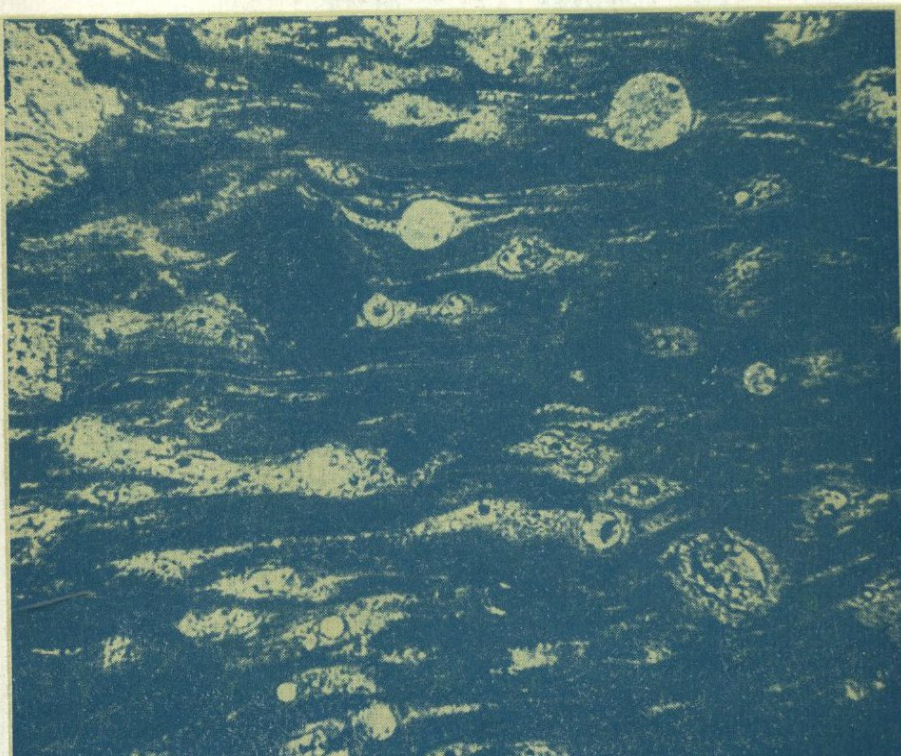


Ф. А. ЛЕТНИКОВ
В. Я. МЕДВЕДЕВ
Л. А. ИВАНОВА

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ
ГРАНИТНОГО
РАСПЛАВА
С КАРБОНАТАМИ
И СИЛИКАТАМИ**



АКАДЕМИЯ НАУК СССР
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ ЗЕМНОЙ КОРЫ

Ф. А. ЛЕТНИКОВ, В. Я. МЕДВЕДЕВ,
Л. А. ИВАНОВА

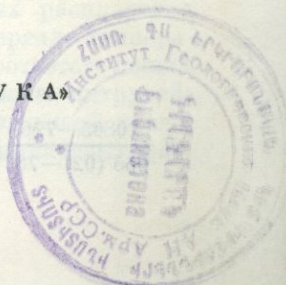
2374

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ
ГРАНИТНОГО
РАСПЛАВА
С КАРБОНАТАМИ
И СИЛИКАТАМИ

Ответственный редактор
д-р геол.-минерал. наук *Ю. В. Комаров*



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
Новосибирск • 1978



Монография базируется на экспериментах, проведенных в бомбах высокого давления, по изучению взаимодействия гранитного расплава с карбонатами и силикатами в широком PT -интервале в «сухих» условиях и при наличии воды. Описана методика и результаты экспериментов по моделированию процесса переноса воды через граничный расплав, находящийся под давлением, и даны динамические параметры этого явления с характеристикой миграции рудных и петрогенных компонентов в таком потоке воды. На основании полученных данных, обработанных на ЭВМ, дается их интерпретация применительно к природным явлениям подобного типа.

Книга рассчитана на широкий круг геологов, минералогов, петрологов, специалистов по рудным месторождениям, экспериментаторов и геохимиков.

Процессы взаимодействия кислых магм с горными породами давно привлекали внимание петрологов как из-за своеобразия минералов контактовых ассоциаций, так и в связи с высокой корреляцией контактовых образований с определенными типами месторождений.

В большинстве работ, посвященных этой проблеме, рассматривались процессы постмагматического этапа, а взаимодействие расплавов с горными породами до сих пор изучено недостаточно. В основном исследования базировались на материалах полевых наблюдений, из которых трудно получить данные, характеризующие скорость ассимиляции вмещающих пород магмой и выноса элементов из нее. Часто весьма затруднительно оценить PT -условия взаимодействия, флюидный режим и учесть роль этих факторов. До сих пор роль флюидного режима при процессах взаимодействия, вопросы источника рудного вещества и скорости взаимодействия являются предметом дискуссии. Экспериментальных работ в этом плане выполнено чрезвычайно мало.

Работы П. Дж. Вилли направлены в основном на экспериментальное обоснование гипотезы возникновения карбонатов за счет ассимиляции магмой карбонатов, в них практически не рассматриваются вопросы выноса элементов. Весьма интересные работы Л. Н. Овчинникова с сотрудниками проводились, к сожалению, больше при низком давлении, а в работах В. А. Жарикова и Г. П. Зарайского изучались только явления метасоматоза.

Поэтому перед авторами стояла задача экспериментально исследовать взаимодействие кислых силикатных расплавов с минералами, слагающими горные породы в интервале температур $650-1200^{\circ}\text{C}$ и давлений от 1 до 4 кбар, соответствующих условиям формирования и внедрения гранитных интрузий; оценить влияние состава газовой смеси, создающей давление, на характер взаимодействия и состав возникающих фаз.

Иными словами, необходимо было создать и исследовать модель гранитный расплав — порода в широком интервале P T — P H_2O -условий. В рамках этой модели также было изучено поведение рудных компонентов и исследованы процессы миграции воды через расплав, т. е. экспериментально проверена концепция наличия сквозьмагматических растворов. Работа базируется более чем на 500 экспериментах, проведенных в интервале температур 600—1300°C и давлении 1—4 кбар. По результатам этих экспериментов выполнено 600 микрохимических анализов на Si, Al, Ca, Mg, Fe, Na, K, около 200 определений Sn, Pb, Be, Rb, Zr, более 100 рентгеноструктурных определений минералов, изучено около 200 шлифов. Кроме авторов, в экспериментах и их обработке принимали участие Н. С. Жатнуев, З. Ф. Ущиповская, А. А. Гантимуров, которым авторы глубоко признательны и благодарны.

СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ И МЕТОДЫ ЕЕ РЕШЕНИЯ

Одним из важных, но слабо разработанных вопросов петрологии является выяснение характера взаимодействия расплавов с горными породами. Развитие представлений о механизме ассимиляции шло в основном по двум направлениям: 1) решающее значение придавалось расплавлению или растворению магмой вмещающих пород и 2) предполагалось, что основную роль в переработке вмещающих пород играют сквозь-магматические растворы.

Большинство исследователей признают влияние этих процессов, но относительно характера взаимодействия мнения авторов расходятся. К сожалению, отсутствует достаточно полная теория, объясняющая процесс ассимиляции магмой вмещающей породы, что может быть объяснено как сложностью процесса, так и малочисленностью экспериментальных данных по данному вопросу. Практически большинство экспериментальных работ было поставлено по разработке двух теорий, связанных с процессом взаимодействия, — теории возникновения карбонатитов в результате ассимиляции магмой известняков и теории магматического замещения.

Наиболее полно проблема взаимодействия магмы с вмещающими породами путем метасоматоза и магматического замещения разработана Д. С. Коржинским (1952, 1955, 1962), В. А. Жариковым (1960, 1969). В их работах подчеркивается роль щелочей, воды и других летучих в процессе метасоматической переработки вмещающей породы. По схеме, приводимой Д. С. Коржинским (1952), при процессе магматического замещения на фоне общего подъема геоизотерм происходит метасоматическое изменение вмещающей породы трансмагматическими растворами с последующим расплавлением эвтектической части породы и ассимиляцией ее магмой. При этом поток восходящих через магму подвижных компонентов вызывает выравнивание состава магмы и состав эндоконтактной части ее приближается к среднему для расплава. В. А. Жари-

ков (1960), рассматривая магматическое замещение карбонатных толщ, выделяет инфильтрационное и диффузионное магматическое замещения. Для инфильтрационного замещения характерен значительный поток растворов, достаточный для выноса кальция и магния, переходящего в расплав при замещении магмой скарна. Отмечается значительный привнос в доломиты кремния, алюминия и железа. В условиях, когда инфильтрационный поток растворов из магмы незначителен и взаимодействие осуществляется диффузионным путем, рассматривается случай диффузионного магматического замещения. При этом отмечается обогащение магмы окислами кальция и магния с уменьшением количества кремния в расплаве и с образованием после кристаллизации гибридных пород. Перемещение какого-либо элемента в процессе замещения для изотермических условий описывается следующим образом:

$$I_i^s = K_i a_i W_0 - D_i \frac{da_i}{dx_i},$$

где a_i — активность; $D_i K_i$ — коэффициенты диффузии и инфильтрации; W_0 — скорость течения раствора.

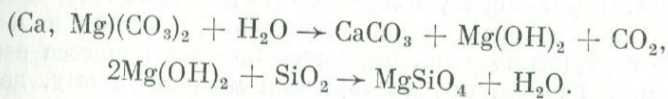
В зависимости от соотношения величины скорости инфильтрации $U_i^{\text{inf}} = K_i a_i W_0$ и скорости диффузии $U_i^{\text{dif}} = -D_i \frac{da_i}{dx_i}$

рассматриваются три типа замещения: 1) инфильтрационное магматическое $U_i^{\text{inf}} > U_i^{\text{dif}}$ для всех i ; 2) инфильтрационное магматическое с отраженной щелочностью, где U^{dif} щелочей $> U^{\text{inf}} > U^{\text{dif}}$ для других компонентов; 3) диффузионное магматическое $U_i^{\text{dif}} > U_i^{\text{inf}}$.

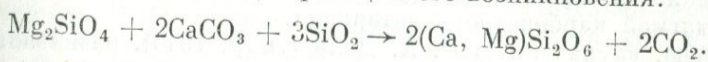
Естественно, что четко разработанная проблема не могла не привлечь внимание экспериментаторов. Однако исследований, направленных на непосредственное моделирование магматического замещения, насколько известно, не проводилось. К числу работ, экспериментально моделирующих процесс метасоматического замещения, следует отнести труды В. Л. Барсукова, А. П. Клишковой (1969), Д. В. Калинина (1969), Г. П. Зарайского, И. П. Иванова (1968), В. А. Жарикова и др. (1971), К. И. Шмуловича (1971), В. И. Винклера (Winkler, 1963). Работами этих исследователей получены биметасоматические колонки при различных давлениях и температурах, не превышающих температуру плавления силиката и $P_{\text{H}_2\text{O}} \approx 2000$ атм. В качестве силикатной составляющей использовали кварц, полевой шпат, кварц-биотитовый сланец, гранит, гранодиорит. Давление создавалось водой или водным раствором NaCl, KCl, Na₂CO₃. В. А. Сыромятников и И. Г. Воробьев (1969) показали, что при $T = 500-600^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2\text{O}} = 500-1000$ атм, в 0,7 М концентрации раствора NaCl между пластинками ми-

кроклина и кальцита образуется ассоциация скарновых минералов с зональностью: кальцит — волластонит, гранат — гранат $N = 1,870-1,876$ — геденберgit — андезин — микроклин.

В. И. Винклер (Winkler, 1963) установил, что при $P = 2$ кбар H_2O и $T = 600-550^\circ$ на контакте гранита с доломитом образуется форстерит по реакции



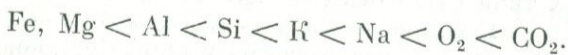
Причем констатировалось интенсивное выщелачивание кварца из гранита водным раствором. При длительности эксперимента до 5 сут образования диопсида не происходило; его появление наблюдалось в экспериментах большей длительности. Авторы предполагают следующую реакцию его возникновения:



Наиболее успешно экспериментальное моделирование процесса метасоматоза было проведено В. А. Жариковым, Г. П. Зарайским, Ф. Н. Стоянской (1971). Авторы на контакте кварца и смеси окислов CaO и MgO в присутствии раствора $NaCl$ получили зональность: кварц — волластонит — диопсид — монтичеллит — $CaO + MgO$. В случае замены $CaO + MgO$ на доломит образуются минералы в следующей зональности: кварц — волластонит, диопсид — диопсид, кальцит — монтичеллит, кальцит — форстерит, кальцит — доломит. Биминеральный состав в этом случае объясняется повышением парциального давления углекислоты, обуславливающего инертное поведение Ca . Авторы приводят ряд относительных значений коэффициентов диффузии кремния, кальция и магния.

Анализ полученных зон показал закономерное изменение соотношений $(Ca + Mg)/Si$, Ca/Mg , вызванное встречной диффузией.

Г. П. Зарайский (1969) при изучении взаимодействия кварц-биотитового сланца с раствором Na_2CO_3 , $NaCl$ при $T = 500^\circ C$ и $P = 1000$ атм H_2O получил зональность: эгирин-амфиболовая зона — канкринитовая зона — полевошпатовая зона — хлоритовая зона — сланец. Установлен вынос калия, кремния и привнос натрия по всем зонам. Автор приводит следующий ряд подвижности:



Полученные данные подтверждают диффузивно-метасоматическое происхождение колонки.

Таким образом, можно констатировать, что в приведенных работах подтверждена теоретическая модель, разработанная

Д., С. Коржинским, получены интересные данные о влиянии состава раствора на химизм процесса, намечен ряд подвижности элементов, но количественных определений коэффициентов диффузии проведено не было. Исследования велись в узком интервале температур и давлений, что не позволяет сделать каких-либо выводов о широком их влиянии на процесс взаимодействия. При температуре 500—600°C и давлении 1000—2000 атм H_2O можно говорить только о постмагматических явлениях. Однако совершенно ясно, что интенсивность процесса взаимодействия в период, предшествующий моделируемому, должна быть значительно выше. Кроме того, с появлением расплава на границе с карбонатом возможно изменение механизма взаимодействия.

Весьма значительный цикл экспериментальных работ был выполнен в последнее десятилетие в подтверждение теории возможности образования субщелочных магм за счет ассимиляции магмой карбонатного материала.

Идею, высказанную Р. А. Дели (Daly, 1910), развивали и оспаривали на основе петрографических данных, полученных при непосредственном изучении карбонатитов. Но полевые и детальные петрографические наблюдения до сих пор не решили данного вопроса.

Имеющиеся экспериментальные данные (Wyllie, Tuttle, 1959; Кадик и др., 1972) показали незначительную растворимость CO_2 в гранитном расплаве и его слабое влияние на ликвидус. Газообмен щелочей с помощью CO_2 в этих условиях представляется маловероятным. Экспериментальных работ, дающих информацию о переносе с помощью CO_2 породообразующих элементов, в настоящее время не имеется. Основные исследования были направлены на выяснение возможности и способа образования карбонатитов — путем ассимиляции карбонатных пород или путем их дифференциации. Из трудов, посвященных данному вопросу, следует назвать работы П. Дж. Вилли с соавторами (Wyllie, Tuttle, 1959, 1960; Wyllie, Haas, 1965; Boettcher, Wyllie, 1969; Crooss e. a., 1963; Franz, Wyllie, 1966; Watkinson, Wyllie, 1969) и ряда других авторов (Walter, 1963; Sharp, Kennedy, 1965).

Прямых экспериментальных исследований, направленных на моделирование процесса ассимиляции, не имеется. Практически все работы направлены на изучение фазовых равновесий карбонатных систем со все возрастающей степенью сложности от простых типа $CaO - CO_2 - H_2O$ до систем $CaO - MgO - SiO_2 - CO_2 - H_2O$, $CaO - Na_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - CO_2 - H_2O$. Работами указанных исследователей был установлен факт образования карбонатитовых расплавов при высоких давлениях H_2O и CO_2 .

Наличие термального барьера, разделяющего карбонатитовые и силикатные расплавы, свидетельствует, скорее, о не-

возможности образования карбонатитов путем ассимиляции карбонатного или сиалического материала. Так, П. Дж. Вилли и Дж. Л. Хаас (Wyllie, Haas, 1965) для системы $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$, Г. В. Франц и П. Дж. Вилли (Franz, Wyllie, 1966) для $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ установили, что температура солидуса в центральной части системы выше, чем на любом конце системы. П. Дж. Вилли, Д. Х. Ваткинсон (Wyllie, Watkinson, 1970) пишут: «Описание экспериментальных данных наводит на мысль, что ассимиляция известняка не является важным процессом при образовании фельдшпатоидных магм. Тем не менее отрицательные экспериментальные данные не утверждают, что предполагаемый процесс не может иметь место в природных условиях, по-видимому, не достигнутых в лаборатории».

Данные о кинетике ассимиляции и скорости установления равновесия не приведены. Отмечалось только (Wyllie, Watkinson, 1970), что повышение давления CO_2 значительно замедляет процесс. Работ, направленных на непосредственное изучение взаимодействия расплава с вмещающей породой, весьма мало. И. А. Островский (1956) в своей монографии приводит интересные данные о взаимодействии щелочно-железистого водосиликатного расплава с мрамором при температуре 800°C и давлении $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$ равным 700 атм. Отмечается, что по краю известняка, подвергнувшегося перекристаллизации, выросла сплошная кристаллическая зона, представленная эгирином и амфиболом. Кристаллы в зоне растут в сторону расплава от поверхности известняка. К сожалению, подвижность элементов не определялась. Отмечалось только выделение железа и его окислов в непосредственной близости от контакта. Н. И. Хитаров и другие (1962) изучали контактовое взаимодействие гранитного расплава с мрамором при температуре $500-1200^\circ\text{C}$ и давлении до 3000 атм H_2O . Давление CO_2 в системе не контролировалось, количество его, образующееся в результате диссоциации части мрамора, также не оценивалось. Эксперименты носили качественный характер и были направлены на определение приблизительных параметров режима скарнообразования. В зоне контакта авторы получили распределение минералов, приведенное в табл. 1.

Исследования показали значительное развитие волластонита как в эндо-, так и в экзоконтакте. С увеличением температуры и давления количество его растет до температуры 1100°C и давления H_2O 2000—2500 атм. Геленит образуется с волластонитом, псевдоволластонитом, кальцитом в мезозоне скарна. Общее количество незначительно. Тремолит образуется от 900°C , максимум приходится на температуру 1000°C . Обычно он возникает в экзозоне непосредственно в стекле «гранита». Псевдоволластонит встречается в ассоциации с геленитом, волластонитом, кальцитом; на прямом контакте с расплавом отмечается только при 1200°C .

Фазовый состав продуктов эксперимента

Температура, °С	Давление H ₂ O, атм				
	500	1000	2000	2500	3000
400	—	—	—	—	—
500	—	—	В	—	—
600	—	—	В	—	—
700	В	В	В	В	—
800	В	В	В	—	—
900	ПВ, Т, Г	В, Т	ПВ, Г, Т	—	—
1000	ПВ, Т, Г	ПВ, Т, Г	ПВ, Г, Т	—	Т, В, Г
1100	ПВ, Т, Г	ПВ, Т, Г	ПВ, Г, Т	ПВ	В
1200	ПВ, Г	ПВ	ПВ	—	—

Примечание. В — волластонит, ПВ — псевдоволластонит, Т — тремолит, Г — геленит.

Л. Н. Овчинников и Л. И. Меттих (1958) провели ряд экспериментов при нормальном давлении и температуре от 1000 до 1500°C по совместному плавлению известняка с базальтом и андезитом-базальтовым порфиритом. Во всех случаях авторы отмечали характерное взаимодействие базальта с известняком с образованием отчетливых реакционных зон. Характерно, что продукты взаимодействия, образованные по базальту, хорошо раскристаллизованы и представлены агрегатами пироксена и плагиоклаза с сопутствующим меллилитом. По известняку образуются очень мелкие кристаллы, не идентифицированные авторами. Железо при этом обособляется в виде магнетита, а в восстановительной атмосфере — в форме металлического железа. В труде этих авторов даны таблицы выноса и привноса компонентов. На основе анализа результатов опытов приводится ряд подвижностей элементов в ходе взаимодействия $K > Na \gg Fe > Mg \gg Al > Si$, совпадающий с рядом подвижностей Д. С. Коржинского. Подчеркивается, что при взаимодействии происходит не валовое перемещение вещества базальта, а дифференцированное, что в природе может вести к образованию титано-магнетитовых месторождений в результате взаимодействия, подобного установленному в эксперименте. На примерах конкретных месторождений подтверждается эта точка зрения.

Из изложенного материала ясно, что назрела необходимость в экспериментальной работе, в которой с единой методической позиции рассматривалась бы проблема взаимодействия расплава с вмещающей породой с его изменением от высокотемпературного «сухого» до низкотемпературного, богатого летучими. Очень важно получить данные, количественно оценивающие влияние летучих на подвижность в процессе взаимо-

действия в широком интервале PT -условий, так как из работ Л. Н. Овчинникова с соавторами, В. А. Жарикова, Г. П. Зарайского видно, что ряд подвижностей в сухой системе ($K > Na \cong Fe > Mg \gg Al > Si$) (Овчинников, 1961) во многом отличается от ряда подвижностей в системе, богатой летучими ($CO_2 \gg O_2 > Na > K \cong Si > Al > Fe > Mg$) (Зарайский, 1969).

Совершенно ясно также, что с увеличением температуры расплава и степени насыщенности его летучими ассимилирующая способность его должна возрастать. Но каких-либо данных по этому вопросу в литературе не имеется. Все это дает основание для постановки эксперимента, направленного на решение следующих вопросов: 1) выяснение механизма взаимодействия кислого расплава с минералами различного состава в широком диапазоне PT -условий; 2) оценка влияния P , T , P_{H_2O} , P_{CO_2} и т. д. на характер и интенсивность процесса; определение роли этих факторов в появлении различных фаз в сфере взаимодействия; выявление наличия реакционной зональности и закономерности ее появления; 3) определение рядов дифференциальной подвижности компонентов в расплаве и твердой фазе, с ним контактирующей; 4) оценка поведения рудных элементов в системе расплав — порода; 5) экспериментальная проверка вероятности миграции воды через расплавы в широком интервале PT -условий и получение количественных характеристик этого явления. Выяснению этих вопросов и посвящена данная работа.

МЕТОДИКА И АППАРАТУРА
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Эксперименты в основном проводились в бомбах высокого давления в области температур 650—1300°C и давлений 1—4000 атм, а опыты при давлении 1 атм на воздухе и в атмосфере азота в печах типа КО-14 и Вт-40/400. В бомбах давление создавалось азотом или углекислым газом. Измерение давления осуществлялось манометрами типа СВ с точностью до 1%. Схема создания давления приведена на рис. 1.

Газ, поступающий из баллона (1), первоначально сжимается в компрессоре (2) до давления 1000 атм. Поскольку сжатый газ несет в себе небольшое количество масла, то он для очистки пропускается через специальные маслоуловители (3).

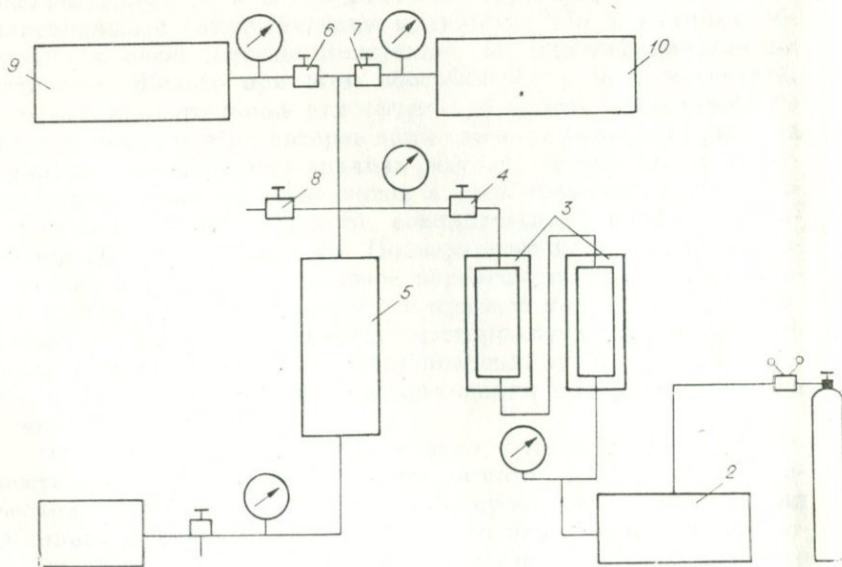


Рис. 1. Блок-схема установки высокого давления.

После наполнения системы бомб и мультипликатора газом закрывается вентиль (4), дальнейшие увеличения давления достигаются с помощью мультипликатора (5). При достижении необходимого давления переключаются вентили (6, 7). Бомбы (9, 10) в зависимости от задачи работают как в соединении с мультипликатором, так и отдельно. Для сброса давления служит вентиль (8). До давления 4000 атм и диаметре ампул до 8 мм применялись бомбы конструкции И. А. Островского (1962). При больших диаметрах ампул и в опытах с суммарным давлением газа и воды были использованы бомбы собственной конструкции.

В качестве материала нагревателей использовался нихром и сплав ОХ 23 Ю 5А до температуры 1000°C как в атмосфере азота, так и углекислоты. При более высоких температурах для нагрева в атмосфере азота были применены платиновые и иридные сплавы в виде проволоки $D = 0,8$ мм. При работе в атмосфере CO_2 и при $T > 1000^\circ C$ использованы графит, молибден. Базовая конструкция печи представлена на рис. 2. Печь представляет собой цилиндр из окиси алюминия (3), где помещается образец (8) с навитой на нем спиралью (10), помещенной в кварцевую или алундовую трубку (5) большего диаметра. Пространство между трубками засыпано порошком окиси алюминия. Для уменьшения градиента вдоль печи по верхней трубке на четвертую часть ее длины наматываются с краев две дополнительные обмотки (7, 11) с отдельной регулировкой. Применение трехсекционного нагревателя позволяет значительно уменьшить градиент в рабочем объеме печи или задавать его величину, требуемую для опыта. Смонтированные таким образом нагреватели помещаются в тонкостенный корпус (2). Заглушка (1) центрирует и герметизирует печь с одной из сторон. Пространство между корпусом печи и нагревателями засыпается порошком окиси алюминия, пенокорунда или пеношамота. Контроль за температурой осуществляется тремя термопарами (6, 9, 12): термопара 9 помещается в рабочем объеме печи сбоку от образца, термопары 6 и 12 измеряют температуру у краев образца. Термопары и токоподводящие провода через алундо-

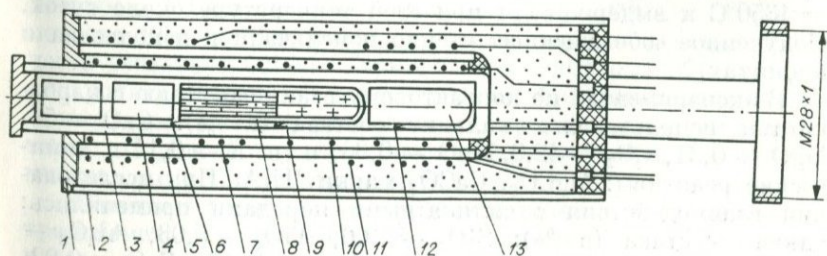


Рис. 2. Базовая конструкция печи.

вую или фарфоровую соломку выводятся через открытый конец печи. Корпус печи заливается тонким слоем жидкого стекла или эпоксидной смолы, смешанной с окисью алюминия. Свободный рабочий объем печи заполняется алундовыми дисками и заглушками (4, 13).

Печи, применяемые при различных методиках, отличаясь размерами и вводом термопар, базировались на основе, рассмотренной выше. Температуру печи и образца измеряли платино-платинородиевыми термопарами с помощью потенциометров ПП и Р-329. Регулировку температуры осуществляли с помощью блока вариаторов типа РНО-250/10. В более поздних сериях опытов регулировка и контроль за температурой выполнялась с помощью автоматических регуляторов типа ВРТ-2. Температуру «свободных» концов термопары, распаянных на конусы электровводов головки бомбы, учитывали по поправочному графику. График составляли по плавкам веществ с известной температурой плавления и путем непосредственного измерения температуры конусов платиновым термометром сопротивления, намотанным на конусы.

В экспериментах использовали биотит-роговообманковый гранит из Боровского массива (Северный Казахстан) со следующим химическим составом (в %): SiO_2 — 70,6, TiO_2 — 0,33, Al_2O_3 — 14,3, Fe_2O_3 — 1,13, FeO — 2,33, MnO — 0,10, CaO — 2,38, MgO — 0,72, K_2O — 4,86, Na_2O — 3,56, P_2O_5 — 0,14, F — 0,06, п. п. п. — 0,4. Гранит измельчали до крупности 0,05 мм и плавил при $T = 1350^\circ\text{C}$. Представительную пробу «гранитного» стекла дробили до крупности 0,05 мм и затем использовали в экспериментах. Стекло было достаточно однородно; просмотр шлифа, изготовленного из него, показал полное расплавление компонентов гранита. При исследовании подвижности рудных элементов (Rb, Cs, Sn, Pb, Zn, Li и Be) в контактовом процессе в гранитное стекло, указанного состава, добавляли по 0,1—0,2% окислов компонентов, подвижность которых исследовали. Для получения равномерного распределения рудных компонентов в расплаве «гранитное» стекло перемешивали с истертым порошком этих элементов, вносимых преимущественно в виде окислов, а затем вторично плавил при $T = 1350^\circ\text{C}$ и выдерживали при этой температуре около суток. Полученное «обогащенное» стекло измельчали и использовали в опытах.

В экспериментах по контактовому взаимодействию с карбонатами использовался кальцит состава (в %): CaO — 56, MgO — 0,31, CO_2 — 42,9, MnO — 0,36, п. п. п. — 0,14 и химические реактивы: MgCO_3 , CaCO_3 марки ЧДА. При исследовании взаимодействия с силикатными породами применялись: оливин состава (в %): SiO_2 — 39,6, TiO_2 — 0,03, Al_2O_3 — 0,13, Fe_2O_3 — 0,35, MnO — 0,22, MgO — 48,97, FeO — 9,22, диоксид состава (в %): SiO_2 — 51,8, CaO — 24,9, MgO — 13,

Al_2O_3 — 3,9, FeO — 4,2, K_2O — 0,62, Na_2O — 0,40 и кварц с чистотой 99,8. Эксперименты обычно производили в алуноводых ампулах с внутренним диаметром 6—8 мм.

В зависимости от решаемой задачи образцы готовили несколькими методами. В одном случае порошок гранитного стекла засыпали в ампулу и подпрессовывали при $P = 20 \div \div 30 \text{ кг/см}^2$. Затем в ампулу помещали платиновый репер, или термопару, рабочий конец его помещался на место предполагаемого контакта. Сверху засыпался порошок вещества, взаимодействие с которым исследовали. После этого ампулу прессовали при $P = 300 \text{ кг/см}^2$, сушили и помещали в бомбу. В другом случае исходный материал «гранитного» порошка нагревали до 1100°C и прессовали при $P = 100 \text{ кг/см}^2$. Стеклоподобный образец обрабатывали и вводили в ампулу совместно с пришлифованным к нему цилиндрическим столбиком взаимодействующего вещества. Термопару помещали на контакте или вне ампулы у зоны контакта. При закалке, после окончания эксперимента, сброс температуры до 600°C происходил за 15 с. После опыта ампулу распиливали на тонкой алмазной пиле и материал поступал на обработку.

По этим методикам проводили параллельные опыты, контролировали фазовые изменения и однородность исходных материалов. Материалы экспериментов исследовали оптическим, рентгеноструктурным и термографическим методами. При расчетах использовали результаты микрохимического, спектрального и атомно-абсорбционного анализов. В отдельных случаях применяли микрозонд.

Основным методом для точной идентификации фаз и приближенной оценки количества разных фаз в исследуемой пробе являлся рентгеноструктурный анализ. Рентгенограммы снимались в камере с $D = 57,3 \text{ мм}$, диаметр частиц 0,33 мм, трубка БСВ-2 при напряжении 30 кВ, токе 16 мА, среднее время экспозиции — 2,5 ч. Предварительный отбор проб на рентгеновский анализ проводили под бинокуляром и в иммерсионных жидкостях. Шлифы просматривали обычным порядком на микроскопе МИН-8.

Термографические данные получали на модифицированной установке УТА в интервале температур 20— 1200°C и скоростью нагрева $1000^\circ/\text{ч}$. Максимальная чувствительность термовесовой части установки 0,1 мг. Термограммы некоторых образцов для контроля снимали на дериватографе. Сравнение полученных термограмм показало достаточно хорошее совпадение результатов. Породообразующие элементы определяли химическим методом по общепринятым методикам.

Щелочные элементы определяли методом эмиссионной спектроскопии пламени (ЭСФП). Аппаратура лабораторного изготовления на базе дифракционного спектрографа ДФС-8, фотоумножитель ФЭУ-51, пламя ацетилена — воздух. Концен-

трацию элементов в растворах измеряли способом ограничивающих стандартов. Чувствительность метода определения Na, K и Rb составляет 0,005; 0,01 и 0,002 мкг/мл соответственно.

Метод атомно-абсорбционной спектрофотометрии пламени (ААСФП) применен для определения Ca, Mg и Fe. Использовался АА-спектрофотометр Perkin Elmer-290 В. Пламя ацетилен — воздух. При определении концентрации Ca и Mg в качестве буфера был использован лантан (5000 мкг/мл). Таким образом, материалы эксперимента подвергали всестороннему изучению, что давало возможность определить не только фазовый состав продуктов взаимодействия, но и проследить миграцию вещества в расплав и карбонат.

Принципиальное отличие рассматриваемой методики от других аналогичных исследований заключалось в том, что благодаря большому диаметру ампул одну половину образца использовали для различных анализов, а из второй изготавливали шлиф. Изучение шлифов дало возможность выявить особенности характера процессов взаимодействия в системе расплав — порода и оценить динамические параметры данного явления.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГРАНИТНЫЙ РАСПЛАВ — КАРБОНАТ В «СУХОЙ СИСТЕМЕ»

СИСТЕМА РАСПЛАВ — CaCO_3
и MgCO_3 ПРИ $P = 1$ АТМ

По методике, описанной выше, эксперименты проводили в высокотемпературных печах на воздухе. Полное расплавление и гомогенизация гранитного порошка происходили при температуре 1300°C . После гомогенизации расплава в него вводили кусочки карбоната, которые находились в нем в течение 2,5—3 ч, затем тигли закаливали.

В ходе взаимодействия карбоната с расплавом происходила его диссоциация с образованием трещин, развивающихся по направлению спайности. По этим трещинам проникал расплав, который при закалке давал стекло. В зоне контакта расплава с образцом образуются длиннопризматические, перистые и дендритовитовые кристаллы Ca_2SiO_4 размером до 0,2—0,3 мм, бесцветные, с прямым погасанием и отрицательным удлинением. Минерал диагностирован рентгеноструктурным анализом как шеннонит.

Аналогичные эксперименты были проведены с MgCO_3 . Содержание MgCO_3 (по MgO) в расплаве изменялось от 10 до 90%. Во всех образцах устанавливается форстерит, периклаз, флогопит, силлиманит. Из этого можно установить, что характер взаимодействия расплава с CaO и MgO одинаков, так как в том и другом случае преобладают идентичные кристаллохимические фазы — Ca_2SiO_4 и Mg_2SiO_4 . Во втором случае появляется флогопит, что можно объяснить возрастанием потенциала Mg в расплаве. Силлиманит, по-видимому, образуется за счет разложения биотита, как это имеет место в природных условиях, например в биотит-силлиманитовых роговиках (Дир и др., 1965, т. 1).

Наиболее полно взаимодействие протекает с доломитом, когда образуется гетерогенный расплав со следующей зональностью, хорошо наблюдаемой визуально: придонная часть тигля — форстерит + периклаз + стекло (в стекле часто кристобалит); средняя зона — редкие кристаллы форстерита и много стекла; поверхностный слой — кристобалит. С кальцитом взаимодействие протекает намного медленнее и не всегда доходит

до конца. Обычно процесс заканчивается на формировании реакционной зоны шириной 5—8 мм. Внутри образца остается диссоциировавший кальцит с характерными трещинами по бывшей спайности. В реакционной зоне, кроме шеннонита, других минералов не обнаружено. Следует отметить не только более широкий спектр минералов, свойственный для системы расплав — доломит, по сравнению с системой расплав — кальцит, но и более интенсивный характер взаимодействия, что соответствует аналогичным взаимоотношениям, наблюдаемым в природных условиях при воздействии гранитоидных магм на карбонатные породы. С целью проверки влияния исходного состава минерала на характер его взаимодействия с расплавом $MgCO_3$ и $CaCO_3$ были заменены на MgO и CaO (табл. 2). Из данных, приведенных в таблице, следует, что в ходе эксперимента карбонат диссоциирует по следующей схеме: $MgCO_3 \rightarrow MgO + CO_2$. В расплав в обоих случаях поступает MgO , но во втором случае фиксируется лишь один форстерит, и реакции расплава с MgO протекают слабо. Это выражается в наличии непрореагировавшего с MgO кварца (при соотношении расплав : $MgO = 5 : 1$). Начиная с 40% содержания MgO в расплаве фиксируется непрореагировавший периклаз, в то время как в случае с $MgCO_3$ слабые линии MgO фиксируются лишь при соотношении расплав : $MgCO_3 = 1 : 1$. С другой стороны, расплав гранита весьма активно реагирует с MgO , образуя при диссоциации $MgCO_3$, что фиксируется в большем количестве новообразованного форстерита и наличии флогопита и силлиманита. Это дает основание для предполо-

Т а б л и ц а 2

Фазовый состав системы расплав гранита — карбонаты

Система, вес. %	T°, C	Продукты взаимодействия
Расплав гранита 80 MgO, 20	1200	Фостерит + следы кварца + стекло
Расплав гранита, 80 MgCO ₃ , 20	1200	Фостерит + флогопит + сил- лиманит + стекло
Расплав гранита, 60 MgO, 40	1200	Фостерит + MgO + стекло
Расплав гранита, 60 MgCO ₃ , 40	1200	Фостерит + флогопит + сил- лиманит + стекло
Расплав гранита, 50 MgO, 50	1200	Фостерит + MgO (много) + стекло
Расплав гранита, 50 MgCO ₃ , 50	1200	Фостерит + MgO (слабые ли- нии) + стекло

П р и м е ч а н и е. Содержание $MgCO_3$ дано в пересчете на MgO .

жения о том, что реакционная способность полученного различными путями MgO неодинакова. В результате диссоциации $MgCO_3$ образуется MgO, несущий следы связей, разорванных в результате диссоциации $MgCO_3$, т. е. энергия активации образования соответствующих соединений на базе MgO, образовавшегося в результате диссоциации, ниже, чем у химически чистого MgO, что и обуславливает его более высокую реакционную способность. Результаты эксперимента хорошо объясняют случаи, когда на контакте кислых магм и карбонатных пород возникают пироксен-гранатовые скарны, отвечающие по своему составу и термодинамическим параметрам состояния ультраосновным породам, формирующимся при более высоких температуре и давлении. Это происходит вследствие высокой реакционной способности CaO и MgO, образовавшихся за счет диссоциации их карбонатов, что приводит к снижению температуры образования соответствующих силикатов.

СИСТЕМА ГРАНИТНЫЙ РАСПЛАВ — КАЛЬЦИТ ПРИ $P = 1000-4000$ АТМ

Эксперименты велись при давлении 1000—4000 атм азота или CO_2 и температуре 1000 и 1100°C по методике, описанной в главе II. Наиболее интенсивно взаимодействие протекает при $T = 1100^\circ C$. Характер и интенсивность реакционного взаимодействия в значительной мере зависят от давления CO_2 . Так, при давлении CO_2 в 3000—4000 атм процесс сводится к механическому внедрению расплава по спайности кальцита, отторжению отдельных блоков его в расплав и последующему растворению. При этом минералообразование протекает в ничтожных масштабах (рис. 3). Иными словами, при высоком давлении CO_2 взаимодействие сводится к механическому воздействию расплава на карбонат. Таков, например, характер взаимодействия при $P=4100$ атм CO_2 , $T=1000^\circ C$, $\tau = 1$ ч 10 мин (эксперимент № 279), рис. 4.

В шлифе (см. рис. 4) четкий контакт расплава (P) с кальцитом, кальцит (K) не диссоциирован и представляет собой единую полнокристаллическую массу, окрашенную в бурый цвет. Расплав представлен стеклом с тонкофлюидальной структурой; на контакте со стеклом кальцит осветляется, в нем четко препарируется спайность, по которой происходит внедрение расплава, частичное растворение и отторжение в расплав мелких блоков кальцита. В отдельных случаях видно, что расплав по спайности проникает на глубину до 3 мм. Зона осветления кальцита не превышает 1—1,5 мм. Весьма характерно образование вдоль линии контакта зон, густо насыщенных пузырьками, которые как бы отделяют расплав от кальцита. В некоторых случаях между кальцитом и расплавом образуются участки



Рис. 3. Характер взаимодействия гранитного расплава (P) с кальцитом (K) при $P = 3500$ атм CO_2 .

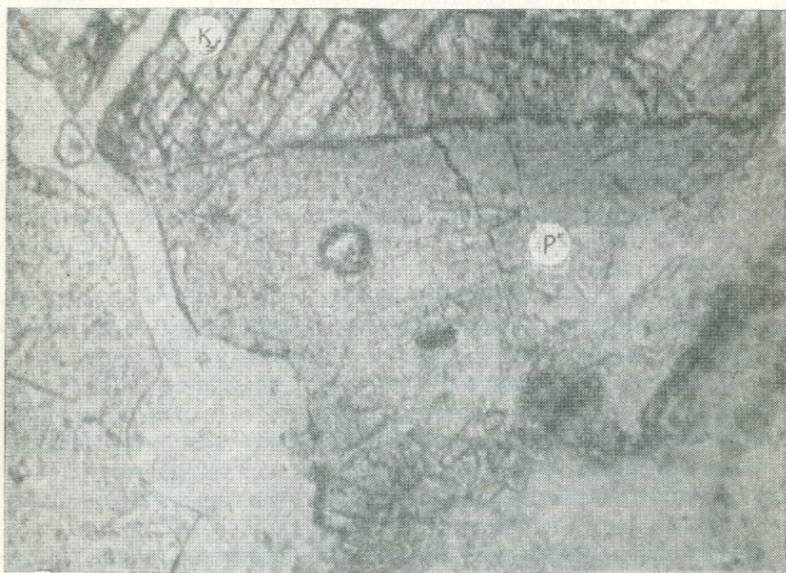


Рис. 4. Характер взаимодействия между расплавом гранита и кальцитом при $P = 4100$ атм CO_2 .

стекла, окрашенного в красный цвет, окаймленные со стороны кальцита газовыми пузырьками. Иногда в стекле угадываются контуры кристалла кальцита, фиксируемых оторочкой газовых пузырей. В расплаве отмечаются газовые пузыри, заполненные рудным веществом и мелкими кристаллами на пределе разрешения микроскопа.

В стекле на границе с кальцитом образуются мельчайшие кристаллы с низкими цветами интерференции, возможно, волластонита. Часто в расплаве гранита наблюдается тонкофлюидная структура, обусловленная чередованием светло-и коричневоокрашенных полос стекла, в составе которого часто имеются сферолиты того же стекла, или же очень мелкие сферолиты и перистые кристаллы минерала с прямым погасанием, точно диагностировать который не удалось.

Наиболее интересна реакционная зона между расплавом гранита и кальцитом, которая хорошо фиксируется визуально. Кроме того, в шлифах видно, что участки, прилегающие к зоне с той или другой стороны, также характеризуются появлением реакционных минералов, что указывает на встречную диффузию ионов из зоны взаимодействия в расплав и кальцит. Порошок кальцита в ходе эксперимента претерпевает рекристаллизацию и представлен сплошной полнокристаллической массой (рис. 5).

