический режим сопряжен с геотектоническим, и это открывает новые возможности для дальнейших комплексных исследований земной коры.

Вместе с тем скучность петрографического материала с глубин 40—200 км и полное отсутствие данных для более глубоких горизонтов верхней мантии ограничивает возможности непосредственного анализа термодинамических условий минеральных равновесий в этих породах. Наконец, практически невозможно получить прямую информацию о составе пород и минералов на глубинах более 300 км. Хотя генерация магм здесь вполне вероятна, пока нет каких-либо серьезных доказательств излияния их на поверхность или внедрения в земную кору. Если связывать выплавление магм с очагами глубокофокусных землетрясений, то наиболее глубокие выплавки следует ожидать до 700 км ($P_s \approx 200\text{—}230$ кбар).

Итак, мы лишены возможности непосредственного изучения процессов, протекающих в глубинных частях мантии. Остается путь теоретического моделирования на основе закономерностей, установленных для менее глубоких горизонтов земли. И хотя такие модели остаются гипотетическими, каждая из них способствует разработке наиболее оптимальных вариантов и схем.

Очень кратко мы рассмотрели современные представления геофизиков и отчасти геологов о внутреннем строении, свойствах и составе глубинных частей Земли. Эти представления возникли на базе многолетних геофизических исследований (сейсмика, магнетизм, данные по электропроводности и тепловым потокам, эксперименты по выявлению физических свойств горных пород и минералов при сверхвысоких давлениях, теоретическое моделирование и т. п.). Однако практически ни в одном из этих исследований не учитывается огромная роль флюидов в строении и эволюции глубинных частей не только коры, но и мантии. Эта роль в петрогенетических процессах хорошо известна петрологам и геохимикам. Она очевидна из материала, сведенного в последних двух главах этой книги, а также из наших предшествующих публикаций (Маракушев и Перчук, 1971, 1973; Перчук, 1972₄).

В качестве постановки вопроса (но не более) здесь мы обсудим с учетом флюидного режима Земли некоторые вопросы ее глубинного химического строения, причины возникновения четких границ между отдельными ее оболочками, происхождение глубинных магм в связи с геотектонической эволюцией и глубокофокусными землетрясениями. Вероятно, многие из этих рассмотрений могут показаться слишком гипотетичными. Однако следует обратить внимание на то, что все эти вопросы при развиваемом подходе хорошо увязываются между собой. Это может создать основу для работы в будущем достаточно строгой и оптимальной гипотезы.

На всем протяжении эволюции Земли из ее недр выделялись и выделяются флюиды — газовые и жидкие слабощелочные растворы преимущественно водного, хлорно-углекислого и азотного состава. Об этом свидетельствует состав атмосферы и мирового океана, а также газово-жидких включений в минералах. Заметная роль принадлежит сере, фтору, хлору,

углеводородам и некоторым другим газам, так или иначе определяющим минералогический состав пород в некоторых участках земной коры. До настоящего времени ни одно образование и извержение вулкана не происходит без участия флюидов. Все эти факты заставляют нас искать источники флюидов — концентраторы газовых компонентов, которые из-за тех или иных причин вынуждены «расстаться» с этими компонентами.

Источники флюидов

В. И. Вернадский (1960) обратил внимание на то, что концентрация кислорода с переходом от внешних оболочек Земли (включая атмосферу) к внутренним быстро снижается; при этом с глубиной должна возрастать роль водорода, сосредоточенного в гидридах. Гипотезу «изначально гидридной Земли» развивает В. Н. Ларин (1971). Он предполагает, что нижняя мантия и ядро сложены гидридами тяжелых металлов, разложение которых приводит к выделению водорода и металлизации внутренних частей Земли. По нашим представлениям (Маракушев и Перчук, 1971) источниками флюидов могут служить не только гидриды, но и окислы, нитриды, сульфиды и другие соединения щелочных металлов с газовыми компонентами. Термодинамический расчет показывает, что давление благоприятствует стабилизации соединений именно легких металлов и элементарных форм тяжелых металлов. Это иллюстрировалось на примере окислов (см. рис. 101), но легко показать и на ряде других газово-металлических соединений. Карбиды занимают здесь промежуточное положение, так как кислородные соединения углерода и углеводороды возникают в процессе разложения MeC под воздействием кислорода и водорода ($MeC + 0,5O_2 = Me + CO$; $MeC + 2CO = 2Me + CO_2 + C$; $2MeC + H_2 = 2Me + C_2H_2$ и т. п.).

Расчеты показали, что гидриды тяжелых металлов вообще неустойчивы. А поля стабильности карбидов этих металлов с возрастанием давления постепенно выклиниваются с образованием парагенезиса металл + алмаз. Таким образом, на больших глубинах должны быть устойчивы ассоциации плотных силикатов с тяжелыми металлами и карбидами. При еще больших давлениях (глубинах) должны преобладать парагенезисы тяжелых металлов, углерода с карбидами, силицидами и подчиненным количеством гидридов, нитридов и сульфидов легких металлов. Об этом, как отмечалось в третьей главе, свидетельствуют находки в платформенных интрузиях карбидов кремния, вольфрама, титана и железа, сульфидов калия, самородного железа и т. п. Нестойкость гидридов легких металлов известна в химии (Галактионова, 1967), поэтому находки их в естественных породах весьма маловероятны.

Согласно развиваемой гипотезе, в зонах восходящей гравиконвекции на больших глубинах происходит некоторое разуплотнение мантии, что приводит к разложению газовых соединений легких металлов, главным образом гидридов и нитридов щелочных металлов. Выделившиеся при этом газы обогащены щелочами и почти не содержат кислорода. Диффузия их кверху облегчена процессом восходящей конвекции вещества мантии и чрезвычайно легкой проникающей способностью водорода (как известно, он используется в металлургии для рафинирования жидких металлов методом продувки). В частности, именно этим свойством водорода В. Н. Ларин (1971) пытается объяснить сложность химического состава пород земной коры и верхней мантии (выше границы Голицына).

При проникновении резко восстановленных газовых струй в верхние горизонты Земли происходят реакции их с силикатами (либо с их расплавами) и другими кислородными соединениями. Кинетикой этих реакций мы и объясняем разогрев флюидов и связанные с этим частичное плавление пород мантии и коры, а также, как нам кажется, метаморфизм (Маракушев и Перчук, 1971).

Глубинность генерации магм и корреляция их состава с типами земной коры

Если отвлечься от деталей строения земной коры в различных структурах и от вариаций в ней магматических проявлений, то в самом общем случае можно обнаружить довольно простую и ясную закономерность. Базальтовые излияния преимущественно связаны с эвгеосинклинальными структурами, развитыми еще в коре океанического типа. Магматические очаги малоглубинны, преобладают «примитивные» базальты (Engel a. oth., 1965) как продукты частичного плавления вещества мантии. В зонах перехода от океана к континенту наблюдается раскисление магм, глубины магматических очагов достигают 60—70 км. Четко выражена так называемая андезитовая линия. Наконец, формирование антиклинальных поднятий сопровождается дальнейшей химической эволюцией земной коры вплоть до «гранодиоритового» ее состава. В этом случае принято считать, что гранитоиды — продукты частичного плавления земной коры либо магматического замещения терригенных толщ гранитоидами. Отвлекаясь пока от механизма формирования континентальной коры, имеющей валовой гранодиоритовый состав, логично предположить, что кислый магматизм здесь обусловлен и более глубинными очагами генерации магм. На это мы обращали внимание в четвертой главе в связи с глубиной рапакиви.

Физико-химическую сторону этой проблемы можно проанализировать с помощью эффекта, который иллюстрировался на диаграмме рис. 134, II, где максимум давления приходится на дацит (адамеллит). В связи с этим максимумом высказывалось предположение, что дациту, а не андезиту должен соответствовать и минимум температуры. Тогда станет понятной эмпирическая закономерность связи типа коры с составом магматических продуктов:

Кора	Океаническая	Промежуточная	Континентальная
Магма	Базальтовая (габбро)	Андезитовая (диорит)	Дацитовая (гранодиорит)
Глубина выплавления	Малая	Средняя	Большая
Температура выплавления, °С	1200	1200	1100
Глубина «водновода», км	50—60	50—100	100—200

Иными словами, определенному уровню кремнекислотности соответствуют вполне определенные значения температуры и давления на ликвидусе.

Это отражено на диаграмме рис. 149, где четко намечается корреляция между составом магм (типом коры), температурой и давлением. Очевидно, что дацитовому составу соответствуют T_{\min} и P_{\max} , тогда как базальты могут выплавляться при относительно низких значениях общего давления, но при высокой температуре.

Диаграммы на рис. 149 не являются гипотетическими. Они основаны на экспериментальных данных по сухому плавлению пород и расчетах с учетом $P_s > P_{H_2O} = 5$ кбар. Эти расчеты выполнялись в четвертой главе, а здесь интерпретированы в связи с кремнекислотностью коры различного типа.

Диаграмма на рис. 150 дает общее представление о тенденции изменения температуры и глубины выплавления магм, свойственных определенным типам земной коры. Это попытка количественной интерпретации рассмотренной схемы.

В последнем разделе четвертой главы были намечены основные этапы и закономерности в эволюции магматизма, отражающей глубину генерации магм. В общем случае намечалось увеличение щелочности магм на поздних этапах эволюции. Но более важной представляется корреляция

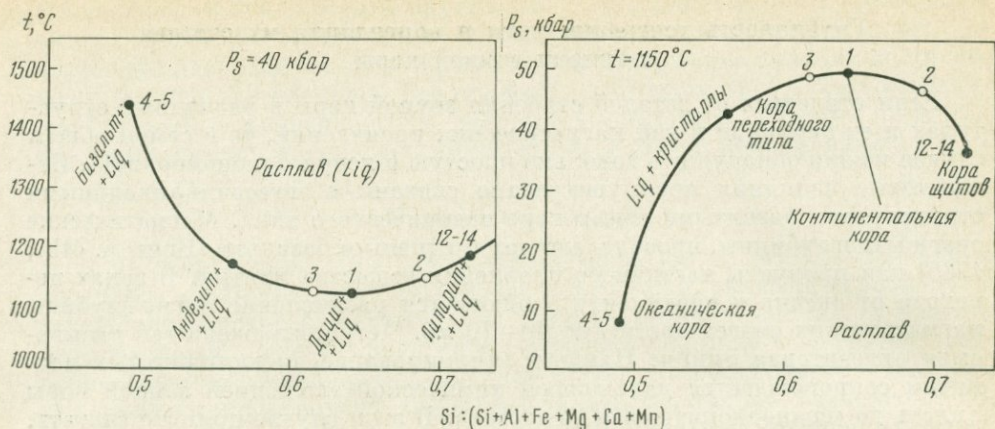


Рис. 149. Экстремальные значения температуры и общего давления при дацитовой кремнекислотности расплавов — корреляция между типом земной коры и T — P_s -параметрами выплавления магм при $P_{H_2O} = 5$ кбар (номера точек см. в табл. 4 и 5)

состава магм со степенью «зрелости» земной коры континентального типа, со степенью ее сжатия либо растяжения. Это должно отражать глубинность генерации магм и роль флюидов в этой генерации. Индикатором глубинности может служить отношение K/Na в магматических породах, что основано на эффекте разделения K и Na между расплавом и кристаллическим остатком при высоких и сверхвысоких давлениях: расплав всегда богаче калием, чем кристаллы, но беднее натрием (Марков и др., 1968; Маракушев и Перчук, 1973). По данным экспериментальных исследований (D. H. Green a. Ringwood, 1967; T. H. Green a. Ringwood, 1966) на диаграмму рис. 151 нанесены точки составов различных магматических пород. Выбрано изотермическое сечение ($t = 1400^\circ C$) для ликвидусов этих пород в сухих системах с переменным отношением K/Na . Лишь для кимберлита, у которого очень высокотемпературный ликвидус (Ito, Matsumoto a. Kawai, 1968; см. рис. 135), пришлось принять величину $P_s = 105$ кбар ($t = 1000^\circ C$), соответствующую эффекту гомогенизации в нем клинопироксена и ильменита (Ringwood a. Lovering, 1970). Эта цифра весьма условная. Но она вероятна, если учесть, что кимберлиты выплавляются при значительном P_{H_2O} , о чем свидетельствуют высокие содержания в них воды (до 13—15 вес. %).

На рис. 151 нанесены также точки составов и соответствующие им значения P_s сухого ликвидуса трех рассмотренных типов магм: базальтовой, андезитовой и дацитовой. При калиевости 0,38, как и следовало ожидать, для них намечился максимум по давлению, но важно не это. Внимательный анализ схематической диаграммы на рис. 151 показывает, что в зависимости от глубинности K/Na -отношение в общем случае изменяется однозначно. (Лишь более калиевые, чем дациты, гранитные выплавки соответствуют более низкому давлению.) Однако в системах, содержащих воду, эти соотношения, если не изменятся, то найдут объяснение в более глубинном источнике гранитизирующих флюидов. Здесь выделилось три участка кривых, определяющих глубинный магматизм различных стадий эволюции коры. Участок *A* характеризует малоглубинный базальтовый магматизм эпохи развития срединных океанических хребтов (точнее, океанический рифтогенез) и растекания океанического дна (Le Pichon a. oth., 1965). Участок *B* отвечает магматизму более зрелых стадий эволюции коры — завершающие стадии геосинклинального развития и консолидации (субплатформа). Именно на этом этапе кора приобретает свой общий гранодиоритовый состав, который еще более раскисляется в зонах консолидации наиболее подвижных в прошлом зон, обычно обрамляющих

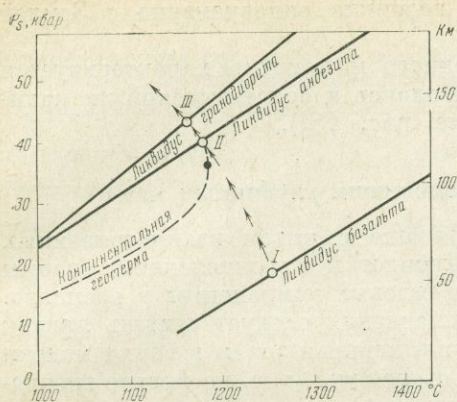


Рис. 150. Общая тенденция изменения температуры и глубины выплавления магм при переходе от океанической коры (I) через кору переходного типа (II) к континентальной (III) (выведены из диаграмм рис. 149 при $P_{H_2O} = 5$ кбар)

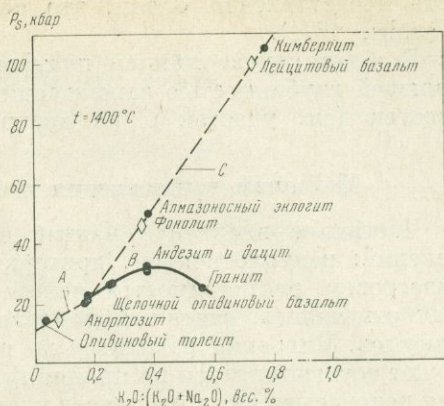


Рис. 151. Изменения калиевости магм в зависимости от общего давления при их выплавлении

жесткие структуры (щиты). Гранитизацию в этих случаях можно связать с глубинными флюидами подщелочного состава (K и Na), которые воздействовали на породы мантии при высоких значениях P_{H_2O} на глубинах 100—150 км (см. рис. 151). Здесь, собственно, и могут зарождаться гранодиоритовые и гранитные магмы как наиболее низкотемпературные выплавки при высоких давлениях. Выплавление этих магм обусловлено возрастанием парциального давления воды во флюиде либо существенно водородным его составом. Вряд ли при этом значительно увеличивается температура.

Химическая эволюция флюидов и магматизма в данном случае строго сопряжена с геотектоникой — она означает завершение сжатия коры в данных ее участках и начало растягивающих явлений. (Внедрение каких-либо масс вещества при любом механизме его перемещения через породы, подверженные значительному сжатию, должно быть затруднено.)

Во многих структурах, прошедших сложный этап геосинклинального развития и консолидирующихся в платформу, этот переходный этап четко маркируется внедрением интрузий щелочных и нефелиновых сиенитов. В начальную эпоху развития континентального рифта, т. е. преобладания растягивающих условий, характер магматизма становится все более глубинным. На этих стадиях проявляется щелочной вулканизм, в котором преобладают фоновитовые и трахитовые излияния весьма глубинного происхождения. Той же точки зрения придерживается и Райт (Wright, 1971), который привел пять весьма веских доказательств значительной глубинности генерации фоновитовых и трахитовых магм.

На данном этапе тектонического развития возникают магмы основного и ультраосновного-щелочного состава: внедряются интрузии и происходят излияния габбро-диоритов и щелочных базальтов, ийолитов и карбонатитов, габбро-диабазов и меймечитов, фоновитов и кимберлитов. Их генерация на всех этапах связана с активностью глубинных флюидов, составом и степенью восстановленности которых во многом объясняется состав магм.

