

ПРОБЛЕМЫ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ
ПЕТРОЛОГИИ



АКАДЕМИЯ НАУК СССР
Институт экспериментальной минералогии

ПРОБЛЕМЫ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ
ПЕТРОЛОГИИ
(метаморфизм, магматизм)

Том I

80981



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
Москва 1979



Проблемы физико-химической петрологии. Т. I. М.: Наука, 1979 г.

В сборнике публикуются работы экспериментального и теоретического плана, освещающие многие конкретные проблемы анализа парагенезисов минералов, распределения компонентов между сосуществующими минералами, фаций метаморфизма, взаимодействия магмы с флюидом и др.

Ответственные редакторы

В. А. ЖАРИКОВ, В. И. ФОНАРЕВ, С. П. КОРИКОВСКИЙ

ПРЕДИСЛОВИЕ

Круг проблем, разрабатываемых в современной физико-химической петрологии, настолько расширился и усложнился, что она в свою очередь начинает разделяться на ряд самостоятельных направлений.

Огромный качественный скачок, сделанный этой наукой за последние десятилетия, связан с целой серией принципиально новых идей и обобщений, позволивших резко углубить наши представления о закономерностях эндогенных процессов в земной коре и мантии.

В этом отношении решающая роль в создании краеугольных основ физико-химической петрологии принадлежит крупнейшему современному петрологу Д. С. Коржинскому, чьи идеи, давно ставшие классическими, позволили выявить фундаментальные законы эндогенного минералообразования и превратили петрологию из преимущественно описательной в науку, оперирующую точными физико-химическими категориями.

Главнейшими достижениями Д. С. Коржинского являются: установление термодинамической сущности природных систем — они представляют собой особый термодинамический тип — открытые системы с вполне подвижными компонентами, создание полной термодинамической модели систем этого типа; вывод нового минералогического правила фаз; разработка теории экстремальных состояний; создание теории метасоматической зональности и разработка всех связанных с ней аспектов (подвижность компонентов, различия инфильтрационного и диффузионного типов метасоматизма, закономерности строения отдельных зон колонки и их границ, диаграммы зависимости парагенезисов пород от потенциалов вполне подвижных компонентов); установление и геологическое приложение принципа кислотно-основного взаимодействия компонентов в расплавах и растворах; создание теории кислотно-основной эволюции гидротермальных растворов и рассмотрение различных ее деталей (изменение кислотности растворов в ходе их движения, кислотно-основной фильтрационный

эффект, общие зависимости активностей компонентов от состава флюидов, и др.); единая генетическая интерпретация всех наиболее известных типов метасоматитов (в работе «Очерк метасоматических процессов»); выявление закономерностей кристаллизации магм в свете установленных эффектов и при вполне подвижном поведении щелочей и H_2O (процессы магматического замещения, образование щелочных или основных фаций магм, зависимость эвтектических и котектических составов от режима флюидов, гранитизация как магматическое замещение, метаматматические явления); установление первых общих закономерностей флюидного режима при метаморфизме, в частности подвижного поведения H_2O и CO_2 ; выделение фаций глубинности метаморфизма по реакциям декарбонатизации; установление роли переменности составов минералов для интерпретации природных равновесий и первые представления о «фазовых соответствиях» минералов; разработка новых методов графического изображения парагенезисов; развитие теории мультисистем. Помимо этих важнейших идей, затрагивающих практически все области петрологической науки, Д. С. Коржинским разработан также общий метод физико-химического анализа парагенезисов минералов, ставший универсальным способом исследования любых эндогенных процессов.

В настоящее время, когда петрологи предпочитают специализироваться в одной из трех областей — изучение магматизма, метаморфизма или гидротермально-метасоматических процессов, работы Д. С. Коржинского являются редким примером широты и разносторонности.

В частности, объектами его глубоких исследований были: кислые и основные гранулиты; мигматиты и гранито-гнейсы различных условий щелочности; диафориты; мусковитовые и флогопитовые пегматиты; биметасоматические и инфильтрационные скарны магнезиального и известкового типов и прочие контактово-реакционные образования; магматические породы от гранулитов и щелочных пород до карбонатитов и ультрабазитов; пропилиты, вторичные кварциты, аргиллизиты и современные сольфатары; колчеданные месторождения; различные типы низкотемпературных околожильных метасоматитов и т. д.

Именно эта универсальность позволила Д. С. Коржинскому разработать общую теорию процессов минералообразования, в которой дана единая интерпретация эндогенных явлений самого широкого профиля, генетические взаимосвязи между которыми зачастую даже не предполагались.

В настоящем сборнике, предлагаемом вниманию читателя, состоящем из двух томов, собраны статьи советских и зарубежных исследователей по теоретической, экспериментальной и практической петрологии, отражающие в какой-то мере научные интересы Д. С. Коржинского и развивающие некоторые из его идей.

Одна из крупных проблем, затронутых в сборнике, касается флюидного режима при метаморфических и магматических процессах.

В соответствующих статьях рассматриваются изменения составов и состояния флюидов в различных P — T условиях и факторы, контролирующие эти процессы, приводятся последние экспериментальные данные о строении жидкой и надкритической фаз H_2O , об активностях и концентрациях CO_2 в метаморфических флюидах, а также данные, полученные при изучении природных объектов,— о режиме растворов при кристаллизации онгонитов, норильских траппов и изотопии водорода в гранитах.

Другой большой раздел посвящен метасоматизму. В экспериментальной части публикуются результаты изучения дифференциальной подвижности компонентов при диффузионном метасоматозе, исследования по термодинамическому и экспериментальному моделированию локальных равновесий при кислотном выщелачивании, а также математическая модель диффузионного метасоматоза.

Среди природных образований рассматриваются условия кристаллизации пирротиновых руд одного из колчеданных месторождений, магнезиальные скарны послемагматического этапа, железо-магнезиально-калиевые метасоматиты в вулканогенных комплексах и жильные межпластовые скарны.

Проблемы термодинамики обменных реакций обсуждаются в статьях о геотермобарометрии перидотитов, о твердых растворах в системе пироксен + гранат и о влиянии кислотности раствора на распределение Fe между пироксеном и гранатом. К этой теме примыкает и исследование о применении обменных операторов при рассмотрении ионно-обменных равновесий.

Ряд статей посвящен парагенетическому анализу конкретных объектов: фазовым равновесиям щелочных пироксенов в голубых сланцах и эклогитах, парагенезисам средне- и высокотемпературных железистых кварцитов, а также рассмотрению некоторых общих проблем анализа парагенезисов бедных CaO пород, низкотемпературных метабазитов и равновесиям в метapelитах в связи с обменными реакциями в отношении молекулы Чермака

В сборнике приводятся новые данные об экспериментальном изучении отдельных равновесий и целых систем: P — T — X_{CO_2} равновесия в системе CaO — Al_2O_3 — SiO_2 — H_2O — CO_2 , исследование стабильности ассоциации ортопироксен + оливин + кварц, щелочных полевых шпатов ортоклазовой серии и рудных минералов.

Новые данные получены по экспериментально почти не изученной проблеме кислотно-основного взаимодействия — на примере расплавов с флюидной фазой и в гидротермальной системе в реакциях между твердыми фазами и раствором.

К области магматической петрологии (и также в связи с флюидным режимом) относятся исследования поведения калия и сопутствующих элементов при глубинном анатексисе, условий

магматической кристаллизации при формировании гранитных пегматитов, геохимических особенностей некоторых молодых интрузий и условий образования рудно-силикатных магм.

Новым приложением теории экстремальных состояний является работа об экстремальных валентных состояниях химических элементов.

Статьи, представленные в настоящем сборнике, посвящены наиболее актуальным и острым проблемам физико-химической петрологии и представляют интерес для геологов любого профиля.

*В. А. Жариков, С. П. Кориковский,
В. И. Фонарев*

ФАЗОВЫЕ СООТНОШЕНИЯ Na-ПИРОКСЕНОВ
В ГОЛУБЫХ СЛАНЦАХ И ЭКЛОГИТАХ
ФРАНЦИСКАНСКОЙ ФОРМАЦИИ КАЛИФОРНИИ
(США)

Э. Г. Браун

ВВЕДЕНИЕ

Натриевые пироксены в метаморфических породах высокого давления описаны достаточно хорошо, однако зависимости между давлением, температурой и составом, определяющими устойчивость минералов, изучены недостаточно полно. Сведения о фазовых соотношениях Na-пироксенов имеют важное значение для решения проблемы. Они позволяют выяснить зависимость их составов от температуры и давления с целью геотермометрии — геобарометрии, а также оценить физико-химические условия образования эклогитов в земной коре.

В предлагаемой статье, основанной на опубликованных минералогических данных, содержится графический и математический анализ фазовых соотношений пироксенов из Францисканской формации Калифорнии (США) и близких пород Южного Орегона (США).

В пределах Францисканской формации метаморфические породы с Na-пироксеном встречаются в двух контрастных геологических типах: 1) породы с лавсонитом и хлоритом, образовавшиеся в результате регионального метаморфизма низких ступеней граувакк и вулканогенных образований; 2) высокометаморфизованные голубые сланцы и эклогиты с эпидотом и гранатом в меланжевых тектонических блоках протяженностью от нескольких метров до нескольких десятков метров. Эти породы описаны более подробно в работах [5, 26, 9, 13, 15, 14, 12, 18].

Na-пироксен в типичных голубых сланцах и эклогитах Францисканской формации находится в равновесии со следующими основными фазами: кварцем, альбитом, эпидотом (клиноцоизитом), лавсонитом, CaCO_3 , хлоритом, альмандиновым гранатом, Ca-амфиболом, Na-амфиболом, пумпеллиитом и флюидом состава $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$. Ассоциации этих фаз могут быть адекватно описаны системой $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{MgO} - \text{CaO} - \text{Na}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$. Другие компоненты присутствуют в фазах, не имеющих непосредственного отношения к стабильности пироксена, например K_2O — в мусковите, MnO — в спессаритовом гранате и TiO_2 — в сфене или рутиле.

Для удобства анализ проводится на тройной диаграмме с вершинами NaFe^{3+} , NaAl и $\text{Ca}(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})$, которые в присутствии SiO_2 наиболее полно отражают вариации состава Na-пироксенов. Проекция из точек составов постоянной ассоциации $Qtz + Chl + Law + \text{флюид}$ или $Qtz + Alm + Ep + \text{флюид}$ и объединение FeO и MgO в качестве единого компонента позволяют нанести на диаграмму остальные минералы, представляющие интерес. Принятая методика графического построения описана Х. Гринвудом [19]. Такой график достаточно полно представляет соотношения минералов в обычных основных и псаммитовых породах. Однако данная диаграмма непригодна для изучения пород с низким содержанием Al типа железо-кремнистых сланцев, не содержащих хлорит или альмандин.

Распределение FeO и MgO между сосуществующими минералами важно лишь для слабо метаморфизованных пород с высоким содержанием FeO и стильпноеланом в качестве избыточной фазы, а также для пород более высокой ступени метаморфизма с высоким содержанием MgO и Mg -хлоритом в качестве избыточной фазы. В остальных случаях распределение FeO и MgO не оказывает заметного влияния на фазовые отношения в породе.

Два типа тройной диаграммы показаны на рис. 1. На рис. 1, А представлены составы минералов из слабо метаморфизованных голубых сланцев Францисканской формации, спроецированные из точек составов кварца, хлорита, лавсонита и флюида. Минеральные фазы из тектонических блоков высокометаморфизованных голубых сланцев и эклогитов (см. рис. 1, Б) нанесены проецированием из точек составов кварца, эпидота, альмандинового граната и флюида. Составы всех фаз приняты по данным опубликованных анализов минералов. В табл. 1 указаны представи-

¹ Приняты следующие условные сокращения минералов: *Ab* — альбит; *Ac* — акмит; *Aeg* — эгирин; *Alm* — альмандин; *Ar* — арагонит; *Ca-Amf* — кальциевый амфибол; *Cc* — кальцит; *Chl* — хлорит; *Cz* — клиноцоизит; *Di* — диопсид; *Ep* — эпидот; *Gar* — гранат; *Gros* — гроссуляр; *He* — геденбергит; *Id* — жадеит; *Law* — лавсонит; *Na-Amf* — натриевый амфибол; *Omph* — омфациит; *Pp* — пумпеллиит; *Pyx* — пироксен; *Qtz* — кварц.

Таблица 1. Составы фаз, использованных при графическом анализе на рис. 1 (данные только для Na-амфибола, Са-амфибола и пумпеллинита)

Катионный состав	Проекционные фазы *					
	хлорит		лавсонит		гранат	
Al	2,35	2,00	2,00	2,00	2,25	
Fe ³⁺	0,40	0,00	0,00	0,00	0,75	
Fe ²⁺ +Mg	4,50	0,00	2,25	0,00	0,00	
Ca	0,00	1,00	0,75	2,00	0,00	
Na	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
Состав нанесенных на диаграмме фаз						
хлорит-лавсонитовая проекция			гранат-эпидотовая проекция			
Na-амфибол	пумпеллинит	CaCO ₃	Na-амфибол	Са-амфибол	CaCO ₃	
Al	1,61	4,70	0,00	1,63	0,47	0,00
Fe ³⁺	0,30	0,30	0,00	0,51	0,23	0,00
Fe ²⁺ +Mg	3,09	1,00	0,00	3,05	4,53	0,00
Ca	0,25	4,00	1,00	0,18	1,60	1,00
Na	1,88	0,00	0,00	1,88	0,42	0,00
Координаты составов проекционных фаз						
Хлорит	+0,50	-0,09	-0,17			
Лавсонит	-0,60	+2,61	+0,21			
Гранат				+1,07	+1,10	-0,35
Эпидот				-0,63	-0,64	+0,24
NaAl	+1,63	-0,31	-0,02	+0,90	-0,29	+0,18
NaFe ³⁺	+0,25	+0,31	+0,02	+0,98	+0,71	-0,18
Ca(Fe ²⁺ , Mg)	+0,85	+1,39	+0,79	+0,63	+2,06	+0,79
Последние три координаты, приведенные к 1,0						
NaAl	+0,60	-0,22	-0,02	+0,36	-0,12	+0,22
NaFe ³⁺	+0,09	+0,22	+0,02	+0,39	+0,29	-0,22
Ca(Fe ²⁺ , Mg)	+0,31	+1,00	+1,00	+0,25	+0,83	+1,00

* Под проекционными понимаются фазы, из точек составов которых производился проецирование.

тельные составы и координаты проекций. Минералы, из точек которых проведено проецирование (хлорит, гранат и эпидот), непостоянны по составу, поэтому возникает вопрос о степени влияния этого эффекта на фазовые отношения, представленные на диаграммах. Однако предварительные расчеты с использованием различных составов хлорита, граната и эпидота из Франци-

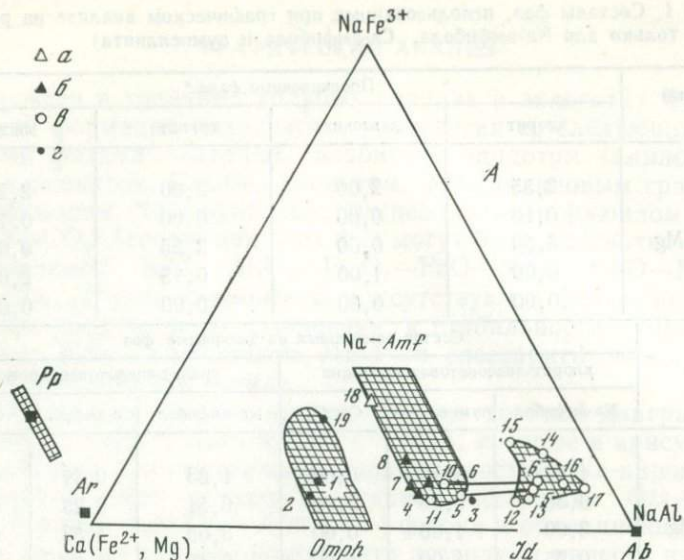


Рис. 1. Диаграмма NaFe^{3+} — $\text{Ca}(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})$ — NaAl минеральных ассоциаций А — в голубых сланцах низкой степени метаморфизма Францисканской формации; проекция из области составов кварца, хлорита, лавсонита, флюида; составы фаз приведены в табл. 1. Номера образцов: 1—С-59 [15]; 2—15-Сз 59 [10]; 3—201-RGC-59-Н [11]; 4—17 [14]: 4—G105В, 5—X-53, 6—X-1, 7—G47А, 8—209, 9—G240, 10—G220Е, 11—X-82, 12—X-24, 13—X-35, 14—X-16, 15—X-26, 16—X-34, 17—X-55; 18—без № [20]; 19—С-2 [15]. Районы отбора образцов: а—Панохе Паас, б—Гоут Маунтин,

сканской формации показали, что относительное положение фаз на диаграммах практически не меняется.

Диаграммы на рис. 1 предназначены, строго говоря, для анализа только таких пород, которые содержат постоянную ассоциацию $\text{Qtz} + \text{Chl} + \text{Law}$ или $\text{Qtz} + \text{Gar} + \text{Ep}$, но они могут быть использованы и в том случае, если одна из фаз отсутствует. Так, отсутствие фаз с высоким содержанием Са — лавсонита или эпидота — мало влияет на состав или фазовые отношения пироксенов. Из рис. 2, а следует, что сосуществующие пироксен и амфибол в безэпидотовом эклогите имеют в основном такой же состав и соотношения минералов, как и в эпидотсодержащих породах, и характеризуются только пониженным содержанием эпидотового компонента. Аналогичная картина наблюдается и в породах низкой степени метаморфизма. Несмотря на то, что кварц редок в основных породах Францисканской формации, известны кварцсодержащие разности среди всех важнейших ассоциаций. Поскольку ассоциации пироксенов, амфиболов и т. д. не отличаются в кварцсодержащих и бескварцевых породах, фазовые отношения, по-видимому, не зависят от присутствия или отсутствия этого минерала. Понятно, что в бескварцевых породах с очень

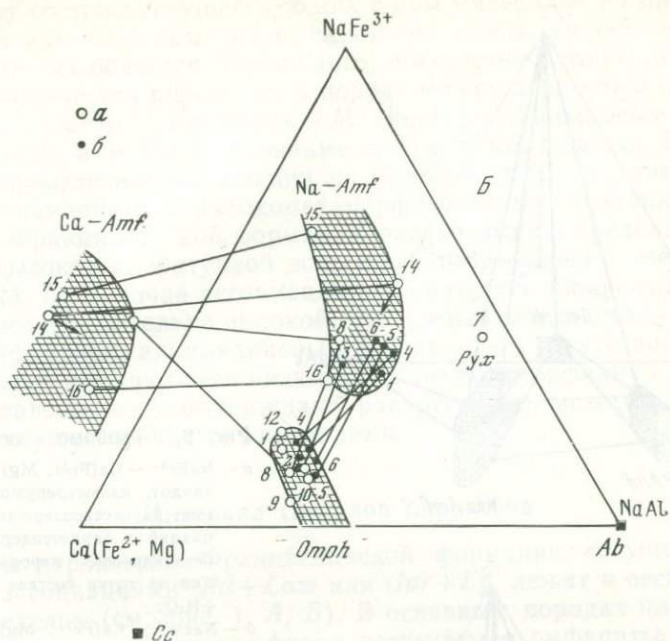


Рис. 1 (окончание)

в — Пачехо Пасс, *г* — Касадеро; *Б* — в голубых сланцах и эклогитах высоких ступеней метаморфизма; проекция из области составов кварца, богатого альмандином граната, эпидота и флюида; составы фаз приведены в табл. 1. Номера образцов: 1–6 [18]: 1 — 76-59А, 2 — 82-59-1, 3 — 95-69-1, 4 — 79-69, 5 — 27-69, 6 — 59-69; 7 — С-19 [15]; 8 — 7-70 [6]; 9–13 [10]: 9 — 113-RGC-58, 10 — 100-GGC-58, 11 — 207-RGC-59, 12 — 62-RGC-58, 13 — 102-RGC-58; 14–15 [21]: 14 — 3-2, 15 — 3-4; 16 — 50-CZ-60 [10]. Районы отбора образцов: *а* — Калифорния, *б* — Орегон

низкой активностью кремнезема может образоваться ассоциация, не соответствующая рис. 1, например $Cc + Na-Amf + Omph + Ab$.

В том случае, когда отсутствует фаза с высоким содержанием Al, хлорит или гранат, состав Na-пироксена обогащается эгирином. Эта зависимость показана на рис. 2, б. Согласно С. Банно [2], эгириновый пироксен неустойчив в присутствии хлорита или граната, поскольку ассоциация $Chl + Aeg + Law$ в низкометаморфизованных породах химически эквивалентна более устойчивой ассоциации $Na-Amf + Pp$, а в высокометаморфизованных породах ассоциация $Gar + Aeg + Ep$ соответствует более устойчивой — $Na-Amf + Ca-Amf$. Действительно, богатые эгирином пироксены обычны в железо-кремнистых сланцах Францисканской формации, не содержащих хлорит или альмандиновый гранат. Такие породы нельзя представить на диаграммах рис. 1.

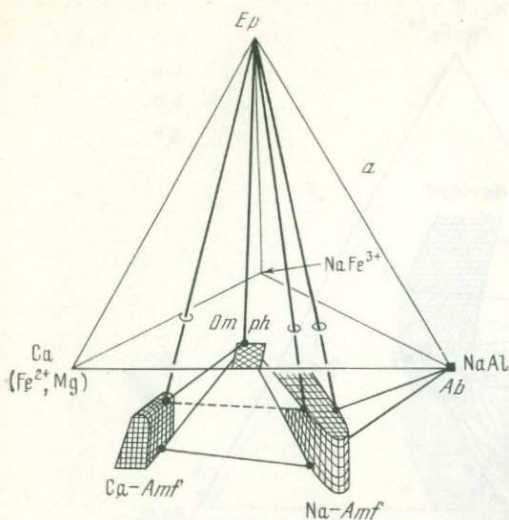
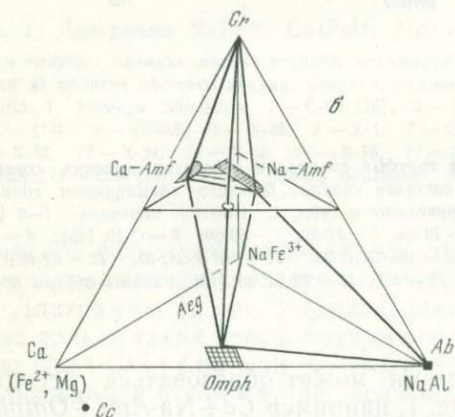


Рис. 2. Тройные диаграммы

a — NaFe^{3+} — $\text{Ca}(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})$ — NaAl — эпидот, иллюстрирующая сходство пироксенсодержащих ассоциаций в эпидотсодержащих и безэпидотовых породах, проекция из точки состава гранат + H_2O ;

б — NaFe^{3+} — $\text{Ca}(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})$ — NaAl — гранат, пироксен, ассоциирующий с богатым альмандином гранатом, содержит ограниченное количество компонента NaFe^{3+} , ассоциация Ca-амфибол + Na-амфибол более устойчива и химически эквивалентна паре гранат + эгирин, эгириновые пироксены устойчивы в породах, не содержащих богатый альмандином гранат, проекция из точки состава эпидот + H_2O



ФАЗОВЫЕ ОТНОШЕНИЯ

Признаки равновесия

Анализ фазовых отношений пироксенов с помощью диаграмм (см. рис. 1) возможен только в том случае, когда различные ассоциации находятся в состоянии химического равновесия. Во многих породах Францисканской формации пироксен и амфибол неравновесны, причем амфибол, как правило, образуется по пироксену [5]. Однако структурные взаимоотношения пироксенов и амфиболов в других породах позволяют говорить о равновесности этой ассоциации [10, с. 492]. Два других фактора также указывают на равновесие. Во-первых, составы пироксена не пере-

крывают составы сосуществующих с ним минералов на рис. 1, А, Б. Следовательно, замещение пироксена только амфиболом или альбитом исключается. Кроме того, присутствие, отсутствие или общее количество пироксена в породе может полностью определяться, согласно Р. Коулмену и М. Ланферу [12], валовым составом породы, а не $P-T$ условиями или составом флюида. Во-вторых, пироксеновые ассоциации из Новой Каледонии, аналогичные ассоциациям в высокометаморфизованных тектонических блоках Францисканской формации, развиваются в пределах наиболее высокотемпературной зоны при прогрессивном метаморфизме [3, 7]. Наличие ассоциаций омфацитового пироксена с минералами сравнительно высокой ступени метаморфизма — эпидотом, амфиболом, алмандиновым гранатом — и отсутствие таких пироксенов в зонах более низкой ступени метаморфизма с хлоритом и лавсонитом подтверждают равновесность между пироксеном и сосуществующими минералами.

Интервал составов пироксена

Составы пироксенов Францисканской формации, сосуществующих с ассоциациями $Chl+Law$ или $Gar+Ep$, лежат в весьма узких пределах (см. рис. 1, А, Б). В основных породах низкой и высокой ступеней метаморфизма встречаются омфациты, содержащие около 50% $Ca(Fe^{2+}, Mg)Si_2O_6$ (диопсид-геденбергитовая молекула, или $Di+He$) и до 20% $NaFe^{3+}Si_2O_6$ (акмитовая молекула, или Ac). Богатые жадеитовой составляющей пироксены с 70—90% Jd и 5—15% Ac обычны в слабо метаморфизованных метаграувакках. Выше отмечалось, что пироксены с высоким содержанием Ac неустойчивы в породах, содержащих хлорит или гранат. Анализы омфацитов из пород низкой ступени метаморфизма редки. Опубликованные данные Р. Коулмена [10] находятся за пределами ряда составов, приведенного на рис. 1, А, но поскольку эти пироксены содержат аномальные количества TiO_2 (2,8%) и H_2O (1,9%), вследствие присутствия в них примесей, они не показаны на рис. 1.

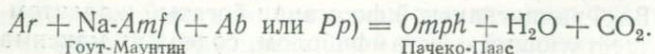
Интересно отметить, что результаты различных анализов пироксена, представленные на рис. 1, обнаруживают область несмесимости между омфацитами и жадеитами. Н. Л. Добрецов и др. [1] отмечали эту особенность в пироксенсодержащих породах из различных регионов СССР, а Р. Белл и Б. Дэвис [4] экспериментально подтвердили наличие сольвуса между жадеитом и диопсидом. Во Францисканской формации богатый жадеитом пироксен, сосуществующий с Na-амфиболом, содержит максимальное количество ($Di+He$)-компонента, тогда как в омфаците в этой же ассоциации содержание $Di+He$ минимально. Установлено, что в породах Францисканской формации промежуточные пироксены замещаются в области несмесимости Na-амфиболом или Na-амфиболом + альбитом, тогда как жадеитовые и омфа-

цитовые пироксены из СССР находятся, по-видимому, в равновесии [1]. Для определения зависимости состава пироксенов от давления и температуры важно установить связь между составом пироксена, валовым составом породы и парагенезисом (см. рис. 1). Эти вопросы освещались в целом ряде теоретических и экспериментальных исследований [15, 27, 24, 25], основанных на допущениях, что содержание жадеитового компонента пироксена зависит от $P-T$ условий, вследствие ряда непрерывных реакций между омфацитовым пироксеном, кварцем и альбитом, и что непрерывный идеальный характер твердого раствора пироксенов сохраняется для широкого интервала составов. Если наши данные и данные Н. Л. Добрецова и др. [1] справедливы, то такие допущения для омфацитовых пироксенов ошибочны. Максимальное содержание жадеита в омфаците ограничивается, вероятно, либо устойчивостью Na-амфибола, либо пределом смесистости этих пироксенов, но не реакцией с альбитом. Согласно теоретическим и экспериментальным исследованиям, пироксен-альбитовое равновесие определяет минимальные значения давления и максимальные — температуры при образовании любого омфацита, не сосуществующего с альбитом. Однако устойчивость жадеитовых пироксенов, сосуществующих с альбитом, скоррелированная с экспериментальными кривыми устойчивости [27], может быть использована для определения $P-T$ параметров Францисканской формации.