Минеральный состав продуктов взаимодействия в системе расплав гранита — кальцит в интервале температур 1000—

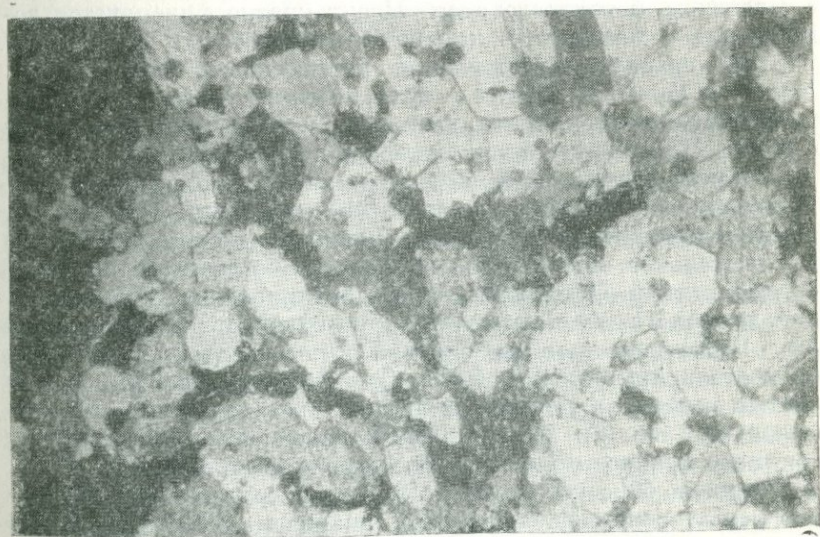


Рис. 5. Структура раскристаллизованного кальцита.
 $P = 900$ атм, $T = 1000^{\circ}\text{C}$ без анализатора. $\times 50$.

1150°C и давлений 850—4000 атм CO_2 или N_2 однообразен и представлен ларнитом (шеннонитом), геленитом, волластонитом, диопсидом (иногда в смеси с гиперстеном), реже отмечается анортит и смесь позеана, ультрамарина и гаюина, в одном случае рентгеноструктурным методом был диагностирован мервинит.

Волластонит является наиболее распространенным продуктом взаимодействия CaCO_3 с гранитным расплавом. В сухой системе образуется в интервале температур 1000—1150°C и давлении CO_2 от 850 до 2000 атм. При кратковременных экспериментах отмечается непосредственно на контакте расплава с кальцитом, образуя тонкие игольчатые кристаллы, растущие в сторону расплава. Иногда волластонит растет на стенках газовых пузырей или же замещает реликтовые обломки нерасплавившегося кварца. В основном волластонит развивается по кальциту, и при больших увеличениях отчетливо видна мелкая сыпь характерных его кристаллов в массе кальцита. Волластонит в виде перистых кристаллов нарастает на скоплении зерен геленита. При $P = 1000$ атм N_2 и $T = 1080^\circ\text{C}$ была установлена отчетливая зональность: расплав гранита — геленит — волластонит — кальцит, фрагменты которой фиксировались и в других экспериментах. В одном случае было отмечено замещение волластонита геленитом.

Ларнит большей частью представлен своей полиморфной разновидностью — шеннонитом, который образуется при $P = 1000$ атм N_2 и температуре 1000—1100°C. Обычно ассоциирует с геленитом и волластонитом. Неоднократно фиксируется зональность кальцит — ларнит — волластонит — геленит — расплав гранита, определяемая потенциалами CaO и SiO_2 . Наиболее устойчив ларнит в «сухих» системах, так как, согласно литературным данным, уже при $T = 100^\circ\text{C}$ он взаимодействует с H_2O и замещается гиллебрандитом.

Геленит образуется в массе гранитного расплава в приконтактной зоне. Размер призматических кристаллов 0,3—0,6 мм, четкая спайность по удлинению, погасание прямое, удлинение положительное, минерал большей частью бесцветный, по N_p — бледно-желтый. Отдельные зерна sdвойникованы; двойниковый шов располагается перпендикулярно спайности и совпадает с N_p . Интерференционная окраска выше желтой I порядка; показатель преломления 1,630. Судя по этим данным, это не чистый геленит, а мелилит, в котором преобладает геленитовая молекула (рис. 6). В зональности, описанной выше, геленит занимает крайнее положение со стороны расплава.

Диопсид образует мелкие ($> 0,1$ мм) кристаллики, диагностируемые рентгеноструктурным анализом. Только в одном случае (при $T = 1030^\circ\text{C}$ и $P = 1000$ атм N_2) наблюдалось скопление крупных кристаллов диопсида, псевдоморфно замещающих таблитчатый кристалл реликтового плагиоклаза в распла-



Рис. 6. Скопления геленита (мелилита) в прикон-
тактовой зоне. $P = 1500$ атм N_2 , $T = 1150^\circ C$,
пиколи скрещены. $\times 60$.

ве гранита. Диопсид был отмечен только в силикатном стекле в реакционной зоне у контакта с кальцитом. Более тесно ассоциирует с геленитом и в зональности занимает промежуточное положение между геленитом и волластонитом + ларнитом. Предварительные данные свидетельствуют, что состав его более близок к геденбергиту.

Гаюин, ультрамарин (лазурит) и нозеан образуют довольно крупные скопления (до 3 мм) характерного синего цвета. Минералы диагностируются рентгеноструктурным анализом и по оптическим константам. Все они образуют тесные срастания и слагают сплошные массы. Наблюдаются в виде корочек на гелените и образуются при $P = 1000$ атм N_2 и $T = 1200^\circ$, реже $1100^\circ C$. Как правило, фиксируются в реакционной зоне, но больше тяготеют к ее карбонатной части, хотя отмечались и в зоне изменения гранита. В своем распространении они не подчиняются зональному распределению, как остальные реакционные минералы, а образуют отдельные гнезда. Механизм их образования до конца не ясен.

Кроме перечисленных, широко распространенных, минералов, спорадически отмечаются мервинит, анортит, гиперстен, образующиеся в реакционной зоне в интервале температур 1000—1100°C и давлений 1000—2000 атм N_2 и CO_2 . В кальците довольно часто фиксируются железистые минералы. В некоторых случаях это непрозрачные округлые или сплошные пелитоморфные скопления, которые развиваются по контурам зерен кальцита. По оптическим данным он более похож на магнетит. Но наиболее устойчивой ассоциацией является волластонит + ларнит + геленит.

Особый интерес представляет вопрос о плавлении кальцита в условиях эксперимента. При низком давлении CO_2 происходит частичная диссоциация кальцита, довольно интенсивно происходит образование реакционных силикатов. Наряду с этим при давлении CO_2 в интервале 1000—2000 атм и температуре 1100—1190°C нам удалось наблюдать и частичное плавление кальцита, причем в участках плавления процессы образования силикатов протекают наиболее интенсивно (см. рис. 5). Поскольку это явление имеет место в «сухой системе», то наиболее вероятным является механизм плавления, установленный И. А. Тороповым и И. Г. Лагутиной (1969), когда под воздействием щелочей образуются двойные щелочно-кальциевые карбонаты типа $Na_2Ca(CO_3)_2$, имеющие довольно низкую температуру плавления. Ранее было показано (Экспериментальное исследование..., 1972), что в системе расплав гранита — кальцит щелочи обладают наибольшей подвижностью, а это является весьма благоприятным фактором для возникновения локальных центров плавления в кальцитовой части модели. Наряду с плавлением кальцита, которое фиксируется спорадически, более часто наблюдается диссоциация кальцита, предшествующая процессам силикатообразования.

В шлифах удается проследить все этапы диссоциации кальцита. Разложение начинается в узлах соприкосновения нескольких зерен, реже по контакту двух кристаллов; заключается он в разрушении кристаллической структуры и исчезновении спайности и, что наиболее характерно, здесь интенсивно начинают проявляться процессы минералообразования. Это выражается в появлении бурой или светло-коричневой пелитоморфной массы, имеющей более высокий показатель преломления. В массе начинается последующая кристаллизация отдельных минералов, когда на общем светло-коричневом фоне выступают очень мелкие (на пределе разрешения светового микроскопа) округлые или перистые кристаллы с более низким показателем преломления, т. е. можно наблюдать две стадии реакционного замещения — пелитоморфную и перекристаллизацию, на что указывалось ранее при описании метасоматических процессов (Боголепов, 1961; Пospelов, 1969).

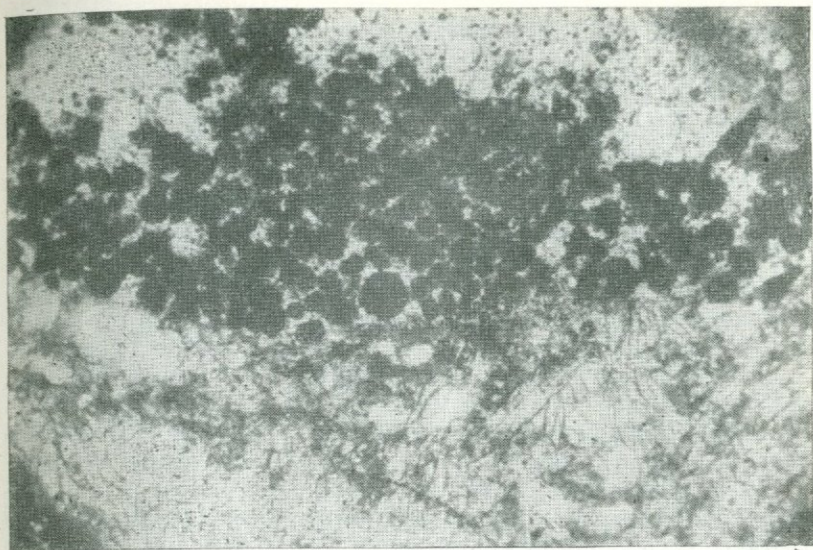


Рис. 7. Скопление шариков магнетита на контакте гранитного расплава и доломита.

$P = 3000$ атм CO_2 , $T = 1000^\circ\text{C}$, без анализатора. $\times 40$.

В общем виде наиболее полная зональность в системе кальцит — расплав гранита выглядит следующим образом: кальцит — ларнит (очень редко мервинит) — волластонит — диоксид (геденбергит) — геленит — расплав. Судя по этой зональности, она обусловлена, в первую очередь, различной подвижностью кремнезема и алюминия, когда алюмосодержащий геленит появляется на контакте или в большинстве случаев непосредственно в расплаве. Иными словами, подвижность кремния во много раз больше подвижности алюминия, что и предопределяет развитие в передовой зоне волластонита и ларнита. В большинстве шлифов отчетливо наблюдается скопление шариков магнетита преимущественно на контакте (со стороны расплава) (рис. 7.), что приводит иногда к образованию сплошной каймы, сложенной магнетитом вдоль контакта расплава с кальцитом.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В СИСТЕМЕ РАСПЛАВ ГРАНИТА — ДОЛОМИТ ПРИ $P = 1000-4000$ АТМ

Эксперименты с доломитом проводили в бомбах по такой же методике, как и с кальцитом. Отличительной особенностью этой серии экспериментов является более высокая реакционная спо-

способность системы за счет меньшей по сравнению с кальцитом устойчивости доломита даже при высоких давлениях CO_2 . При 1000°C происходит распад доломита на MgCO_3 и CaCO_3 , причем если при давлении CO_2 1000 атм CaCO_3 устойчив, то MgCO_3 в значительной мере диссоциирует с образованием периклаза. Различная устойчивость кальциевого и магниевого карбоната создает гетерогенную сложную картину взаимодействия, в которой просматриваются фрагменты кальцитовой и доломитовой моделей системы расплав — карбонат. В наиболее полном виде зональность в системе расплав — доломит выглядит следующим образом: расплав — диопсид (геленит, волластонит) — кальцит, монтичеллит, форстерит — кальцит, периклаз, форстерит — кальцит, периклаз — доломит (в скобки взяты редко встречающиеся минералы), а обычная зональность силикатных реакционных минералов диопсид — монтичеллит — форстерит (от расплава в сторону карбоната).

Диопсид наиболее характерен для экспериментов при высоких давлениях CO_2 (3500—4000 атм), когда взаимодействие расплава с карбонатом протекает не так интенсивно. В шлифах наблюдался в виде мелких кристалликов, погруженных в стекло вдоль контакта, что подтвердилось рентгеноструктурным анализом. Монтичеллит иногда слагает сплошные зоны непосредственно на контакте с расплавом, где его кристаллы достигают 0,5 мм в длину, рост их идет от контакта в направлении карбонатной части модели. Часто здесь с ним ассоциирует форстерит, который замещается монтичеллитом. Непосредственно у контакта образуются очень мелкие кристаллики шпинели (?). Нередко монтичеллит внедряется в следующую зону, сложенную форстеритом, и частично растворяет его мелкие кристаллики. Форстерит слагает следующую за монтичеллитом зону и широко ассоциирует здесь с кальцитом и реже с мелкими кристаллами периклаза (рис. 8). Кристаллы форстерита иногда образуют длинные цепочки, фиксирующие пути миграции кремнезема в карбонатную часть модели.

Геленит был зафиксирован дважды в расплаве в приконтактной зоне при 1000°C и 2500 атм CO_2 и подтвержден рентгеноструктурным анализом. Волластонит встречается чаще и образует очень мелкие кристаллики на контакте, которые в дальнейшем растворяются и исчезают.

В одном из экспериментов при 1000°C и 3000 атм CO_2 и длительности около 48 ч вместо монтичеллита образовался мелилит и при этом сформировалась зональность: расплав с мелкими иголочками волластонита — мелилит — форстерит — кальцит — периклаз. В этом случае кристаллы мелилита достигли 2 мм и были представлены короткостолбчатыми кристаллами с пинакодиальной спайностью и прямым погасанием. В случае, когда давление задавалось азотом и было равно 800 атм, на контакте образовались красивые кристаллы фиолетового цвета,



Рис. 8. Кристаллы форстерита в доломите.
 $P = 3100$ атм CO_2 , $T = 1000^\circ\text{C}$, николи скрещены. $\times 75$.

которые по кристаллооптическим данным однозначно соответствуют сапфиру ($\text{Mg, Fe}_2\text{Al}_4\text{O}_6(\text{SiO}_4)$). Этот минерал был встречен в шлифе только один раз.

Во всех случаях в расплаве, насыщенном CO_2 , после закалки фиксируется густая сыпь мелких пузырьков, размеры которых колеблются от 0,001 до 0,05. Они нередко подчеркивают флюидальную структуру расплава. К контакту пузырьки укрупняются и выполняются магнетитом. В итоге вдоль контакта нередко образуется зона, сложенная округлыми выделениями магнетита (см. рис. 7). При длительном взаимодействии расплава мелкие пузырьки начинают коагулировать и в итоге на контакте возникает большой пузырь, в котором накапливается магнетит. Скопление магнетита на контакте между расплавом и карбонатом имеет место как в кальцитовой, так и в доломитовой моделях.

НЕКОТОРЫЕ КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РАЗВИТИЯ ПРОЦЕССОВ В СИСТЕМЕ РАСПЛАВ ГРАНИТА — КАРБОНАТ

Наименее изученным, несмотря на целый ряд теоретических и экспериментальных работ, является механизм взаимодействия магматических расплавов с горными породами. Если

для основных и ультраосновных магм одним из ведущих механизмов следует признать частичное расплавление вмещающего субстрата, то для кислых — это главным образом процесс растворения, который в значительной мере лимитируется активностью кремнезема (Летников, 1968).

Л. И. Крупман (1968) рассматривает две схемы изотермического растворения твердой фазы $T_{пл}$, который выше $T_{пл}$ расплава. По первой схеме ионы твердой фазы состава C_1 переходят в расплав состава C_0 , поскольку химический потенциал μ компонента A в расплаве ниже, чем в твердой фазе. Этот процесс будет продолжаться до тех пор, пока концентрация ионов A в расплаве не достигнет насыщения, когда химические потенциалы фазы A в расплаве и твердой фазе в условиях равновесия будут одинаковы. Реализация процесса осуществляется в результате разрыва связей ионов на межфазной поверхности в твердой фазе и диффузией их в жидкость. Такой механизм вполне возможен в природных условиях и осуществляется при взаимодействии кислых гранитоидных расплавов с вмещающими породами, отличных от него по составу. Условие его реализации — это соотношение, когда скорость миграции компонентов расплава в твердую фазу будет меньше скорости перехода ионов в расплав. А так как размеры магматических тел намного превышают размеры зоны взаимодействия, то миграцию ионов в расплав можно представить как миграцию в бесконечность. Поэтому в приконтактной зоне трудно ожидать насыщения компонентом, поступающим в расплав. Но поскольку в природных силикатных расплавах практически чистой диффузии, не осложненной химическим взаимодействием, нет, то ионы, попадая в расплав, вступают во взаимодействие и образуют различные соединения. Если учесть, что основным компонентом, с которым реагируют при контактовых процессах поступающие в расплав ионы, является SiO_2 , то вновь образуемые соединения возникают на базе SiO_2 , эволюционируют, распадаются и возникают вновь в зависимости от термодинамических условий течения процесса.

По второй схеме Л. И. Крупмана растворение происходит путем диффузии компонента B в поверхностные слои твердой фазы, что приводит к снижению $T_{пл}$ твердого раствора AB до $T_{пл}$ расплава и совершается частичное плавление поверхностных слоев. Судя по геологическим фактам, это наиболее распространенный тип взаимодействия, когда H_2O , K , Na , Si проникают в окружающие расплав породы, взаимодействуют с ними, что приводит к появлению минеральных фаз с $T_{пл}$ соответствующими $T_{пл}$ расплава. Такой схеме отвечает процесс гранитизации вмещающих пород, промежуточной стадией которого является мигматизация на границе расплава и уже гранитизированной части приконтактной зоны. В этом плане процесс гранитизации необходимо рассматривать как подготовитель-

ный для последующего более легкого усвоения гранитизированного субстрата расплавом. Вместе с тем следует заметить, что поскольку всякая горная порода является гетерогенной системой, состоящей из нескольких минералов разного состава, то очевидно, что в ходе взаимодействия расплава с породами одновременно реализуются оба механизма. В таком случае гранитизация и диффузия компонентов породы в расплав приводят к уменьшению энергетических затрат на переплавление пород и их более интенсивному переходу в расплавленное состояние. Более того, если в гранитный расплав из вмещающих пород поступают Са и Mg, то они вытесняют К, Na, что приводит к повышению активности щелочей в приконтактной зоне (фронт отраженной щелочности, по Д. С. Коржинскому), миграции во вмещающие силикатные породы и гранитизации их, что опять будет способствовать более энергичному усвоению этих пород расплавом. Одновременно со щелочами Са, Mg будут вытеснять Fe и Mn, что ведет к появлению их в виде самостоятельных окислов. Такой процесс происходит при взаимодействии кислых расплавов с карбонатными породами. Это подтверждается экспериментально: при введении Са в основной шлак он вытесняет из монтчеллита и других сиботаксических силикатных группировок Fe и Mn, которые образуют окисное соединение (Смоктий, 1965). Следовательно, процесс формирования магнетит-гематитовых руд в приконтактных частях гранитных массивов с карбонатными породами состоит в том, что в расплав поступают катионы Са и Mg у которых ΔZ соответствующих силикатов выше, чем у К, Na, Fe и Mn. В итоге эти катионы вытесняются из силикатных минералов и переходят в подвижное состояние. В зоне реакционного взаимодействия накапливаются окисные и закисные соединения Fe и Mn, а щелочи принимают активное участие в метасоматическом преобразовании пород. Степень и характер взаимодействия силикатных расплавов с горными породами определяется многими факторами, влияние которых не всегда однозначно на различных уровнях эволюции расплава.

Согласно представлениям, развиваемым Н. А. Тороповым и П. Ф. Румянцевым (1965), всякое растворение твердых частиц в расплаве, вернее зависимость продолжительности их растворения от температуры с учетом их диаметра, может быть описано формулой

$$\tau = \frac{d}{A} e^{\frac{E}{RT}},$$

где A — предэкспоненциальный множитель; E — энергия активации растворения; R — газовая постоянная; d — диаметр частиц.

Процессы растворения твердых частиц в расплаве (и в жидкостях вообще), на основании экспериментальных данных,

можно разделить на две группы. В первую группу включаются процессы, при которых определяющее значение принадлежит скоростям диффузии. К ним применима диффузионная теория Нернста. При диффузионном течении процесса ассимиляции скорость диффузии элементов в расплав равна

$$-D \frac{dc}{dx},$$

D — коэффициент диффузии; c — концентрация элемента на расстояниях от контакта. Коэффициент диффузии берется со знаком минус, так как концентрация элемента уменьшается в направлении диффузионного потока от контакта. Одновременно будет происходить противодиффузия элементов, избыточных против котектики, скорость диффузии которых равна $D_1 \frac{dc}{dx}$, но в данном случае это соотношение с плюсом.

Если $D \frac{dc}{dx} < D_1 \frac{dc}{dx}$, то данный элемент будет накапливаться в зоне эндоконтакта и будут развиваться гибридные минералы и породы. При обратном соотношении состав первичного расплава изменится в сторону образования минералов, обогащенных избыточными против котектики соединениями. Во вторую группу входят процессы, которые определяются скоростями молекулярно-дисперсионных явлений.

В одной и той же системе при $T \approx T_{пл}$, когда вязкость расплава достаточно высокая, расплавление имеет диффузионный характер, а при переходе в жидкое состояние — молекулярно-дисперсионный. В последнем случае растворение идет путем отторжения в расплав мелких кристаллов или блоков зерен, т. е. путем диспергирования. Опыт и теория приходят в соответствие, если величина этих блоков ≈ 1 мк (Торопов, Румянцев, 1965). Экспериментальные данные по оценке скоростей растворения кислыми расплавами минералов и горных пород практических отсутствуют, тем более при высоких давлениях, когда этот процесс зависит от многих факторов.

Из наших данных, приведенных в табл. 3, следует, что интенсивность взаимодействия расплава с кальцитом является

Таблица 3

Ширина реакционной зоны между расплавом гранита и кальцитом

№ опыта	T°, C	P , атм	Состав газа	Время, ч	Ширина зоны взаимодействия, мм
235	1000	1500	CO ₂	2	1,5
244	1100	1600	Азот	5,5	8
246	1000	850	»	12	4
256	1090	3700	CO ₂	4,3	1

функцией четырех переменных (температуры, давления, состава газа и времени), из которых ни один из факторов, взятых в отдельности, решающего значения не имеет.

Следует обратить внимание на состав газа. Так, если в системе закачивается азот, то при этом происходит частичная диссоциация кальцита, при распаде которого ($\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$) образуется, обладающий высокой реакционной способностью, CaO , на базе которого довольно интенсивно возникают новые минералы. Если давление создается CO_2 , то при этом диссоциации кальцита не происходит и компоненты гранитного расплава взаимодействуют не с реакционноактивным CaO , а с CaCO_3 , устойчивость которого с ростом давления CO_2 повышается и реакция сдвигается в область большей устойчивости карбоната по сравнению с силикатом. Это особенно хорошо видно из результатов сравнения экспериментов № 235 и 256. Во втором случае, хотя температура и была выше на 90° , а длительность эксперимента в 2 раза дольше, повышение давления CO_2 на 2200 атм резко снизило процесс взаимодействия в системе расплав — карбонат. Однако корректно получить численную величину скорости растворения из опыта путем непосредственных измерений весьма трудно, так как продвижение зоны незначительно даже при большой длительности опыта. Наблюдаются искривления зоны, растягивание ее в результате сжатия ампул при закалке образца, что резко снижает точность оценки. Кроме того, скорость взаимодействия со временем должна меняться, так как объем расплава ограничен.

Наряду с диффузионным механизмом проникновения вещества расплава в карбонат возможен и другой механизм переноса — в результате проникновения расплава в породу по серии сообщающихся пор и микротрещин. М. А. Шерстобитов и С. И. Попель (1969) показали, что для силикатных расплавов величина проникновения достаточно хорошо выразится уравнением

$$l^2 = Kt, \text{ где } K = \frac{\sigma \cos \Theta r_{\text{эфф}}}{2,86 b^2 \eta}.$$

Здесь σ — поверхностное натяжение; η — вязкость расплава; Θ — краевой угол; b — коэффициент извилистости поровых каналов, близкий к $\pi/2$; $r_{\text{эфф}}$ — эффективный радиус пор.

Величина константы скорости пропитки (K) для широкого спектра составов оказалась весьма значительной, а скорость проникновения — высокой. В наших условиях при более низкой температуре, а следовательно, и большей вязкости расплава скорость проникновения должна быть значительно ниже. К сожалению, мы не располагаем данными по краевым углам смачивания и вязкости гранитного расплава во всем интервале температур, что не позволяет получить значения K

расчетным путем. В предположении, что краевой угол Θ мал и при вязкости гранитного расплава $2 \cdot 10^6$ пуаз, $\sigma = 400$ дин/см получаем значение $K = 10^{-6}$ см²/с. По полученным данным и литературным (Шерстобитов и др., 1969), можно предположить значительное развитие процесса, так как величина K , имеющая размерность диффузии, сравнима с величиной коэффициента диффузии для щелочей и значительно превосходит значения коэффициентов диффузии для кремния и алюминия. Однако этот процесс будет значительно замедляться растворением материала пористого тела в проникающем расплаве.

Действительно, растворение СаО и MgO в силикатном расплаве увеличит вязкость расплава, причем по мере углубления в карбонат концентрация Са и Mg в тонких «струйках» расплава будет прогрессивно увеличиваться, что приведет к образованию стекла с большей вязкостью и резкому замедлению скорости процесса. Естественно, что глубина проникновения зависит при данной температуре от соотношения величин вязкости расплава и скорости растворения вмещающей породы расплавом. Возможен и другой вариант взаимодействия расплава, при котором Si и Al реагируют с карбонатом с образованием силикатов и алюмосиликатов. При этом расплав, продвигающийся по карбонату, обогащается щелочами, не входящими в образуемые минералы. Однако в любом случае даже незначительное проникновение расплава во вмещающую породу приведет к увеличению площади контакта, внесет определенное количество вещества, что, естественно, исказит определенный коэффициент диффузии.

С целью проверки указанных выше положений были поставлены прямые опыты по определению скорости «пропитки» расплава прессованных образцов доломита при температуре 1100°C и давлении 2000 атм. Скорость «пропитки» определяется по изменению сопротивления прессованного карбоната, аналогично методике, изложенной в работе М. А. Шерстобитова и др. (1969). Для этого в карбонат запрессовывалась петля из платиновой проволоки на определенном расстоянии от контакта с расплавом. Непосредственно на контакте помещалась вторая платиновая проволока, проходящая через расплав (рис. 9).

Измерение сопротивления осуществлялось прибором ВК7-10 на переменном токе с периодом $\tau = 50$ с. Ход кривой измерения электропроводности с повышением температуры и длительности опыта по резкому падению сопротивления позволял определить отрезок времени, за который расплав проникал на глубину l . Типичный ход кривой электропроводности приведен на рис. 10. Из приведенного графика видно, что сопротивление достаточно плавно уменьшается с повышением температуры и при достижении температуры опыта остается некоторое время на определенном уровне, затем резко уменьшается, а по истечении

какого-то времени начинает возрастать. За время $\sim 1-2$ ч рост прекращается и устанавливается определенное значение сопротивления, обычно равное $\approx \frac{2}{3} R$ исходного.

Определенные по формулам K и η оказались существенно отличными от таковых для гранитного расплава. Константа скорости пропитки в нашем случае равна $1 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}^{-1}$, а $\eta = 1 \cdot 10^5$ пуаз. Естественно, что такой вязкостью гранитный расплав обладать не может, поэтому можно было выдвинуть предположение, что пропитка осуществляется расплавом, обогащенным щелочами. В пользу этого обстоятельства говорит следующее: 1) точка перегиба

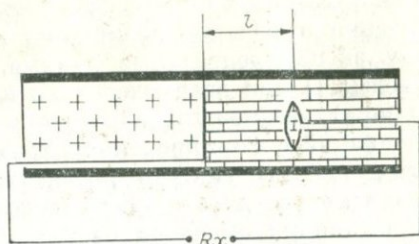


Рис. 9. Схема измерения сопротивления образца.

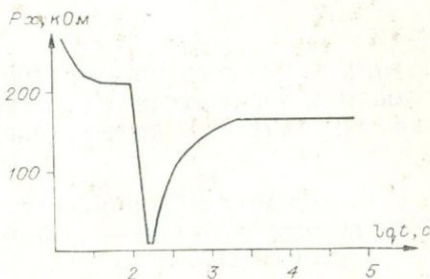


Рис. 10. Изменение сопротивления образца с течением времени.
 $T = 1100^\circ\text{C}$.

на кривой изменения электропроводности с уменьшением температуры лежит в области $710-730^\circ\text{C}$, что характерно для существенно щелочных расплавов; 2) изучение кривых распределения Na и K по образцам доломита, взятого близ контакта при помощи микронзонда, показывает дискретный характер распределения, что должно быть связано именно с наличием зон, резко обогащенных K и Na. Такие зоны не могут быть образованы только путем диффузии, что подтверждает высказанное выше предположение. Следует отметить, что время существования «щелочных» расплавов в доломите незначительно. Так, сопротивление образца через 10 мин после падения до минимума возрастает до 1 кОм, что может быть вызвано только резким уменьшением подвижности носителей. Это уменьшение подвижности, по всей вероятности, связано с растворением Ca и Mg в тонких струйках расплава с последующей их кристаллизацией, или образованием весьма тонкой пленки вязкого стекла с высоким содержанием Ca и Mg.

Полученные данные позволяют считать, что при анализе природных процессов минералообразования в приконтактных зонах механизмом проникновения «сухого» расплава в породу

по системе пор и микротрещин можно пренебречь, а решающее значение отдать диффузионным процессам. Принимая за основу экспериментальные данные, можно сделать следующие выводы: 1) при взаимодействии в системе расплав гранита — карбонат возможно образование скарновых минеральных ассоциаций с формированием характерной зональности; 2) кинетические особенности развития процессов в этой системе, независимо от длительности взаимодействия, определяют формирование маломощных реакционных зон; 3) поскольку температура солидуса природных «сухих» гранитных расплавов ниже 1100° (в пределах $950-1050^{\circ}\text{C}$), следует признать, что в этих условиях образование скарнов будет носить эпизодический характер, а мощность реакционных зон будет невелика.

НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА РЕАКЦИОННОГО МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ

В проводимых экспериментах можно было наблюдать процессы реакционного минералообразования в основном в карбонатной части модели и в меньшей мере в расплаве непосредственно в зоне контакта. Высокое содержание Ca и Mg и низкое Fe предопределяет образование сравнительно узкого круга минералов при отсутствии железистых силикатов — геденбергита, гипертена и эгирина. Отсутствие клиноэнстатита объясняется, вероятно, высокой активностью Ca, когда на всем PT -диапазоне устойчива ассоциация форстерит — монтичеллит — диопсид и вместо ожидаемого клиноэнстатита постоянно отмечается диопсид вместе с монтичеллитом или форстеритом, в единичных случаях отмечался фассаит.

Развитие процессов силикатообразования в карбонатной части модели определяется в первую очередь активностью кремнезема, устойчивостью того или иного карбоната, зависящего от P_{CO_2} и температуры. При прочих равных условиях устойчивость карбонатов возрастает в ряду магнетит — доломит — кальцит, когда при $P = 1$ кбар температуры диссоциации соответственно равны 477 , 827 и 927°C . С повышением давления CO_2 эта закономерность сохраняется и при $T > 827^{\circ}\text{C}$ доломит разлагается с образованием ассоциации кальцит + периклаз, фиксируемой постоянно в шлифах после экспериментов. Это обстоятельство предопределяет во много раз большую активность Mg по сравнению с Ca в системе расплав гранита — доломит, что в итоге обуславливает, на первых этапах процесса, повсеместное развитие форстерита при подчиненном образовании волластонита и в еще меньшей мере — ларнита (шеннонита). И только с течением времени, когда основная масса

Mg связывается в форстерите, происходит рост активности Са в системе за счет частичной диссоциации кальцита, и, возможно, частичного разложения ларнита, что приводит к появлению монтichelлита, который, как это было описано выше, замещает форстерит. При этом рост кристаллов монтichelлита идет более интенсивно, поскольку кремнезем, сдерживающий процесс роста, поступает не только из расплава, но и из замещаемого форстерита при значительном унаследовании структуры последнего. К тому же в монтichelлите содержание SiO_2 на 4—5% меньше, чем в форстерите, что является еще одним благоприятным фактором для быстрого роста кристаллов с интенсивным вторжением в форстеритовую зону и замещением форстерита монтichelлитом.

Для передового фронта компонентов, мигрирующих из расплава, характерна невысокая активность SiO_2 , что приводит к преобладающему образованию низкополимеризованных фаз на базе аниона SiO_4^{4-} — форстерита, монтichelлита и ларнита с минимальным количеством кремнезема в составе минералов. Дальнейшее увеличение активности кремнезема ведет к полимеризации $\text{SiO}_4^{4-} \rightarrow \text{SiO}_3^{2-}$ и образованию второй группы силикатов на базе аниона SiO_3^{2-} — волластонита и диоксида с содержанием SiO_2 51—56%.

Низкая подвижность глинозема предопределяет образование алюмосиликатов только в зоне контакта, и поэтому геленит (мелилит), фассаит и сапфирин отмечались в экспериментах большой длительности непосредственно в зоне взаимодействия. В табл. 4 приведены данные расчета изобарных реакций образования соответствующих силикатов в PT -условиях эксперимента (900—1100°C и 1—5 кбар $P_{\text{общ}} = P_{\text{CO}_2}$). Для расчета использована функция $\Delta Z_{T,P}$ из работы И. К. Карпова и др. (1976). Для наглядности данные расчета отображены на графике (рис. 11), где нумерация линий соответствует реакциям в табл. 4.

Из рисунка видно, что с ростом P_{CO_2} вероятность реакции силикатообразования снижается, что хорошо согласуется с данными, полученными при просмотре шлифов. Сопоставление данных оптического и рентгеновского фазового анализов, с одной стороны, и термодинамических расчетов — с другой, показывает, что в системах, где $P_{\text{CO}_2} > 3$ кбар реакции с $\Delta Z < 10$ ккал/моль (в абсолютном исчислении) в системе не реализуются, хотя они экзотермичны и по расчетам вероятность их протекания достаточно высока. К ним относятся реакции образования волластонита и монтichelлита. Снижение ΔZ реакции ниже 10 ккал/моль приводит к возрастанию энергии активации (Бабушкин и др., 1972; Летников, Кузнецов, 1973), и кинетические ограничения обуславливают снижение вероятности процесса минералообразования. С другой стороны, форстерит

Таблица 4

Значения $\Delta Z_{T,P}$ реакций образования силикатов при $P_{\text{общ}} = P_{\text{CO}_2}$

Реакция	T, °C	$\Delta Z_{T,P}$, кал				
		1 кбар	2 кбар	3 кбар	4 кбар	5 кбар
$\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 = \text{CaSiO}_3 + \text{CO}_2$ Волластонит	900	-4 436	-2 591	-1 420	-505	-99
	1000	-6 400	-4 396	-3 137	-2 164	-1 662
	1100	-8 335	-6 170	-4 825	-3 795	-2 766
$2\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 = \text{Ca}_2\text{SiO}_4 + 2\text{CO}_2$ Ларнит (шеннонит)	900	-365	3 196	5 407	7 108	7 791
	1000	-4 423	-544	1 845	3 660	4 535
	1100	-8 394	-4 193	-1 632	297	2 226
$2\text{MgCO}_3 + \text{SiO}_2 = \text{Mg}_2\text{SiO}_4 + 2\text{CO}_2$ Форстерит	900	-19 884	-16 085	-13 633	-11 692	-10 770
	1000	-24 270	-20 149	-17 521	-15 446	-14 352
	1100	-28 510	-24 071	-21 263	-19 100	-16 932
$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 + 2\text{SiO}_2 = \text{CaMg}(\text{Si}_2\text{O}_6) + 2\text{CO}_2$ Диопсид	900	-18 942	-15 354	-13 113	-11 383	-10 671
	1000	-23 059	-19 153	-16 732	-14 888	-13 986
	1100	-27 101	-22 872	-20 282	-18 322	-16 366
$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 + \text{SiO}_2 = \text{CaMgSiO}_4 + 2\text{CO}_2$ Монтгеллит	900	-10 525	-6 744	-4 309	-23 085	-1 480
	1000	-14 923	-10 818	-8 209	-6 171	-5 076
	1100	-19 259	-14 836	-12 052	-9 901	-7 749

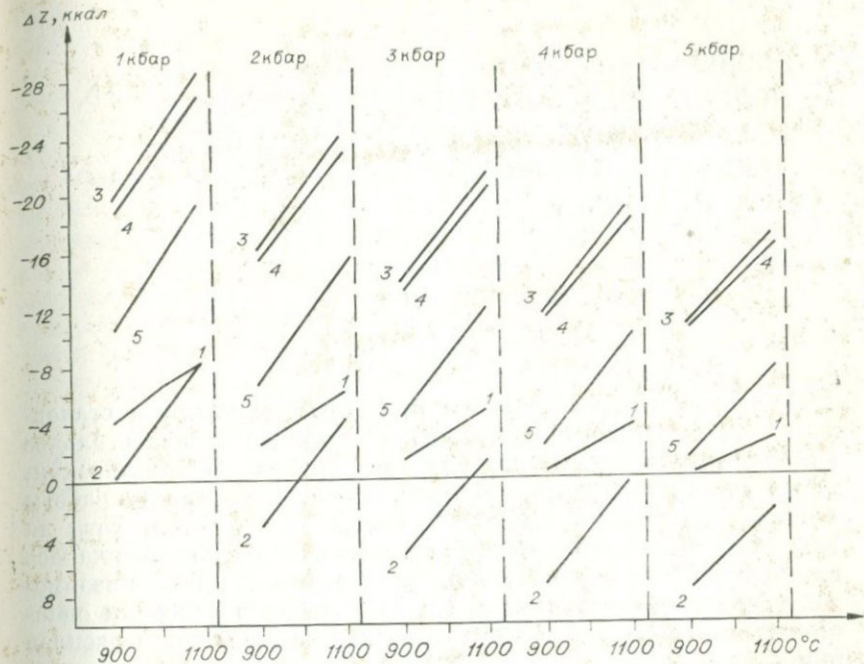


Рис. 11. Значения изобарных потенциалов реакции образования волластонита (1), ларнита (2), форстерита (3), диопсида (4) и монтичеллита (5).

и диопсид, имеющие высокие значения ΔZ реакции, образуются во всем PT -интервале, при сохранении общей тенденции сужения процесса минералообразования с ростом P_{CO_2} . Ассоциация форстерит — диопсид является наиболее устойчивой.

По экспериментальным данным, ларнит (шеннонит) образуется в кальцитовой модели только при низких давлениях азота ($P = 1000$ атм N_2) и температурах $1000-1100^\circ C$. Судя по расчетам, теоретически он может образоваться при $P_{CO_2} = 2$ кбар и $T = 1000-1100^\circ C$, но при $T = 1100^\circ C$, $P > 3$ кбар CO_2 появиться в системе он не может. Практически уже при $P_{CO_2} > 1$ кбар ларнит не отмечался, что указывает на жесткие ограничения реализации рассчитанной реакции.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
МОДЕЛИ ВОДА — ГРАНИТНЫЙ РАСПЛАВ —
КАРБОНАТ И ИЗУЧЕНИЕ МИГРАЦИИ ВОДЫ
ЧЕРЕЗ ГРАНИТНЫЙ РАСПЛАВ
ПРИ $P_{\text{общ}} > P_{\text{H}_2\text{O}}$**

Исследователи, изучающие процессы внедрения и становления гранитоидных интрузий, подчеркивают значительное влияние воды и других летучих на процессы кристаллизации, метасоматоза и рудообразования. Экспериментальные работы в этом направлении носят эпизодический характер, хотя на важность подобного исследования неоднократно обращалось внимание. В настоящей главе рассматривается процесс взаимодействия гранитного расплава с карбонатом в условиях одностороннего «сквозьмагматического» потока воды через расплав при $P_{\text{H}_2\text{O}} < P_{\text{общ}}$.

Прежде чем перейти к изложению наших экспериментальных данных, необходимо кратко остановиться на основных вопросах рассматриваемой проблемы. Наиболее широко распространено мнение о том, что кристаллизующаяся гранитная интрузия является односторонним источником воды и летучих, причем массообмен летучими обычно представляется направленным от магмы во вмещающие породы. О количестве выделенной при кристаллизации водно-газовой фазы не существует единого мнения. Большинство авторов предполагают, что расплава кристаллизовавшийся расплав удерживает не более 1—1,5% воды и незначительное количество других летучих. В. А. Нарсеев, Ф. А. Летников (1969), Ф. А. Летников (1968, 1972), рассматривая вопрос о прогрессивной полимеризации расплава с изменением P -условий, подчеркивают, что полимеризация расплава приводит к отщеплению кислорода, на базе которого должна образовываться вода. Процесс отщепления во многом зависит от кислотности расплава и наиболее интенсивен в кислых гранитных расплавах. Некоторые авторы полагают, что процесс отщепления воды из расплава ограничивается диффузионной подвижностью ее в расплаве. Так, К. В. Бернэм (1970), определяя коэффициент диффузии H_2O в расплаве $10^{-13} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ из уравнения Стокса — Эйнштейна при вязкости расплава 10^6 пуаз, считает, что диффузионное перераспределение будет весьма неэффективным. Используя закон Фика,

К. В. Бернэм получает скорость перемещения воды 10^{-11} см/год при градиенте 0,3% на 1 км и среднем содержании воды 6,4%, что значительно меньше эффективности скорости геологических процессов. При малой диффузионной подвижности воды в расплаве значительное отделение летучих произойдет либо тогда, когда парциальное давление превысит общее давление, что приведет к вскипанию летучих в расплаве с образованием микро- и макропузырьков, либо при значительной раскристаллизации расплава. При этом вынос воды из расплава существенно увеличится за счет гравитационного всплывания микропузырьков воды или флюида. К. В. Бернэм (1970) получил скорость всплывания в гранитном расплаве водных пузырьков диаметром 0,1 см и плотностью $0,5 \text{ г/см}^3$ около 100 см/год, что должно обеспечить значительный перенос воды и летучих. Ф. К. Шипулин (1960), рассматривая вопрос обмена водой между магмой и вмещающей породой, приходит к выводу, что наблюдаемые на контакте явления метасоматоза можно объяснить за счет термодиффузионного перемещения раствора. А. А. Кадик, Н. И. Хитаров (1965), рассматривая вопрос обмена между магмой и вмещающей породой при учете гравитационного поля, приходят к выводу, что перераспределение воды по массе магматического расплава скорее всего сопровождается естественной конвекцией и радиальными диффузионными потоками воды, приводящими к обогащению водой верхних частей магматических расплавов. Рассматривая в качестве примера равновесное распределение воды в водно-альбитовом расплаве, А. А. Кадик, Н. И. Хитаров делают вывод о том, что взаимодействие вмещающей породы с поровой водой должно обеспечить конвекционно-диффузионный перенос воды магматической жидкостью. Причем с изменением глубины вода будет поглощаться или сбрасываться в боковые породы. Кроме того, некоторые авторы полагают, что большая часть рудообразующих растворов вообще не является продуктом дифференциации гранитоидного расплава, а связана с ним общностью источника. Д. С. Коржинский, В. А. Жариков, предполагая вполне подвижное состояние углекислоты и воды в расплаве, особо подчеркивают роль сквозьмагматических растворов, т. е. исходящей из магмы ювенильной воды и других летучих. Из изложенного следует, что существует широкий спектр взглядов на поведение летучих в процессе становления и развития гранитоидных магм. Так или иначе эта проблема зависит от решения вопроса о форме нахождения воды в магме и способах миграции воды в ней. Прямых экспериментальных методов определения состояния воды в силикатном расплаве при высоких температурах и давлениях в настоящее время, к сожалению, не существует. Единственным методом, которым можно получить эти результаты, пожалуй, является высокотемпературная ИК-спектроскопия, но существенные эксперименталь-

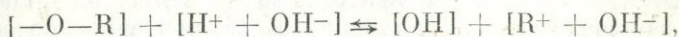
ные трудности на этом пути сейчас еще не преодолены. Поэтому основным методом изучения состояния воды в расплавах при высоких давлениях считаются термодинамические расчеты по экспериментальным данным растворимости воды в расплавах. Ее растворимость при пониженных давлениях достаточно хорошо описывается зависимостью (Russel, 1957; Moulson, Roberts, 1961; Kurkjian e. a., 1958)

$$N_{\text{H}_2\text{O}} = K_1 \sqrt{P_{\text{H}_2\text{O}}} + K_2,$$

что позволило некоторым авторам (Жариков, 1969; Кадик и др., 1971) предложить следующую схему растворения воды в силикатном расплаве:



Для существенно щелочных силикатных расплавов В. А. Жариков (1969) приводит такую схему



причем этот механизм может оказаться предпочтительным, на что указывают выполненные им расчеты. При такой схеме растворения воды щелочные металлы ассоциируются с гидроксильной группой и располагаются в свободном объеме расплава, что оказывается существенно важным при рассмотрении механизма передвижения воды в расплаве. Возможно, что именно с таким механизмом растворения связано существенное повышение растворимости воды в расплаве с увеличением содержания щелочей. При высоких давлениях ($P_{\text{H}_2\text{O}} > 3000$ атм) концентрации воды в расплаве значительно возрастает и не подчиняется приведенной выше закономерности. Более точно зависимость ее концентрации от давления выражается уравнением

$$N_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{a + b P_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

А. А. Кадик (1971), преобразуя это выражение в формулу

$$\frac{\Delta\mu_{\text{H}_2\text{O}}}{RT} = m + n \ln N_{\text{H}_2\text{O}},$$

где $N_{\text{H}_2\text{O}}$ — концентрация воды в расплаве; $\Delta\mu_{\text{H}_2\text{O}} = RT \ln f_{\text{H}_2\text{O}}$, и вводя эмпирические константы m , n , полагает, что константа n может быть использована для определения механизма растворения воды в расплаве. Поскольку при различных схемах растворения величина n меняется от 2 при полной диссоциации до 1, А. А. Кадик полагает, что в гранитном расплаве при $n = 1,6$ вода может присутствовать как в диссоциированной, так и в молекулярной форме по крайней мере до температур порядка 1000°C . Количество молекулярной воды достаточно

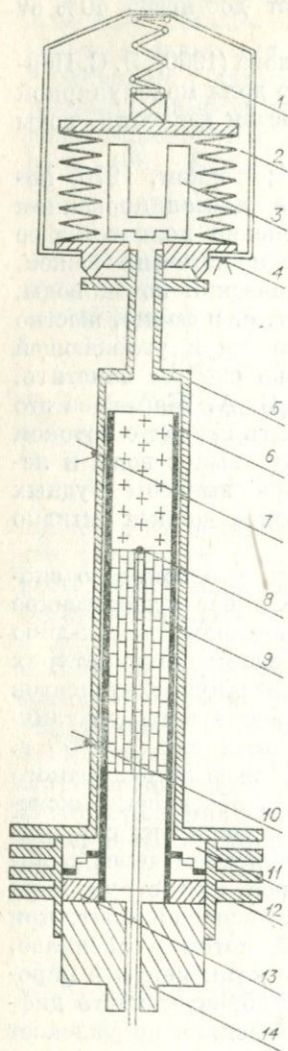
велико и при температурах солидуса может достигать 40% от ее концентрации.