Характерным отличием магматизма докембрийских платформ от более молодых служит широкое проявление чарнокитового и гранитного (типа рапакиви) магматизма. Иначе говоря, гранитизация в докембрии развивалась более интенсивно именно в субплатформенную и платформенную стадии развития коры. По-видимому, в эту эпоху происходит формирование химического состава основной массы континентальной коры, хотя

есть представления о том, что кора возникла одновременно с Землей (Jacobs, 1971).

В общем случае химизм платформенного магматизма характеризуется большей глубиной зарождения расплавов и более высокой их калиево-ностью (см. участок С на диаграмме рис. 151).

Механизм выплавления и перемещения глубинных магм

Частичное плавление мантии сопряжено с рядом взаимосвязанных явлений: разуплотнением, притоком флюидов и их окислением, слабым разогревом, растворимостью некоторых газовых компонентов в расплаве. Как отмечалось, основным фактором плавления следует считать приток флюидов. Миграция расплавов по разуплотненным зонам в верхи мантии может осуществляться по принципу газового бура, т. е. на фронте внедрения водонасыщенных расплавов идет непрерывное выделение газов (сквозь магматический флюид Коржинского), избыточных по отношению к равновесной растворимости их в магме. Опережающий фронт флюидов, обладающих высокой агрессивной способностью в поле градиента давления, обеспечивает достаточно высокие скорости внедрения магм.

В пределах жесткой коры опережающие потоки флюидов всегда наблюдаются при возникновении вулканов, при активизации уже действующих вулканов. Они четко реставрируются при анализе контактовых явлений магматической стадии, на что впервые обратил внимание Д. С. Коржинский (1953). Решающая роль механизма «газового бура», на наш взгляд, наиболее ясна на примере интрузий кимберлитов и родственных с ними пород. Какая-либо иная модель вряд ли может объяснить трубчатое строение этих тел, проникающих на огромные глубины.

Поднимающиеся объемы магмы не бесконечны в своих размерах. Это жидкие массы, перемещающиеся в вязких породах мантии, отшнурованные одна от другой в виде гигантских «капель». Высокие скорости их перемещения препятствуют активному взаимодействию магм с породами мантии и коры. Непрерывно находясь во «флюидном облаке», эти магмы скорее воздействуют на вмещающие породы, чем ассимилируют их.

Если скорость притока и окисления флюидов в данный участок мантии больше скорости плавления и миграции газовой-магматических масс в более высокие горизонты, не исключено нарушение сплошности вследствие высокого газового давления. При этом возможны взрывные явления, фиксирующиеся на поверхности как глубокофокусные землетрясения. Именно этим можно объяснить неразрывную связь вулканизма с активной флюидной деятельностью и с глубинными землетрясениями. Она прослеживается во всех вулканических областях.

Происхождение некоторых геофизических границ

Непрерывная дегазация или же флюидная деятельность мантии неизбежно должна привести к разделению вещества в пространстве. В связи с этим рассмотрим модель, где в течение десятков или сотен миллионов лет происходит инфильтрация флюидов через горные породы мощностью в несколько десятков километров в условиях градиента температуры и давления. Теоретический анализ такой модели проводить нет смысла, так как она полностью описывается теорией метасоматической инфильтрационной зональности Д. С. Коржинского (1969). В соответствии с этой теорией в данной модели должна возникнуть некоторая зональность, напоминающая метасоматическую в наиболее распространенных разрезах, например в скарнах.

Зональность такого типа под названием автореакционной описал В. А. Жариков (1963): $(\text{Cr}_x + \text{Or}_x + \text{Ol}) \rightarrow (\text{Cr}_x + \text{Pl}) \rightarrow (\text{Gr} + \text{Pl}) \rightarrow \text{Gr}$. Различные типы метасоматических колонок автореакционного

Сопоставление обычной скарновой зональности с вертикальной зональностью в коре континентального типа (упрощенные модели)

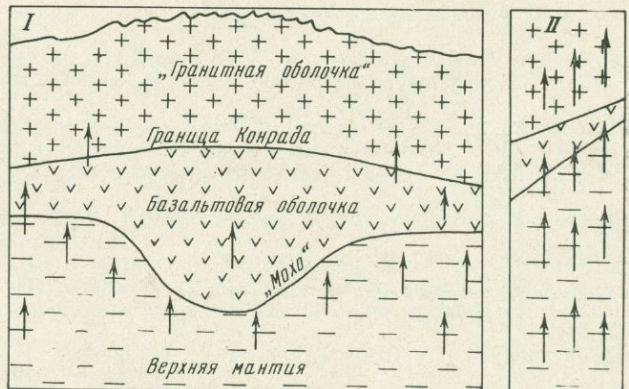
Скарновая зональность	Зональность континентальной коры
Гранит	«Гранитная оболочка» с валовым химическим составом № 2; см. табл. 4 Граница Конрада
Околоскарновая зона (Срх + Pl)	«Базальтовая оболочка» с валовым химическим составом № 3 см. табл. 4; (Срх + Pl) Граница Мохоровичича
Скарн (Gr + Срх)	Верхняя мантия (Сг + Срх) Твердые растворы клинопироксена и граната
Hed — Di	Hed — Di — Jad
Gros — Andr	Gros — Alm — Pyg

типа экспериментально получены в ИЭМ АН СССР в лаборатории Г. П. Зарайского. В контактово-реакционных скарнах достаточно распространенный тип метасоматической зональности выглядит следующим образом: гранит → околоскарновая порода (Срх + Pl) → Срх + Gr → известняк. На контакте гранитов с ультраосновными породами возникают магнезиальные скарновые колонки и т. п. Причем границы между зонами всегда достаточно четкие. Пожалуй, лишь околоскарновые породы не очень ясно отделяются от неизменных пород.

Поразительное сходство со строением подобных метасоматических колонок наблюдается в строении верхних оболочек Земли. Оно проявляется не только в наличии довольно четких границ между геофизическими зонами, но и в их минералогическом составе. Разумеется, парагенетическое сходство проявляется лишь в самых общих чертах, так как на глобальную зональность накладываются мощные градиенты давления, температуры и других интенсивных параметров. В табл. 113 проведено сопоставление инфльтрационной зональности в скарнах с самой общей вертикальной зональностью в континентальной коре. Аналогия очевидна, однако составы клинопироксена и граната соответствуют условиям более высокого давления и низкой фугитивности кислорода.

Подобная зональность может быть смоделирована экспериментально в установке типа «цилиндр — поршень» при градиенте T и P , если в качестве «рабочего тела» использовать перидотит («пиролит») и необходимую

Рис. 152. Схема возникновения обращенной поверхности Конрада над «корнями» гор (I) и модель экспериментальной колонки со скошенным контактом (II) при фильтрации флюидов (направление фильтрации показано стрелками)



навеску водного раствора. Во всяком случае, закономерности химического разделения при постоянной глиноземистости всех зон в образце, как это видно на диаграмме рис. 7, должны проявиться достаточно четко.

«Фильтрационная модель» может объяснить не только природу геофизических границ (Конрада и Мохоровичича), но и возникновение обращенной поверхности Конрада над «корнями» гор. Это своеобразное утолщение базальтовой оболочки (рис. 152, *1*) в областях современных горных систем находит самое различное объяснение в геофизической литературе (Субботин и др., 1968). Вместе с тем положение поверхности контакта по отношению к направлению фильтрации флюидов аналитически рассматривалось Д. С. Коржинским (1969). Им было показано, что мощность метасоматических зон во многом определяется углом, под которым направлен поток растворов к плоскости контакта. В этом отношении также интересны результаты экспериментального моделирования метасоматической зональности, которое проводилось Г. П. Зарайским в ИЭМ АН СССР. В опытах со скошенными контактами при высоких P и T в ряде случаев диффузионных метасоматических колонок наблюдается утолщение зоны в той части, которая скошена к направлению потока (см. схему на рис. 152). Эти опыты не носили специального и систематического характера. Поэтому пока трудно утверждать однозначность предложенного решения. Вероятно, целенаправленные эксперименты прольют свет на эту проблему.

Следует обратить внимание на то, что «фильтрационная модель» — не единственный механизм, приводящий к возникновению четких границ между оболочками Земли. Все геохимические и петрологические процессы — магматизм, метаморфизм, осадконакопление и денудация — приводят к разделению вещества. В частности, при формировании коры океанического типа решающая роль в образовании границы Мохоровичича может принадлежать «механизму зонной плавки» (Виноградов, 1962). Однако при развитии срединных океанических областей в эвгеосинклинальные и далее в миогеосинклинальные зоны инфильтрация в кору метаморфических и гранитизирующих флюидов усиливает процесс разделения оболочек. В частности, появляется граница Конрада.

Не исключено, что с дегазацией Земли в какой-то мере связано возникновение границы Голицына (~ 400 км), границы между нижней мантией и ядром. Но это пока еще даже не гипотеза.

ЛИТЕРАТУРА

- Акимов А. П., Берзина И. Г., Гурвич М. Ю., Лутц Б. Г. Содержание урана в экологических включениях из кимберлитовых трубок.— Докл. АН СССР, 1968, т. 181, № 5.
- Алтунин В. В., Гадецкий О. Г. Уравнение состояния и термодинамические свойства жидкой и газообразной двуокиси углерода.— Теплоэнергетика, 1971, № 3
- Аппен А. А. Химия стекла. М., изд-во «Химия», 1970.
- Барт Т. Ф. Измерения палеотемператур гранитных пород.— Чтения им. В. И. Вернадского, IV, Изд-во АН СССР, 1962.
- Белоусов В. В. Земля, ее строение и развитие. Изд-во АН СССР, 1963.
- Белоусов В. В. Земная кора и верхняя мантия материков. Изд-во «Наука», 1966.
- Бернем К. В. Гидротермальные флюиды магматической стадии.— В сб. «Геохимия гидротермальных рудных месторождений». Изд-во «Мир», 1970.
- Бобревич А. П., Гнесушев М. А., Красов Л. М., Смирнов Г. И., Юркевич Р. К. Алмазонасные месторождения Якутии. Госгеолтехиздат, 1959.
- Бобревич А. П., Илупин И. П., Козлов И. Т. и др. Петрография и минералогия кимберлитовых пород Якутии. Изд-во «Недра», 1964.
- Бобревич А. П., Смирнов Г. И., Соболев В. С. К минералогии ксенолитов гроссуляр-пироксен-дистеневой породы (гроспидита) из кимберлитов Якутии.— Геол. и геофиз., 1960, № 3.
- Бойд Ф. Р., Ингланд Дж. Л. Переход кварц — коусит.— В сб. «Вопросы теоретической и экспериментальной петрологии». ИЛ., 1963.
- Бойд Ф. Р., Ингланд Дж. Л. Система энстатит — широп. В сб. «Петрология верхней мантии». Изд-во «Мир», 1968.
- Бондаренко Л. П. Гранулиты и чарнокиты центральной части Кольского полуострова.— В сб. «Чарнокиты» (МГК, 22 сессия, докл. Сов. геол.). Изд-во «Наука», 1964.
- Бондаренко Л. П. Гиперстен-кианитовая ассоциация в гранат-сапфириновых гранулитах и термодинамические условия ее возникновения.— Изв. АН СССР, серия геол., 1971, № 10.
- Бондаренко Л. П., Дагелайский В. Б. Геология и метаморфизм пород Центральной части Кольского полуострова. Изд-во «Наука», 1968.
- Бородин Л. С. О типах карбонатитовых месторождений и их связи с массивами ультраосновных щелочных пород.— Изв. АН СССР, серия геол., 1957, № 5.
- Бразин В. И., Бродская С. Ю., Петрова Г. Н., Печерский Д. М. Глубина очагов вулканов Курило-Камчатской островной дуги по данным термомагнитных исследований вулканических пород.— Физика Земли, 1971, № 5.
- Вальтер А. А. О распределении Mg и Fe между сосуществующими оливковыми и ортопироксеновыми твердыми растворами.— Докл. АН СССР, 1969, т. 187, № 2.
- Василевская Е. Д., Казак А. П. Глаукофановые сланцы Чарского антиклинория.— Геол. и геофиз., 1971, № 3.
- Верма А., Кришна П. Полиморфизм и политипизм в кристаллах. Изд-во «Мир», 1969.
- Вернадский В. И. Избр. соч., т. IV, кн. 2. М., Изд-во АН СССР, 1960.
- Виноградов А. П. О происхождении вещества земной коры.— Геохимия, 1961, № 1.
- Виноградов А. П. Происхождение оболочек Земли.— Изв. АН СССР, 1962, серия геол., № 11.
- Виноградов А. П. Газовый режим Земли.— В сб. «Химия земной коры», т. 2. М., изд-во «Мир», 1964.
- Виноградов А. П., Ярошевский А. А., Ильин Н. П. Физико-химическая модель разделения элементов в процессе дифференциации вещества мантии.— Геохимия, 1970, № 4.
- Войтов Г. И. О химическом составе газов Кривого Рога.— Геохимия, 1971, № 11.
- Галактионова Н. А. Водород в металлах. М., изд-во «Металлургия», 1967.
- Гельман М. Л., Некрасов Г. Е. Мезозойские эглогиты п-ова Тайгонос.— Геол. и геофиз., 1968, № 12.
- Герасимовский В. И., Поляков А. И. Вулканические породы рифтовых зон Восточной Африки.— Геохимия, 1970, № 4.
- Гинзбург А. И., Нечаева Е. А., Лавренёв Ю. Б., Пожарицкая Л. К. Редкометалльные карбонатиты. Серия «Геология месторождений редких элементов», 1958, вып. 1.
- Годлевский М. Н. Траппы и рудоносные интрузии Норильского района. Госгеолтехиздат, 1959.
- Гордиенко В. В., Кутас Р. И. Глубинные температуры некоторых районов Украины.— Докл. АН СССР, 1970, серия Б, № 8.

- Грин Д. Х. Минералогия двух норвежских эклогитов.— В сб. «Очерки физико-химической петрологии». Изд-во «Наука», 1969.
- Грин Д. Х., Рингвуд Э. А. Происхождение магматических пород известково-щелочного ряда.— В сб. «Петрология верхней мантии». Изд-во «Мир», 1968.
- Грин Д. Х., Рингвуд А. Е. Происхождение серий изверженных щелочноземельных пород.— В сб. «Происхождение главных серий изверженных пород». Л., изд-во «Мир», 1970.
- Гурич Л. В., Хачкуразов Г. А., Медведев В. А. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ, т. II. Изд-во АН СССР, 1962.
- Гутенберг Б. Физика земных недр. ИЛ, 1963.
- Дементицкая Р. М. Кора и мантия земли. Изд-во «Наука», 1967.
- Дир У. А., Хауи Р. А., Зусман Дж. Породообразующие минералы, т. 1. Изд-во «Мир», 1965₁.
- Дир У. А., Хауи Р. А., Зусман Дж. Породообразующие минералы, т. 2. Изд-во «Мир», 1965₂.
- Добрецов Н. Л. Глаукофансланцевые и эклогитглаукофансланцевые комплексы СССР и их генезис.— Автореф. докт. дисс. Новосибирск, СО АН СССР, 1970. Ин-т геол. и геофиз.
- Добрецов Н. Л., Лелезин Г. Г., Ревердатто В. В., Соболев Н. В., Соболев В. С., Хлестов В. В. Метаморфические фации как основа карт метаморфизма и проблемы, с ними связанные.— Симпозиум «Принципы составления карт метаморфизма и некоторые общие проблемы петрологии». Тезисы докладов. Новосибирск, изд-во «Наука», 1971.
- Добрецов Н. Л., Ревердатто В. В., Соболев В. С., Соболев Н. В., Хлестов В. В. Фации метаморфизма. Изд-во «Недра», 1970.
- Другова Г. М. К характеристике гранулитовой фации Алдана.— Труды лабор. геол. докембр., вып. 9, 1960.
- Егоров Л. С. К проблеме происхождения карбонатитов.— Изв. АН СССР, 1964, серия геол., № 1.
- Еремеев В. П., Сибилев А. К. Серпентинизация в Иджимском плутоне и место самородного железа, орегонита и маухерита в этом процессе.— Изв. АН СССР, 1970, серия геол., № 6.
- Жабин А. Г. Кальцит магматического генезиса.— Зап. Всес. мин. об-ва, 1967₁, ч. 96, № 3.
- Жабин А. Г. Инъекционные дайки карбонатитов.— Изв. АН СССР, 1967₂, серия геол., № 8.
- Жабин А. Г., Черепицкая Г. Е. Дайки карбонатитов в связи с ультраосновным-щелочным эффузивным магматизмом.— Докл. АН СССР, 1965, т. 160, № 1.
- Жариков В. А. Некоторые вопросы генезиса скарново-магнетитовых месторождений Урала.— В сб. «Магматизм, метаморфизм и металлогения Урала». Госгеолтехиздат, 1963.
- Жариков В. А., Иванов И. П., Фонарев В. И. Минеральные равновесия в системе $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$. Изд-во «Наука», 1972.
- Жарков В. Н. К вопросу об электропроводности и температуре оболочки Земли.— Изв. АН СССР, 1958, серия геофиз., № 4.
- Жарков В. Н. Об электропроводности нижней мантии.— Изв. АН СССР, 1966, серия физика Земли, № 9.
- Жарков В. Н., Калинин В. А. Уравнения состояния твердых тел при высоких давлениях и температурах. Изд-во «Наука», 1968.
- Заварицкий А. Н. Пересчет химических анализов изверженных горных пород, изд. 2. Госгеолтехиздат, 1960.
- Зольников Г. В., Маршинцев В. К. Пластинчатый кальцит из трубки «Мир».— Геол. и геофиз., 1965, № 1.
- Зоненшайн Л. П. Геосинклинальный процесс и «новая глобальная тектоника».— Геотектоника, 1971, № 6.
- Зотов И. А. Режим температур и давлений при метаморфизме пород кристаллического комплекса юго-западного Памира.— Докл. АН СССР, 1967, т. 177, № 5.
- Зотов И. А. Некоторые особенности строения магматизма и метаморфизма юго-западного Памира.— Автореф. канд. дисс. М., ИГЕМ, 1968.
- Иодер Х. С., Тилли С. Э. Эклогиты.— В сб. «Вопросы теоретической и экспериментальной петрологии». ИЛ, 1963.
- Иодер Х. С., Тилли К. Э. Происхождение базальтовых магм. Изд-во «Мир», 1965.
- Ичетовкин Н. В. Контактные роговики Сибирдинского гранитоидного массива (Яно-Колымская складчатая область).— Изв. Высш. уч. завед., Геология и разведка, 1969, № 4.
- Каминский Ф. В. Особенности кимберлитовых пород Алданского щита.— Сов. геол., 1968, № 4.
- Карпов И. К., Кашик С. А., Пампура В. Д. Константы веществ для термодинамических расчетов в геохимии и петрологии. Изд-во «Наука», 1968.
- Карпов И. К., Киселев А. И., Халцуллина О. А. Термодинамические свойства CO_2 (газ) в области высоких температур и давлений.— Геол. рудных месторождений, 1971, № 4.