Экспериментальные кривые И. Куширо [24, 25] определяют условия разложения омфацита на $Di + Ab$. Поскольку во Францисканской формации продуктом разложения омфацита является амфибол-карбонатная ассоциация, а не диопсид с альбитом, то кривые И. Куширо могут быть использованы лишь для определения условных $P-T$ границ устойчивости омфацита.

Фазовые ассоциации

Типичная ассоциация слабо метаморфизованных метаграувак — $Chl + Qtz + Law + Ab + Jd$ -пироксен + Na- Amf или различные сочетания этих минералов. В метабазитах фазовые отношения более сложны. В табл. 2 представлены данные по ассоциациям основных пород из Гоут-Маунтин и Пачеко-Паас [31]. Кварц присутствует, хотя в табл. 2 не указан. Из приведенных данных устанавливаются следующие реакционные взаимоотношения между ассоциациями фаз из этих областей (см. рис. 3):



Гоут-Маунтин

Пачеко-Паас

В некоторых породах Пачеко-Паас встречена целиком реакционная ассоциация, которая может быть интерпретирована либо как неравновесная, либо как отражающая равновесие твердых фаз с буферирующим водно-углекислым флюидом при данных

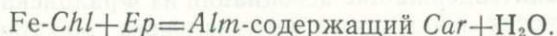
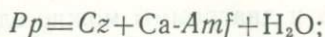
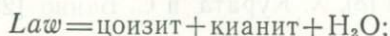
Таблица 2. Ассоциации в основных породах Гут-Маунтин и Пачеко-Паас [31]

Число образцов Гут-Маунтин Пачеко-Паас	3 1	7 2	0 9	0 4	0 15
Хлорит	×	×	×	×	×
Лавсонит	×	×	×	×	×
Альбит					
Пумпеллиит	×	×			
Na-амфибол	×	×		×	×
Омфацит			×	×	×
CaCO ₃		×	×		×

P_s и T . Допуская последнее, следует предположить образование пород в упускаемых районах при различных условиях $P-T-X_{fl}$. Если значения X_{CO_2} одинаковы в обоих районах, а $P_{fl} = P_{породы}$, температура образования ассоциаций Пачеко-Пааса, как отвечающая более высокой энтропии, должна быть выше.

Ассоциации голубых сланцев и эклогитов высоких ступеней метаморфизма включают $Ep + Gar + Omph + Na-Amf + Ca-Amf + Qtz$. Во Францисканской формации в условиях этой ступени метаморфизма развиты только основные породы, поэтому о составе метаграувак можно лишь делать предположения. Вероятно (см. рис. 1, Б), кроме эпидота и граната, метаграувакки содержат $Na-Amf + Omph + Ab$. Известковые породы должны состоять из кальцита, омфацита, альбита или из кальцита, омфацита и Са-амфибола.

По мнению некоторых петрологов [16], омфацит в земной коре устойчив лишь при отсутствии флюидной фазы. Однако участие флюида при метаморфизме Францисканской формации подтверждается явно выраженными метасоматическими зонами в породах высокой ступени метаморфизма [18], а также многочисленными жилами в зонах слабого метаморфизма [15]. Н. Фрай и В. Файф [17], допуская образование омфацита в земной коре при участии метаморфических флюидов, полагают, что активность H_2O сильно понижена вследствие высокой концентрации NaCl. Однако низкая активность H_2O во флюиде представляется сомнительной из-за обычного присутствия гидратированных минеральных ассоциаций, которые разлагаются при $P_{H_2O} = P_{тв}$ и температурах, не намного превышающих температуру разложения омфацитсодержащих голубых сланцев низкой ступени метаморфизма:



Присутствие лавсонита в слабо метаморфизованных породах Францисканской формации, согласно К. Нитшу [29], свидетельствует о низкой концентрации CO_2 ($X_{\text{CO}_2} < 0,02$). Таким образом, приведенные данные указывают на то, что образование омфациита в голубых сланцах происходит в присутствии флюида существенно водного состава.

Если омфациит действительно устойчив в присутствии богатого водой флюида в голубых сланцах низких ступеней метаморфизма, то вероятность низкого давления H_2O и в высокометаморфизованных эклогитах сильно снижается. Поскольку энтропия ассоциации омфациит+флюид выше, чем у продуктов его разложения, содержащих амфибол и карбонат, то омфациит будет устойчив и при повышении температуры в условиях перехода от низких к высоким ступеням метаморфизма, даже в присутствии флюида.

Петрогенетическая сетка

На рис. 3 представлена предполагаемая петрогенетическая сетка для голубых сланцев и эклогитов Францисканской формации. Фазовые ассоциации показаны в соответствии с приведенными выше данными в P — T координатах с учетом следующих экспериментальных и аналитических предпосылок: 1) принято, что голубые сланцы низкой ступени метаморфизма образованы в условиях, отвечающих экспериментально изученному равновесию — $Jd(82) + Qtz = Ab$ [27]; 2) температура образования этих голубых сланцев определяется интервалом 200 — 315°C , по данным кислородо-изотопной геотермометрии [32]; 3) температура формирования голубых сланцев высокой ступени метаморфизма и сопряженных с ними эклогитов составляет 410 — 535°C , также по данным кислородной изотопии [32]. Распределение FeO/MgO между пироксеном и гранатом, согласно экспериментам А. Рейгема и Д. Грина [30], определяет температуру их образования в диапазоне 430 — 530°C [6]. Давление при формировании эклогитов не установлено точно, однако минимальная величина — 9 — 10 кбар при 500°C — подтверждается расчетами Е. Эссена и В. Файфа [15], Р. Ньютона и Дж. Смита [27] и И. Куширо [24].

Реакции A — E полностью приведены в табл. 3; их положение на диаграмме, а также наклоны моновариантных линий показаны приблизительно. Экспериментально изучена только реакция D [28] при значительно более низких давлениях. Реакция A , связывающая ассоциации в Гоут-Маунтин и Пачеко-Паас, рассмотрена выше; реакция B ранее не изучалась; реакция C хорошо известна по работам других исследователей (например, [33]); реакция E рассмотрена Е. Брауном [8], Х. Курата и С. Банно [23].

На основании приведенных данных и диаграммы можно сделать вывод, что омфациитсодержащие ассоциации из Францисканской формации являются продуктами регионального метамор-

18508

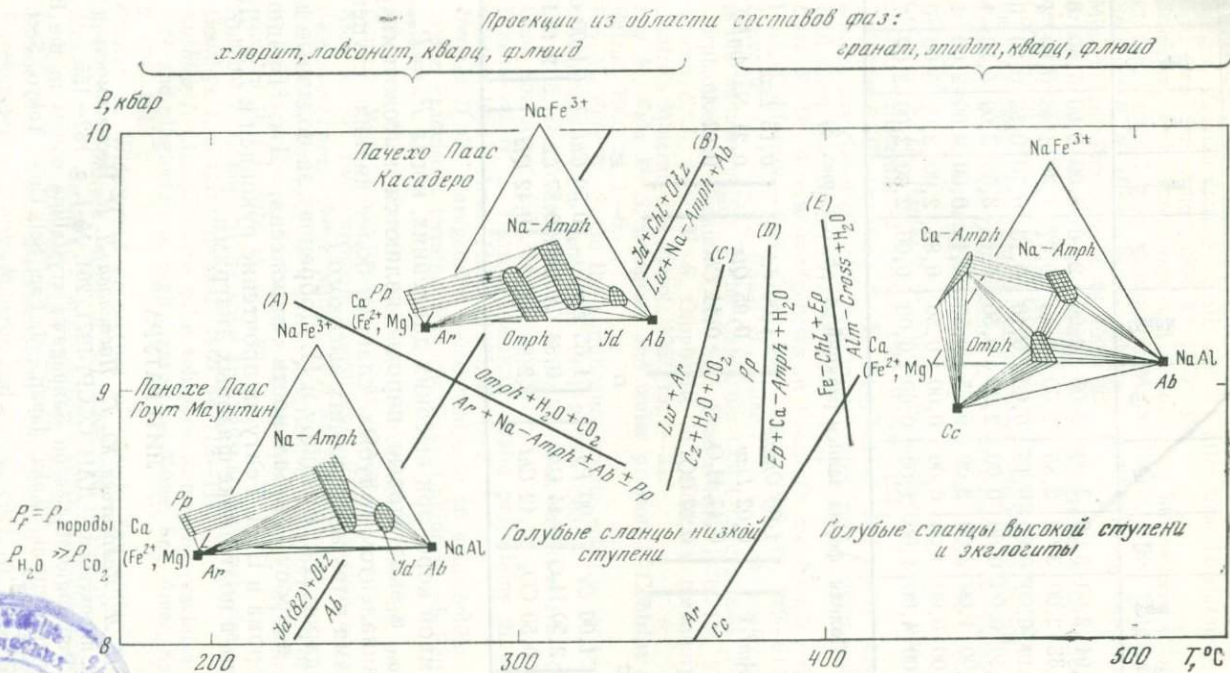


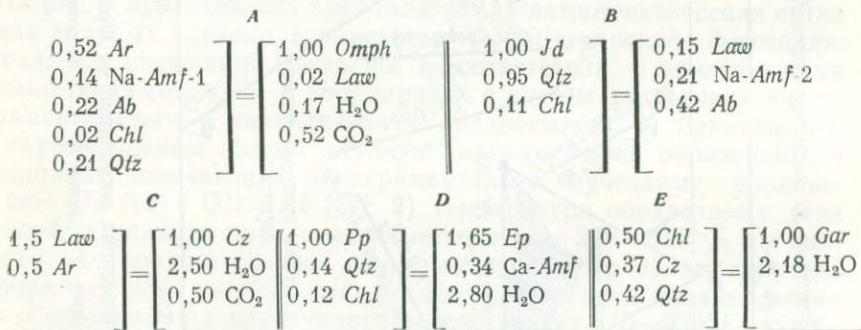
Рис. 3. P—T диаграмма пироксеносодержащих ассоциаций во Францисканской формации
 Линия реакции $Jd(82) + Qtz = Ab$ по данным [27]; линия Ar — Cc по данным [21]. Пояснение в тексте



Таблица 3.

Катионы	Состав фаз										
	<i>Chl</i>	<i>Law</i>	<i>Cz</i>	<i>Ep</i>	<i>Gr</i>	<i>Omph</i>	<i>Jd</i>	<i>Na-Amf-1</i>	<i>Na-Amf-2</i>	<i>Ca-Amf</i>	<i>Pp</i>
Si	2,91	2,00	3,00	3,00	3,00	2,00	2,00	8,00	8,00	7,50	6,00
Al	2,35	2,00	3,00	2,85	2,00	0,40	0,77	1,30	1,48	0,80	4,70
Fe ³⁺	0,10	0,00	0,00	0,15	0,00	0,10	0,10	0,70	0,52	0,20	0,30
Fe ²⁺ +Mg	4,50	0,00	0,00	0,00	2,25	0,50	0,13	3,00	3,00	4,50	1,00
Ca	0,00	1,00	2,00	2,00	0,75	0,50	0,15	0,00	0,00	2,00	4,00
Na	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,50	0,85	2,00	2,00	0,00	0,00
H	8,00	4,00	1,00	1,00	0,00	0,00	0,00	2,00	2,00	2,00	7,00

Полная форма записи реакций A—E (см. рис. 3)



физма в земной коре при высоких давлениях, когда $P_H = P_{\text{породы}}$ и $P_{\text{H}_2\text{O}} \gg P_{\text{CO}_2}$, а эклогитовые породы являются высокотемпературным эквивалентом голубых сланцев более низких ступеней метаморфизма в тех же условиях высокого $P_{\text{H}_2\text{O}}$.

Я благодарен Дж. Брэдшоу и Н. Добрецову за полезные дискуссии по вопросу стабильности пироксена, Дж. Брэдшоу, Л. М. Эчеверриа и Е. Д. Генту за прочтение рукописи и Дж. Дабни за помощь в подготовке фазовых диаграмм.

ЛИТЕРАТУРА

1. Добрецов Н. Л., Лаврентьев Ю. Г., Поспелова Л. Н. Несмесимость в ряду Na—Ca пироксенов.—ДАН СССР, 1971, 201, № 1, с. 152—155.
2. Vanno S. Petrologic studies on Sanbagawa crystalline schists in the Besi-Ino district, Central Sikoku, Japan.—J. Fac. Sci. Univ. Tokyo. Sect. II, 1964, XV, 203—319.
3. Black P. M. Mineralogy of New Caledonian metamorphic rocks. I. Garnets from the Ouégoa District.—Contribs Mineral. and Petrol., 1973, 38, 221—235.

4. *Bell P. M., Davis B. T. C.* Investigation of a solvus in the system jadeite-diopside.—Annu. Rept Geophys. Lab. Carnegie Inst., 1966, **65**, 239—241.
5. *Borg I. Y.* Glaucophane schists and eclogites near Healdsburg, California.—Bull. Geol. Soc. Amer., 1956, **67**, 1563—1584.
6. *Bradshaw J. Y.* Mineralogy and petrology of interlayered eclogite and high grade blueschist from California: M. S. Thesis, Univ. Calgary, 1978.
7. *Brothers R. N.* High-pressure schists in northern New Caledonia.—Contribs Mineral. and Petrol., 1974, **46**, 109—127.
8. *Brown E. H.* Some zoned garnets from the greenschists facies.—Amer. Miner., 1969, **54**, 1662—1677.
9. *Coleman R. G., Lee D. E.* Glaucophane-bearing metamorphic rock types of the Cazadero area, California.—J. Petrol., 1963, **4**, 260—301.
10. *Coleman R. G., Lee D. E., Beatty L. B., Brannock W. W.* Eclogites and eclogites: their differences and similarities.—Bull. Geol. Soc. Amer., 1965, **76**, 483—508.
11. *Coleman R. G., Papike J. J.* Alkali amphiboles from the blueschists of Cazadero, California.—J. Petrol., 1968, **9**, 105—122.
12. *Coleman R. G., Lanphere M. A.* Distribution and age of high-grade blueschists, associated eclogites, and amphibolites from Oregon and California.—Bull. Geol. Soc. Amer., 1971, **82**, 2397—2412.
13. *Enst W. G.* Mineral parageneses in Franciscan metamorphic rocks, Panoche Pass, California.—Bull. Geol. Soc. Amer., 1965, **76**, 879—914.
14. *Ernst W. G., Seki Y., Onuki H., Gilbert M. C.* Comparative study of low-grade metamorphism in the California Coast ranges, and the outer metamorphic belt of Japan.—Geol. Soc. Amer. Mem., 1970, **124**, 276 p.
15. *Essene E. J., Fyfe W. S.* Omphacite in California metamorphic rocks.—Contribs Mineral. and Petrol., 1967, **15**, 1—23.
16. *Fry N., Fyfe W. S.* Eclogites and water pressure.—Contribs Mineral. and Petrol., 1969, **24**, 1—6.
17. *Fry N., Fyfe W. S.* On the significance on the eclogite facies in alpine metamorphism.—Verh. Geol., B-A, 1971, **2**, 257—265.
18. *Ghent E. D., Coleman R. G.* Eclogites from southwestern Oregon.—Bull. Geol. Soc. Amer., 1973, **84**, 2471—2488.
19. *Greenwood H. J.* Thermodynamically valid projections of extensive phase relationships.—Amer. Miner., 1975, **60**, 1—8.
20. *Hermes D. O.* Paragenetic relationships in an amphibolitic tectonic block in the Franciscan terrain. Panoche Pass, California.—J. Petrol., 1973, **14**, 1—32.
21. *Johannes W., Puhon D.* The calcite-aragonite transition, reinvestigated.—Contribs Mineral. and Petrol., 1971, **31**, 28—38.
22. *Klein C. Jr.* Two-amphibole assemblages in the system actinolite-hornblende-glaucophane.—Amer. Miner., 1969, **54**, 212—237.
23. *Kurata H., Banno S.* Low-grade progressive metamorphism of pelitic schists of the Sazare area, Sanbagawa metamorphic terrain in central Sikoku, Japan.—J. Petrol., 1974, **15**, 361—82.
24. *Kushiro I.* Clinopyroxene solid solutions at high pressures.—Annu. Rept Geophys. Lab. Carnegie Inst., 1965, **64**, 112—117.
25. *Kushiro I.* Clinopyroxene solid solutions formed by reactions between diopside and plagioclase at high pressures.—Miner. Soc. Amer. Spec. Pap., 1969, **2**, 179—191.
26. *McKee B.* Widespread occurrence of jadeite, lawsonite, and glaucophane in central California.—Amer. J. Sci., 1962, **260**, 596—610.
27. *Newton R. C., Smith J. V.* Investigations concerning the breakdown of albite at depth in the earth.—J. Geol., 1967, **75**, 268—86.
28. *Nitsch K.-H.* Stabilitätsbeziehungen von Prehnit- und Pumpellyit-haltigen Paragenesen.—Contribs Mineral. and Petrol., 1971, **30**, 240—260.
29. *Nitsch K.-H.* Das $P-T-X_{CO_2}$ —Stabilitätsfeld von Lawsonit.—Contribs Mineral. and Petrol., 1972, **34**, 116—134.
30. *Raheim A., Green D. H.* Experimental determination of the temperature and pressure dependence of the Fe—Mg partition coefficient for coexisting gar-

net and clinopyroxene.—Contribs Mineral. and Petrol., 1974, 48, 179—203.

31. Seki Y., Ernst W. G., Onuki H. Phase proportions and physical properties of minerals and rocks from the Franciscan and Sanbagawa metamorphic terranes.—Suppl. Geol. Soc. Amer. Mem., 1969, 124, 85.
32. Taylor H. P., Coleman R. G. O^{18}/O^{16} ratios of coexisting minerals in glaucophane-bearing metamorphic rocks.—Bull. Geol. Soc. Amer., 1968, 79, 1727—1756.
33. Winkler H. G. F. Petrogenesis of Metamorphic Rocks. New York: Springer-Verl., 1974, 320 p.

Западный Вашингтонский университет,
Геологический факультет,
Беллингэн, Вашингтон, США

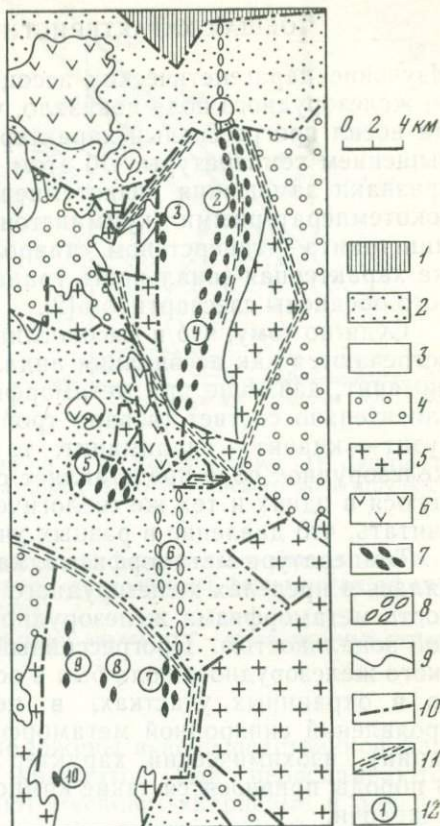
ЗОНАЛЬНОСТЬ ПРОГРЕССИВНОГО МЕТАМОРФИЗМА ЧАРО-ТОККИНСКОГО ЖЕЛЕЗОРУДНОГО ПОЛЯ (Юго-Западная Якутия)

А. А. Глаголев

Чаро-Токкинское железорудное поле расположено на водоразделе рек Чары и Токко (рис. 1). Оно входит в зону хозяйственного освоения БАМ и в настоящее время интенсивно изучается. Железорудные месторождения поля представлены докембрийскими (верхний архей — нижний протерозой), легко обогатимыми полосчатыми железистыми кварцитами, горизонты которых залегают внутри метаморфизованной вулканогенно-осадочной толщи. Железорудное поле занимает полосу субмеридионального простирания шириной 8—12 и длиной более 50 км и, как принято считать, представляет собой троговую синклинали, возникшую на месте долгоживущей зоны разломов. Железистые кварциты образуют несколько параллельных друг другу полос (залей), в которых они переслаиваются с кварц-слюдистыми, высокоглиноземистыми, амфиболовыми сланцами и гнейсами, кварцитами и реже амфиболитами (метавулканитами). Между рудными полосами расположены в основном биотитовые гнейсы и амфиболиты. В этой толще пород без видимого несогласия залегают также силловые тела метаморфизованных ультраосновных пород. Внутреннее геологическое строение синклинали изучено недостаточно. Толщи имеют крутое падение на запад; их залегание осложнено более мелкой складчатостью, зонами милонитизации и дробления. На севере железорудного поля и в центральной его части породы синклинали скрыты под горизонтальными отложениями осадочных пород верхнего протерозоя и кембрия. В пределах поля выделены месторождения и рудопроявления, расположение которых обозначено на геологической схеме (см. рис. 1).

Рис. 1. Схематическая геологическая карта Чаро-Токкинского железорудного поля, по А. И. Брейдо и А. Н. Малкову [2]

- 1 — кембрийские отложения;
 - 2 — верхнепротерозойские отложения;
 - 3 — борсалинская серия (верхний архей — нижний протерозой);
 - 4 — олекминская серия (архей);
 - 5 — мигматиты и граниты верхнеархейского — нижнепротерозойского возраста;
 - 6 — мезозойские щелочные магматические породы;
 - 7 — горизонты (залежи) железистых кварцитов;
 - 8 — то же под чехлом платформ;
 - 9 — геологические границы;
 - 10 — линии разломов;
 - 11 — зоны дислокаций;
 - 12 — железорудные месторождения и рудопроявления (цифры на карте):
- 1 — Торгинское,
 - 2 — Тарынахское,
 - 3 — Снежное,
 - 4 — Кебектинское,
 - 5 — Ималькское,
 - 6 — Горкитское,
 - 7 — Нижнегоркитское,
 - 8 — Кудуминское,
 - 9 — Михайловское,
 - 10 — Эксачинское



Все породы толщи подверглись региональному метаморфизму, в основном на уровне амфиболитовой фации [2], а в зонах дислокаций — часто диафорезу зеленосланцевой фации. Метаморфические породы прорваны близкими по времени к метаморфизму гранитами, гранит-мигматитами, пегматоидными гранитами и пегматитами. Местами породы превращены в полосчатые мигматиты. Главные гранитные тела залегают в краевых, приконтактовых частях синклинали.

В зонах дислокаций как гранитоидные, так и метаморфические породы толщи приобрели структуры милонитов и бластомилонитов. Судя по минеральному составу, дислокации имели место как во время прогрессивного метаморфизма и гранитизации, так и позже них, в регрессивную стадию. Породы, затронутые дислокационным метаморфизмом, рассматриваются вместе с другими метаморфизованными породами.

Докембрийские породы прорваны дайками палеозойских диабазов и жильными телами мезозойского щелочного комплекса.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТАМОРФИЗМА

Изучение парагенетических ассоциаций пород Чаро-Токкинского железорудного поля показало, что главный этап метаморфизма носил прогрессивный характер, т. е. шел с постепенным повышением температуры. Об этом свидетельствуют структурные признаки замещения низкотемпературных минералов более высокотемпературными (кумингтонита — роговой обманкой, кумингтонита — гиперстеном, ставролита — гранатом и др.), а также характерная зональность граната, внешние зоны зерен которого обеднены спессартином [2].

Судя по тому, что в высокоглиноземистых сланцах и гнейсах встречаются как ассоциация андалузита с кианитом, так и силлиманит, давление при метаморфизме было умеренным и приблизительно соответствовало тройной точке равновесия андалузит — кианит — силлиманит, т. е. 3—4 кбар. Поскольку все железорудное поле представляет собой единую толщу, находившуюся в одних и тех же геологических условиях, нет оснований считать, что давление в разных участках поля было различным.

Температура метаморфизма, как будет показано ниже, изменялась в пределах железорудного поля. Таким образом, зональность метаморфизма железорудного поля является температурной зональностью. Прогрессивный метаморфизм Чаро-Токкинского железорудного поля был в основном изохимическим. Однако в окраинных участках, в непосредственной близости от проявлений синхронной метаморфизму магматизации (гранитизации), изохимический характер метаморфизма нарушается. В породы привносятся такие компоненты, как глинозем, кальций и щелочи.

НАБЛЮДАЮЩИЕСЯ ФАЦИИ МЕТАМОРФИЗМА

В настоящее время существует несколько систем подразделений метаморфических пород на фации. Одна из последних сводок по системам фаций принадлежит В. С. Соболеву с сотрудниками [3]; эти исследователи сохраняют традиционные названия фаций, несколько изменив границы между ними. Наиболее обоснована парагенетическим анализом минералов система фаций (рис. 2), предложенная для метапелитовых пород С. П. Кориловским [4]. Эта система принята нами для температурных фаций Чаро-Токкинского железорудного поля. Однако мы будем стараться найти аналоги и в традиционном делении метаморфических фаций. Кроме того, для железистых кварцитов нами предложены названия температурных фаций по обычным для них минералам.

Ставролитовая фация проявлена в районе II залежи¹ Тарыхнахского месторождения. Для условий характерна устойчивость ставролита в высокоглинистых гнейсах и сланцах. Эти метапели-

¹ Залежи пронумерованы по направлению с востока на запад.

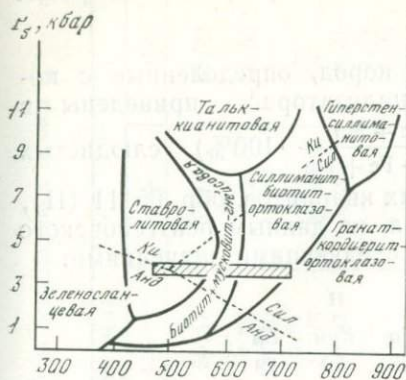


Рис. 2. Схема метаморфических фаций по С. П. Кориковскому [4]. Заштрихованное поле — условия метаморфизма пород Чаро-Токкинского железорудного поля

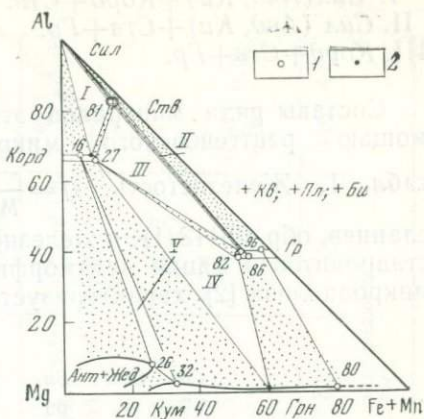


Рис. 3. Диаграмма состав — парагенезис для высокоглиноземистых, недосыщенных калием кристаллических сланцев ставролитовой фации метаморфизма (II залежь Тарыхаского месторождения)

1 — составы минералов по рентгеноспектральным анализам; 2 — предполагаемые составы минералов

товые осадочные породы расположены в непосредственной близости от слоев железистых кварцитов или переслаиваются с ними. Среди них преобладают мусковит-кварцевые и двуслюдисто-кварцевые сланцы, часто с гранатом и высокоглиноземистыми минералами: ставролитом, силлиманитом, андалузитом, кианитом и кордиеритом. Хотя в большинстве случаев в качестве силиката алюминия встречается силлиманит, в нескольких местах обнаружены кварц-слюдистые сланцы с андалузитом и кианитом, а также тремя силикатами глинозема вместе. Это свидетельствует о том, что хотя температура метаморфизма и была выше тройной точки (501°C , $3,76$ кбар — по Д. М. Холдэвею), но не намного.