Аналогичные данные приводят Г. П. Орлова (1969), Э. С. Персиков (1972), где последний указывает, что доля молекулярной воды резко возрастает при $T = \text{const}$ с ростом давления воды выше 1000 атм.

Другие авторы (Burnham, Davis, 1974; Бернэм, 1970) полагают, что вода в расплаве находится в диссоциированном состоянии, хотя и допускают, что небольшие количества ее находятся в молекулярной форме. Этот вопрос очень важен, так как трудно представить трансмагматический поток воды, находящейся в диссоциированной форме, т. е. в форме, жестко связанной с сиботаксическими группировками и увлекающей при этом ряд других компонентов. Однако следует заметить, что в случае диссоциации воды по схеме В. А. Жарикова это возможно, при этом поток воды должен быть связан с потоком щелочей. Кроме того, весьма вероятно, что вынос воды и летучих из расплава будет сопровождаться выносом рудных элементов. Во всяком случае поток флюида должен активно влиять на их распределение.

Приведенный материал свидетельствует, что вопрос о способах и формах миграции воды в магме имеет существенное значение. Однако, насколько известно авторам, каких-либо экспериментальных исследований при высоких температурах и давлениях по выносу водой из расплава различных элементов и определению способа миграции воды в расплаве при различных ее концентрациях не проводилось, хотя еще в 1955 г. Д. С. Коржинский писал: «Гипотеза инфильтрационного сквозьмагматического потока должна быть обоснована экспериментами. Представим себе, например, эксперимент с просачиванием водяного пара под большим давлением через силикатный расплав, без образования пузырей или струй пара в расплаве... Особенно интересно поставить эксперимент, при котором пар, образующий диффузионный поток в расплаве, уносил бы с собой из расплава некоторые компоненты в паробразном растворе. Если вода в расплаве образует чисто диффузионный поток и на своем пути через расплав не увлекает других компонентов, то выщелачивание расплава паром начнется с самого верхнего, пограничного, слоя откуда вода, уходя из расплава, будет «выдирать» растворимые в ней компоненты. Если же поток воды в расплаве способен увлекать растворимые в воде компоненты, как это свойственно инфильтрационному потоку, то выщелачивание должно начаться с самого нижнего слоя расплава, в котором чистый пар проникает в расплав. Этот второй ход процесса представляется более вероятным».

Наиболее близко к моделированию сквозьмагматических явлений подошел Л. Н. Овчищников с сотрудниками (Овчин-



ников, 1963, 1965; Овчинников, Меттих, 1958; Овчинников, Максенов, 1962). Они исследовали газовый и газозольный вынос элементов из гранитного расплава по следующей методике. В нижнюю часть фарфоровой трубки помещался порошок гранита или диабаз. После нагрева до температуры эксперимента, а в опытах с расплавлением — после плавления и охлаждения до температуры эксперимента, через трубку с гранитным порошком подавался водяной пар, активизирующий процесс. После опыта образец распиливался на зоны и анализировался. По результатам экспериментов Л. Н. Овчинников с соавторами установил ряд подвижности элементов примесей $Cu > Pb > Be > Ag > (Co, Ni) > Mo > Rb > W$ и подчеркнул закономерное извлечение примесей, рассеянных в расплаве или горной породе.

Для моделирования процесса сквозьмагматического выноса элементов нами была предложена следующая конструкция (рис. 12). В платиновый цилиндр или трубку помещается определенное количество вещества, представляющее вмещающую породу (9) (доломит, известняк, диоксид, оливин) и запрессовывается там при $P \approx 10-20 \text{ кг/см}^2$ совместно с термона-

Рис. 12. Конструкция реактора, применяемого при изучении сквозьмагматических процессов.

рой (8), спай которой помещается вблизи контакта. Снизу столбик породы поддерживается платиновым диском с отверстиями или цилиндром из окиси алюминия с пропилами. Сверху вмещающей породы помещается навеска гранитного или другого стекла (6), обогащенного элементом, вынос которого исследуется. После подпрессовки усилием $P \approx 40-100 \text{ кг/см}^2$, платиновый цилиндр помещается в специальную ампулу (5), изготовленную из платины или специальных сплавов. Уплотнение (11, 13, 14) с некомпенсированной площадью, охлажде-

даемое радиатором 12, удерживает платиновый цилиндр в ампуле и герметизирует соединение. Ампула (5) соединяется с сильфоном (2), внутри которого находится стаканчик с водой (3). Сильфон имеет отдельную нагревающую обмотку, температура которой регистрируется термопарой (4). Реактор помещается в печь, устанавливаемую в бомбе. До температуры 800°C можно применять как платиновые цилиндры, так и цилиндры из окиси алюминия, устойчивой при этих температурах.

Конструкция работает следующим образом. В бомбу закачивается газ, создающий рабочее давление. Затем включается основная обмотка печи, температура которой регистрируется термопарами 7, 10. За время 3—5 мин печь разогревается до температуры 1100°C, стекло плавится и образует, ввиду хорошей смачиваемости платины силикатным расплавом, полупроницаемую для воды и газа перегородку. После снижения температуры печи до температуры эксперимента включается дополнительная обмотка и сильфон с водой нагревается до температуры 150—200°C. Внутри ампулы возникает избыточное давление, величина которого регулируется специальной пружиной (1) в пределах 3—15 атм. Предполагалось, что парциальное давление воды будет определяться усилием пружины, сдерживающей сильфон, и оставаться постоянным до израсходования запаса воды в случае, если парциальное давление газа-наполнителя по обе стороны расплава будет за время опыта выравняться. Здесь парциальное давление воды не должно зависеть от геометрии системы и количества ее в сильфоне, а определится оно только усилием пружины, так как расход воды будет компенсироваться уменьшением объема сильфона. Однако результаты эксперимента показали, что парциальное давление воды в системе в значительной мере определяется геометрией системы, в том числе количеством первоначально помещаемой воды, усилием пружины и температурой нагрева сильфона. В данном случае парциальное давление воды в системе определяется соотношением газ : вода и нагревом системы.

После окончания эксперимента образцы закаливались за 20—50 с путем выключения основной печи. После закалки давление внутри бомбы медленно снижается, газ из изолированного объема ампулы спускается через специальный клапан, смонтированный в сильфон. Количество воды, прошедшей через колонку, определялось путем двукратного взвешивания сильфона и стакана сбора непосредственно после опыта и после выпаривания из них воды. Количество воды, первоначально помещаемой в сильфон, выбиралось таким образом, чтобы первоначальная ее масса была в 100—200 раз больше воды, прошедшей через расплав. В этом случае парциальное давление в системе при постоянных внешних условиях должно изменять-

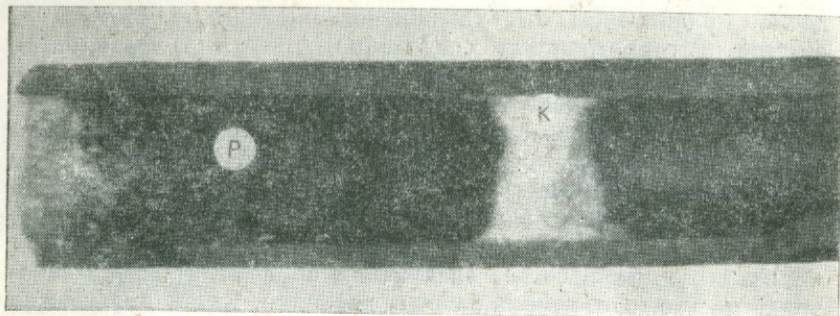


Рис. 13. Контакт гранитного расплава (Р) с карбонатом (К).
 $T = 750^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{H}_2\text{O}} + \text{CO}_2 = 3000$ атм.

ся на весьма незначительную величину и может быть принято за постоянное при обработке результатов эксперимента. При этом в результате незначительного избыточного давления ($P_{\text{газ}} + P_{\text{H}_2\text{O}}$) над расплавом, возникающего при расширении сильфона, гранитный расплав продвигается к вмещающей породе и образует с ней четкий контакт (рис. 13).

Часть экспериментов проводилась по измененной методике, когда реактор нагревался только до температуры эксперимента, после чего подавался поток воды, что вызывало плавление гранитного стекла. Контрольные эксперименты показали, что в этом случае время до полного расплавления гранитного стекла незначительно и составляет от 2 до 10 мин, что позволяет более четко определить время расплавления. Обработка результатов экспериментов показала увеличение содержания летучих в стекле с повышением температуры сильфона и закономерное изменение температуры плавления силикатных стекол.

Таким образом, предлагаемая методика позволяет впервые в экспериментальной практике осуществить изучение сквозьмагматического потока H_2O в условиях регулируемого градиента в расплаве при $P_{\text{H}_2\text{O}} \neq P_{\text{CO}_2}$ и $P_{\text{общ}}$, равному максимальному давлению в бомбе. Естественно, что точно оценить парциальное давление воды в системе, когда оно зависит от геометрии системы и температуры нагрева, не представляется возможным. Поэтому парциальное давление воды над расплавом оценивалось по содержанию летучих в силикатном стекле. Основой для такого определения служили кривые, отражающие изменение содержания летучих в гранитном стекле в зависимости от $P_{\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}}$, построенные по данным работы Кадик и др. (1972).

При определении $P_{\text{H}_2\text{O}}$ для экспериментов, температура которых была отлична от приведенной на диаграмме этих авторов, определялась поправка по диаграммам $\text{H}_2\text{O} - f(P, T)$.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ ПО РАСПЛАВУ ПРИ МОДЕЛИРОВАНИИ СКВОЗЬМАГМАТИЧЕСКОГО ПОТОКА ЕЕ ЧЕРЕЗ РАСПЛАВ

Предполагается два основных механизма передвижения воды в магмах: 1) передвижение в виде обособленной фазы в пузырьках, 2) диффузионное перераспределение. В первом случае свойства и состав расплава не будут зависеть от концентрации воды в расплаве, так как расплав пересыщен ею, и подвижность воды будет оставаться постоянной при неизменной температуре расплава. При диффузионной миграции воды свойства расплава, а следовательно, и подвижность воды в нем зависят от концентрации ее в расплаве, что приведет к сложной зависимости содержания воды и ее распределения по расплаву от градиентов давления, температуры и исходных концентраций на границах. При экспериментальном моделировании процесса сквозьмагматического переноса по методике, изложенной выше, предполагалось, что при длительности эксперимента более 3—5 ч поток флюида через расплав становится стационарным при неизменных внешних условиях. Данные по установлению равновесия водный флюид—расплав, приводимые Э. С. Персиковым (1972), позволяют допустить это. Результаты экспериментов показывают, что парциальное давление воды в карбонатной части модели небольшое, на это указывает устойчивость карбоната, отсутствие совершенных форм роста новообразованных минералов, характерных для гидротермальных систем, и широкого развития водосодержащих минералов. Поэтому ожидалось, что существует значительный градиент воды в расплаве. Для стационарного потока распределение диффундирующего вещества будет зависеть только от краевых условий и при неизменном коэффициенте диффузии выразится прямой, т. е. в этом случае концентрация воды в разных частях расплава должна быть резко отличной, что легко может быть зафиксировано по результатам эксперимента. Но измерения содержания летучих и воды показали незначительное изменение концентрации воды в разных областях расплава, что может быть вызвано как недиффузионным механизмом ее миграции, так и сложным распределением по расплаву ввиду зависимости ее подвижности от концентрации.

Рассмотрим, каким образом распределится вода по расплаву при стационарном диффузионном потоке через него. Для стационарного потока применим первый закон Фика

$$Q = -D \frac{dc}{dx}.$$

В рассматриваемом случае коэффициент диффузии воды зависит от ее концентрации в расплаве, причем характер этой зависи-

мости точно не установлен, так же как и величина коэффициента диффузии воды в водно-силикатных расплавах в изучаемом интервале температур и давлений. Однако представляется возможным использовать уравнение Стокса — Энштейна

$$D = \frac{RT}{6\pi\eta N_0 r} \quad (IV.1)$$

для приближенного выражения зависимости коэффициента диффузии от состава водно-силикатного стекла, используя при этом экспериментальные данные по вязкости расплава (Персигов, 1973). Для изотермических условий, пренебрегая изменением r , с переменной давления имеем

$$D_T = D_{T=\text{const}}^* \eta^{-1}. \quad (IV.2)$$

При этом следует отметить, что D_T^* будет влиять на величину потока, но не на распределение по объему. Используя экспериментальные зависимости (Персигов, 1972; Кадик и др., 1971)

$$\lg \eta = A - B \lg \sqrt{P_{\text{H}_2\text{O}}}; \quad c_{\text{H}_2\text{O}} = a \sqrt{P_{\text{H}_2\text{O}}},$$

будем иметь

$$Q = - \frac{D_T^* c^B dc}{a^B 10^A dx}. \quad (IV.3)$$

Поскольку поток стационарен $\frac{dQ}{dx} = 0$, тогда

$$\frac{d^2c}{dx^2} c^B + B c^{B-1} \left(\frac{dc}{dx}\right)^2 = 0. \quad (IV.4)$$

Понижаем порядок уравнения путем подстановки $\frac{dc}{dx} = P$.

Тогда

$$\frac{d^2c}{dx^2} = P \frac{dP}{dc}. \quad (IV.5)$$

В результате получаем

$$P \frac{dP}{dc} c^B + B c^{B+1} P^2 = 0 \quad (IV.6)$$

с решением

$$x = \int \frac{dc}{P(c)} + A. \quad (IV.7)$$

Разнося переменные и интегрируя, имеем

$$\ln P + B \ln c - H = 0, \quad P = \frac{e^H}{c^B}. \quad (IV.8)$$

Подставляя значение P в (IV. 7), получаем

$$x = \frac{e^{-H}}{B+1} c^{B+1} + E. \quad (\text{IV.9})$$

Предполагая, что парциальное давление воды по обеим сторонам расплава задано, а следовательно, известны концентрации ее на границах расплава, получаем краевые условия

$$\begin{aligned} x = 0, \quad c = C_1, \quad C_1 > C_2, \\ x = L, \quad c = C_2. \end{aligned}$$

Подставляя краевые условия в уравнение (IV.9), получаем

$$E + \frac{C_1^{B+1}}{(B+1)e^H} = 0; \quad E + \frac{C_2^{B+1}}{(B+1)e^H} = L.$$

Решая полученные уравнения относительно E и H , имеем

$$E = \frac{L C_1^{B+1}}{C_1^{B+1} - C_2^{B+1}}; \quad e^H = -\frac{C_1^{B+1} C_2^{B+1}}{(B+1)L}.$$

Из уравнения (IV.9) получаем

$$c = \frac{\sqrt[B+1]{\left(\frac{L}{x} - 1\right) C_1^{B+1} + C_2^{B+1}}}{L} x. \quad (\text{IV.10})$$

Рассмотрим распределение воды для $T = 800^\circ\text{C}$, $C_1 = 6\%$, $C_2^2 = 2\%$, $C_2^1 = 1\%$, $L = 3$ см, $B = 5,43$ (рис. 14).

Из графика видно, что распределение воды по расплаву носит весьма неравномерный характер и максимальные градиенты содержания ее наблюдаются в краевой зоне небольшой протяженности. Поток через объем расплава за единичное время определяется выражением

$$Q = -\frac{D_T^* c^B dc}{a^B 10^A dx}. \quad (\text{IV.11})$$

Интегрируя и подставляя краевые условия, определим Q за единичное время

$$Q = -\frac{D_T^* (C_1^{B+1} - C_2^{B+1})}{a^B 10^A (B+1)L}.$$

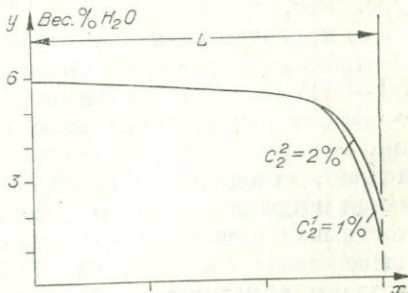


Рис. 14. Распределение воды в гранитном расплаве при наличии диффузионного потока через него.

Заменяя $\frac{D_T^* C_1^B}{a^{B+1} 10^A}$ на $D_{C_1}^{H_2O}$ по определению, где $D_{C_1}^{H_2O}$ — коэффициент диффузии при определенных концентрации и температуре, получаем

$$Q = - \frac{D_{C_1}^{H_2O} (C_1^{B+1} - C_2^{B+1})}{C_1^B L (B + 1)}$$

Замеряя поток за время t , можно определить коэффициент диффузии

$$D_{C_1}^{H_2O} = \frac{C_1^B (B + 1) L Q}{(C_1^{B+1} - C_2^{B+1}) t} \quad (IV.12)$$

Ориентировочные результаты по прохождению воды через расплав приведены в табл. 5, где показана зависимость между

Т а б л и ц а 5

Значение коэффициентов диффузии при $T = 750 - 1000^\circ C$, $P \approx 2000$ атм

№ образца	Время, ч	$T, ^\circ C$	$P_{общ}$	$Q, г$	$L, см$	$D, см^2/с$
484	24	750	2000	0,160	1,4	$3,38 \cdot 10^{-6}$
494	6,5	750	2100	0,020	3,7	$4,5 \cdot 10^{-6}$
410	3	900	2000	0,330	1,5	$6,06 \cdot 10^{-5}$
502	24	1000	2300	0,460	2,6	$1,70 \cdot 10^{-5}$

температурой, давлением, продолжительностью эксперимента и длиной миграции.

Полученные результаты показывают значительное перемещение воды по расплаву и весьма высокие коэффициенты диффузии, значительно отличающиеся от приведенных в литературе. Так, при температуре $1080^\circ C$ С. Г. Данилова и другие (1973) приводят величину коэффициента диффузии воды в водно-альбитовом расплаве — $3 \cdot 10^{-6}$ см²/с, а для температуры $750 - 800^\circ C$ она должна быть значительно ниже. Но независимо от абсолютных значений ясно одно: при наличии градиента химического потенциала воды в модели расплав — флюид через расплав, находящийся под давлением, осуществляется эффективная миграция воды в условиях недосыщения расплава водой. Этот вывод имеет важное петрологическое значение, так как подтверждает возможность миграции воды через силикатные расплавы, находящиеся под давлением в условиях земной коры. Так, в экспериментальных условиях был смоделирован «сквозь-магматический раствор» в понимании Д. С. Коржинского. Просмотр шлифов (рис. 15) показывает, что вода движется не

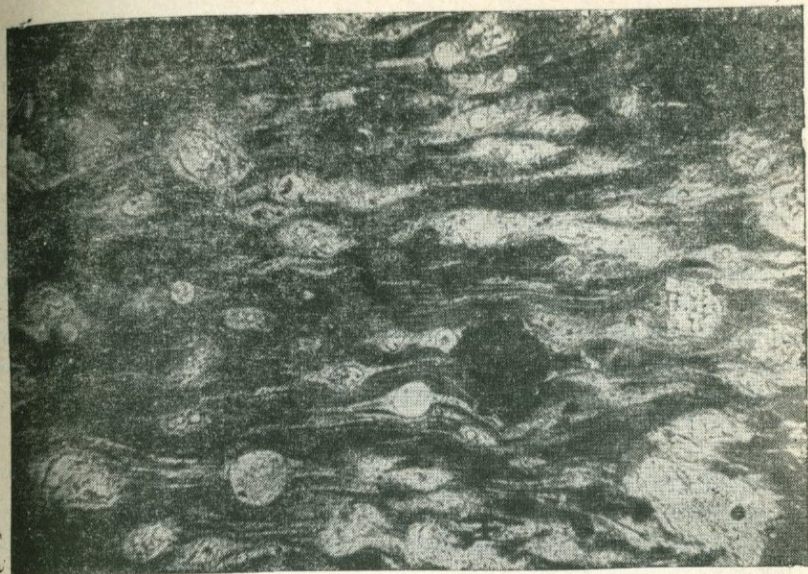


Рис. 15. Структура гранитного стекла после эксперимента при наличии потока воды через него.

по всему сечению ампулы. В плёнке просматриваются участки расплава с более высокой и низкой проницаемостью. Потoki воды огибают пузырьки, наполненные CO_2 , создавая отчетливую флюидальную структуру, подчеркивающую направление движения потока воды по вектору градиента $P_{\text{H}_2\text{O}}$ от силфона с водой к тыловой части карбонатной половины модели, где $P_{\text{H}_2\text{O}} \rightarrow 0$. В данном случае фиксируется наличие своеобразных струй водного флюида в силикатном расплаве, находящегося под давлением газа, что в общем виде подчеркивает его гетерогенную природу.

Полученные принципиально новые данные позволяют считать, что в природных условиях по аналогии с экспериментом при наличии градиента парциального давления флюидной фазы по сечению магматической колонны, в условиях недосыщения расплава флюидом, возможна эффективная его миграция в виде восходящего ламинарного потока через магматическое тело, игравшее, по терминологии Г. Л. Поспелова (1969), роль флюидопроводника.

Результаты проводимых экспериментов косвенно подтвердила работа А. Бенина и Ф. Лоу (Benin, Low, 1971); авторы весьма корректно провели измерение потоков воды и NaCl сквозь пасту, приготовленную из натриевых бентонитовых глини ситы Вайоминг. В ходе опыта внутри пасты они определяли

подвижность Na^+ и Cl^- , которые были рассчитаны по данным об их концентрациях, числам переноса и удельным проводимостям. Диффузионные потоки NaCl и воды через пасту рассчитывались с помощью данных о самодиффузии. При сравнении этих данных с экспериментом было установлено согласие для NaCl , но не для воды. Наблюдаемый поток воды сильно превысил рассчитанный. Из этого был сделан вывод, что NaCl движется через глину в результате диффузии, в то время как движение воды происходит в форме вязкого ламинарного потока. Сравнение данных, полученных А. Бенином и Ф. Лоу, с нашими указывает на весьма близкую аналогию в механизме транспортировки воды через силикатный расплав и пасту бентонитовой глины, когда ведущей формой миграции является не диффузия, а ламинарное вязкое течение.

РЕАКЦИОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В СИСТЕМЕ РАСПЛАВ ГРАНИТА — КАРБОНАТ ПРИ НАЛИЧИИ ПОТОКА ВОДЫ

Изучение миграции воды через расплав велось на модели расплав гранита — карбонат. Поэтому, естественно, здесь также имеют место процессы реакционного минералообразования, которые по набору фаз практически не отличались от «сухой системы». Основное различие состояло в том, что благодаря наличию воды процесс протекал при более низких температурах (порядка $750-1000^\circ\text{C}$).

По рентгеноструктурным данным, в исследуемом интервале температур и давлений так же, как в атмосфере азота и CO_2 при взаимодействии с кальцитом образуется волластонит, геленит и диопсид. Ларнит образуется при давлениях не выше 1000 атм. По доломиту развиваются геленит, форстерит, диопсид, шпинель, волластонит. При этом возникает достаточно четкая зональность, которая в зависимости от температуры, парциального давления воды и общего давления имеет различную структуру. Доломит в области 800°C , $P = 2000$ атм, при $P_{\text{H}_2\text{O}} \approx 0,3 P_{\text{CO}_2}$ частично плавится с образованием расплава, насыщенного газовыми пузырьками. Повышение давления $\text{CO}_2 > 3000$ атм, как и в «сухой системе», резко замедляет процесс взаимодействия, особенно в случае с кальцитом. При этом отмечается четкий контакт гранитного расплава с неизменным расплавом.

Изменения в карбонатной части модели в основном определяются температурой расплава даже при наличии потока воды через расплав. В табл. 6 приведены данные по изучению процессов минералообразования в карбонатной части модели при повышении температуры от 650 до 900°C . Из

Фазовый состав карбонатной части модели расплав гранита — доломит в «сквозьмагматической» системе

Т, °С	$P_{\text{атм}}^{\text{CO}+\text{H}_2\text{O}}$	Время, ч	Фазовый состав
650	1500	9,5	Плавления нет, появляются магнетит+кальцит
650	1600	22	То же
750	1600	22	Появляются кальцит, периклаз и магнезит
800	1200	9,5	Появляются периклаз и кальцит
900	2000	3	Зональность: расплав — геленит+диопсид — кальцит+форстерит

таблицы видно, что при 650°C и $P_{\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}} = 1500 - 1600$ атм, когда $P_{\text{H}_2\text{O}} \approx 0,2 - 0,3 P_{\text{CO}_2}$, плавления гранита не отмечается и вода, проходящая через гранитное стекло, не транспортирует достаточного количества кремнезема, необходимого для образования силикатов. Доломит частично разлагается на магнезит и кальцит. Повышение температуры до $750-800^\circ\text{C}$ приводит к появлению периклаза, но силикатообразование в значимых количествах еще не фиксируется. При 900°C , хотя давление и повышается до 2000 атм, происходит значительный вынос кремнезема (и в меньшей мере алюминия) из расплава. В это время непосредственно на контакте образуется геленит, далее диопсид, а в карбонатной части — форстерит. Иными словами, в отличие от «сухой системы» энергичный вынос кремнезема из расплава водой начинается при температурах на $150-200^\circ\text{C}$ ниже, что сопровождается силикатообразованием в карбонатной части модели. При этом рост зон идет значительно быстрее, чем в «сухой системе», что объясняется суммированием механизмов переноса кремнезема в результате диффузии и переноса в существенно водном флюиде. В остальном продукты взаимодействия и зональность их распределения в системе расплав гранита — доломит во многом идентичны «сухой системе», за исключением, пожалуй, того, что в системе с потоком воды через расплав, по данным рентгеновского фазового анализа, не был зафиксирован монтичеллит, который очень редко отмечался в шлифах. Этот вопрос требует дополнительного изучения.

Характер взаимодействия и минералообразования в данной модели, как уже указывалось выше, весьма существенно зависит от температуры. Так, при 750°C , когда гранит полностью расплавлен и вода идет через него в карбонат, минералообра-



Рис. 16. Кристаллы фассаита на контакте расплава с доломитом.
 $T = 900^{\circ}\text{C}$, $P = 2300$ атм $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, без анализатора. $\times 60$.

зование происходит непосредственно в приконтактной зоне, в основном со стороны расплава. Здесь развивается диопсид и в меньшей мере геленит, дальше по направлению к карбонату образуется волластонит. Остальная масса карбоната практически не содержит силикатов. При температуре выше 800°C силикатообразование перемещается в карбонатную часть модели с формированием четко выраженной зональности. После эксперимента при $T = 900^{\circ}\text{C}$ и $P = 2300$ атм $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ непосредственно на контакте в шлифе были зафиксированы кристаллы фассаита (рис. 16). В некоторых случаях при температурах $700\text{--}750^{\circ}\text{C}$ и высоком давлении H_2O (> 1200 атм) были проблематично отмечены очень мелкие зерна эпидота или цоизита, точнее диагностировать минерал не удалось ($2\nu = -60^{\circ}$, высокие цвета интерференции, слабый плеохроизм). При высоком $P_{\text{H}_2\text{O}}$ и сравнительно низких температурах вероятно появление водосодержащих фаз, но этот вопрос требует отдельного рассмотрения.

Наиболее интересным фактом, зарегистрированным при изучении модели расплав гранита — доломит, является развитие зональности диопсид — монтичеллит — форстерит, когда в изобарно-изотермических условиях устанавливается последовательное замещение монтичеллита диопсидом, а форстерита монтичеллитом. Порядок образования минералов в карбонатной части модели следующий: форстерит — монтичеллит — диоп-

сид, т. е. по форстериту развивается монтичеллит, а при нарастании химического потенциала кремнезема по монтичеллиту развивается диопсид. Дальнейшее увеличение потенциала кремнезема и алюминия приводит к образованию геленита, который часто ассоциирует с диопсидом. В природных условиях аналогичная последовательность минералообразования в скарнах Тажеранской щелочной интрузии была описана А. А. Коневым, В. С. Самойловым (1974).

В заключение следует отметить, что хотя набор фаз и их зональность в системе расплав гранита — карбонат — флюид практически не отличается от таковой в «сухой системе», но в первом случае минералообразование протекает при значительно более низких температурах и более интенсивно, т. е. по аналогии с природными процессами наличие флюидов оказывает исключительно большое влияние на течение минералообразования в рассматриваемых условиях.

ХИМИЗМ ПРОЦЕССА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ РАСПЛАВ ГРАНИТА — КАРБОНАТ

Особый интерес в проведенных экспериментах представляют процессы миграции элементов по вектору градиентов концентраций, так как они протекают практически в изобарно-изотермических условиях (за исключением сквозьмагматической модели). Для выяснения этого вопроса нами, наряду с изучением фазового состава продуктов взаимодействия, изучался их химический состав по описанной выше методике.

ПОВЕДЕНИЕ ПЕТРОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В СИСТЕМЕ ГРАНИТНЫЙ РАСПЛАВ—КАЛЬЦИТ («СУХАЯ СИСТЕМА»)

Фазовый состав продуктов взаимодействия свидетельствует о взаимной миграции компонентов: из расплава в кальцит мигрируют все породообразующие элементы, а в расплав поступает кальций. Наиболее характерные данные приведены в табл. 7 и на рис. 17. В опытах № 239, 246 и 178 давление задавалось азотом и поэтому реакционное взаимодействие на контакте было более интенсивным с образованием отчетливой реакционной зоны, состоящей из геленита, шеннонита и волластонита. Вследствие частичной диссоциации кальцита проницаемость карбонатной части модели была выше по сравнению с тем случаем, когда давление задавалось углекислотой (опыт № 234).

Калий, натрий и рубидий характеризуются широкой подвижностью в карбонатной части модели, накапливаясь в реакционной, а иногда в тыловой зонах, особенно тогда, когда давление задавалось азотом и кальцит в значительной мере диссоциировал. Из щелочей наиболее подвижен натрий, перенос которого из расплава в кальцит протекает наиболее интенсивно, но в отдельных случаях подвижность рубидия значительно

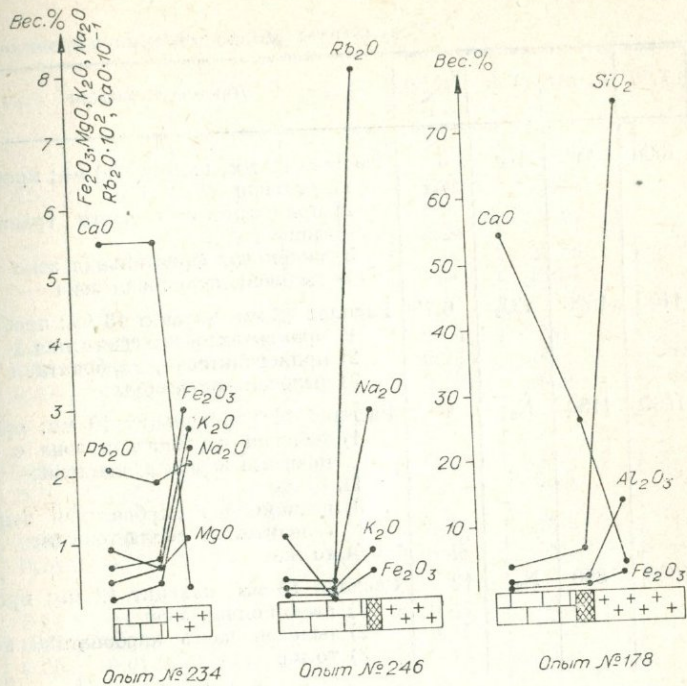


Рис. 17. Распределение элементов после экспериментов в системе расплав гранита — кальцит.

выше калия и натрия (опыт № 246). При сравнении опытов № 234 и 246 видно, что в первом случае реакционной зоны практически нет, а во втором она отчетливо выражена и за 12 ч достигла ширины в 6 мм, что сыграло решающую роль в преимущественной миграции щелочей из расплава в кальцит. Процесс силикатообразования на контакте кислого расплава с кальцитом резко усиливает миграционную подвижность щелочей, когда на базе полевых шпатов и слюд образуются широксены реакционной зоны.

Кальций, магний и железо ведут себя неодинаково, хотя входят совместно в состав реакционных минералов на контакте. Для железа весьма характерно накопление в приконтактной зоне, где оно концентрируется главным образом в виде шариков магнетита (см. рис. 7). В карбонатной части модели железо характеризуется минимальной подвижностью. Кальций мигрирует в расплав и накапливается в нем в приконтактной зоне, причем даже в том случае, когда минеральных фаз не обнаруживается. Так, например, в опыте № 178 на расстоянии 1 см от контакта после 3-часовой выдержки содержание кальция

Результаты микрохимического анализа в

№ опыта	T, °C	P, атм	Газ	Время, ч	Параметры модели
178	1000	900	N ₂	3	Расплав 28 мм, кальцит 30 мм; пробы: 1) тыловая 2) приконтактовая части гранитной зоны 3) скарновая фронтальная зона 4) тыловая, скарновая зона
234	1100	1500	CO ₂	6,75	Расплав 22 мм, кальцит 13 мм; пробы: 1) приконтактовая, гранитная 2) приконтактовая, карбонатная 3) тыловая части зоны
239	1100	1150	N ₂	4	Расплав 14 мм, кальцит 10 мм; пробы: 1) тыловая карбонатная зона с оди- ночными зернами шеннонита 2) то же 3) реакционная карбонатная зона с геленитом и волластонитом 4) то же
246	1000	850	N ₂	12	Расплав 13 мм, кальцит 12 мм; пробы: 1) реакционная зона 2) тыловая часть карбонатной зоны 3) то же

в расплаве превысило исходное на 2,6%, при этом зона реакци-
онного минералообразования отстояла от точки опробования
более чем на 1,3 см. Магний частично накапливается в при-
контактовой зоне (со стороны расплава) и мигрирует в карбо-
натную часть модели.

Кремний и алюминий из расплава поступают в кальцит,
при этом у кремния подвижность выше (опыт № 178) и он
активно связывается в реакционных зонах, в то время как
алюминий концентрируется только в составе минералов группы
геленита. В опыте № 178 за 3 ч через кальцит на расстояние
3 см (при наличии реакционной зоны) мигрировали алюминий
и кремний, но при этом содержание окиси кремния увеличилось
на 3,6%, а окиси алюминия — на 0,66% с учетом того, что по
всей длине модели кремний связывался во всех реакционных
зонах, а алюминий нет. Пути миграции кремнезема в каль-
ците фиксируются новообразованиями шеннонита и вол-
ластонита.

Исходя из полученных данных по экспериментам в интерва-
ле температур 1000—1100°C и давлений 805—1500 атм N₂ и CO₂,
для петрогенных элементов в системе гранитный расплав —
карбонат получаем следующий ряд подвижностей элементов из
расплава в карбонат: Na > K > Rb > Si > Mg > Al > Fe.

системе расплав гранита—кальцит

Na ₂ O	K ₂ O	Rb ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
—	—	—	73,81	14,12	3,21	9,99	—
—	—	—	75,7	13,35	3,40	3,77	—
—	—	—	5,59	0,90	—	25,58	—
—	—	—	3,81	0,66	—	54,01	—
2,26	2,53	0,225	—	—	2,94	3,1	1
0,71	0,51	0,019	—	—	0,265	55,3	0,57
0,66	0,47	0,021	—	—	0,157	55,6	0,825
0,463	0,48	0,022	—	—	0,14	53,5	0,70
0,31	0,30	0,013	—	—	0,12	51,5	0,70
0,62	0,46	0,016	—	—	0,19	36,5	1,20
1,79	0,78	0,068	—	—	0,48	38,5	0,82
2,83	0,71	0,087	—	—	0,45	60,7	0,82
0,30	0,25	0,007	—	—	0,15	57,2	0,82
0,33	0,25	0,01	—	—	0,14	61	3,4

ПОВЕДЕНИЕ ПЕТРОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
В СИСТЕМЕ ГРАНИТНЫЙ РАСПЛАВ — ДОЛОМИТ
(«СУХАЯ СИСТЕМА»)

Эксперименты с доломитом проводились по аналогичной
методике в грушках при 1000 и 1100°C, так как разница в тем-
пературе имеет существенное значение в развитии процесса
взаимодействия расплава с доломитом. Результаты наиболее
характерных экспериментов длительностью от 16 до 96 ч при-
ведены в табл. 8 и на рис. 18, а (опыты № 286, 353, 393). Давле-
ние задавалось азотом и CO₂, что существенно сказалось на
динамике поступления вещества в карбонатную часть модели.
Из сравнения этих экспериментов следует, что в случае, когда
давление задавалось азотом (опыт № 286) и произошла значи-
тельная диссоциация доломита, в карбонатную часть модели
переносилось в несколько раз больше вещества (иногда на
порядок) Na, K, Si, Al, но не Fe, так как последний даже в
этих весьма благоприятных условиях миграции характеризуется
низкой подвижностью и накапливается на контакте со
стороны расплава.

Если сравнить результаты экспериментов № 286, 353, 393,
то они близки по PT-условиям и различаются только степенью

Результаты микрохимического анализа в системе

№ опыта	T, °C	P, атм	Газ	Время, ч	Параметры модели
286	1000	900	N ₂	16	Расплав 27 мм, доломит 48 мм; пробы: 1) тыловая (12 мм) 2) промежуточная (6,5 мм) 3) приконтактная (11,5 мм) части гранитной колонки 4) приконтактная часть доломитовой колонки (4 мм)
353	1000	2500	CO ₂	96	Расплав 25 мм, доломит 25 мм; пробы: 1) тыловая (12 мм) 2) приконтактная часть гранитной колонки (12 мм) 3) приконтактная (7 мм) 4) промежуточная (8 мм) части карбонатной зоны
357	1000	2000	CO ₂	48	Расплав 12 мм, доломит 11 мм; пробы: 1) приконтактная часть гранитной колонки 2) приконтактная (3,2 мм) 3) тыловая (7 мм) части карбонатной зоны
393	1000	2300	CO ₂	44	Расплав 12 мм, доломит 37 мм; пробы: 1) приконтактная часть гранитной колонки (4 мм) 2) зона контакта (6 мм) 3) приконтактная (8 мм) 4) промежуточная (8 мм) и тыловая (12 мм) части карбонатной зоны 5) то же

взаимодействия на контакте: в первом случае оно минимально, а во втором — образовалась реакционная зона, сложенная преимущественно геленитом, глубиной до 7 мм. Это обстоятельство объясняется более высоким давлением CO₂ или, возможно, слабым контактом между расплавом и карбонатом в результате появления густой сети газовых пузырей CO₂ со стороны расплава.

Во всех случаях кремнезем хорошо коррелируется с алюминием, и на контакте они оба накапливаются лишь в случае преобладающего развития геленита (опыт № 393). Так же отчетливо фиксируется корреляция при миграции натрия и калия, когда они выносятся в больших количествах по отношению к исходному содержанию в расплаве. Поведение кальция и магния идентично и в случае развития процесса минералообразования на контакте с образованием зоны, где фиксируется геленит, содержание их достигает 21 и 12% соответственно. Если сравнить опыт № 353, где реакционное минералообразование незначительно, и 393, где сформировалась четкая

расплав гранита — доломит при 1000° C

Na ₂ O	K ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Pb	Sn	Zn
3,21	3,80	76,0	12	3,9	—	—	270	2200	3100
3,33	3,87	75,6	12,5	3,96	—	—	224	2200	1600
3,25	3,77	74,4	13,9	4,18	—	—	224	1050	910
0,99	0,37	1,86	0,5	Сл.	—	—	24	46	Не обн.
3,52	5,0	70,0	13,2	2,95	1,39	1,6	—	—	—
4,35	5,27	70,0	13,3	2,95	1,39	0,8	—	—	—
0,34	5,19	0,8	0,27	0,35	41,2	19,5	—	—	—
0,31	0,13	0,4	0,12	0,09	37	17,6	—	—	—
4,6	5,0	70,4	12,8	3,0	1,33	0,8	—	—	—
—	—	Сл.	—	0,1	43,1	19,3	—	—	—
—	—	0,2	—	0,26	42,1	22,1	—	—	—
—	—	63,8	19,2	2,63	1,1	0,9	—	—	—
1,72	1,37	40,6	13,2	1,64	23,9	12,9	—	—	—
—	—	0,1	0,11	Сл.	43,5	18,6	—	—	—
1,16	0,57	0,1	Не обн.	Сл.	43,7	18,9	—	—	—
—	—	0,3	0,05	0,09	41,9	20,8	—	—	—

зона, то очевидно, что во втором случае в тыловой части гранитной колонки содержание этих элементов ниже. В том случае, когда происходит преимущественное связывание Ca и Mg в реакционной зоне в расплав эти элементы поступают в меньших количествах. Судя по данным анализов, ряд подвижностей элементов из расплава в доломит выглядит следующим образом: Na ≥ K > Si > Al > Fe.

Вторая серия экспериментов проводилась при температуре 1100°С, наиболее типичные из них представлены в табл. 9 и на рис. 18, б (опыты № 284, 411). Различие заключается в том, что в опыте № 411 давление задавалось азотом при P = 1100 атм, а во втором — CO₂, P = 2700 атм при длительности 1 и 6 ч.