- Кеннеди Дж. К., Холсер У. Т.* Соотношения между давлением, объемом и температурой и фазовые равновесия для воды и двуокиси углерода.— В сб. «Справочник физических констант горных пород». Изд-во «Мир», 1969.
- Кицул В. И.* Петрология карбонатных пород ладожской формации. М., Изд-во АН СССР, 1963.
- Кицул В. И.* Химический состав и физические свойства гранатов из метаморфических пород пенгрской серии и унгринского комплекса Алданского щита.— В сб. «Геология и петрология докембрия Алданского щита». Изд-во «Наука», 1966₁.
- Кицул В. И.* Оптические свойства и химический состав пироксенов из метаморфических пород пенгрской серии Алданского щита.— В сб. «Геология и петрология докембрия Алданского щита». Изд-во «Наука», 1966₂.
- Кицул В. И.* Химические анализы биотитов из метаморфических пород пенгрской серии и унгринского комплекса Алданского щита.— В сб. «Геология и петрология докембрия Алданского щита». Изд-во «Наука», 1966₃.
- Кицул В. И.* Кристаллические свойства и химический состав амфиболов из метаморфических пород пенгрской серии и унгринского комплекса Алданского щита.— В сб. «Геология и петрология докембрия Алданского щита». Изд-во «Наука», 1966₄.
- Кицул В. И.* Минеральные фации докембрийских метаморфических пород Алданского щита.— В сб. «Метаморфические пояса СССР». Изд-во «Наука», 1971.
- Кицул В. И., Шкодзинский В. С.* Метаморфизм и гранитообразование в докембрии Алданского щита.— В сб. «Принципы составления карт метаморфизма и некоторые общие проблемы петрологии». Новосибирск, 1971.
- Коржинский Д. С.* Термодинамика и геология некоторых метаморфических реакций с выделением газовой фазы.— Зап. Всес. мин. об-ва, 1935, ч. 64, № 1.
- Коржинский Д. С.* Парагенетический анализ кварцсодержащих, бедных кальцием кристаллических сланцев архейского комплекса Южного Прибайкалья.— Зап. Всес. мин. об-ва, 1936, ч. 65, № 2.
- Коржинский Д. С.* Зависимость минералообразования от глубины.— Зап. Всес. мин. об-ва, 1937, ч. 66, вып. 11.
- Коржинский Д. С.* Факторы минеральных равновесий и минералогические фации глубинности.— Труды ИГН АН СССР, 1960, вып. 12.
- Коржинский Д. С.* Закономерности ассоциации минералов в породах архея В. Сибири.— Труды ИГН АН СССР, 1945, вып. 61.
- Коржинский Д. С.* Принцип подвижности щелочей при магматических явлениях.— Сб., посв. акад. Д. С. Белянкину. Изд-во АН СССР, 1946.
- Коржинский Д. С.* Гранитизация как магматическое замещение. Изв. АН СССР, серия геол. 1952, № 2.
- Коржинский Д. С.* Физико-химические основы анализа парагенезисов минералов. Изд-во АН СССР, 1957.
- Коржинский Д. С.* Кислотно-основное взаимодействие компонентов в силикатных расплавах и направление котектических линий.— Докл. АН СССР, 1959, т. 128, № 2.
- Коржинский Д. С.* Поведение воды при магматических и постмагматических процессах.— Геол. рудных месторождений, 1962, № 5.
- Коржинский Д. С.* Теория экстремальных состояний и их значение для минеральных систем. В сб. «Химия земной коры», т. I. Изд-во АН СССР, 1963.
- Коржинский Д. С.* Теория метасоматической зональности. Изд-во «Наука», 1969.
- Кориковский С. П.* Метаморфизм, гранитизация и постмагматические процессы в докембрии Удокано-Становой зоны. Изд-во «Наука», 1967.
- Кориковский С. П.* Влияние глубинности на соотношение метаморфических зон и насыщенных K₂O метапелитовых сланцев и роговиков.— В сб. «Очерки физико-химической петрологии», т. I. Изд-во «Наука», 1969.
- Костюк В. П.* Парагенетический анализ кристаллических пород Подолы в районе г. Винница. Киев, Изд-во АН УССР, 1955.
- Кравченко Г. Л., Хмарук Т. Г.* К вопросу о минералогии и генезисе железистых кварцитов Западного и Центрального Приазовья.— Геол. ж., 1966, т. 26, вып. 2.
- Кузнецов Ю. А.* Главные типы магматических формаций. Изд-во «Недра», 1964.
- Кулиш Е. А.* Кварциты архея в южной части Алданского щита. Магадан, 1964.
- Кулиш Е. А., Ромашкин А. И.* Химический состав пенгрской серии алданского архея и продуктов ее гранитизации.— Докл. АН СССР, 1968, т. 181, № 4.
- Кухаренко А. А., Орлова М. П., Булах А. Г.* и др. Каледонский комплекс ультраосновных щелочных пород и карбонатитов Кольского полуострова и северной Карелии (геология, петрология, минералогия и геохимия). Изд-во «Недра», 1965.
- Ланда Э. А.* Об особенностях контактного взаимодействия кальцитовых карбонатитов Гулинского массива с вмещающими породами.— Зап. Всес. мин. об-ва, 1971, ч. 100, вып. 6.
- Ларин В. Н.* О роли водорода в строении и развитии Земли.— В сб. «Научные собрания» (материалы), вып. 6. ИМГРЭ, 1971.
- Лебедев В. И.* Гранаты и биотиты пород ладожской формации и их петрологическое значение.— В сб. «Вопросы магматизма и метаморфизма», т. 11. Изд-во ЛГУ, 1964.

- Лебедев Е. Б. Физико-химические характеристики расплава гранита по данным электропроводности.— В сб. «Геохимические исследования в области повышенных давлений и температур». Изд-во «Наука», 1965.
- Ленных В. И. Региональный метаморфизм докембрийских толщ западного склона Южного Урала и хребта Урал-Тау. Свердловск, 1968.
- Летников Ф. А. Гранитоиды глыбовых областей.— Автореф. докт. дисс. Иркутск, Ин-т земной коры, 1972.
- Линдсли Д. Х. Соотношение давления, температуры и фугитивности кислорода в системе FeO — SiO₂.— В сб. «Очерки физико-химической петрологии», т. 1. Изд-во «Наука», 1969.
- Лупанова Н. П. Базальтическая роговая обманка и севгит из мончикита Хибинских гор.— Труды Петрогр. ин-та АН СССР, вып. 6, 1934.
- Лутц Б. Г. Петрология гранулитовой фации Анабарского массива. Изд-во «Наука», 1964.
- Лутц Б. Г. Реакции эклогитизации в глубинных породах.— Геол. рудных месторождений, 1965, № 5.
- Лутц Б. Г. Парагенетический анализ гранитизированных высокоглиноземистых пород Алдана.— В сб. «Геология и петрология докембрия Алданского щита». Изд-во «Наука», 1966.
- Лутц Б. Г. Парагенетический анализ и *TR*-минерализация глиноземистых пород амфиболитовой и гранулитовой фаций Алдана и Кольского полуострова.— В сб. «Редкие элементы в породах различных метаморфических фаций». Изд-во «Наука», 1967.
- Лутц Б. Г. К вопросу о термометрировании и барометрировании геологических процессов по сосуществующим минералам.— В сб. «Редкие элементы в породах различных метаморфических фаций». Изд-во «Наука», 1967.
- Лутц Б. Г. Реакции формирования эклогитов.— В сб. «Кора и верхняя мантия», пробл. 4, XXIII сессия МГК. Изд-во «Наука», 1968.
- Лутц Б. Г. Эклогиты верхней мантии.— В сб. «Связь поверхностных структур земной коры с глубинными». Киев, «Наукова думка», 1971.
- Лутц Б. Г. Петрология глубинного метаморфизма. Изд-во «Недра», 1973.
- Лутц Б. Г., Копанева Л. И. Пироп-сапфириновая порода Анабарского массива и условия ее метаморфизма.— Докл. АН СССР, 1968, т. 179, № 5.
- Любимова Е. А. Термика Земли и Луны. Изд-во «Наука», 1968.
- Магницкий В. А. Оболочка и кора Земли.— Сов. геол., 1961, № 5.
- Магницкий В. А. Внутреннее строение и физика земли. Изд-во «Недра», 1965.
- Магницкий В. А. О температуре и составе нижней мантии Земли.— Физика Земли, 1968, № 11.
- Мак-Гресор И. Д., Рингсвуд А. Э. Природная система энстатит — пироп.— В сб. «Петрология верхней мантии». Изд-во «Мир», 1968.
- Маракушев А. А. Проблемы минеральных фаций метаморфических и метасоматических горных пород. Изд-во «Наука», 1965.
- Маракушев А. А. Влияние температуры и давления на равновесия ортопироксен—клинопироксен и ортопироксен — оливин.— В сб. «Метасоматизм и другие вопросы физико-химической петрологии». Изд-во «Наука», 1968.
- Маракушев А. А. Термодинамика метаморфической гидратации минералов. Изд-во «Наука», 1968.
- Маракушев А. А. Термодинамические потенциалы водных минералов и карбонатов.— В сб. «Проблемы петрологии и генетической минералогии», т. 1. Изд-во «Наука», 1969.
- Маракушев А. А. Факторы магматической эволюции.— В сб. «Петрографические доклады». М., изд-во МОИП, 1972.
- Маракушев А. А., Кудрявцев В. А. Парагенезис гиперстена с силлиманитом и его петрологическое значение.— Докл. АН СССР, 1965, т. 164, № 1.
- Маракушев А. А., Мишкин М. А., Тарарин И. А. Метаформизм Тихоокеанского подвижного пояса. Изд-во «Наука», 1971.
- Маракушев А. А., Перчук Л. Л. Происхождение и эволюция метаморфических и трансмагматических флюидов.— Междунар. геохим. конгресс. Тезисы докладов, т. II. Изд-во «Наука», 1971.
- Маракушев А. А., Перчук Л. Л. Основные направления эволюции магматизма в развитии земной коры.— В сб. «Проблемы развития земной коры и верхней мантии». Изд-во МГУ, 1973.
- Маракушев А. А., Федькин В. В. К термодинамике процессов карбонатизации.— Геохимия, 1969, № 12.
- Марков В. К., Рябинин Ю. Н., Делицин И. С., Петров В. П. О возможных причинах выноса калия из недр Земли и значение этого для геотермики.— Физика Земли, 1968, № 2.
- Марков М. С. Метаморфические комплексы и их место в развитии островных дуг.— Геотектоника, 1970, № 2.
- Марков М. С., Соловьева И. А. Глубинное строение земной коры островных дуг и Альпийской складчатой области.— Геотектоника, 1972, № 1.
- Маршинцев В. К. О первично-магматической природе микролитов карбоната в ким-

- берлитах Якутии.— В сб. «Магматические породы и эндогенные месторождения Якутии». Якутское кн. изд-во, 1967.
- Мишкин М. А. Петрология докембрийских метаморфических комплексов Ханкайского массива Приморья. Изд-во «Наука», 1968.
- Мишкин М. А., Шкодинский В. С., Лаговская Е. А. Новые данные по петрологии метаморфического комплекса полуострова Тайгонос.— Докл. АН СССР, 1969, т. 184, № 5.
- Нагайцев Ю. В., Лебедев В. И. О соотношении состава железо-магнезиальных минералов метаморфических пород, вып. I. Гранат-кордиерит-биотитовые гнейсы ладожской формации.— Вестник ЛГУ, 1968, № 12.
- Нагайцев Ю. В., Лебедев В. И. О соотношении состава железо-магнезиальных минералов метаморфических пород, вып. II. Гранат-гиперстен (кумингтонит)-биотитовые гнейсы ладожской формации.— Вестник ЛГУ, 1969, № 12.
- Наседкин В. В. Водосодержащие вулканические стекла кислого состава, их генезис и изменения.— Труды ИГЕМ АН СССР, 1963, вып. 98.
- Науков В. Б., Поляков А. И. Термобарометрическое исследование включений в минералах вулканических пород западной рифтовой зоны Африки.— Геохим., 1971, № 4.
- Нестенко Н. Н. Изменения графит-гранат-биотитовых гнейсов в зоне гранитизации. Геол. ж., 1968, № 5.
- Никитина Л. П., Метаморфизм Присаянской и Охотско-Бельской зон.— В сб. «Докембрий Восточного Саяна». Изд-во «Наука», 1964.
- Островский И. А. Экспериментальное определение положения кривой фазового равновесия коэзит—стишнит.— Изв. АН СССР, серия геол., 1965, № 10.
- Островский И. А. Расчет высокотемпературных равновесий плотных модификаций SiO_2 и выводы для геологии и сейсмологии.— Изв. АН СССР, серия геол., 1971, № 10.
- Островский И. А., Орлова Г. П. О парциальном объеме воды в расплаве альбита.— Изв. АН СССР, серия геол., 1966, № 2.
- Островский И. А., Орлова Г. П. Об экспериментальных исследованиях равновесий при высоких давлениях.— Изв. АН СССР, серия геол., 1968, № 9.
- Пейве А. В. Океаническая кора геологического прошлого.— Геотектоника, 1969, № 4.
- Перчук Л. Л. Магматическое замещение карбонатных толщ с образованием нефелиновых сиенитов и других щелочных пород на примере Дежневского массива.— В сб. «Физико-химические проблемы формирования горных пород и руд», т. I. Изд-во «Наука», 1963.
- Перчук Л. Л. Физико-химическая петрология гранитоидных и щелочных интрузий Центрального Туркестано-Алая. Изд-во «Наука», 1964.
- Перчук Л. Л. Парагенезис нефелина со щелочным полевым шпатом как показатель термодинамических условий минерального равновесия.— Докл. АН СССР, 1965, т. 161, № 4.
- Перчук Л. Л. Зависимость от температуры коэффициента распределения кальция между сосуществующими амфиболами и плагиоклазами.— Докл. АН СССР, 1966, т. 169, № 6.
- Перчук Л. Л. Исследование некоторых минеральных равновесий в связи с проблемой фаций щелочности и глубинности нефелиновых сиенитов.— Изв. АН СССР, серия геол., 1966, № 7.
- Перчук Л. Л. Биотит-гранатовый геотермометр.— Докл. АН СССР, 1967, т. 177, № 2.
- Перчук Л. Л. Возможности использования сверхструктур твердых растворов для создания эффективных минералогических термометров и барометров.— Докл. АН СССР, 1967, т. 174, № 4.
- Перчук Л. Л. Пироксен-гранатовое равновесие и фации глубинности эклогитов.— Изв. АН СССР, серия геол., 1967, № 11.
- Перчук Л. Л. Принципы влияния температуры и давления на равновесия природных железо-магнезиальных минералов.— Изв. АН СССР, серия геол., 1968, № 12.
- Перчук Л. Л. Равновесие биотита с гранатом в метаморфических породах.— В сб. «Теоретические и экспериментальные исследования минеральных равновесий». Изд-во «Наука», 1968.
- Перчук Л. Л. Парагенезис ромбического пироксена с гранатом в метаморфических породах.— В сб. «Очерки физико-химической петрологии», т. I. Изд-во «Наука», 1969.
- Перчук Л. Л. Проблемы термодинамических условий минеральных равновесий в глубинных зонах земной коры и верхней мантии.— Материалы 4-го Всес. петрогр. совещ. Баку, Изд-во АН Азерб. ССР, 1969.
- Перчук Л. Л. Ставролит-гранатовый термометр.— Докл. АН СССР, 1969, т. 186, № 1.
- Перчук Л. Л. Равновесия породообразующих минералов. Изд-во «Наука», 1970.
- Перчук Л. Л. Термодинамические условия гранитизации метапелитовых толщ.— В сб. «Очерки физико-химической петрологии», т. II. Изд-во «Наука», 1970.
- Перчук Л. Л. Сосуществующие минералы. Изд-во «Недра», 1971.
- Перчук Л. Л. Карбонаты как возможные продукты карбонатизации базальтоидных магм.— В сб. «Геохимия, петрология и минералогия щелочных пород». Изд-во «Наука», 1972.