Наиболее интересны ассоциации минералов в недосыщенных калием (безмусковитовых) глиноземистых сланцах. Они показаны на рис. 3 и приведены ниже (к перечисленным минералам добавляются Кв^1 , Би и Пл):

¹ Приняты следующие условные сокращения минералов: *Ан* — анортит; *Анд* — андалузит; *Ант* — антофиллит; *Би* — биотит; *Гип* — гиперстен; *Гр* — гранат; *Грн* — грюнерит; *Жед* — жедрит; *Кв* — кварц; *Ки* — кианит; *Корд* — кордиерит; *Кум* — куммингтонит; *Му* — мусковит; *Орт* — ортоклаз; *Пл* — плагиоклаз; *Сил* — силлиманит; *Ств* — ставролит.

I. *Сил* (*Анд*, *Ки*) + *Корд* + *Ств*.

IV. *Корд* + *Гр* + *Кум*.

II. *Сил* (*Анд*, *Ки*) + *Ств* + *Гр*.

V. *Корд* + *Ант-Жед* + *Кум*

III. *Корд* + *Ств* + *Гр*.

Составы ряда минералов этих пород, определенные с помощью рентгеновского микроанализатора¹, приведены в табл. 1. Железистость ($f = \frac{\text{Fe} + \text{Mn}}{\text{Mg} + \text{Fe} + \text{Mn}} \cdot 100\%$) слюдистых сланцев, обр. 05113 (I), и железистых кварцитов, обр. 05111 (II), ставролитовой фации метаморфизма, по данным рентгеновского микроанализа [2], характеризуется следующими значениями:

I			II		
<i>Гр</i>	<i>Ств</i>	<i>Би</i>	<i>Гр</i>	<i>Кум</i>	<i>Би</i>
86	81	69	96	80	79

Важно отметить минеральные ассоциации кордиерита ($f = 27\%$) и граната ($f = 82\%$), а также кордиерита с куммингтонитом. Составы минералов первой ассоциации весьма характерны для ставролитовой фации, в умеренно глубинных условиях, а вторая — свидетельствует о средней метаморфической ступени внутри ставролитовой фации. При повышении температуры метаморфизма ассоциация *Кум* + *Корд* должна сменяться ассоциацией *Ант* (*Жед*) + *Гр*. Состав ромбического амфибола отвечает антофиллиту с $f = 26\%$.

Рассмотренные парагенетические ассоциации указывают на силлиманит-биотит-ставролитовую субфацию ставролитовой фации, что определяет температуру метаморфизма приблизительно в 530°С или несколько ниже.

Мусковитсодержащие ассоциации отличаются от перечисленных тем, что среди них нет парагенезиса кордиерита с гранатом или ставролитом. Наиболее распространены ставролит-силлиманитовые и ставролит-гранатовые двуслюдистые или кварц-мусковитовые сланцы.

Железистые кварциты, ассоциирующие со ставролитовыми сланцами и находящиеся в этой же метаморфической фации, представлены наиболее полным рядом осадочно-фациальных разновидностей: здесь встречаются куммингтонит-магнетитовые и куммингтонит-гранат-магнетитовые кварциты и сланцы (карбонатно-силикатная и закисно-окисная фации), биотит-магнети-

¹ Рентгеноспектральный анализ проводился на микроанализаторе MS-46 «Сатеса». Аналитик В. А. Боронихин. Ускоряющее напряжение 15 кВ, ток зонда 20—30 нА. В качестве эталонов использованы природные минералы, близкие по составу к исследуемым образцам. Для определения истинных концентраций в значения относительных интенсивностей с помощью ЭВМ вводились поправки на атомный номер, абсорбцию, непрерывную и характеристическую флуоресценцию. Относительная ошибка анализа $\pm 2\%$. Микроанализатор определяет только суммарное железо, которое в таблицах дается в форме FeO.

Таблица 1. Химический состав минералов парагенезисов III (обр. 2/121) и V (обр. Ч-434) из недосыщенных калием пород ставролитовой фации метаморфизма (см. рис. 3)

Компоненты	Обр. 2/121				Обр. Ч-434				
	Гр	Ств	Корд	Би	Корд	Ант-1 *	Ант-2 **	Кум	Пла
SiO ₂	37,30	26,66	51,01	38,99	51,83	50,47	50,47	52,95	56,32
TiO ₂	—	0,37	—	1,36	—	—	—	0,04	—
Al ₂ O ₃	19,46	56,15	31,04	18,62	34,05	4,25	7,75	1,28	26,50
FeO	37,00	13,55	6,19	15,79	3,49	19,14	17,29	18,48	—
MnO	0,14	0,03	—	—	0,08	0,61	0,61	0,57	—
MgO	4,46	1,67	9,29	12,02	10,62	21,32	21,78	20,86	—
CaO	0,55	—	—	0,03	—	0,32	0,32	0,34	8,31
Na ₂ O	—	—	—	—	—	—	—	—	5,71
K ₂ O	—	—	—	8,48	—	—	—	—	0,05
Сумма	98,91	98,43	97,53	95,29	100,07	96,11	98,22	94,52	96,89
Si	3,03	1,75	5,26	2,87	5,15	7,39	7,15	7,84	2,62
Al	—	0,25	0,74	1,13	0,85	0,61	0,85	0,16	1,45
Al	1,86	4,08	3,04	0,48	3,13	0,12	0,44	0,06	—
Ti	—	0,02	—	—	—	—	—	—	—
Fe	0,14	—	—	—	—	—	—	—	—
Fe	2,37	0,74	0,53	0,97	0,29	2,35	2,04	2,28	—
Mn	0,01	—	—	—	0,01	0,08	0,08	0,07	—
Mg	0,54	0,16	1,43	1,32	1,57	4,66	4,59	4,59	—
Ca	0,05	—	—	—	—	0,05	0,05	0,05	0,41
Na	—	—	—	—	—	—	—	—	0,52
K	—	—	—	0,80	—	—	—	—	—
f	82	82	27	42	16	34	32	34	44% Ан

* Ант-1 — средние значения из нескольких анализированных точек при наличии значительной химической неоднородности.

** Ант-2 — анализ того же зерна, отвечающий максимальным содержаниям Al₂O₃ и MgO и минимальному — FeO.

товые кварциты (закисно-окисная фация) и гематит-магнетитовые кварциты (окисно-закисная фация). В некоторых местах наблюдается замещение куммингтонита кальциевым амфиболом, однако этот амфибол ближе к актинолиту, чем к роговой обманке. Гранат и куммингтонит (грюнерит) могут иметь высокую железистость (например, соответственно 96 и 80%). Метаморфическую фацию железистых кварцитов можно назвать *куммингтонитовой*.

Амфиболиты, переслаивающиеся со ставролитовыми сланцами и метаморфизованные в этой же фации, обычно, кроме роговой обманки и андезинового плагиоклаза, содержат первичный эпидот.

Ставролитовая фация, по С. П. Кориковскому, развитая в районе II залежи Тарынахского месторождения Чаро-Токкинского железорудного поля, отвечает эпидот-амфиболитовой фации метаморфизма по традиционному делению [3]. Приблизительная оценка температуры метаморфизма подкрепляется определением температур по некоторым двуминеральным геотермометрам Л. Л. Перчука [6]. Большинство значений укладывается в интервал 530—570°С (табл. 2).

Силлиманит-биотит-ортоклазовая фация, по С. П. Кориковскому [4], изучена на Имальском месторождении. Метапелитовые породы, находящиеся вблизи железистых кварцитов этого месторождения, представлены гранат-биотитовыми, силлиманит-биотитовыми и гиперстен-биотитовыми кристаллическими сланцами и гнейсами. Реже встречаются гранат-силлиманит-кордиеритовые и гранат-гиперстен-кордиеритовые с плагиоклазом и биотитом кристаллические сланцы. Парагенетические ассоциации минералов недосыщенных калием пород изображены на рис. 4 (к ним добавляются *Кв*, *Пл* и *Би*):

- I. *Сил+Корд+Гр*. III. *Корд+Гип+Кум*.
 II. *Корд+Гр+Гип*. IV. *Жед+Гип+Кум*.

Химический состав минералов приведен в табл. 3. Значения железистости некоторых минералов железистых кварцитов силлиманит-биотит-ортоклазовой фации метаморфизма [2] таковы:

Таблица 2. Температуры (°С) метаморфизма пород ставролитовой фации, определенные по геотермометрам Л. Л. Перчука [6]

Геотермометр	Обр. 05111 [2]	Обр. 05113 [2]	Обр. 2/121 (см. табл. 1)
<i>Гр-Би</i>	530	690	550
<i>Гр-Стз</i>	—	560	600
<i>Гр-Корд</i>	—	—	570

Гр	Би	Гр-1	Гр-2	Би	Гип	Рог	Би
89	81	76	80	56	58	53	64

Существенной особенностью этих ассоциаций является сравнительно невысокая железистость граната (70%), находящегося в ассоциации с кордиеритом ($f=21\%$) и гиперстеном ($f=38\%$). Куммингтонит не может быть столь железистым, как в ставролитовой фации, его железистость не выше 63%. В ассоциации с гиперстеном куммингтонит всегда более магнезиальный, чем этот

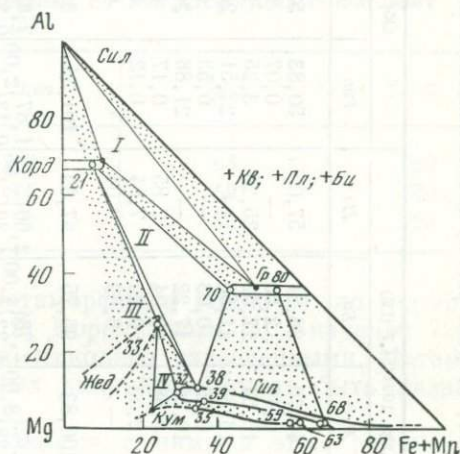


Рис. 4. Диаграмма состав — парагенезис для недосыщенного калиевого, высокоглиноземистых кристаллических сланцев силлиманит-биотит-ортоклазовой фации (Ималыкское месторождение)

Условные обозначения те же, что на рис. 3

минерал. Ромбический амфибол приближается по составу к жедриту. В системе фаций С. П. Кориковского [4] изученные парагенезисы относятся к силлиманит-биотит-ортоклазовой фации, которая при давлении 3—4 кбар характеризуется температурами 670—710°С.

Определение температур метаморфизма по нескольким двуминеральным геотермометрам Л. Л. Перчука [6] (табл. 4) показало разброс значений от 650 до 730°С, который включает приведенную выше оценку по парагенезисам в целом.

Насыщенные калием (микроклинсодержащие) метапелитовые породы Ималыкского месторождения не содержат жедрит, гиперстен и куммингтонит, так как вместо них в этих условиях образуется биотит. Неясно, возможна ли там ассоциация кордиерита с микроклином; пока она не встречена. Во всяком случае в микроклинсодержащих породах отсутствует ассоциация Корд+Гр.

Железистые кварциты Ималыкского месторождения представлены гиперстен- и гранат-гиперстен-магнетитовыми разновидностями; нередко встречаются гиперстен-роговообманково- и двупироксен-магнетитовые железистые кварциты. Для железистых кварцитов, содержащих ассоциацию Гип+Кум, может быть

Таблица 3. Химический состав минералов парагенезисов II, III, IV (см. рис. 4) высокоглиноземистых, недосыщенных калием пород силлиманит-биотит-ортоклазовой фации

Компо- ненты	Обр. 1024/127,0 (II) *				Обр. 1024/54,7 (IV)				Обр. 1024/139,0 (III)			
	Гр	Корд	Гип	Би	Гип	Жед	Би	Пла	Гип	Кум	Би	Пла
SiO ₂	37,92	49,69	49,03	39,69	50,53	47,76	38,81	57,00	50,83	53,48	41,30	56,80
TiO ₂	—	—	0,09	2,85	0,09	0,46	2,50	—	0,07	0,11	3,21	—
Al ₂ O ₃	19,63	33,82	4,80	17,37	4,35	13,54	17,59	25,26	3,25	2,29	16,97	27,61
FeO	30,90	4,69	24,40	15,67	20,36	16,88	11,56	—	24,51	20,29	15,27	—
MnO	0,87	0,03	0,19	0,04	0,28	0,29	0,05	—	0,53	0,51	0,08	—
MgO	8,31	9,93	22,05	15,23	24,44	19,29	17,22	—	21,86	21,00	15,01	—
CaO	0,80	—	—	—	0,10	0,58	0,04	7,85	0,17	0,30	—	9,34
Na ₂ O	—	—	—	—	—	2,03	0,29	7,54	0,12	0,29	0,35	—
K ₂ O	—	—	—	8,28	—	—	8,69	0,04	—	0,04	8,51	0,06
Сумма	98,43	98,16	100,56	99,13	100,15	100,83	96,75	97,69	101,34	98,31	100,70	100,18
Si	3,00	5,05	1,81	2,81	1,85	6,62	2,78	2,60	1,87	7,63	2,87	2,54
Al	—	0,95	0,19	1,19	0,15	1,38	1,22	1,36	0,13	0,37	1,13	1,46
Al	1,84	3,10	0,02	0,26	0,04	0,84	0,26	—	0,01	0,02	0,26	—
Ti	—	—	—	0,15	—	0,05	0,14	—	—	0,01	0,17	—
Fe	0,16	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Fe	1,89	0,40	0,75	0,92	0,62	1,95	0,69	—	0,75	2,42	0,88	—
Mn	0,06	—	0,01	—	0,01	0,03	—	—	0,02	0,06	—	—
Mg	0,98	1,50	1,22	1,60	1,33	3,98	1,83	—	1,30	4,46	1,55	—
Ca	0,07	—	—	—	—	0,08	—	0,38	0,01	0,04	—	0,45
Na	—	—	—	—	—	0,55	—	0,04	0,01	0,08	0,04	0,55
K	—	—	—	0,75	—	—	0,80	0,66	—	0,01	0,86	—
f	70	21	38	37	32	33	28	37% Ан	39	35	36	45% Ан

* В скобках — номер парагенезиса.

Таблица 4. Температуры ($^{\circ}\text{C}$) метаморфизма пород силлиманит-биотит-ортоклазовой фации, определенные по геотермометрам Л. Л. Перчука [6]

Геотермометр	Обр. 403/19 [2]	Обр. 403/26 [2]	Обр. 03354 [2]	Обр. 1024/127,0 (см. табл. 3)
<i>Гр-Би</i>	730	700—660	—	650
<i>Корд-Гр</i>	—	—	—	650
<i>Гип-Роз</i>	—	—	680	—

Таблица 5. Температуры метаморфизма по гиперстен-куммингтонитовому геотермометру Г. Я. Королькова [5]

№ обр.	$f_{\text{Гип}}$	$f_{\text{Кум}}$	$T, ^{\circ}\text{C}$
403/19 [2]	68	63	680
558/8 [2]	65	59	730
1024/1390 (см. табл. 3)	39	35	720

определена температура метаморфизма (табл. 5) по геотермометру, предложенному Г. Я. Корольковым [5]. Значения 720 и 730°C нам представляются несколько завышенными. Метаморфическая фация железистых кварцитов может быть названа *гиперстеновой*.

Амфиболиты (и чередующиеся с ними в этом районе пироксен-плагноклазовые кристаллические сланцы) характеризуются обычно присутствием в их составе пироксенов (как ромбического, так и моноклинного) и высокой основностью плагноклаза (№ 60—70).

В традиционной системе фаций метаморфизма породы Ималыкского месторождения можно отнести к верхней части амфиболитовой фации. Гранулитовая фация в районе Ималыкского месторождения (а также во всех других районах Чаро-Токкинского железорудного поля) не достигается. На это указывает и состав граната ($f=70\%$) в ассоциации с кордиеритом, который в гранулитовой фации при давлении 3—4 кбар должен быть более магнезиальным (f не выше 65%). Кроме того, для гранулитовой фации характерна ассоциация гиперстена с калиевым полевым шпатом, которая в ималыкских породах не наблюдалась.

Фация биотит-мусковитовых гнейсов, по С. П. Кориковскому [4], является промежуточной между двумя описанными выше фациями. При переходе от ставролитовой к силлиманит-биотит-ортоклазовой фации должны пересекаться две фациальные границы (см. рис. 2). Расположение этих изоград в Чаро-Токкинском железорудном поле даст температурную зональность прогрессивного метаморфизма.

Хотя минеральные ассоциации метapelитов самой низкой и самой высокой метаморфических фаций могут быть изучены во многих местах, наблюдение характерных ассоциаций метapelитов фации биотит-мусковитовых гнейсов связано с некоторыми трудностями. Пространственно эта фация в значительной части приурочена к полю между II залежью железистых кварцитов (ставролитовая фация) и западными рудопроявлениями и месторождениями (Снежное, Ималыкское — силлиманит-биотит-ортоклазовая фация), где развиты однообразные биотитовые гнейсы и амфиболиты без прослоев метapelитов. Парагенезисы биотитовых гнейсов и амфиболитов почти не дают информации о температуре метаморфизма. Другой район развития фации биотит-мусковитовых гнейсов расположен к востоку от II залежи. Это подтверждается тем, что железистые кварциты I залежи содержат не только актинолит, но и нормальную роговую обманку. Отсутствие в них гиперстена указывает на умеренную температуру метаморфизма. В слюдистых сланцах района I залежи нет ставролита (вероятно, он неустойчив из-за высокой температуры); часто встречается гранат. Обилие в слюдистых сланцах и безрудных кварцитах мусковита указывает на то, что метаморфизм не достигал температуры реакции $Mu \rightarrow Ort + Sil$.

Затруднения с более точным определением метаморфической фации в районе I залежи Тарынахского месторождения связаны с отклонением метаморфизма от изохимического. Дело в том, что в этом районе сильно развиты процессы гранитизации, проявившиеся в мигматизации многих пород, в том числе и железистых кварцитов. Мигматизация, синхронная с региональным метаморфизмом, проявилась не только в образовании послыонных (реже секущих) кварц-полевошпатовых инъекций и небольших гранитных тел, но и в обеспечении привноса в породы ряда компонентов. Для сланцев и гнейсов района I залежи характерно отсутствие (или редкость) высокоглиноземистых минералов, таких как силлиманит (андалузит, кианит) или кордиерит. Их отсутствие можно объяснить только достаточным привносом K_2O , в результате чего вместо них образовались слюды. Железистые кварциты этого района представлены в основном рогово-обманковыми и биотитовыми разновидностями. Куммингтонит сохранился только в самых западных слоях этой залежи. Полное замещение куммингтонита роговой обманкой и биотитом невозможно без привноса CaO , Na_2O , K_2O и Al_2O_3 .

Из-за отсутствия в породах района I залежи ключевых метаморфических минералов говорить определенно о какой-либо метаморфической фации затруднительно. Однако изложенные выше данные свидетельствуют о принадлежности пород района к фации мусковит-биотитовых гнейсов, по С. П. Кориковскому. Эта фация соответствует низким субфациям амфиболитовой фации по традиционному делению. Метаморфическая фация железистых кварцитов может быть названа *роговообманковой*.

МЕТАМОРФИЧЕСКАЯ ЗОНАЛЬНОСТЬ

Температурная зональность прогрессивного метаморфизма Чаро-Токкинского железорудного поля определяется распространением в его пределах трех выделенных метаморфических фаций. На Тарынахском месторождении I залежь и вмещающие ее породы относятся к фации мусковит-биотитовых гнейсов, по направлению на запад в районе II залежи установлена более низкая температурная фация — ставролитовая. Еще далее к западу, после некоторого «немого» промежутка, занятого предположительно фацией мусковит-биотитовых гнейсов, вблизи железистых кварцитов рудопроявления Снежное развита силлиманит-биотит-ортоклазовая фация.

На расположенном южнее Кебектинском месторождении, где выклинивается I залежь и появляется III залежь, сохраняются приблизительно такие же соотношения. Далее к югу (Горкитское месторождение) железистые кварциты восточных залежей уходят под плащ верхнепротерозойских отложений и вскрыты скважинами по нескольким разрезам. На той же широте к западу расположено Ималькское месторождение, являющееся продолжением западных полос железистых кварцитов (Снежное). В I залежи Горкитского месторождения, так же как и в I залежи Тарынахского, господствуют роговообманковые железистые кварциты, а вмещающие породы несут признаки метаморфизма в фации мусковит-биотитовых гнейсов. В отличие от более северных месторождений, уже во II залежи Горкитского, а также на Ималькском месторождении железистые кварциты представлены в основном гиперстеновыми разностями. Для района Ималькского месторождения выше приведена метаморфическая характеристика по парагенезисам как высокоглиноземистых гнейсов, так и железистых кварцитов, и он отнесен к силлиманит-биотит-ортоклазовой фации.

Далее к югу соотношение метаморфических зон сохраняется. В I залежи Нижнегоркитского месторождения железистые кварциты представлены роговообманковыми, реже куммингтонитовыми разновидностями и относятся к фации мусковит-биотитовых гнейсов. Во II залежи Нижнегоркитского месторождения, а также в рудопроявлениях, лежащих западнее (Кудуминском и Михайловском), железистые кварциты содержат гиперстен и диопсид. Парагенезисы минералов других пород также свидетельствуют о развитии в упомянутых районах силлиманит-биотит-ортоклазовой фации.

Расположение метаморфических зон в Чаро-Токкинского железорудном поле показано на рис. 5. Низкотемпературная зона ставролитовой фации занимает срединное положение в северной части поля и выклинивается к югу между Кебектинским и Горкитским месторождениями. Похожий характер метаморфического районирования Чаро-Токкинского железорудного поля

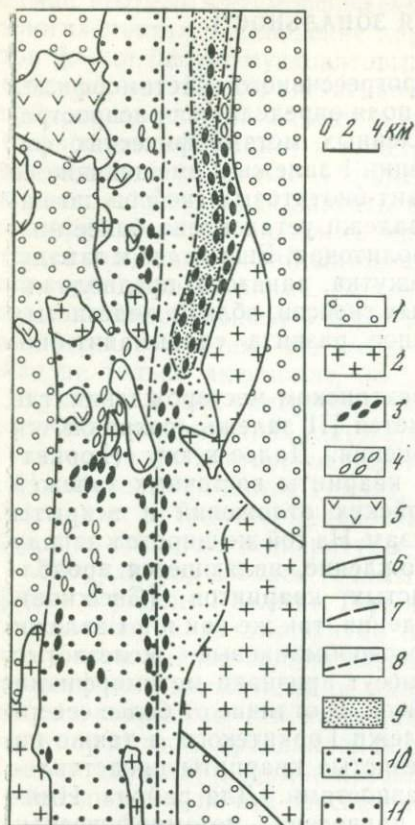


Рис. 5. Зональность прогрессивного метаморфизма железистых кварцитов и других пород борсалинской серии; покров кембрийских и верхнепротерозойских отложений снят

- 1 — олекминская серия (архей);
- 2 — мигматиты и граниты, синхронные метаморфизму;
- 3 — горизонты (залёжи) железистых кварцитов;
- 4 — предполагаемые залёжи железистых кварцитов;
- 5 — мезозойские щелочные магматические породы;
- 6 — геологические границы;
- 7 — предполагаемые геологические границы;
- 8 — изограды метаморфизма;
- 9 — 11 — борсалинская серия, зоны метаморфических фаций:
- 9 — ставролитовая фация,
- 10 — фация мусковит-биотитовых гнейсов,
- 11 — силлиманит-биотит-ортоклазовая фация

был ранее намечен Г. Н. Киселевым (устное сообщение) с выделением несколько иных метаморфических зон. Таким образом, температура метаморфизма несколько повышается по направлению к югу. Общее направление изоград близко простиранию полос железистых кварцитов, направлению главных структурных элементов и вытянутости железорудного поля. Приуроченность самой низкотемпературной зоны к срединной части, а более высокотемпературных зон — к краевым частям поля подтверждает его общее синклинальное строение.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В породах Чаро-Токкинского железорудного поля можно выделить три температурные фации прогрессивного метаморфизма, по С. П. Кориковскому [4]: ставролитовую, мусковит-биотитовых гнейсов и силлиманит-биотит-ортоклазовую, которые можно параллелизовать в общепринятой системе фаций с эпидот-амфиболитовой, низкой амфиболитовой и высокой амфиболитовой

фациями. Метаморфическая зольность характеризуется расположением зоны ставролитовой фации в срединной части северной половины железорудного поля и повышением температуры метаморфизма к западной и восточной краевым зонам, а также к югу. Вблизи участков гранитизации (мигматизации) наблюдается изменение метаморфизма. Если в пределах почти всей толщи метаморфизм был изохимическим, то в непосредственной близости от гранит-мигматитов он идет с привносом в породы щелочей, кальция и глинозема. Хотя четкая пространственная зависимость температуры метаморфизма от близости гранитных тел не наблюдается, можно сделать вывод об одновременности метаморфических и гранитно-магматических процессов и о связи их обоих с одними и теми же сквозьмагматическими растворами.

Если сравнить метаморфизм железистых кварцитов Чаро-Токкинского железорудного района и железистых кварцитов Старооскольского узла КМА [1], то виден более высокотемпературный характер первого. Главные месторождения Старооскольского узла метаморфизованы в зеленосланцевой и эпидот-амфиболитовой (сидерит-тальковой, куммингтонит-тальковой и куммингтонит-актинолитовой) фациях, и лишь в наиболее высокотемпературных участках (Стойленское и Ястребовское месторождения) достигается амфиболитовая (роговообманковая) фация. В Чаро-Токкинском районе эпидот-амфиболитовая (куммингтонитовая) фация занимает небольшую площадь; на остальной территории развиты зоны низкой и высокой амфиболитовых фаций (роговообманковой и гиперстеновой фаций железистых кварцитов). Более высокотемпературные условия этого района согласуются с большей интенсивностью магматических процессов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Глаголев А. А. Метаморфизм докембрийских пород КМА. М.: Наука, 1966.
2. Глаголев А. А., Киселев Г. Н., Кравченко В. М., Боронихин В. А. Минеральные типы и метаморфизм железистых кварцитов Чаро-Токкинского района в западной части Алданского щита.— Геол. рудн. месторожд., 1977, № 2.
3. Добрецов Н. Л., Соболев В. С., Хлестов В. В. Фации регионального метаморфизма умеренных давлений. М.: Недра, 1972.
4. Кориковский С. П. Фации метаморфизма метапелитов. М.: Наука, 1979.
5. Корольков Г. Я. Экспериментальное изучение фазовых равновесий в системе $MgO-FeO-SiO_2-H_2O-O_2$ с участием минералов переменного состава. Черноголовка, 1977.
6. Перчук Л. Л., Рябчиков И. Д. Фазовое соответствие в минеральных системах. М.: Недра, 1976.