В атмосфере азота, как и во всех остальных случаях, идет значительная диссоциация доломита и проницаемость карбоната резко возрастает, особенно для алюминия, что, возможно, указывает на капиллярное проникновение расплава по всему фронту взаимодействия. Содержание всех других «гранитных»

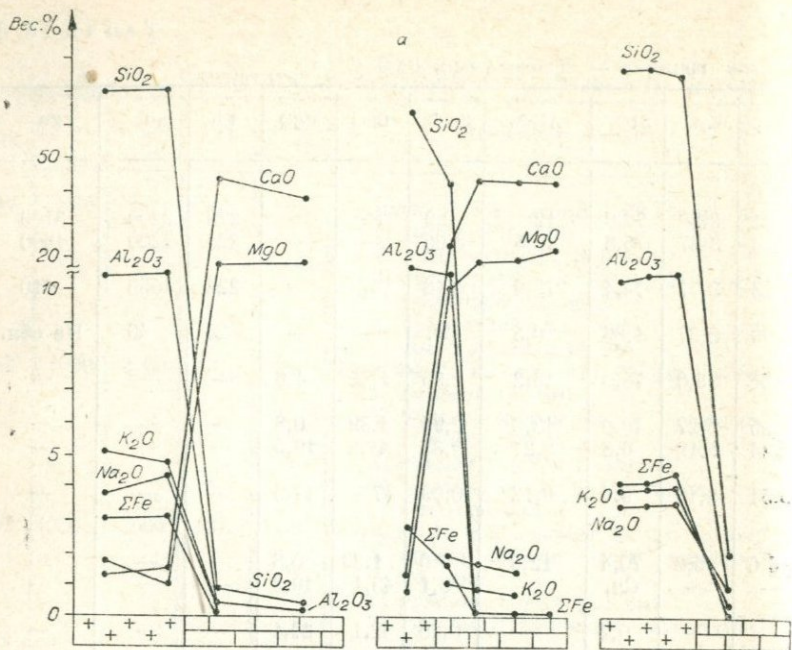
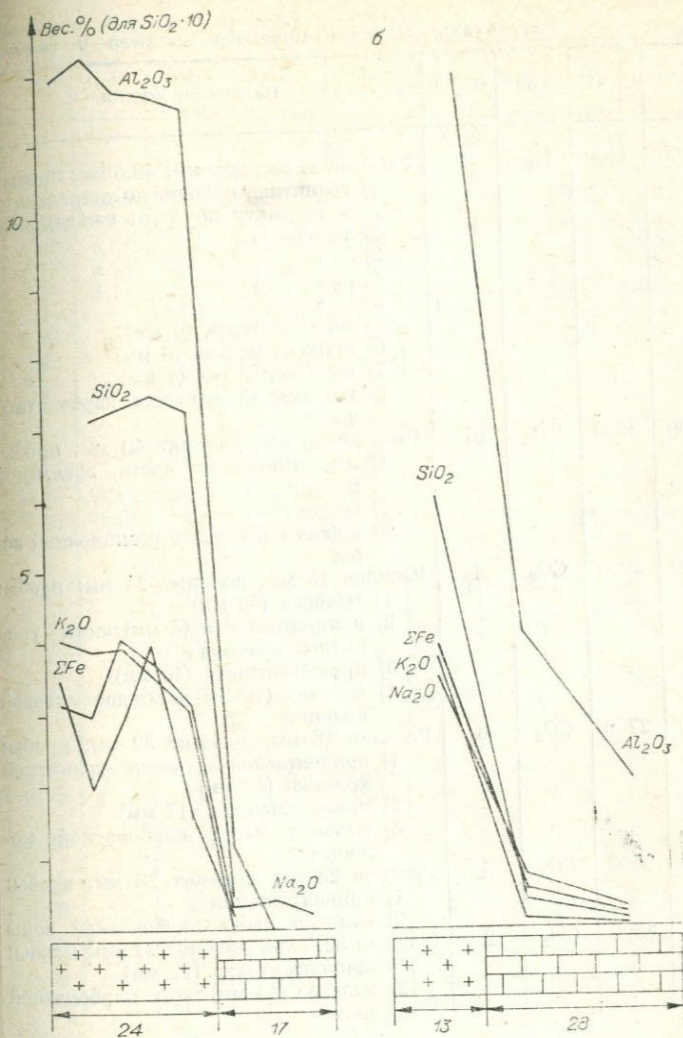


Рис. 18. Распределение элементов в модели расплав гранита — доломит при $T = 1100^{\circ}\text{C}$ (а) и $T = 1100^{\circ}\text{C}$ (б).

компонентов в доломитовой части модели по сравнению с такими при экспериментах в атмосфере CO_2 выше. Результаты анализа опыта № 284, где отобрано пять проб по длине гранитной части колонки, показывают, что распределение элементов здесь нелинейное и имеет сложный характер, фиксируя неоднородность расплава при наличии его взаимодействия с доломитом. В интервале 1,5—3 см от контакта намечается зона, где накапливается Fe, Na, Si, Al, но уменьшается K и Na. Характерно, что непосредственно на контакте количество SiO_2 в расплаве почти не меняется, но резко уменьшается K, Na и Fe, которые мигрируют из этой зоны в доломит. Подобное поведение железа в эксперименте, который длился 1 ч, указывает, вероятно, на то, что на первых этапах взаимодействия щелочи и железо начинают мигрировать из приконтактной зоны в доломит, а на втором этапе, когда в карбонат поступают кремнезем и алюминий и начинается формирование реакционной зоны, подвижность железа снижается и оно начинает накапливаться у контакта. Для температуры 1100°C характерен значительный вынос алюминия в карбонат, и хотя такую температуру для гранитной магмы в природных условиях следует признать нереально высокой, все же тенденцию к росту подвижности алюминия с повышением температуры



до 1100°C необходимо учитывать. В обобщающем виде ряд подвижности при 1100°C имеет следующий вид: $\text{Na} \geq \text{K} > \text{Si} > \text{Al} > \text{Fe}$.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДАВЛЕНИЯ НА ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕЩЕСТВА В СИСТЕМЕ

Эксперименты были начаты при температуре 900°C , поэтому интересно проследить, как меняется характер взаимодействия, размеры и структура колонки и как эти изменения влияют

Результаты микрохимического анализа в системе

№ опыта	T, °C	P, атм	Газ	Время, ч	Параметры модели
284	1100	1100	N ₂	1	Расплав 21 мм, доломит 40,5 мм; пробы:
					1) гранитная колонка по направлению к контакту по 4 мм каждая зона
					2) то же
					3) »
					4) »
					5) »
					к) зона контакта (6 мм)
					6) приконтактная (6 мм)
319	1100	3500	CO ₂	16	Расплав 20 мм, доломит 40 мм; пробы:
					1) приконтактная часть гранитной колонки
					2) то же
355	1100	2000	CO ₂	1	Расплав 15 мм, доломит 24 мм; пробы:
					1) тыловая (42 мм)
					2) приконтактная (4 мм) части гранитной колонки
411	1100	2700	CO ₂	6	Расплав 18 мм, доломит 32 мм; пробы:
					1) приконтактная часть гранитной колонки (13 мм)
					2) приконтактная (17 мм)
421	1100	2500	CO ₂	5,5	Расплав 28 мм, доломит 28 мм, пробы:
					1) приконтактная
425	1100	2500	CO ₂	2	Расплав 32,5 мм, доломит 31 мм; пробы:
					1) приконтактная (12 мм)
					2) тыловая (14 мм) части карбонатной зоны

расплав гранита—доломит при 1100°C

Na ₂ O	K ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Pb	Sn	Zn
3,12	4,05	—	11,9	3,5	—	—	310	1050	3120
3,05	3,90	71,0	12,3	1,98	—	—	316	1050	3120
4,01	4,01	72	11,7	2,98	—	—	316	1320	2750
3,75	3,55	75	11,5	3,9	—	—	310	1050	780
3,20	3,11	73	11,5	1,89	—	—	234	1050	1200
—	—	4,1	1,08	0,3	—	—	—	—	—
0,30	—	1,0	—	—	—	—	9,3	8,9	—
0,40	—	0,6	Не обн.	—	—	—	8,1	11,7	—
0,23	—	0,5	»	—	—	—	1,8	4,8	Не обн.
4,19	5,0	61,1	16,2	3,8	—	—	—	—	—
0,5	0,31	23,6	9,9	1,13	—	—	134	370	Не обн.
0,83	0,48	8,0	4,25	0,2	—	—	81	100	»
—	—	67,6	13,7	2,7	1,39	0,50	—	—	—
—	—	69,2	13,5	2,75	1,39	0,50	—	—	—
—	—	2,6	0,72	0,42	41,76	21,02	—	—	—
—	—	—	—	0,32	46,63	15,36	—	—	—
3,48	3,65	67	14,4	3,74	—	—	—	—	—
0,75	0,15	5,6	4,05	0,68	—	—	—	—	—
0,25	0,1	1,5	2,12	0,26	—	—	6,3	26,5	Не обн.
0,28	0,32	20,7	1,25	1,07	—	—	—	—	—
0,08	0,18	3,5	0,64	Сл.	—	—	—	—	—
0,31	0,85	17,4	12,5	0,47	—	—	—	—	—
0,19	0,20	3,0	0,8	0,19	—	—	27,0	3,0	Не обн.

на подвижность мигрирующих элементов. В области температур 900—930°C отмечалось появление новых фаз на контакте гранитного стекла с доломитом или известняком в результате твердофазовой диффузии. Однако величина зоны новообразованной была исчезающе малой и визуально не фиксировалась. Только при температуре 930°C и длительности эксперимента до 100 ч в шлифах отмечалась тонкая (0,1—0,15 мм) зона новообразований. Рентгеноструктурное исследование подтвердило наличие волластонита, возможно присутствие еще одной или двух фаз, однако точно диагностировать их не удается. Есте-

венно, что в данном случае диффузия компонентов осложнялась химическим взаимодействием, однако фактором, лимитирующим процесс образования новых фаз, является процесс диффузии, поскольку отвод продуктов реакции при твердофазовом процессе затруднен и определяется, при отсутствии механического перемещения, диффузией реагирующих компонентов через новообразованные фазы.

Действительно, по литературным данным, величина коэффициента диффузии Ca, Mg в силикатном стекле и Si в CaO примерно равны 10⁻¹¹, 10⁻¹⁶ соответственно, что обуславливает

незначительное развитие диффузионных процессов. К сожалению, мы не располагаем данными о коэффициентах диффузии Са и Mg в волластоните при температурах 900—1000°C и не имеем возможности определить его по результатам наших опытов. Приближенная оценка коэффициента диффузии по среднему перемещению $D \approx -(\Delta x)^2/2\tau$ дает его величину $\approx 1-4 \cdot 10^{-11}$ см²/с. Эта величина получена в предположении, что глубина новообразований зоны равна среднему перемещению при диффузии, что будет справедливо, если диффундирующий ион будет связываться на границе силами химического взаимодействия. Такая величина коэффициента диффузии значительно превышает коэффициент диффузии Si и Са в твердых силикатах, что вызвано большой ролью поверхностной диффузии или влиянием на кинетику процесса механизма, отличного от диффузионного. Кроме того, следует отметить, что скорость диффузии в твердых фазах, осложненная химическим взаимодействием, будет выше, чем в монокристаллах.

Так, Х. Меригу (Merigoux, 1967) показал, что диффузия кислорода в полевых шпатах увеличивается в десятки раз, если с диффузией сочетаются обменные реакции щелочных ионов. В. М. Жуковский, Е. В. Ткаченко (1972), изучая реакционную диффузию в системе MeO₃, MeCO₃, MeO, показали, что коэффициенты диффузии элементов, участвующих в обмене, могут повышаться на 2—4 порядка. Однако и в этом случае скорости диффузии элементов в твердой фазе настолько малы, что ожидать существенного развития диффузионных процессов в «сухой системе» до температуры 960°C не представляется возможным. С. Б. Брандт, В. И. Коваленко (1969), исследуя природную биметасоматическую колонку, образовавшуюся в результате диффузионного взаимодействия щелочных гранитов и вмещающих габбро, пришли к выводу, что наблюдаемая мощность биметасоматических микроклинитов может быть объяснена только участием в биметасоматозе поровых растворов, что существенно увеличивает частотный фактор в диффузии.

С повышением температуры происходит увеличение коэффициента диффузии, особенно резко его величина возрастает при образовании расплава. Следует отметить, что при изменении структуры решетки или при плавлении металлов, где изменение свойств решетки происходит скачком в малом температурном интервале, плавление силикатов в отличие от фазовых переходов представляет собой более сложный процесс. По современным представлениям, силикатный расплав — это ионная жидкость с квазикристаллической структурой, при этом в структуре расплава различается «ближний порядок» внутри субтаксических группировок, приближающийся к кристаллической структуре, и дальний порядок, на расстоянии больше которого, структура существенно отличается от кристалличе-

ской. С изменением температуры или состава расплава происходит изменение числа частиц в сиботаксическом комплексе. Такие сиботаксические группировки возникают в расплаве при температурах, значительно превышающих температуру плавления силикатных стекол. Это подтверждается значительным выделением энергии с охлаждением при температурах, превышающих температуру плавления, и тем, что инфракрасные спектры силикатных стекол и их расплавы показывают значительное сходство и подтверждают наличие сиботаксических группировок (Бережной, 1969; Байдов, 1970; Жмойдин, 1970; Сирота, 1969). С этих позиций силикатные расплавы можно рассматривать как полимеры с различной степенью полимеризации. Основу квазикристаллической структуры расплава будут составлять прочные кремнекислородные группировки. Причем степень полимеризации будет зависеть от основности расплава и температуры. Необходимо отметить, во-первых, что подвижность и коэффициенты диффузии для разных элементов в микрогетерогенном силикатном расплаве будут существенно различны и для катионов, слабо связанных со структурой расплава, они будут значительно выше, чем для анионов; во-вторых, изменение свойств расплава будет происходить постепенно, в определенном температурном интервале. Следовательно, можно предположить, что механизм взаимодействия расплава с разной степенью полимеризации может быть различным. В начальной стадии плавления и непосредственно перед ним подвижность элементов в расплаве увеличивается, однако коэффициенты диффузии в расплаве и во вновь образованной фазе будут различаться не более, чем на порядок. Ввиду большой вязкости расплава отвод продуктов реакции другим путем, кроме диффузии, исключается. Для сухого гранитного расплава, по нашим данным, это будет область, заключенная в интервал температур 930—1050°C, где в результате взаимной миграции компонентов развитие зоны новообразований происходит как по карбонату, так и по гранитному расплаву.

При проведении экспериментов авторы имели дело с явлением взаимодействия, осложненным химическими реакциями образования новых фаз. Была предпринята попытка не только качественно оценить ряд подвижностей элементов в процессе взаимодействия, но и рассчитать коэффициенты диффузии компонентов с учетом ограничивающих условий и оценить механизм взаимодействия. Имея данные химического анализа зон на определенном расстоянии от контакта, для количественных оценок логично было бы использовать выражение, позволяющее получить величины коэффициента диффузии по данным микрохимического анализа.

С. Д. Герцрикен и И. Я. Дехтяр (1960) для диффузии вещества в конечное тело длиной L из слоя h приводят следующее выражение:

$$c(x, t) = \frac{c_0}{2} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \left[\operatorname{erf} \left(2n - \frac{x-h}{l} \right) \lambda - \operatorname{erf} \left(2n - \frac{x+h}{l} \right) \lambda \right]$$

при $\lambda = \frac{l}{2\sqrt{Dt}}$,

связывающее время эксперимента t , концентрацию диффундирующего вещества на расстоянии x от контакта с коэффициентом диффузии. Преобразуя это выражение, можно получить количество диффундирующего вещества, заключенного между плоскостями $x = X$ и $x = L$ в момент времени t , равным продолжительности эксперимента. Выражая c_0 как $Q = c_0 h$, получим

$$\frac{2Q(x, t)h}{Q_0 l} = V \left(\lambda, \frac{x-h}{l} \right) - V \left(\lambda, \frac{x+h}{l} \right).$$

Здесь

$$V(\lambda, v) = \frac{1}{\lambda} \left\{ i \operatorname{erfc} \lambda v + \sum_{n=1}^{\infty} i \operatorname{erfc} (2n + v) \lambda + i \operatorname{erfc} (2n - v) \lambda \right\}.$$

Пользуясь табличными значениями $V - f(\lambda, v)$ (Герцрикен, Дехтяр, 1960), при известном $2Q(x, t)h/Q_0 l$, определенном по данным микрохимического анализа, получаем значение λ . По известному λ и времени эксперимента определяется коэффициент диффузии. Естественно, что рассчитанная таким образом величина коэффициента диффузии обладает невысокой точностью, из-за малой точности микрохимического анализа и отбора пробы. Однако полученные результаты позволяют не только составить ряд подвижностей для элементов в процессе взаимодействия, но и получить порядок коэффициента диффузии для ряда элементов и его изменение с давлением и температурой.

Величина коэффициентов диффузии для K и Na и их изменение в зависимости от давления при температуре 1000°C приведены на рис. 19. По изменению коэффициентов диффузии с изменением давления видно, что в условиях эксперимента практически отсутствует газовый перенос натрия и калия. Если бы такой перенос имел место, то наиболее вероятной его формой являлись соединения Na_2CO_3 и K_2CO_3 . С увеличением давления CO_2 устойчивость соединений щелочей должна возрастать, а это привело бы к росту расчетных коэффициентов диффузии. Кроме того, при смене среды, передающей давление с азота на углекислоту в изобарно-изотермических условиях, расчетные коэффициенты диффузии также должны возрастать. Из зависимостей, приведенных на рис. 20, видно, что происходит противоположное явление.

При анализе полученных результатов было обнаружено, что точности и глубины шкалы микрохимического анализа

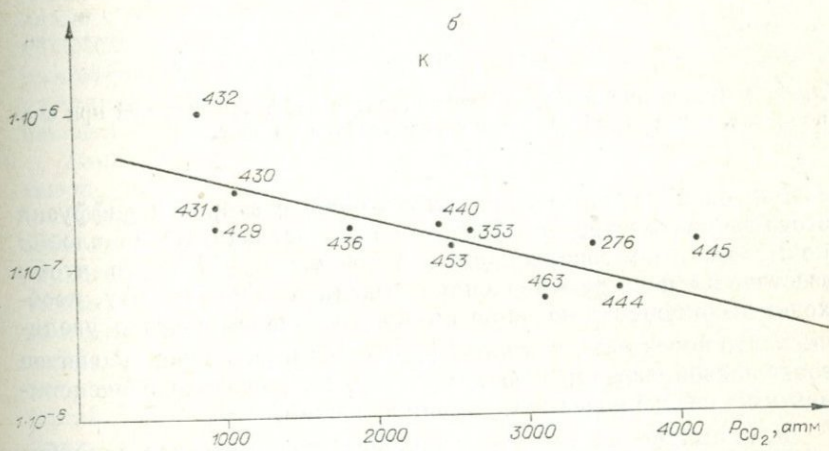
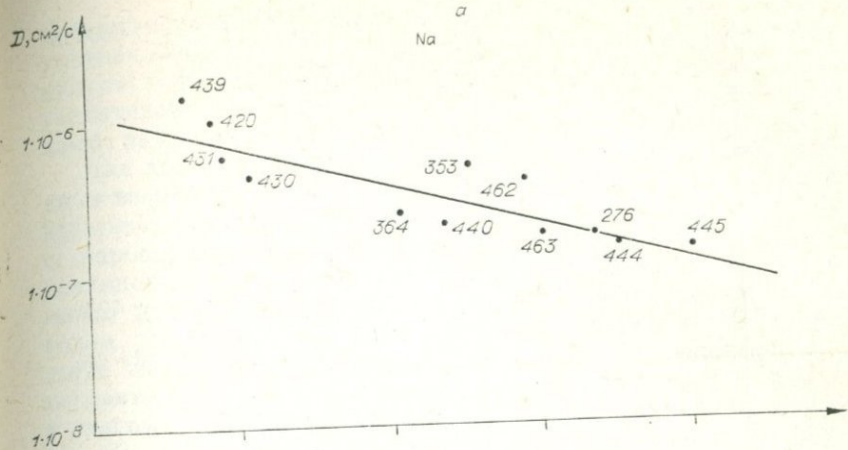


Рис. 19. Изменение коэффициента диффузии натрия (а) и калия (б) с повышением давления при $T = 1000^\circ\text{C}$.

на кремний и алюминий для определения коэффициентов диффузии недостаточно. Так, большое количество экспериментов показало только следы SiO_2 , Al_2O_3 (опыты № 276, 415, 430, 431, 436, 440, 445). В опытах большей длительности (№ 353, 393) удалось определить D_{Si} при $P_{\text{CO}_2} = 2500$ атм, он оказался равным $5 \cdot 10^{-10}$ cm^2/c .

Если сравнить эксперименты при температурах 1000 и 1100°C , то при прочих равных условиях очевидно возрастание суммарного «выноса» всех компонентов, а особенно алюминия, хотя создается впечатление о некотором «торможении» подвижности кремния и щелочей. Если предположить, что диффузия

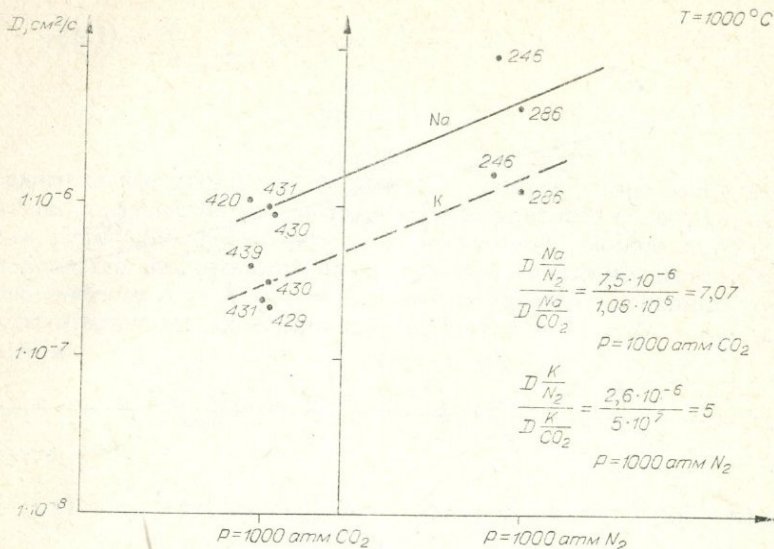


Рис. 20. Изменение значения коэффициентов диффузии щелочей при смене среды, передающей давление с углекислоты на азот.

элементов в расплаве значительно больше скорости диффузии этого элемента в твердой фазе, то не следует ожидать появления новых фаз, не содержащихся в расплаве. Для того чтобы «заставить» перегретый расплав выделить твердую фазу, необходимо концентрацию какого-нибудь компонента резко увеличить, что нереально, так как $D_T^i \approx 10^{-2} D^i$ в расплаве. Развитие зоны новообразований по карбонату, наблюдаемое в экспериментах, подтверждает эту точку зрения.

Для выяснения состава расплава, мигрирующего в карбонат при температуре 1100°C , была применена временная развертка опытов. С этой целью были поставлены эксперименты малой длительности, не более 0,5—1 ч. Затем материал эксперимента исследовался с определением в доломите содержания K_2O , Na_2O , Fe_2O_3 , SiO_2 , Al_2O_3 . Проба отбиралась достаточно далеко от контакта с тем, чтобы избежать непосредственного захвата расплава. Эти данные показывают значительную миграцию щелочей и кремния; зона взаимодействия, образующаяся при этом, мала по размеру и внешне не отличается от зоны взаимодействия, характерной для 1000°C .

К сожалению, при малой длительности эксперимента трудно установить изменение расплава, «пропитывающего» карбонат по мере удаления от контакта, так как количество его весьма мало. С увеличением длительности эксперимента концентрация мигрирующих из расплава элементов значительно возрастает.

Следует обратить внимание на то обстоятельство, что величина отношений $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$, $\text{FeO} : \text{SiO}_2$ по мере удаления от контакта постоянной не остается. Отношение $\text{Na} : \text{K}$ увеличивается с удалением от зоны взаимодействия, вероятно, из-за различия в их коэффициентах диффузии.

Для температуры 1100°C предполагается следующий механизм взаимодействия: сначала происходит химическое взаимодействие расплава или какой-нибудь его составной части с карбонатом, образуются новые минералы. Формируется реакционная зона, рост которой в изотермических условиях может лимитироваться скоростями химических реакций, подводом реагента или отводом продуктов реакции. На втором этапе реагирующие компоненты мигрируют из расплава через пограничный слой и новоминеральные образования, причем в данном случае возможен и не диффузионный характер процесса. На это указывает значительная величина коэффициента диффузии и близость расчетных значений его для весьма различных элементов, например для кремния и щелочей. Затем новоминеральные образования растворяются расплавом с образованием пограничного слоя. Пограничный слой фиксируется на шлифах в виде узкой каймы измененного стекла, ограничивающей новые фазы со стороны расплава.

Таким образом, из изложенного можно сделать следующий вывод.

В интервале температур $900\text{--}1100^\circ\text{C}$ и давлений $1000\text{--}4000$ атм CO_2 и $800\text{--}1500$ атм N_2 в результате взаимодействия «сухого» гранитного расплава с карбонатом образуются устойчивые ассоциации минералов с четко выраженной зональностью. Приблизительно до температуры 1050°C имеет место диффузионный механизм миграции, что выражается в образовании зональных мелилитов и закономерном понижении потенциала Si , Al , Ca , Mg и щелочей по мере удаления от контакта. Зона новообразований при этом растет, развиваясь как по вмещающей породе, так и по расплаву. Ряд подвижностей при этом имеет вид $\text{Na} > \text{K} > \text{Pb} > \text{Cs} \gg \text{Si} > \text{Al} > \text{Fe}$. Диффузия щелочей закономерно изменяется с повышением давления CO_2 . Коэффициенты диффузии Na и K при $T = 1000^\circ\text{C}$ с повышением давления от 1000 до 4000 атм CO_2 изменяют свою величину от $9 \cdot 10^{-7}$ — $4,6 \cdot 10^{-7}$ до $2,5 \cdot 10^{-7}$ — $7,5 \cdot 10^{-8}$ $\text{см}^2/\text{с}$. При замене среды, передающей давление с углекислоты на азот при 1000 атм, определяемый коэффициент диффузии Na и K возрастает с $9 \cdot 10^{-7}$ до $5 \cdot 10^{-6}$ $\text{см}^2/\text{с}$ и с $4,6 \cdot 10^{-7}$ до $1 \cdot 10^{-6}$ $\text{см}^2/\text{с}$ соответственно. Эти данные свидетельствуют, что газовый перенос щелочей в атмосфере CO_2 отсутствует. Коэффициент диффузии Si , определенный при $T = 1000^\circ\text{C}$ и $P = 2200$ атм CO_2 , имеет значение $5 \cdot 10^{-10}$ $\text{см}^2/\text{с}$. Рост реакционной зоны с течением времени также существенно зависит от давления CO_2 .

При повышении температуры больше 1050°C миграция

элементов, кроме диффузионного механизма, осуществляется также путем «пропитки» расплавом пор и трещин в прессованном карбонате. Эффективные коэффициенты диффузии для различных элементов сближаются и находятся в интервале $1,2 \cdot 10^{-6} - 3 \cdot 10^{-7}$ см²/с. Ряд подвижностей породообразующих элементов при этом выглядит следующим образом: $Na > K > Si > Fe > Al$.

При повышении температуры эксперимента до 1100°C и выше гранитный расплав начинает растворять зону новообразований с продвижением по ней. Константы скорости растворения, определенные для диоксида и оливина, имеют значения: при 1100°C — $6,15 \cdot 10^{-7}$ и $5,5 \cdot 10^{-7}$ см/с, при 1200°C — $1,06 \cdot 10^{-6}$ и $8,9 \cdot 10^{-7}$ см/с соответственно. Зона новообразований при этом растёт до тех пор, пока не установится равновесие между растворением новых фаз и их образованием за счет диффузии породообразующих элементов из расплава. Величина зоны взаимодействия в дальнейшем не изменяется и увеличение ее возможно только с понижением температуры. При больших значениях времени взаимодействия величина зоны новообразования стремится к пределу, определяемому из выражения $L = 2D/\alpha a$ (Медведев, 1974). Для температуры 1100°C величина реакционной зоны будет составлять 20 см.

Приведенный материал свидетельствует, что, несмотря на некоторые допущения, принятые при обсчете экспериментальных данных, можно сделать вполне конкретный вывод, а именно: при взаимодействии «сухих» гранитных расплавов с карбонатами при температурах 1000°—1100°C возможно формирование реакционных скарновых зон с характерной зональностью, мощность которых в любом случае не будет превышать несколько десятков сантиметров. Полученные экспериментальные данные указывают, с одной стороны, на возможность формирования скарнов магматической стадии (если температура «сухого» расплава не ниже 1000—1100°C), но, с другой, позволяют однозначно утверждать, что это явление будет протекать в незначительных масштабах, формируя зоны шириной максимум до нескольких десятков сантиметров. Следовательно, мощные скарновые зоны в природных условиях должны формироваться при взаимодействии расплавов, обогащенных водой, при обязательном активном участии флюидов в процессе скарнообразования.

О ПОВЕДЕНИИ ПЕТРОГЕННЫХ КОМПОНЕНТОВ В МОДЕЛИ РАСПЛАВ ГРАНИТА — ДОЛОМИТ ПРИ НАЛИЧИИ ПОТОКА ВОДЫ

Как указывалось выше, эксперименты проводились по моделированию «сквозьмагматического» потока воды через расплав, пройдя который, вода поступала в карбонат. Необходимо

сразу же оговориться, что эта серия экспериментов носила скорее, качественный характер, поскольку на данном этапе исследования ставилась задача проверить возможность миграции водного флюида через силикатный расплав, находящийся под давлением, в условиях недосыщения его водой. Несмотря на то, что это практически первые в экспериментальной практике результаты, полученные цифры по миграции вещества интересны, так как отражают многие характерные особенности процесса. К ограничениям, которые не дают возможности корректно сопоставить результаты отдельных экспериментов, следует отнести: неодинаковую плотность набивки ампулы карбонатом и в связи с этим различную их пористость, различное парциальное давление воды в тыловой части колонки, которое может быть оценено пока условно. Тем не менее полученные результаты сопоставимы и по ним можно сделать ряд обоснованных выводов.

Результаты отдельных экспериментов представлены в табл. 10 и на рис. 21, где кривые, полученные на основании микрохимических анализов, отображают характер распределения элементов по колонке. Из рисунка видно, что по линии контакта везде наблюдается резкий разрыв в содержании всех компонентов, т. е. при взаимодействии расплава с карбонатом имеет место резкий градиент концентраций (и химических потенциалов) по обе стороны контакта, который и является «движущей силой», приводящей к миграции компонентов в обоих направлениях. В данном случае мы наблюдаем явление встречной диффузии, осложненной химическим взаимодействием и связыванием части вещества в составе вновь образованных минералов. Поэтому распределение петрогенных элементов по колонке является функцией многих переменных и не всегда полученные результаты могут трактоваться однозначно.

Кремнезем характеризуется высокой подвижностью и одним из первых поступает из расплава в доломит, связываясь в составе различных силикатов. Поскольку SiO_2 практически не присутствует в свободной форме, зона накопления его в карбонатной части модели фиксирует фронт силикатообразования, границы которого не всегда равномерны по фронту флюидопотока. В тех случаях, когда гранит полностью не плавится и вода частично идет еще по гранитному порошку (опыт № 401, $T = 650^\circ\text{C}$, $P = 1500$ атм), то и на этой стадии вынос SiO_2 существен и при наличии 70% его в расплаве содержание кремнезема в карбонате достигает почти 3%, т. е. из расплава он выносится уже на стадии предплавления. В приконтактной зоне со стороны расплава SiO_2 частично коррелируется с Al_2O_3 , накапливаясь в силикатах (опыты № 392, 401, 502 и т. д.), но в карбонатной части модели кремнезем связывается в силикатах, в то время как алюминий мигрирует дальше. Поэтому миграция алюминия в карбонатную часть модели происходит в

Результаты микрохимического анализа в системе расплав

№ опыта	T, °C	$P_{CO_2+H_2O}$ атм	Время, ч	Параметры модели
401	650	1500	9,5	Гранит 10 мм, доломит 42 мм; пробы:
				2) промежуточная (3,5 мм)
				3) приконтактная (4,5 мм) части гранитной колонки
				4) приконтактная (15 мм)
				5) » (14,5 мм)
				6) тыловая (5 мм) части карбонатной зоны
405	750	1600	22	Гранит 16 мм, доломит 50 мм; пробы:
				1) приконтактная (2 мм)
				2) промежуточная (11 мм)
				3) »
406	650	1600	22	Гранит 17 мм, доломит 40 мм; пробы:
				4) приконтактная (12 мм)
				5) промежуточная (14 мм)
				6) тыловая (13 мм) часть карбонатной зоны
409	800	2000	0,5	Гранит 20 мм, доломит 40 мм; пробы:
				1) приконтактная (10 мм)
				2) промежуточная (10 мм)
489	750	2100	22	Гранит 37 мм, доломит 38 мм; пробы:
				1) тыловая (12 мм)
				2) промежуточная (12 мм)
				3) приконтактная (12 мм) части гранитной колонки
				4) приконтактная (12 мм)
				5) промежуточная (12 мм)
				6) »
7) тыловая (12 мм) части карбонатной колонки				
438	800	1800	1,5	Гранит 20 мм, доломит 40 мм; пробы:
				1) тыловая (7 мм)
				2) приконтактная (4 мм) части гранитной колонки
				3) приконтактная (5 мм)
				4) промежуточная (15 мм)
507	900	2000	90,5	Гранит 28 мм, доломит 41 мм; пробы:
				1) промежуточная (4 мм)
				2) » (13 мм)
				3) тыловая (10 мм) части карбонатной колонки

гранита — доломит при наличии потока воды

Na ₂ O	K ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Pb	Sn	Zn
4,11	5,00	69,2	14,0	2,53	2,51	0,1	—	—	—
3,93	5,12	69,2	14,0	2,56	1,95	0,5	—	—	—
0,51	0,19	1,0	0,17	0,05	36,89	15,6	—	—	—
0,3	0,2	—	—	0,05	36,6	16,2	—	—	—
0,1	0,1	—	0,31	0,1	36,7	15,9	—	—	—
0,8	0,2	2,1	2,1	0,1	—	—	—	—	—
0,75	0,17	—	1,19	—	—	—	3,2	30	Не обн.
0,03	0,02	2,1	0,09	—	—	—	3,0	89	»
0,28	0,1	0,9	0,1	—	—	—	14,5	96	»
0,46	0,15	0,81	—	0,22	—	—	10,2	30	0,65
0,29	0,14	—	—	—	—	—	2,2	45	0,09
0,01	0,01	—	—	—	—	—	4,7	14,7	0,15
Не обн.	0,01	2,6	—	—	—	—	—	—	—
0,03	0,01	0,7	—	—	—	—	—	—	—
0,03	0,01	1,2	—	—	—	—	—	—	—
—	—	66,6	10,5	2,44	0,28	0,21	—	—	—
—	—	63,4	10,3	2,5	0,84	0,5	—	—	—
—	—	68	15,2	2,6	1,1	0,41	—	—	—
0,14	сл.	3,33	3,25	0,12	40,7	16,0	—	—	—
0,14	0,1	2,92	2,7	0,2	—	—	—	—	—
0,05	0,05	2,52	2,28	0,29	39,56	15,47	—	—	—
0,14	0,13	1,85	—	1,125	35,7	15,4	—	—	—
3,4	4,4	68,4	14,0	2,7	—	—	—	—	—
—	—	68,4	14,4	1,23	3,52	—	—	—	—
0,1	0,01	—	0,22	0,05	41,3	9,7	—	—	—
0,05	Не обн.	1,7	1,97	0,3	35,3	20,6	—	—	—
0,2	0,08	1,3	0,61	0,136	36,4	15	—	—	—
0,2	0,1	2,0	3,00	0,1	—	—	—	—	—
0,12	—	1,5	3,31	0,095	29,57	23	—	—	—
0,3	—	—	1,95	—	38,84	15,00	—	—	—

меньших масштабах. Поведение алюминия рассматривается здесь потому, что эксперименты часто проводились в алундовых ампулах. При распиловке ампул алмазной пилой часть алундового порошка могла попасть в препарат; загрязнение было возможно и при удалении из ампул продуктов эксперимента. Сопоставление результатов экспериментов, проведенных в алундовых ампулах и в ампулах из окиси циркония, показывает, что при значительном давлении воды и мощности флюидопотока, при температурах порядка 850—900°C алюминий интенсивно переносится в карбонат из расплава. Так, например, в опыте № 410, протекавшем при температуре 900°C и давлении 2000 атм, когда за 2 ч 45 мин через расплав прошло примерно 0,330 г H₂O, в доломите фиксируется около 3% Al₂O₃; в опыте № 502 при $T = 1000^\circ\text{C}$, $P_{\text{общ}} = 2300$ атм, длительности 24 ч

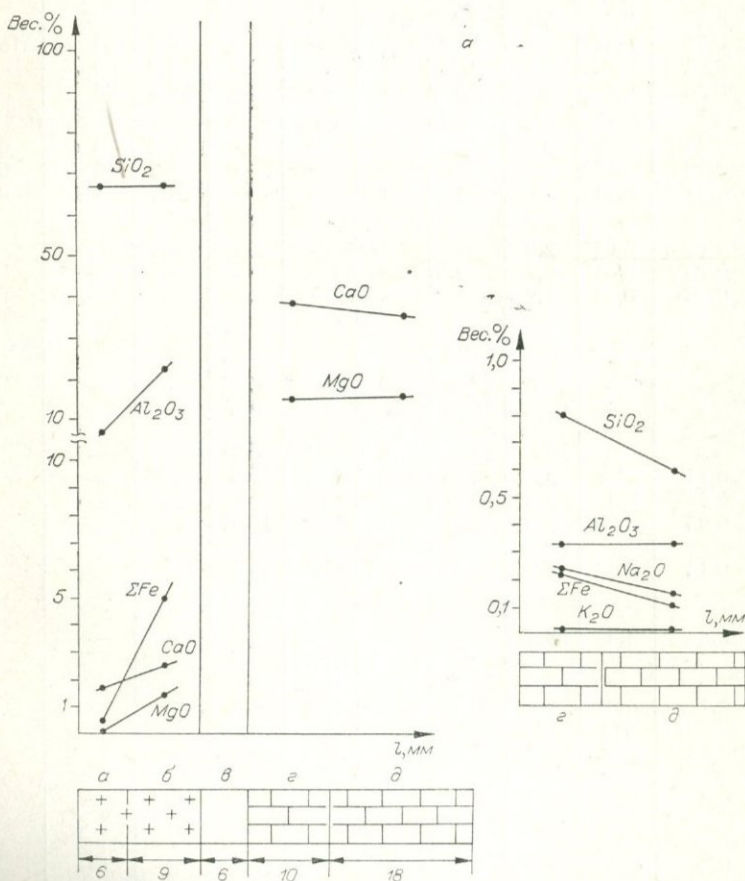
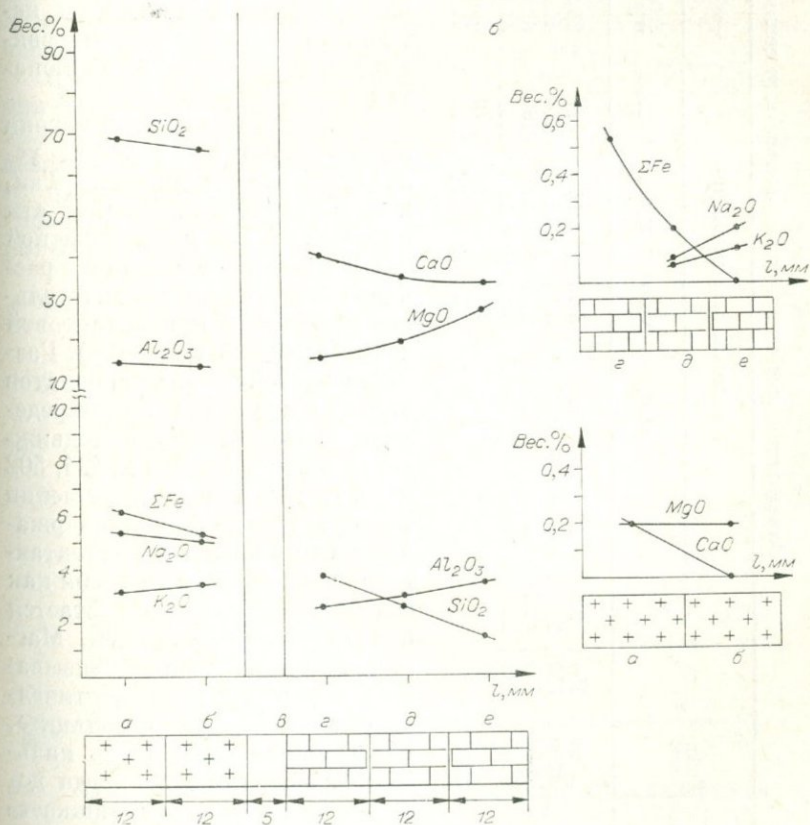


Рис. 21. Распределение элементов после эксперимента. =2300 атм CO₂ + H₂O.

содержание Al_2O_3 варьирует по зонам от 2,5 до 3,5% (см. рис. 21, б). Во втором более длительном эксперименте, когда алюминий «прошел» через всю карбонатную часть модели, не связавшись в минеральных фазах, характерно повышение его содержания в тыловой части колонки.

Железо в доломит выносится в незначительном количестве, особенно при температурах 650—700°C (опыты № 401, 406), но с повышением температуры, в отличие от экспериментов в «сухой системе», вынос железа увеличивается. Так, например, в опытах № 502 ($T = 1000^\circ C$) и 410 ($T = 900^\circ C$) количество поступающего в карбонат железа достигает 10—20% от исходного содержания в расплаве. В последнем случае железо частично накапливается в силикатах или образует мельчайшую магнетитовую сыпь, фиксируемую в шлифах. В общем же для железа более характерно накопление его в приконтактной зоне.



a — $T = 800^\circ C$, $P = 1900$ атм $H_2O + CO_2$; б — $T = 1000^\circ C$, $P =$

Определение количества компонентов, вынесенных из расплава

№ опыта	$P_{\text{общ}}$, атм	Т, °С	Время, ч	Вынесенные компоненты, мг				Содержание компонентов (%) к общему выносу					Сумма вынесенных компонентов, мг	
				SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	FeO+Fe ₂ O ₃	SiO ₂ Σ	Al ₂ O ₃ Σ	Na ₂ O Σ	K ₂ O Σ		FeO+Fe ₂ O ₃ Σ
401	1500	650	9,5	6,34	1,9	5,75	3,15	0,71	35,5	10,6	32,2	17,7	4,0	17,84
405	1600	750	22	14,39	8,75	5,25	4,42	0,18	48,0	29,2	17,5	4,7	0,6	29,99
410	2000	900	2,7	15,85	7,18	4,21	0,36	0,65	62,8	28,4	4,8	1,4	2,6	25,25
489	1800	800	22	19,18	21,18	0,82	0,42	1,43	44,6	49,2	1,9	1,0	3,3	43,03
494	1900	800	2	3,57	1,79	0,89	0,05	0,79	50,4	25,2	12,5	0,7	11	7,09
502	2300	1000	24	21,99	26,19	1,5	0,82	2,1	42,2	50,2	2,0	1,6	4,0	52,15

Калий и натрий коррелируются на всех стадиях процесса и вместе с другими компонентами выносятся в карбонатную часть модели, при этом количество натрия всегда превышает количество вынесенного калия, иногда в несколько раз. Подобное явление объясняется тем, что при наличии в расплаве воды повышается устойчивость слюд, что способствует частичному связыванию калия в соответствующих миналах в расплаве, в то время как натрий преимущественно мигрирует в карбонатную часть модели, при этом не исключено, что он частично связывается в сложных карбонатах.

Поведение кальция и магния неоднозначно и диктуется условиями эксперимента. Так, при $T=650^{\circ}\text{C}$ и $P_{\text{общ}}=1500$ атм количество их в карбонатной части модели неизменно и в расплаве отмечается незначительное обогащение приконтактной зоны (особенно кальцием). Различная устойчивость карбонатов кальция и магния предопределяет более высокую подвижность магния (опыты № 494, 502 и др.), когда при повышении температуры до 800°C содержание магния падает в приконтактной зоне вдвое, в то время как содержание кальция остается практически постоянным. Магний преимущественно связывается в форстерите и монтчеллите, а кальций — в кальците. Происходит своеобразная кальцитизация доломита, когда доля магния в доломите снижается, и он по мере развития процесса все более приближается

по составу к кальциту при общем снижении доли карбоната в реакционной зоне, где парагенезис доломит + силикат заменяется парагенезисом кальцит + магниевые силикаты.

Результаты анализов карбонатной части модели, когда микрохимическим методом определялось содержание SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O , K_2O , ΣFeO , приведены в табл. 11. Здесь же подсчитана сумма вынесенных из расплава компонентов (мг) и суммарный процент их выноса. Как было указано, наличие большого числа параметров, от которых зависит перенос компонентов из расплава, не позволяет провести сравнение по всей области температур и давлений. Однако полученные результаты дают возможность проследить зависимость выноса компонентов из расплава в изобарических условиях в зависимости от температуры. Так, в опытах № 405 и 406 (рис. 22), где в обоих случаях $P_{\text{общ}} = 1600$ атм, температура различается на 100°C , время одинаково, фиксируется резкое возрастание выноса кремния и алюминия с повышением температуры. В меньшей мере возрастает вынос натрия, незначительно повышается он у калия, а у железа уменьшается.