- Перчук Л. Л.* Минеральные равновесия и проблемы термо- и барометрии. — Зап. Всес. мин. об-ва, 1971₃, ч. 100, вып. 1.
- Перчук Л. Л.* О диаграмме фазового соответствия в системе нефелин — щелочной полевой шпат. — Геохимия, 1971₄, № 7.
- Перчук Л. Л.* Кристаллохимические проблемы в теории фазового соответствия. — Геохимия, 1971₅, № 1.
- Перчук Л. Л.* Термодинамические условия минеральных равновесий в метаморфических породах различных фаций. — В сб. «Принципы составления карт метаморфизма и некоторые общие проблемы петрологии». Тезисы докладов. Новосибирск. Изд-во «Наука», 1971₆.
- Перчук Л. Л.* Типоморфные характеристики сосуществующих минералов. — В сб. «Типоморфизм минералов и его практическое значение». Изд-во «Недра», 1972₁.
- Перчук Л. Л.* Равновесие Са-пироксена с ортопироксеном в глубинных породах. — В сб. «Очерки физико-химической петрологии», т. 3. Изд-во «Наука», 1972₂.
- Перчук Л. Л.* Проблемы термодинамических условий минеральных равновесий в глубинных зонах земной коры и верхней мантии. — В сб. «Магматизм, формации кристаллических пород и глубины Земли», ч. 1. Изд-во «Наука», 1972₃.
- Перчук Л. Л.* Термодинамический режим метаморфизма. — Изв. АН СССР, серия геол., 1972₄, № 12.
- Перчук Л. Л., Доминиковский Г. Г.* Закономерности минеральных парагенезисов Ильменогорских амфиболитов, кристаллических сланцев и мигматитов. — В сб. «Магматические формации, метаморфизм, металлогения Урала», т. V. Свердловск. Изд-во УФ АН СССР, 1969.
- Перчук Л. Л. и Карпов И. К.* Термодинамические свойства углекислого газа при $P = 100 - 10\ 000$ бар и $t = 100 - 1000^\circ$ С. — В сб. «Очерки физико-химической петрологии», т. 4. Изд-во «Наука», 1973 (в печати).
- Перчук Л. Л., Летников Ф. А., Удовкина Н. Г., Лепных В. И., Мудров И. А.* Генезис эклогитов Кочетавской глыбы. — Докл. АН СССР, 1969, т. 186, № 2.
- Перчук Л. Л., Суриков В. В.* Термодинамические проблемы распределения катионов в сверхструктурах минералов. — Изв. АН СССР, серия геол., 1970, № 10.
- Петерсилье И. Л., Козлов Е. К., Белая К. Д., Шолохнев В. В., Докучаева В. С.* Проявление азотисто-углеводородных газов в ультраосновных породах массива Сопча Мончегорского плутона (Кольский п-ов). — Докл. АН СССР, 1970, т. 194, № 5.
- Печерский Д. М.* Связь магнитных свойств изверженных пород с условиями их образования. — Автореф. докт. дисс. МГУ, 1971.
- Платонов А. Н., Шадлуи Т. Н., Полякова О. П., Добровольская М. Г.* О политипии природных сфалеритов и ее типоморфном значении. — Геол. рудных месторождений, 1969, № 2.
- Половинкина Ю. И.* О гиперстенитах Корсак-могилы и Каменной могилы в Западном Приазовье. — Труды ВСЕГЕИ, т. 73 (Петрогр. сб., № 4), 1962.
- Поляк Б. Г., Смирнов Я. Б.* Связь глубинного теплового потока с тектоническим строением континентов. — Геотектоника, 1968, № 4.
- Рикитаки Т.* Электромагнетизм и внутреннее строение Земли. Изд-во «Недра», 1969.
- Ронов А. Б., Ярошевский А. А.* Химическое строение земной коры. — Геохимия, 1967, № 11.
- Рыженко Б. Н., Волков В. П.* Коэффициенты летучести индивидуальных газов в широком интервале температур и давлений. — Геохимия, 1971, № 7.
- Рыженко Б. Н., Малинин С. Д.* К вопросу о выполнении правила летучести в системах $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{CO}_2 - \text{CH}_4$; $\text{CO}_2 - \text{N}_2$; $\text{CO}_2 - \text{H}_2$. — Геохимия, 1971, № 8.
- Рыжова Т. В., Александров К. С. и Беликов Б. П.* Упругие свойства породообразующих минералов. — Зап. Всес. мин. об-ва, 1969, ч. 98, серия 2, вып. 1.
- Рябчиков И. Д.* Новая диаграмма для полевошпатового геологического термометра, построенная при помощи термодинамической обработки экспериментальных данных. — Докл. АН СССР, 1965, т. 165, № 3.
- Саранина Г. М.* Раннепротерозойский магматизм Приладожья. — Автореф. докт. дисс. ЛГУ, 1969.
- Сидоренко Е. Ф.* Железо-магнезиальные минералы метаморфических пород Приднестровья. — Мип. сб. Львовск. геол. об-ва, № 15, 1961.
- Скиннер Б. Дж.* Тепловое расширение. — В сб. «Справочник физических констант горных пород». Изд-во «Мир», 1969.
- Скиннер Б. Дж. и Бойд Ф. Р.* Глиноземистые энстатиты. — В сб. «Петрология верхней мантии». Изд-во «Мир», 1968.
- Смирнов Я. Б.* Связь теплового поля со строением и развитием земной коры и верхней мантии. — Геотектоника, 1968, № 6.
- Соболев В. С.* Роль высоких давлений при метаморфизме. — Междунар. геол. конгресс, XXI сессия. Докл. сов. геологов. Изд-во АН СССР, 1960.
- Соболев В. С.* О давлении при процессах метаморфизма. — В сб. «Физико-химические проблемы формирования горных пород и руд», т. I. Изд-во АН СССР, 1961.
- Соболев В. С., Бакуменко И. Г., Добрецов Н. Л., Соболев Н. В., Хлестов В. В.* Физико-химические условия глубинного петрогенезиса. Геол. и геофиз., 1970, № 4.
- Соболев В. С., Добрецов Н. Л., Соболев Н. В., Хлестов В. В.* Связь процессов маг-

- мообразования с метаморфизмом и глубинным строением земной коры и верхней мантии.— В сб. «Проблемы кристаллохимии минералов и эндогенного минералообразования». Л., Изд-во «Наука», 1967.
- Соболев В. С., Долгов Ю. А., Бакуменко И. Т., Пономарева Л. Г.* Методы прямого определения температур и давлений по включениям в минералах метаморфических пород.— Тезисы докл. «Принципы составления карт метаморфизма и некоторые общие проблемы петрологии». Новосибирск, изд-во «Наука», 1971.
- Соболев В. С., Костюк В. П., Базарова Т. Ю., Базаров Л. Ш.* Включения расплавов в фенокристаллах нефелиновых базальтов.— Докл. АН СССР, 1967, т. 173, № 2.
- Соболев В. С. и Соболев Н. В.* Ксенолиты в кимберлитах Северной Якутии и вопросы строения мантии Земли.— Докл. АН СССР, 1964, т. 158, № 1.
- Соболев Н. В.* Ксенолит эклогита с рубином.— Докл. АН СССР, 1964, т. 157, № 6.
- Соболев Н. В.* Парагенетические типы гранатов. Изд-во «Наука», 1964.
- Соболев Н. В.* Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии.— Автореф. докт. дисс., М., ИГЕМ АН СССР, 1971.
- Соболев Н. В., Боткунов А. И., Кузнецова И. К.* Алмазоносный эклогит с обогащенным кальцием гранатом из трубки «Мир» (Якутия).— Геол. и геофиз., 1969, № 4.
- Соболев Н. В., Кузнецова И. К.* Новые данные по минералогии эклогитов из кимберлитовых трубок Якутии.— Докл. АН СССР, 1965, т. 163, № 2.
- Соболев Н. В., Кузнецова И. К.* Минералогия алмазоносных эклогитов.— Докл. АН СССР, 1966, т. 167, № 6.
- Соболев Н. В., Кузнецова И. К., Зюзин Н. И.* Хромсодержащие минералы в гросидитах и новые данные о хромдистене.— Геол. и геофиз., 1966, № 10.
- Соболев Н. В., Пустынцева В. И., Кузнецова И. К., Харьких А. Д.* Новые данные по минералогии алмазоносных эклогитов из трубки «Мир» (Якутия).— Геол. и геофиз., 1969, № 3.
- Соколов С. В.* Минералы и включения минералообразующих растворов как индикаторы условий образования карбонатитов.— Автореф. канд. дисс. М., ВИМС, 1971.
- Справочник физических констант горных пород. Под ред. С. Кларк. Изд-во «Мир», 1969.
- Стишов С. М.* О внутреннем строении Земли.— Геохимия, 1962, № 8.
- Стишов С. М.* О линии равновесия между коэситом и рутилоподобной модификацией кремнезема.— Докл. АН СССР, 1963, т. 148, № 5.
- Сторонкин А. В.* Термодинамика гетерогенных систем, ч. 3. Изд-во ЛГУ, 1969.
- Субботин С. И., Наумчик Г. Л., Рахимова И. Ш.* Мантия Земли и тектогенез. Киев, «Наукова думка», 1968.
- Судовиков Н. Г.* Тектоника, метаморфизм, мигматизация и гранитизация пород Ладжской формации. Труды Лабор. геол. докембрия, вып. 4, 1954.
- Судовиков Н. Г.* Проблема рапакиви и позднеорогенных интрузий. Изд-во «Наука», 1967.
- Судовиков Н. Г., Глебовицкий В. А., Другова Г. М. и др.* Геология и петрология южного обрамления Алданского щита. Изд-во «Наука», 1965.
- Томские С. И.* Карбонатиты — их природа и происхождение.— Мин. сб. Львовск. геол. об-ва, № 16, 1962.
- Трунин Р. Ф., Гоньшакова В. И., Симаков Г. В., Галдин Н. Е.* Исследование горных пород под действием высоких давлений и температур ударного сжатия.— Изв. АН СССР, Физика Земли, 1965, № 9.
- Удовкина Н. Г.* Эклогиты Полярного Урала. М., Изд-во «Наука», 1971.
- Файф И., Тернер, Ф. и Ферхуген Дж.* Метаморфические реакции и метаморфические фации. ИЛ, 1962.
- Федькин В. В.* Анализ парагенезисов ставролита.— В сб. «Очерки физико-химической петрологии», т. 2. Изд-во «Наука», 1970.
- Федькин В. В.* Ставролит. Состав, свойства, парагенезисы и условия образования.— Автореф. канд. дисс., МГУ, 1971.
- Фонарев В. И., Иванов И. П.* Равновесия реакций дегидратации пирофиллита и мусковита при $P_{\text{общ}} = P_{\text{N}_2\text{O}} = 1000-8000 \text{ кг/см}^2$.— Докл. АН СССР, 1972, т. 205, № 3.
- Франк-Каменецкий В. А., Котов Н. В., Клочкова Г. Н.* Фазовые превращения сепиолита и палыгорскита при разных давлениях в гидротермальных условиях.— Геохимия, 1969, № 1.
- Францесон Е. В. и Лутц Б. Г.* О находке графитсодержащего пиропового перидотита в кимберлитовой трубке «Мир».— Докл. АН СССР, 1970, т. 191, № 6.
- Фролова Т. И.* Геосинклинальный вулканизм.— Автореф. докт. дисс. МГУ, 1970.
- Харьких А. Д. и Погудин И. А.* К характеристике шаровой лавы основного состава, выполняющей трубку взрыва в Мало-Ботуобинском районе.— Геол. и геофиз., 1971, № 4.
- Хитаров Н. И., Кадик А. А., Лебедев Е. Б.* Оценка теплового эффекта отделения воды от расплава кислого состава по данным системы альбит—вода. Геохимия, 1963, № 7.
- Хитаров Н. И., Кадик А. А., Лебедев Е. Б.* Растворимость воды в расплаве базальта.— Геохимия, 1968, № 7.
- Хитаров Н. И., Кадик А. А., Лебедев Е. Б.* Вода в магматических расплавах. М., Изд-во «Наука», 1971.

- Хмарук Т. Г. Глиноземистые гнейсы бассейна реки Токмак.— Геол. ж., 1965, т. 25, вып. 2.
- Хмарук Т. Г., Щербаков И. Б. Чарнокиты Западного Приазовья.— Геол. ж., 1965, т. 25, вып. 6.
- Харшудян Э. Х., Арутюнян Л. А., Меликсетян Б. М. О генезисе политипов молибденита.— Геохимия, 1969, № 10.
- Циклис Д. С. Сжимаемость азота при давлениях до 10 000 атм.— Докл. АН СССР, 1951, т. 79, № 2.
- Циклис Д. С. и Куликова А. И. Определение сжимаемости кислорода при давлениях до 10 000 атм и температурах до 400° С.— Ж. физ. химии, 1965, т. 39, № 7.
- Циклис Д. С., Линищ Л. Р., Циммерман С. С. Измерение и расчет мольных объемов двуокси углерода при высоких давлениях и температурах.— Ж. физ. химии, 1969, т. 43.
- Циклис Д. С., Линищ Л. Р., Циммерман С. С. Термодинамические свойства двуокси углерода при высоких давлениях и температурах. Ж. физ. химии, 1970, т. 44, вып. 10.
- Циклис Д. С., Линищ Л. Р. и Циммерман С. С. Мольные объемы и термодинамические свойства метана при высоких давлениях и температурах.— Докл. АН СССР, 1971, т. 198, № 2.
- Чекирда А. И. и Энтин А. Р. Новые данные о сапфириновых ассоциациях Алданского щита.— Докл. АН СССР, 1969, т. 186, № 3.
- Чернышева В. И. Зеленокаменно-измененные породы рифтовой зоны срединных хребтов Индийского океана.— Изв. АН СССР, серия геол., 1970, № 9.
- Чиннер Г. А. Парагенезис гранат—кордиерит.—В сб. «Вопросы экспериментальной и теоретической петрологии». ИЛ, 1963.
- Чухров Ф. В., Звягин Б. И., Ермилова Л. П. и Хитаров С. В. Политипы молибденита и их нахождение в рудах.— Геол. рудных месторождений, 1968, № 2.
- Шейнманн Ю. М. К проблеме генерации магм.— Сов. геол., 1969, № 2.
- Шейнманн Ю. М. Об энергетике некоторых глубинных геологических процессов.— Изв. АН СССР, серия геол., 1970, № 6.
- Шмулович К. И. Высокотемпературные минеральные равновесия в системе CaO — MgO — SiO₂—CO₂.—Автореф. канд. дисс., М., ИГЕМ АН СССР, 1969.
- Щербаков Ю. Г. К расчету состава глубинных зон Земли.— Докл. АН СССР, 1968, т. 183, № 6.
- Ahrens Th. I., Gregson V. G. Shock compression of crustal rocks data for quartz, calcite, and plagioclase rocks.— J. Geophys. Res., 1964, v. 69, N 22.
- Ahrens Th. S., Syono Y. Calculated mineral reactions in the earth's mantle.— J. Geophys. Res., 1967, v. 72, N 16.
- Akimoto S. High-pressure synthesis of a «modified» spinel and some geophysical implications.— Phys. Earth Planet Interiors, 1970, v. 3, p. 189.
- Akimoto S., Komada E., Kushiro I. Preliminary experiments on the stability of natural pigeonite and enstatite.— Proc. Japan Acad., 1966, v. 42, N 5.
- Akimoto S., Komada E., Kushiro I. Effect of pressure on the melting of olivine and spinel polymorph of Fe₂SiO₄.— J. Geophys. Res., 1967, v. 72, p. 679.
- Akimoto S., Fujisawa H. Olivine-spinel solid solution equilibria.— J. Geophys. Res., 1968, 73, N 4, 1467.
- Akimoto S., Sato I. High-pressure transformation in CO₂SiO₄ olivine and some geophysical implications.— Techn. Rept. Inst. Solid State Phys. Univ. Tokyo, Ser. A, 1968, p. 328.
- Akimoto S., Syono Y. Coesite-stishovite transition.— J. Geophys. Res., 1969, v. 74, N 6.
- Akimoto S., Syono Y. High-pressure desomposition of the system FeSiO₃ — MgSiO₃.— Phys. Earth and Planet Interiors, 1970, v. 3, p. 186.
- Althaus E. The triple point andalusite-sillimanite-kyanite. An experimental and petrologic study.— Contrib. Mineral and Petrol., 1967, v. 16, N 1.
- Althaus E. Das System Al₂O₃ — SiO₂ — H₂O. Teil II und III.— Neues Jahrb. Mineral. Abh., 1969, 111, N 2.
- Althaus E., Karotke E., Nitsch K. H., Winkler H. G. F. An experimental re-examination of the upper stability limit of muscovite plus quartz.— J. Jahrb. Mineral., 1970, H. 7, S. 289.
- Anderson A. T. Mineralogy of the Labrieville anorthosite, Quebec.— Amer. Mineralogist, 1966, v. 51, N 11-12.
- Anderson A. T. The oxygen fugacity of alkaline basalt and related magmas.— Amer. J. Sci., 1968, v. 266, p. 704.
- Anderson D. L. Chemical inhomogeneity of the mantle.— Earth and Planet. Sci. Letters, 1968, v. 5, N 1, p. 89.
- Anderson D. L., Kanamori H. Shock-wave equations of state for rocks and minerals.— J. Geophys. Res., 1968, v. 73, N 20.
- Anderson D. L., Sammis Ch. Partial melting in the upper mantle.— Phys. Earth and Planet Interiors, 1970, v. 3, p. 41.
- Anderson D. L., Spetzler H. Partial melting and the low-velocity zone.— Phys. Earth and Planet Interiors, 1970, v. 4, N 41.