Институт геологии рудных месторождений,
петрографии, минералогии и геохимии АН СССР.
Москва

ГРАНИЦЫ ФАЦИИ И СУБФАЦИИ ПОРОД, БЕДНЫХ СаО, ПО ДАННЫМ ГРАНАТ-БИОТИТОВОЙ ТЕРМО- И БАРОМЕТРИИ

В. А. Глебовицкий, Г. М. Другова

Д. С. Коржинский [8] одним из первых провел анализ парагенезисов высокотемпературных пород, бедных кальцием. В построении петрогенетических схем на основе количественных P — T диаграмм изучению таких гнейсов и кристаллических сланцев отводится большая роль, так как их минеральные парагенезисы несут много информации о физико-химических условиях и термодинамическом режиме глубинного петрогенезиса. Одним из авторов статьи [2] был предложен вариант петрогенетической схемы (рис. 1), который, как нам кажется, наилучшим образом соответствует наблюдениям над природными парагенезисами в различных метаморфических зонах и поясах и удовлетворительно согласуется со схемами, предложенными другими авторами [9, 6], в смысле определения взаимного расположения полей устойчивости наиболее распространенных критических парагенезисов рассматриваемых пород. По поводу же количественных оценок P — T координат линий реакции, разграничивающих фации и субфации, среди исследователей нет единого мнения. Поэтому представляется необходимым анализ достоверности полученных выводов независимым методом, в качестве которого может выступить метод термометрии, отличающийся достаточной надежностью.

В породах, бедных СаО, при высоких, средних и отчасти низких температурах метаморфизма устойчива ассоциация граната и биотита. Поэтому минералогический термометр, основанный на изучении равновесного распределения железа и магния между этими минералами, может быть выбран в качестве метода калибровки названных петрогенетических схем.

Л. Л. Перчук [12] предложил диаграмму фазового соответствия $^1 X_{Mg}^{Gr} — X_{Mg}^{Bi}$, которая в настоящее время широко применяется в петрологических исследованиях. Как и всякий геотермометр подобного рода, она дает удовлетворительные результаты в случае, если для определения температуры используются данные по составам минералов, мало отличающимся от средних составов, на основании которых выведена диаграмма.

¹ Приняты следующие условные сокращения минералов: *Алм* — альмандин; *Би* — биотит; *Гип* — гиперстен; *Гр* — гранат; *Ди* — диопсид; *Жед* — жедрит; *Кв* — кварц; *Ки* — кианит; *Кор* — кордиерит; *Кшп* — калиевый полевой шпат; *Мгт* — магнетит; *Му* — мусковит; *Пл* — плагиоклаз; *Силл* — силлиманит; *Ст* — ставролит; *Хл* — хлорит; *Хлт* — хлоритоид.

$P, \text{кбар}$

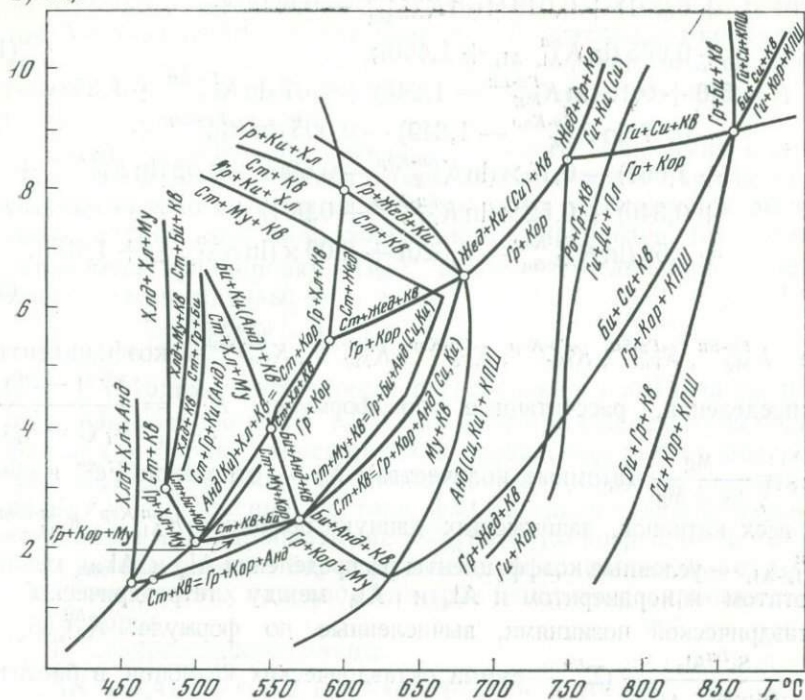


Рис. 1. Упрощенная P — T диаграмма полей устойчивости некоторых критических парагенезисов пород, бедных CaO [2]

Была предпринята попытка усовершенствования данного метода. Для этого исследованы зависимости различных коэффициентов распределения Fe, Mg и Al между минералами в парагенезисе $\text{Gr} + \text{Bu} + \text{Kor}$ от температуры и давления и некоторых параметров состава фаз [4]. При этом считалось, что использование возможно большего числа характеристик составов сосуществующих минералов должно увеличивать достоверность получаемого результата, а ограничение объекта исследования только кордиеритсодержащими породами — уменьшить вероятность систематической ошибки. В результате были получены следующие уравнения для расчета T и P минералообразования:

$$\frac{1}{T \cdot K} \cdot 10^3 = 0,992 + 0,134 (\ln K_{\text{Mg}}^{\text{Gr-Bu}} - 1,245) - 0,058 \times$$

$$\times (\ln K_{\text{Fe}}^{\text{Gr-Bu}} + 1,358) + 0,134 (\ln K_{\text{Mg}}^{\text{Gr-Kor}} - 1,849) -$$

$$- 0,061 \times (\ln K_{\text{Fe}}^{\text{Gr-Kor}} + 1,661) - 0,007 (\ln K_{\text{Mg}}^{\text{Bu-Kor}} -$$

$$- 0,606) - 0,007 \times (\ln K_{\text{Fe}}^{\text{Bu-Kor}} + 0,340) + 0,007 (\ln K_{\text{Al}_4}^{\text{Bu-Kor}} +$$

$$\begin{aligned}
 & + 0,901) + 0,019 \times (\ln K_{Al_{общ}}^{Bu-Kop} - 0,620) + \\
 & + 0,005 (\ln K_{Al_4-Al_6}^{Bu} + 1,400); \quad (1) \\
 P = & 5,6 + 0,15 (\ln K_{Mg}^{Гр-Bu} - 1,245) + 0,07 (\ln K_{Fe}^{Гр-Bu} + 1,358) - \\
 & - 0,17 (\ln K_{Mg}^{Гр-Kop} - 1,849) - 0,005 (\ln K_{Fe}^{Гр-Kop} + \\
 & + 1,661) - 0,16 \times (\ln K_{Mg}^{Bu-Kop} - 0,606) + 0,02 (\ln K_{Fe}^{Bu-Kop} + \\
 & + 0,340) + 0,52 \times (\ln K_{Al_4}^{Bu-Kop} + 0,901) + \\
 & + 1,52 (\ln K_{Al_{общ}}^{Bu-Kop} - 0,620) + 2,00 \times (\ln K_{Al_4-Al_6}^{Bu} + 1,400), \quad (2)
 \end{aligned}$$

где $K_{Mg}^{Гр-Bu}$, $K_{Fe}^{Гр-Bu}$, $K_{Mg}^{Гр-Kop}$, $K_{Fe}^{Гр-Kop}$, K_{Mg}^{Bu-Kop} , K_{Fe}^{Bu-Kop} — коэффициенты распределения, рассчитанные по формуле: $K_i^{\alpha-\beta} = \frac{X_i^\alpha (1 - X_i^\beta)}{X_i^\beta (1 - X_i^\alpha)}$;

$X_{Mg} = \frac{Mg}{Fe + Mg}$ (атомные количества); X_{Fe} — отношение Fe^{2+} к сумме всех катионов, занимающих данную позицию; $K_{Al_4}^{Bu-Kop}$, $K_{Al_{общ}}^{Bu-Kop}$, $K_{Al_4-Al_6}^{Bu}$ — условные коэффициенты распределения Al_4 и $Al_{общ}$ между биотитом и кордиеритом и Al_4 и Al_6 между тетраэдрической и октаэдрической позициями, вычисленные по формуле: $K_{Al_4-Al_6}^{Bu} = \frac{St^{Bu} Al_6}{Al_4^{Bu} (\sum_6^{Bu} - Al_6^{Bu})}$ (\sum_6^{Bu} — сумма октаэдрических катионов в биотите в формульных единицах). Если в нашем распоряжении имеются лишь анализы сосуществующих биотитов и гранатов из кордиерит-содержащих гнейсов и кристаллических сланцев, можно использовать приближенные зависимости:

$$\frac{1}{T \text{ } ^\circ K} \cdot 10^3 = 0,334 \ln K_{Mg}^{Гр-Bu} + 0,154 Mg^{Гр} + 0,539; \quad (3)$$

$$P = 25,91 + 2,26 \ln K_{Al_4-Al_6}^{Bu} + 5,90 Mg^{Гр} - 11,83 Al_{общ}^{Bu}, \quad (4)$$

где $Mg^{Гр}$ — мольная доля пиропы в гранате; $Al_{общ}^{Bu}$ — общее количество алюминия в биотите в формульных единицах из расчета на 12 анионов.

Первые попытки использовать приведенные уравнения дали удовлетворительные результаты. Так, оказалось, что при метаморфизме ладожского комплекса давление, определенное по формуле (4), в зонах ставролитовых, гранат-биотит-силлиманит-мусковитовой и гранат-биотит-кордиерит-ортоклазовой субфаций варьирует мало и в среднем составляет 4,5 кбар [4], а температура, согласно уравнению (3), меняется в первой зоне от 500 до 630°С, во второй — от 610 до 690°С, в третьей она выше 680°С [14]. Давление при образовании наименее глубоких [7] гранулитов западной части Алданского щита по формулам (1) и (2) рав-

но 5,5 кбар и температура — 860° С. В то же время для гранулитов Анабарского щита, где наряду с биотит-гранат-кордиеритовыми гнейсами встречаются породы с устойчивой ассоциацией гиперстена и силлиманита, были определены давления 8—9 кбар и температура около 850° С.

Наши исследования гранат-биотитового равновесия подтвердили вывод Л. Л. Перчука о близости распределения Mg между сосуществующими фазами к идеальному, особенно при высоких температурах. Это дало возможность, используя (3), сделать первичную градуировку K_{Mg}^{Gr-Bt} и найти его линейную зависимость от температуры:

$$T^{\circ}C = 1250K_{Mg}^{Gr-Bt} + 385. \quad (5)$$

Далее методом многомерного регрессионного анализа были исследованы зависимости K_{Mg}^{Gr-Bt} от некоторых параметров состава фаз для выборок, относящихся к достаточно узкому интервалу температур [14], после чего появилась возможность вводить поправку на отклонение состава фаз от среднестатистического и тем самым ликвидировать систематическую погрешность выбранного метода термо- и барометрии. Ниже приведены формулы для вычисления таких поправок для трех наиболее распространенных типов пород.

1. Ставролитовые сланцы:

$$\Delta K = 0,41 (Fe^{Gr} - 2,14) + 0,38 (Mn^{Gr} - 0,20) + 0,37 (Ca^{Gr} - 0,31) - 0,19 (Fe^{Bt} - 1,10). \quad (6)$$

2. Двуслюдяные с силлиманитом (кианитом, андалузитом), гранат-кианит(силлиманит, андалузит)-биотит-ортоклазовые, гранат-кордиерит-биотит-ортоклазовые гнейсы амфиболитовой фации:

$$\Delta K = 0,43 (Fe^{Gr} - 2,12) + 0,25 (Mn^{Gr} - 0,10) + 0,23 (Ca^{Gr} - 0,19) - 0,38 (Fe^{Bt} - 1,06). \quad (7)$$

3. Биотит-гранат-кордиерит-ортоклазовые гнейсы и гранат-биотит-гиперстеновые гнейсы гранулитовой фации:

$$\Delta K = 0,30 (Fe^{Gr} - 1,80) + 0,97 (Mn^{Gr} - 0,03) - 0,43 (Fe^{Bt} - 0,82). \quad (8)$$

В уравнениях (6)—(8) Fe^{Gr} , Mn^{Gr} , Ca^{Gr} , Fe^{Bt} — содержания железа, марганца, кальция в гранатах и биотитах, выраженные в формульных единицах.

Достоверность результатов, получаемых с помощью выведенного таким образом гранат-биотитового термометра, можно проверить исследованием условий возникновения мусковитового и альтернативных ему силлиманит(кианит, андалузит)-калиевополевошпатных парагенезисов. Выше отмечалось, что прямое использование уравнения (3) для оценки T_{max} образования параге-

незиса $Би + Силл + Гр + Му$ в Северном Приладожье дает $690^\circ С$. Внесение поправок по формуле (7) лишь немного изменяет полученный результат (до $670^\circ С$). Следовательно, P_{H_2O} превышало 4 кбар (т. е. $> 0,8 P_{общ}$) (рис. 2). Согласно расчетам [13], таким значениям P_{H_2O} и $P_{общ}$ соответствует температура гранитного солидуса порядка $660^\circ С$. Иными словами, только при такой комбинации термодинамических параметров процесса возможно появление анатектических мигматитов в поле устойчивости мус-

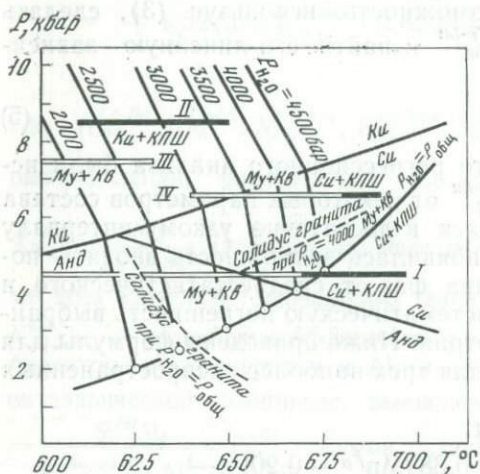


Рис. 2. P — T диаграмма условной образования мусковит-кварцевых и кyanит-силлиманит-ортоклазовых парагенезисов. Составлена с учетом расчетных данных Л. Л. Перчука [13]

Условия образования:

- I — мусковит - силлиманит - кварцевых и силлиманит-ортоклазовых пород ладожского комплекса;
- II — кyanит-ортоклазовых,
- III — мусковит - кyanит - кварцевых пород юго-восточной части Беломорского мегаблока;
- IV — мусковит-кyanит-кварцевых и силлиманит-ортоклазовых пород северо-западной части Беломорского мегаблока и станового комплекса

ковита, что в действительности и наблюдается в рассматриваемом регионе.

Для определения поля устойчивости парагенезиса кyanит-ортоклазовых гнейсов представляют интерес хорошо исследованные породы юго-западного побережья Белого моря, район д. Поньгомы [1]. Для них определено давление 8—9 кбар [2]. В табл. 1 приведены все имеющиеся в нашем распоряжении определения температур минералообразования. Привлекает внимание тот факт, что почти все поправки ΔK положительны. Тем не менее получающиеся температуры достаточно низки (600 — $680^\circ С$), в то время как в ладожской зональности в этом интервале температур устойчив мусковит. Высокая абсолютная и относительная магниальность и повышенная кальциевость граната являются признаком повышенного давления. Такие же низкие температуры образования характерны для парагенезисов кyanит-гранат-биотит-микроклиновых гнейсов, возникших во время следующего, селецкого периода эволюции (средняя температура по девяти образцам $610^\circ С$). Определения температуры формирования ассоциации биотита, мусковита, кyanита и граната в тех же гнейсах беломорского комплекса дают значительный разброс (табл. 2) при $T_{cp} = 610^\circ С$, что, вероятно, связано с неполным преобразованием минералов в процессе диафореза. В работе [1]

Таблица 1. Температуры образования гранат-кианит-биотит-ортоклазовых гнейсов Беломорского комплекса

№ обр.	$X_{Mg}^{Гр}$	$X_{Mg}^{Би}$	$K_{Mg}^{Гр-Би}$	$Fe^{Гр}$	$Fe^{Би}$	$Mn^{Гр}$	$Ca^{Гр}$	ΔK	$T, ^\circ C$
572	0,245	0,658	0,170	1,96	0,81	0,07	0,24	+0,034	645
631	0,228	0,640	0,166	1,98	0,85	0,05	0,18	+0,006	600
B-629-1	0,241	0,631	0,190	1,87	0,82	0,05	0,27	-0,011	615
B-629	0,224	0,625	0,180	1,99	0,88	0,05	0,27	+0,017	635
268	0,276	0,759	0,095	1,89	0,51	0,05	0,23	+0,100	630
115	0,224	0,659	0,151	1,96	0,77	0,07	0,37	+0,071	665
142	0,258	0,685	0,159	1,90	0,69	0,05	0,32	+0,063	660
B-629-2	0,249	0,658	0,177	1,90	0,76	0,03	0,29	+0,023	640
B-19-11	0,215	0,650	0,147	2,05	0,81	0,10	0,26	+0,081	675
Ж-100-1	0,252	0,710	0,138	1,82	0,65	0,05	0,49	+0,095	680
220	0,158	0,601	0,112	1,91	0,90	0,22	0,47	+0,065	615
656	0,220	0,628	0,166	1,95	0,82	0,07	0,21	+0,016	600
917	0,233	0,640	0,172	2,02	0,90	0,05	0,22	+0,051	665
534-1	0,237	0,661	0,159	1,94	0,79	0,05	0,31	+0,064	670
Ю-189	0,328	0,757	0,141	1,79	0,56	0,05	0,22	+0,035	610
205	0,185	0,491	0,217	2,14	1,04	0,06	0,14	-0,004	650

Примечание. Все данные О. И. Володичева [1]. Они относятся к парагенезисам, возникшим во время так называемого ребольского этапа развития структуры Беломорского мегаблока [5].

Таблица 2. Температуры образования гранат-кианит-биотит-мусковитовых гнейсов юго-восточной части Беломорского мегаблока

№ обр.	$X_{Mg}^{Гр}$	$X_{Mg}^{Би}$	$K_{Mg}^{Гр-Би}$	$Fe^{Гр}$	$Fe^{Би}$	$Mn^{Гр}$	$Ca^{Гр}$	ΔK	$T, ^\circ C$
57 ^B	0,132	0,570	0,115	2,19	1,04	0,18	0,26	+0,074	630
S-157	0,152	0,526	0,162	2,09	1,13	0,04	0,17	-0,059	525
S-144-1	0,207	0,622	0,159	1,82	0,79	0,05	0,26	-0,023	565
B-315	0,167	0,580	0,145	2,11	0,97	0,10	0,31	+0,044	620
B-846	0,159	0,520	0,175	2,25	1,09	0,03	0,15	+0,018	630
S-649-3	0,229	0,616	0,185	2,07	0,86	0,11	0,14	+0,038	660
B-430	0,151	0,485	0,189	2,19	0,93	0,08	0,21	+0,079	715
443-1	0,182	0,529	0,198	2,03	1,02	0,11	0,20	-0,018	620

Примечание. Использованы данные О. И. Володичева [1].

описана порода с моновариантным парагенезисом $Би + Му + Kпш + Гр + Ки$, для которой определена температура около $600^\circ C$. Очевидно, что при давлении 8—9 кбар верхний предел значительно смещается в область низких температур (до $600—620^\circ C$), что связано с низким (не более 2 кбар или $0,2 P_{общ}$) парциальным давлением воды во флюиде и глубинных комплексах.

Таблица 3. Температуры образования гранат-кианит-биотит-мусковитовых гнейсов северо-западной части Беломорского мегаблока и Становой зоны

№ обр.	$X_{Mg}^{Гр}$	$X_{Mg}^{Би}$	$K_{Mg}^{Гр-Би}$	$Fe^{Гр}$	$Fe^{Би}$	$Mn^{Гр}$	$Ca^{Гр}$	ΔK	T°, C
2803	0,198	0,515	0,245	2,08	1,12	0,10	0,29	-0,016	675
2169	0,182	0,665	0,218	2,08	0,81	0,04	0,36	+0,118	690
2430	0,234	0,580	0,229	2,12	0,94	0,04	0,19	+0,031	705
1614	0,272	0,653	0,211	1,93	0,84	0,02	0,35	+0,018	675
113	0,282	0,546	0,340	1,99	1,11	0,07	0,12	-0,093	680
2202	0,179	0,450	0,277	2,21	1,30	0,07	0,21	-0,049	670
288	0,222	0,540	0,251	2,05	1,10	0,05	0,28	-0,037	655
3262	0,178	0,406	0,324	2,14	1,36	0,03	0,32	-0,055	720
38Г	0,215	0,597	0,214	1,87	0,92	0,28	0,25	+0,005	665
17	0,237	0,600	0,218	1,93	0,97	0,10	0,36	+0,009	650
9286	0,223	0,537	0,250	2,13	1,07	0,03	0,14	-0,028	665
322	0,207	0,545	0,227	2,09	1,03	0,09	0,21	-0,021	675

Обр. 2803, 2169, 2430, 1614 — беломорский комплекс (материалы В. Л. Дука); обр. 113, 2202, 288, 3262, 38Г, 17, 9286, 322 — становой комплекс (материалы авторов).

В связи с этим представляет интерес оценка температур метаморфизма глиноземистых гнейсов северо-западной части Беломорского мегаблока и станowego комплекса (табл. 3).

В обоих районах широко распространена ассоциация граната, кианита, биотита и мусковита, а с калиевым полевым шпатом ассоциирует только силлиманит. Давление для этих комплексов пород оценивается в 6,5 кбар. Следовательно, определенной по гранат-биотитовому термометру температуре (порядка 680°С) соответствует давление воды во флюиде >4,5 кбар (или >0,7 $P_{общ}$).

Таким образом, данные гранат-биотитовой термометрии определенно свидетельствуют о том, что верхний температурный предел устойчивости мусковита в значительной степени зависит от величины общего давления. Максимальная температура дегидратации этого минерала (680°С) соответствует $P_{общ}=4,5-6,5$ кбар. В таких условиях анатектические мигматиты появляются непосредственно за счет мусковитсодержащих гнейсов. Следует подчеркнуть, что только такая высокая температура дегидратации мусковита может быть согласована с результатами исследований включений раскристаллизованных расплавов, по которым получены минимальные температуры плавления гранитов — около 700°С [15]. В глубинных комплексах температура дегидратации мусковита резко снижается до 600—610°С, что связано со снижением P_{H_2O} во флюиде, а мигматизации подвергаются биотит-гранат-кианит-ортоклазовые гнейсы. Согласно предложенной нами петрогенетической схеме, в интервале давления 4,5—6,5 кбар

Таблица 4. Температуры образования гранат-ставролит-кианит-биотит-мусковитовых сланцев

№ обр.	$X_{Mg}^{Гр}$	$X_{Mg}^{Би}$	$K_{Mg}^{Гр-Би}$	$Fe^{Гр}$	$Fe^{Би}$	$Mn^{Гр}$	$Ca^{Гр}$	ΔK	$T, ^\circ C$
Д71 ^а	0,223	0,488	0,301	1,89	1,12	0,00	0,26	-0,080	670
555 ^д	0,172	0,574	0,154	1,79	0,85	0,01	0,45	+0,060	645
98 ^б	0,296	0,570	0,296	2,06	0,95	0,00	0,30	-0,080	665
76 ^к	0,179	0,438	0,280	2,30	1,24	0,16	0,07	-0,080	640
28 ^г	0,140	0,412	0,232	2,41	1,23	0,05	0,02	-0,070	580
28 ^б	0,130	0,421	0,206	2,52	1,28	0,05	0,03	-0,030	610
5322	0,162	0,575	0,143	2,00	0,96	0,13	0,45	-0,005	570
3970 ^в	0,135	0,572	0,117	2,03	0,94	0,08	0,54	+0,020	570

Обр. Д71^а, 555^д, 98^б — музкольский комплекс (Центральный Памир), материалы М. С. Дюфура; обр. 76^к, 28^г, 28^б — музкольский комплекс, данные авторов; обр. 5322, 3970^в — ундинский комплекс (Восточное Забайкалье), данные авторов.

температура дегидратации ставролита в породах, бедных СаО, но богатых калием, находится в интервале 630—650° С с тенденцией к повышению с возрастанием $P_{общ}$. Максимальная температура устойчивости ставролита в ладожской зональности немного меньше. В связи с этим представляют интерес оценки условий образования гранат-ставролит-кианит-биотит-мусковитовых сланцев некоторых исследованных нами метаморфических комплексов (табл. 4).

Привлекает внимание присутствие в музкольском комплексе ($P_{общ} \sim 7-7,5$ кбар [14]) высокотемпературных ставролитов, в общем необычных для глубинных комплексов метаморфических пород, для которых верхний предел устойчивости этого минерала находится в области 590—610° С. Такие оценки даются, например, для района Шуерецкого месторождения в Западном Белом море [3]. Таким образом, предполагавшиеся максимальные температуры устойчивости ставролита (630—650° С) скорее являются исключением, чем правилом. В целом же исследование верхней по температуре границы поля устойчивости ставролитовых парагенезисов подтверждает достаточную надежность использованного в данной работе гранат-биотитового термометра, а имеющиеся данные не противоречат ранее сделанному выводу о максимальной температуре, при которой устойчив парагенезис ставролита, граната, кианита, биотита и мусковита. Реальной представляется также и минимальная температура стабильности данной ассоциации (570—580° С). Отметим, что В. С. Семенов, предпринявший специальное исследование условий формирования более низкотемпературных парагенезисов ($Ст+Гр+Би+Му$ и $Ст+Хл+Му+Би$) в горах Принс-Чарльз (Восточная Ан-

тарктида), с помощью того же метода получил температуру минералообразования 500—550° С.

Если справедлив вывод о том, что в интервале давления 4,5—6,5 кбар абсолютная величина P_{H_2O} достигает максимального значения (4—4,5 кбар), и если такой режим флюида существует и при низких температурах, то температура реакции $X_{Al_{Fe}} + Mg_{st} + K_{v} = Alm + H_2O$, соответствующей так называемой истинной изограде граната [9], будет примерно равна 450—460° С. Известно, что в метаморфической зональности кианитового и андалузитового типов появлению ставролита предшествует кристаллизация почти чистого алмадина. Таким образом, определяется нижний по температуре предел устойчивости ставролитового парагенезиса, в связи с чем температура метаморфизма зоны ставролитовых субфаций (500° С), определенная в Северном Приладожье, а также принятая на предлагаемой схеме температурная граница этой зоны (480° С) представляются вполне реальными.

В области низких давлений в поле устойчивости ставролитовых парагенезисов выделяется узкий интервал температур, в котором возможна стабильная ассоциация ставролита, кордиерита, биотита и мусковита, достаточно редкая, а потому плохо исследованная. Между тем определение термодинамических условий ее образования важно для обоснования схемы минеральных фаций в целом. Было предпринято специальное исследование данной ассоциации в одном из районов Срединного Тянь-Шаня. Ставролит-кордиерит-биотит-мусковитовые сланцы здесь тесно ассоциируют с гранат-кордиерит-биотит-мусковитовыми и гранат-биотит-андалузит-мусковитовыми сланцами, что приводит к заключению о близости условий к предельным для стабильного существования парагенезиса ставролита и кордиерита в породах, богатых калием. По формулам (7) и (5) были рассчитаны следующие температуры минералообразования — 515, 535 и 540° С; давления, определенные по уравнению (2), равны соответственно 3,7, 3,5, 3,1 кбар. Хотя в общем эти данные хорошо согласуются с петрогенетической схемой, давления для таких низких температур кажутся несколько завышенными (на 1—1,5 кбар). Возможно, появление ассоциации граната, кордиерита, биотита и мусковита и сокращение поля устойчивости ставролитовых и гранат-андалузит-биотитовых парагенезисов происходит за счет повышения содержания Mn в породах.