В качестве основной точки на PT -диаграмме при исследовании прохождения воды через расплав и выноса компонентов была выбрана область температур $750\text{--}900^\circ\text{C}$ и суммарного давления 2000 атм, что позволило изучать вынос компонентов из расплава и работать в области, где равновесие в системе гранитный расплав — флюид устанавливается достаточно быстро (Персиков, 1972). При исследовании миграции элементов

определялся вынос вещества из расплава на основании химических анализов доломита и гранитного стекла. На рис. 23 показана зависимость выноса

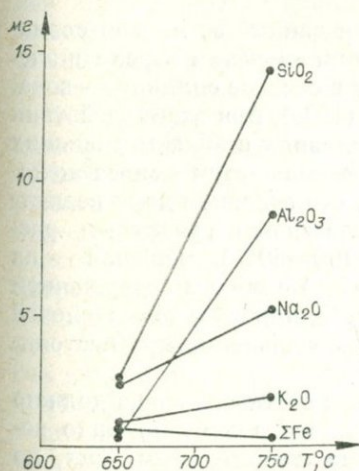


Рис. 22. Вынос компонентов из расплава в зависимости от температуры при $P = 1600$ атм $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

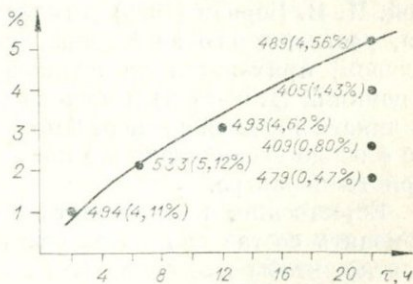


Рис. 23. Зависимость выноса компонентов из расплава от времени и концентрации воды в расплаве (%). Цифры в скобках — содержание воды в расплаве.

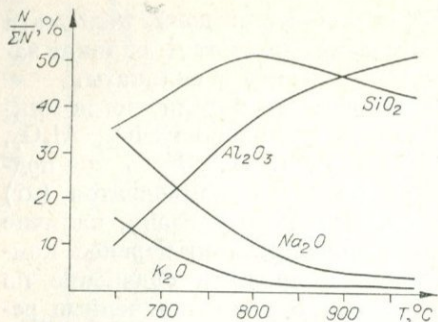


Рис. 24. Изменение относительного выноса породообразующих элементов флюидом из расплава с изменением температуры. $P_{\text{флюида}} = 2000\text{—}2500$ атм.

Из приведенного графика видно, что при температурах 650—700°C происходит интенсивный вынос щелочей, в меньшей мере кремния и незначительный — алюминия. С увеличением температуры процент выноса щелочей падает, усиливаясь для кремния, и с температуры более 750°C резко возрастает для алюминия. Для кремнезема характерен пологий экстремум при 800°C; процент выноса кремния снижается как к 650°C, так и к 1000°C, однако при этом количество вынесенного кремния из расплава с повышением температуры монотонно увеличивается, а перегиб на кривой объясняется более резким усилением выноса алюминия.

Характерно, что полученные нами данные во многом совпадают с результатами, полученными при изучении перехода элементов из силикатов в водную среду в системе силикат — вода. Так, по данным Л. Н. Овчинникова (1965), при взаимодействии воды с микроклином в проточных условиях в области меньших температур и давлений также получен максимум выноса щелочей. К. В. Бернэм (1970) установил, что основная доля вещества, растворенного во флюиде, равновесном с гранитным расплавом, приходится на кремнезем (90—80%), меньшая — на алюминий (1,5—12%) и щелочи (1—7%) с общим содержанием силиката в водной среде от 2 до 1 вес. %, при этом доля щелочей во флюиде увеличивается с повышением давления при постоянной температуре.

Естественно, что присутствие CO_2 в составе флюида должно изменить состав силиката, растворенного в нем, но мало вероятно, чтобы изменение было весьма значительным. Так, по данным К. В. Бернэма (1970), растворимость силикатной составляющей в 2 и 5%-ном растворе CO_2 снижается по сравнению с дистиллированной водой при тех же PT -условиях на 20—50%. Устанавливается следующий ряд снижения растворимости: Si, Al, K, Na, Ca.

элементов из расплава от времени и концентрации воды в нем для температуры 750—800°C и давления 2000 атм. Из приведенных данных видно, что вынос элементов из расплава приблизительно линейно зависит от времени и нелинейно — от концентрации воды в расплаве.

По данным микрохимии был произведен расчет содержания K_2O , Na_2O , SiO_2 , Al_2O_3 (рис. 24) в процентах к общему выносу.

Изменение состава выносимого вещества представляется обоснованным связать с формой миграции воды в расплаве и формами переноса компонентов флюидом. Максимум выноса щелочей, на наш взгляд, а точнее его вершина и спад, наблюдаемый в наших экспериментах, закономерен, связан с высокой подвижностью щелочей по сравнению с другими компонентами при пониженных температурах. Кроме того, в области температур 700—750°C вода, возможно, растворяется в расплаве в основном по схеме, рассмотренной В. А. Жариковым (1970), с образованием связи Na, K—OH и может мигрировать в виде соответствующего комплекса, что должно привести к значительному повышению доли выносимых щелочей.

Уменьшение выноса щелочей с изменением температуры может быть связано, во-первых, с резким увеличением выноса кремния и алюминия в сумме выносимых элементов, что приводит к уменьшению отношения $Na + K : Na + K + Si + Al$, и, во-вторых, с тем, что устойчивость «комплекса» H_2O-K , Na с увеличением температуры резко падает, а это ведет к относительному и абсолютному уменьшению выноса щелочей. Такой процесс наблюдается как в экспериментах Л. Н. Овчинникова (1965), так и в наших.

К сожалению, вопрос о формах существования K, Na, Si, Al, Fe во флюиде при высоких термодинамических параметрах до сих пор не решен. В настоящее время однозначно доказано только присутствие комплекса типа $SiO_2 \cdot nH_2O$, сосуществующего с кварцем в системе SiO_2-H_2O . А. А. Беус, Б. П. Соболев (1962), Л. Н. Овчинников (1965) предполагают, что в условиях повышенной активности щелочей и наличии большого числа комплексообразователей Si и Al при высоких давлениях могут образовываться комплексы с участием Na и K.

К. В. Бернэм (1970) также считает, что в равновесии с гранитным расплавом в водной фазе существуют один или несколько алюмосиликатных комплексов. На это указывает значительно более высокое содержание алюминия в водной фазе, равновесной с гранитным расплавом, по сравнению с водой, равновесной с окисью алюминия при тех же *PT*-условиях. Калий и натрий, по его мнению, входят преимущественно в состав алюмокремниевых комплексов с возможной фиксацией «избытка» их с SiO_2 . Температурная зависимость устойчивости комплексов неизвестна, по данным К. В. Бернэма, они стабильны по крайней мере до 900°C. Резкая зависимость выноса щелочей от температуры, наблюдаемая в экспериментах, позволяет предположить, что комплексы, в составе которых переносятся щелочи, с повышением температуры до 850—900°C становятся неустойчивыми. Известно, что присутствие галогенов резко увеличивает растворимость и перенос калия и натрия, однако в наших экспериментах их роль незначительна в связи с малым исходным содержанием.

Таким образом, в результате анализа взаимодействия гранитного расплава с карбонатом в условиях прохождения паров воды при $P_{H_2O} < P_{общ}$ установлено: 1) поток флюида через расплав осуществляет дифференциальный вынос компонентов расплава с образованием метасоматической зональности по карбонатной породе; 2) вынос элементов из расплава существенно зависит от содержания воды в расплаве и увеличивается с повышением ее концентрации; 3) количество элементов, выносимых из расплава, существенно зависит от температуры как в отношении общего выноса, так и состава мигрирующих элементов. С повышением температуры от 650 до 1000°C при постоянном общем давлении доля выносимых щелочей падает и возрастает количество кремния и алюминия. По кривой, отражающей зависимость выноса от температуры, обнаружено два максимума в области 650°C для щелочей и 800°C для кремния при $P_{общ} = 2000$ атм; 4) полученные данные позволяют предположить, что перенос элементов осуществляется сложными комплексами с возможным участием щелочей. Резкое снижение выноса щелочей с изменением температуры свидетельствует, видимо, о разрушении этих комплексов при высоких температурах.

ПОВЕДЕНИЕ РУДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ РАСПЛАВА И ДОЛОМИТА

Для выяснения поведения рудных компонентов в условиях эксперимента был приготовлен специальный «рудный» гранит, в который было внесено определенное количество Be, Zn, Pb, Sn и Au. Эксперименты этого типа проводились в основном в «сухой системе», что позволило оценить термодиффузию элементов в системе расплав — доломит с развитием процесса реакционного минералообразования.

Таблица 12

Поведение бериллия при взаимодействии расплава гранита с доломитом «сухая система»

№ опыта	Содержание в пробе, γ/г				T, °C	P, атм	Время, ч
	гранита		Доломита				
310	2897		4	5,8	1050	2200	2
317	1947	1347	112	0,9 3,8	1050	3350	3
322	1147		58		1100	3500	16
335	1847	927	367	53	1100	3200	48
334	1547	747	71	15	1000	3000	48

Бериллий. Данные поведения элемента приведены в табл. 12. Результаты сравнения позволяют утверждать, что рост температуры на 100°C почти в 5 раз повысил миграцию бериллия в карбонатную часть модели. В первом случае (опыт № 334) суммарный вынос составил 3,7%, а во втором (опыт № 335) — 26% от исходного содержания в расплаве. Судя по приведенным данным, даже при длительных экспериментах суммарный вынос не превышает 26%, а во всех других случаях варьируется от десятых долей до 5% исходного. По мере удаления от контакта с расплавом содержание бериллия в доломите обычно резко снижается. Данные анализов показывают, что бериллий в доломитовой части модели концентрируется преимущественно в зоне силикатообразования, где он, вероятно, образует собственные силикаты. Если сравнивать опыты № 310 и 317, то создается впечатление, что с повышением давления количество выносимого из расплава бериллия возрастает, но этот факт требует более детальной проверки. Установлена одна любопытная особенность: в ходе эксперимента и развития процессов минералообразования в реакционной зоне бериллий «отгоняется» к тыловой части гранитной колонки, где его содержание возрастает. Можно сказать, что повышение в приконтактной зоне потенциалов кальция и магния обуславливает миграцию бериллия, который является более кислотным элементом, в гранитную часть модели. Если подобный процесс происходит в природных условиях, то бериллий должен отгоняться из зоны формирования скарнов магматической стадии в глубь магматической камеры или же накапливаться перед зоной взаимодействия. Это, конечно, справедливо, если процесс протекает при низком парциальном давлении воды.

Олово. Поведение элемента изучено в «сухой системе» и при наличии флюидного потока (табл. 13). Отличительная черта его в наших экспериментах — преимущественное накопление в расплаве и сравнительно небольшая миграция в доломит. В гранитной части модели содержание элемента в общем убывает к контакту или же остается постоянным. В «сухой системе», когда давление задается азотом, при 1000°C за 16 ч (опыт № 286) в доломит мигрировало олова всего 2,8% от исходной концентрации в расплаве, в этих условиях оно концентрируется главным образом вблизи контакта. Вынос олова из расплава резко возрастает при наличии флюидного потока через расплав (опыты № 405, 406), когда при температуре эксперимента 650 и 750°C , количество элемента, вынесенного из расплава, достигает 12 и 30% соответственно. Геохимически значимый вынос олова из расплава возможен только при наличии миграции флюида через расплав. Обычная термодиффузия из расплава в доломит без участия воды происходит в меньших масштабах.

Свинец и цинк. Поведение этих элементов различно во всех экспериментах (см. табл. 13). Если свинец мигрирует из распла-

Поведение цинка, свинца и олова при взаимодействии расплава гранита с доломитом

№ опыта	Элемент	Содержание в пробе, γ/г							T, °C	P, атм	Время, ч		
		гранита			доломита								
364	Sn	—	—	720	—	—	23,4	—	10,7	—	1000	2100 CO ₂	6
	Pb	—	—	240	—	—	38	—	6,9	—			
406	Zn	—	—	4000	—	—	0,65	0,09	0,15	—	650	1600	22
	Sn	—	—	720	—	—	30	45	14,7	—	—	CO ₂ ±	
405	Pb	—	—	240	—	—	10,2	2,2	4,7	—	—	H ₂ O	22
	Sn	—	—	720	—	—	96	89	30	—	750	1600	
458	Pb	—	—	240	—	—	14,5	3	3,2	—	—	CO ₂ + +H ₂ O	0,5
	Sn	—	—	720	—	—	10	—	2,2	—	1100	2100	
284	Pb	—	—	240	—	—	19	—	5,0	—	—	CO ₂	1
	Zn	3120	3120	2750	780	1200		Сл.	Сл.	Нет	1100	1100	
286	Sn	1050	1050	1320	1050	1050		8,9	11,7	1,8		N ₂	16
	Pb	310	316	316	310	230		9,3	8,1	4,8			
286	Zn	3100	1600		910			Нет			1000	950	16
	Sn	2200	2200	—	1050			96				N ₂	
	Pb	278	224	—	224			24					

ва в доломит, то цинк, несмотря на то, что его концентрация в расплаве выше, чем у свинца в несколько раз, характеризуется минимальной подвижностью даже при наличии потока флюидов через расплав (опыт № 406). В «сухой системе» при 1100°C (опыт № 284) вынос цинка в доломит не фиксируется вообще. Более того, намечается тенденция накопления Zn в тыловой части гранитной колонки по мере развития реакционного минералообразования на контакте (опыты № 284, 286), т. е. повышение активности кальция и магния в расплаве, в приконтактной части, приводит к вытеснению Zn из этой зоны в более кислую часть расплава. В этом отношении поведение Zn и Be аналогично.

Свинец мигрирует в доломитовую часть модели, при 1000°C его концентрация составляет от 8 до 10% от исходного в расплаве. С повышением температуры до 1100°C, но с уменьшением времени эксперимента вынос свинца варьирует от 7 до 10% от исходного в расплаве. При наличии флюидного потока через расплав вынос свинца остается почти на прежнем уровне, даже с тенденцией к уменьшению. Столь резкое различие в поведении цинка и свинца объясняется тем, что цинк образует довольно устойчивые силикатные группировки в расплаве, а для свинца это не характерно.

Таким образом, на примере рассмотренных рудных элементов видно, что бериллий и цинк, обладающие высоким химическим средством к силикатным ионам (Летников, 1965; Мара-

Поведение золота в процессе взаимодействия расплава гранита с доломитом

№ опыта	Содержание в пробе, γ/г			T, °C	P _{CO₂} , атм.	Время, ч
	гранита	доломита				
380	2,6	0,062	0,03	1000	2300	48
381	2,1	0,9 0,15	0,042	1000	2300	48
379	1,4	↓	0,04	1000	2200	6
375	2,9	0,36	0,13	1000	2000	48
372	1,75	0,45	0,1	1000	2000	11
373	4,6	0,31	0,12	1000	2150	29

кушев, Безмен, 1972), характеризуются минимальной подвижностью, в то время как олово и свинец, у которых величина сродства мала, широко мигрируют в доломит. При наличии потока флюидов миграция олова значительно усиливается.

Золото. Эксперименты с этим элементом (они проводились совместно с Н. В. Видором) интересны в том отношении, что позволяют оценить миграцию элемента с весьма низким химическим сродством, что дает основание предполагать его миграцию в атомарном виде. Результаты экспериментов приведены в табл. 14. Опыты выполнены при температуре 1000°C и давлении CO₂ от 2000 до 2300 атм, почти в изобарно-изотермических условиях. Особенность этих экспериментов в том, что в отдельных случаях создавались комбинированные колонки: расплав — песчаник — карбонат или расплав — карбонат и т. д. Во время экспериментов выявлена одна общая закономерность: в ходе реакционного минералообразования золото мигрирует в тыловую часть гранитной колонки от зоны формирования скарновых минералов. Эта закономерность проявляется достаточно четко и фиксируется однозначно. В доломитовую часть модели за счет термодиффузии поступает от 0,1 до 2,5% золота от исходного содержания в расплаве. Если полученные результаты распространить на природные условия, то, очевидно, при взаимодействии гранитоидных магм с низким содержанием воды с карбонатными породами золото должно мигрировать от контакта в глубь массива.

Резюмируя данные по рудным компонентам, следует отметить, что при взаимодействии гранитного расплава с карбонатами и формировании скарновой зоны золото, бериллий и цинк испытывают тенденцию к миграции от контакта к тыловой части гранитной колонки, а свинец и олово — в ее доломитовую часть.

В общем виде баланс выноса (ряд подвижностей) рудных элементов для «сухой системы» выглядит следующим образом: Sn > Pb > Be > Zn > Au.

РЕЗУЛЬТАТЫ ОБРАБОТКИ АНАЛИТИЧЕСКИХ ДАННЫХ НА ЭВМ

Для более полного выяснения особенностей перераспределения вещества в изученных моделях аналитические данные были обработаны по программе «Кластер» на ЭВМ БЭСМ-6 (Гусев, Карпов, Киселев, 1974). Суть метода сводится к двум видам анализа исследуемой совокупности объектов (проб): *R*-анализ устанавливает степень корреляционной связи между элементами в данной выборке, а *Q*-анализ для группировки проб, подвергнутых анализу. Данные расчета выдаются на печать в виде иерархических пересекающихся дендограмм, что позволяет наглядно представить выявленные зависимости.

Модель кальцит — расплав гранита представлена двумя кластерами, на одном из которых сопоставлены результаты анализов четырех зон по кальциту (рис. 25); опыт № 239 при $T = 1100^{\circ}\text{C}$, $P = 1150$ атм N_2 , длительностью 4 ч. Здесь первая зона представлена кальцитом, вторая шеннонитом, а третья и четвертая — геленитом, который отмечается и в гранитном расплаве. В *Q*-анализе обращает на себя внимание очень тесная группировка компонентов, поступающих из расплава в кальцит (Na, K, Rb, Fe), когда Mg с этими элементами связи не обнаруживает, а Ca с ними образует устойчивую отрицательную связь, как главный компонент среды, в которую происходит миграция компонентов из расплава. Здесь наблюдается тесная группировка щелочей и железа, что, возможно, указывает на совместную миграцию этих элементов в легкоплавком обогащенном щелочами силикатном расплаве.

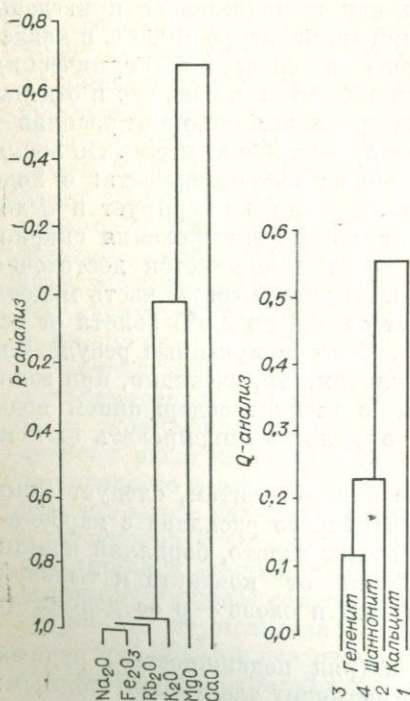


Рис. 25. Результаты кластер-анализа данных по опыту № 239.

В *Q*-анализе группировка проб идет по зонам от тыловой (первая), которая очень слабо связана с остальными тремя, и более тесной связью между второй и приконтактными третьей и четвертой. Две последние обнаруживают наибольшую связь между собой (см. рис. 25). В данном случае можно наблюдать закономерный переход от ты-

ловой к фронтальной зоне кальцитовой модели, фиксирующий нарастание потенциалов кремнезема и алюминия по мере миграции их расплава в кальцит.

В объединенном кластере (рис. 26, а) представлены материалы по анализам кальцитовой части модели трех экспериментов, протекающих при следующих параметрах: $T=1000$ и 1100°C , $P=850, 1150$ и 1500 атм N и CO_2 , длительностью 4, 7 и 12 ч. Как и в описанном выше случае, в R -анализе большую силу обнаруживают связи щелочи и железа, с которыми очень слабо связан магний, а кальций опять имеет отрицательную связь.

В Q -анализе фиксируется отчетливое разбиение на две группы: в одну входят пробы из тыловых зон, а в другую — из приконтактных (см. рис. 26, а). Тыловые пробы обнаруживают между собой значительно большее сходство, подчеркивая тем самым неустойчивость и незавершенность течения процессов

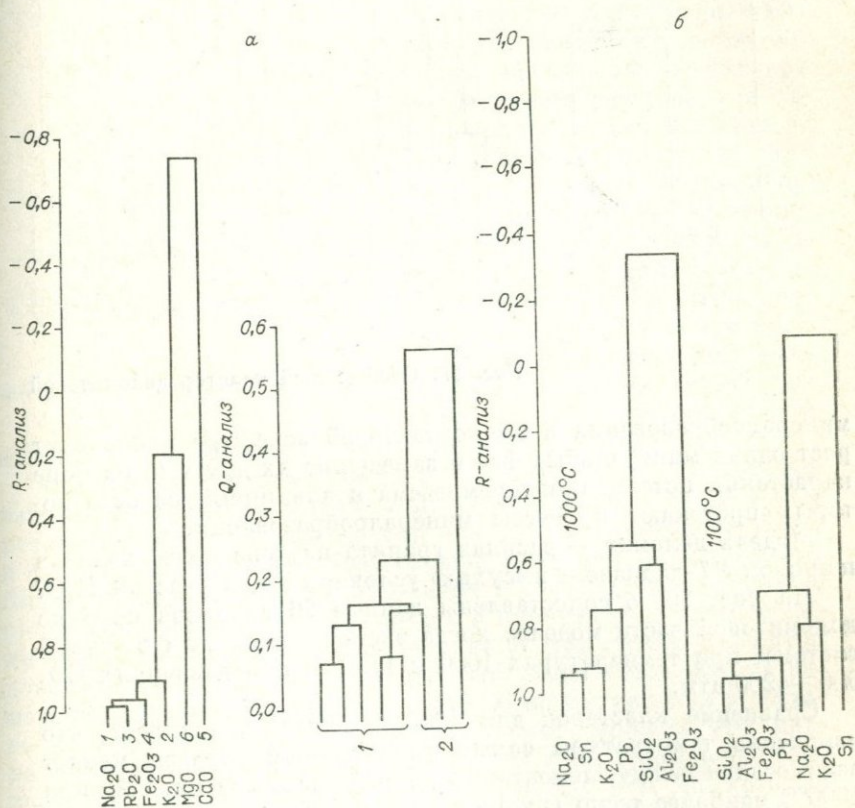


Рис. 26. Обобщенный кластер по карбонатной части модели кальцит — расплав (а) и по доломитовой части модели в «сухих» условиях (б):

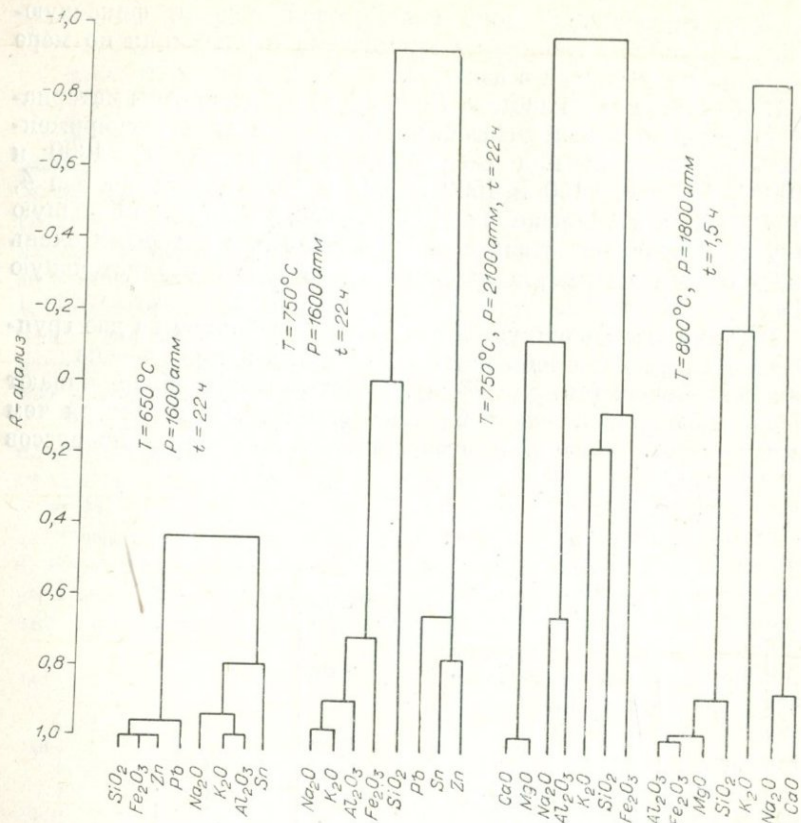


Рис. 27. Обобщенный кластер доломитовой

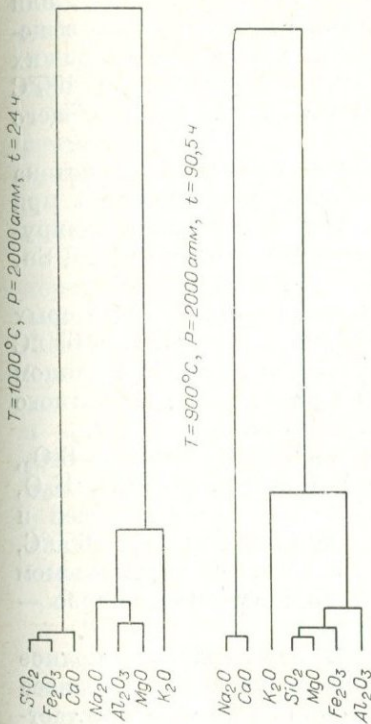
минералообразования в приконтактовой зоне, где происходит рост одних минеральных фаз и замещение их другими на фоне нарастания потенциалов кремнезема и алюминия, на базе которых протекают процессы минералообразования.

Модель доломит — расплав гранита изучена более полно в широком PT -диапазоне в «сухих» условиях и при участии H_2O .

На рис. 26, б сопоставлены данные 26 анализов проб из доломитовой части модели, когда эксперименты шли в «сухой системе» при температурах 1000 и 1100°C, при давлениях CO_2 900—4200 атм.

Сравнение кластеров для 1000 и 1100°C показывает, что изменение температуры самым радикальным образом меняет взаимосвязи между элементами в данной части модели. Так, при 1000°C наиболее тесно группируются Na, Sn и K, степень коррелируемости между которыми максимальна, к ним с меньшей силой связи примыкают Pb и Si + Al. При этой температуре

в доломите при заданных давлениях CO_2 динамические параметры миграции для Na, Sn, K и Pb весьма близки, и эти элементы, вероятно, мигрируют в виде сложных полимерных соединений, построенных на базе SiO_2 , на что указывает их связь с SiO_2 ($\sim +0,6$). Более же тесно SiO_2 связан с алюминием. Аллюмосиликаты в доломите не отмечаются, но парагенезис форстерита и монтichelлита со шпинелью фиксируется в шлифах часто, хотя количество шпинели весьма невелико. Тем не менее это обстоятельство позволяет полагать о наличии нескольких форм переноса кремнезема в доломит из гранитного расплава, а именно: в виде сложных полимеров, на базе щелочей и рудных элементов (Sn и Pb), аллюмосиликатных анионов и собственно SiO_2 и его менее полимеризованных производных. Характерно, что со всеми этими элементами Fe_2O_3 обнаруживает отрицательную связь, что фиксируется в весьма малой его миграционной способности и



части модели при $P=P_{\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2}$

и накоплении в приконтактной зоне в виде магнетита.

Повышение температуры до 1100°C перестраивает характер взаимосвязей между элементами. Связь между SiO_2 и Al_2O_3 резко возрастает, к ним на том же уровне примыкает Fe_2O_3 и с меньшим значением связи свинец. Если при 1000°C железо было наиболее пассивным элементом в системе, то при 1100°C оно начало энергично мигрировать в карбонатную часть модели вместе с кремнеземом и алюминием. К этой группе элементов довольно тесно примыкает свинец, что может указывать на изменение форм его переноса: при 1100°C он мигрировал в составе железо-алюмо-силикатных соединений; скорость его миграции была близка к таковой для Si, Al и Fe. Повышение температуры привело к ослаблению связи между K и Na, которые достаточно прочно тяготеют к вышеописанной группе элементов (см. рис. 26, б). Для этой группы экспериментов неожиданно фиксируется отсутствие положительной связи олова со всеми

остальными проанализированными компонентами системы. Если при 1000°C олово мигрировало вместе со щелочами, кремнеземом и алюминием, то переход к 1100°C знаменуется иной формой переноса, возможно, имеющей газовую природу, или резким торможением его в общем потоке мигрирующего вещества из расплава в доломит. В целом, независимо от наших представлений, повышение температуры в системе на 100°C обуславливает изменение как форм миграции, так и общего режима массопереноса.

Модель доломит — расплав гранита при наличии потока воды иллюстрируется широким набором экспериментов при различных *PT*-условиях (рис. 27). Весь этот кластер базируется на двух типах анализов, в один из них входят Pb, Zn, Sn, а в другие только петрогенные компоненты.

Сравним два первых кластера из этой группы, для которых анализ велся на рудные и петрогенные компоненты. При 650°C имело место частичное плавление гранитного стекла; в данном случае фиксировался вынос водой из размолотого гранитного стекла определенных компонентов в доломит.

Элементы разбиваются на две группы: первая — SiO_2 , Fe_2O_3 , Zn и Pb (связь максимальна) и вторая — Na_2O , K_2O , Al_2O_3 , Sn, когда олово немного обособляется от щелочей и алюминия. Можно полагать, что при температуре 650°C , давлении 1600 атм и воды вместе с кремнеземом преимущественно переносятся железо, цинк и свинец, а олово — с алюминием и щелочами.

Повышение температуры до 750°C обуславливает полное плавление водонасыщенного расплава и механизм переноса существенно изменяется. Так, если группа Na—K—Al остается прежней, то к ней примыкает Fe_2O_3 ; кремнезем ни с одним из элементов связи не обнаруживает, а рудные Pb, Zn, Sn образуют отдельную группу, которая с петрогенными элементами имеет отрицательную связь (см. рис. 27). Следовательно, уже на этой стадии при миграции компонентов в потоке флюида из водонасыщенного гранитного расплава происходит отделение рудных компонентов от петрогенных. Наличие между этими группами отрицательной связи свидетельствует о том, что преимущественный вынос петрогенных компонентов тормозит миграцию рудных и наоборот. Поскольку петрогенных компонентов во много раз больше, чем рудных, то в приложении к природным условиям можно полагать, что на первых этапах аналогичного процесса будет идти преимущественный вынос петрогенных компонентов, формирующих скарны, а затем, когда значительная часть их будет вынесена из расплава, наступит очередь рудных, которые будут формировать наложенную на скарны рудную минерализацию.

Следующая серия экспериментов характеризуется анализами только петрогенных элементов, среди которых наиболее

представительны с длительностью 22, 24 и 90 ч (рис. 27). Давление $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ в этих экспериментах практически одинаково (2000—2100 атм), поэтому изменение связей между элементами в кластере обусловлено изменением механизма их миграции из расплава в доломит и характером и степенью связывания в составе минеральных фаз в зависимости от температуры.

Несмотря на то, что в доломите образуются форстерит и монтichelлит, в данном кластере при температуре 750 и 1000°C между Mg и SiO_2 фиксируется отрицательная связь. Это говорит о значительном количестве SiO_2 в системе несвязанного в соответствующих силикатах Mg.

Рассмотрим последовательно кластирование элементов по мере повышения температуры (см. рис. 27). При 750° связь между Mg и Ca максимальна, так как при этой температуре и значительном давлении $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ доломит устойчив. На втором месте находится группа $\text{Na} + \text{Al}$ (уровень связи $\approx +0,7$) и еще меньшая связь фиксируется между K_2O и SiO_2 (+ 0,25), к которым проблематично тяготеет Fe_2O_3 . Поскольку в доломитовой части щелочных и железистых силикатов не отмечалось, то логично полагать, что форма выноса — субсоединения, в составе которых мигрировали по системе пор и трещин в доломите вышеуказанные компоненты. На отсутствие минералообразования в системе указывает отрицательная связь $\text{Na} + \text{Al} + \text{K} + \text{Si} + \text{Fe}$ с $\text{Mg} + \text{Ca}$.

Повышение температуры до 800 и 900°C обуславливает перестройку кластера: доломит начинает реагировать с компонентами гранитного расплава с образованием форстерита, монтichelлита и диоксида в соответствующих зонах. Для этих температур примечательно проявление очень сильной связи между Ca и Na, которые со всеми остальными элементами имеют отрицательную связь (см. рис. 27). Подобное явление обусловлено, вероятно, преимущественным образованием в карбонатной части модели Na—Ca карбонатных расплавов, на возможность существования которых в данных *PT*-условиях указывалось выше. Если кластер эксперимента при 800°C мало представительен, ввиду кратковременности эксперимента, то при 900°C очень сильная связь фиксируется между Si—Mg (форстерит, монтichelлит, диоксид), к ним примыкает железо, входящее в вышеуказанные силикаты, и с меньшей силой связи и алюминий, который вместе с магнием может связываться в шпинели. Менее слабая положительная связь калия с этими элементами (см. рис. 27) может указывать на совместный перенос в виде сложных субсоединений. В целом же для этих кластеров (800 и 900°C) наиболее характерным является разделение щелочей, указывающее на широкое вхождение Na в состав карбонатов и образование низкоплавких Ca — Na карбонатов.

При температуре 1000°C и давлении 2000 атм $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ структура кластера кардинально меняется. Элементы разбиваются на две четкие группы, между которыми устанавливается отрицательная связь (см. рис. 27). Обособление Si, Fe и Ca указывает на проявление тенденции к образованию геддейбергита, который фиксировался в этом эксперименте по рентгеноструктурным данным, возможно, он частично развивается по диопсиду или монтичеллиту. Преимущественное образование шпинели фиксируется тесной связью Mg с Al. К ним достаточно тесно примыкают щелочи, по всей вероятности, указывая на совместный перенос Al вместе с щелочами. Таким образом очевидно, что рост температуры в системе расплав гранита — доломит обуславливает не только изменение состава реакционных фаз в минералогической зональности, но и самым существенным образом влияет на форму и режим массопереноса вещества в карбонатной части модели.

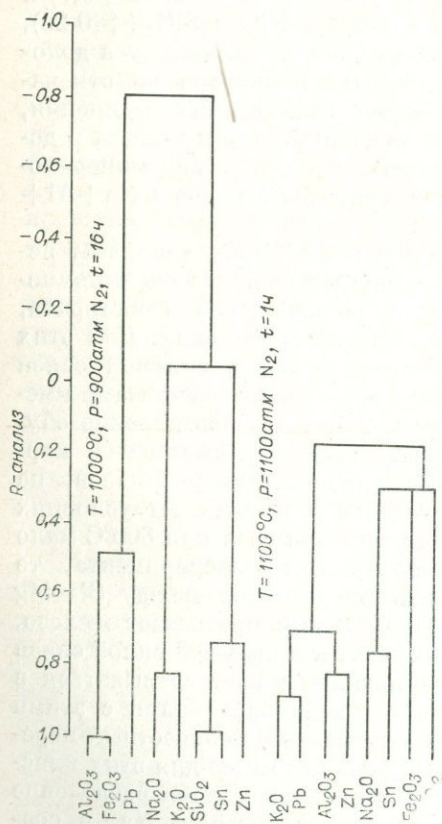


Рис. 28. Сопоставление анализов гранитных стекол.

Применительно к природным процессам можно считать, что изменение температуры (и в меньшей мере давления) самым существенным образом изменяет характер транспортирования вещества из расплава в карбонат, когда меняются не только количества переносимого вещества, но главным образом формы переноса.

Кластеризация аналитических данных по силикатной части модели расплав — доломит показывает, что здесь связи между элементами непостоянны и зависят главным образом от температуры. На рис. 28 приведены результаты сопоставления анализов гранитных стекол после экспериментов в «сухих» условиях при 1000 и 1100°C. Из рисунка видно, что перегрев гранитного расплава до 1100°C лишает его «гранитной» специфики, в нем

фиксируются малообъяснимые с позиций петрологии связи при четком разделении на две группы: к первой относятся (K, Pb) + (Al, Zn) и ко второй (Na, Sn) + (Fe, Si). В первом приближении можно полагать, что подобная структура кластера отображает появление в расплаве сиботаксических группировок или минералов типа цинковой шпинели (для группы Zn + Al), так как Mg в расплаве отсутствует.

Снижение температуры до 1000°C приводит к перестройке кластера и появлению петрологически объяснимых связей. Например, связь Al + Fe (герцинит), обособление щелочей, тесное группирование (Si, Sn) + Zn, фиксирующее тенденцию к обособлению олова и цинка в собственно силикатном расплаве или образованию сложных силикатных полимерных построек на базе олова и цинка. Расшифровка выявленных зависимостей требует проведения специальных точных исследований с применением методов электронной микроскопии и инфракрасной спектроскопии.

Тем не менее очевидно, что поведение многих элементов в расплаве определяется не только его составом, но и *PT*-условиями, когда с изменением температуры распадаются одни сиботаксические и полимерные группировки и возникают другие, что определяет в конечном итоге массоперенос вещества из такого расплава.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГРАНИТНОГО
РАСПЛАВА С СИЛИКАТАМИ

С целью определения характера взаимодействия гранитного расплава с силикатными минералами в бомбах высокого давления проводились три серии экспериментов: в «сухих» условиях, когда давление задавалось CO_2 , при $P = P_{\text{H}_2\text{O}} +$ небольшое количество CO_2 и $P = P_{\text{H}_2\text{O}}$.

ЭКСПЕРИМЕНТЫ ПРИ $P = P_{\text{CO}_2}$

Методика определения степени и характера взаимодействия принималась следующей. Природные минералы измельчались до $0,25 \ll 0,5$ мм; к полученному порошку добавлялось 0,5—1% гранитного стекла, в котором определялась их растворимость. Полученную смесь нагревали до температуры 1200°C и прессовали при $P \simeq 0,1$ т/см². Полученные таблетки диопсида, оливина и граната шлифовывали и помещали в ампулы, заполняемые с запрессовкой известным количеством порошка гранитного стекла. Таким образом подготовленную ампулу помещали в бомбу высокого давления или высокотемпературную печь. По завершению опыта ампулы распиливали на алмазной пиле и материал подвергали всестороннему изучению.

Как известно (Никитин, 1967), процесс растворения твердого силиката в расплаве можно разбить на две стадии: в первой происходит разрыв связей атома в кристалле и образование новых с атомами расплава, во второй — диффузия растворенных атомов в объеме расплава через пограничный слой. Фактором, лимитирующим скорость процесса растворения, могут быть обе стадии. Показано (Куколев, 1966), что для силикатов лимитирующей является стадия диффузии в тонком слое. В этом случае число атомов, прошедших пограничный слой, равно произведению коэффициента их диффузии на градиент концентрации и на величину площади контакта. Градиент концентрации

равен отношению $(n_\infty - n)$: δ , где δ — толщина пограничного слоя. Скорость растворения имеет вид

$$\frac{dN}{dt} = D^\delta \frac{n_\infty - n}{\delta} S.$$

Заменяя N на nV_p , где V_p — объем расплава, и полагая, что в начальный момент времени концентрация равна 0, имеем

$$n = n_\infty \left(1 - e^{-\frac{D^\delta S}{\delta V_p} t} \right).$$

Обозначая D^δ/δ через α , где α — константа скорости растворения, получаем

$$n = n_\infty \left(1 - e^{-\frac{\alpha S}{V_p} t} \right).$$

Из уравнения следует, что константа скорости растворения может быть определена по экспериментальным данным. Ниже представлены данные определения α в зависимости от температуры для оливина и диопсида.

Минерал	$T, ^\circ\text{C}$	см/с
Диопсид	1100	$6,15 \cdot 10^{-7}$
	1200	$1,06 \cdot 10^{-6}$
Оливин	1100	$5,5 \cdot 10^{-7}$
	1200	$8,9 \cdot 10^{-7}$

В соответствии с расчетными данными находятся и визуальные наблюдения в шлифах, фиксирующие характер взаимодействия между минералом и расплавом.

Диопсид по сравнению с оливином более реакционноспособен. Так, за 9 ч 20 мин при $T = 1200^\circ\text{C}$ (опыт № 446) расплав активно провзаимодействовал с диопсидом, что сопровождалось побурением и частичной аморфизацией кристаллов диопсида, когда сквозь бурюю поверхность кое-где проглядывали реликты спайности. Напротив, при 1100°C взаимодействие было незначительным и кристаллы не изменялись.

Оливин довольно устойчив к воздействию расплава при 1100°C . При длительности эксперимента ≈ 23 ч имеет место слабое взаимодействие, ширина зоны осветления не превышает 0,005 мм. Характер взаимодействия сводится к тому, что по контакту оливина образуется тонкая полоса осветления, за которой следует зона, обогащенная мелкой сыпью магнетита, образующего характерную структуру распада. В этих условиях, вероятно, происходит распад оливина на фаялит и форстерит, потом фаялит разрушается с выделением магнетита. Нередко в эту зону проникает расплав и образуется зона тончайшей пропитки с характерными выделениями магнетита, при этом в сторону



Рис. 29. Взаимодействие гранитного расплава с оливином.
 $P = 2100$ атм CO_2 , $T = 1100^\circ\text{C}$, время 24 ч.

расплава иногда начинают расти густые скопления игольчатых кристаллов ромбического пироксена (рис. 29). С повышением давления до 3600 атм CO_2 процесс резко усиливается и расплав более энергично внедряется в оливин и взаимодействует с ним.

После 48 ч эксперимента при температуре 1100° и давлении 3600 атм в системе расплав гранита — оливин наблюдается следующая картина. Игольчатые кристаллики пироксена частично растворились, а по периметру кристаллов оливина образовалась сплошная широкая корка магнетита, которая экранирует фронт взаимодействия и предохраняет кристаллы от полного растворения. На этой стадии процесс резко затормаживается, что, возможно, объясняет расхождение расчетных значений α , вычисленных при разном времени взаимодействия. Так, большинство точек, определенных при малом времени взаимодействия, лежит выше расчетной прямой, определяющей α при времени взаимодействия, большем 48 ч. Кроме описанного явления, это может быть обусловлено изменением состава ассимилирующего расплава с повышением концентрации ассимилируемых элементов, что приводит к изменению константы скорости растворения.

ЭКСПЕРИМЕНТЫ ПРИ $P = P_{\text{H}_2\text{O} \pm \text{CO}_2}$ и $P = P_{\text{H}_2\text{O}}$

Параллельно с исследованием в «сухой системе» изучалось взаимодействие гранитного расплава с силикатами в условиях высокого давления H_2O . При этом использовалась методика с

применением платинового реактора, в который помещалась исследуемая проба в ампуле из окиси алюминия. Эксперименты проводились с избытком воды в системе, наружное давление задавалось CO_2 .

Изучение включений в стекле после закалки показывает, что давление воды в системе оставалось достаточно стабильным и составляло 94—98%, остальное приходится на долю CO_2 . Исследовалось взаимодействие расплава с гранитом и диопсидом в интервале температур 750—1000°C и давлений 500—2500 атм H_2O . В качестве главной области выбрана зона 800—850°C, где основное взаимодействие прослеживается достаточно четко, а стекло обладает малой вязкостью. Эти эксперименты более близки к природным и по температуре и по давлению H_2O . Поэтому и было решено более детально изучить продукты экспериментов.

Для экспериментов был приготовлен искусственный «гранит» без Mg, Ca, Fe и Ti, чтобы увеличить степень неравновесия между расплавом и твердой фазой, а при микрохимических анализах или на микрозонде определить характер перехода указанных элементов из гранита в расплав. Состав искусственного «гранита» следующий (в %): SiO_2 — 70; Al_2O_3 — 12; Na_2O — 8; K_2O — 10; Rb, Cs, Zn, Cu, Be по 0,1. Высокое содержание щелочей было задано для того, чтобы оценить степень пересыщения расплава щелочами как фактора, влияющего на активность расплава при его взаимодействии с силикатами кальция и магния. Параллельно эксперименты велись с природным гранитом из Прибайкалья (аплитовидная дайка из Первомайского карьера). Гранитное стекло готовилось следующим образом: природный материал дробили и прокаливали при 800°C, магнитом оттягивали пирит, ставший электромагнитным. Пробу истерли и расплавили при 1400°C в течение 12 ч. Полученное стекло вновь истерли, затем в него добавили по 0,1% Li, Rb, Cs, Be, Zn, Pb, Sn, Cu и вновь дважды проплавили. Полученное таким образом стекло имело следующий химический состав (в %): SiO_2 —75,4; Al_2O_3 — 13,25; Fe_2O_3 — 0,66; MgO — 0,2; CaO — 0,1; Na_2O — 5,08; K_2O — 3,98; TiO_2 — 0,04; P_2O_5 — 0,016; MnO — 0,02; Li_2O — 0,042; Pb_2O — 0,171; Cs_2O — 0,170; Cl — 0,094. Это стекло использовалось для второй серии экспериментов.