- Anderson G. M.* The calculated fugacity of water to 1000° C and 10 000 bars.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 1964, v. 28, p. 713.
- Aramaki Sh.* Hydrothermal determination of temperature and water pressure of the magma of Aira Caldera, Japan.— *Amer. Mineralogist*, 1971, v. 56, N 9-10.
- Bancroft G. M., Burns R. G., Howie R. A.* Determination of the cation distribution in the orthopyroxene series by the Mossbauer effect.— *Nature*, 1967, v. 213, N 5082, p. 1221.
- Banno S., Matsui Y.* Intracrystalline exchange equilibrium in orthopyroxene.— *Proc. Japan Acad.*, 1966, v. 42, p. 629.
- Banno S., Matsui Y.* Thermodynamic properties of intracrystalline exchange solid solution.— *Pros. Japan Acad.*, 1967, v. 43, N 8.
- Barker F.* Cordierite-garnet gneiss and associated microcline rich pegmatite at Sturbridge, Massachusetts and Union Connecticut.— *Amer. Mineralogist*, 1962, v. 47, N 7-8, p. 907.
- Barker F.* Sapphirine-bearing rock, Val Codera, Italy.— *Amer. Mineralogist*, 1964, v. 49, N 1-2, p. 146.
- Barrer R. M.* Crystalline ion-exchangers.— *Proc. Chem. Soc.*, 1958, v. 100.
- Barth T. F.* Progressive metamorphism of sparagmite rocks in southern Norway.— *Norks geol. tidsskr.*, 1938, v. 18, N 1, p. 54.
- Barth T. F.* The feldspar geologic thermometers.— *Neues Jahrb. Mineral. Abh.*, 1951, v. 82.
- Bartholome P.* Co-existing pyroxenes in igneous and metamorphic rocks.— *Geol. Mag.*, 1961, v. 98, 346.
- Bartholome P.* Iron-magnesium ratio in associated pyroxenes and olivines.— *Petrol. Studies: a volume to honour A. F. Buddington*, 1962, p. 1.
- Bayley E. H., Irwin W. P., Jones D. L.* Transiscan and related rocks and their significance in the geology of Western California.— *Calif. Div. Mines. Geol. Bull.*, 1964, N 183.
- Bell P. M., Roseboom E. H.* Melting relationships of jadeite and albite to 45 kilobars with comments on melting diagrams of binary systems at high pressures.— *Mineral. Soc. America Spec. Paper*, 1969, N 2, p. 151.
- Best M. G., Mercy E. P.* Composition and crystallization of mafic minerals in the Guadalupe igneous complex, California.— *Amer. Mineralogist*, 1967, v. 52, N 3-4.
- Best M. G., Weiss L. E.* Mineralogical relations in some pelitic hornfels from the southern Sierra Nevada, California.— *Amer. Mineralogist*, 1964, v. 49, N 9-10, p. 1240.
- Billings M. P.* Introduction of potash during regional metamorphism in western New Hampshire.— *Bull. Geol. Soc. America*, 1938, v. 49, N 2, p. 289.
- Binns R. A.* Metamorphic pyroxenes from the Broken Hill district, New South Wales.— *Mineral. Mag.*, 1962, v. 33, N 259, p. 320.
- Binns R. A.* The mineralogy of metamorphosed basic rocks from the Willyama Complex, N. S. W. Part I. Hornblendes.— *Mineral Mag.*, 1965₁, v. 35, p. 306.
- Binns R. A.* The mineralogy of metamorphosed basic rocks from the Willyama Complex, Broken Hill district, New South Wales. Part II. Pyroxenes, garnets, plagioclases, and opaque oxides.— *Mineral. Mag.*, 1965₂, v. 35, N 272, p. 561.
- Birch F.* The Velocity of compressional waves in rocks to 10 kilobars. I.— *J. Geophys. Res.*, 1960, v. 65, p. 1083.
- Birch F.* Composition of the Earth's Mantle.— *Geophys. J.*, 1961₁, v. 4.
- Birch F.* The velocity of compressional wavec in rocks to 10 kilobars. II.— *J. Geophys. Res.*, 1961₂, v. 66, p. 2199.
- Birch F.* Earth heat flow measurements in the last decade.— In: «*Advances in Earth Science*», P. M. Hurley (Ed.). M. I. T. Press, 1966.
- Birch F., Le Comte P.* Temperature — pressure plane for albite composition.— *Amer. J. Sci.*, 1960, v. 258, p. 209.
- Bloxam T. W.* Glaucofane-schists and associated rocks near Valley Ford, California.— *Amer. J. Sci.*, 1959, v. 257, N 2.
- Boettcher A. L., Wyllie P. J.* The calcite — aragonite transition measured in the system CaO — CO₂ — H₂O.— *J. Geol.*, 1968, v. 76, N 3.
- Boettcher A. L., Wyllie P. J.* Jadeite stability measured in the presence of silicate liquids in the system NaAlSi₃O₈ — SiO₂ — H₂O.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 1968, v. 32, N 9.
- Borg J. V.* Glaucofane schists and eclogites near Headsburg, California.— *Bull. Geol. Soc. America*, 1956, v. 67, N 12, pt. 1.
- Bottinga I., Weill D.* Densities of liquid silicate systems calculated from partial molar volumes of oxide components.— *Amer. J. Sci.*, 1970, v. 269, N 2, p. 169.
- Bowen N. L., Tuttle O. F.* Beginning of melting of some natural granites.— *Carnegie Inst. Washington Year Book*, 1953, v. 52, G. W. Morey.
- Boyd F. R.* Electron-probe study of diopside inclusions from kimberlite.— *Amer. J. Sci.*, 1969, v. 267A, N 1, p. 50.
- Boyd F. R., England J. L.* 1. Pyrope.— *Annual Rept. Director Geophys. Lab. Year Book, Carnegie Inst. Washington*, 1959, v. 58.]

- Boyd F. R., England J. L. Effect of pressure on the melting of enstatite.— Annual Rept. Director Geophys. Lab. Carnegie Inst. Washington Year Book, 1963₁, v. 62, p. 118.
- Boyd F. R., England J. L. Some effects of pressure on phase relations in the system MgO — Al₂O₃ — SiO₂.— Annual Rept. Director Geophys. Lab. Inst. Carnegie. Washington. Year Book, 1963₂, v. 62, p. 121.
- Boyd F. R., England J. L. The rhombic enstatite — clinoenstatite inversion.— Annual Rept. Director Geophys. Lab. Carnegie Inst. Washington Year Book; 1965, v. 64.
- Boyd F. R., Schairer J. F. The join MgSiO₃ — CaMgSi₂O₆.— Annual Rept Director Geophys. Lab. Carnegie Inst. Washington Year Book, 1957, v. 56, p. 223.
- Boyd F. R., Schairer J. F. The system MgSiO₃ — CaMgSiO₃.— J. Petrol., 1964, v. 5, N 2.
- Bragg W. L., Williams E. J. The effect of thermal agitation on atomic arrangement in alloys. I.— Proc. Roy. Soc. London, 1934, v. 145A, p. 699.
- Brauns A. Die chemische Zusammensetzung granatführender kristalliner Schiefer, Cordieritgesteine und Sanidinite aus dem Laacher Seegebiet.— N. Jahrb. Mineral., 1912, Bd. 34.
- Bridgman P. W. The compressibility of five gases to high pressures.— Amer. Acad. Arts Sci. Proc., 1924, v. 59, p. 173—211.
- Brown G. C. A comment on the role of water in the partial fusion of crustal rocks.— Earth and Planet. Sci. Letters, 1970, v. 9, N 4.
- Brown G. M. Experimental studies on inversion relations in natural pigeonitic pyroxenes. Annual Rept. Director Geophys. Lab. Carnegie Inst. Washington Year Book, 1967, v. 66, p. 347.
- Brown G. M., Vincent E. A. Pyroxenes from the late stages of fractionation of the Skaergaard intrusion, East Greenland. J. Petrol., 1963, v. 4, N 2, p. 175.
- Buddington A. F., Lindsley D. H. Iron-titanium oxide minerals and synthetic equivalents.— J. Petrol., 1964, v. 5, N 2.
- Bundy F. P., Bovenkèrk H. H., Strong H. M., Wentorf R. H. Diamond-graphite equilibrium line from growth and granitization of diamond.— J. Chem. Phys., 1961, v. 35, p. 383.
- Burnham C. W. Hydrothermal fluids at the magmatic stage. In: «Geochemistry of hydrothermal ore deposits». H. L. Barnes (Ed.). N. Y., Holt, Rinehart a. Win, 1967.
- Burnham C. W., Davis N. F. Thermodynamic properties of water-bearing magmas.— Phys. Earth and Planet Interiors, 1970, v. 3, p. 332.
- Burnham C. W., Davis N. F. The role of H₂O in silicate melts. I. *P — V — T* relations in the system NaAlSi₃O₈ — H₂O to 10 kilobars and 1000° C.— Amer. J. Sci., 1971, v. 270, N 1, p. 54—79.
- Burnham C. W., Jahus R. H. A method for determining the solubility of water in silicate melts.— Amer. J. Sci., 1962, v. 260, p. 721.
- Burnham C. W., Holloway J. R., Davis N. F. The specific volume of water in the range 1000 to 8900 bars, 20° to 900° C.— Amer. J. Sci., 1969₁, v. 267-A (Schairer volume), p. 70.
- Burnham C. W., Holloway J. R., Davis N. F. Thermodynamic properties of water to 1000° C and 10000 bars.— Geol. Soc. America Spes. Paper, 1969₂, v. 132, p. 96.
- Burns R. E., Grim P. Heat flow in the Pacific Ocean of Central California. — J. Geophys. Res., 1967, v. 72, N 24.
- Butler P. Mineral compositions and equilibria in the metamorphosed iron formation of the Gagnon region, Quebec, Canada.— J. Petrol., 1969, v. 10, N 1.
- Carmichael I. S. E. The mineralogy and petrology of the volcanic rocks from the leucite Hills, Wyoming.— Contribs Mineral and Petrol., 1967₁, v. 15, N 1.
- Carmichael I. S. E. The iron-titanium oxides of salic volcanic rocks and their associated ferromagnesian silicates.— Contribs Mineral and Petrol., 1967₂, v. 14, N 1.
- Chinner G. A. Garnet-cordierite paragenesis.— Annual Rept. Director Geophys. Lab. Carnegie Inst. Washington Year Book, 1959, v. 58.
- Chinner G. A. Almandine in thermal aureoles.— J. Petrol., 1962, v. 3, N 2, 316.
- Chinner G. A. The kyanite isograd in Geln Clova, Angus, Scotland.— Mineral. Mag., 1965, v. 34 (Tilley volume), p. 132.
- Chinner G. A., Sweetman T. R. A former association on enstatite and kuanite.— Mineral. Mag., 1968, v. 36, N 284.
- Clark S. P. Geothermal calculations.— Annual Rept. Director Geophys. Lab. Carnegie Inst. Washington Year Book, 1962, v. 62.
- Clark S. P., Ringwood A. E. Density distribution and constitution of the mantle.— Rev. Geophys., 1964, v. 2, N 1.
- Cohen L., Ito K., Kennedy G. Melting and phase relations in an anhydrous basalt to 40 kilobars.— Amer. J. Sci., 1967, v. 265, N 6, p. 519.
- Cohen L. H., Klement W. High-low quartz inversion: determination to 35 kilobars.— J. Geophys. Res., 1967, v. 72, N 46.
- Coleman R. G., Lee D. E., Beatty L. B., Brannock W. W. Eclogites and eclogites: their differences and similarities.— Bull. Geol. Soc. America, 1965, v. 76, N 5.
- Dachille F., Simons P. I., Roy R. Pressure-temperature studies of anatase, brookite, rutile and TiO₂ — II.— Amer. Mineralogist, 1968, v. 53, N 11—12.

- Dahl O.* Hydrothermal studies of garnet-mica equilibria in the system $3(\text{FeO}, \text{MnO}) - 2\text{Al}_2\text{O}_3 - 12\text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$.— *Geol. fören. i Stockholm förhändl.*, 1968, v. 90, pt 3, N 534.
- Dallwitz W. D.* Co-existing sapphirine and quartz in granulite from Enderby Land, Antarctica.— *Nature*, 1968, v. 219, N 5153.
- Dasgupta H. C.* Influence of temperature and oxygen fugacity on the fractionation of manganese between coexisting titaniferous magnetite and ilmenite.— *J. Geol.*, 1970, v. 78, N 2.
- Davis B. T. C., Boyd F. R.* The join $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6 - \text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ at 30 kb pressure and its application of pyroxenes from kimberlites.— *J. Geophys. Res.*, 1966, v. 71, N 14, p. 3567.
- Davis B. T. C., England J. L.* Melting of forsterite, Mg_2SiO_4 , at pressures up to 47 kilobars.— *Annual Rept. Director Geophys. Lab. Carnegie Inst. Washington Year Book.*, 1963, v. 62, p. 119.
- Davis B. T. C., Schairer J. F.* Melting relations in the join diopside-forsterite-pyroxene at 40 kilobars and at one atmosphere.— *Carnegie Inst. Washington Year Book*, 1965, v. 64, p. 123.
- Dawson J. B.* Sodium carbonate lavas from Oldoinyo Lengai, Tanganyika.— *Nature*, 1962, v. 195, N 4846, p. 1075.
- Dawson J. B., Gale N. H.* Uranium and thorium in alkalic rocks from the active carbonatite volcano Oldoinyo Lengai (Tanzania).— *Chem. Geol.*, 1970, 6, N 3.
- Deming W. E., Shupe L. E.* Some physical properties of compressed gases.— *Carbon monoxide*.— *Phys. Rev.*, 1931, v. 38, N 12.
- Dodd R. T.* Garnet-pyroxene gneisses at Bear Mountain, New York.— *Amer. Mineralogist*, 1963, v. 48, N 7-8.
- Dorman J., Ewing M., Oliver J.* Study of shear-velocity distribution in the upper mantle by mantle Rayleigh waves.— *Bull. Seismol. Soc. America*, 1960, v. 50, N 1.
- Eckermann H.* Contributions to the knowledge of the alkaline dikes of the Alnö region: Carbonatitic kimberlite from Sundsvall.— *Arkiv. mineral. och. geol.*, 1963, bd. 3, N 12, 19.
- Engel A. E. J., Engel C. G.* Grenville series in the northwest Adirondak Mountains, New York. Part II. Origin and metamorphism of the major paragneiss.— *Bull. Geol. Soc. America*, 1953, v. 64, p. 1049.
- Engel A. E. J., Engel C. G., Havens R. G.* Chemical characteristics of oceanic basalts and the upper mantle.— *Bull. Geol. Soc. America*, 1965, v. 76, p. 719.
- Ernst W. G.* The stability relations of magnesioriebeckite. *Geochim. et cosmochim. acta*, 1960, v. 19, p. 10.
- Ernst W. G.* Metamorphic zonation on presumably subducted lithospheric plates from Japan, California and the Alps.— *Contribs Mineral. and Petrol.*, 1971, v. 34, N 1.
- Eskola P.* On mineral facies of rocks.— *Norsk. geol. tidsskr.*, bd. 6, S. 143.
- Eskola P.* On the granulites of Lapland.— *Amer. J. Sci.*, 1952, Bowen volume, pt. 1.
- Eugster H. P., Skippen G. B.* Igneous and metamorphic reactions involving gas equilibria. In «*Res. in Geochemistry*», v. 2, 1967.
- Evans B. J., Chose S., Hafner S.* Hyperstene splitting of Fe^{57} and Mg-Fe order-disorder in orthopyroxenes ($\text{MgSiO}_3 - \text{FeSiO}_3$ solid solution).— *J. Geol.*, 1967, v. 75, N 3.
- Fahrig W. F., Eade K. E.* The chemical evolution of the Canadian shield.— *Canad. J. Earth Sci.*, 1968, v. 5, N 5.
- Ferguson J., Currie K. L.* Evidence of liquid immiscibility in alkaline ultrabasic dikes at Callander Bay, Ontario.— *J. Petrol.*, 1971, v. 12, N 3.
- Fisher J. R.* a *Zen E-an.* Thermochemical calculations from hydrothermal phase equilibrium data and the free energy of H_2O .— *Amer. J. Sci.*, 1971, v. 270, N 4.
- Folinsbee R. E.* The chemical composition of garnet associated with cordierite.— *Amer. Mineralogist*, 1941, v. 26, p. 50.
- Frank E. U., Thodheide R.* Thermische Eigenschaften über kritischer Mischungen von Kohlendioxid und Wasser bis zu 750° und 2000 atm .— *Z. phys. Chem.*, 1959, Bd. 22.
- Fuchs L. H.* Occurrence of cordierite and aluminous orthoëstatite in the Allende meteorite.— *Amer. Mineralogist*, 1969, v. 54, № 11-12.
- Ghose S.* $\text{Mg}^{2+} - \text{Fe}^{2+}$ order in an orthopyroxene, $\text{Mg}_{0.93}\text{Fe}_{1.07}\text{Si}_2\text{O}_6$.— *Z. Kristallogr.*, 1965, Bd. 122, N 1-2, S. 81.
- Ghose S., Hafner S. S.* $\text{Mg}^{2+} - \text{Fe}^{2+}$ distribution in metamorphic and volcanic orthopyroxenes.— *Z. Kristallogr.*, 1967, Bd. 125, S. 157.
- Gibson D. L., Wyllie P. J.* Experimental studies of igneous rock series: the Farrington complex, North Carolina, and the Star Mountain rhyolite, Texas.— *J. Geol.*, 1968, v. 77, N 2.
- Gilbert M. C., Bell P. M., Richardson S. M.* The andalusite-sillimanite transition and the aluminium silicate triple point.— *Annual Rept Director Geophys. Lab. Carnegie Inst. Washington Year Book*, 1968, v. 67.
- Girault M. J.* Sur un lamprophyra a ovoïdes de calcite provenant de la région du complex d'Oka (Canada). *C. r. Acad. sci. Paris*, 1968, Dt. 266, N 7.
- Goldschmidt V. M.* Die Kontaktmetamorphose im Kristianagebiet — *Vid. skr. Math.-naturvid. Kl.*, 1911, N 1.