Граница амфиболитовой и гранулитовой фаций в предлагаемой петрогенетической схеме проведена на основании исследования парагенезисов пород, богатых кальцием, по появлению ассоциации двух пироксенов с плагиоклазом в кварцсодержащих породах. Есть основания полагать, что лишь при немного больших температурах, чем принятая граница (750° С при умеренном давлении), происходит частичная дегидратация флогопит-аннитового биотита с появлением ассоциации гиперстена с калиевым поле-

вым шпатом. Выше приводились оценки температуры стабильности гранулитовых гранат-кордиерит-биотитовых гнейсов (800—860°С), что удовлетворительно согласуется со схемой. Однако эти определения не характеризуют саму границу гранулитовой фации. Для решения вопроса, поставленного в настоящей работе, обратимся к материалам по гранулитам Лапландии, отличающимся высоким давлением (более 11 кбар), признаками чего служат эклогитоподобные породы и появление гиперстен-силлиманитового парагенезиса в гнейсах, бедных кальцием. Магнезиальность граната в парагенезисе $Gr + Gln + Di + Pl + Kfs$ достигает 50%, что при температуре 800°С отвечает давлению > 11 кбар [14]. После формирования парагенезисов высоких давлений и температур дальнейшая эволюция протекала на фоне снижающихся P и T .

Гиперстен-силлиманитовые гнейсы характеризуются необычно высокой магнезиальностью граната, что может быть связано с высоким давлением, и устойчивостью парагенезиса биотита с силлиманитом при отсутствии кордиерита, что обусловлено относительно низкой температурой. Проанализированная порода (табл. 5, обр. 94^б), содержащая парагенезис $Gln + Sil + Gr + Bt + Kfs$, практически лишена калиевого полевого шпата. Поэтому можно утверждать, что моновариантная реакция $Bt + Gr + Kfs = Gln + Sil + Kfs + H_2O$ смещена влево, и мы имеем дело с нижней по температуре границей гиперстен-силлиманит-ортоклазовой субфации гранулитовой фации. Для сравнения в табл. 5 приведены еще два анализа гиперстен-силлиманитовых гнейсов Анабарского и Алданского щитов. В отличие от обр. 94^б, они со-

Таблица 5. Температуры образования лапландских гранулитов

№ обр.	X_{Mg}^{Gr}	X_{Mg}^{Bt}	X_{Mg}^{Gr-Bt}	Fe^{Gr}	Fe^{Bt}	Mn^{Gr}	Ca^{Gr}	ΔK	$T, ^\circ C$
94 ^б	0,641	0,856	0,300	1,07	0,36	0,02	0,01	-0,030	730
269	0,388	0,656	0,332	1,69	0,86	0,06	0,24	-0,023	775
111	0,457	0,659	0,434	1,39	0,72	0,02	0,08	-0,090	815
94/1	0,342	0,593	0,356	1,77	1,02	0,05	0,22	-0,049	770
421	0,300	0,530	0,380	2,05	1,10	0,03	0,04	-0,045	805
487 ^а	0,491	0,710	0,393	1,38	0,62	0,01	0,11	-0,025	850
E-7080/1	0,485	0,736	0,337	1,50	0,61	0,02	0,08	-0,021	780
1105-2	0,612	0,835	0,311	1,06	0,39	0,09	0,09	+0,021	800
84	0,358	0,632	0,325	1,76	0,87	0,03	0,11	-0,042	745
127	0,393	0,689	0,291	1,73	0,83	0,04	0,12	-0,015	730
126	0,419	0,687	0,328	1,64	0,74	0,02	0,11	-0,023	765

Обр. 94^б—487^а — лапландские гранулиты (обр. 94^б — материалы М. Д. Крылсовой и Л. А. Прияткиной [10]; остальные — Л. А. Прияткиной); обр. E-7080/1 — сутапские гранулиты, материалы А. Н. Неелова; обр. 1105-2 — анабарские гранулиты [11]; обр. 84—126 — гранулиты зверевской серии, материалы авторов.

держат кордиерит, в связи с чем их температура оказалась более высокой (780—800°С). Однако, хотя на этом примере мы и можем убедиться в чувствительности использованного термометра, уточненные температуры занижены по сравнению с оценками, полученными при построении петрогенетической схемы. Обр. 269—421 из лапландских гранулитов (см. табл. 5) дают практически одинаковую температуру — 800°С. Имеющиеся отклонения (775 и 770°С) явно связаны с несколько повышенным содержанием Са в гранатах соответствующих парагенезисов. Анализ обр. 487^а может свидетельствовать о том, что температура минералообразования достигала 850°С. Следует подчеркнуть, что оценки физико-химических условий формирования эклогитоподобных пород, ассоциирующих с рассмотренными гнейсами, дали $T=800-850^{\circ}\text{C}$ и $P=11-12$ кбар [14], что хорошо согласуется с показаниями гранат-биотитового термометра. Гиперстен-силлиманитовые породы, по данным Л. А. Прияткиной, возникают в связи с процессами кислотного выщелачивания на регрессивной стадии метасоматических изменений и являются одной из зон алюмокремниевых метасоматитов. Сильные основания, выщелачивающиеся в данном процессе, переотлагаются и образуют зоны, обогащенные фемическими компонентами с парагенезисом $Би+Гр+Гип$. Измеренная по ним температура равна 700°С ($X_{Mg}^{Gr} = 0,296$; $X_{Mg}^{Би} = 0,596$; $K_{Mg}^{Gr-Би} = 0,286$; $K = -0,036$).

Привлекают внимание оценки температуры образования встреченной в зверевском комплексе Восточной Сибири ($P \approx 7-8$ кбар) ассоциации биотита, граната, кордиерита, силлиманита и калиевого полевого шпата (см. табл. 5, обр. 84, 127, 126), в которой, судя по реакционным соотношениям минералов, реакция $Би+Силл+Кв=Гр+Кор+Кпш+H_2O$ смещена влево. Полученные температуры близки к нижнему пределу устойчивости ассоциации гранулитовой фации и заметно более низкие, чем принятые во внимание при построении рассматриваемой здесь петрогенетической схемы.

Приведем данные по условиям образования наиболее древних минеральных ассоциаций глиноземистых гнейсов беломорского комплекса (табл. 6), тесно ассоциирующих с двупироксен-плагноклазовыми кристаллическими сланцами и эклогитоподобными породами. Анализ парагенезисов последних и оценки условий их образования с помощью петрогенетических решеток, построенных для пород, богатых кальцием [14], приводит к заключению о следующих условиях метаморфизма: $T=800^{\circ}\text{C}$, $P=9$ кбар (граница гранулитовой и амфиболитовой фаций). Температуры, измеренные с помощью гранат-биотитового термометра, заметно более низкие.

Таким образом, существующие данные по гранат-биотитовому равновесию в конкретных, хорошо исследованных метаморфических комплексах в общем подтверждают правильность опреде-

Таблица 6. Температуры образования наиболее древних гранулитовых парагенезисов беломорского комплекса

№ обр.	$X_{Mg}^{Гр}$	$X_{Mg}^{Би}$	$K_{Mg}^{Гр-Би}$	$Fe^{Гр}$	$Fe^{Би}$	$Mn^{Гр}$	$Ca^{Гр}$	ΔK	$T, ^\circ C$
B-100-2	0,410	0,726	0,268	1,51	0,66	0,05	0,36	+0,042	760
B-121-2	0,376	0,714	0,243	1,61	0,70	0,04	0,26	+0,032	725
655-1	0,376	0,740	0,223	1,66	0,64	0,04	0,25	+0,027	720
S-410-4	0,331	0,700	0,207	1,82	0,69	0,05	0,20	+0,089	745
501-2	0,319	0,658	0,223	1,89	0,78	0,05	0,24	+0,087	760
B-100	0,376	0,712	0,259	1,65	0,68	0,04	0,29	+0,149	830
655	0,358	0,747	0,190	1,77	0,56	0,03	0,18	+0,130	770
352	0,350	0,664	0,225	1,81	0,69	0,04	0,23	+0,089	765
299	0,337	0,731	0,187	1,75	0,64	0,03	0,22	+0,071	705
B-92-4	0,356	0,685	0,262	1,68	0,77	0,03	0,26	+0,013	725
118	0,439	0,767	0,244	1,50	0,55	0,04	0,14	+0,027	750
89/3	0,363	0,703	0,241	1,50	0,73	0,07	0,49	+0,068	750
649-3	0,385	0,734	0,227	1,50	0,55	0,04	0,14	+0,070	750
38 ^У	0,379	0,746	0,208	1,53	0,63	0,04	0,47	+0,078	740
B-1438	0,303	0,702	0,189	1,84	0,71	0,03	0,18	+0,069	710
B-315-1	0,275	0,642	0,212	1,89	0,79	0,05	0,24	+0,044	705
B-720-2	0,291	0,672	0,200	1,86	0,86	0,04	0,33	+0,029	675
40-БМ	0,343	0,716	0,207	1,72	0,67	0,03	0,27	+0,070	725
63 ^Д	0,396	0,731	0,240	1,68	0,62	0,02	0,17	+0,017	740

Обр. B-100-2 — B-92-4, 649-3 — 40-БМ — данные О. [И. Володичева [1]]; обр. 118, 89/3, 649-3, 38^У, 63^Д — данные авторов.

ления $P-T$ координат линий моновариантных равновесий в породах, бедных кальцием, которые принимаются в качестве границ фаций и субфаций метапелитов. В частности, хорошо согласующимися оказались данные по границам полей устойчивости ставролитовых, мусковитовых, кианит(силлиманит)-ортоклазовых парагенезисов. Что же касается гранулитовой фации, то температуры, определенные с помощью гранат-биотитового термометра, в области высоких давлений оказались более низкими, чем температуры, выявленные с помощью петрогенетических сеток. Эти различия по абсолютной величине не очень значительны, но они действительно существуют, так как не могут быть результатом неточности использованного метода термометрии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Володичев О. И. Метаморфизм фации дистеновых и дистен-мусковитовых гнейсов (на примере беломорского комплекса). Л.: Наука, 1975.
2. Глебовицкий В. А. Схема минеральных фаций и термодинамический режим метаморфизма.— В кн.: Термодинамический режим метаморфизма. Л.: Наука, 1976.

3. Глебовицкий В. А., Бушмин С. А. Кислотное выщелачивание и железомagneзиальный метасоматоз в метаморфических комплексах Балтийского щита.— В кн.: Процессы глубинного петрогенезиса и металлогении в докембрии. Л.: Наука, 1978.
4. Глебовицкий В. А., Косой А. Л., Нагайцев Ю. В. Определение температуры и давления по составу минералов в парагенезисе гранат—биотит—кордиерит.— ДАН СССР, 1972, 204, № 4.
5. Земная кора восточной части Балтийского щита. Л.: Наука, 1977.
6. Кепежинская К. Б. Субфации среднетемпературных метapelитов.— В кн.: Термодинамический режим метаморфизма. Л.: Наука, 1976.
7. Кицул В. И. Минеральные фации докембрийских метаморфических пород Алданского щита.— В кн.: Метаморфические пояса СССР. Л.: Наука, 1971.
8. Коржинский Д. С. Парагенетический анализ кварцсодержащих, бедных кальцием кристаллических сланцев архейского комплекса Южного Прибайкалья.— Зап. Всесоюз. минер. о-ва, 1936, ч. 65, № 2.
9. Кориковский С. П. Фации и субфации регионального метаморфизма в бедных СаО породах.— В кн.: Термодинамический режим метаморфизма. Л.: Наука, 1976.
10. Крылова М. Д., Прияткина Л. А. Гиперстен-силлиманитовая ассоциация в гранулитовом комплексе Порьей Губы.— ДАН СССР, 1976, 226, № 3.
11. Лутц Б. Г. Петрология глубинных зон континентальной коры и верхней мантии. М.: Наука, 1974.
12. Перчук Л. Л. Равновесие породообразующих минералов. М.: Наука, 1970.
13. Перчук Л. Л. Термодинамический режим глубинного петрогенезиса. М.: Наука, 1973.
14. Термо- и барометрия метаморфических пород. Л.: Наука, 1977.
Авт.: Глебовицкий В. А., Другова Г. М., Екимов С. Б., Крижанский Л. М., Крылова М. Д., Масленников А. В., Московченко Н. И., Никитина Л. П., Ошерович Э. З., Прияткина Л. А., Седова И. С., Христофоров К. К.
15. Цикличность и направленность процессов регионального метаморфизма. Л.: Наука, 1978.
Авт.: Глебовицкий В. А., Другова Г. М., Московченко Н. И., Володичев О. И., Климов Л. В., Прияткина Л. А., Седова И. С., Милькевич Р. И., Миллер Ю. В., Савельева Т. Е.

*Институт геологии и геохронологии докембрия АН СССР,
Ленинград*

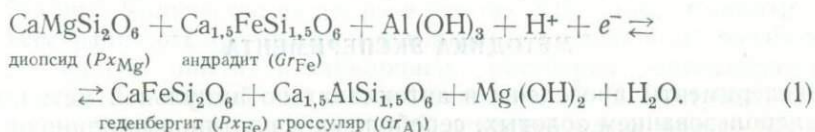
■

ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОСТИ РАСТВОРА НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА МЕЖДУ ПИРОКСЕНОМ И ГРАНАТОМ (по экспериментальным данным)

В. А. Жариков, А. М. Аксюк, М. А. Коржинский

Изучение парагенезисов минералов скарновых месторождений показало закономерное изменение составов сосуществующих пироксена и граната в различных по оруденению типах скарновых месторождений [3, 4]. Скарново-вольфрамовые, скарново-молиб-

денные, скарново-редкометалльные месторождения характеризуются парагенезисами железистых пироксенов с существенно глиноземистыми, гроссуляровыми гранатами, напротив, скарново-железорудные, скарново-меднорудные, скарново-полиметаллические месторождения отличаются парагенезисами, в которых гранаты более железисты, чем сосуществующие пироксены. Эта закономерность получила полное подтверждение при дальнейших исследованиях скарновых месторождений [1, 2, 5, 6]. Для объяснения причины установленной зависимости на основании анализа обменной реакции было высказано предположение [3, 4], что железистость сосуществующих пироксена и граната определяется главным образом кислотностью воздействующих растворов, и этот «минеральный ацидометр» может служить индикатором не только соответствующих условий образования, но и возможного последующего оруждения. Обменная реакция распределения железа между пироксеном и гранатом в эквивалентных количествах может быть записана следующим образом¹:



Константа равновесия:

$$\frac{[\text{CaFeSi}_2\text{O}_6][\text{Ca}_{1,5}\text{AlSi}_{1,5}\text{O}_6][\text{Mg}(\text{OH})_2][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CaMgSi}_2\text{O}_6][\text{Ca}_{1,5}\text{FeSi}_{1,5}\text{O}_6][\text{Al}(\text{OH})_3][\text{H}^+][e^-]} = K_p^0, \quad (2)$$

откуда:

$$\frac{X_{\text{Fe}}^{\text{Px}}}{1 - X_{\text{Fe}}^{\text{Px}}} : \frac{X_{\text{Fe}}^{\text{Gr}}}{1 - X_{\text{Fe}}^{\text{Gr}}} = K_p \frac{[\text{Al}(\text{OH})_3][\text{H}^+][e^-]}{[\text{Mg}(\text{OH})_2][\text{H}_2\text{O}]} \cdot \frac{\gamma_{\text{Mg}}^{\text{Px}} \cdot \gamma_{\text{Fe}}^{\text{Gr}}}{\gamma_{\text{Fe}}^{\text{Px}} \cdot \gamma_{\text{Al}}^{\text{Gr}}}, \quad (3)$$

где в квадратных скобках — активности компонентов; X — мольные доли; γ — коэффициенты активности компонентов.

Последовательно упрощая, выделяя главные зависимости, уравнение (3) можно преобразовать:

$$\begin{aligned} & \frac{X_{\text{Fe}}^{\text{Px}}}{1 - X_{\text{Fe}}^{\text{Px}}} : \frac{X_{\text{Fe}}^{\text{Gr}}}{1 - X_{\text{Fe}}^{\text{Gr}}} = K_p^0 \frac{[\text{Al}(\text{OH})_3][\text{H}^+][e^-]}{[\text{Mg}(\text{OH})_2][\text{H}_2\text{O}]} \cdot \frac{\gamma_{\text{Mg}}^{\text{Px}} \cdot \gamma_{\text{Fe}}^{\text{Gr}}}{\gamma_{\text{Fe}}^{\text{Px}} \cdot \gamma_{\text{Al}}^{\text{Gr}}} \approx \\ & \approx K_p' [\text{H}^+][e^-] \frac{[\text{Al}(\text{OH})_3]}{[\text{Mg}(\text{OH})_2]} \approx K_p'' [\text{H}^+][e^-] \approx K_p''' [\text{H}^+] \approx K_p. \quad (4) \end{aligned}$$

Экспериментальное изучение этого распределения представляет особый интерес и в теоретическом, и в методическом, и в практическом отношении, хотя трудности такого исследования

¹ Приняты следующие условные сокращения минералов: *An* — анортит; *Fa* — фаялит; *Gr* — гранат; *Mt* — магнетит; *Ol* — оливин; *Px* — пироксен; *Qu* — кварц; *Wol* — волластонит.

весьма велики. Эти трудности определяются прежде всего зависимостью распределения от многих факторов — температуры, давления, активностей $Al(OH)_3$, $Mg(OH)_2$, кислотности, окислительно-восстановительного потенциала. Существен также выбор оптимальных условий для осуществления обменной реакции. Такого рода сложные многофакторные эксперименты пока еще не осуществлялись, и предпринятое нами исследование носило поисковый характер. Предваряя изложение результатов, отметим, что нам удалось осуществить обменную реакцию пироксен \rightleftharpoons гранат и выявить ее главную зависимость от кислотности раствора. Полученные данные носят качественный характер в том смысле, что пока еще нет возможности определить истинные значения рН и растворимости минералов в многокомпонентном растворе при высоких параметрах. Тем не менее принципиальные зависимости распределения и возможные методические подходы к исследованию многофакторных равновесий наметились достаточно отчетливо.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Эксперименты проведены в автоклавах по ампульной методике с использованием золотых, серебряных и платиновых одиночных и двойных ампул. Исходные материалы — предварительно синтезированные пироксен и гранат заданного состава, в некоторых опытах для сопоставления использовали аморфные смеси. Величина навески обычно 30 мг, соотношение пироксена и граната 1,75 : 1 (по весу). Составы пироксена и граната определены рентгеновским методом (аналитик О. Д. Самохвалова, лаборатория ИЭМ АН СССР), диаграммы состав — свойство специально скорректированы для синтетических пироксенов и гранатов. Зависимость мольной доли геденбергита от положения отражения (531) имеет вид:

$$X_{Fe}^{Px} = 46,309 \cdot d_{531} - 65,921. \quad (5)$$

Мольная доля андрадита в гранате определялась в соответствии с выражением:

$$X_{Fe}^{Gr} = 4,545 \cdot V(\text{Å}) - 53,813, \quad (6)$$

где $V(\text{Å})$ — объем элементарной ячейки.

Эксперименты проводили при температурах 600 и 700°С (большинство опытов). Контроль и измерение температуры — хромель-алюмелевыми термопарами в автоматическом режиме с точностью $\pm 5^\circ\text{C}$. Давление в опытах 1 и 2 кбар (некоторые опыты) — расчетное, по заполнению автоклава водой.

Поскольку эксперименты имели поисковое направление, выполнены несколько серий опытов, отличающихся заданным раствором и условиями проведения. Главная часть опытов осуще-

ствлялась в присутствии 0,5 М раствора CaCl_2 с рН исходного раствора 5,2 и 2,0—2,1 (подкисление HCl). Опыты проводили в присутствии раствора: а) с исходными синтезированными пироксеном и гранатом; б) с исходными аморфными смесями заданного состава; в) с синтетическими пироксеном и гранатом + оливином и анортитом или оливином, анортитом и волластонитом (Ol , An и Wol вводили как минеральный буфер для поддержания постоянными концентраций магния, алюминия и кальция); г) с синтетическими пироксеном и гранатом ± минеральный буфер (Ol , $An \pm Wol$) в двойных ампулах с кислородными буферами Ni—NiO или $(Qv + Mt) — Fa$. Другие серии опытов выполнены в присутствии $\text{H}_2\text{O} \pm \text{HCl}$ (или HBr) с исходным рН, равным 6,4, 3,1, 2,0, 1,5, 1,2, с растворами $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и CaI_2 с рН 9,6 и 9,0 соответственно, в присутствии в растворе 0,004—0,04 М FeCl_3 . Опыты этих серий были также проведены с исходными синтетическими пироксенами и гранатами с введением минеральных ($Ol + An \pm Wol$) и кислородных (Ni—NiO) буферов или без них. Количество раствора в опытах 0,15—0,46, обычно 0,2 мл. Измерение рН проводили в исходных и в закалочных растворах. Во многих опытах в закалочных растворах фотометрически определяли магний и алюминий (аналитик З. Н. Вострокнугова), хотя точность этих определений невелика из-за малого количества раствора.

Отмеченное разнообразие в условиях опытов определялось сложной зависимостью распределения пироксен—гранат [см. уравнение (4)] и преследовало цель выявления главных факторов, влияющих на это распределение.

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Всего нами проведено более 100 удачных опытов. Успешными считались опыты, в которых, кроме естественных требований стабильности режима, сохранности ампул, твердых фаз, раствора и т. д., было установлено четкое и закономерное изменение состава сосуществующих фаз и рН раствора (или, в некоторых случаях, устойчивое сохранение составов).

Результаты представительных для каждой серии опытов приведены в табл. 1 (для $T = 700^\circ \text{C}$) и в табл. 2 (для $T = 600^\circ \text{C}$). Данные в таблицах сгруппированы по типам опытов, кроме необхо-

димых характеристик, указаны величины $K_p = \frac{X_{\text{Fe}}^{Px}}{1 - X_{\text{Fe}}^{Px}} : \frac{X_{\text{Fe}}^{Gr}}{1 - X_{\text{Fe}}^{Gr}}$, отвечающие составам пироксена и граната, полученным в результате опытов.

Прежде всего следует отметить, что во всех опытах происходит изменение составов пироксена и граната по сравнению с исходными, с явно выраженной тенденцией установления соответствия между составами сосуществующих фаз и кислотностью

Таблица 1. Результаты опытов по изучению распределения железа между пироксеном и гранатом
($T=700^\circ\text{C}$, $P=1000$ бар)

№ опыта	Исходный раствор		Минеральный буфер	Железистость твердых фаз				Раствор после опыта			lg K_p
	состав	pH		до опыта		после опыта		$C_{Al} \cdot 10^3$	$C_{Mg} \cdot 10^3$	pH	
				Px	Gr	Px	Gr				
84	0,5 M CaCl ₂	2,1	—	0,4	0,6	0,23	0,63	1,8	—	3,4	-0,76
85	0,5 M CaCl ₂	2,1	—	0,2	0,8	0,17	0,81	—	—	5,1	-1,32
95	0,5 M CaCl ₂	2,1	—	0,5	0,13	0,19	0,37	1,1	2,7	5,05	-0,40
96	0,5 M CaCl ₂	2,1	—	0,4	0,21	0,16	0,33	2,1	2,0	5,40	-0,41
97	0,5 M CaCl ₂	2,1	—	0,32	0,3	0,14	0,3	4,4	2,0	5,45	-0,42
99	0,5 M CaCl ₂	2,1	—	0,10	0,53	0,07	0,60	2,7	—	7,75	-1,89
100*	0,5 M CaCl ₂	2,1	—	0,9	0,53	0,59	0,74	1,2	2,2	2,1	-0,29
101	0,5 M CaCl ₂	2,1	—	0,8	0,6	0,57	0,79	2,5	2,5	4,15	-0,45
102*	0,5 M CaCl ₂	2,1	—	0,7	0,71	0,46	0,84	2,5	3,0	4,25	-0,79
118*	0,5 M CaCl ₂	5,2	—	0,6	0,4	0,39	0,54	0,7	1,1	4,6	-0,26
119*	0,5 M CaCl ₂	5,2	—	0,4	0,6	0,26	0,64	2,3	0,6	4,8	-0,7
120	0,5 M CaCl ₂	5,2	—	0,2	0,8	0,17	0,81	1,4	1,6	5,8	-1,32
141	0,5 M CaCl ₂	2,0	—	0,2	0,8	0,14	0,83	—	—	5,7	-1,46
82*	0,5 M CaCl ₂	2,1	An (сл.)	0,8	0,2	0,59	0,44	2,2	3,1	1,85	+0,25
108*	0,5 M CaCl ₂	5,2	An, Ol	0,6	0,4	0,38	0,47	4,1	6,9	4,3	-0,16
109*	0,5 M CaCl ₂	1,95	An, Ol	0,6	0,4	0,39	0,49	1,9	1,7	4,35	-0,18
112*	0,5 M CaCl ₂	2,0	An, Ol	0,8	0,2	0,62	0,42	2,1	7,0	2,4	+0,33
113*	0,5 M CaCl ₂	2,0	An, Ol	0,6	0,4	0,30	0,49	3,8	7,9	4,3	-0,35
114*	0,5 M CaCl ₂	5,2	An, Ol	0,6	0,4	0,30	0,53	8,6	4,9	3,0	-0,25
115*	0,5 M CaCl ₂	2,0	An, Ol	0,4	0,6	0,26	0,61	3,5	5,3	5,6	-0,65
116*	0,5 M CaCl ₂	2,0	An, Ol	0,2	0,8	0,17	0,81	1,0	2,8	6,5	-1,32
122	0,5 M CaI ₂	9,0	An, Ol, Ag—AgI	0,4	0,6	0,29	0,66	4,5	4,8	4,0	-0,68

82

123	0,5 M CaI ₂	9,0	An, Ol, Ag—AgI	0,2	0,8	0,14	0,76	2,9	4,6	4,6	-1,28
126	H ₂ O+HCl	3,5	An, Ol, Wol	0,4	0,6	0,33	0,66	—	—	2,95	-0,60
127	H ₂ O	6,4	An, Ol, Wol	0,2	0,8	0,19	0,89	—	—	5,8	-1,54
130	H ₂ O	6,4	An, Ol, Wol	0,4	0,6	0,32	0,69	4,3	2,6	3,6	-0,68
129	H ₂ O	6,4	An, Ol, Wol	0,6	0,4	0,45	0,59	9,2	2,9	2,7	-0,24
124	H ₂ O+HCl	1,0	An, Ol, Wol	0,8	0,2	0,61	0,49	1,8	2,1	2,1	+0,21
125	H ₂ O+HCl	2,0	An, Ol, Wol	0,6	0,4	0,42	0,60	—	—	3,9	-0,32
169	H ₂ O+HCl	2,0	An, Ol	0,2	0,4	0,14	0,33	—	—	2,55	-0,48
167	H ₂ O+HCl	2,0	An, Ol	0,4	0,2	0,24	0,4	—	—	2,65	-0,32
158	H ₂ O+HCl	2,0	An, Ol, Wol	0,9	0,5	0,72	0,65	—	—	2,1	+0,14
171	H ₂ O+HCl	2,0	An, Ol	0,9	0,5	0,65	0,64	—	—	1,85	+0,02
166	H ₂ O+HCl	2,0	An, Ol	0,5	0,1	0,24	0,35	—	—	2,60	-0,23
168	H ₂ O+HCl	2,0	An, Ol	0,3	0,3	0,20	0,32	—	—	2,60	-0,27
131	H ₂ O+HBr	1,5	An, Ol	0,8	0,2	0,48	0,43	—	—	2,65	+0,09
132	H ₂ O+HBr	1,5	An, Ol	0,6	0,4	0,42	0,53	—	—	2,50	-0,19
133	H ₂ O+HBr	1,5	An, Ol, Wol	0,4	0,6	0,29	0,62	—	—	2,60	-0,60
134	H ₂ O+HBr	1,5	An, Ol	0,2	0,8	0,17	0,89	—	—	4,50	-1,60
150	H ₂ O+HCl	1,2	An, Ol, Wol, Ni—NiO	0,8	0,2	0,41	0,37	11,0	6,1	1,68	+0,07
151	H ₂ O+HCl	2,0	An, Ol, Wol, Ni—NiO	0,6	0,4	0,39	0,49	18,8	6,5	1,95	-0,18
152	H ₂ O+HCl	3,15	An, Ol, Wol, Ni—NiO	0,4	0,6	0,10	0,69	2,5	6,1	3,85	-1,30
153	H ₂ O	6,0	An, Ol, Wol, Ni—NiO	0,2	0,8	0,18	0,74	2,4	9,1	2,77	-1,21
163	H ₂ O+HCl	2,0	An, Ol, Wol, Ni—NiO	0,9	0,5	0,81	0,65	—	—	2,15	-0,36
154	H ₂ O+HCl	1,2	An, Ol, Wol, (Qv+Mt)—Fa	0,8	0,2	0,45	0,27	4,6	3,9	1,68	+0,34
155	H ₂ O+HCl	2,0	An, Ol, Wol, (Qv+Mt)—Fa	0,6	0,4	0,39	0,30	2,1	1,1	3,60	+0,17
157	H ₂ O	6,0	An, Ol, Wol, (Qv+Mt)—Fa	0,2	0,8	0,18	0,74	2,4	9,1	4,20	-1,11
37**	0,5 M CaCl ₂	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	0,004 M FeCl ₃	1,95	(Qv+Mt)—Fa	0,78	0,8	0,72	0,83	—	—	1,9	-0,28
49**	0,5 M CaCl ₂	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	0,004 M FeCl ₃	2,0	(Qv+Mt)—Fa	0,66	0,80	0,50	0,86	—	—	4,1	-0,85

51

* В продуктах опытов — следы волластонита. ** В продуктах опыта присутствует магнетит.