Опыты с диопсидом проводили в основном в области 750—900°C, при давлении 800—2500 атм H_2O .

В экспериментах с искусственным гранитом почти всегда отмечалась частичная раскristаллизация расплава с образованием кристаллов кварца и анортклаза и реже единичных зерен микроклина. Диопсид достаточно устойчив и кристаллы его окружены сложной каймой преобразования, которая частично уничтожается расплавом. Данные по замерам ширины этой каймы приведены в табл. 15.

Ширина каймы преобразования диопсида

№ опыта	T, °C	P_{H_2O} , атм	Время, ч	Ширина реакционной каймы, мм
567	750	2500	1	0—0,35
570	750	2500	0,5	0,04
572	850—1150	1500	8	1,04—1,76
576	850	1000	190	0,02

Из приведенных данных следует, что на интенсивность процесса преобразования диопсида наибольшее влияние оказывает повышение температуры и давления H_2O .

Кайма преобразования представляет собой темно-бурую массу (со слабой анизотропией) игольчатого строения (рис. 30). Диопсид меняет окраску и в нем появляются изотропные участки, но структура его сохраняется, что подтверждается рентгеноструктурным анализом.

Серия экспериментов, проведенных при разных температуре и давлении, позволяет проследить изменение характера взаимодействия гранитного расплава с диопсидом. При температуре $700^\circ C$ и $P_{H_2O} = 2500$ атм за 1 ч диопсид, по данным рентгено-

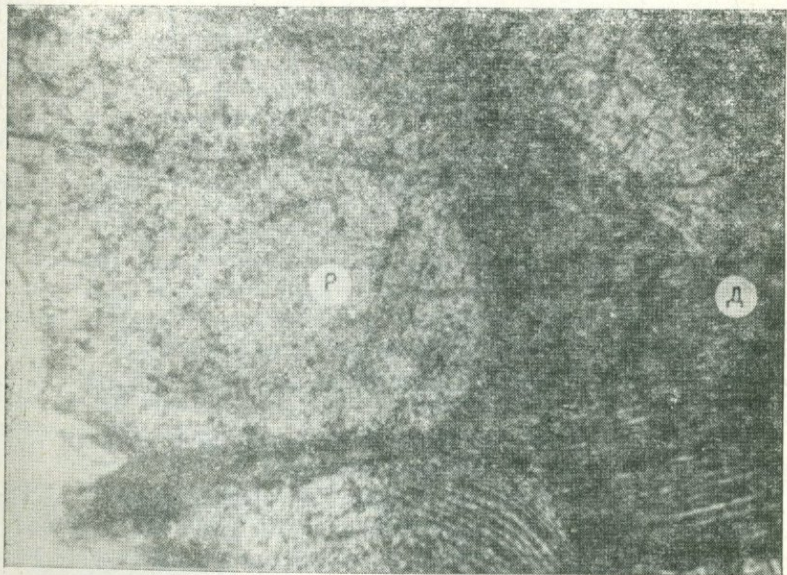


Рис. 30. Кайма преобразования диопсида (Д) на контакте с гранитным расплавом (Р).

$T = 850^\circ C$, $P = 1500$ атм H_2O , время 8 ч. $\times 20$.

структурного анализа, не претерпевает изменений. Стекло неоднородно при максимальном содержании водных пузырей в верхней части ампулы, число их к реакционной зоне уменьшается. По мере подхода к реакционной зоне показатель преломления стекла возрастает: верхняя зона, $n = 1,478 \pm 0,002$; средняя зона, $n = 1,488 \pm 0,002$; приконтактная зона, $n = 1,492 \pm 0,002$, что указывает на частичное растворение диоксида и поступление Mg и Ca в расплав. Непосредственно в пограничной зоне самое чистое прозрачное однородное стекло, $n = 1,500 \pm 0,002$. Вдоль стенок ампулы и ближе к пограничной с диоксидом зоне отчетливо наблюдаются следы флюидальности, фиксируемые чередованием серых и бурых полос, это, возможно, указывает на частичную конвекцию расплава.

Непосредственно у диоксидовой зоны стекло частично раскристаллизовано и здесь отмечаются скопления скелетовидных кристалликов кварца с максимальными размерами до 2 мм и сечением $\sim 0,2 \text{ мм}^2$.

В зоне взаимодействия новообразований нет, хотя отчетливо фиксируются каймы растворения вокруг зерен диоксида, ширина которых достигает 0,35 мм. Каймы имеют игольчатое строение, а стекло вблизи них приобретает буроватую окраску, которая постепенно ослабевает при удалении от зоны взаимодействия.

Расплав проникает по контактам зерен и микротрещинам примерно до половины диоксидовой зоны (10 мм), что фиксируется тонкой сетью зон частичного осветления, имеющих игольчатое строение, визуально стекло в них не отмечалось. Это явление, видимо, обусловлено проникновением не расплава, а флюида с высокими концентрациями кремнезема и щелочей.

Повышение температуры эксперимента на 50° ($T = 750^\circ\text{C}$ и $P = 2500 \text{ атм Н}_2\text{О}$) не приводит к существенным изменениям в системе. Степень раскристаллизации стекла возрастает там, где вместе с кварцем образуются мелкие кристаллы полевого шпата, тяготеющего к приконтактной зоне.

Переход системы к 850°C , но снижение давления до 1300 атм $\text{Н}_2\text{О}$ при длительности эксперимента 24 ч знаменуется более высокой степенью раскристаллизации стекла с образованием субгранофировой структуры срастания кварца с анортотклазом, когда последний образует тонкосдвойникованные сферолиты с волнистым погасанием ($n = 1,528$). Кварц слагает мелкие мозаичные скопления, иногда паркетовидные образования до 0,35 мм по длинной оси. Снижение давления $\text{Н}_2\text{О}$ резко уменьшает степень взаимодействия расплава с диоксидом и, как уже указывалось выше, приводит к широкому явлению кристаллизации в расплаве кварца и анортотклаза (до 70%).

Увеличение $P_{\text{Н}_2\text{О}}$ до 1900 атм и длительности опыта до 190 ч резко снижает количество кристаллической фазы (до 25—30%) и повышает интенсивность воздействия расплава на диоксид.

Это выражается в постепенном возрастании показателя преломления стекла по мере приближения к реакционной зоне, т. е. от верха ампулы к диоксиду: $\rightarrow 1,476 \rightarrow 1,493 \rightarrow 1,499 \rightarrow 1,50 \pm \pm 0,002$, последнее значение характеризует стекло непосредственно из зоны контакта.

Эксперимент № 578, проведенный при 900°C и давлении 2000 атм H_2O , длительностью 95 ч, наиболее показателен. Макроскопически хорошо видно, что расплав энергично взаимодействовал с диоксидом с образованием гибридной зоны шириной ~ 11 мм. В стекле часто фиксируются каверны и полости, выполненные мелкими кристаллами кварца размером до 0,3 мм по длинной оси. Кристаллов довольно много и лишь у двух из них слабо развита грань призмы $10\bar{1}0$ (рис. 31), у остальных она выражена еще слабее, что свидетельствует о высокотемпературных условиях роста кварца. Экспериментальные условия роста кристаллов в значительной мере имитируют образование кварцевых друз в полостях миароловых гранитов. Это подтверждает вывод о том, что в миароловых и пегматоидных гранитах образование друзового кварца и других минералов осуществляется из расплава на стенках полостей, образованных водогазовым флюидом в условиях насыщения гранитного расплава компонентами флюидной фазы.

В этом же эксперименте достаточно уверенно зафиксировано замещение диоксида амфиболом, который развивается между зернами диоксида.



Рис. 31. Кристаллы кварца, выросшие в полости гранитного расплава.

$T = 900^\circ\text{C}$, $P = 2000$ атм H_2O , время 95 ч.

Стекло в гранитной части модели достаточно хорошо раскристаллизовано (на 60—70%), а верхняя часть ампулы почти полностью сложена кристаллами кварца и анортотклаза. У поверхности кристаллы анортотклаза представляют тонковолокнистые агрегаты, которые ближе к диопсидовой зоне укрупняются и приобретают пластинчатую форму с $N_{g1} = 1,531 \pm 0,003$, $N_{p1} = 1,525 \pm 0,003$. Измерить показатель преломления минерала трудно, так как анортотклаз находится в тесном сростании с кварцем. Вблизи контакта с диопсидом характерны графические сростания кварца и анортотклаза, очень похожие на графитовые структуры в щелочных гранитоидах (рис. 32).

Таким образом, до температуры 900°C диопсид изменялся в основном по стыкам зерен в результате проникновения в диопсидовую зону расплава или флюидной фазы; на контакте между расплавом и диопсидом взаимодействие было весьма незначительным. Только при подъеме температуры с 850 до 1150°C, при давлении 1500 атм H_2O и длительности эксперимента 8 ч было зафиксировано существенное изменение диопсидовой массы и энергичное взаимодействие с ней гранитного стекла. Ширина реакционной зоны колеблется от 1,04 до 1,76 мм, при первоначальной ширине диопсидовой зоны 3 мм. В шлифе эта зона сложена довольно однородной массой, обладающей слабо выраженной анизотропией, в скрещенных николях — темно-буроватая, просвечивающая диопсидовыми тонами. При параллельных николях это темно-бурая масса, почти не просвечивающая, имеющая игольчатое строение. Рентгеноструктурный анализ

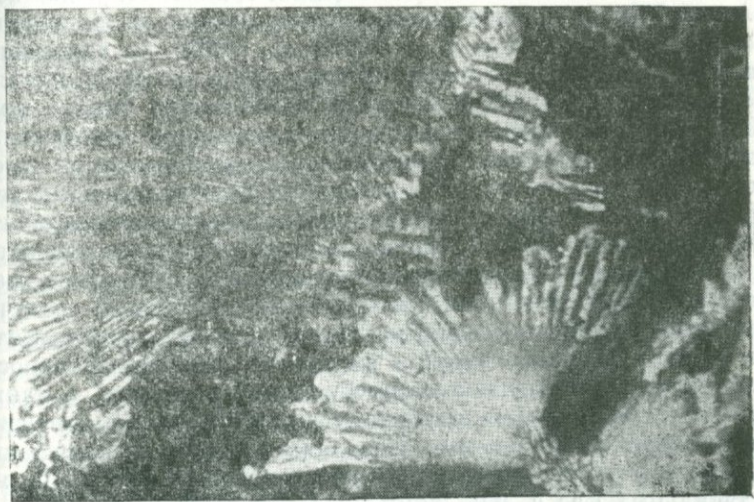


Рис. 32. Графическое сростание кварца и анортотклаза.
 $P = 2000$ атм H_2O , $T = 900^\circ C$, время 95 ч.

для этой зоны дает дифракционную картину, подобную диопсиду. Таким образом, фиксируется начало преобразования диопсида в приконтактной зоне, в то время как в придонной части ампулы этот процесс выражен слабо и отмечается лишь образование кайм игольчатого строения вокруг зерен диопсида.

Гранитное стекло в этом эксперименте макроскопически однородно и содержит много газовой-жидких включений, особенно в верхней части ампулы, в большинстве из них имеются мелкие кристаллики NaCl. От верхней части ампулы к диопсиду растет показатель преломления стекла: от $n = 1,494$ до $n = 1,525 \pm 0,002$ (последнее значение в зоне контакта), у отдельных зерен $n = \sim 1,535$. Кристаллов анортотклаза и кварца в гранитном стекле не отмечается вообще, так как температура эксперимента лежит значительно выше ликвидуса искусственно приготовленного гранита. Для всей серии экспериментов, даже в тех случаях, когда преобразование диопсида минимально, по мере подхода к диопсидовой зоне характерно увеличение показателя преломления гранитного стекла. Это указывает на то, что во всех случаях расплав в той или иной степени взаимодействует с диопсидом и растворяет его. Судя по шлифам, вдоль стенок ампулы при высоких температурах отмечается конвекция, когда обогащенный кальцием и магнием расплав из реакционной зоны поднимается вдоль стенок ампулы к верхней части гранитной зоны.

При сопоставлении результатов просмотра шлифов, замеров показателей преломления стекол и рентгеноструктурного анализа видно, что мы имеем дело не с процессом чистого плавления диопсида, а с явлением его растворения гранитным расплавом. Если обратиться к экспериментальным данным по плавлению диопсида под давлением H_2O (Рябчиков, 1968), то в пределах давлений, используемых нами (не выше 2500 атм H_2O), плавление его происходило при $T > 1250^\circ C$. В наших опытах при $1150^\circ C$ фиксировалась аморфизация диопсида с отчетливыми изотропными участками в пределах зерен и игольчатое их строение, т. е. процесс преобразования диопсида начинался при температуре на $100^\circ C$ ниже, чем в условиях эксперимента, когда давление задавалось H_2O . Можно полагать, что в значительной мере это явление обусловлено обогащением гранитного расплава щелочами (Na_2O — 8% и H_2O — 10%), которые частично переносятся в диопсид водой на первой стадии эксперимента, а на второй поступают вместе с расплавом. Высокая активность щелочей резко повышает «агрессивность» расплава, а также приводит, вероятно, к глубокому преобразованию диопсида впереди фронта воздействия расплава в результате миграции щелочей внутри его зерен и образованию новых, возможно, метастабильных фаз с меньшими температурами плавления.

В пользу такого предположения свидетельствуют эксперименты второй серии с природным гранитом с обычным содержа-

Характер взаимодействия природного гранитного расплава с диопсидом

№ опыта	T, °C	P H ₂ O, атм	Время, ч	Ширина каймы преобразования, мм
585	900	1500	25	0,07
586	850	2100	80	0,05
589	800	2100	24	0,04 (кубик диопсида)
592	1100	1400	12	0,04
593	800	1000	24	0,03

нием щелочей (Na₂O — 5,36%, K₂O—4,10%), когда диопсид значительно устойчивее, а каймы растворения его очень мало-мощны (табл. 16).

Во второй серии экспериментов также фиксируется повсеместная раскристаллизация гранитного расплава с образованием кварца, анортотлаза и микроклина с оптическими константами:

Анортотлаз	Микроклин	
$N_p = 1,524$	$N_p = 1,517$	} ± 0,002.
$N_m = 1,527$	$N_m = 1,521$	
$N_g = 1,534$	$N_g = 1,524$	

Ближе к диопсиду количество кварца возрастает, а полевых шпатов уменьшается. Тенденция равномерного распределения кварца по всему объему гранитной части модели, где все полости и пустоты выполнены мельчайшими щетками и друзами кристаллов кварца, сохраняется. Как уже указывалось выше, в этой серии экспериментов диопсид изменяется очень мало. Это обстоятельство предопределяет слабое поступление Ca и Mg в гранитный расплав, что отражается в незначительных вариациях показателя преломления гранитных стекол (1,485 — 1,483 ± 0,002).

Отдельно проводились эксперименты с кубиками диопсида размером 6 × 6 × 6 мм. В опыте № 589 (P = 2100 атм H₂O, T = 800°C, длительность 24 ч) около кубика диопсида отмечалось слабое побурение гранитного стекла, зона взаимодействия не превышала 0,04 мм.

Повышение температуры до 1100°C не привело к резкому увеличению взаимодействия расплава с кубиком диопсида; ширина каймы растворения не превышала 0,04 мм за время опыта 12 ч, P = 1400 атм H₂O. Наиболее интенсивно проходило оплавление граней кубика. Снижение давления H₂O до 1000 атм при 800°C резко затормаживало процесс взаимодействия; кайма взаимодействия имела прерывистый характер при максимальной ширине менее 0,03 мм (время ~ 24 ч), показатель преломления стекла оставался неизменным во всем объеме ампулы и был равен 1,490 ± 0,002.

Таким образом, в отличие от искусственного гранитного расплава, сильно обогащенного щелочами, природный гранит при тех же P-T-параметрах взаимодействует с диопсидом во мно-

го раз с меньшей интенсивностью, а в опыте с кубиком диоксида такое взаимодействие еще меньше. Исходя из этого, можно сделать вывод, который уже обсуждался в петрологии, что ассимиляционная способность кислых расплавов при прочих равных условиях во многом определяется пересыщением их щелочами, сверхстехиометрическими по отношению к заданному минеральному составу породы.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГРАНИТНОГО РАСПЛАВА С ГРАНАТОМ ПРИ $P = P_{H_2O}$

По описанной методике были проведены эксперименты с гранатом гроссуляр-андрадитового ряда, любезно предоставленного нам Л. З. Резницким. Исследовалось взаимодействие гранитного расплава с гранатом в интервале температур 750—1000°C и давлений 500—2700 атм H_2O . Основное внимание было уделено интервалу 800—850°C, где этапы взаимодействия прослеживаются довольно четко, а PT -условия близки к природным. В экспериментах использовался искусственный гранит (без Mg и Ca, Fe и Ti) для усиления степени неравновесности между расплавом и твердой фазой и определения степени перехода указанных элементов из граната в расплав (состав искусственного гранита приведен выше). В опытах применяется гранат гроссуляр-андрадитового ряда (в %): SiO_2 — 37,44; TiO_2 — 0,63; Al_2O_3 — 5,75; Fe_2O_3 — 21,79; FeO — 1,56; MnO — 0,21; Mg — 0,40; CaO — 31,4; H_2O — 0,14; $H_2O^+ \pm 0,29$; Σ — 99,38, $n = 1,831 \pm 0,004$, $a_0 = 11,982$. Его кристаллохимическая формула следующая $(Ca_{2,78}Fe_{0,11}Mg_{0,05}Mn_{0,02})_{2,96}(Fe_{1,35}Al_{0,57}Ti_{0,03})_{19,5}Si_3O_9$, или (в %): андрадита 69, гроссуляра 24, алмадинда 4, пиропа 1,6, спессартина 0,6 при большом избытке Si и недостатке Al. Состав гранатов определялся преимущественно рентгеновским методом по методике Е. К. Васильева (1969). После эксперимента при $T = 750^\circ C$, $P = 2500$ атм H_2O , длительности 94 ч в гомогенном гранитном стекле ($n = 1,506 \pm 0,003$) отмечались очень тонкие прожилки мусковита, сложенные волнисто-угасающими агрегатами или удлиненными столбчатыми кристаллами иногда с хорошо выраженными зонами роста. Их оптические константы: $2V \approx 40^\circ$, $n_g = 1,597$, $n_m = 1,592$, $n_p = 1,560 \pm 0,003$, $n_g - n_p = 0,037$. Мусковит подтвержден рентгеноструктурным анализом. Под бинокляром видно, что зерна граната обросли прозрачными игольчатыми кристаллами плагиоклаза, который в иммерсии представлен кристаллами с хорошо выраженными полисинтетическими двойниками (угол угасания $\approx 40^\circ$, двусный отрицательный, $n_p = 1,544$, $n_m = 1,548$, $n_g = 1,550 \pm 0,002$, $n_g - n_p = 0,006$). Судя по оптическим константам, это олигоклаз — андезин (опыт

№ 30), что и было подтверждено рентгеноструктурным анализом.

Появление прожилков мусковита хорошо согласуется с экспериментальными данными Х. С. Иодера и Х. П. Эйгестера (Yoder, Eugster, 1955), получившими кривую устойчивости мусковита в координатах $P_{H_2O} - T$, где при давлении 2500 атм H_2O и температуре 750° мусковит вполне устойчив в поле плавления гранита.

Плагноклаз вокруг зерен граната образовался только при температуре $750^\circ C$ и с повышением температуры в эксперименте зафиксирован не был; вместо него образовывался волластонит. Таким образом, в данной модели в гранитной ее части шло образование прожилков мусковита, а в зоне взаимодействия гранат замещался плагноклазом.

При температуре $800^\circ C$ было выполнено три эксперимента разной длительности и различных давлений H_2O , данные о которых приведены в табл. 17.

В первых двух экспериментах процесс взаимодействия в основном сводился к образованию в приконтактной зоне игольчатых кристаллов волластонита длиной до 0,2 мм, который подтвержден рентгеноструктурным анализом. Намечается частичная перекристаллизация граната, но этот процесс носит узлокальный характер. Расплав активно реагировал с гранатом, что видно из изменения показателя преломления стекла: верх ампулы — 1,495, ближе к гранату — 1,489, приконтактная зона — 1,515 и сам гранат — $1,831 \pm 0,005$.

Наиболее интересным экспериментом, в котором более полно и четко отражен процесс преобразования граната, был третий, длившийся 80 ч. Гранат в значительной степени перекристаллизовался. Каждое зерно исходного граната было окружено каймой (0,02—0,03 мм) более темного цвета, сменяющейся веткообразными, скелетообразными и дендритовидными образованиями (до 0,15 мм) перекристаллизованного граната (рис. 33). Если в исходном гранате присутствовало андрадитовой молекулы 69%, гроссуляровой 24, альмандиновой 4%, то во вновь образованном гранате андрадита было 75%, гроссуляра 15, альмандина 10%, т. е. процент андрадитовой составляющей

Т а б л и ц а 17

Фазовый состав продуктов взаимодействия
при $T = 800^\circ C$

P_{H_2O} , атм	Время, ч	Фазовый состав зоны взаимодействия
2100	12	Гранат + волластонит
1500	22	» »
2200	80	Новообразованный гранат + волластонит + гематит

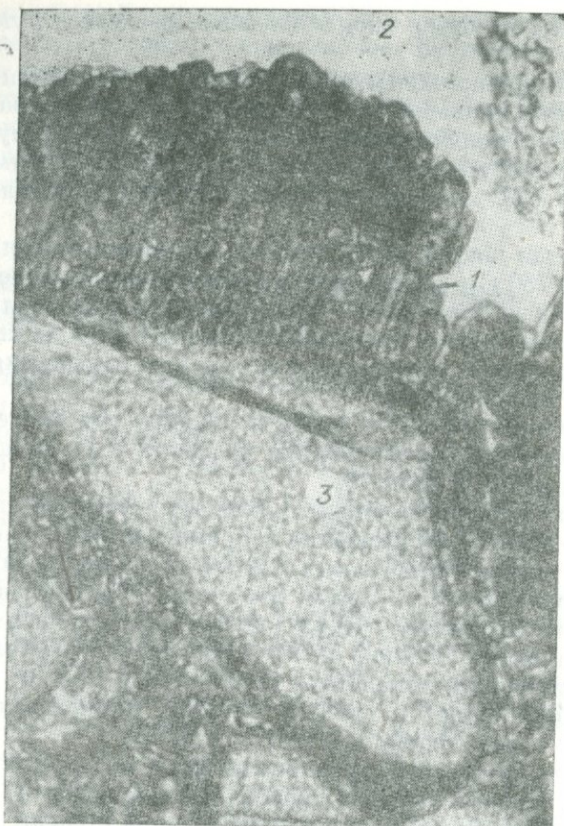


Рис. 33. Образование более железистого граната (1) в ходе взаимодействия расплава (2) с гранатом (3).
 $P = 2200$ атм H_2O , $T = 800^\circ C$, время 80 ч, без анализатора. $\times 80$.

по сравнению с исходным гранатом увеличивается приблизительно вдвое. Естественно, изменяются показатель преломления (n_0) и параметр элементарной ячейки (a_0):

	Исходный гранат	Центры зерен после опыта	Вновь образованный гранат
n_0	1,831	1,831	1,876
a_0	11,982	11,98	12,024

Таким образом, в общем виде процесс протекает по линии возрастания доли альмандина и андрадита и снижения гроссуляра. Это явление обусловлено в первую очередь очень низкой

подвижностью железа, на базе которого в условиях повышения активности кислорода расширяется поле андрадита, в результате повышения железистости образуется альмандин. На границе со стеклом перекристаллизованный гранат имеет довольно правильные формы кубооктаэдров и ромбододекаэдров. В стекле, заполняющем промежутки между зернами граната, за счет высвободившегося при перекристаллизации Са образуется волластонит: тонкие игольчатые, спутанно-волокнистые агрегаты кристаллов от 0,05 до 0,15 мм в длину $2V = 35-40^\circ$.

Удлинение положительное (+) и отрицательное (-) — главные показатели преломления — замерить не удалось, так как мешало стекло, но замеры $N_{g'}$ и $N_{p'}$ позволяют отнести этот минерал к волластониту. Рентгеноструктурный анализ подтверждает это предположение (рис. 34).



Рис. 34. Образование волластонита в стекле между зернами граната.
 $P = 2200$ атм H_2O , $T = 800^\circ C$, время 80 ч, без анализатора. $\times 500$.

К зоне перекристаллизации граната и развитию волластонита приурочены единичные мельчайшие зерна (0,002 мм), предположительно отнесенные к пироксену. Точной диагностике эти выделения не поддаются ввиду недостаточности материала. Непосредственно у контакта гранита со стеклом со стороны стекла развивается волластонит — гематитовая зона шириной 0,78 — 1,15 мм. Волластонит представлен агрегатом спутанно-волокнуистых игольчатых кристаллов 0,1—0,3 мм. Это волластонитовое «облако» насквозь пронизано мельчайшими (0,02—0,03 мм) кубиками, шестиугольниками, иголочками гематита. Стекло неоднородно, с массой микровключений и пузырей и у контакта с гранитом $n = 1,509 \pm 0,002$. В верхней части ампулы, где не «ощущается» действие гранатовой зоны, $n = 1,485 \pm 0,002$.

Серия экспериментов показывает следующую картину взаимодействия граната с гранитным расплавом: на первом этапе происходит перекристаллизация граната в более железистую разность. За счет высвобождающегося при этом процессе кальция образуется волластонит. На следующем этапе более железистая разность граната, вероятно, замещается пироксеном, по которому, в свою очередь, развивается гематит. Повышение температуры до 850°C приводит к расплавлению граната и существенной перестройке системы (табл. 18).

Т а б л и ц а 18

Фазовый состав системы при $T = 850^\circ\text{C}$			
№ опыта	$P_{\text{H}_2\text{O}}$, атм	Время, ч	Фазовый состав
571	1500	1	Гранат преобразован в стекло, на дне ампулы пироксен + гематит
569	2700	80	Гранат преобразован в стекло, в котором имеются кристаллы моноклинного пироксена (геденбергит) и гематита
573	1200	212	Полное расплавление, в стекле гематит

Гранитные стекла этой серии гомогенны, прозрачны и имеют минимальное количество пузырей и микровключений. Устанавливается четкая зависимость гомогенности стекол от длительности опыта. Если в опыте № 571, длительностью 1 ч, фиксируется неоднородное стекло блоковой структуры с большим количеством пузырей, раскристаллизованное в верхней части (кварц + α -кristобалит; рис. 35, а), то в опыте № 573, длительностью 212 ч (рис. 35, б), стекло абсолютно гомогенно, $n = 1,487$. Контакты с гранатовой зоной постепенны, зона перехода от

Изменение показателей преломления стекол

№ опыта	Контакт	Средняя зона	Нижняя зона
571	1,525 1,606	1,633—1,655	1,700
573	1,517 1,531	1,581	1,597

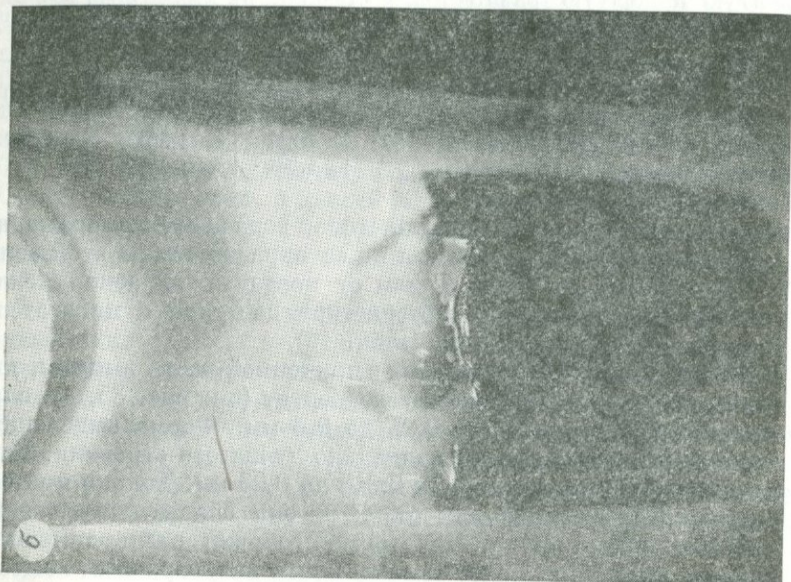
прозрачного бесцветного стекла к буроватому гранатовому через бледно-желтую и желтую разности стекла составляет 1—1,5 мм.

Во всех трех экспериментах этой серии наблюдалось полное преобразование граната в стекло. Рентгеноструктурным анализом установлено, что вся гранатовая зона рентгеноморфна, но

по показателям преломления и по ее окраске стекла этой зоны еще не однородны. С удалением от контакта окраска стекла изменяется от прозрачной бесцветной до бурой и показатель преломления увеличивается (табл. 19).

Новой фазой, образующейся в придонной части ампулы, является измененный пироксен-геденбергит (см. рис. 35, а), слагающий зону шириной от 0,25 до 0,8 мм. Форма выделений: округлые шестиугольники радиально-лучистого строения. Размер отдельных кристаллов от 0,015 до 0,03 мм. Только при самых сильных увеличениях (60 × 8) они обнаруживают едва заметную анизотропию. Некоторые иголочки очень тонкие и насквозь пропитаны более темным почти непрозрачным веществом, вероятно, гематитом и магнетитом. Это явление соответствует описанному в литературе факту, когда при кристаллизации феррогаббро и гранофилов скергардской интрузии (Дир и др., 1965, т. 2, с. 80) сначала кристаллизуется волластонитовый агрегат, который затем замещается феррогеденбергитом. Такая же очередность процесса имеет место и в проводимых экспериментах, когда волластонит является метастабильной фазой. Пироксен также метастабилен и процесс после 212 ч эксперимента завершается полным растворением граната и пироксена, в расплаве в виде твердой фазы присутствует только гематит.

Для длительных экспериментов характерно отчетливое расслаивание между расплавом гранита и расплавом, образованным за счет граната (см. рис. 35, б). Заметной конвекции, при незначительном обогащении гранитного расплава Са, Mg, Fe не отмечается, что фиксируется по показателям преломления стекол из этой серии: верх ампулы $n = 1,487$; на 4 мм ближе к зоне контакта $n = 1,497$; на контакте $n = 1,517$ (все эти стекла бесцветны). Показатели преломления стекла для зоны расплава по гранату следующие: 4 мм в верх зоны $n = 1,531$, середина $n = 1,581$ и низ ампулы $n = 1,597$. Из приведенных данных следует, что за время эксперимента явлений конвекции не было, а диффузионные процессы не могли обеспечить выравнивания составов между двумя этими расплавами ввиду небольших скоростей диффузии ионов в расплаве (см. главы IV и VI).



Показатели преломления стекол

№ опыта	Верхняя зона	Средняя зона	Нижняя зона
554	1,492	1,486	1,502
555	1,496	1,496	1,502
564	1,495	1,489	1,515
566	1,495	1,494	1,515
568	1,489	1,494	1,497

В опытах фиксируется тенденция увеличения показателя преломления стекла от верхней части ампулы к пограничной зоне с гранатом, что отображает нарастание степени взаимодействия в системе расплав—гранат (табл. 20).

В экспериментах заслуживают внимания следующие моменты, интересные с общепетрологических позиций.

1. Эксперимент протекает в изотермических условиях при наличии граната, играющего роль своеобразного кислородного буфера, что приводит к разложению воды в ходе окисления $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ и расширению поля андрадита. Схема процесса имеет вид



Повышение активности водорода способствует расширению поля альмандина, т. е. гранат + $H_2O \rightarrow$ андрадит + $H_2 \rightarrow$ альмандин, что и подтверждается наблюдаемой в шлифах зональностью. Но поскольку количество воды в ампуле, по сравнению с гранатом, велико, то нарастание активности воды (кислорода) ведет к замещению альмандина гематитом, т. е. ряда андрадит \rightarrow альмандин \rightarrow гематит. обусловлен вариациями активности кислорода в зоне взаимодействия расплава с гранатом.

2. Так как активность воды по длинной оси ампулы неодинакова и минимальна в реакционной зоне, то интересно одновременное образование ассоциации гранат + волластонит (или плагиоклаз) \pm гематит в нижней части ампулы (в реакционной зоне) и кристаллизации кварца и калишпата в верхней части, резко обогащенной водой. Если перенести это явление на природные условия, то можно говорить об одновременности течения процессов магматического замещения и связанного с ним минералообразования с кристаллизацией всей массы гранитовидного расплава.

3. Экспериментально доказана возможность кристаллизации мусковита в гранитном расплаве, обедненном Ca, Mg и Fe при $P = P_{H_2O}$, когда одновременно начинают кристаллизоваться кварц и полевой шпат. Тем самым подтверждается возможность

Рис. 35. Общий вид гранитного (светлое) и гранатового стекла после эксперимента.
 а — $P = 1500$ атм H_2O , $T = 850^\circ C$, время 1 ч. $\times 50$; на дне ампулы новообразования пироксена; б — $P = 1200$ атм H_2O , $T = 850^\circ C$, время 212 ч. $\times 5$.



магматического образования мусковитовых гранитов в природных условиях.

4. При прочих равных условиях при взаимодействии гранитного расплава, насыщенного водой с гранатом, снижение температуры ниже 800°C , ведет к замене гранат-воластонитовых парагенезисов на гранат-плагноклазовые. Зональность гранатов, наблюдаемая в скарнах магматической стадии, может быть объяснена вариациями активности кислорода, обусловленной буферующим влиянием железа в этом минерале.

5. В общем течении процесса данного эксперимента все минеральные фазы, за исключением гематита (магнетита), можно рассматривать как метастабильные. Если перенести полученные результаты на природные объекты, то можно полагать, что при воздействии насыщенных водой и пересыщенных щелочами гранитных расплавов на пироксен (диопсид) — гранатовые породы пироксен более устойчив по сравнению с гранатом, но если процесс дойдет до конца, то следует ожидать обогащения остаточного гибридного расплава магнетитом или гематитом.

НЕКОТОРЫЕ СТРУКТУРНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ЭВОЛЮЦИИ СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВОВ

В описанной серии экспериментов в расплавах наблюдались разнообразные процессы — кристаллизация, конвекция, растворение, расслоение, образование флюидных включений и т. д. Вся гамма перечисленных явлений в значительной мере зависит от структурно-энергетического состояния силикатных расплавов, обуславливающего накопление одних компонентов в расплаве, а других во флюидной фазе.

После экспериментов при изучении шлифов в стекле были обнаружены газово-жидкие включения размером от 0,05 до 0,04 мм в диаметре (рис. 36). Хорошо выделяются три вида включений: 1) газово-жидкие; соотношение фаз по объему: газа 8% и жидкости 92%; 2) газово-жидкие включения с твердой фазой, представленной кубиками NaCl и KCl; соотношение фаз непостоянно: газа 5—8 и жидкости 45—82%, твердой фазы 10—50%; 3) включение без газовой фазы: твердой фазы 25% и жидкости 75%.

Наиболее распространены включения второй группы. Процентное соотношение различных видов включений установить сложно, так как большая масса включений вскрыта при изго-

Рис. 36. Газово-жидкие включения с твердой фазой (NaCl + KCl) в расплаве.

$P = 2500$ атм H_2O , $T = 900^{\circ}\text{C}$, без анализатора. $\times 800$.

товлении шлифов. По всем разновидностям включений газовая фаза не превышает 8%, что свидетельствует о достаточной корректности экспериментов и незначительном участии CO_2 в процессе.

Наблюдается четкая приуроченность газовой-жидких включений к верхней части гранитного стекла и различным пустотам в стекле, образованным в ходе эксперимента; причем цепочечные скопления пузырей имеют тенденцию располагаться параллельно стенкам ампулы.

Распределение газовой-жидких пузырьков по всему объему стекла неравномерно: непосредственно в пограничной зоне они отсутствуют, на расстоянии 1—2 мм от контакта включения составляют 5—10% всего объема, в самой верхней части ампулы и вокруг пустот — до 60% объема.

При детальном просмотре всех шлифов газовой-жидкие включения с твердой фазой установлены во всех опытах за небольшим исключением. Наличие NaCl и KCl в пузырьках подтверждено рентгеноструктурным анализом. Поскольку хлор в гранитном расплаве не содержался, а в гранате его количество не превышало 0,1%, то весьма интересно появление в составе газовой-жидких включений NaCl и KCl .

Эти данные еще раз подтверждают эксперименты И. Д. Рябчикова о преимущественном обогащении хлором флюида равновесного с гранитным расплавом. Наличие концентрированных флюидов в газовой-жидких включениях еще не подтверждает обогащение расплава компонентами флюида, обычно это следствие механизма перераспределения компонентов в системе расплав — флюид.

Во всех опытах небольшой длительности гранитные стекла отличаются неоднородностью, значительным количеством пузырей, часто заполненных раскристаллизованным кварцем и микровключениями. Почти во всех экспериментах стекло имеет «блочную» структуру: в тесном срастании находятся прозрачные и полупрозрачные, бесцветные и розоватые блоки. Это указывает на то, что в начальной стадии система далека от равновесия.

Верхняя часть стекла, как правило, раскристаллизована сильнее. Здесь образуются кварц и полевой шпат. Обычно это единичные зерна и мелкие скопления. В исключительных случаях, когда по каким-либо причинам (наличие пустот и крупных пузырей) нарушается взаимодействие граната со всем объемом гранитного стекла, кристаллизация происходит более интенсивно до образования дендритовидного и копьевидного кварца размером от 0,003 до 3,5 мм (рис. 37). В тех случаях, когда наступало растворение (расплавление) диоксида или граната, постоянно наблюдалась очень низкая смесимость расплавов и слабая конвекция гибридного расплава вдоль стенок ампулы в экспериментах с диоксидом. В длительных экспериментах обособление двух расплавов проявляется особенно четко, когда между



Рис. 37. Образование копьевидного кварца в гранитном расплаве.
 $P = 2500$ атм H_2O , $T = 900^\circ C$, время 1 ч. $\times 40$.

собственно гранитным расплавом и расплавом, образовавшимся по пироксену или гранату, постепенных переходных зон не отмечается и, как правило, эти границы резкие. Из изложенного видно, что однозначно фиксируется тенденция к расслоению двух систем, в одной из которых преобладают высокополимеризованные формы (гранитная часть системы), а в другой — низкополимеризованные. Чтобы полнее понять сущность этого явления, необходимо обратиться к структуре силикатных расплавов.

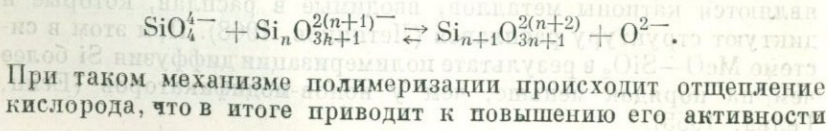
Согласно О. А. Есину и П. В. Гельду (1955), силикатные расплавы сочетают в себе свойства ионных жидкостей, полимеров и полупроводников, что обусловливается набором и свойствами компонентов, входящих в его состав. В таких расплавах выделяются области полимерных малоподвижных цепей Si и O и щелевые полости между ними, по которым в основном двигаются катионы металлов. Эти цепи являются ничем иным, как кремнекислородными полимерами, существование которых доказано методами ИК-спектроскопии, когда в Ca_2SiO_4 установлен анион SiO_4^{4-} , а в $Ca_3Si_2O_7$ — анион $Si_2O_7^{6-}$. Причиной полимеризации являются катионы металлов, вводимые в расплав, которые и диктуют структуру расплавов (Летников, 1968). При этом в системе $MeO-SiO_2$ в результате полимеризации диффузия Si более чем на порядок меньше, чем у ионов-модификаторов (Есин, Гельд, 1955).

Структура силикатных расплавов обуславливается термодинамическими свойствами ионов, входящих в его состав. Согласно теории О. А. Есина (Есин, Гельд, 1955), в расплавах катионы разделяются на две группы: первая — Ca, Mg, Na, Fe и другие, имеющие преимущественно ионную связь с кислородом; вторая — Si, P, Al, B, V и т. п., у которых доля ковалентной связи больше. Расплавы с малым содержанием катионов второй группы в хорошем приближении подчиняются теории совершенных ионных растворов, по которой активность компонента равна произведению ионных долей. Повышение концентрации катионов этой группы приводит к полимеризации расплавов и значительным отклонениям от названной теории.

Все рассматриваемые кислые расплавы с содержанием SiO_2 на 60—73% сильно полимеризованы и их поведение не может анализироваться с позиций теории совершенных ионных растворов. Так, введение в расплав, недосыщенный кремнеземом, CaO или других катионов первой группы заметно повышает в нем активность ионов кислорода, а второй группы, в частности SiO_2 , резко ее снижает, что фиксировалось по изменению отношения $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{FeO}$. При постоянном давлении CO_2 , H_2O и O_2 в газе равновесие $2\text{Fe}^{2+}(\text{шлак}) + 1/2 \text{O}_2(\text{газ}) + 2\text{O}^{2-}(\text{шлак}) = \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{шлак})$ при добавлении CaO сдвигается вправо и при введении SiO_2 — влево.

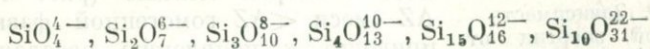
Это положение хорошо иллюстрируется экспериментами по взаимодействию гранитного расплава с гранатом, когда скопления гематита образуются в придонной части ампулы, где активность Ca и Mg максимальна, что приводит к наибольшей деполимеризации расплава и повышению активности кислорода.

К. Массон с сотрудниками (Masson e. a., 1970) с позиций полимеризации рассмотрел активность и распределение ионов в жидких силикатах. Отправной тезис авторов — представление о том, что физико-химические модели, апробированные на органических полимерах, можно с успехом перенести на силикатные расплавы, иллюстрируется на бинарных силикатных системах. Всякий бинарный силикатный расплав $\text{Me}-\text{SiO}_2$ рассматривается как жидкость, состоящая из катионов Me^{2+} , ионов свободного кислорода O^{2-} в мономерных и полимерных структурных единицах, находящихся в динамическом равновесии. Естественным ходом эволюции расплавов является «уплотнение» полимеров, полученных из мономеров SiO_4^{4-} , а распределение ионов в такой системе можно рассматривать с точки зрения состояния равновесия между ионами SiO_4^{4-} и любыми видами полимерных цепей длиной n и ионами кислорода



в системе. Таким образом, продуктом полимеризации силикатных ионов является ион кислорода O^{2-} , накапливающийся в системе до состояния равновесия. При идеальном развитии процесса в «чистой» силикатной системе будут только два вида анионов — кислорода и силиката, на базе которых и возникают все соединения в этой системе.

На примере системы $FeO-SiO_2$ при $T = 1530-1680^\circ K$ К. Массон (Masson e. a., 1970) вычислил содержание видов силикатных анионов от $Si_4O_4^{4-}$ до $Si_{10}O_{31}^{22-}$ в зависимости от содержания SiO_2 (рис. 38). Каждый из ионов



переходит через максимум в заданных составах. Содержание SiO_2 протабулировано лишь до 50%, но полученная диаграмма весьма примечательна. Независимо от количества SiO_2 во всех случаях для данной бинарной системы наибольшее развитие получил $Si_4O_4^{4-}$, у которого в экстремальной точке концентрация в 4, 6, 8, 12 и 20 раз больше, чем у всех остальных перечисленных силикатных анионов. На втором месте по значимости для данной системы находится $Si_2O_7^{6-}$, все остальные ионы занимают подчиненное положение. Вместе с тем не следует забывать, что в конечном итоге наряду с содержанием SiO_2 более важное влияние на состав силикатных ионов оказывает набор и количество катионов-модификаторов, и именно катионы «диктуют» структуру силикатных расплавов в природных условиях (Летников, 1968), обуславливая в конечном итоге их склонность к ликвации, дифференциации, расслоению и т. д.

Любое расслоение можно рассматривать как стремление системы обособить термодинамически неравновесные фазы. Это убедительно подтверждают данные геологической практики. Так, в основных и ультраосновных породах сульфидные минералы обособляются от

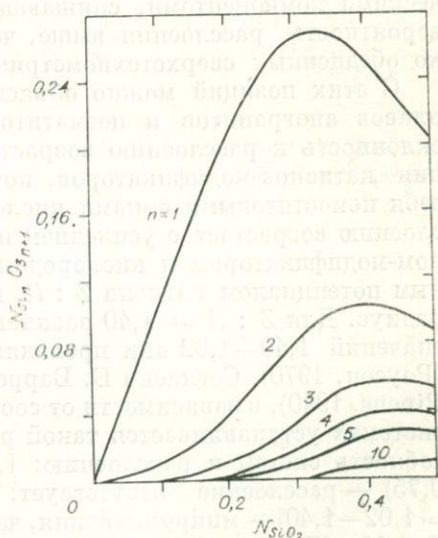


Рис. 38. Содержание различных видов силикатных анионов в зависимости от наличия SiO_2 (Masson e. a., 1969).