- Goranson R. W. The solubility of water in granite magmas.— Amer. J. Sci., 1931, v. 22, p. 481.
- Gorbatshev R. Distribution of elements between cordierite, biotite and garnet.— Neues Jahrb. Mineral. Abh., 1968, Bd. 110, H. 1.
- Gordon T. M., Greenwood H. J. The stability of grossularite in H₂O — CO₂ mixtures.— Amer. Mineralogist, 1971, v. 56, N 9-10.
- Green D. H. The metamorphic aureole of the peridotite at the Lizard, Cornwall.— J. Geol., 1964, v. 72, N 5.
- Green D. H., Hibberson W. Experimental duplication of conditions of precipitation of high-pressure phenocrysts in a basaltic magma.— Phys. Earth and Planet Interiors, 1970, v. 3, p. 243.
- Green D. H., Ringwood A. E. Mineral assemblages in a model mantle composition.— J. Geophys. Res., 1963, v. 68, N 3, p. 937.
- Green D. H., Ringwood A. E. Fractionation of basalt magmas at high pressures.— Nature, 1964, v. 201, N 4926 p. 1276.
- Green D. H., Ringwood A. E. The genesis of basaltic magmas. In: «Petrology of upper mantle». Dept. Geophys. and Geochem. Austral. Nat. Univ., 1966₁, Publ. N 444.
- Green D. H., Ringwood A. E. An experimental investigation of the gabbroite eclogite transformation and its petrological applications.— In: «Petrology of upper mantle». Dept. Geophys. and Geochem. Austral. Nat. Univ. Publ., 1966₂, N 444.
- Green D. H., Ringwood A. E. The genesis of basaltic magmas.— Contribs Mineral and Petrol., 1967, v. 15, p. 103.
- Green T. H. An experimental investigation of subsolidus assemblages formed at high pressure in high-alumina basalt, kyanite, eclogite and grosspidite compositions.— Contribs Mineral. and Petrol., 1967, v. 16, N 1.
- Green T. H. High-pressure experimental studies on the origin of anorthosite.— Canad. J. Earth Sci., 1969, v. 6, N 3.
- Green T. H., Ringwood A. E. Origin of the calc-alkaline ingenous rock suite. In: «High pressure experimental investigation into of the Mohorovicic discontinuity». Austral. Nat. Univ. Publ., 1966, N 444.
- Green T. H., Ringwood A. E. Crystallization of basalt and andesite under high pressure hydrous conditions.— Earth. and Planet. Sci. Letters, 1968, v. 3, N 5.
- Griffin W. L., Heier K. S. Paragenesis of garnet in granulite-facies rocks, Lofoten — Vesteraalen, Norway.— Contribs Mineral. and Petrol., 1969, v. 23, p. 89.
- Grover J. E., Orville Ph. M. The partitioning of cations between coexisting single- and multi-site phases with application to the assemblages: orthopyroxene-clinopyroxene and orthopyroxene — olivine.— Geochim. et cosmoch. acta, 1969, v. 33, N 2.
- Groves A. M. On the charnockite series of Uganda.— Quart. J. Geol. Soc. London, 1935, v. 91, p. 150.
- Hafner S., Virgo D. An experimental investigation of the order — disorder kinetics in the orthopyroxene series.— Trans. Amer. Geophys. Union, 1968, v. 49, N 1.
- Hamilton D. L., Burnham C. W., Osborn E. F. The solubility of water and effects of oxygen fugacity and water content on crystallization in mafic magmas.— J. Petrol., 1964, v. 5, N 1.
- Hanks T. C., Anderson D. L. The early thermal history of the Earth.— Phys. Earth and Planet Interiors, 1969.
- Hanus V., Palivcova M. Relic variolitic texture in basic plutonites.— Neues Jahrb. Mineral. Monatsh., 1970, Bd. 10, S. 433.
- Hariya Y., Dollase W. A., Kennedy G. C. An experimental investigation of the relationship of mullite to sillimanite.— Amer. Mineralogist, 1969, v. 54, N 9-10.
- Harris P. G., Reay A., White I. G. Chemical composition of the upper mantle.— J. Geophys. Res., v. 72, 1967, N 24, p. 6359.
- Haslam H. W. The crystallization of intermediate and acid magmas at Ben Nevis, Scotland.— J. Petrol., 1968, v. 9, pt 1.
- Hass J. L. Fugacity of H₂O from 0° to 350° C at the liquid — vapour equilibrium and at 1 atmosphere.— Geochim. et cosmochim. acta, 1970, v. 34, N 8.
- Häkli T. A., Wright Th. L. The fractionation of nickel between olivine and augite as a geothermometer.— Geochim. et cosmochim. acta, 1967, v. 31, N 5.
- Hensen B. J., Essene E. J. Stability of pyrope-quartz in the system MgO — Al₂O₃ — SiO₂.— Contribs Mineral. and Petrol., 1971, v. 30, N 1.
- Hensen B. J., Green D. H. Experimental data on coexisting cordierite and garnet under high grade metamorphic conditions.— Phys. Earth and Planet. Interiors, 1970, v. 3, p. 431.
- Hietanen A. Über das Grundgebirge des Relantigebiets in Südwestlichen Finnland.— Ann. Acad. sci. Finn., 1943, V. A, III.
- Hietanen A. Kyanite, andalusite, and sillimanite in the schist in Boehls Butte Quadrangle Idaho.— Amer. Mineralogist, 1956, v. 41, N 1-2, 1—27.
- Hietanen A. On the facies series in various types of metamorphism.— J. Geol., 1967, v. 75, N 2.
- Hietanen A. Distribution of Fe and Mg between garnet, staurolite, and biotite in aluminum-rich schist in various metamorphic zones north of the Idaho batholith.— Amer. J. Sci., 1969, v. 267, N 3, p. 422.

- Hess H. H. Basalts: The Poldevaart treatise on rocks of basaltic composition. N. Y.—London—Sydney, Intersci. Publ. John Wiley a. Sons, 1967.
- Hill R. E. M., Boettcher A. L. Water in the Earth's mantle. Melting curves of basalt-water and basalt-water-carbon dioxide.— *Science*, 1970, v. 167, N 3920, p. 980.
- Holm J. L., Kleppa O. J., Westrum E. F. Thermodynamic properties of polymorphic transformations in silica: thermal properties from 5 to 1070° K and pressure-temperature stability fields for coesite and stishovite.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 1967, v. 31, p. 2289.
- Holmes A. A suite of volcanic rocks from southwest Uganda containing kalsilite + a polymorph of $KAlSiO_4$.— *Mineral. Mag.*, 1942, v. 26, p. 197.
- Hounslow A. W., Moore J. M. Chemical petrology of Grenville schists near Fernleigh, Ontario.— *J. Petrol.*, 1967, v. 8, pt. 1, N 1.
- Howie R. A. The geochemistry of the charnockite series of Madsar, India. *Trans. Roy. Soc. Edinburgh*, 1955, v. 62, pt. 3, p. 725.
- Howie R. A., Subramaniam A. P. The paragenesis of garnet in charnockite enderbite, and related granulites.— *Mineral. Mag.*, 1957, v. 31, p. 565.
- Hsu L. C. Melting of fayalite up to 40 kb.— *J. Geophys. Res.*, 1967, v. 72, p. 4235.
- Hsu L. C., Burnham C. W. Phase relationships in the system $Fe_3Al_2 \times Si_3O_{12}$ — $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ — H_2O at 2,0 kilobars.— *Bull. Geol. Soc. America*, 1969, v. 80, N 12.
- Huebner J. S. Stability relations of rhodochrosite in the system manganese — carbon — oxygen.— *Amer. Mineralogist*, 1969, v. 54, N 3-4, p. 457.
- Iiyama T. Transformation des formes haute température, basse température de la cordiérite.— *C. r. Acad. sci. Paris*, 1958, t. 246, p. 795.
- Ito K., Kennedy G. C. Melting and phase relations in the basalt-peridotite system to 40 kilobars.— *Amer. J. Sci.*, 1967, v. 265, p. 519.
- Ito K., Matsumoto T., Kawai N. Experimental study of a kimberlite at pressures between 42 and 88 kilobars.— *J. Geosci. Osaka City Univ.*, 1968, v. 11, N 1, p. 1—12.
- Iwasaki M. Metamorphic rocks of the Kô tubizan area, Eastern Sikoku.— *J. Fac. Sci. Univ. Tokyo, Sect. II*, 1963, v. 15, pt 1, p. 1.
- Jacobs J. A. The origin of the Earth's core.— *Phys. Earth and Planet Interiors*, 1971, v. 2, N 5.
- Jakes P., Smith I. E. High potassium calc-alkaline rocks from Cape Nelson, Eastern Papua.— *Contribs Mineral. and Petrol.*, 1970, v. 28, N 4.
- Juza Ja., Kmonicek V., Sifner O. Measurements of the specific volume of carbon dioxide in the range of 700 to 4000 bar a. 50 to 475° C.— *Physica*, 1965, v. 31, N 12, p. 1735.
- Kawai N., Endo S., Ito K. Split sphere high pressure vessel and phase equilibrium relation in the system Mg_2SiO_4 — Fe_2SiO_4 .— *Phys. Earth. and Planet Interiors*, 1970, N 3.
- Kennedy G. C. Pressure — volume — temperature relations in water at elevated temperatures and pressures.— *Amer. J. Sci.*, 1950, v. 248, N 7, p. 540.
- Kennedy G. C. Pressure-volume-temperature relations in CO_2 at elevated temperatures and pressures.— *Amer. J. Sci.*, 1954, v. 252, N 4.
- Kennedy J. T., Thodos G. Reduced density correlation for carbon dioxide — gaseous and liquid states.— *J. Chem. Engng Data*, 1960, v. 5, N 3.
- Knorring O. V., Bois C. G. B. Carbonatitic lava from Fort Portal area in Western Uganda.— *Nature*, 1961, v. 192, p. 1064.
- Kopeccky L. The find of fenites and alkaline rocks in the České středohoři Mts.— *Věstn. Ústř. Ústavu Geol.*, 1966, t. XLI, str. 121.
- Koster A. F., Wyllie P. J. Liquid immiscibility in the system Na_2O — Al_2O_3 — SiO_2 — CO_2 at pressure to 1 kilobars.— *Amer. J. Sci.*, 1966, v. 264, N 3, p. 234.
- Kramer J. R. Curve fitting to thermochemical data.— *Amer. J. Sci.*, 1963, v. 261, p. 780.
- Kranck S. H. A study of phase equilibria in a metamorphic iron formation.— *J. Petrol.*, 1961, v. 2, pt 2, p. 137.
- Kretz R. Distribution of magnesium and iron between orthopyroxene and calcic pyroxene in natural mineral assemblages.— *J. Geol.*, 1963, v. 71, N 4, p. 773.
- Kuno H. High-alumina basalt.— *J. Petrol.*, 1960, v. 1, N 1, p. 121—145.
- Kuno H. Differentiation of basalt magma. In «Basalts», v. II. H. H. Hess, A. Poldevaart (Eds), N. Y., Intersci. Publ., 1968, p. 623.
- Kushiro I. Clinopyroxene solid solutions at high pressure.— *Carnegie Inst. Washington, Year Book*, 1965, v. 64, p. 112.
- Kushiro I. Synthesis and stability of iron-free pigeonite in the system $MgSiO_3$ — $CaMgSi_2O_6$ at high pressures.— *Annual Rept. Director Geophys. Lab. Carnegie Inst. Washington, Year Book*, 1968, v. 67.
- Kushiro I., Yoder H. C. Anorthite-forsterite and anorthite-enstatite reactions and their bearing on the basalt eclogite transformations.— *J. Petrol.*, 1966, v. 7, N 3, p. 337.
- Kwak T. A. P. An attempt to correlate non-predicted variations of distribution coefficients with mineral grain internal inhomogeneity using a field example studied near Sudbury, Ontario.— *Contribs. Mineral. and Petrol.*, 1970, v. 26, N 3.
- Lacroix A. Sur un nouveau type pétrographique (manjakite).— *Bull. Soc. franç. minéral.*, 1914, t. 37, N 3.