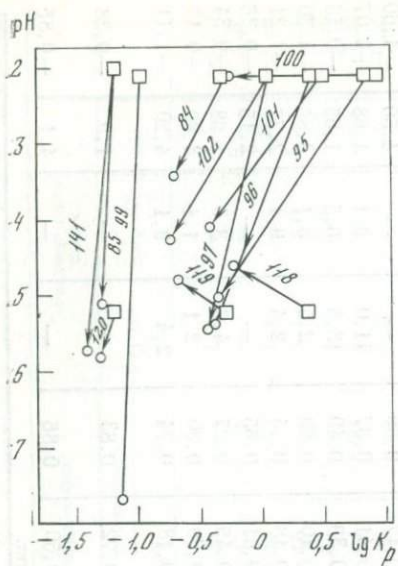


Рис. 1

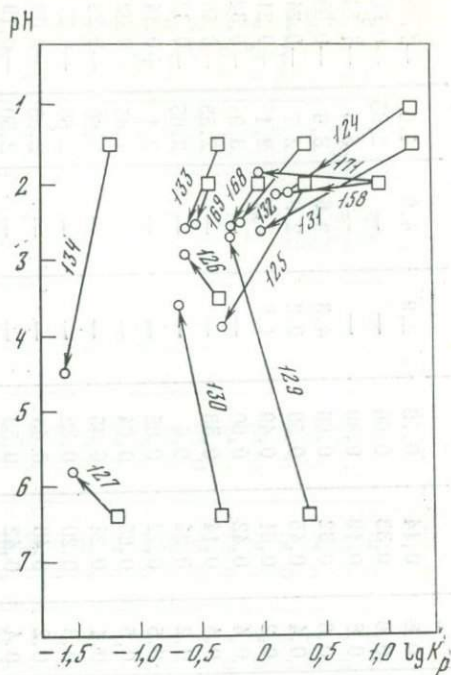


Рис. 3

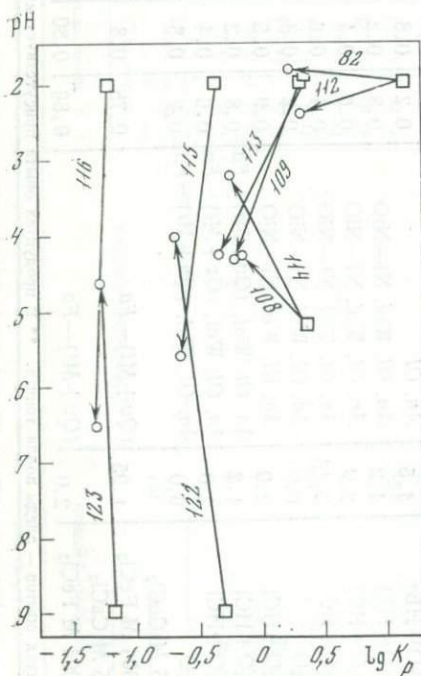


Рис. 2

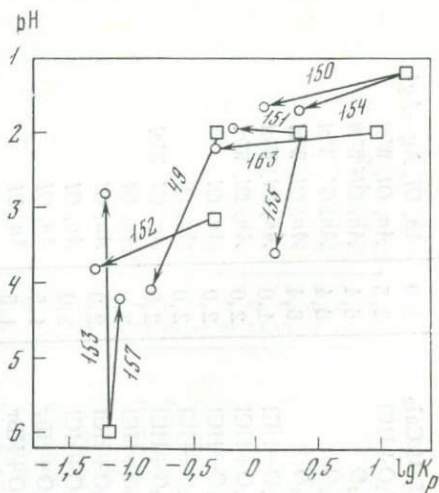


Рис. 4

Таблица 2. Результаты опытов по изучению распределения железа между пироксеном и гранатом

($T=600^{\circ}\text{C}$, исходный раствор: $0,5\text{ M CaCl}_2$, $\text{pH} = 2$)

№ опыта	P, бар	Железистость твердых фаз				Раствор после опыта			lg K_p
		до опыта		после опыта		$C_{\text{Al}} \cdot 10^3$	$C_{\text{Mg}} \cdot 10^3$	pH	
		Px	Gr	Px	Gr				
142	1000	0,8	0,2	0,46	0,60	5,2	5,0	1,7	-0,24
143	1000	0,6	0,4	0,43	0,63	2,7	4,2	2,15	-0,36
144	1000	0,4	0,6	0,27	0,67	3,3	3,1	2,35	-0,74
145	1000	0,2	0,8	0,16	0,87	2,6	5,0	4,56	-1,51
146	2000	0,8	0,2	0,48	0,63	2,4	2,2	4,95	-0,27
148	2000	0,4	0,6	0,27	0,70	1,7	2,1	5,15	-0,80
149	2000	0,2	0,8	0,17	0,81	1,2	2,3	5,45	-1,32

раствора. Эта направленность изменения хорошо видна при сопоставлении исходных и итоговых значений параметров. Соответствующие данные в виде диаграмм представлены на серии рисунков: на рис. 1 — для опытов с раствором $0,5\text{ M CaCl}_2$ без минеральных буферов; на рис. 2 — для опытов с растворами $0,5\text{ M CaCl}_2$ и $0,5\text{ M CaI}_2$ в присутствии минерального буфера $An+Ol \pm Wol$; на рис. 3 — для опытов с H_2O и растворами $\text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$ и $\text{H}_2\text{O} + \text{HBr}$ также в присутствии минерального буфера $An+Ol \pm Wol$; на рис. 4 — для опытов с H_2O и раствором $\text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$ в присутствии буферов $An+Ol+Wol$ и $\text{Ni}-\text{NiO}$ или $(Ov+Mt)-Fa$. На графиках показаны исходные значения pH и исходные составы смеси синтезированных пироксена и граната,

выраженные в виде $K_p = \frac{X_{\text{Fe}}^{\text{Px}}}{1 - X_{\text{Fe}}^{\text{Px}}} : \frac{X_{\text{Fe}}^{\text{Gr}}}{1 - X_{\text{Fe}}^{\text{Gr}}}$, и соотношения между pH и K_p , полученные в результате опытов.

Рис. 1. Изменение кислотности раствора и соотношения железистостей пироксена и граната в ходе опытов при 700°C , 1 кбар, раствор CaCl_2

Рис. 2. Изменение кислотности раствора и соотношения железистостей пироксена и граната в ходе опытов при 700°C , 1 кбар, раствор CaCl_2 и CaI_2 , минеральный буфер

Рис. 3. Изменение кислотности раствора и соотношения железистостей пироксена и граната в ходе опытов при 700°C , 1 кбар, раствор $\text{H}_2\text{O}-\text{HCl}$ и $\text{H}_2\text{O}-\text{HBr}$, минеральный буфер

Рис. 4. Изменение кислотности раствора и соотношения железистостей пироксена и граната в ходе опытов при 700°C , 1 кбар, с никель-бунзенитовым и кварц-магнетит-фаялитовым буферами

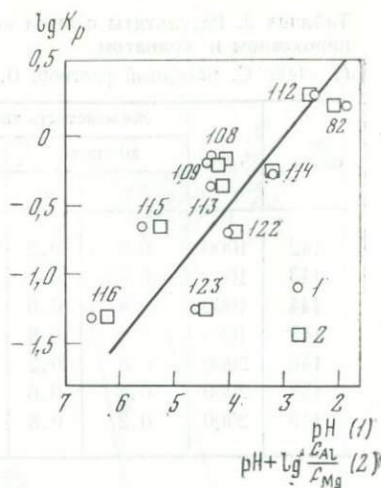
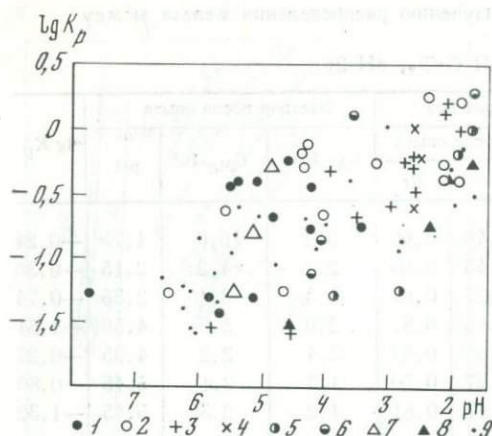


Рис. 5. Общие соотношения между коэффициентом распределения железа пары пироксен — гранат и кислотностью растворов по экспериментальным данным

Условия опытов при 700° С, 1 кбар: 1—раствор CaCl_2 ; 2—4—анортит-оливин-воластонитовый буфер; 2—раствор CaCl_2 , 3— $\text{H}_2\text{O} \pm \text{HCl}$, 4— $\text{H}_2\text{O} + \text{HBr}$; 5— $\text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$, анортит-оливин-воластонитовый и никель-бунзенитовый буферы; 6— $\text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$, анортит-оливин-воластонитовый и кварц-магнетит-фаялитовый буферы

Условия опытов при 600° С: 7—1 кбар, раствор CaCl_2 ; 8—2 кбар, раствор CaCl_2 ; 9—прочие опыты при 700° С и 1 кбар

Рис. 6. Зависимость коэффициента распределения железа между пироксеном и гранатом от кислотности раствора без учета влияния растворенных алюминия и магния (1) и с учетом этого влияния (2) в опытах при 700° С, 1 кбар, раствор $\text{CaCl}_2 + \text{HCl}$, минеральный буфер

Обратим внимание на то, что отмеченная тенденция достижения определенного, равновесного соответствия между составами сосуществующих пироксена и граната ($\lg K_p$) и кислотностью раствора (pH) проявляется при подходах из области как высоких, так и низких pH и с различными исходными составами (от $\lg K_p = -1,20$ до $+1,20$, т. е. от составов $f^{Px} = 80$ и $f^{Gr} = 20$ до $f^{Px} = 20$ и $f^{Gr} = 80$, через ряд промежуточных составов). Конечно, лишь немногие опыты воспроизводят полностью соответствие K_p и pH при подходах с разных сторон — в этом отражаются и сложная кинетика обменной реакции, и многофакторная зависимость изучаемого распределения, тем не менее общая тенденция выражена, по нашему мнению, однозначно.

Вывод о существовании явной зависимости между железистостью сосуществующих пироксена, граната и кислотностью раствора представляет главный результат проведенной экспериментальной работы. Кислотность раствора является основным параметром, сопряженным с распределением железа между сосуществующими пироксеном и гранатом. Это устанавливается

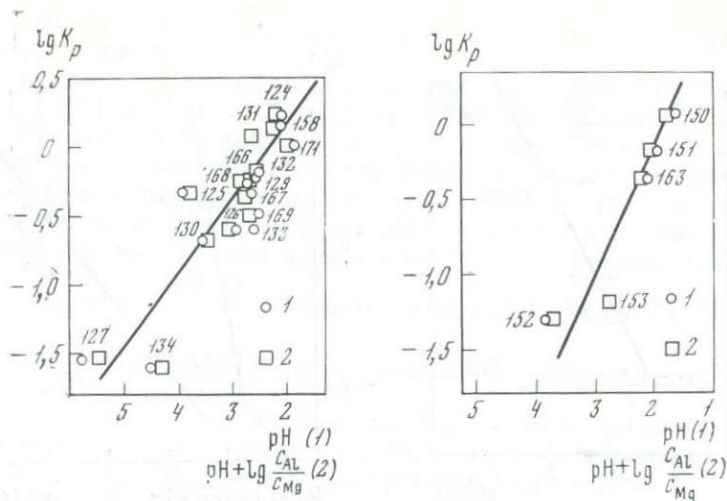


Рис. 7. Зависимость коэффициента распределения железа между пироксеном и гранатом от кислотности раствора без учета влияния растворенных алюминия и магния (1) и с учетом этого влияния (2) в опытах при 700°C , 1 кбар, раствор $\text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$, минеральный буфер

Рис. 8. Зависимость коэффициента распределения железа между пироксеном и гранатом от кислотности раствора без учета влияния растворенных алюминия и магния (1) и с учетом этого влияния (2) в опытах при 700°C , 1 кбар, раствор $\text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$, минеральный и никель-бунзенитовый буферы

для всех опытов в целом и особенно для каждого типа в отдельности.

На рис. 5 представлена диаграмма $\lg K_p - \text{pH}$, где нанесены данные всех опытов, проведенных нами, за исключением опытов с исходными аморфными смесями, поскольку на результатах последних особенно сказывается влияние кинетических факторов. Нетрудно видеть, что общий рой точек обнаруживает явную зависимость между K_p и pH. Для различных типов опытов зависимость между K_p и pH показана на рис. 6—10.

Составы сосуществующих пироксена и граната, как было показано выше, определяются соотношением (4), в котором последовательно, с приближением, выделены главные факторы распределения. Принимая равными единице коэффициенты активности миналов твердых фаз (из-за отсутствия соответствующих данных) и активность воды (что вполне допустимо для разбавленных растворов), можно видеть, что при постоянных T и P изучаемое фазовое соответствие зависит от активностей иона водорода, электрона, гидроокисей алюминия и магния. Относительная роль каждого из параметров может быть оценена при сопоставлении различных серий опытов. Прежде чем перейти к их рассмотрению, отметим, что в экспериментальных условиях, как и в природной обстановке, реализуются более сложные и

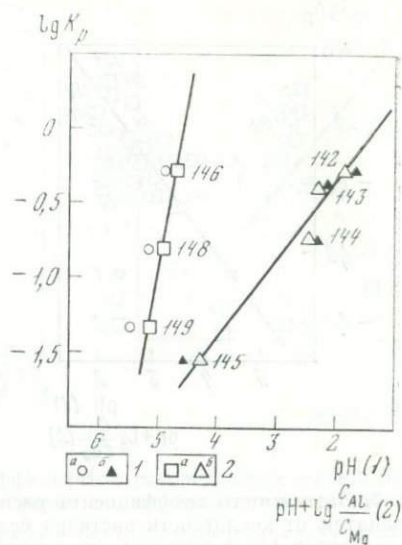
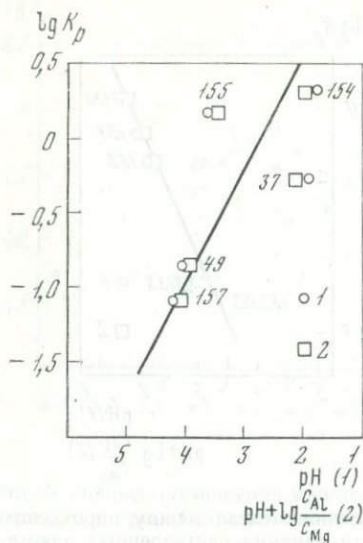


Рис. 9. Зависимость коэффициента распределения железа между пироксеном и гранатом от кислотности раствора без учета влияния растворенных алюминия и магния (1) и с учетом этого влияния (2) в опытах при 700°С, 1 кбар, раствор $\text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$, минеральный и кварц-магнетит-фаялитовый буферы

Рис. 10. Зависимость коэффициента распределения железа между пироксеном и гранатом от кислотности раствора без учета влияния растворенных алюминия и магния (1) и с учетом этого влияния (2) в опытах при 600°С и давлениях 1 кбар (б) и 2 кбар (а)

многообразные формы компонентов, нежели в уравнениях (1) — (4). Учесть их даже в экспериментальных условиях, определить возможное влияние пока не представляется возможным. Однако пренебрежение этими конкретными формами вполне допустимо, поскольку оно затрагивает промежуточные стадии обменной реакции, общая же зависимость распределения выражается уравнением (4).

Для определения влияния на составы сосуществующих пироксена и граната активностей в растворе $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Mg}(\text{OH})_2$ проведены опыты с минеральными буферами — анортитом, магнезиальным оливином, растворимость которых независимо от обменной реакции контролировала активность $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Были определены концентрации алюминия и магния в закалочных растворах, они оказались, естественно, небольшими — в пределах $(1,0\text{--}12,0) \cdot 10^{-3}$ моль/л. Несмотря на невысокую точность определений (малый объем закалочного раствора) в целом наметилась обратная зависимость концентрации компонентов от pH закалочного раствора: для Al от $12,0 \cdot 10^{-3}$ при pH 1 до $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л при pH 6; для Mg от $9,0 \cdot 10^{-3}$ при pH 1 до $2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л при pH 6. Соответствующие поправки на влия-

ние соотношения $C_{Al(OH)_3}/C_{Mg(OH)_2}$ на K_p могут быть внесены в результаты опытов.

На рис. 6 и 7 представлены результаты опытов с растворами $CaCl_2 \pm HCl$ и $H_2O \pm HCl$ в присутствии минерального буфера: $An + Ol + Wol$ (последний вводили для поддержания необходимой концентрации кальция, обеспечивающей стабильность при взаимодействии с раствором пироксена и граната). На диаграммах нанесены зависимость $\lg K_p = f(pH)$, а также эта зависимость за вычетом возможного влияния активностей алюминия и магния, оцененного для каждой серии опытов: $\lg K_p = f\left(pH + \lg \frac{C_{Al}}{C_{Mg}}\right)$. Из сопоставления положения фигуративных точек

нетрудно видеть, что влияние C_{Al}/C_{Mg} вообще незначительно. Тем не менее показательно, что введение концентрационной поправки делает зависимость K_p от pH еще более четкой.

Чтобы оценить возможное влияние окислительно-восстановительных условий на распределение железа между пироксеном и гранатом, проведены две серии опытов в двойных ампулах с кислородными буферами $Ni-NiO$ и $(Qv + Mt) - Fa$. Для поддержания постоянными активностей глинозема и магнезия в этих опытах был также использован минеральный буфер — $An + Ol + Wol$. Результаты представлены на рис. 8 — для опытов с буфером $Ni-NiO$ и на рис. 9 — для опытов с буфером $(Qv + Mt) - Fa$. На диаграммах показаны зависимость $\lg K_p = f(pH)$ и эта же зависимость с введением концентрационной поправки: $\lg K_p = f\left(pH + \lg \frac{C_{Al}}{C_{Mg}}\right)$. Для обеих серий опытов устанавливается хорошая зависимость коэффициента распределения от кислотности раствора (разброс точек 37 и 49 связан с кинетическими причинами), хотя значения K_p , отвечающие определенным pH, в каждой серии, естественно, различные.

На рис. 10 в виде тех же соотношений: $\lg K_p = f(pH)$ и $\lg K_p = f\left(pH + \lg \frac{C_{Al}}{C_{Mg}}\right)$ представлены данные опытов при 600°С и давлениях 1 и 2 кбар. В этих опытах также видна четкая зависимость K_p от pH, и хотя данных недостаточно, обнаруживается заметное влияние давления: при 2 кбар коэффициент распределения существенно более чувствителен к изменению кислотности раствора. На рис. 11 сопоставлены зависимости коэффициента распределения от кислотности раствора, полученные в различных сериях опытов. На диаграмме нанесены графики линейных уравнений типа $\lg K_p = A + bB$ (5), где A — константа обменной реакции, различающаяся для разных серий опытов; $B = -pH - \lg \frac{C_{Al}}{C_{Mg}}$; b — коэффициент, равный $d \lg K_p / dB$ и одина-

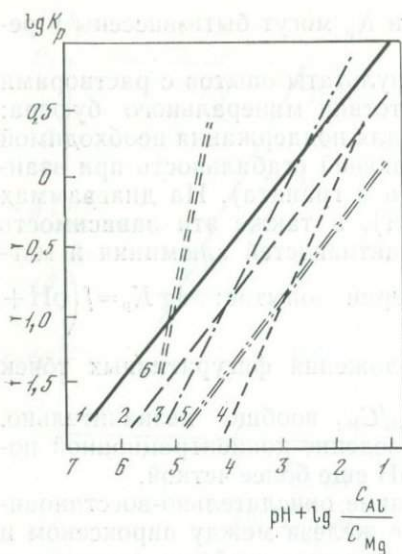


Рис. 11. Сопоставление общих зависимостей коэффициента распределения железа между пироксеном и гранатом от кислотности раствора с учетом влияния растворенных алюминия и магния

- 1 — раствор $\text{CaCl}_2 \pm \text{HCl}$, минеральный буфер, 700°C и 1 кбар;
- 2 — раствор $\text{H}_2\text{O} \pm \text{HCl}$, минеральный буфер, 700°C и 1 кбар;
- 3 — раствор $\text{H}_2\text{O} \pm \text{HCl}$, минеральный и кварц-магнетит-фаялитовый буферы, 700°C и 1 кбар;
- 4 — раствор $\text{H}_2\text{O} \pm \text{HCl}$, минеральный и никель-бузениновый буферы, 700°C и 1 кбар;
- 5 — раствор CaCl_2 , 600°C и 1 кбар;
- 6 — раствор CaCl_2 , 600°C и 2 кбар

ковый в однотипных сериях опытов. Уравнения зависимостей для различных типов опытов и соответствующих линий на рис. 11 следующие:

- 1 — $\lg K_p = 1,5 + 0,5 B$;
- 2 — $\lg K_p = 1,05 + 0,5 B$;
- 3 — $\lg K_p = 2,17 + 0,8 (\pm 0,03) B$;
- 4 — $\lg K_p = 1,6 + 0,8 (\pm 0,03) B$;
- 5 — $\lg K_p = 0,6 + 0,5 B$;
- 6 — $\lg K_p = 9,0 + 2,0 B$.

Покажем, что полученные соотношения находятся в хорошем соответствии с общим уравнением обменной реакции. Согласно уравнению (4), составы сосуществующих пироксена и граната определяются как

$$K_p \approx K'_p [\text{H}^+] [e^-] \frac{[\text{Al}(\text{OH})_3]}{[\text{Mg}(\text{OH})_2]},$$

или в логарифмической форме:

$$\lg K_p \approx \lg K'_p + \lg [\text{H}^+] + \lg [e^-] + \lg \frac{[\text{Al}(\text{OH})_3]}{[\text{Mg}(\text{OH})_2]}.$$

Введя концентрационную поправку и включив в константу $\lg [e^-]$, характеризующий окислительно-восстановительные условия обменного равновесия, перейдем к уравнению:

$$\lg K_p \approx \lg K_p^* + \left(-\text{pH} - \lg \frac{C_{\text{Al}}}{C_{\text{Mg}}} \right),$$

которое полностью подобно полученным экспериментальным зависимостям: $\lg K_p = A + b \cdot B$. Величина $A = \lg K_p^*$ оказывается

различной для каждой серии опытов прежде всего вследствие разных окислительно-восстановительных условий опытов. Уменьшение фугитивности кислорода или увеличение активности электрона приводит к увеличению $\lg K_p^*$ от 1,6 (опыты с буфером Ni—NiO) до 2,17 (опыты с буфером $(Qv + Mt) - Fa$). Любопытно (а может быть, и показательно), что при этом совпадает порядок цифр: уменьшение логарифма фугитивности кислорода при переходе от никель-бунзенитового буфера к кварц-магнетит-фаялитовому при 700°C составляет 1,06, или 0,53 на 1 электрон, увеличение — $\lg K_p^* = 0,57$.

Различные окислительно-восстановительные условия характеризуют и серии опытов с растворами $\text{CaCl}_2 \pm \text{HCl}$ (линия 1) и $\text{H}_2\text{O} \pm \text{HCl}$ (линия 2), которые были проведены без контроля фугитивности кислорода внешними минеральными буферами. Вероятное присутствие в опытах с растворами $\text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$ в свободном виде некоторого количества сильного окислителя Cl_2 сдвигает равновесие в область меньших значений K_p (от $\lg K_p^* = 1,5$ до 1,05). Изменение величины K_p для серий 5 и 6 по сравнению с серией 1 отражает влияние температуры и давления. Отсутствие надежных термодинамических констант, сложная зависимость многих параметров обменной реакции от температуры и давления и, главное, ограниченное число экспериментальных данных для $T = 600^\circ\text{C}$ (только несколько опытов с растворами CaCl_2) не позволяют подробнее рассмотреть эти вопросы. Отметим только очевидное совпадение общего направления течения обменной реакции: понижение температуры приводит к уменьшению $\lg K_p^*$ от 1,5 до 0,6, смещая реакцию в сторону более низкотемпературной (с меньшей энтропией) ассоциации диопсид + андрадит. Увеличение давления приводит к обратному смещению равновесия, однако это не связано с объемным эффектом реакции, который невелик, а скорее всего отражает существенное возрастание кислотности при увеличении плотности раствора.

Рассмотренный выше экспериментальный материал, с нашей точки зрения, однозначно показывает зависимость составов сосуществующих пироксена и граната от кислотности равновесного раствора. Железистость сосуществующих пироксена и граната можно рассматривать, как это и предполагалось, в качестве показателей кислотности «скарнирующих» растворов, поскольку влияние кислотности на распределение железа между пироксеном и гранатом во много раз превосходит воздействие всех других факторов. К сожалению, пока еще нет возможности «проградировать» пару пироксен — гранат в единицах шкалы кислотности. Истинные значения pH при высоких параметрах в сложных по составу равновесных растворах еще недоступны определениям. Однако можно надеяться, что дальнейшее развитие экспериментальной техники и методики сделает разрешимой и эту задачу.

1. Власова Д. К., Жариқов В. А. Контактково-инфильтрационные скарны Чорух-Дайрона.— В кн.: Метасоматизм и оруденение. М.: Наука, 1975.
2. Граменицкий Е. Н., Зиновьева Н. Г., Кононов О. В., Нестеров И. Н. Основные черты минералогии и зональности послескарновых продуктивных метасоматитов Тырныауза.— В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1977. Вып. VII.
3. Жариқов В. А. Соответствие составов сосуществующих пироксена и граната известковых скарнов.— ДАН СССР, 1966, 170, № 2.
4. Жариқов В. А. Скарновые месторождения.— В кн.: Генезис эндогенных рудных месторождений. М.: Недра, 1968.
5. Лисицын А. Е. Гранитизация докембрия Кокчетавской глыбы и генезис магнезиальных скарнов. М.: Недра, 1970.
6. Подлесский К. В. Минеральный состав и парагенезис скарнов и околорудных метасоматитов некоторых железорудных месторождений Урала.— В кн.: Метасоматизм и оруденение. М.: Наука, 1975.