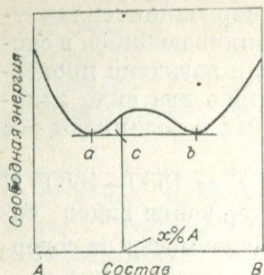


Рис. 39. Зависимость свободной энергии от состава двойных систем, расслаивающихся при остывании (Роусон, 1970.)

силикатных, в ультраосновных — щелочные и основные породы алюмосиликатов с меньшими значениями ΔZ отделяются от цепочечных и основных, для которых эти значения максимальны. Согласно Г. Роусону (1970), в случае, когда гомогенная фаза системы $A-B$, содержащая $x\% A$ и $(100-x\%) B$, разделяется на две фазы, одна из которых содержит компонента A больше $x\%$, а вторая меньше (рис. 39), то ΔZ смеси $< \Delta Z$ гомогенной фазы, что приводит к появлению расслаивания в области между составами a и b , где свободная энергия смеси фаз (точка c на рис. 39) меньше свободной энергии однородных фаз a и b .

Особое значение для петрологии имеет то обстоятельство, что в системе имеется критическая температура ($T_{\text{крит}}$), выше которой расслоение не происходит. Выше критической температуры свободная энергия имеет единственный минимум и гомогенная фаза является наиболее стабильной. Следовательно, для каждой силикатной системы будет своя критическая температура, выше которой ее расслоение становится невозможным. В этом плане у систем, обогащенных водой и сверхстехиометрическими компонентами, снижающими температуру плавления, вероятность расслоения выше, чем у систем того же состава, но обедненных сверхстехиометрическими компонентами.

С этих позиций можно объяснить случаи расслоения расплавов апогранитов и пегматитов. В силикатных расплавах склонность к расслоению возрастает при увеличении содержания катионов-модификаторов, которые стремятся окружить себя немоститовыми ионами кислорода. Эта склонность к расслоению возрастает с усилением прочности связи между катионом-модификатором и кислородом, которая определяется ионным потенциалом катиона $Z : R$, где Z — заряд иона, R — его радиус. Для $Z : R = 1,40$ расплавы однофазны, но в интервале значений $1,40-1,02$ они проявляют тенденцию к расслоению (Роусон, 1970). Согласно Б. Варрену и А. П. Пинкису (Warren, Pincus, 1940), в зависимости от соотношения $Z : R$ в силикатных системах устанавливается такой ряд влияния катионов на способность систем к расслоению: I. Cs—Rb—K ($Z : R = 0,61-0,75$) — расслоение отсутствует; II. Na—Li—Ba ($Z : R = 1,02-1,40$) — микроликвация, частичное расслоение; III. Sr—Ca—Mg ($Z : R = 1,57-2,56$) — полное расслоение. Если продолжить этот ряд в сторону увеличения валентности и уменьшения ионного радиуса, то такие катионы-модификаторы, как Sn^{4+} , W^{6+} , Ta^{5+} , Nb^{5+} , Mo^{4+} , Zr^{4+} и т. д. должны оказывать силь-

ное расслаивающее действие на силикатные системы. В этом плане становится понятной способность массивов магматических апогранитов к расслоению, поскольку наряду с высокими содержаниями F и H_2O они обогащены катионами-модификаторами Li, Na, Sn, W, Mo, Ta, Nb, Zr и другими, которые способствуют расслоению расплава и возникновению зональных массивов. Следует обратить внимание на предпочтительность Na по сравнению с K в отношении способности образования расслоенных силикатных систем.

Стремление расплавов к ликвации можно рассматривать как один из актов термодинамического упорядочения системы, поскольку расслоенный расплав в каждой точке будет более близок к термодинамическому равновесию, чем не расслоенный. Эффективность процесса расслоения будет тем больше, чем больше разница в энергетических характеристиках ливирующих компонентов расплава. Исходя из изложенного, становится понятной отмеченная нами закономерность в расслоению полученных в экспериментах силикатных расплавов. Свободные энергии силикатных расплавов существенно отличаются друг от друга (Летников, 1968) при различии в температурах солидуса и ликвидуса, когда в гранитной части системы кристаллизуются кварц и полевой шпат, а в пироксен-гранитовой — образование силикатов не отмечалось.

ХИМИЗМ ПРОЦЕССА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ГРАНИТНЫЙ РАСПЛАВ—СИЛИКАТ

Микрохимические анализы продуктов эксперимента позволили в общих чертах оценить химизм процесса взаимодействия. В табл. 21 приведены наиболее представительные результаты анализа гранитного стекла на разном удалении его от зоны контакта с диопсидом.

В данном случае оценивается степень миграции отдельных компонентов их расплава в пироксен и наоборот, а также переход их во флюидную фазу. При исходном содержании в расплаве искусственного гранита Na_2O 8% и K_2O 10% из аналитических данных очевидно (см. табл. 21), что во всех случаях калий в значительно большей мере, чем натрий, уходит из расплава и только в одном случае (опыт № 582) приконтактовая зона гранита обедняется натрием больше, чем калием. Из этого можно сделать вывод, что в обстановке высокой активности воды и кремнезема более щелочной калий обладает большей подвижностью по сравнению с менее щелочным натрием. Аналогичная зависимость устанавливается и для пары Rb—Li, когда степень выноса рубидия в несколько раз выше, чем лития по сравнению с исходным содержанием их в расплаве.

Результаты анализов в модели расплава гранита — диопсид

№ опыта	T, °C	P, атм H ₂ O	Время, ч	Параметры модели	Элементы								
					Na ₂ O	K ₂ O	Rb ₂ O	Li ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
570	750	2500	1	Расплав 10 мм, диопсид 5 мм; проба: 1) верх ампулы 2) приконтактовая зона расплава	7,16	7,34	0,032	0,093	70,6	11,05	0,37	0,03	—
					—	—	—	—	70,50	10,82	0,12	0,03	—
572	850	1500	8	Расплав 10 мм, диопсид 4 мм; проба: 1) гранитное стекло	7,22	7,46	0,03	0,098	70	10,6	0,25	0,04	0,02
574	850	1000	1,15	Расплав 12 мм, диопсид 4 мм; проба: 1) гранитное стекло	7,59	7,08	0,036	0,096	69,9	11,39	He обн.	0,09	0,07
579	900	1000	4	Расплав 12 мм, диопсид 4 мм; пробы: 1) приконтактовая зона гранита 2) верх ампулы	7,56	7,52	0,032	0,084	69,40	11,65	0,25	0,15	0,13
					7,90	7,22	0,032	0,099	70,30	10,85	0,19	0,03	0,02
580	900	1000	75	Расплав 10 мм, диопсид 4 мм; пробы: 1) верх ампулы 2) ближе к контакту с диопсидом	8,17	7,58	0,03	0,106	68,80	10,35	0,12	0,03	0,01
					7,16	7,34	0,032	0,093	67,60	11,05	0,07	0,11	0,05
582	800	2000	8	Расплав 10 мм, диопсид 4 мм; проба: 1) приконтактовая зона гранита	5,25	7,34	0,026	0,038	67,8	13,9	0,06	0,05	0,04

При этом характерно, что равновесие в системе для рубидия наступает очень быстро и в экспериментах разной длительности (от 1 до 75 ч) содержание его в стекле практически постоянно. В опыте № 579 хорошо видно, что содержание лития в приконтактной зоне гранитной системы снижается, такая же зависимость фиксируется и в опыте № 580. Можно сказать, что в водонасыщенном гранитном расплаве во флюидную фазу и в контактирующий с расплавом пироксен в основном выносятся калий и рубидий, а натрий и литий накапливаются в расплаве. Таким путем в природных условиях, возможно, формируются в верхних частях гранитных магматических колонн расплавы апогранитов, обогащенные натрием и литием, т. е. альбитовые граниты с литиевыми слюдами.

При длительных экспериментах устанавливается тенденция к выносу кремния и алюминия из расплава, особенно из приконтактной зоны, прилегающей к пироксену.

Искусственный гранитный расплав не содержал Mg, Ca и Fe. Анализы показывают (см. табл. 21), что из этих трех элементов железо в значительно большей мере поступало в расплав, фиксируясь по всему объему гранитной части модели. Только в самом длительном эксперименте (опыт № 580) отмечается преимущественная концентрация железа в приконтактной зоне со стороны расплава. При низких концентрациях Mg и Ca что-нибудь определенное об их распределении в системе сказать нельзя. Ясно одно, что они поступали из диопсида в расплав, отмечаясь и в тыловых частях гранитной зоны. Доказательством этому служат результаты кластер-анализа всей совокупности проб, выполненных на ЭВМ (рис. 40). Здесь имеет место отчетливое разделение проб на две группы (в одну из них объединяются анализы гранитных стекол из тыловых зон, а в другую — из приконтактных), которое указывает не только на различие в содержаниях компонентов, но и на разный характер массопереноса в этих зонах.

Описанные закономерности характерны также и для модели расплава гранита — гранат, наиболее полные аналитические данные по которой приведены в табл. 22. Здесь также активно фиксируется преимущественный вынос из расплава калия по сравнению с натрием и значительное обеднение его рубидием. Точно так же фиксируется повсеместное поступление в расплав из граната Fe, Mg и Ca. Если сравнить длительные эксперименты (опыты № 563 и 573), то можно сделать вывод, что рост

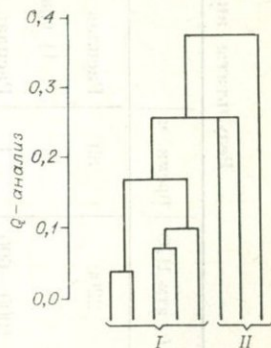


Рис. 40. Кластеризация анализов из гранитной части модели расплава гранита — гранат, I — тыловые, II — приконтактные зоны.

Результаты анализов в модели расплав гранита — гранат

№ опыта	T, °C	P, атм H ₂ O	Время, ч	Параметры модели	Na ₂ O	K ₂ O	Rb ₂ O	FeO	CaO	MgO
563	800	2200	80	Расплав 10 мм, гранат 4 мм; проба: 1) гранитное стекло	4,66	3,60	0,02	0,39	0,45	0,03
566	900	1000—600	1	Расплав 10 мм, гранат 4 мм; пробы: 1) верх гранитной части модели 2) приконтактовая часть гранита	5,26 5,20	6,07	0,025	0,06 0,07	0,03 0,02	0,01 0,01
568	900	2500	1	Расплав 10 мм, гранат 4 мм; проба: 1) стекло гранита	4,86	5,44	0,025	0,07	0,02	0,01
571	850	1500	1	Расплав 10 мм, гранат 3 мм; проба: 1) стекло гранита	5,21	5,83	0,028	0,05	0,05	0,01
573	850	1200	242	Расплав 7,5 мм, гранат 4 мм; пробы: 1) стекло на дне ампулы 2) стекло у контакта с гранитом 3) гранитное стекло у контакта 4) верх ампулы	4,06 4,16 3,68 3,78	3,46	0,013	7,93 7,94 0,11 0,11	8,13 8,24 0,53 0,58	0,04 0,04 0,04 0,05

P_{H_2O} приводит к обогащению расплава железом, которое выносилось из расплавленного граната. Наиболее представительным в данной серии является опыт № 573, длительностью 212 ч, в ходе которого были проанализированы все зоны. В этом эксперименте зафиксировано отчетливое расслоение стекла на темное (гранатовое) и светлое (гранитное), но для них характерно высокое содержание щелочей — в темном стекле содержание натрия выше, чем в гранитном (см. табл. 22). Происходит перераспределение щелочей между двумя расслоенными расплавами, когда натрий более чем на 50% переходит из кислого гранитного расплава в «основной» с высоким содержанием Ca ($>8\%$) и Fe ($\approx 8\%$). Если в расплав, образованный по гранату, перешло $\sim 50\%$ Na, $\approx 35\%$ K и $\sim 15\%$ Pb, то в гранитный расплав миграция была намного меньшей: $\sim 0,2\%$ Fe (с учетом образования зоны гематита по дну ампулы), $\sim 0,1$ Ca и $\approx 10\%$ Mg, т. е. Ca и Fe в гранитный расплав переходят в ничтожных количествах и преимущественная миграция устанавливается для Mg при значительном обогащении «основного» расплава щелочами. В данном случае происходит гранитизация более основного расплава за счет миграции в него щелочей и кремнезема (что очевидно из сопоставления показателей преломления стекол). Если обратиться к природным условиям, то по аналогии можно считать, что основные расплавы, внедрившиеся в магматическую камеру, выполненную водонасыщенным гранитным расплавом, будут изменяться под воздействием флюидов из гранитной магмы, что обогатит их водой, щелочами (в первую очередь натрия ем) и кремнеземом. В конечном счете образуются такситовые щелочные основные расплавы, обогащенные амфиболами и биотитом, что часто и отмечается в природных условиях, когда в гранитоидах широко развиты дайки и тела щелочных основных пород, которые не отмечаются во вмещающих породах за

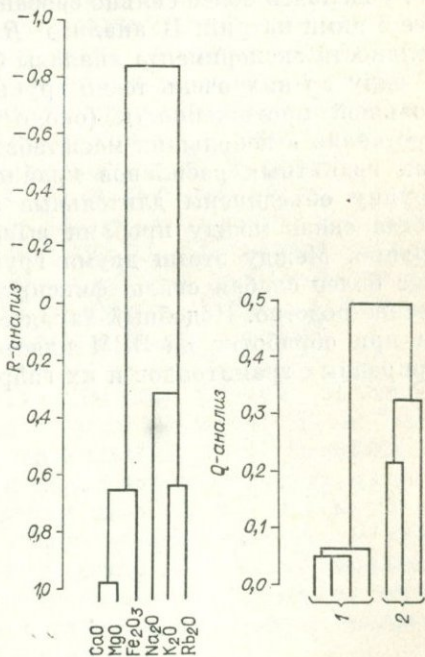


Рис. 41. Кластер-анализ системы расплав гранита — гранат при $P = P_{H_2O}$. 1 — кратковременные и 2 — длительные эксперименты.

пределами гранитоидных массивов (Кокчетавская глыба).

Ориентировочная оценка распределения проанализированных элементов показывает, что если натрий в основном концентрируется в расплаве, то калий в значительных количествах (1,0 — 1,5%) переходит во флюидную фазу. В еще большей мере это относится к рубидию. Вопрос о Fe, Mg и Ca остается открытым, так как большая часть железа связана в гематите, а кальций и магний в мелких кристаллах пироксена, которые не попали в анализ. Но даже из этих данных можно сделать важный петрологический вывод о том, что при сосуществовании двух расплавов — кислого и основного — в условиях насыщения водой натрий перераспределяется преимущественно в основной расплав, а калий в кислый.

Высказанные соображения хорошо иллюстрируются данными кластер-анализа по системе расплав гранита — гранат — H_2O (рис. 41). В анализе *R*-типа произошло разбиение элементов на две группы: первая — Ca, Mg, Fe и вторая — Na, K, Rb; между этими двумя группами устанавливается отрицательная зависимость. При этом наиболее сильная связь устанавливается между Ca и Mg, к ним с меньшей силой связи примыкает железо; у щелочей более сильно связаны K и Rb, и значительно слабее с ними натрий. В анализе *R*-типа в зависимости от длительности эксперимента анализы были разбиты на две группы. В одну из них очень тесно группировались эксперименты небольшой протяженности (около 1 ч), когда взаимодействие протекало в небольших масштабах и поэтому разница в составах гранитных расплавов крайне незначительна. Во вторую группу объединены длительные эксперименты (80 и 212 ч), когда связь между пробами выражена слабее, чем в первой группе. Между этими двумя группами проб устанавливается еще более слабая связь, фиксирующая их отдаленное генетическое родство. Подобный характер зависимости устанавливался при обработке на ЭВМ кластер-методом данных анализов природных гранитоидов и их гибридных разностей.

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ И ПРОБЛЕМА РЕАКЦИОННОГО МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ

Вся история химии знаменуется непрерывными попытками ввести универсальную систему учета химических и физико-химических свойств соединений. По мнению многих исследователей, такой единой шкалой могло служить представление о кислотности — основности химических соединений. Большая часть этих работ базировалась на исследовании водных или неводных растворов и лишь в последние 20—30 лет были предприняты попытки распространить теорию кислотно-основного взаимодействия на силикатные минералы и твердые кристаллические фазы. Теория кислот и оснований, понятия «кислотности» и «основности», применимые к минералам, излагались в работах Д. С. Коржинского, В. В. Щербины, В. А. Жарикова, Л. Л. Перчука, А. А. Маракушева, Ф. А. Летникова, В. С. Урусова и других и наиболее полно освещена в специальном обзоре Ю. Н. Кочкина (1969). Для более полного понимания современного состояния проблемы целесообразно кратко осветить основные моменты ее развития в общем виде применительно к растворам, расплавам и твердым фазам.

Первыми работами в этом направлении следует считать исследования Р. Бойля, А. Л. Лавуазье, Г. Деви, от которых к настоящему времени остался лишь введенный Ж. Л. Гей-Люссаком термин «водородная кислота» (Н-кислота). Й. Я. Берцелиус, пожалуй, первым в своей дуалистической теории оперировал представлениями об электрических силах, которыми атомы связаны друг с другом, и прозорливо показал, что амфотерность свойственна любому веществу. В большинстве своих построений он оперировал минеральными видами, от чего впоследствии отошли более поздние исследователи, опираясь в основном на данные по водным системам.

Общеизвестная теория Аррениуса — Оствальда рассматривает химическое соединение во взаимодействии с водой, когда при диссоциации оно образует или ионы водорода (кислорода) или гидроксил-ионы (основные). При взаимодействии кислоты

(H^+) и основания (OH^-) образуется H_2O . На базе этой реакции создана шкала значений рН. Очевидно, что эта теория неприемлема для анализа процессов в неводных срезах.

Протонная теория Брекстеда — Лоури действительно лишь для протонсодержащих растворителей и устанавливает определенную связь между кислотами и основаниями: кислота является донором протонов, а основание их акцептором.

В фундаментальной теории Г. Н. Льюиса кислота представляет собой координационно-ненасыщенное соединение и способна присоединять электронную пару с образованием координационной ковалентной связи. Основание характеризуется наличием свободной электронной пары, т. е. отнесение вещества к кислоте или основанию базируется исключительно на структурных признаках, что, конечно, нельзя признать удачным.

Более универсальное значение имеет кислотно-основная концепция Гутмана — Линдквиста, которые считают, что кислотно-основные свойства иона проявляются в процессе взаимодействия с растворителем. Соединение обладает кислотными свойствами, если оно отщепляет при взаимодействии с растворителем положительно заряженную частицу, а если отдает отрицательную частицу, то оно обладает основными свойствами. Прогрессивным моментом этой теории является то, что за соединением не закрепляется каких-то определенных свойств кислоты или основания, а они проявляются в зависимости от того, с каким соединением оно взаимодействует и может реагировать или по кислотному, или по основному типу.

Кислотно-основная теория М. И. Усановича (1953) явилась значительным шагом вперед, поскольку носила обобщающий характер. По этой теории кислота — это вещество, способное отдавать ион водорода или другой катион или присоединять какой либо анион, т. е. кислоты способны отдавать электроположительные частицы и присоединять электроотрицательные. Основания — это соединения, способные отдавать электроны или анионы или присоединять протон или другой катион. М. И. Усанович разделяет элементы на кислотные и основные и приходит к выводу, что сила оснований и кислот обратно пропорциональна силе сопряженных кислот и оснований или же сильная кислота соответствует слабому основанию и наоборот. Чем ниже потенциал ионизации металла, тем сильнее основание, т. е. металлы, отдавая электроны, начинают проявлять основные свойства, и чем выше ионизационный потенциал, тем сильнее катионная кислота.

Наиболее ценным выводом из теории М. И. Усановича следует считать, что амфотерность можно рассматривать как общее свойство полярных соединений, хотя это не исключает преобладания кислотных или основных свойств. Весьма важно, что кислотные или основные свойства зависят от природы

реагирующих веществ, а не являются их постоянным стереохимическим фактором.

Создатели протонной теории считали, что кислотой является вещество, отдающее протоны основанию, а основание — вещество, которое может принимать в свой состав протоны. Но, например, силикатные расплавы построены на базе SiO_2 и к ним протонная теория практически неприменима. Вместе с тем согласно идеям, развиваемым М. И. Усановичем (1953) и другими исследователями, кислотность и основность веществ являются относительными свойствами в зависимости от того, с какими веществами оно сочетается. С этой точки зрения все вещества амфотерные. Это обстоятельство отчетливо ограничивает понятие кислотности — основности и говорит о том, что понятие «кислота» или «основание» не абсолютные свойства данного вещества, а изменяется в зависимости от присутствия других соединений в сочетании с ним, термодинамических параметров всех этих соединений и PT -условий системы. Поэтому наиболее целесообразны попытки рассмотрения проблемы «кислотности — основности» с позиций термодинамических свойств систем, когда для всех ее компонентов будет одна мера искомой величины и одна система отсчета.

Весьма созвучной с теорией М. И. Усановича, и по сути дела повторяющая один из его основных тезисов, является теория экранирования, предложенная В. Вейлем (Weyl, 1956). Суть теории экранирования заключается в том, что кислотность системы рассматривается как свойство, обратно пропорциональное степени, с которой катионы экранированы анионами, полное экранирование отвечает нулевой кислотности. Нетрудно убедиться, что теория экранирования есть не что иное, как влияние на кислотность соединения степени координации его центрального атома, которое и было рассмотрено М. И. Усановичем. Экранирование центрального катиона в интерпретации В. Вейля это более ранние представления М. И. Усановича о том, что соединение может выполнять функции основания или кислоты до тех пор, пока оно не будет координационно насыщено. Но вместе с тем чисто структурные параметры не могут характеризовать изменение кислотности соединений с одинаковой степенью координации, решающее значение будет иметь энергия связи катион — анион.

Так, Г. И. Беляев и другие (1966) на основании экспериментальных и расчетных данных пришли к выводу, что мерой кислотности — основности окисной системы является парциальная свободная энергия кислородных ионов в системе. Рассмотрим в этом плане группу окислов с координационным числом 6: CaO , MgO , FeO , MnO , но с разными значениями химического сродства ΔZ . В табл. 23 приведены значения ΔZ (Robbie, Waldbaum, 1968), P_{O_2} образования этих окислов при 25 и 1500°C (Крестовников и др., 1963), температуры плавления

Физико-химические свойства окислов с координационным числом 6

Окисел	$-\Delta Z_T$, ккал/моль		P_{O_2} образования в T -интервале	$T_{пл}$, °C	Энергия диссоциации окислов, ккал/моль
	25 °C	1500 °C			
CaO	144,3	109,1	$10^{-150} - 10^{-20}$	2600	94,0
MgO	136,0	86,2	$10^{-150} - 10^{-16}$	2640	76,0
MnO	86,7	59,1	$10^{-120} - 10^{-10}$	1758	—
FeO	60,1	38,5	$10^{-80} - 10^{-8}$	1351	63,5

ния и энергии диссоциации окислов (Торопов, Барзаковский, 1963; Куликов, 1969), отображающие меру устойчивости данных соединений. Из приведенных данных очевидна связь между величиной ΔZ и устойчивостью окислов, хотя координационное число у них одинаково.

Величина ΔZ функционально связана с количеством ионов в данном соединении, поэтому в еще большей мере она определяется полнотой взаимодействия между катионами и анионами в нем. Чем полнее прореагировали между собой катионы и анионы, тем прочнее связь между ними, выше устойчивость и степень компенсации свободных энергий, тем ближе система к минимуму свободной энергии и тем выше парциальная свободная энергия аниона и основность соединения в целом. Если отнести значения ΔZ к 1 грамм-атому кислорода в данном соединении, то практически можно будет оперировать относительными величинами парциальных свободных энергий кислородных ионов в данной фазе или системе (Летников, 1965). В рассматриваемом случае ряд возрастания кислотности в интервале 25—1500°C будет следующий: Ca—Mg—Mn—Fe. В этом же направлении происходит и снижение оптимального значения P_{O_2} , необходимого для образования этих окислов. Аналогичные зависимости обнаруживаются и для других классов соединений. Следовательно, чем выше ΔZ данного соединения (в ряду ему подобных), тем ближе система к минимуму свободной энергии и тем ниже ее кислотность.

Таким образом, мерой кислотности твердых фаз, расплавов, растворов, газов является парциальная свободная энергия аниона, которую можно выразить и через его активность (Летников, 1972). Действительно, под активностью принято понимать способность соединения выделиться в самостоятельную фазу. Поэтому, чем выше энергия связи металл — анион, тем ниже активность последнего. Следовательно, если рассмотреть в изобарических условиях диаграмму окислов или силикатов $\Delta Z_{T/n} - T$ (где n — число анионов кислорода в минерале), то получаем ряд изменения кислотности — основности для конкретного

класса соединений (рис. 42). Например, для окислов наибольшей основностью (и наименьшей кислотностью) будет характеризоваться CaO (ΔZ от 25 до 1000°C от $-144,4$ до -120 ккал/г-атом кислорода), а наивысшей кислотностью — Au_2O_3 (значения $\Delta Z/n$ соответственно от 6 до 89 ккал/г-атом кислорода). Весь путь эволюции силикатных систем от гипербазитов до аляскитов (ряд Боуэна в его общем виде) можно представить как стремление системы к минимуму свободной энергии, характеризующее уменьшением величины $\Delta Z/n$ соответствующих силикатов. Если при-

держиваться такой точки зрения, то построение петрологически приемлемой шкалы кислотности — основности минералов и пород должно идти по линии сравнения в PT -координатах их значений $\Delta Z/n$ (Летников, 1969). Таким образом, эволюция силикатных систем в PT -координатах от основных пород до кислых — путь повышения кислотности отдельных минералов и повышения валовой кислотности расплавов и пород, из которых они состоят. В этом отношении очевидно совпадение рядов изменения «кислотности» в отношении их насыщения SiO_2 и «кислотности» как термодинамической функции, определяющей уменьшение парциальной свободной энергии кислорода в фазах системы при одновременном возрастании в ней активности кислорода.

Этот вывод имеет важное петрологическое значение. Повышение в силикатном расплаве активности кислорода — это не что иное, как обязательная предпосылка для образования в расплаве воды или гидроксильных групп, поскольку водород (протон) постоянно присутствует в системе. Если обратиться к природным объектам, то свободный водород характерен для глубинных пород основного, ультраосновного и ультраосновного-щелочного состава, в которых фиксируются недоокисленные Ti , Ta , Nb и преобладает закисный Fe . Это указывает на то, что эти породы формировались в обстановке исключительно низкой активности кислорода (Нарсеев, Летников, 1969). Вследствие этого, в таких породах и фиксируется «нереализованный» водород, который не вступил в связь с кислородом. Общее повышение активности кислорода в системе



Рис. 42. Изменения кислотно-основных свойств соединений в координатах $\Delta Z - T^\circ\text{C}$.

определяется всем ходом полимеризации, когда в результате усложнения силикатных ионов происходит отщепление кислорода, который, соединяясь с водородом, образует молекулы воды или гидроксила. В этой связи становится понятным обогащение водой наиболее кислых полимеризованных расплавов, характеризующихся максимальной активностью кислорода и наибольшей валовой термодинамической кислотностью системы. На этом основании авторы совместно с В. А. Нарсеевым разделили все магматические породы по характеру связи с ними послемагматических процессов на углеводородную и гидроксилкислородную ветви (Нарсеев, Летников, 1969). В свете изложенного можно констатировать, что для ультраосновных и основных расплавов свойственны низкая термодинамическая кислотность и незначительная активность кислорода, что предопределяет наличие в составе газовой фазы этих расплавов водорода и углеводородов. Высокая термодинамическая кислотность расплавов гранитного ряда приводит к росту активности кислорода в системе и широкому процессу формирования не только воды, но и простейших окислов с низкими значениями ΔZ , представленных акцессорными минералами.

Повышение общего давления должно вести к снижению кислотности фаз, т. е. расширению полей устойчивости основных соединений за счет кислотных, поскольку увеличение давления приводит к координационному насыщению соединений и снижению их кислотности. Возрастание температуры, наоборот, ведет к ослаблению жесткости связей в решетке, уменьшению координации и росту кислотности. Противоборство этих двух тенденций и дает интегральный эффект, обуславливая устойчивость отдельных минералов в различных термодинамических зонах земной коры.

Значение ΔZ реакции образования данного соединения — это величина, указывающая на возможность той или иной реакции. Поэтому лимитирующим фактором для ее осуществления является парциальное давление флюидной фазы и активность компонентов в системе. Если рассматривать равновесия с этих позиций, то как следует из вышеприведенного случая, более основные окислы будут образовываться при очень низких значениях P_{O_2} , а наиболее кислые — при высоких. Следовательно, даже в изотермических условиях повышение активности аниона будет расширять поля устойчивости более кислых соединений за счет основных. Например, повышение P_{O_2} при 1000°C с 10^{-14} до 10^{-4} атм приведет к последовательной смене $\text{FeO} - \text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ с изменением ΔZ от $-85,70$ до -30 ккал/О. Это значит, что только при повышении P_{O_2} возможно образование более кислотных соединений со все меньшими значениями энергии связи катион — анион. Иными словами, повышение парциального давления кислорода по мере эволюции систем в земной коре обусловит появление серии генетически связанных парагене-

зисов со все возрастающей кислотностью минералов, среди которых одним из наиболее кислотных является вода. Таким образом, оперируя условными парциальными свободными энергиями кислорода, фтора, хлора, серы в соответствующих соединениях, для каждого из них можно построить в общем виде температурные ряды кислотности, поскольку влиянием давления для твердых фаз в известном интервале можно пренебречь. На основании работ по термодинамическим константам минералов (Летников, 1965; Robbie, Waldbaum, 1968; Карпов и др., 1968, 1971) для различных классов соединений ряды возрастающей кислотности будут отвечать уменьшению абсолютных значений ΔZ соответствующих минералов. Для минералов-окислов этот ряд в порядке возрастания кислотности в обобщенном виде будет выглядеть следующим образом: Ca, Th, Be, Mg, Al, U, Zr, Ce, Ti, Si, Mn⁺², Cr, V, Mn⁺³, Sn, Fe⁺², Fe⁺³, Mn⁺⁴, Ni, Sb, As, Pb⁺², Bi, Cu⁺¹, Te, Cu⁺², Se, Hg, Ag, Au.

Для сульфидов: Sn, Mn, Mo, Cd, W, La, Pb, Fe, Cu⁺¹, Co, Ni, As⁺², Bi, Cu⁺², As⁺³, Hg, Ag, Al.

Для фторидов: Li, Ca, Sr, Ba, La, Ce, Na, K, Mg, Y, Al.

Для сульфатов: Ba, Sr, Ca, K, Na, Zn, Pb.

Для карбонатов: Ba, Sr, Ca, K, Na, Mg, Mn, Zn, Fe⁺², Cd, Co, Pb.

Для фосфатов: Ca, Li, Ce, Y, Al.

Островные силикаты с изолированными тетраэдрами (MSiO₄): Ca, Mg, Be, Th, Al, Zn, Mn, Zr, Fe⁺².

Островные силикаты (MSi₂O₇): Ca, Mg, Ba, Be, Fe, Pb.

Цепочные силикаты (MSiO₃): Ca, Mg, Al, Li, Na, Mn, Fe, Ni, Co, Pb.

Каркасные силикаты: кальсилит, анортит, нефелин, ортоклаз, альбит.

Приведенный список не является полным и имеет обобщенный характер. Намного сложнее с определением кислотности отдельных ионов, поскольку она в значительной мере будет зависеть от состава среды, с которой ион взаимодействует. В расплаве или в водном растворе свободные энергии ионов будут отличаться друг от друга на величину, определяемую характером и степенью взаимодействия данного иона с его окружением. Все это создает известные трудности в создании единой универсальной шкалы кислотности для отдельных ионов вне связи их с какой-то конкретной средой. Д. С. Коржинский (1966) для этих целей предложил использовать данные по электроотрицательности для определения основности ионов. Этот путь практически остается единственным, так как пока нет других более обоснованных шкал кислотности для ионов. В то же время такой подход к оценке кислотности ионов не может удовлетворить геохимиков, поскольку свойства иона проявляются в процессе взаимодействия с растворителем, т. е. за конкретным ионом нельзя закрепить каких-то определенных

свойств кислотности или основности. Кроме того, электроотрицательности ионов определены Л. К. Паулингом для простых соединений и, скорее, являются стерическими, чем термодинамическими параметрами.

Всякий ион является координационно ненасыщенной элементарной частицей. Поэтому основность такого иона можно оценить по М. И. Усановичу, по способности отдавать ионам электроны, памятуя, что основание — это соединение, способное отдавать электроны, т. е. понижение потенциала ионизации есть ведущий признак повышения основности данного металла, что и было использовано Д. С. Коржинским при построении шкалы кислотности. Л. Л. Перчук (1964), рассматривая отдельные вопросы теории кислотно-основного взаимодействия компонентов в растворах, рассчитал «коэффициенты ионизации» окислов в водном растворе и оценил их кислотность.

Если рассматривать катионы и анионы в бесконечно разбавленных водных растворах, близких к нейтральным, то по аналогии с Д. С. Коржинским, который оперировал данными по энергиям ионизации атомов, правомерно применить в качестве шкалы кислотности значения энергии гидратации атомов, поскольку они равносильны потенциалам ионизации, когда атом ионизируется за счет высоких температур. Следовательно, оперируя данными по свободным энергиям гидратации катионов, можно косвенно определить его склонность к отдаче электронов и по этому признаку установить ряд основности элементов. Аналогичную операцию можно выполнить и для анионов. Такой подход правомерен еще и потому, что всякий катион в воде стремится образовать вокруг себя координационно насыщенную гидратную оболочку, характеризующую гидратным числом, которое фиксирует число молекул, находящихся во взаимодействии с ионом. Поскольку числа гидратации возрастают с повышением заряда и уменьшением размеров ионов, то они, несомненно, будут функционально связаны со свободной энергией этих ионов, т. е. и в данном случае кислотность ионов рассматривается в связи с их способностью к координационному насыщению. Согласно М. В. Ионину (1963), энергия гидратации иона в растворе

$$\Delta Z_{\Gamma} = 105,77n + \Delta Z_0 - \Delta Z_s - \Sigma I,$$

где n — валентность катиона; ΔZ_0 — изобарный потенциал иона, измеренный по водородной шкале; ΔZ_s — энергия сублимации; ΣI — энергия ионизации; ΔZ_{Γ} — энергия гидратации.

В отличие от электроотрицательности, величины которой практически невозможно интерполировать по температуре, значения ΔH , ΔS и ΔZ гидратации позволяют построить ряды изменения относительной кислотности ионов по температуре.

Используемые численные величины ΔH , ΔS и ΔZ гидратации представляют изменение этих термодинамических функций при переносе одного моля ионов из газообразного состояния в стандартных условиях в раствор с активностью тех же ионов, равной 1, при той же температуре.

Расчеты ΔZ гидратации ионов в водных растворах, основанные на исходных литературных данных (Робинсон, Стокс, 1963; Латимер, 1954; Criss, Cobble, 1964; Васильев и др., 1960; Ионин, 1963), представлены в табл. 24.

Таблица 2

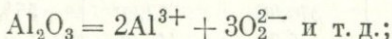
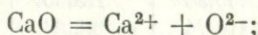
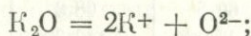
Свободные энергии гидратации ионов

Ион	Гидратация, ккал/моль				
	25°C	100°C	200°C	300°C	400°C
Li ⁺	114,6	113	110,8	108,6	106,4
Na ⁺	89,7	88,3	86,6	84,9	83,2
K ⁺	73,5	72,8	72,0	71,2	70,4
Rb ⁺	67,5	67,0	66,4	65,8	65,2
Cs ⁺	60,8	60,5	60,1	59,4	59,3
F ⁻	113,9	111,8	108,9	106	103,1
Cl ⁻	84,2	83,1	81,6	80,1	78,6
Br ⁻	78,0	76,9	75,5	74,5	73,3
I ⁻	70,0	69,5	68,8	68,1	67,4
Cu ⁺	138	135,98	113,30	130,61	127,93
Ag ⁺	112	110,74	109,06	107,38	105,71
Be ²⁺	577	570,96	562,90	554,85	546,80
Mg ²⁺	450	445,72	440,02	434,31	428,61
Ca ²⁺	373	369,73	365,37	361,01	356,64
Sr ²⁺	341	337,98	333,95	329,93	325,90
Cu ²⁺	489	483,83	477,83	470,55	463,83
Ni ²⁺	489	483,25	476,08	468,70	461,31
Zn ²⁺	477	472,22	465,84	459,47	453,09
Fe ²⁺	446	440,71	436,67	426,62	419,57
Ca ²⁺	423	418,97	413,60	408,24	402,87
Sn ²⁺	364	360,22	355,19	350,16	345,12
Hg ²⁺	429	425,48	420,78	416,08	411,38
Pb ²⁺	351	348,23	344,54	340,85	337,16
Mn ²⁺	431	426,47	420,43	414,39	408,35
Co ²⁺	478	472,71	465,67	458,62	451,57
Al ³⁺	1091	1082,44	1071,03	1059,62	1048,22
Ca ³⁺	1094	1084,69	1072,27	1059,86	1047,44
Fe ³⁺	1022	1013,44	1002,03	987,62	979,22
Sc ³⁺	929	921,70	911,97	902,24	892,50
Ti ³⁺	985	978,21	969,15	960,09	951,03
Y ³⁺	850	843,21	834,15	825,09	816,03
Ce ³⁺	833	826,21	817,15	808,09	799,03
La ³⁺	771	764,72	756,32	747,93	739,54

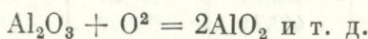
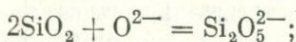
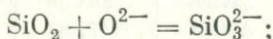
Для того чтобы сравнить между собой ионы разной валентности, необходимо так же, как были отнесены значения ΔZ соединений к одному иону, рассмотреть ΔZ гидратации в расчете на один электрон, т. е. условную меру ионизации иона в водном растворе. В таком случае для катионов в интервале 25—400°C получим следующий ряд возрастающей кислотности: Cs¹⁺, Rb¹⁺, K¹⁺, Na¹⁺, Ag¹⁺, Li¹⁺, Cu¹⁺, Sr²⁺, Rb²⁺, Sn²⁺, Ca²⁺, Cd²⁺, Hg²⁺, Fe²⁺, Mg²⁺, Zn²⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, La²⁺, Be²⁺, Ce³⁺, Y³⁺, Sc³⁺, Ti³⁺, Al³⁺, La³⁺; для анионов соответственно ряд уменьшений кислотности: F¹⁻, Cl¹⁻, Br¹⁻, I¹⁻. Следует заметить, что влияние энтропийного фактора (член $T\Delta S$) в некоторых случаях приводит к перемене мест в данном ряду: например, до 300°C Al³⁺ является более основным по сравнению с La³⁺, а при 400°C проявляется обратная зависимость (см. табл. 24). Сравнив данный ряд с рядом электроотрицательности Д. С. Коржинского, получим совпадение по многим элементам, хотя по отдельным ионам фиксируется и смена мест, что вполне правомерно, если учесть физическую сущность сравниваемых рядов.

В бедных водой силикатных расплавах ионизация окислов, по Д. С. Коржинскому (1959), протекает или по основному, или по кислотному типу:

основной тип



кислотный тип

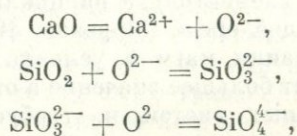


В первом случае при диссоциации окисла отщепляется кислород, который во втором, взаимодействуя с окислами кислотного типа, образует сложные силикатные, алюминатные, фосфатные и другие окислы. Этот принцип получил название «принципа Коржинского» (Перчук, 1964). Относительно силикатных расплавов и растворов он проявляется в том, что растворение в них сильного основания приводит к возрастанию активности всех оснований и понижению активности кислот. В растворах с повышением щелочности водного раствора слабые основания в минералах замещаются более сильными, а сильные кислоты более слабыми, повышение кислотности растворов обуславливает обратный эффект. В расплавах с ростом концентрации сильного основания температура кристаллизации оснований

повышается, а кислот понижается, что приводит к расширению полей кристаллизации основных компонентов за счет кислотных. При повышении кислотности расплавов наблюдается обратная зависимость.

На первый взгляд основной тип ионизации окислов для силикатных расплавов несколько парадоксален. Известно, например, что при взаимодействии гранитных расплавов с карбонатами, когда в расплав поступает CaO , практически следов резкого повышения активности кислорода не видно. В частности, широко развит магнетит, а не гематит, в составе минералов преобладает закисное железо, не образуются гидроксилсодержащие минералы и т. д. Но если применить принцип Коржинского, то все станет на свои места. Действительно, в соответствии с этим принципом повышение активности оснований должно приводить к сопряженному понижению активности кислот, или одновременно с заменой более слабых оснований более сильными должна идти замена более сильных кислот более слабыми. Следовательно, повышение активности оснований в расплаве должно вести к его деполимеризации.

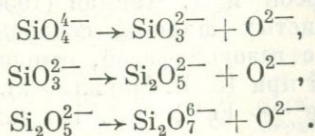
Процесс будет идти следующим образом:



т. е. кислород, отщеплявшийся при основном типе ионизации окислов в расплаве, реализуется в реакции понижения кислотности силикатных ионов. Конечным членом этого ряда будет SiO_4^{4-} , после образования которого выделившийся кислород может пойти на взаимодействие с другими ионами, в том числе и с водородом, что приведет к образованию воды.

При таком типе взаимодействия поля минералов повышенной основности будут расширяться за счет более кислых, т. е. будет иметь место процесс, обратный эволюционному магматическому, идущему по линии возрастания активности кислотных компонентов и расширения полей кислотных минералов. Что касается кислорода, то в силикатных расплавах можно выделить два принципиально различных пути в его поведении.

При нормальном эволюционном развитии магматических систем кислород выделяется при сдвиге динамического равновесия мономер — полимер в сторону спонтанной полимеризации, а именно:



По мере полимеризации активность кислорода в расплаве возрастает и логическое следствие такого процесса — образование воды. Второй этап повышения активности кислорода — процесс кристаллизации, когда в ходе роста кристаллов выделяется сверхстехиометрический кислород. Отличительной чертой такого механизма является повышение активности кислорода в системе и, как следствие, появление на конечных этапах эволюции самого кислотного компонента — воды. Если в системе возрастает активность оснований, ионизация которых идет по основному типу, то, несмотря на выделение кислорода, это не повышает его активность в системе, поскольку он реализуется в ходе процесса деполимеризации, обусловленного проявлением общей тенденции к снижению силы кислот. В этом, собственно, и заключается принципиальная разница в поведении кислорода на различных этапах эволюции силикатных систем.

Вместе с тем в силикатных расплавах, образованных элементами с высокими значениями связей $M-O-Si$, активность кислорода в расплаве в основном определяется не валовым химическим составом расплава (относительным содержанием различных элементов), а парциальным давлением кислорода в окружающей среде (Морозов, 1968), т. е. флюидным режимом формирования магм в условиях земной коры. Это обстоятельство имеет большое значение в оценке кислотности — основности природных систем и требует детального рассмотрения. Применительно к силикатным системам с учетом изложенных выше соображений степень основности среды можно характеризовать величиной P_{O_2} подобно тому, как величина pH характеризует кислотность водных растворов.

Парциальное давление кислорода в силикатных системах определяет не только характер кислотно-основного взаимодействия между минералами, но и их стехиометрию. Судя по экспериментальным данным (Пономаренко и др., 1968), содержание кислорода в системе $CaO-SiO_2$ — метасиликат Ca зависит от P_{O_2} и при $1650^\circ C$ состав, наиболее близкий к стехиометрическому, достигается при $P_{O_2} = 10^{-6} - 10^{-3}$ атм. В этом случае электропроводность, характер адгезии к металлам, температура плавления и другие свойства системы зависят от окислительно-восстановительного потенциала среды, хотя состав системы остается неизменным. Таким образом, кислотно-основные свойства силикатных расплавов будут зависеть от их состава и флюидного режима, при котором они эволюционируют.