- Lacroix A.* La Lamboanite, schiste cristallin à facies gneissique depourvu de quartz et de pegmatite à cordierite que l'accompagne a An Kaditany (S. Madagascar).— Mineral. Abstrs, 1947, v. 10, N 2.
- Lal R. K.* Paragenetic relations of aluminosilicates and gedrite from Fishtail Lake, Ontario, Canada.— Lithos, 1969, v. 2, N 2.
- Lal R. K., Moorhouse W. W.* Cordierite-gedrite rocks and associated gneisses of Fishtail Lake, Harcourt Township, Ontario.— Canad. J. Earth Sci., 1969, v. 6, N 1.
- Larimer J. W.* Experimental studies on the system Fe — MgO — SiO₂ — O₂ and their bearing on the petrology of chondritic meteorites.— Geochim. et cosmochim. acta, 1968, v. 32, N 11.
- Larsen E. S., Draisin W. M.* Composition of the minerals in the rocks of the Southern California batholith. Rept 18th Sess. Internat. Geol. Congr., pt II, sect. A, 1950.
- Le Pichon X.* Sea-floor spreading and continental drift.— J. Geophys. Res. 1968, v. 73, N 12.
- Le Pichon X., Houtz R. E., Drake Ch. L., Nafe I. E.* Crustal structure of midocean ridges.— J. Geophys. Res., 1965, v. 70, N 2.
- Lindsley D. H.*, Fe — Ti oxides in rocks as thermometers and oxygen barometers.— Annual Rept. Director Geophys. Lab. Carnegie Inst. Washington, Year Book, 1963, v. 62.
- Lindsley D. H.* Ferrosilite. Annual Rept. Director Geophys. Lab. Carnegie Inst. Washington, Year Book, 1965, v. 64.
- Lindsley D. H., Munoz J. L.* Ortho-clino inversion in ferrosilite. Annual Rept. Director Geophys. Lab. Carnegie Inst., Washington, Year Book, 1968, v. 67.
- Lipman P. W.* Iron-titanium oxide phenocrysts in compositionally zoned ash-flow sheers from Southern Nevada.— J. Geol., 1971, v. 79, N 4.
- Lovering J. F., Richards J. R.* Potassium-argon age study of possible lower-crust and upper-mantle inclusions in deep-seater intrusions.— J. Geophys. Res., 1964, v. 69, N 22.
- Lovering J. F., White J. R.* The significance of primary scapolite in granulitic inclusions from deep-seated inclusions.— J. Petrol., 1964, v. 5, N 2, p. 195.
- Lovering J. F., White A. J. R.* Granulitic and eclogitic inclusions from basic pipes at Delegate, Australia.— Contribs Mineral. and Petrol., 1969, v. 21, N 1.
- Lowder G. G.* The volcanoes and caldera of Talasea, New Britain: mineralogy.— Contribs Mineral. and Petrol., 1970, v. 26, N 4.
- Lundgren L. W.* Muscovite reactions and partial melting in south-eastern Connecticut.— J. Petrol., 1966, v. 7, pt. 3, 421.
- Luth W. C.* The systems NaAlSi₃O₈—SiO₂ and KAlSi₃O₈—SiO₂ to 20 kb and the relationship between H₂O content, P_{H₂O} and P total in granitic magmas.— Amer. J. Sci., 1969, v. 267a (Schairer volume), p. 325.
- Luth W. C., Tuttle O. F.* The alkali feldspar solvus in the system Na₂O — K₂O — Al₂O₃ — SiO₂ — H₂O.— Amer. Mineralogist, 1966, v. 51, N 9-10.
- Martin R. F.* The hydrothermal synthesis of low albite.— Contribs Mineral and Petrol., 1969, v. 23, N 4, p. 323.
- Matsui Y., Banno S.* Intracrystalline exchange equilibrium in silicate solid solution.— Proc. Japan Acad., 1965, v 41, N 6, p. 461.
- Mc Call G. J. H.* A reconsideration of certain aspects of the Rangwa and Ruri carbonatite complexes in Western Kenya.— Geol. Mag., 1963, v. 100, N 2, p. 181.
- Mc Donald K. L.* Penetration of geomagnetic field through mantle with variable conductivity.— J. Geophys. Res., 1957, v. 62, N 1.
- Mc Dowell S. D., Wyllie P. J.* Experimental studies of igneous rock series: the Kungnat syenite complex of Southwest Greenland.— J. Geol., 1971, v. 79, N 2.
- Mc Getchin Th. R., Silver L. T.* Compositional relations in minerals from kimberlite and related rocks in the Moses rockdiike, San Juan county, Utha.— Amer. Mineralogist, 1970, v. 55, N 9-10, p. 1738.
- Mac Gregor I. D.* Model mantle compositions. In: Ultramafic and related rocks». Willie (Ed.). N. Y., 1965.
- Mac Gregor J. D.* Mafic and ultramafic inclusions as indicators of the depth of origin of basaltic magmas.— J. Geophys. Res., 1968, v. 73, N 12.
- Mac Gregor J. D., Carter J. L.* The chemistry of clinopyroxenes and garnets of eclogite and peridotite xenoliths from the Roberts Victor mine, South Africa.— Phys. Earth and Planet Interiors, 1970, v. 3, p. 391.
- Mao H. R., Takahashi T., Basset W. A., Weaver J. S., Akimoto S.* Effect of P and T on the molar volumes of wüstite and three (Fe, Mg)₂SiO₄ spinel solid solutions.— J. Geophys. Res., 1969, v. 74, N 4.
- Mason B.* Composition of the Earth.— Nature, 1966, v. 211, N 5049, p. 616.
- Matsumoto T.* Some aspects of the formation of primary granitic magmas in the upper mantle.— In: «Upper Mantle Sympos., New Delhi». Internat. Union Geol. Sci. Copenhagen, 1965.
- Mc Queen R. G., Fritz J. K., Marsh S. I.* On the composition of the Earth's interior.— J. Geophys. Res., 1964, v. 69, N 14.
- Mc Queen R. G., Fritz J. N., Marsh S. P.* Hugoniot equation of state of twelve rocks.— J. Geophys. Res., 1967, v. 72, N 20, p. 4999.

- Medaris L. G.* Partitioning of Mg^{2+} and Fe^{2+} between coexisting olivine and orthopyroxene.— *Trans. Amer. Geophys. Union*, 1968, v. 49, N 1, p. 360.
- Merrill R. B., Robertson J. K., Wyllie P. J.* Melting relations in the system $NaAlSi_3O_8 - KAlSi_3O_8 - SiO_2 - H_2O$ rock — H_2O systems.— *J. Geol.*, 1970, v. 78, N 5.
- Metz P.* Experimentelle Bildung von Forsterit und Calcit aus Tremolit und Dolomit. *Geochim. et cosmochim. acta*, 1967, v. 31, N 9, p. 1517.
- Michels A., Michels C., Wouters H.* Isotherm of CO_2 between 70 and 300 atm.— *Proc. Roy. Soc. A*, 1935, v. 153, p. 214.
- Michels A., Goudekot M.* Compressibilities of hydrogen between $0^\circ C$ and $150^\circ C$ up to 3000 atm.— *Physica*, 1941, v. 8, p. 347.
- Michels A., Lupton J. M., Wassenaar T., De Graaff W.* Isotherms of carbon monoxide between 0° and 150° and pressures up to 3000 atm.— *Physica*, 1952, v. 18, N 2.
- Michels A., De Graaff W., Wassenaar T., Levelt J. M. H., Louverse P.* Compressibility isotherms of hydrogen and deuterium at temperatures between -175° and $150^\circ C$.— *Physica*, 1959, v. 25, p. 25.
- Millhollen G. M.* Melting of nepheline syenite with H_2O and $H_2O + CO_2$, and the effect of dilution of the aqueous phase on the beginning of melting.— *Amer. J. Sci.*, 1971, v. 270, N 3.
- Millhollen G. L., Wyllie P. J., Burnham C. W.* Melting relations of $NaAlSi_3O_8$ to 30 kb in the presence of $H_2O + CO_2 = 50 : 50$ vapour.— *Amer. J. Sci.*, 1971, v. 271, N 5, p. 473.
- Misch P.* Stable association wollastonite + anortite, and other calc-silicate assemblages in amphibolite-facies crystalline schists of Nanga Parbat, Northwest Himalays.— *Beitr. Mineral. und Petrogr.*, 1964, Bd. 10, S. 135.
- Miyashiro A.* Cordierite-indialite relations.— *Amer. J. Sci.*, 1957, v. 255, N 1, p. 43.
- Miyashiro A.* Evolution of metamorphic belts.— *J. Petrol.*, 1961, v. 2, pt 3, p. 277.
- Miyashiro A.* Oxidation and reduction in the Earth's crust with special reference to the role of graphite.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 1964, v. 28, N 5.
- Miyashiro A., Iiyama T.* et al. The polymorphism of cordierite and indialite.— *Amer. J. Sci.*, 1955, v. 253, p. 185.
- Miyashiro A., Shido F., Ewing M.* Crystallization and differentiation in abyssal tholeites and gabbros from mid-oceanic ridges.— *Earth and Planet. Sci. Letters*, 1970, v. 7, N 4.
- Moore J. G.* Water content of basalt erupted on the ocean floor. *Contribs Mineral. and Petrol.*, 1970, v. 28, N 4.
- Moore P. B., Smith J. V.* Crystal structure of $\beta - Mg_2SiO_4$: crystal chemical and geophysical implications.— *Phys. Earth and Planet Interior*, 1970, v. 3, p. 166.
- Morse S. A., Talley J. H.* Sapphirine reactions in deep-seated granulites near Wilson Lake, Central Labrador, Canada. *Earth and Planet. Sci. Letters*, 1971, v. 10, N 3.
- Mottana A.* Distribution of elements among coexisting phases in amphibole-bearing eclogites.— *Neues Jahrb. Mineral. Abh.*, 1970, 112, N 2.
- Mueller R. F.* Analysis of relations among Mg, Fe, and Mn in certain metamorphic minerals.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 1961, v. 25, N 4, p. 267.
- Mueller R. F.* Energetics of certain silicate solid solutions.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 1962, v. 26, p. 581
- Muir J. D., Tilley C. E.* The composition of coexisting pyroxenes in metamorphic assemblages.— *Geol. Mag.*, 1958, v. 95, p. 403.
- Munoz J. L., Lindsley D. H.* Subsolidus relations on the join hedenbergite — ferrosilite at 20 kb.— *Annual Rept. Director Geophys. Lab. Carnegie Inst. Washington Year Book*, 1968, v. 67.
- Nafziger R. H., Muan A.* Equilibrium phase compositions and thermodynamic properties of olivines and pyroxenes in the system $MgO - \langle FeO \rangle - SiO_2$.— *Amer. Mineralogist*, 1967, v. 52, N 9-10.
- Nelson L. C., Obert E. F.* Generalized $P-V-T$ -properties of gases.— *Trans. ASME*, 1954, v. 76, p. 1057.
- Nesbitt R. W., Hamilton D. L.* Crystallization of alkali-olivine basalts under controlled P_{O_2} , P_{H_2O} conditions.— *Phys. Earth and Planet Interiors*, 1970, v. 3, p. 309.
- Newton R. C.* Kyanite — andalusite equilibrium from 700 to $800^\circ C$.— *Science*, 1966₁, v. 153, N 3732, p. 170.
- Newton R. C.* Some calc-silicate equilibrium relations.— *Amer. J. Sci.*, 1966₂, v. 264, p. 204
- Newton R. H.* Activity coefficients of gases.— *Industr. and Enging Chem.*, 1935, v. 27, N 2.
- O'Hara M. J.* A garnet-hornblende-pyroxene rock from Glenelg, Inverness-shire.— *Geol. Mag.*, 1960, v. 97, N 2.
- O'Hara M. J.* Zoned ultrabasic and basic gneiss masses in the early Lewisian metamorphic complex at Scourie, Sutherland.— *J. Petrol.*, 1961, v. 2, N. 2 p. 248.
- O'Hara M. J.* Melting of garnet peridotite end eclogite at 30 kilobars. *Carnegie Inst. Washington, Year Book*, 1963₁, v. 62, p. 71.
- O'Hara M. J.* The join diopside-pyrope at 30 kilobars.— *Carnegie Inst. Washington Year Book*, 1963₂, v. 62, p. 116.

- O'Hara M. J.* Primary magmas and the origin of basalts.— *Scott. J. Geol.*, 1965, v. 1, № 1, p. 19.
- O'Hara M. J., Mercy E. L. P.* Petrology and petrogenesis of some garnetiferous peridotites.— *Trans. Soc. Edinburgs*, 1963, v. 65, N 12.
- O'Hara M. J., Mercy E. L. P.* Eclogite, peridotite and pyrope from the Navajo country, Arizona and New Mexico.— *Amer. Mineralogist*, 1966, v. 51, N 3-4.
- O'Hara M. J., Richardson S. W., Wilson G.* Garnet-peridotite stability and occurrence in crust and mantle.— *Contribs. Mineral. and Petrol.*, 1971, v. 32, N 1.
- Okrusch M.* Die Gneishornfelse um Steinach in der Oberpfalz, *Contribs Mineral. and Petrol.*, 1969, v. 22, N 1.
- Onuma N., Clayton R. N., Mayeda I. K.* Oxygen isotope fractionation between minerals and an estimate of the temperature of formation.— *Science*, 1970, v. 167, N 3918, p. 536.
- Perchuk L. L.* Magmatic replacement of carbonate bodies involving formation of nepheline syenites and other alkalic rocks, with example of Dezhnev massif.— *Internat. Geol. Rev.*, 1965, v. 7, N 2, p. 280.
- Perchuk L. L.* Pyroxene-garnet equilibrium and the depth facies of eclogites.— *Internat. Geol. Rev.*, 1968, v. 10, N 3.
- Perchuk L. L.* The effect of temperature and pressure on the equilibrium of natural iron-magnesium minerals.— *Internat. Geol. Rev.*, 1969, v. 11, N 8, p. 875.
- Perchuk L. L., Ryabchikov I. D.* Mineral equilibria in the system nepheline-alkali feldspar — plagioclase and their petrological significance.— *J. Petrol.*, 1968, v. 9, N 1.
- Philipsborn H. V.* Die Mineralkomponenten des Pyroxengranulits von Hartmannsdorf.— *Chem. Erde*, 1930, Bd. 5.
- Philpotts A. R.* Origin of the anorthosite-mangerite rocks in Southern Quebec.— *J. Petrol.*, 1966, v. 7, N 1.
- Pistorius C. W., Sharp W. E.* Properties of water. Pt. VI. Entropy and Gibbs free energy of water in the range 10–1000° C and 1–25 000 bars.— *Amer. J. Sci.*, 1960, v. 258, N 10.
- Pitzer K. S.* The volumetric and thermodynamic properties of fluids. II. Compressibility factor, vapour pressure and entropy.— *J. Amer. Chem. Soc.*, 1955, v. 77, N 13.
- Piwinskii A. J.* Experimental studies of igneous rock series Central Sierra Nevada batholith, California.— *J. Geol.*, 1958, v. 76, N 5, p. 548.
- Piwinskii A. J., Wyllie P. J.* Experimental studies of igneous rock series: a zoned pluton in the Wallowa batholith, Oregon.— *J. Geol.*, 1968, v. 76, N 2.
- Piwinskii A. J., Wyllie P. J.* Experimental studies of igneous rock series (Wallowa batholith).— *J. Geol.*, 1970, v. 78, N 1.
- Poldervaart A.* Chemistry of the Earth's crust.— In: «Crust of the Earth». *Geoll. Soc. America Spec. Paper*, 1955, v. 62.
- Presnall D. C.* *P–V–T*-measurements on hydrogen up to 600° C and 1800 atm.— *Annual Rept Director Geophys. Lab. Carnegie Inst. Washington Year Book*, 1968, v. 66.
- Press F.* Earth models obtained by Monte Carlo inversion.— *J. Geophys. Res.*, 1968, v. 73, N 16.
- Press F.* Earth models consistent with geophysical data.— *Phys. Earth and Planet Interiors*, 1970, v. 3, p. 1.
- Ramberg H.* Chemical bonds and distribution of cations in silicates.— *J. Geol.*, 1952, v. 60, N 4.
- Read H. H.* The igneous and metamorphic history of Gromar, Deeside, Aberdeenshire.— *Trans. R. Soc. Edinburgh*, 1927, v. 55, N 2, p. 317.
- Read H. H.* The geology of Central Sutherland.— *Mem. Geol. Surv. Scotland*, 1931.
- Reinhardt E. W.* Phase relations in cordierite-bearing gneisses from the Ganonoque area, Ontario.— *Canad. J. Earth Sci.*, 1968, v. 5, N 3, p. 455.
- Richardson S. W.* Staurolite stability in a part of the system Fe — Al — Si — O — H.— *J. Petrol.*, 1968, v. 9, N 3.
- Richardson S. W., Bell P. M., Gilbert M. C.* Kyanite-sillimanite equilibrium between 700° and 1500° C.— *Amer. J. Sci.*, 1968, v. 266, N 7.
- Richardson S. W., Gilbert M. C., Bell P. M.* Experimental determination of kyanite-andalusite and andalusite — sillimanite equilibria; the aluminum silicate triple point.— *Amer. J. Sci.*, 1969, v. 267, N 3.
- Ringwood A. E.* On the chemical evolution and densities of the planets.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 1959, v. 15, N 2, p. 257.
- Ringwood A. E.* The chemical composition and origin of the Earth.— In: «Advances in Earth science», P. M. Murley (Ed.), M. I. T Press, 1966₁.
- Ringwood A. E.* Mineralogy of the mantle.— In: «Advances in Earth Sci.». P. M. Murley (Ed.). Cambridge, London, M. I. T. Press, 1966₂, p. 357–399.
- Ringwood A. E.* The pyroxene-garnet transformation in the Earth's mantle.— *Earth and Planet. Sci. Letters*, 1967, v. 2, N 3.
- Ringwood A. E.* Phase transformations and the constitution of the Mantle.— *Phys. Earth and Planet. Interiors*, 1970, v. 3, p. 109.
- Ringwood A. E., Green D.* An experimental investigation of the gabbro-eclogite transformation and some geophysical implications.— In: «Petrology of upper Mantle». *Dept. Geophys. and Geochem. Austral. Nat. Univ. Publ.*, 1966, N 444.