Институт экспериментальной минералогии АН СССР,
Черноголовка

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ЩЕЛОЧНЫХ ПОЛЕВЫХ ШПАТОВ ОРТОКЛАЗОВОЙ СЕРИИ

В. Н. Зырянов

ВВЕДЕНИЕ

Наибольшую информацию о свойствах твердых растворов минералов переменного состава можно получить, изучая равновесное распределение изоморфных компонентов между этими минералами и сосуществующими с ними растворами или расплавами солей. Такие исследования проведены в гидротермальных условиях для щелочных полевых шпатов серии санидин — высокий альбит¹ (*San—Ab^h*) [39, 31, 26, 3] и в сухих условиях для серии микроклин — низкий альбит [22, 7]. На основании экспериментальных данных рассчитаны термодинамические функции твердых растворов этих серий щелочных полевых шпатов [10, 22, 12]. Отсутствие экспериментов по распределению компонентов между щелочными полевыми шпатами ортоклазовой серии и сосу-

¹ Приняты следующие условные сокращения: *Mic* — микроклин; *Or* — ортоклаз; *San* — санидин; *Ab* — альбит (*l* — низкий, *im* — промежуточный, *h* — высокий); *Esp^l* — щелочной полевой шпат серии *Mic—Ab^l*; *Fsp^{im}* — щелочной полевой шпат серии *Or—Ab^{im}*; *Fsp^h* — щелочной полевой шпат серии *San—Ab^h*; $(K, Na)_2CO_3^{aq}$, $(K, Na)Cl^{aq}$, $(K, Na)_2SiO_3^{aq}$ — водные растворы карбонатов, хлоридов, силикатов щелочей.

ществующими солевыми растворами объясняется трудностью проведения опытов с ортоклазами в гидротермальных условиях.

Предшествующие работы посвящены синтезу или находению зависимостей состава ортоклазов от положения соответствующих рефлексов на дифрактограммах. Щелочной полевым шпат, отвечающий по оптике ортоклазу, отмечался в опытах с градиентом температуры при 500°C и 1000 бар [23]. Кристаллы ортоклаза в сростках с кварцем описаны в опытах по перекристаллизации пегматитового материала в растворах KF и $\text{KН}_2\text{PO}_4$ при $400\text{--}500^{\circ}\text{C}$, 1000 бар и $\Delta T = 50^{\circ}\text{C}$ [34]. Гидротермальный синтез ортоклаза, диагностируемого по параметрам элементарной ячейки, осуществлен в присутствии минерализаторов KF и $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ при 4000 бар и 325°C [30]. Серия ортоклаз — промежуточный альбит была получена нами перекристаллизацией шихты природного микроклина на затравки в растворах $(\text{K,Na})_2\text{CO}_3$ при $400\text{--}500^{\circ}\text{C}$, 1000 кг/см² и $\Delta T = 50^{\circ}\text{C}$ [5]. По данным этих экспериментов построен график состав — 201 для ортоклазовой серии. Ортоклазы, преобразующиеся из санидинов, кристаллизовались в растворах KOH из аморфной шихты $\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + \text{SiO}_2$ [15]. В сухих условиях ортоклазовая серия получена ионным обменом природного ортоклаза со щелочно-галоидными расплавами, и предложены критерии для выделения структурных серий щелочных полевых шпатов [38]. В работах [28, 24, 13] высказывались предположения о том, что ортоклаз не может рассматриваться как самостоятельная фаза и не имеет определенного поля стабильности. Широкое распространение ортоклазов в природе, в породах самого различного происхождения, совместное нахождение их со щелочными полевыми шпатами иного структурного состояния (ортоклаз-микроклиновые переходы) вызывает сомнение в правильности приведенных выше представлений, а проведенные экспериментальные исследования позволяют сделать противоположные выводы.

Исследованиями Si—Al упорядоченности в полевых шпатах [31, 1, 9] показано, что наиболее надежные критерии для выделения серий щелочных полевых шпатов основаны на измерениях параметров элементарной ячейки b и c или угловых положений рефлексов $\bar{2}04$ и 060 , зависящих от распределения Si и Al по тетраэдрическим неэквивалентным позициям в кристаллической решетке. Использование рефлексов $\bar{2}04$ и 060 при массовых определениях предпочтительнее в связи с простотой измерений величины $\Delta 2\theta_{\bar{2}04-060}$ непосредственно на дифрактограммах щелочных полевых шпатов. Более подробно преимущества оценки структурного состояния по величине $\Delta 2\theta_{\bar{2}04-060}$, по сравнению с $\Delta(bc)$, рассматриваются в работах [1, 17, 9].

По данным наших экспериментов и в результате статистической обработки данных [32, 35, 38] получены пределы изменения величин $\Delta 2\theta_{\bar{2}04-060}$ и $\Delta(bc)$ для серий щелочных полевых шпатов:

Серия	$\Delta 2\theta_{204-060}$	$\Delta (bc)$
Микролин — низкий альбит	8,600—8,927	1,055—0,848
Ортоклаз — промежуточный альбит	8,927—9,156	0,848—0,626
Санидин — высокий альбит	9,156—9,350	0,626—0,490

Выделяемая здесь серия ортоклаз — промежуточный альбит, в дальнейшем для краткости именуемая ортоклазовой, характеризуется нахождением в пертитах натриевой и калиевой фаз, практически не отличающихся по структурному состоянию. Встречающиеся в природе ортоклазовые криптопертиты с натриевой фазой, сложенной низким альбитом [19—21, 33], представляют собой парагенезис Ab^i и Or в области фазового перехода [6], а не единую структурную серию ортоклаз — низкий альбит, выделяемую У. А. Диром и др. [2].

Целью настоящей работы является изучение распределения натрия и калия между щелочными полевыми шпатами ортоклазовой серии и водно-солевыми растворами, расчеты термодинамических функций смешения твердого раствора и определение области устойчивости ортоклазовой серии в природе.

МЕТОДИКА И РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Эксперименты по изучению распределения натрия и калия между щелочными полевыми шпатами и сосуществующими растворами проводили в условиях равновесия — ампульным методом и путем перекристаллизации шихты на затравку по методикам, описанным в наших предыдущих работах [3, 5, 7]. В качестве исходных материалов использовали рентгеноаморфные смеси M , приготовленные гелевым методом; природные минералы Mic , Ab^i , Or и полученный из последнего методом ионного обмена Ab^{im} ; стекла G , приготовленные переплавлением природных минералов; разупорядоченный минерал Ab^h , полученный перекристаллизацией стекла.

Составы щелочных полевых шпатов определяли по кривым состав — $\bar{201}$ (рис. 1) после оценки их структурного состояния по величине $\Delta 2\theta_{204-060}$ [5]. Съемку образцов проводили на приборе ДРОН-1 при Си-облучении без фильтра (условия съемки: 36 кВ, 18 мА, $RC=40$, скорость сканирования $1/2-1/4$ град/мин, скорость бумаги 1200 мм/час) в диапазоне углов по 2θ 19—52° при интенсивности от 1000 до 500 имп/сек. Содержание щелочей в сосуществующих растворах определяли методом пламенной фотометрии на приборе «Zeiss-4» с точностью $\pm 1\%$ для обеих щелочей и чувствительностью $5 \cdot 10^{-4}$ мг/л для натрия и $1 \cdot 10^{-3}$ мг/л для калия. Результаты экспериментов приведены в табл. 1—9 и на прямоугольных диаграммах, построенных в координатах мольная доля калия ($X_K = K/(K+Na)$) в растворе — мольная доля калия в минерале (см. рис. 3—9).

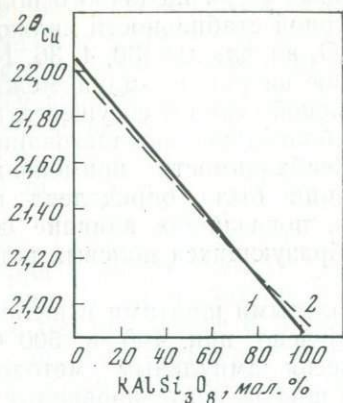


Рис. 1

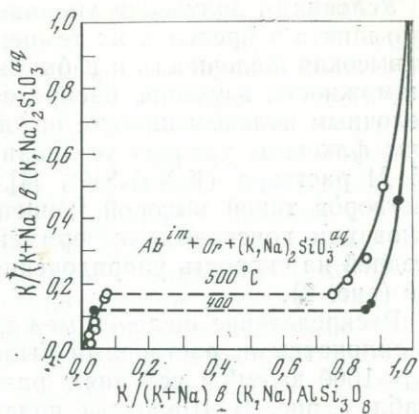


Рис. 3

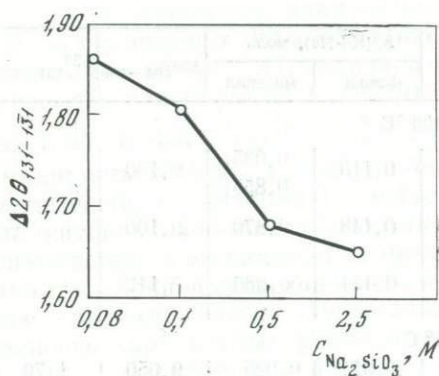


Рис. 2

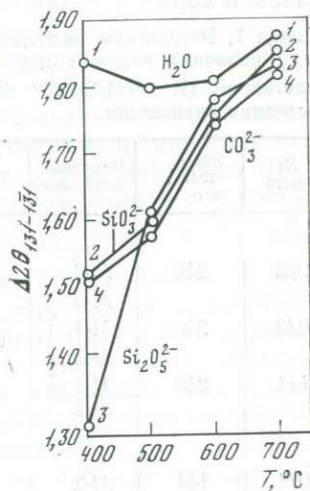


Рис. 4

Рис. 1. График состав — $\bar{201}$

1 — ортоклазовая серия [5]; 2 — серия санидин — высокий альбит [31]

Рис. 2. Влияние концентрации раствора на величину $2\theta_{131-131}$ альбитов. $T=500^\circ\text{C}$, $P_{\text{ф.л}}=1000\text{ кг/см}^2$

Рис. 3. Изотермы распределения калия и натрия между щелочными полевыми шпатами ортоклазовой серии и раствором $(\text{K, Na})_2\text{SiO}_3$ при 400, 500° С и давлении 1000 кг/см²

Рис. 4. Зависимость $\Delta 2\theta_{131-131}$ альбитов от анионного состава раствора при $P_{\text{ф.л}}=1000\text{ кг/см}^2$

1, 3 — данные [30]; 2, 4 — данные автора

Условиями получения упорядоченных форм щелочного полевого шпата в пределах их температурной стабильности являются высокая щелочность и избыток SiO_2 во флюиде [30, 4, 36, 14]. Возможность изучения распределения натрия и калия между щелочным полевым шпатом ортоклазовой серии и сосуществующим флюидом удалось установить благодаря использованию 2,5 М раствора $(\text{K,Na})_2\text{SiO}_3$ [4]. Необходимость применения растворов такой высокой концентрации была определена на основании поисковых экспериментов, показавших влияние последней на скорость упорядочения образующихся полевых шпатов (рис. 2).

Распределение щелочей между полевыми шпатами и щелочно-силикатными растворами было изучено при 400 и 500°С, $P_{\text{фл}} = 1000 \text{ кг/см}^2$ в условиях равновесия ампульным методом (табл. 1, рис. 3). Щелочные полевые шпаты, синтезированные в этих экспериментах, по величине $\Delta 2\theta_{204-060}$ соответствовали ортоклазовой серии и только в двух опытах (см. табл. 1, $^{300/2}$ и $^{341/5}$)

Таблица 1. Результаты экспериментов по распределению натрия и калия между щелочным полевым шпатом серии ортоклаз — промежуточный альбит и раствором $(\text{K, Na})_2\text{SiO}_3^{aq}$ при 400, 500°С и $P_{\text{фл}} = 1000 \text{ кг/см}^2$ в условиях равновесия

№ опыта	Время опыта, час	Исходный материал	Р : Ш *	К/(К+Na), моль		$\Delta 2\theta_{204-060}$	$\Delta 2\theta_{131-131}$
				флюид	минерал		
400°С							
380/2	240	M-1	0,40	0,118	0,035	9,100	
		M-2			0,855		
380/3	240	M-1	0,40	0,148	0,870	9,100	
		M-2					
381/1	240	M-1	0,40	0,454	0,960	9,112	
		M-2					
500°С							
300/1	144	M-2	0,33	0,014	0,025	9,050	1,79
300/8	144	G-1	5,80	0,040	0,020	9,025	1,76
380/8	240	M-1	0,40	0,060	0,035	9,035	1,59
		M-2					
300/2	144	M-2	10,30	0,035	0,085	9,175	1,87
300/3	144	M-2	0,33	0,158	0,070	9,100	1,62
300/4	144	M-1	0,33	0,170	0,075	9,100	
					0,755		
300/6	144	M-1	0,33	0,216	0,800	9,125	
		M-2					
341/5	320	M-1	12,30	0,280	0,860	9,175	
380/5	240	M-1	0,40	0,500	0,915	9,050	
		M-2					

* Здесь и далее Р : Ш — отношение веса раствора к весу шихты.

при 500°C были получены низкие санидины ($\Delta\theta_{201-000} = 9,175^{\circ}$). Образование менее упорядоченных форм щелочных полевых шпатов в этих экспериментах, при прочих равных условиях, вызвано избытком раствора, в 10,3 и 12,3 раза превышающего количество шихты. Этот фактор оказался настолько значительным, что не мог быть компенсирован увеличением времени опыта до 320 час в опыте $^{344}/_5$. При таких же параметрах в хлоридных растворах из смесей и стекол синтезировались полевые шпаты серии санидин — высокий альбит [4]. Характер распределения натрия и калия аналогичен в щелочно-силикатных и щелочно-хлоридных растворах, но положение изотерм заметно различается. Распределение K и Na между флюидом и щелочным полевым шпатом ортоклазовой серии получено впервые. Более упорядоченные щелочные полевые шпаты, относящиеся к серии микроклин — низкий альбит (особенно калиевые составы), получить не удалось даже при 400°C в отдельных, более продолжительных (800 час) опытах.

После того как была показана принципиальная возможность изучения распределения компонентов между щелочно-силикатными растворами и полевыми шпатами ортоклазовой серии, эффект упорядочения, аналогичный наблюдаемому, удалось получить в растворах соды и поташа. По данным предварительных экспериментов (рис. 4), величина $\Delta\theta_{131-131}$ при 500, 600 и 700°C оказалась соизмеримой у альбитов, синтезированных в растворах с анионами $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$, SiO_3^{2-} , CO_3^{2-} . Приведенные для сравнения величины $\Delta\theta_{131-131}$ для альбитов, синтезированных в воде, значительно отличаются от значений, полученных в растворах силикатов и карбонатов щелочей, причем эти различия уменьшаются при повышении температуры и практически исчезают, достигая предельных значений, соответствующих серии санидин — высокий альбит. Полученные данные показали перспективность карбонатных растворов для изучения распределения натрия и калия между ними и щелочными полевыми шпатами ортоклазовой серии. Эксперименты проводили методом перекристаллизации шихты на затравку в автоклавах и ампульным методом в условиях равновесия при $400-700^{\circ}\text{C}$ и 1000 кг/см^2 . При детальном изучении структурного состояния оказалось, что карбонатные растворы наиболее благоприятны для получения щелочных полевых шпатов ортоклазовой серии в гидротермальных условиях. Использование карбонатных растворов в опытах со щелочными полевыми шпатами ограничено двумя случаями. Это эксперименты Дж. Ииямы [26] по влиянию анионного состава раствора на ионообменные реакции в щелочных полевых шпатах и работа М. Киматы [27] по синтезу промежуточного альбита в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$. Присутствие карбонатного раствора не всегда приводит к образованию щелочных полевых шпатов ортоклазовой серии. Так, в экспериментах [26]

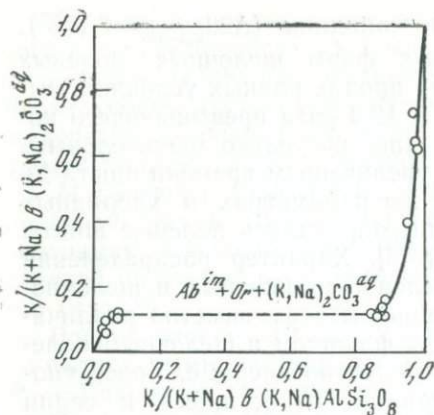


Рис. 5. Изотерма распределения калия и натрия между полевым шпатом ортоклазовой серии и 1 М раствором $(K, Na)_2CO_3$ при $400^\circ C$ и давлении 1000 кг/см^2

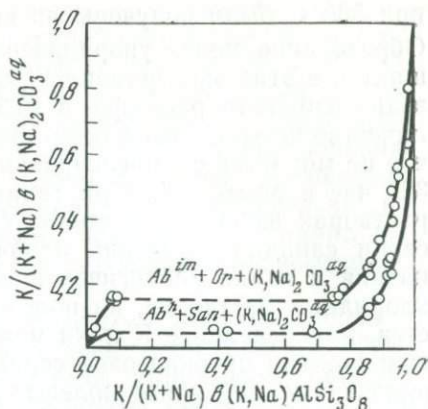


Рис. 6. Изотермы распределения натрия и калия между щелочным полевым шпатом ортоклазовой и санидиновой серий и раствором $(K, Na)_2CO_3$ при $500^\circ C$ и давлении 1000 кг/см^2

в карбонатном растворе был синтезирован ряд санидин — высокий альбит. Карбонатные растворы более щелочные по сравнению с хлоридными той же концентрации и, по-видимому, вызывают более интенсивное инконгруэнтное растворение щелочных полевых шпатов с появлением в растворе избытка SiO_2 . Сочетание высокой щелочности и избытка SiO_2 против стехиометрии способствует кристаллизации щелочных полевых шпатов соответствующего структурного состояния в поле их температурной стабильности.

В наших экспериментах щелочные полевые шпаты ортоклазовой серии были впервые получены при перекристаллизации стекол, приготовленных из природных минералов, на затравки в растворах $(K, Na)_2CO_3$ при $400\text{—}500^\circ C$, 1000 кг/см^2 и $\Delta T = 50^\circ C$ [5]. В дальнейшем эти эксперименты были продолжены при 600 и $700^\circ C$ и 1000 кг/см^2 . Полученные экспериментальные данные и изотермы распределения компонентов между щелочными полевыми шпатами и растворами $(K, Na)_2CO_3$ приведены в табл. 2—8 и на рис. 5—8.

Эксперименты при $T = 400^\circ C$, $\Delta T = 50^\circ C$, $P = 1000 \text{ кг/см}^2$, $Fsp^{im} + (K, Na)_2CO_3^{aq}$. Экспериментальное изучение распределения калия и натрия между щелочными полевыми шпатами и растворами $(K, Na)_2CO_3$ при $400^\circ C$ проводили только методом перекристаллизации шихты на затравку (табл. 2, рис. 5). В качестве исходных материалов использовали природные минералы альбит и микроклин и приготовленные из них стекла. Применение последних ускоряло процесс перекристаллизации. За

Таблица 2. Результаты экспериментов по распределению натрия и калия между щелочным полевым шпатом серии ортоклаз — промежуточный альбит и 1 М * раствором (K, Na)₂CO₃^{aq} при T=400° С, ΔT=50° С, P=1000 кг/см²

№ опыта	Время опыта, час	Исходный материал	р:Ш	До опыта		После опыта			Δ2θ ₂₀₄₋₀₆₀
				раствор	шихта	флюид	минерал		
							K/(K+Na), моль		
312	144	Ab-1	4,4	0,007	0,030	0,072	0,030	9,095	
334	160	Ab-1	2,6	0,015	0,030	0,075	0,024**	9,115	
294	144	Ab-1	4,2	0,023	0,030	0,102	0,034**	9,050	
320	160	G-2	4,2	0,000	0,163	0,108	0,070***	9,125	
330	160	Ab-1	2,7	0,161	0,030	0,115	0,865***	9,125	
321	160	G-2	4,2	0,204	0,163	0,117	0,065***	9,082	
							0,865		
342	160	G-2	4,2	0,204	0,163	0,120	0,075***	9,118	
							0,850		
332	160	G-2	2,7	0,247	0,030	0,115	0,060***	9,037	
							0,885		
291	144	Ab-1	4,2	0,247	0,030	0,127	0,873	9,041	
97	144	G-6	4,6	0,204	0,780	0,161	0,890	9,100	
278	144	Mic-1	4,3	1,000	0,780	0,400	0,952	9,125	
290	144	Mic-1	4,3	0,697	0,780	0,630	0,975	9,114	
141	206	G-6	4,4	0,697	0,780	0,646	0,970	9,113	
143	206	G-6	4,5	0,874	0,780	0,734	0,964	9,108	

* В оп. 321 концентрация исходного раствора была 0,25 М.

** В продуктах эксперимента присутствует канкринит.

*** Состав определен по отражению 201.

144—160 час на затравках был получен монокристалльный слой щелочного полевого шпата толщиной 0,2—1,2 мм, и только для наиболее калиевых составов (оп. 141, 143) потребовалось увеличение времени опыта до 206 час. Отношение раствор:шихта изменялось в узких пределах — от 2,6 до 4,6. В натриевой области в отдельных опытах (334, 294) отмечено появление канкринита, обусловленное высокой концентрацией карбонатных ионов в растворе. Снижение концентрации флюида до 0,25 М в оп. 321 не повлияло на характер распределения щелочей и лишь несколько снизило скорость перекристаллизации. Флюиды более высокой концентрации (2 М, 5 М), по данным поисковых опытов, вызывали преимущественную кристаллизацию канкринита. Выбранные условия экспериментов позволили во всех опытах получать щелочные полевые шпаты ортоклазовой серии. Поскольку продолжительность была сравнительно небольшой, можно ожидать, что в более длительных экспериментах упорядоченность щелочных полевых шпатов будет возрастать [6].

Эксперименты при $T = 500^\circ \text{C}$, $P = 1000 \text{ кг/см}^2$, $Fsp^{im} + (K, Na)_2CO_3^{aq}$, $Fsp^h + (K, Na)_2CO_3^{aq}$. Опыты при этих параметрах проводили в условиях равновесия и методом перекристаллизации шихты на затравку (табл. 3, 4, рис. 6). Исходными материалами в опытах с градиентом температуры, как и при 400°C , были природные минералы и переплавленные из них стекла, а в равновесных опытах — стекла и стехиометрические смеси. Характер распределения компонентов между флюидом и минералом в равновесных и стационарных условиях совершенно аналогичен. В результате проведенных опытов получены две изо-

Таблица 3. Результаты экспериментов по распределению натрия и калия между щелочным полевым шпатом серии ортоклаз — промежуточный альбит и раствором $(K, Na)_2CO_3^{aq}$ при $T = 500^\circ \text{C}$, $P = 1000 \text{ кг/см}^2$ в условиях равновесия и градиента температуры ($\Delta T = 50^\circ \text{C}$)

№ опыта	Время опыта, час	Концентрация исходного раствора, М	Исходный материал	Р:Ш	До опыта		После опыта		
					раствор	шихта	флюид	минерал	
					K/(K+Na), моль				
22*	144	1	G-1 Ab ^l -1	3,5	0,000	0,031 0,030	0,053	0,022	9,042
271/1	160	0,25	M-2						
271/2	160	0,25	M-2	8,9	0,161	0,010	0,150	0,075	9,025
271/3	160	0,25	M-2	8,9	0,247	0,010	0,160	0,080	9,095
271/4	160	0,25	M-2	8,9	0,338	0,010	0,160	0,090	9,400
								0,750	
94*	144	1	G-1	4,3	0,204	0,031	0,150	0,080	9,125
								0,760	
296/1	288	0,25	M-1 M-2	12,0	0,204	0,010 0,712	0,167	0,765	9,072
271/5	160	0,25	M-2						
96*	144	1	G-1	4,3	0,247	0,031	0,228	0,859	9,120
271/12	160	0,25	M-2	7,0	0,338	0,010	0,250	0,850	9,111
271/11	160	0,25	M-2	7,0	0,535	0,010	0,270	0,860	9,107
27*	144	1	G-1	3,6	0,434	0,031	0,337	0,890	9,114
109	156	1	M-2	7,0	0,535	0,010	0,390	0,930	9,125
50*	216	1	M-2	3,5	1,000	0,010	0,440	0,935	9,023
23*	144	1	Ab ^l -1	3,4	1,000	0,030	0,490	0,930	9,107
101	156	1	M-1	7,0	0,754	0,712	0,490	0,930	9,105
271/9	160	0,25	M-2	7,0	1,000	0,010	0,530	0,950	9,127
102	156	1	M-2	7,0	0,535	0,712	0,546	0,945	9,107
40*	144	1	G-1	6,1	1,000	0,031	0,628	0,980	9,125
18	144	1	G-6	3,5	1,000	0,783	0,800	0,982	9,112

* Опыты в условиях градиента температуры.

Таблица 4. Результаты экспериментов по распределению натрия и калия между щелочным полевым шпатом серии санидин — высокий альбит и 1 М раствором $(K, Na)_2CO_3^{aq}$ при $T=500^\circ C$, $P=1000$ кг/см² в условиях равновесия

№ опыта	Время опыта, час	Исходный материал	P:Ш	До опыта		После опыта		
				раствор	шихта	флюид	минерал	$\Delta\theta_{204-060}$
				K/(K+Na), моль				
251	360	G-1	8,9	0,063	0,031	0,040	0,080	9,185
86*	72	M-2	3,5	0,535	0,010	0,060	0,390	9,225
79	72	M-1	3,5	0,000	0,712	0,055	0,430	9,201
105	156	M-2	7,0	0,161	0,010	0,056	0,688	9,200
98	156	M-1	3,4	0,119	0,712	0,106	0,856	9,194
99	156	M-1	7,0	0,119	0,712	0,130	0,856	9,212
33*	100	M-1	3,5	0,161	0,712	0,150	0,880	9,220
52	216	M-2	3,5	0,434	0,010	0,157	0,890	9,175
85*	144	M-2	3,5	0,338	0,010	0,225	0,915	9,175
87*	144	M-2	3,5	0,754	0,010	0,234	0,930	9,175
80*	144	M-1	3,5	0,247	0,712	0,263	0,920	9,180
107	156	M-2	7,0	0,338	0,010	0,280	0,950	9,187
82	144	M-1	3,5	0,587	0,712	0,570	0,985	9,184

* В продуктах эксперимента присутствует канкринит.

термы распределения калия и натрия между флюидом и калиевым полевым шпатом: для серии ортоклаз — промежуточный альбит; для серии санидин — высокий альбит.