Так, Г. И. Ларсон и Д. Чипман (1954) изучали условия равновесия железистых шлаков, содержащих добавки различных окислов, с газовой фазой, отношение CO_2 к CO для которой равно 11,4 при 1550° . Мерилем кислотности считалось отношение $Fe^{3+}/(Fe^{3+} + Fe^{2+}) = J$. По данным этих авторов,

основность CaO и BaO довольно близка и является максимальной; основность MgO меньше, чем CaO и BaO; MnO и Al₂O₃ практически не влияют на величину и являются нейтральными, а SiO₂ и TiO₂ имеют ярко выраженный кислотный характер.

Судя по этим данным, возрастание кислотных свойств в ряду Ca—Ba—Mg обусловлено уменьшением парциальной свободной энергии кислорода в соответствующих ортосиликатах, которую можно отождествлять с относительным химическим потенциалом кислорода в этих соединениях (Летников, 1965; Маракушев, Безмен, 1972).

Экспериментальные исследования подтвердили это положение и позволили электрохимическими методами с использованием известных эталонов определить относительную кислотность силикатных и окисных систем (Рыбкин, Банин, 1975; Беляев, Еськов, Смакота, 1966, 1968; и др.). Из этих работ вытекает, что кислотность силикатных расплавов непосредственно связана с изменением изобарного потенциала системы, и как показали А. С. Еськов и Н. Ф. Смакота (1968), $\Delta Z = RT \ln a_{O_2}$ или $\Delta Z = 2,3RTP_0$. На основании этого уравнения появляется возможность рассчитывать относительную кислотность минералов, оперируя значениями ΔZ или G_T (Карпов и др., 1971), что в общем не меняет результатов расчета искомых величин. На рис. 43 представлены результаты расчета величины P_0 по приведенному выше уравнению при 800 и 1000°C. Из рисунка видно, что кислотность минералов падает в ряду гематит — магнетит — вюстит — фаялит — ильменит — кварц — рутил — диопсид.

Исходя из развиваемых авторами положений очевидно, что это ряд снижающейся устойчивости соединений при повышении парциального давления кислорода в системе. Действительно, из описанных в данной работе экспериментов по взаимодействию гранитного водонасыщенного расплава с гранатом следует, что устойчивой фазой является гематит, поскольку избыток воды обеспечивает высокую активность кислорода, при которой минералы с меньшей кислотностью существовать не могут. Это обстоятельство при прочих условиях является решающим в проблеме реакционного минералообразования и в итоге

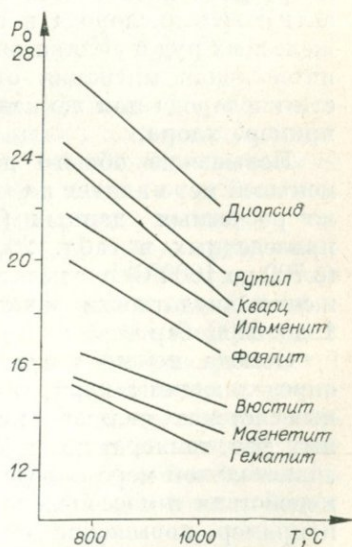


Рис. 43. Зависимость величины относительной активности кислорода в минералах от температуры.

предопределяет устойчивость минеральных ассоциаций при взаимодействии гранитоидных магм с горными породами. Поэтому, изучая ксенолиты горных пород в гранитоидах, принимая за основу парагенетические ассоциации слагающих их минералов и зная относительную кислотность последних, можно оценить изменение парциального давления кислорода в данной мегасистеме.

В описанных в данной работе экспериментах, одни из которых протекали под давлением CO_2 , а другие — H_2O или $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$, необходимо обратить внимание на следующее обстоятельство: в «сухих системах» процессы реакционного силикатообразования протекали более энергично и зональность была более четкой, в то время как наличие H_2O сужало масштабы такого взаимодействия. В экспериментах с силикатами, когда давление задавалось водой, устойчивой фазой оказывалась та, которая имела наибольшую кислотность. Если обратиться к выполненным авторами экспериментам, то с учетом низкой подвижности железа в процессе взаимодействия гранитного расплава с карбонатом можно полагать, что при нарастании активности кислорода миграционная способность наиболее кислотных компонентов в системе резко падает, гематит и магнетит образуют скопления на контакте и не отмечаются в карбонатной части модели. Таким образом, в природных условиях при аналогичных явлениях в приконтактных зонах интрузивов пассивность железа может указывать на высокую активность кислорода в процессе, что приводит к скоплению железных руд и силикатов железа в приконтактной зоне, а его интенсивная миграция от контакта — на снижение активности кислорода или же наличие более сильного окислителя, например, хлора.

Повышение общего давления в системах в значительно меньшей мере влияет на кислотность минералов и, как следует из расчетных данных (Карпов, Киселев, Летников, 1971), приведенных в табл. 25, увеличение температуры на 300°C (с 700 до 1000°C) оказывает в 6—8 раз большее влияние на снижение кислотности минералов, чем повышение давления с 1 до 5000 бар.

Отсюда можно сделать вывод, что главными факторами, определяющими характер минералообразования в минеральных системах, являются кислотно-основные свойства минеральных фаз, температура и флюидный режим процесса, который в значительной мере определяет конечный состав продуктов взаимодействия и массоперенос в объеме такой мегасистемы. Так, например, повышение парциального давления воды в приконтактной зоне приведет к повышению устойчивости не только водосодержащих фаз — амфиболов и слюд, но и всех наиболее кислотных минералов, когда гранат будет замещаться магнетитом, гроссуляр-андрадитом и т. д. По этой же причине должно

Функция G_T железосодержащих минералов

Минерал	P, бар	— G_T , ккал/моль			
		700°C	800°C	900°C	1000°C
Гематит	1	205,8	211,9	218,4	225,1
	1000	205,1	211,2	217,7	224,4
	2000	204,4	210,5	217,0	223,7
	3000	203,7	209,8	216,2	222,9
	4000	202,9	209,0	215,5	222,2
	5000	202,2	208,3	214,7	221,5
Магнетит	1	288,8	298,3	308,3	318,7
	1000	287,7	297,3	307,2	317,6
	2000	286,7	296,2	306,2	316,6
	3000	285,6	295,2	305,1	315,5
	4000	284,6	294,1	304,1	314,4
	5000	283,5	293,0	303,0	313,4
Вюстит	1	76,07	79,1	82,3	85,6
	1000	75,8	78,8	82,0	85,3
	2000	75,5	78,5	81,7	85,0
	3000	75,2	78,2	81,4	84,7
	4000	74,9	77,9	81,1	84,5
	5000	74,6	77,7	80,8	84,2
Фаялит	1	370,5	378,8	387,5	396,6
	1000	369,4	377,7	386,4	395,5
	2000	368,2	376,6	385,3	394,4
	3000	367,1	375,5	384,2	393,3
	4000	366,0	374,3	383,1	392,2
	5000	364,9	373,2	382,0	391,1

проходить вытеснение более основных кальциевых парагенезисов более кислотными — магнезиальными, а при дальнейшем нарастании активности кислорода — магнезиально-железистыми и железистыми. Конечно, имея дело с такими сложными системами, какими являются природные магмы, а тем более при их взаимодействии со средой, очень трудно оценить всю гамму факторов, влияющих на перераспределение вещества и формирование тех или иных пород и руд. Но, принимая во внимание кислотно-основные свойства минеральных ассоциаций, можно в общих чертах реставрировать флюидный режим процесса и с учетом полученных данных более аргументировано судить об общей направленности развития мега-системы в целом. Еще большего приближения можно достичь путем сочетания данных флюидного хроматографического анализа таких пород и термодинамического анализа с позиции кислотно-основного взаимодействия.

В данной работе осуществлено экспериментальное моделирование процесса взаимодействия гранитного расплава с карбонатами и силикатами в условиях, близко отвечающих природным. Подобный подход к проблеме изучения процессов, происходящих в модели расплав — порода, оказался более эффективным, чем классический метод изучения отдельных систем с заданным числом компонентов, так как он позволил не только выявить особенности минералообразования в реакционной зоне, но и оценить другие динамические характеристики в системе.

Исследование, поставленное в таком плане, потребовало новых методических разработок, особенно для изучения контактового процесса при потоке водно-газового флюида через расплав. С этой целью авторы создали своеобразную конструкцию «проточного реактора», позволяющую проводить исследование в динамических условиях при высоких *PT*-параметрах. С помощью этой конструкции было впервые в экспериментальной практике смоделировано прохождение водно-газового флюида через расплав, находящийся под давлением.

Установлено, что в интервале температур 900—1100°C и давлений 1000—4000 атм CO_2 , 800—1500 атм N_2 в результате взаимодействия «сухого» гранитного расплава с карбонатом образуются устойчивые ассоциации минералов с четко выраженной зональностью. При взаимодействии с кальцитом зональность имеет вид: кальцит — ларнит — волластонит — геленит — расплав. В случае замены кальцита на доломит зональность приобретает следующий характер:

доломит	кальцит	кальцит	диопсид расплав
кальцит	периклаз	форстерит	геленит
периклаз	форстерит	монтичеллит	мелилит
	±шпинель	±шпинель	

Сходство этой зональности с реакционными скарновыми зонами указывает на достаточно высокую степень подобия дан-

ной модели и природных образований. Вместе с тем при просмотре шлифов стало очевидно, что при массопереносе из расплава в первую очередь в карбонатной или силикатной массе используются микротрещины и зоны повышенной пористости, гораздо меньше путями такой миграции являются границы зерен минералов.

Приблизительно до температуры 1050°C в «сухой системе» имеет место диффузионный механизм переноса, что выражается в закономерном понижении потенциалов кремния, алюминия, кальция, магния и щелочей по мере удаления от контакта. Зона новообразований при этом расширяется, развиваясь как по доломиту, так и по расплаву. Диффузия щелочей закономерно понижается с повышением давления CO_2 . Смена среды, передающей давление, с азота на углекислоту не повышает миграционную подвижность щелочей, что свидетельствует об отсутствии газового переноса щелочей в атмосфере CO_2 .

При повышении температуры до 1100°C и выше миграция элементов, кроме диффузионного, осуществляется путем «пропитки» расплавом пор и трещин в прессованном карбонате. Эффективные коэффициенты диффузии при этом сближаются и существенно возрастают. Ряд подвижностей породообразующих элементов как при $T = 1000^{\circ}\text{C}$, так и при $T = 1100^{\circ}\text{C}$ выглядит следующим образом: $\text{Na} > \text{K} > \text{Si} > \text{Al} > \text{Fe}$.

При повышении температуры до 1100°C и выше сухой гранитный расплав начинает растворять зону новообразований с продвижением по карбонатно-силикатной зоне. Зона новообразований при этом увеличивается до тех пор, пока не установится равновесие между растворением в расплаве новых минералов и их ростом в результате диффузии породообразующих элементов из расплава.

Весьма интересен факт частичного плавления карбоната при низких давлениях CO_2 . Здесь на базе поступающих из расплава щелочей образуются низкоплавкие соединения типа $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$. Образование тонких пленок расплава по стыкам зерен резко повышает массоперенос в карбонатной части модели и ускоряет скорость реакций минералообразования. Не исключено, что это явление может быть и в природных условиях при прохождении флюидов, обогащенных щелочами, через карбонатные породы. При наличии ориентированных напряжений вся масса такой породы приобретает повышенную пластичность с развитием явлений течения и общего деструктурирования породы, часто фиксируемого в карбонатных толщах на контакте с гранитоидами.

Обращает на себя внимание постоянная тенденция к концентрации железа на контакте между расплавом и карбонатом, которое в составе магнетита часто заполняет газовые пузырьки, слагая иногда сплошные зоны, состоящие из округлых выделений магнетита, что также соответствует отмечаемой в

скарновых месторождениях тенденции приуроченности магнетита к приконтактовым зонам. При переходе к сквозьмагматической модели с миграцией воды из расплава в карбонат минеральная зональность, развивающаяся по доломиту, практически не меняется. Набор фаз и их зональность не отличаются от «сухой системы», но в этом случае минералообразование протекает при значительно меньших температурах, что подчеркивает роль водного флюида в процессе взаимодействия. Состав газовой фазы оказывает исключительно большое влияние на кинетику процесса, как и общее его давление.

Повышение давления CO_2 резко замедляет процесс взаимодействия не только в системе, где $P = \text{CO}_2$, но и при $P = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$.

Анализ экспериментальных данных, несмотря на допущения, принятые при моделировании, позволяет утверждать, что в природных условиях при взаимодействии «сухих» гранитоидных расплавов с карбонатами возможно формирование скарновых зон с характерной зональностью, мощность которых в любом случае не будет превышать нескольких десятков сантиметров, хотя количество ассимилированного карбоната может быть значительным. Следовательно, формирование мощных скарновых зон в природных условиях должно происходить при воздействии расплавов, обогащенных водой, при обязательном активном участии флюидов.

Использование новых методических приемов позволило смоделировать массоперенос воды через расплав, находящийся под давлением CO_2 . В отличие от существующих взглядов авторы пришли к выводу, что при наличии градиента через расплав осуществляется эффективный перенос H_2O в виде вязкого ламинарного потока, когда в массе расплава фиксируются зоны с неодинаковыми транспортными свойствами. В итоге это создает в шлифах картину отчетливой флюидалности расплава. Применительно к природным условиям можно полагать, что в пределах магматических камер могут существовать локальные или протяженные зоны, через которые будет осуществляться миграция воды в виде восходящих струй глубинных флюидов, в то время как остальная масса расплава будет находиться под значительно меньшим давлением флюида или его компонентов, и в первую очередь H_2O . В итоге такие зоны восхождения флюидов будут характеризоваться развитием легкоплавких гранитоидов, обогащенных рудными компонентами, развитием явлений метасоматоза, формированием месторождений, широким развитием контактово-метасоматических явлений во вмещающих породах и т. д., в общем не характерных для остального объема того или иного массива. Для выявления зон повышенной флюидопроводности рационально проводить специальные флюидные съемки на массивах гранитоидов при поисках в их пределах месторождений полезных ископаемых.

Поток водно-газового флюида через расплав производит дифференцированный вынос компонентов с существенной зависимостью выноса элементов от температуры как в отношении общего выноса, так и в отношении состава мигрирующих элементов. Ряд подвижности элементов имеет вид $\text{Na} > \text{K} > \text{Si} > \text{Al}$. С повышением температуры от 650 до 1000°C при постоянном общем давлении доля выносимых щелочей падает, возрастает количество кремния и алюминия, что указывает на сложный механизм миграции.

Анализ данных по рудным элементам позволяет сделать вывод о том, что золото, бериллий и цинк при взаимодействии с карбонатом гранитного расплава «отгоняются» от контакта в глубь гранитной колонки, а свинец и олово мигрируют в карбонатную часть. Наличие флюидопотока значительно увеличивает вынос олова и в меньшей степени других элементов.

Следует особо отметить зафиксированную в экспериментах с моделью расплав — карбонат одну интересную деталь, описанную в данной работе. Суть явления заключается в том, что при высоких давлениях CO_2 на границе с расплавом формируется зона насыщения CO_2 , что выражается в спонтанном образовании массы газовых пузырьков различного размера. Этот «углекислый барьер» резко затормаживает массоперенос из расплава в карбонат, и на контакте происходит накопление в составе пузырьков части переносимого вещества. Для железа этот процесс является определяющим. Если подобный процесс происходит в природных условиях, то он может играть большую роль в развитии контактово-метасоматических явлений и в формировании рудоносных систем в объеме расплава. Так, если давление CO_2 будет весьма велико, то углекислый фронт окажет «запирающее» действие по отношению к компонентам, выносимым из расплава. В этом случае вмещающие карбонатные породы на контакте могут остаться неизменными, а гранитный расплав в зоне эндоконтакта будет обогащаться водой, щелочами, кремнеземом и рудными элементами.

Из изложенного можно сделать вывод, что на этой стадии в эндоконтактной зоне под углекислым барьером будет проходить формирование рудоносной гидротермальной системы, которая может проникать во вмещающие породы вдоль ослабленных тектонических зон, дренирующих магматическую камеру, или же накладываться на вмещающие породы по мере падения температуры и давления и снятия углекислого барьера.

При взаимодействии «усхого» расплава с диоксидом и оливином наиболее типичен процесс образования магнетитовых кайм по периметру взаимодействия, что характеризует низкую подвижность железа в этих условиях. Константы скорости растворения этих минералов в расплаве определены впервые и составляют при температурах 1100—1200°C от $1,06 \cdot 10^{-6}$ до $8,9 \cdot 10^{-7}$ см/с.

Взаимодействие водонасыщенного гранитного расплава с гранатом приводит к его растворению, когда в виде метастабильной фазы образуется волластонит, а ниже 750°C — плагиоклаз. С общепетрологических позиций в этой серии экспериментов выявлен ряд интересных фактов.

При 750°C и $P_{\text{H}_2\text{O}} = 2500$ атм в расплаве отмечаются новообразования мусковита, что подтверждает возможность образования в природных условиях магматических мусковитовых гранитов. В водонасыщенном искусственном гранитном расплаве, одновременно с взаимодействием его с доломитом или гранатом, происходит кристаллизация калинатрового полевого шпата и кварца, с образованием типичных гранофировых структур. Этот факт может служить косвенным признаком для обоснования тезиса о том, что в природных условиях гранофировые и микрографические структуры тесного прорастания калиевого полевого шпата и кварца могут возникать в ультракислых пересыщенных щелочами гранитоидных расплавах при высоком парциальном $P_{\text{H}_2\text{O}}$, когда высокая концентрация щелочей является главным фактором в реализации данного процесса.

Судя по продуктам окисления железа в изученных системах, парциальное давление кислорода в них достаточно высоко и там, где давление задавалось CO_2 в диапазоне $1000-1100^{\circ}\text{C}$, оно не опускалось ниже 10^{-13} атм P_{O_2} (по устойчивости магнетита в системе), а судя по тому, что конечным продуктом взаимодействия в модели расплав гранита — гранат был гематит, то при 800°C парциальное давление кислорода было не ниже 10^{-8} атм (значения P_{O_2} определены по известной номограмме Ричардсона и Джеффиса). Можно сделать вывод, что в зависимости от парциального давления кислорода в приконтактной зоне будут накапливаться магнетит или (реже) гематит.

Аналогичное явление происходит в природных условиях при растворении ксенолитов горных пород среднего и основного состава в гранитоидной магме, когда на месте ксенолита остаются скопления магнетита (или ильменита с магнетитом), фиксирующие теневые контуры бывшего ксенолита.

В экспериментах на модели расплав гранита — силикат — H_2O происходило четкое расслоение расплава на более кислый гранитный и более основной, возникший на базе граната или пироксена. И хотя температура солидуса второго расплава была выше, высокое $P_{\text{H}_2\text{O}}$ привело к сосуществованию этих двух расплавов при 850°C с довольно четкой границей раздела. Высокое парциальное давление воды в системе способствует расслоению силикатных расплавов при общей тенденции понижения их температур солидуса. В этих условиях могут сосуществовать расплавы разной основности, когда сверхстехиометрические компоненты более кислого расплава (щелочи, кремнезем, летучие) активно воздействуют на более основной,

производя его гранитизацию. В субсолидусной области, когда основная часть минералов из этих расплавов раскристаллизуется, при нарастании напряжений в системе возможны случаи взаимного проникновения этих расплавов друг в друга по системе ослабленных зон и трещин, что в итоге создает сложную картину взаимоотношений между породами, апофизы и дайки которых могут пересекаться. Такие явления наблюдаются в апикальных частях некоторых такситовых гранитоидных массивов, когда трудно определить какая порода формировалась раньше, а какая позже.

Заслуживает внимания установленный факт кристаллизации кварца на стенках газово-водных пустот в расплаве при $T = 900^{\circ}\text{C}$ и $P = 2000$ атм H_2O . Не вызывает сомнения, что кристаллы начали расти из расплава и дальнейшая их кристаллизация осуществлялась из флюидной фазы, заполнявшей данную полость, и выполняющей роль транспортной среды в переносе кремнезема. Таким образом, экспериментально подтверждена возможность роста кристаллов кварца из гранитного расплава, в какой-то мере имитирующая образование щеток кварца в полостях миароловых гранитов.

Из изложенного материала очевидно, что работа выполненная авторами, по моделированию процесса взаимодействия гранитного расплава с карбонатами, позволила получить новые факты общепетрологического характера, но это лишь первый опыт в исследованиях подобного рода. Необходимо еще раз подчеркнуть принципиальную перспективность экспериментального моделирования эндогенных процессов, которое при правильной постановке задачи и достаточно близком приближении к природным условиям позволяет ответить на многие вопросы петрологического и геохимического характера.

- Байдов В. В. Ультразвуковые исследования и микроструктура силикатных расплавов.— В кн.: Свойства и структура шлаковых расплавов. М., «Наука», 1970, с. 64—75.
- Беляев Г. И., Еськов А. С., Смакота Н. Ф. К вопросу теории кислотности эмалевых стекол и методы ее определения.— «Ж. прикл. химии», 1966, т. 29, вып. 10, с. 803—809.
- Бабушкин В. И., Матвеев Г. М., Мчедлов-Петросян О. П. Термодинамика силикатов. М., Стройиздат, 1972. 351 с.
- Барсуков В. Л., Клипцова А. П. Экспериментальное моделирование постмагматических процессов изменения гранитов.— «Геохимия», 1969, № 4, с. 85—96.
- Бережной А. С. Исследования анортита и анортитового стекла с помощью ИК-спектроскопии.— «Докл. АН УССР», 1969, № 8, с. 50—57.
- Бернэм К. В. Гидротермальные флюиды магматической стадии.— В кн.: Геохимия гидротермальных рудных месторождений. М., «Наука», 1970, с. 106—154.
- Беус А. А., Соболев Б. П. О галоидном переносе элементов в эндогенных процессах.— В кн.: Экспериментальные исследования в области глубинных процессов. М., Изд-во АН СССР, 1962, с. 145—157.
- Боголепов В. Г. Некоторые особенности строения метасоматитов в скарновых месторождениях Центрального Казахстана.— «Труды КазИМСа», 1961, № 5, с. 30—52.
- Брандт С. Б., Коваленко В. И. Кинетический анализ парагенезисов биметасоматических микроклинов.— В кн.: Очерки физико-химической петрологии. Т. 1. М., «Наука», 1969, с. 142—150.
- Васильев В. П., Золотарев Е. К., Капустинский А. Ф. Наиболее вероятное значение химических теплот, энергий гидратации отдельных ионов.— «Ж. физ. химии», 1960, т. 39, вып. 8, с. 630—635.
- Васильев Е. К. Применение корреляционного анализа при изучении изоморфизма в оливинах и гранатах. М., «Наука», 1969. 104 с.
- Герцрикен И. Г., Дехтяр П. С. Диффузия в металлах и сплавах. М., Изд-во АН СССР, 1960. 306 с.
- Гусев В. А., Карпов И. К., Киселев А. И. Алгоритм построения иерархической дендрограммы кластер-анализом в геолого-геохимических приложениях.— «Изв. АН СССР. Серия геол.», 1974, № 8, с. 61—67.
- Данилова С. Г., Эпельбаум М. Б., Спупакова Г. Д. Исследование диффузии воды в водно-альбитовом расплаве при $P_{H_2O} = 1000$ атм.— В кн.: IX Всесоюзное совещание по экспериментальной и технической минералогии и петрографии. (Тезисы докладов). Иркутск, 1973, с. 43—44.
- Дир У. А., Хаун Р. А., Зусман Дж. Породообразующие минералы. Т. 1, 2. М., «Мир», 1965.

Есви О. А., Гельд П. В. Структурные особенности стеклообразных и жидких силикатов.— В кн.: Строение стекла. М., Изд-во АН СССР, 1955, с. 15—28.

Еськов А. С., Смакота Н. Ф. Исследование кислотно-основных свойств эмалевых стекол методом ЭДС.— «Ж. прикл. химии», 1968, т. 41, № 6, с. 736—740.

Жариков В. А. Магматическое замещение карбонатных толщ.— В кн.: Проблемы гранитоиднейсов. (Доклады сов. геологов на XXI сессии МГК). Киев, Изд-во АН УССР, 1960, с. 62—79.

Жариков В. А. Скарновые месторождения.— В кн.: Генезис эндогенных рудных месторождений. М., «Недра», 1968, с. 220—300.

Жариков В. А. Режим компонентов в расплавах и магматическое замещение.— В кн.: Проблемы петрологии и генетической минералогии. Т. 1. М., «Наука», 1969, с. 62—79.

Жариков В. А. Парагенезисы известковых скарнов.— В кн.: Проблемы метасоматоза. М., «Недра», 1970, с. 227—239.

Жариков В. А., Зарайский Г. П., Стояновева Ф. М. Экспериментальное моделирование биметасоматической зональности.— В кн.: Тезисы докладов на Международном геохимическом конгрессе. М., 1971, с. 116—117.

Жмойдин Г. И. Структура алюмосиликатных расплавов с позиций теории дискретных анионов.— В кн.: Свойства и структура шлаковых расплавов. М., «Наука», 1970, с. 94—105.

Жуковский В. М., Ткаченко Е. В. Некоторые вопросы реакционной диффузии (на примере твердофазового взаимодействия MoO_3 — MeO — MeCO_3 — MeOH).— В кн.: Тезисы докладов на Всесоюзном семинаре экспериментаторов. М., изд. ГЕОХИ, 1972, с. 118—119.

Зарайский Г. П. Экспериментальное моделирование диффузионной зональности при щелочном метасоматозе.— «Докл. АН СССР», 1969, т. 184, № 6, с. 1409—1413.

Иванов И. П., Зарайский Г. П. Экспериментальное моделирование диффузионной зональности при щелочном метасоматозе.— В кн.: VIII Всесоюзное совещание по эксп. и техн. минералогии и петрографии, 1968. (Тезисы докладов). Новосибирск, 1968. 190 с.

Ионин М. В. Определение энергий гидратации ионов в растворе.— «Ж. физ. химии», 1963, т. 37, № 7, с. 1013—1016.

Кадик А. А. Тепловые эффекты отделения воды и плавления силикатов в водно-силикатных системах при высоких давлениях.— «Геохимия», 1971, № 3, с. 294—301.

Кадик А. А., Лебедев Е. Б., Хитаров Н. И. Вода в магматических расплавах. М., «Наука», 1971. 267 с.

Кадик А. А., Луканин О. А., Лебедев Е. Б. Совместная растворимость воды и CO_2 в расплавах гранитного и базальтового состава при высоких давлениях.— «Геохимия», 1972, № 12, с. 1549—1557.

Кадик А. А., Хитаров Н. И. Влияние давления на массообмен между расплавом и водой вмещающей среды.— «Геохимия», 1965, № 5, с. 507.

Калнини Д. В. Экспериментальные исследования физико-химических условий скарнообразования. М., «Наука», 1969. 116 с.

Карпов И. К., Кашик С. А., Пампура В. Д. Константы веществ для термодинамических расчетов. Новосибирск, «Наука», 1968. 230 с.

Карпов И. К., Киселев А. И., Летников Ф. А. Химическая термодинамика в петрологии и геохимии. Иркутск, 1971. 431 с.

Карпов И. К., Киселев А. И., Летников Ф. А. Моделирование природного минералообразования на ЭВМ. М., «Недра», 1976. 253 с.

Конов А. А., Самойлов В. С. Контактный метаморфизм в ореоле Тажеранской щелочной интрузии. Новосибирск, «Наука», 1974. 222 с.

Коржинский Д. С. Гранитизация как магматическое замещение.— «Изв. АН СССР. Серия геол.», 1952, № 2, с. 4—21.

Коржинский Д. С. Проблемы петрографии магматических пород, связанные со сквозьмагматическими растворами и гранитизацией.— В кн.:

Магматизм и связь с ним полезных ископаемых. М., Изд-во АН СССР, 1955, с. 90—108.

Коржинский Д. С. Кислотно-основное взаимодействие компонентов в силикатных расплавах.—«Докл. АН СССР», 1959, т. 128, № 2, с. 213—218.

Коржинский Д. С. Теория процессов минералообразования. М., Изд-во АН СССР, 1962, с. 40—67.

Коржинский Д. С. Кислотно-основное взаимодействие компонентов в расплавах.— В кн.: Исследование природного и технического минералообразования. М., «Наука», 1966, с. 89—102.

Коржинский Д. С. Режим кислотности щелочнометальности трайсматических растворов.— В кн.: Проблемы кристаллохимии минералов и эндогенного минералообразования. Л., «Наука», 1967, с. 42—56.

Кочкин Ю. П. Кислотно-основные свойства силикатных расплавов. Новосибирск, изд. Ин-та геол. и геофиз., 1969. 50 с.

Крестовников А. Н., Владимиров Л. П., Гуляницкий Б. С. Справочник по расчетам равновесий. М., «Металлургиздат», 1963. 358 с.

Крупман Л. П. О механизме процесса изотермического растворения.— В кн.: Физико-химические основы производства стали. М., «Наука», 1968, с. 114—121.

Куколев Г. В. Химия кремния и физическая химия силикатов. М., «Высшая школа», 1966. 297 с.

Куликов И. С. Термическая диссоциация соединений. М., «Металлургия», 1969, с. 318.

Ларсон Г. И., Чипман Д. О роли газовой фазы в металлургическом процессе.— «Ж. черные металлы» (обзоры и переводы иностранных статей), 1975, № 5, с. 44—65.

Латимер В. И. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. М., ИЛ, 1954. 236 с.

Летников Ф. А. Изобарные потенциалы образования минералов и применение их в геохимии. М., «Недра», 1965. 115 с.

Летников Ф. А. Особенности магнообразования на различных термодинамических уровнях земной коры.— В кн.: Земная кора и верхняя мантия. (Доклады сов. геологов на XXIII сессии МГК). М., «Наука», 1968, с. 192—208.

Летников Ф. А. Энергетический анализ основных типов в метасоматической зональности.— В кн.: Проблемы метасоматизма. М., изд. ВСЕГЕИ, 1969, с. 116—123.

Летников Ф. А. Гранитоиды глыбовых областей. Автореф. докт. дис. Иркутск, 1972. 72 с.

Летников Ф. А., Медведев В. Я., Новиков В. М., Головкин Г. А., Ущановская З. Ф. Экспериментальное исследование взаимодействия гранитного расплава с кальцитом.— «Изв. АН СССР. Серия геол.», 1972, № 4, с. 24—32.

Летников Ф. А., Кузнецов К. Е. О взаимосвязи кинетических и термодинамических параметров окислительно-восстановительных реакций.— «Ж. физ. химии», 1973, № 12, с. 1115—1121.

Маракушев А. А., Безмез Н. И. Термодинамика сульфидов и окислов в связи с проблемами рудообразования. М., «Наука», 1972. 229 с.

Медведев В. Я. Экспериментальное исследование взаимодействия гранитного расплава с карбонатами при высоких температурах и давлениях. Автореф. канд. дис. Иркутск, 1974. 26 с.

Морозов А. И. Нарушение стехиометрических отношений в расплавленных шлаках.— В кн.: Физическая химия и электрохимия расплавленных солей и шлаков. М., «Химия», 1968, с. 96—102.

Нарсеев В. А., Летников Ф. А. Об эволюции расплавов и гидротерм на различных уровнях вулcano-плутонических систем.— В кн.: Теоретические проблемы вулcano-плутонических формаций. М., «Наука», 1969, с. 187—193.

Пикитин В. П. Физико-химические явления при взаимодействии жидких металлов на твердые. М., Атомиздат, 1967. 234 с.

Овчинников Л. Н. О взаимодействии расплава базальта с известняками. — В кн.: Физико-химические проблемы формирования горных пород и руд. Т. 1. М., Изд-во АН СССР, 1961, с. 94—115.

Овчинников Л. Н. О роли газов в постмагматическом рудообразовании. — В кн.: Проблемы постмагматического рудообразования. Прага, 1963, с. 106—124.

Овчинников Л. Н. Об участии газов в постмагматическом рудообразовании и выделении пневматолитовой фазы. — В кн.: Проблемы постмагматического рудообразования. Прага, 1965, с. 106—124.

Овчинников Л. Н., Меттих Л. И. Связь рудообразования с ассимиляцией во экспериментальным данным. — В кн.: Труды V совещания по экспериментальной минералогии и петрографии. М., Изд-во АН СССР, 1958, с. 68—75.

Овчинников Л. Н., Максенов В. Г. Экспериментальное изучение контактов процессов. М., Изд-во АН СССР, 1962, с. 95—106.

Орлова Г. П. Равновесие силикатный расплав — вода при высоких давлениях. Автореф. сотрудников ИГЕМа. М., 1969, с. 50—52.

Островский И. А. Исследования по минералообразованию в некоторых силикатных расплавах под давлением водяного пара и водорода. М., Изд-во АН СССР, 1956. 218 с.

Островский И. А. Простой изолированный электроввод для работы с газами при давлении до 5000 кг/см² и бомба с внутренним нагревом до 1000°C. — В кн.: Экспериментальные исследования в области глубинных процессов. М., Изд-во АН СССР, 1962, с. 160—163.

Перенков Э. С. Экспериментальное исследование вязкости водонасыщенного гранитного расплава при высоких давлениях и температурах. Автореф. канд. дис. Новосибирск, 1972. 24 с.

Перчук Л. Л. Физико-химическая петрология гранитоидных и щелочных интрузий Центрального Туркестана — Алая. М., «Наука», 1964. 248 с.

Перчук Л. Л. Равновесия породообразующих минералов. М., «Наука», 1970. 318 с.

Пономаренко А. Г., Каршин В. П., Морозов А. Н. Стехиометрическая разупорядоченность и свойства жидких шлаков, образованных прочными окислами. — В кн.: Физико-химические основы производства стали. М., «Наука», 1968, с. 71—76.

Поспелов Г. Л. Проблемы эндогенной динамической флюидогеологии. — «Геол. и геофиз.», 1969, № 11, с. 4—36.

Робинсон Р., Стоке Р. Растворы электролитов. М., ИЛ, 1963. 383 с.

Родсон Г. Неорганические стеклообразующие системы. М., «Мир», 1970. 303 с.

Рыбкин Ю. Ф., Банин В. В. Шкала основности в расплавленном иодистом натрии. — В кн.: Монокристаллы и техника. Вып. 2. Харьков, изд. Ин-та монокристаллов, 1975, с. 153—158.

Рябчиков И. Д. Плавление диоксида в условиях сверхвысоких давлений водяного пара. — «Докл. АН СССР», 1968, т. 181, № 1, с. 207—210.

Сирота И. И. Микронеодогенность жидких расплавов. — В кн.: Физико-химические основы производства стали. М., «Наука», 1969, с. 206—217.

Смоктый В. В. Взаимодействие извести с основным шлаком. — В кн.: Физико-химические основы производства стали. М., «Наука», 1965, с. 90—111.

Сыромятников Ф. В., Воробьев И. М. Опыт экспериментального моделирования процесса образования известковых скарнов. — Докл. АН СССР, 1969, т. 184, № 3, с. 690—693.

Торопов Н. А., Борзаковский В. П. Высокотемпературная химия силикатных и других окисных систем. М., «Недра», 1963. 418 с.

Торопов Н. А., Румянцева И. Ф. Изучение кинетики растворения кремнезема в жидкой фазе цементного клинкера.— «Ж. прикл. химии», 1965, № 9, с. 2113—2116.

Торопов Н. А., Лагутина И. Г. О механизме действия щелочных минерализаторов на диссоциацию карбоната кальция.— «Изв. вузов. Сер. Георг. материалы», 1969, № 5, с. 406—423.

Усанович М. И. Что такое кислоты и основания. Алма-Ата, 1953.

Шерстобитов М. А., Попель С. И. Влияние материала пористого тела на скорость пропитки шлаком.— «Изв. вузов. Черная металлургия», 1963, № 5, с. 26—29.

Шмулович К. И. Минеральные равновесия в системе $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{CO}_2$ и параметры контактового метаморфизма.— В кн.: Тезисы докл. на Международном геохимическом конгрессе. М., 1971, с. 154—156.

Шпузлин Ф. К. К теории процессов контактового метаморфизма.— «Геол. рудных месторожд.», 1960, № 3, с. 16—34.

Хитаров И. И., Лебедев Е. Б., Лебедева Р. В. Экспериментальные исследования в области глубинных процессов. М., Изд-во АН СССР, 1962, с. 64—75.

Banin A., Low F. Simultaneous transport of water and salt through stags.— «Soil Sci.», 1971, v. 112, N 2, p. 69—88.

Boettcher A. L., Wyllie P. J. The system $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$.— «Geochim. et Cosmochim. Acta», 1969, v. 33, N 5, p. 611—632.

Burnham C. W., Davis N. F. The role of water in silicate melts.— «Amer. J. Sci.», 1971, v. 270, N 1, p. 54—79.

Criss C. M., Cobble J. M. The thermodynamic properties of high temperature aqueous solutions and the corresponding principles. IV. Entropies of the ions up to 200°C.— «J. Amer. Chem. Soc.», 1964, v. 86, N 24, p. 5335—5390.

Daly R. A. Origin of alkaline rocks.— «Bull. Geol. Soc. Amer.», 1910, v. 21, p. 87—118.

Franz G. W., Wyllie P. J. System $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$.— «Bull. Geol. Soc. Amer.», 1966, N 87, p. 59.

Groos C., Kostevan, Wyllie P. J. The system $\text{CaO}-\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$.— «Trans. Amer. Geophys. Union.», 1963, v. 44, N 1, p. 118.

Kurkjian C. R., Russel L. E. Solubility of water in molten alkali silicates.— «J. Glass Technol.», 1958, v. 42, N 206, p. 1863.

Masson C. R., Smith I. B., Whoteway S. G. Activities and ionic distributions in liquid silicates: application of polymer theory.— «Canad. J. Chem.», 1970, v. 48, p. 1456—1464.

Merigoux H. Faculte des Sciences. Pers.— «Bull. Soc. franc. mineral. et cristallogr.», 1967, p. 123.

Moulson A. E., Roberts J. F. Water in a silica glass.— «Trans. Faraday Soc.», 1961, v. 57, pt. 7.

Robie R. A., Waldbaum D. R. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298, 15 K and one atmosphere pressure and higher temperatures.— «Geol. Surv. Bull.», 1968, N 1259, p. 256.

Russel L. E. Solubility of water in molten glass.— «Soc. Glass Technol.», 1957, v. 46, N 202, p. 1231.

Sharp W. E., Kennedy G. C. The system $\text{CaO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ in the two-phase regions.— «J. Geol.», 1965, v. 73, N 2, p. 391—403.

Walter L. S. Experimental studies on Bowen's decarbonation series P-T invariable equilibrium of the «montecellite» and «akarmanite» reaction.— «Amer. J. Sci.», 1963, v. 261, N 5, p. 488.

Warren B. E., Pencus A. G. Liquid immiscibility in the binary silicate systems.— «J. Amer. Ceram. Soc.», 1940, v. 23, p. 301.

Watkinson D. H., Wyllie P. J. Phase equilibrium studies bearing on the limestone-assimilation hypothesis.— «Bull. Geol. Soc. Amer.», 1969, v. 80, N 8, p. 1565—1576.

Weyl W. A. Acid relationship in glass systems.— «Class Ind.», 1956, v. 37, N 5, p. 264—350.

Winkler H. J. Experimental metasomatose an einen Granit-kontakt.— «Naturwissenschaften», 1963, Bd. 22, p. 1263—1265.

Wyllie P. J. Melting relationships in the system $\text{CaO—MgO—CO}_2\text{—H}_2\text{O}$.— «Bull. Geol. Soc. Amer.», 1965, N 82, p. 230—231.

Wyllie P. J., Haas J. I. The system $\text{CaO—SiO}_2\text{—CO}_2\text{—H}_2\text{O}$.— «Geochim. et Cosmochim. Acta», 1965, v. 29, N 8, p. 871—892.

Wyllie P. J., Tuttle O. F. Effect of carbon dioxide on melting of granite and feldspate.— «Amer. J. Sci.», 1959, v. 257, p. 648—655.

Wyllie P. J., Tuttle O. F. Experimental verification for the magmatic origin of carbonatites.— In: XXI Inter. Geol. Cong. Part 13. Copenhagen, 1960, p. 310—318.

Wyllie P. J., Watkinson D. H. Phase equilibrium study bearing on genetic links alkaline and subalkaline magmas, with special reference to the limestone assimilation hypothesis.— «Canad. Miner.», 1970, v. 10, pt. 3, p. 871—884.

Yoder II. S., Eugster H. P. Synthetic and natural muscovites.— «Geochim. et Cosmochim. Acta», 1955, v. 8, p. 225.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение		3
Глава I. <i>Состояние проблемы и методы ее решения</i>		5
Глава II. <i>Методика и аппаратура экспериментальных исследований</i>		12
Глава III. <i>Экспериментальное исследование процесса взаимодействия гранитный расплав—карбонат в «сухой системе»</i>		17
Система расплав — CaCO_3 и MgCO_3 при $P = 1$ атм		17
Система гранитный расплав — кальцит при $P = 1000-4000$ атм		19
Взаимодействие в системе расплав гранита — доломит при $P = 1000-4000$ атм.		25
Некоторые кинетические особенности развития процессов в системе расплав гранита—карбонат		27
Некоторые физико-химические особенности процесса реакционного минералообразования.		34
Глава IV. <i>Экспериментальное исследование модели вода — гранитный расплав — карбонат и изучение миграции воды через гранитный расплав при $P_{\text{общ}} > P_{\text{H}_2\text{O}}$</i>		38
Распределение воды по расплаву при моделировании сквозьмагматического потока ее через расплав		45
Реакционное взаимодействие в системе расплав гранита — карбонат при наличии потока воды		50
Глава V. <i>Химизм процесса взаимодействия в системе расплав гранита — карбонат</i>		54
Поведение петрогенных элементов в системе гранитный расплав — кальцит («сухая система»)		54
Поведение петрогенных элементов в системе гранитный расплав — доломит («сухая система»)		57
Влияние температуры и давления на перераспределение вещества в системе		61
О поведении петрогенных компонентов в модели расплав гранита—доломит при наличии потока воды		70
Поведение рудных элементов при взаимодействии расплава и доломита		80
Результаты обработки аналитических данных на ЭВМ		84

Глава VI. <i>Взаимодействие гранитного расплава с силикатами</i>	92
Эксперименты при $P = P_{\text{CO}_2}$	92
Эксперименты при $P = P_{\text{H}_2\text{O} \pm \text{CO}_2}$ и $P = P_{\text{H}_2\text{O}}$	94
Взаимодействие гранитного расплава с гранатом при $P = P_{\text{H}_2\text{O}}$	102
Некоторые структурно-кинетические особенности эволюции силикатных расплавов	110
Химизм процесса взаимодействия в системе гранитный расплав — силикат	117
Глава VII. <i>Кислотно-основные свойства соединений и проблема реакционного минералообразования</i>	123
Заключение	138
Литература	144

*Феликс Артемьевич Летников,
Владимир Яковлевич Медведев,
Лариса Александровна Иванова*

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ
ГРАНИТНОГО РАСПЛАВА
С КАРБОНАТАМИ И СИЛИКАТАМИ**

Ответственный редактор
Юрий Васильевич Комаров



Редактор *Л. И. Шпаковская*
Художественный редактор *М. Ф. Глазырина*
Художник *Е. Ф. Новиков*
Технические редакторы *Ф. Ф. Орлова, Ю. А. Пономарев*
Корректоры *Л. Л. Тыхкина, В. К. Тришина*

ИБ № 9874

Сдано в набор 27 апреля 1977 г. Подписано в печать 25 ноября 1977 г.
МН 01575 Формат 60 × 90¹/₁₆. Бумага типографская № 1 9,5 печ. л.,
9,5 уч.-изд. л. Тираж 1000 экз. Заказ № 530. Цена 1 р. 40 к.

Издательство «Наука», Сибирское отделение. 630099, Новосибирск, 99, Советская, 18.
4-я типография издательства «Наука». 630077, Новосибирск, 77, Станиславского, 25.

Замеченные опечатки

Страница	Строка	Напечатано	Следует читать
21	подпись к рис. 5	Рис. 5. Структур рас- кристаллизованного кварцита	Рис. 5. Структура рас- кристаллизованного кварцита
101	31-я снизу	$N_p = 1,517$	$N_p = 1,517$
102	19-я снизу	$\dots(\text{Fe}_{1,35}\text{Al}_{0,57}\text{Ti}_{0,03})_{19,5}$	$\dots(\text{Fe}_{1,35}\text{Al}_{0,57}\text{Ti}_{0,03})_{1,95}$
135	18-я сверху	$\dots \Delta Z = RT \ln a_{\text{O}^{2-}}$	$\dots \Delta Z = RT \ln a_{\text{O}^{2-}}$

Ф. А. Летников, В. Я. Медведев, Л. А. Иванова.
Взаимодействие гранитного расплава с карбонатами и силикатами

Цена 1р. 40к.

2374



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