- Ringwood A. E., Lovering J. F. Significance of pyroxene-ilmenite intergrowth among kimberlite xenoliths.— *Earth and Planet. Sci. Letters*, 1970, v. 7, N 4.
- Ringwood A. E., Major A. High-pressure transformations in pyroxenes.— *Earth and Planet. Sci. Letters*, 1966, v. 1, N 5.
- Ringwood A. E., Major A. Some high pressure transformations of geophysical interest.— *Earth and Planet. Sci. Letters*, 1967₁, v. 2, p. 106.
- Ringwood A. E., Major A. Phase transitions in the mantle.— In: «Second Australian Progress Report 1965—1967». Canberra, 1967₂.
- Ringwood A. E., Major A. High-pressure transformations in pyroxenes. II.— *Earth and Planet. Sci. Letters*, 1968, v. 5, N 2.
- Ringwood A. E., Major A. The system $Mg_2SiO_4 - Fe_2SiO_4$ at high pressures and temperatures.— *Phys. Earth and Planet. Interiors*, 1970, v. 3, p. 89.
- Ringwood A. E., Reid A. F., Wadsley A. E. High-pressure $KAlSi_3O_8$ aluminosilicate with sixfold coordination.— *Acta Crystallogr.*, 1967, v. 23, pt. 6, p. 1093.
- Ringwood A. E., Seabrook M. High-pressure transformations in germanate pyroxenes and related compounds.— *J. Geophys. Res.*, 1963, v. 68, p. 4601.
- Robie R. A., Waldbaum D. R. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15° K (250° C) and one atmosphere (1.013 bars) pressure and at higher temperatures. Washington, U. S. Govt. Print. Office, 1968.
- Roedder E. Liquid CO_2 inclusions in olivine-bearing nodules and phenocrysts from basalts.— *Amer. Mineralogist*, 1965, v. 50, N 10, p. 1746.
- Ross C. S., Foster M. D., Myers A. T. Olivine of dunites and olivin-rich inclusions in basaltic rocks.— *Amer. Mineralogist*, 1954, v. 39, N 9-10.
- Saggerson E. P. Geology of the Kisumu district.— *Geol. Surv. Kenya, Rept.*, 1952, N 2.
- Sato M., Wright T. L. Oxygen fugacities directly measured in magmatic gases.— *Science*, 1966, v. 153, p. 1103.
- Savolahi A. On rocks containing garnet, hypersthene, cordierite and gedrite in the Kiuovesi region, Finland. Part I. Juurikkajärvi.— *Bull. Commiss. Géol. Finlande*, 1966, N 222, p. 343.
- Schaefer C. A., Thodos G. Reduced density correlation for hydrogen: liquid and gaseous states.— *J. Amer. Inst. Chem. Engrs*, 1959, v. 5, N 2, p. 155.
- Schmus W. R., van Koffman D. M. Equilibration temperatures of iron and magnesium in chondritic meteorites.— *Science*, 1967, v. 155, p. 1009.
- Schneer C. J. Polimorphism in one dimension.— *Acta crystallogr.*, 1955, v. 8, p. 279.
- Schreyer W. A reconnaissance study of the system $MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ at pressures between 10 and 25 kb.— *Annual Rept. Director Geophys. Lab. Carnegie Inst. Washington Year Book*, 1967, v. 66.
- Schreyer W., Seifert F. High-pressure phases in the system $MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$.— *Amer. J. Sci.*, 1969₁, v. 267-A, N 1, p. 407.
- Schreyer W., Seifert F. Compatibility relations of the aluminum silicates in the systems $MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ and $K_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ at high pressures.— *Amer. J. Sci.*, 1969₂, v. 267, N 3.
- Schreyer W., Yoder H. S. Cordierite—water system.— *Annual Rept. Director Geophys. Lab. Carnegie Inst. Washington Year Book*, 1959, v. 58.
- Schulien S., Friedrichsen H., Hellner E. Das Mischkristallverhalten des Olivins zwischen 450 und 650° C bei 1 kb. Druck — *Neues Jahrb. Mineral. Monats*, 1970, H. 4, S. 141.
- Scinner B. J. Physical properties of end members of the garnet group.— *Amer. Mineralogist*, 1956, v. 41, p. 428.
- Scotch S. D., Barnes H. L. Sphalerite—wurtzite stability reaction.— *Trans. Amer. Geophys. Union*, 1966, v. 47, N 1.
- Seck H. A. Der Einfluss der Drucks auf die Zusammensetzung koexistierender Alkalifeldspäte und Plagioklase in System $NaAlSi_3O_8-KAlSi_3O_8-CaAl_2Si_2O_8-H_2O$.— *Contribs Mineral. and Petrol.*, 1971₁, v. 31, N 1.
- Seck H. A. Koexistierende Alkalifeldspäte und Plagioklase in System $NaAlSi_3O_8-KAlSi_3O_8-CaAl_2Si_2O_8-H_2O$ bei Temperaturen von 650° C bis 900° C.— *Neues Jahrb. Mineral. Abh.*, 1971₂, 115, N 3.
- Segnit R. E., Kennedy G. C. Reactions and melting relations in the system muscovite — quartz at high pressure.— *Amer. J. Sci.*, 1961, v. 259, N 4.
- Seifert F., Langer K. Stability relations of chromium kyanite at high pressures and temperatures.— *Contribs Mineral. and Petrol.*, 1970, v. 28, N 1.
- Sen S. R., Chakraborty K. R. Magnesium-iron exchange equilibrium in garnet-biotite and metamorphic grade.— *Neues Jahrb. Mineral. Abh.*, 1968, Bd. 108, N 2.
- Shaw H. R. Hydrogen—water vapour mixtures control of hydrothermal atmospheres by hydrogen osmosis.— *Science*, 1963, v. 139, N 3560, p. 1220.
- Shaw D. M., Reilly G. A., Muysson J. R., Pattenden G. E., Cambell F. E. An estimate on the chemical composition of the Canadian Precambrian Shield.— *Canad. J. Earth Sci.*, 1967, v. 4, N 4.
- Shaw H. R. Theoretical solubility of H_2O in silicate melts: quasicrystalline models.— *J. Geol.*, 1964, v. 72, N 5, p. 601.
- Shaw H. R. Hydrogen osmosis in hydrothermal experiments.— *Res. Geochem.*, 1967, v. 2.

- Shaw H. R., Wones D. R.* Fugacity coefficients for hydrogen gas between 0° and 1000° C. for pressures to 3000 atm.— *Amer. J. Sci.*, 1964, v. 262, N 7, p. 918.
- Shepherd E. S.* The gases in rocks and some related problems.— *Amer. J. Sci.*, ser. 5. 1938, v. 35A, p. 311
- Shimada M.* Melting of alvite of high pressures in the presence of water.— *Earth and Planet. Sci. Letters*, 1969, v. 6, N 6.
- Smith D.* Stability of iron-rich orthopyroxene.— *Annual Rept. Director Geophys. Lab. Carnegie Inst. Washington Year Book*, 1970, v. 68.
- Smith D.* Iron-rich pyroxenes.— *Annual Rept. Director Geophys. Lab. Carnegie Inst. Washington Year Book*, 1971, v. 69, p. 285.
- Smith D.* Stability of the assemblage iron-rich orthopyroxene—olivine—quartz.— *Amer. J. Sci.*, 1971, v. 271, N 4.
- Sobolev N. V., Kuznetsova I. K., Zyuzin N. I.* The petrology of gneiss xenoliths from the Zagadochnayka kimberlite pipe in Yakutia.— *J. Petrol.*, 1968, v. 9, N 2.
- Speidel D. H., Osborn E. F.*, Element distribution among coexisting phases in the system MgO—FeO—Fe₂O₃—SiO₂, as a function of temperature and oxygen fugacity.— *Amer. Mineralogist*, 1967, v. 52, N 7-8.
- Steuhl H. H.* Die experimentelle Metamorphose und Anatexis eines Parabiolithgneises aus dem Schwarzwald.— *Chem. Erde*, 1962, v. 21, N 3-4.
- Stewart F. H.* Chemical data on a silica-poor argillaceous hornfels and its constituent minerals.— *Mineral. Mag.*, 1942, v. 26, N 178, p. 260.
- Sturt B. A., Ramsay D. M.* The alkaline complex of the Breivikboth area, Sørøy, Northern Norway.— *Norg. geol. undersøkelse*, N 231, 1965.
- Thompson R. N., Tilley C. E.* Melting and crystallization relations of Kilauean basalt of Hawaii. The lavas of the 1959—60 Kilauea eruption.— *Earth and Planet. Sci. Letters*, 1969, v. 5, N 7.
- Tilton G. R., Reed G. W.* Radioactive heat production in eclogite and some ultramafic rocks.— In «*Earth science and meteoritics*». J. Geiss, E. Goldber (Eds.), 1963.
- Tunell G.* The definition and evaluation of the fugacity of an element or compound in the gaseous state.— *J. Phys. Chem.*, 1931, v. 35, p. 2885.
- Tuttle O. F., Bowen N. Z.* Origin of granite in the light of experimental studies in the system NaAlSi₃O₈—KAlSi₃O₈—SiO₂—H₂O.— *Mem. Geol. Soc. America*, 1958, N 74, p. 1 (Russ. no: *Chem. Abstr.*, 1959, v. 53, N 10, 8968-h).
- Uffen R., Jessop A. U.* The stress release hypothesis of magma formation.— *Bull. volcanol.*, 1963, v. 26, B. V.
- Virgo D., Hafner S.* Re-evaluation of the cation distribution in orthopyroxenes by the Mössbauer effect.— *Earth and Planet. Sci. Letters*, 1968, v. 4, N 4.
- Watkinson D. H., Wyllie P. J.* Experimental study of the composition join NaAlSi₃O₈—CaCO₃—H₂O and the genesis of alkalic rock-carbonate complexes.— *J. Petrol.*, 1971, v. 12, N 2, p. 357.
- Wang Chi-yuen.* Constitution of the Lower Mantle as evidenced from shock wave data for some rocks.— *J. Geophys. Res.*, 1968, v. 73, N 20.
- Wang Chi-yuen.* Density and composition of the Mantle.— *J. Geophys. Res.*, 1970, v. 75, N 17.
- Weill D. F., Kudo A. H.* Initial melting in alkali feldspar — plagioclase — quartz system.— *Geol. Mag.*, 1968, v. 105, N 4.
- Wood B. J., Strens R. G. J.* The orthopyroxene geobarometer.— *Earth and Planet. Sci. Letters*, 1971, v. 11, N 1.
- Wright J. B.* The phenite-trachyte spectrum.— *Lithos*, 1971, N 4.
- Wyllie P. J.* The nature of the Mohorovicic discontinuity.— *J. Geophys. Res.*, 1963, v. 68, N 15.
- Wyllie P. J., Tuttle O. F.* Carbonatitic lavas.— *Nature*, 1962, v. 194, N 4885, p. 1269.
- Wyllie P. J., Tuttle O. F.* Effect of carbon dioxide on the melting of granite and feldspars.— *Amer. J. Sci.*, 1959, v. 257, N 9.
- Wynne-Edwards H. R., Hay P. W.* Coexisting cordierite and garnet in regionally metamorphosed rocks from the Westport area, Ontario.— *Canad. Mineralogist*, 1963, v. 7, pt. 3, p. 453.
- Yoder H. S.* The MgO—Al₂O₃—SiO₂—H₂O system and the related metamorphic facies.— *Amer. J. Sci.*, 1952, Bowen volume, p. 569.

О Г Л А В Л Е Н И Е

Предисловие	3
Принятые условные обозначения	4
Введение	7
Внутреннее строение Земли по геофизическим данным	7
Вероятный химический и минеральный состав Земли и ее отдельных оболочек	15

ЧАСТЬ I. МИНЕРАЛЬНЫЕ РАВНОВЕСИЯ

Глава первая

Термодинамические условия равновесий главнейших минералов глубинных пород	23
Термодинамическое описание условий природных минеральных равновесий	23
Фазовые переходы в природных минералах и в их синтетических аналогах	33
Некоторые проблемы фазового соответствия и фазовых переходов в системе $(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$ — $(\text{Mg, Fe})\text{SiO}_3$ при сверхвысоком давлении	54
Влияние сверхвысокого давления	55
Равновесие Са-клинопироксена с ортопироксеном в глубинных породах	60
Парагенезис ортопироксена с гранатом как показатель температуры и давления в глубинных зонах Земли	69
Парагенезисы глиноземистых пород как минералогические термометры и барометры	88
Влияние температуры и давления на равновесие граната с кордиеритом и биотитом	89
Кордиерит-ортопироксеновые равновесия	109
Проблема сапфириновых парагенезисов	118
Некоторые равновесия биотита и граната как минералогические барометры	119
Влияние T и P на равновесие $\text{St} + \text{Qz} + \text{Mu} = \text{Bi} + \text{Gr} + \text{Al}_2\text{SiO}_5 + \text{H}_2\text{O}$	132
Оливин-пироксеновые и двуполевошпатовые равновесия как минералогические барометры	141
Некоторые парагенезисы глубинных включений как минералогические барометры	144

Глава вторая

Геотермический градиент и режим T и P при эволюции метаморфических поясов	148
Постановка задачи	148
Глубинность и температура в древних метаморфических и магматических комплексах	149
Схема фаций глубинности мантийных пород.	158

ЧАСТЬ II. ФЛЮИДНЫЙ РЕЖИМ И МАГМАТИЗМ

Глава третья

Флюидный режим метаморфических и магматических процессов	160
Краткая характеристика термодинамических свойств некоторых газов и их смесей при высоких T и P	160
Расчет некоторых газово-минеральных равновесий с участием H_2O , CO_2 , CO , H_2 и O_2	189

Режим газовых компонентов флюида при метаморфизме и магматизме	203
Обобщенная схема термодинамического режима метаморфизма и магматизма в земной коре]	215
Глава четвертая	
Термодинамические условия плавления гранитов и базальтов	218
Термодинамические условия гранитизации.	218
Оценка влияния щелочности (μ_{K_2O} и μ_{Na_2O}) на температуру и состав гранитной эвтектики	219
Расчет термодинамических свойств «теоретического гранита» и его расплава разной водонасыщенности	223
Термодинамические свойства и условия плавления природных гранитов разной водонасыщенности (экспериментальные и расчетные данные)	243
Анализ термодинамических условий гранитизации гнейсовых комплексов.	250
Термодинамические условия плавления, дифференциации и кристаллизации базальтов.	260
Основные результаты эмпирических и экспериментальных исследований по проблеме базальтов	260
Влияние общего давления и состава пород на температуру плавления базальтов	264
Влияние P_{H_2O} на температуру плавления базальтов	269
Карбонатиты как возможные продукты карбонатизации базальтоидных магм	286
Проблема эволюции магматизма	290
Основные выводы и гипотезы	291
Источники флюидов	292
Глубинность генерации магм и корреляция их состава с типами земной коры	293
Механизм выплавления и перемещения глубинных магм	296
Происхождение некоторых геофизических границ	296
Литература	299

Леонид Львович Перчук

Термодинамический режим глубинного
петрогенеза

Утверждено к печати Институтом
экспериментальной минералогии
Академии наук СССР

Редакторы *Т. А. Мумриенко,*
Е. И. Александрова

Художник *А. Г. Кобрин*

Технический редактор *Е. Н. Евдянова*

Сдано в набор 24/IV 1973 г.

Подписано к печати 3/IX-1973 г.

Формат 70×108¹/₁₆. Бумага № 2.

Усл. печ. л. 28,44. Уч.-изд. л. 27,9

Тираж 1300 экз. Тип. зак. 2221. Т-09832

Цена 3 руб.

Издательство «Наука», 103717 ГСП, Москва К-62,
Подсосенский пер. 21

2-я типография издательства «Наука», 121099,
Москва, Г-99, Шубинский пер., 10

ИСПРАВЛЕНИЯ И ОПЕЧАТКИ

Страница	Строка	Напечатано	Должно быть
30	6 сн.	$\Delta G_{(1,2)} \dots \Delta G_{(1,2)}$	$\Delta G_{(1,2)}^{\beta} \dots \Delta G_{(1,2)}^{\alpha}$
34	Табл. 12, 3-я гр., 1 сн.	25—1380	575—1380
51	25 сн. (знаменатель Ф-лы)	$1 - X_{3R}^{MoS_2}$	$1 - X_{2H}^{MOS_2}$
76	4 св.	(1—91)	(1—96)
76	Ф-ла (I — 112)	$\Delta 0,5 (\Delta G_{(1-100)}^0)$	$0,5 (\Delta G_{(1-100)}^0)$
179	Табл. 74 (заголовок)	Относительная парциальная молярная	Относительная молярная
213	22 св.	$CO + 0,5O_2$	$CO + 0,5O_2 = CO_2$
213	23 св.	$H_2S + O_2 \rightarrow H_2O + SO_2;$ $CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$	$H_2S + 1,5O_2 \rightarrow H_2O + SO_2;$ $CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$
222	Ф-ла (II — 84)	$\frac{\Delta V}{\Delta \bar{S}}$	$\frac{\Delta \bar{S}}{\Delta V}$
222	19 сн.	правой	паровой
237	10 сн.	$y H_2O, (1 - y)$	$y H_2O (1 - y)$
261	20 св.	Энгеля	Энгелей

902

30.



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»