Условия формирования щелочных полевых шпатов обеих серий практически аналогичны, и только детальное сопоставление данных, приведенных в табл. 3 и 4, позволяет выявить факторы, способствующие образованию соответствующей структурной формы полевого шпата. При почти равных времени эксперимента и отношении раствор : шихта щелочные полевые шпаты ортоклазовой серии были получены в градиентных опытах с 1 М концентрацией исходного раствора из природных (упорядоченных) минералов и их стекол и с 0,25 М концентрацией из стехиометрических смесей. Серия санидин — высокий альбит кристаллизовалась в условиях равновесия из стехиометрических смесей и стекол (оп. 251) в растворах 1 М концентрации. По-видимому, образование неупорядоченных полевых шпатов при $T=500^\circ C$ является метастабильным, и при увеличении длительности экспериментов они могут упорядочиться до структурного состояния, отвечающего ортоклазовой серии. Тенденция к упорядочению в пределах серии наблюдается у полевых шпатов ряда санидин — высокий альбит. Наиболее упорядоченные образцы с $\Delta\theta_{204-060} = 9,175-9,185^\circ$ получены в тех опытах, где имел место почти

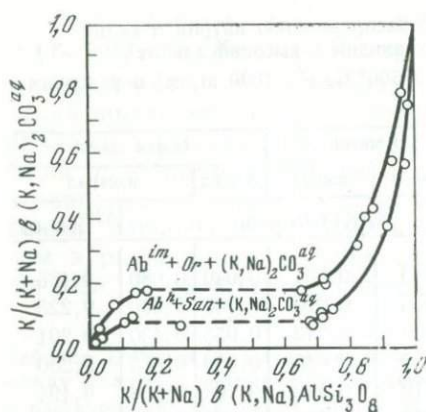


Рис. 7. Изотермы распределения натрия и калия между щелочным полевым шпатом ортоклазовой и санидиновой серий и раствором $(K, Na)_2CO_3$ при $600^\circ C$ и давлении 1000 кг/см^2

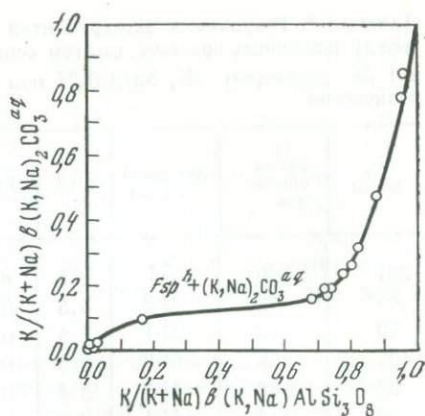


Рис. 8. Изотерма распределения натрия и калия между щелочным полевым шпатом и раствором $(K, Na)_2CO_3$ при $700^\circ C$ и давлении 1000 кг/см^2

полный катионный обмен при образовании из смесей альбитового состава существенно калиевых полевых шпатов (оп. 52, 85, 87, 80, 107), и в опытах максимальной продолжительности (оп. 251).

Эксперименты при $T = 600^\circ C$, $P = 1000 \text{ кг/см}^2$, $Fsp^{im} - (K, Na)_2CO_3^aq$, $Fsp^h + (K, Na)_2CO_3^aq$. При $600^\circ C$ также получены две изотермы распределения (рис. 7): для ортоклазовой серии и для серии санидин — высокий альбит. Анализ условий опытов (табл. 5, 6) показывает, что основными причинами процессов упорядочения-разупорядочения были продолжительность экспериментов и отношение раствор : шихта. Щелочные полевые шпаты серии санидин — высокий альбит образовывались в опытах длительностью 64—72 час при отношении раствор : шихта 2—4,5. Возрастание продолжительности экспериментов до 112—141 час при тех же соотношениях раствора и шихты позволяло получить щелочные полевые шпаты ортоклазовой серии. В опытах продолжительностью 160—320 час щелочные полевые шпаты серии санидин — высокий альбит получались при отношении раствор : шихта от 8,3 до 18,0. Минимальное отношение раствора и шихты, при котором удалось получить щелочной полевой шпат ортоклазовой серии, равно 7,4 в опыте продолжительностью 288 час. Формирование щелочных полевых шпатов ортоклазовой серии из смесей и стекол указывает на их стабильность при $600^\circ C$ и 1000 кг/см^2 .

Эксперименты при $T = 700^\circ C$, $P = 1000 \text{ кг/см}^2$, $Fsp^h + (K, Na)_2CO_3^aq$. В экспериментах при этих параметрах из сте-

Таблица 5. Результаты экспериментов по распределению натрия и калия между щелочным полевым шпатом серии ортоклаз — промежуточный альбит и раствором $(K, Na)_2CO_3^{aq}$ при $T=600^\circ C$, $P=1000$ кг/см² в условиях равновесия и градиента температуры ($\Delta T=50^\circ C$)

№ опыта	Время опыта, час	Концентрация исходного раствора, М	Исходный материал	Р:Ш	До опыта		После опыта		
					раствор	шихта	флюид	минерал	
					K/(K+Na), моль				
331*	160	1	G-1 } G-2 }	1,9	0,000	0,031 } 0,163 }	0,060	0,035	9,100
150*	160	1	G-3	2,4	0,000	0,230	0,136	0,077	9,025
153*	141	1	Ab ^I -1	2,4	0,434	0,030	0,176	0,143	9,062
288/6	288	0,25	G-2 } G-3 }	7,4	0,000	0,163 } 0,230 }	0,180 } 0,650 }		9,100
297/3	160	0,25	M-2	6,8	0,161	0,010	0,200	0,730	9,118
315/3	320	0,25	M-2	6,8	0,338	0,010	0,214	0,720	9,050
293/7	160	0,25	M-2	4,5	0,535	0,010	0,314	0,820	9,025
293/8	160	0,25	M-2	4,5	0,641	0,010	0,405	0,845	9,075
293/11	160	0,25	M-1	4,5	0,535	0,712	0,430	0,870	9,050
221*	139	1	Ab ^I -1	3,3	1,000	0,030	0,580	0,930	9,075
175*	112	1	Mic-1	2,0	1,000	0,780	0,800	0,960	9,115

* Опыты в условиях градиента температуры.

Таблица 6. Результаты экспериментов по распределению натрия и калия между щелочным полевым шпатом серии санидин — высокий альбит и раствором $(K, Na)_2CO_3^{aq}$ при $T=600^\circ C$, $P=1000$ кг/см² в условиях равновесия и градиента температуры ($\Delta T=50^\circ C$)

№ опыта	Время опыта, час	Концентрация исходного раствора, М	Исходный материал	Р:Ш	До опыта		После опыта		
					раствор	шихта	флюид	минерал	
					K/(K+Na), моль				
307	160	0,25	M-2	8,8	0,078	0,010	0,020	0,020	9,200
148*	64	1	Ab ^I -1	2,4	0,000	0,030	0,031	0,040	9,262
311*	72	1	Ab ^I -1	2,0	0,119	0,030	0,080	0,110	9,250
151*	64	1	G-2	2,4	0,000	0,163	0,094	0,130	9,270
149*	64	1	Ab ^I -1	2,3	0,078	0,030	0,070	0,279	9,265
308/3	160	0,25	M-2 } M-1 }	8,3	0,000	0,010 } 0,712 }	0,080	0,680	9,200
293/2	160	0,25	M-2	18,0	0,078	0,010	0,073	0,685	9,275
302/3	160	0,25	M-2	16,0	0,161	0,010	0,100	0,715	9,250
340/1	240	0,25	M-1 } M-2 }	16,8	0,078	0,712 } 0,010 }	0,110	0,715	9,185
293/3	160	0,25	M-2	18,0	0,161	0,010	0,126	0,745	9,285
216*	72	1	G-6	4,5	0,000	0,783	0,370	0,915	9,212
315/1	320	0,25	M-2	17,0	1,000	0,010	0,570	0,970	9,163
297/6	160	0,25	M-1	8,8	1,000	0,712	0,750	0,975	9,187

* Опыты в условиях градиента температуры.

Таблица 7. Результаты экспериментов по распределению натрия и калия между щелочным полевым шпатом серии санидин — высокий альбит и 0,25 М растворами $(K, Na)_2CO_3^{aq}$ при $T=700^\circ C$, $P=1000 \text{ кг/см}^2$ в условиях равновесия

№ опыта	Время опыта, час	Исходный материал	P:Ш	До опыта		После опыта		
				раствор	шихта	флюид	минерал	$\Delta 2\theta_{204-060}$
298/1	144	M-2	5,5	0,000	0,010	0,007	0,000	9,237
301/1	152	M-2	5,4	0,000	0,010	0,016	0,005	9,225
298/2	144	M-2	5,7	0,078	0,010	0,010	0,025	9,200
298/3	144	M-2	6,0	0,161	0,010	0,025	0,030	9,175
314/3	160	M-2	4,9	0,338	0,010	0,097	0,170	9,185
339/1	144	M-2	5,9	0,247	0,010	0,160	0,685	9,250
327/2	288	M-1	4,9	0,247	0,712	0,171	0,730	9,187
345/3	288	M-2	12,0	0,385	0,010	0,191	0,725	9,280
339/3	288	M-2	5,9	0,535	0,010	0,365	0,745	9,200
345/4	288	M-2	12,0	0,641	0,010	0,234	0,780	9,287
339/2	288	M-2	5,9	0,697	0,010	0,260	0,805	9,250
345/5	288	M-2	12,0	0,754	0,010	0,313	0,825	9,275
345/2	288	M-2	9,9	0,812	0,010	0,475	0,880	9,250
345/6	288	M-2	9,9	0,874	0,010	0,775	0,955	9,250
301/3	152	M-1	5,4	1,000	0,712	0,875	0,960	9,237
345/7	288	M-1	9,9	1,000	0,712	0,990	0,990	9,262

хиометрических смесей кристаллизовались только щелочные полевые шпаты серии санидин — высокий альбит (табл. 7, рис. 8). Изменение продолжительности опытов от 144 до 288 час и соотношения раствор:шихта от 4,9 до 12,0 вызвало очень незначительные колебания степени упорядоченности в пределах серии. По-видимому, предел стабильности ортоклазовой серии находится вблизи $700^\circ C$.

Для проверки этого предположения были проведены аналогичные эксперименты с использованием 1 М хлорного раствора, поскольку он практически не оказывает каталитического действия на процессы Si—Al распределения [7].

Эксперименты при $T=700^\circ C$, $P=1000 \text{ кг/см}^2$, $Fsp^s + (K,Na)Cl^{aq}$, $Fsp^{im} + (K,Na)Cl^{aq}$. В экспериментах со щелочными полевыми шпатами серии санидин — высокий альбит (табл. 8, рис. 9) в качестве исходных веществ использовали стекла природных минералов и высокий альбит ($\Delta 2\theta_{204-060}=9,200^\circ$), полученный раскристаллизацией стекла при $T=800^\circ C$ и $P_{H_2O}=500 \text{ кг/см}^2$. Равновесия достигались в течение 216—360 час. В продуктах экспериментов не наблюдались явления упорядочения, кристаллическими фазами были санидин, анортклаз и высокий альбит.

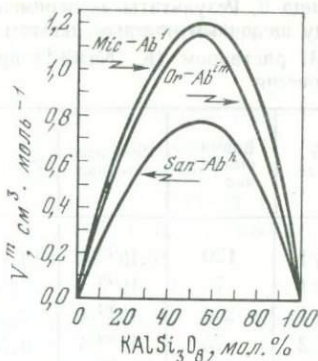
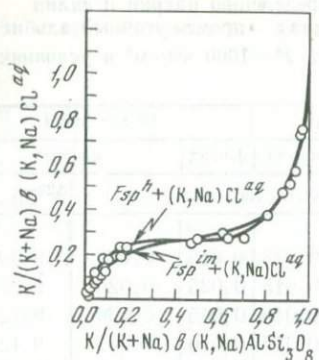


Рис. 9. Изотермы распределения натрия и калия между щелочными полевыми шпатами серий ортоклаз — промежуточный альбит и сандин — высокий альбит и раствором $(K, Na)Cl$ при $700^\circ C$ и давлении 1000 кг/см^2

Рис. 10. Концентрационные зависимости избыточных объемов смешения для серий щелочных полевых шпатов

При этих же параметрах исследовали распределение натрия и калия между щелочными полевыми шпатами ортоклазовой серии и 1 M раствором $(K, Na)Cl^{aq}$ (табл. 9). Шихта в этих опытах была представлена природным ортоклазом ($\Delta 20_{204-06} =$

Таблица 8. Результаты экспериментов по распределению натрия и калия между щелочным полевым шпатом серии сандин — высокий альбит и 1 M раствором $(K, Na)Cl^{aq}$ при $T = 700^\circ C$, $P = 1000 \text{ кг/см}^2$ в условиях равновесия

№ опыта	Время опыта, час	Исходный материал	P:Ш	До опыта		После опыта		
				раствор	шихта	флюид		минерал
				K/(K+Na), моль				$\Delta 20_{204-060}$
436/1	216	Ab ^h -2 G-2	9,0	0,080	0,064	0,125	0,050	9,225
					0,163			
448/2	360	Ab ^h -2 G-2	9,0	0,122	0,064	0,177	0,105	9,325
					0,163			
436/2	216	Ab ^h -2 G-2	9,0	0,164	0,064	0,185	0,085	9,250
					0,163			
448/3	360	Ab ^h -2 G-3	9,0	0,207	0,064	0,235	0,185	9,220
					0,230			
436/3	216	G-2 G-3	9,0	0,207	0,163	0,240	0,160	9,200
					0,230			
436/4	216	G-5 G-6	9,0	0,251	0,511	0,280	0,635	9,287
					0,783			
436/5	216	G-6	9,0	0,439	0,783	0,380	0,805	9,250
436/6	216	G-6	9,0	0,593	0,783	0,575	0,930	9,264
448/6	360	G-6	9,0	0,816	0,783	0,745	0,950	9,275

Таблица 9. Результаты экспериментов по распределению натрия и калия между щелочным полевым шпатом серии ортоклаз — промежуточный альбит* и 1 М раствором (K, Na)Cl^{aq} при T=700° С, P=1000 км/см² в условиях равновесия

№ опыта	Время опыта, час	Исходный материал	P:Ш	До опыта		После опыта		
				раствор	шихта	флюид	минерал	
				K/(K+Na), моль				
506/1	120	Ab ^{im-4}	10	0,080	0,015	0,015	0,025	9,005
507/1	75	Ab ^{im-4}	0,5	0,080	0,015	0,025	0,020	9,075
501/1	240	Ab ^{im-4}	7,5	0,080	0,015	0,045	0,030	9,125
507/2	75	Ab ^{im-4}	0,5	0,164	0,015	0,070	0,045	9,125
507/4	75	Ab ^{im-4}	0,5	0,222	0,015	0,095	0,060	9,075
506/2	120	Ab ^{im-4}	10	0,251	0,015	0,105	0,075	9,050
501/2	240	Ab ^{im-4}	7,5	0,297	0,015	0,125	0,095	9,120
501/3	240	Ab ^{mi-4}	7,5	0,307	0,015	0,195	0,165	9,130
506/4	120	Ab ^{im-4}	10	0,350	0,015	0,255	0,470	9,263
506/3	120	Ab ^{im-4}	10	0,297	0,015	0,271	0,495	9,175
501/4	240	Or-2	7,5	0,343	0,300	0,302	0,615	9,075
506/5	120	Ab ^{im-4}	10	0,489	0,015	0,287	0,705	9,275
501/5	240	Or-6	16,5	0,489	0,800	0,485	0,875	9,087
506/6	120	Ab ^{im-4}	10	0,758	0,015	0,522	0,905	9,275
501/6	240	Or-7	16,5	0,758	0,880	0,752	0,955	9,100

* В опытах 506/3—506/6 ортоклаз разупорядчился в санидин.

=9,050°) и промежуточным альбитом, приготовленным из этого ортоклаза методом ионного обмена с сухим расплавом (K,Na)Cl^m при 900° С. Обменные равновесия в опытах достигались за 120—240 час. Однако даже 120 час оказалось достаточно для появления разупорядоченных форм — санидинов из исходных промежуточных альбитов. Точки этих опытов (^{506/3}—^{506/6}) сместились, в соответствии со степенью упорядоченности, в сторону изотермы санидин — высокий альбит (см. рис. 9). Проявление процесса разупорядочения при 700° С и 1000 кг/см², а также одновременное присутствие щелочных полевых шпатов ортоклазовой и санидиновой серий подтверждают высказанное предположение, что граница перехода ортоклаз — санидин находится несколько ниже 700° С. Следует отметить, что причиной разупорядочения в оп. ^{506/3} и ^{506/4} явилось превращение шихты альбитов в существенно калиевые полевые шпаты при замещении калием более половины атомов натрия. Это фактор более эффективный, чем избыток раствора и продолжительность опыта.

**РАСЧЕТ ФУНКЦИИ СМЕШЕНИЯ ТВЕРДОГО РАСТВОРА
ОРТОКЛАЗОВОЙ СЕРИИ**

По приведенным экспериментальным данным были вычислены избыточные функции смешения (интегральный объем смешения V^e и интегральная избыточная свободная энергия G^e).

Концентрационные зависимости объемов смешения ($V^m = V^e$) для серии ортоклаз — промежуточный альбит были вычислены из наших экспериментов и по данным [38] по формуле:

$$V^m = X_K V_{Or}^m + (1 - X_K) V_{Ab}^{mim} = V - X_K V_{Or}^0 - (1 - X_K) V_{Ab}^{0im},$$

где X_K — мольная доля калиевого компонента в твердом растворе $(K, Na)AlSi_3O_8$; V — его мольный объем при данной X_K ; V_{Or}^0, V_{Ab}^{0im} — мольные объемы миналов, равные соответственно 109,174 см³/моль, или 2,609 кал/бар, и 100,229 см³/моль, или 2,395 кал/бар.

На диаграмме (рис. 10), построенной по данным табл. 10, для сравнения приведены концентрационные зависимости интегральных объемов смешения для серий санидин — высокий альбит и микроклин — низкий альбит [12]. Кривые V^m показывают отклонение от идеальности твердых растворов соответствующих серий полевых шпатов, согласующееся с их структурным состоянием. Серии микроклин — низкий альбит и ортоклаз — промежуточный альбит характеризуются близкими свойствами и значительно отличаются от серии санидин — высокий альбит.

Расчеты избыточных интегральных молярных свободных энергий Гиббса (G^e) проведены по приведенным выше экспериментальным данным обменных реакций $Ab^{im} + K_2CO_3^{aq} \rightleftharpoons Or + Na_2CO_3^{aq}$ при 400—600°С и $P_{фл} = 1000$ кг/см².

Из условия равновесия этой обменной реакции величины коэффициентов распределения (K_D) для соответствующей темпе-

Таблица 10. Интегральные молярные объемы смешения для ортоклазовой серии

$X_K^{Or_{ss}}$	V	V^m	$X_K^{Or_{ss}}$	V	V^m
0,942	108,927	0,272	0,500	105,864	1,162
0,862	108,437	0,497	0,414	104,980	1,048
0,851	108,329	0,488	0,326	104,045	0,900
0,756	107,827	0,835	0,253	103,302	0,810
0,669	107,159	0,946	0,159	102,205	0,553
0,590	106,627	1,120	0,079	101,153	0,217

ратуры могут быть выражены уравнением:

$$RT \ln K_D = \frac{X_K^{Fsp} \cdot X_{Na}^{aq}}{X_{Na}^{Fsp} \cdot X_K^{aq}} = \Delta G^0 + G_{Na}^{e(Fsp)} + G_K^{e(aq)} - G_K^{e(Fsp)} - G_{Na}^{e(aq)}.$$

При условии $\Delta G_{aq}^e = (G_{K_2CO_3}^e - G_{Na_2CO_3}^e)^{aq} \approx 0$ решение этого уравнения сводится к вычислению величин $G_{Na}^{e(Fsp)}$ и $G_K^{e(Fsp)}$. Поскольку в твердом растворе имеется область распада на две фазы — α и β , расчет парциальных молярных свободных энергий проводился по формулам:

$$G_{Na}^{e(Fsp)} = G_{Na}^{e(\alpha)} + RT \ln (X_{Na}^\alpha / X_{Na}^\beta) - X_K^{Fsp} (\Delta G_{aq}^e + RT \ln K_D) + \int_{X_K^\beta}^{X_K^{Fsp}} (\Delta G_{aq}^e + RT \ln K_D) dX_K^{Fsp} + X_K^\beta \cdot A,$$

где $A = (\Delta G_{aq}^e)' + RT \ln K_D' = \text{const}$; $(\Delta G_{aq}^e)'$, K_D' рассчитываются при данных T , P и X_K^β .

$$G_K^{e(Fsp)} = G_K^{e(\alpha)} + RT \ln (X_K^\alpha / X_K^\beta) + X_{Na}^{Fsp} (\Delta G_{aq}^e + RT \ln K_D) - X_{Na}^\alpha \cdot B - \int_{X_{Na}^\alpha}^{X_{Na}^{Fsp}} (\Delta G_{aq}^e + RT \ln K_D) dX_{Na}^{Fsp},$$

где $B = (\Delta G_{aq}^e)'' + RT \ln K_D = \text{const}$; $(\Delta G_{aq}^e)''$, K_D'' рассчитываются при данных T , P и X_K^α . Детальный вывод представленных уравнений дается в работе [11]. Все расчеты проводились на ЭВМ «Наири» по программе, составленной К. К. Подлесским. Интегральные молярные свободные энергии и активности компонентов твердого раствора рассчитывались при данных T и P по формулам: $G_{T,P}^e = X_K^{Fsp} \cdot G_K^e + X_{Na}^{Fsp} \cdot G_{Na}^e$; $a_K^{Fsp} = X_K^{Fsp} \exp(G_K^e/RT)_{T,P}$; $a_{Na}^{Fsp} = X_{Na}^{Fsp} \exp(G_{Na}^e/RT)_{T,P}$. Рассчитанные значения G^e приведены в табл. 11, а по величинам G^e , a_K^{Fsp} и a_{Na}^{Fsp} построены графики концентрационных зависимостей избыточной свободной энергии и активностей компонентов твердого раствора ортоклазовой серии (рис. 11, 12).

Специально области распада твердого раствора ортоклазовой серии не изучали, но при исследовании распределения компонентов между полевыми шпатами и сосуществующими флюидами области несмесимости выделяли на изотермах при 400, 500 и 600°С и $P=1000$ кг/см². Построенные по этим данным границы сольвуса для ортоклазовой серии сопоставлены с известными из экспериментов сольвусами для серии сандин — высокий альбит [31] и микроклин — низкий альбит [18]. В изучаемом диапазоне температур щелочные полевые шпаты ортоклазовой

Рис. 11. Концентрационные зависимости избыточной интегральной молярной свободной энергии Гиббса твердого раствора ортоклазовой серии

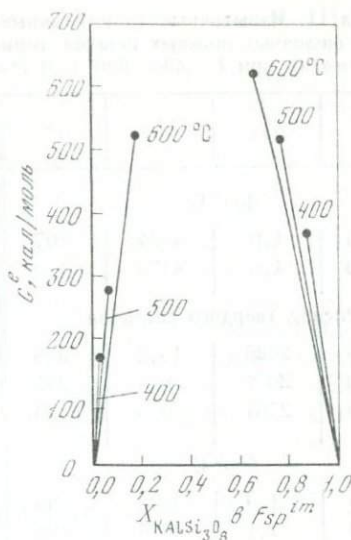


Рис. 12. Концентрационные зависимости активностей изоморфных компонентов твердого раствора ортоклазовой серии

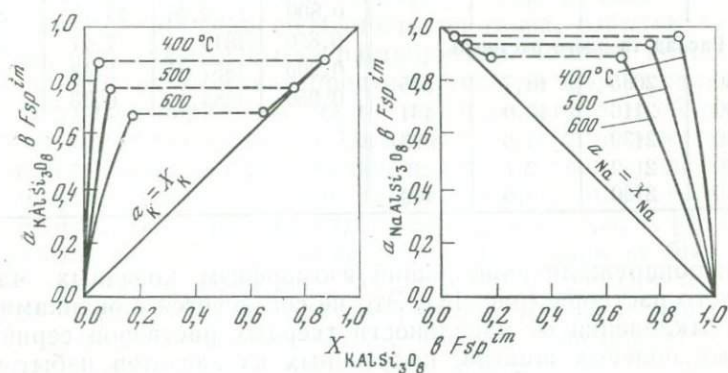


Рис. 13. Области несмесимости твердых растворов для ортоклазовой серии (данные автора) и серий микроклин—низкий альбит и санидин—высокий альбит [7, 18, 31, 32] при $P=1000$ кг/см²

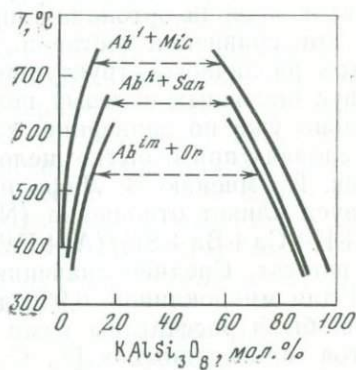


Таблица 11. Избыточные (парциальные и интегральные) свободные энергии Гиббса щелочных полевых шпатов серии ортоклаз — промежуточный альбит (в кал/моль) при $T=400-600^{\circ}\text{C}$ и $P=1000\text{ кг/см}^2$

X_K^{Fsp}	G_{Ab}^e	G_{Or}^e	G^e	X_K^{Fsp}	G_{Ab}^e	G_{Or}^e	G^e
400° C				600° C			
0,025	1,6	4224	107	0,025	1,27	3588,40	91
0,040	4,8	4126	170	0,050	8,93	3391,80	178
Распад твердого раствора				0,075	26,63	3126,27	259
0,865	2628	15,2	368	0,100	47,92	2904,30	333
0,900	2679	8,4	275	0,125	69,53	2733,78	402
0,950	2767	0,9	139	0,150	97,58	2557,84	467
500° C				0,175	139,71	2340,73	525
0,025	1,0	3909	99	Распад твердого раствора			
0,050	7,1	3676	191	0,650	1622,89	83,96	622
0,075	13,1	3576	280	0,700	1701,11	45,53	542
Распад твердого раствора				0,750	1761,96	21,97	457
0,760	2085	18,7	515	0,800	1789,98	14,10	369
0,800	2116	10,0	431	0,850	1819,19	7,47	279
0,850	2139	4,9	325	0,900	1857,04	2,43	188
0,900	2159	2,1	218	0,950	1884,10	0,33	94
0,950	2180	0,5	109				

серии обнаружили наибольший изоморфизм конечных членов твердого раствора (рис. 13). Это не согласуется с оценками степени отклонения от идеальности твердых растворов серий щелочных полевых шпатов, полученных из расчетов избыточных объемов смешения. Объяснение более высокой смесимости компонентов в серии ортоклаз — промежуточный альбит было найдено при сравнении составов природных щелочных полевых шпатов различного структурного состояния. По данным [29], сольвус щелочных полевых шпатов с избытком алюминия значительно уже по сравнению с сольвусами, полученными в тех же условиях при избытке щелочей и для стехиометрических составов. По мнению В. Лафа и О. Ф. Таттла [29], на природу сольвуса влияет отношение $(\text{Na} + \text{K})/\text{Al}$ в синтетических или $(\text{Na} + \text{K} + \text{Ca} + \text{Ba} + \text{Sr})/(\text{Al} + \text{Fe}^{3+})$ в природных щелочных полевых шпатах. Средние значения последнего отношения, равные 0,956 для микроклинов, 0,930 для ортоклазов и 0,944 для санидинов, были рассчитаны нами из анализов щелочных полевых шпатов, приведенных в [2]. Статистическое сравнение средних величин, проведенное по критериям Стьюдента и Манна — Уитни

(программа № 11, картотека ИЭМ АН СССР) на БСЭМ-6, показало, что наблюдаемые различия этих величин значимы с 95%-ной вероятностью. Сольвусы, приведенные на рис. 13, расположены в соответствии с величинами этих отношений в сериях природных щелочных полевых шпатов.

Для серии ортоклаз — промежуточный альбит избыток алюминия оказывает большее влияние на сольвус, чем структурное состояние. Аналогичное сравнение средних содержаний других компонентов показало: равные значения $Na + K + Ca + Ba + Sr$ и $Si/(Na + K + Ca + Ba + Sr)$ во всех структурных разновидностях щелочных полевых шпатов; минимальные содержания $Si + Ti$ и максимальные $Al + Fe^{3+}$ в ортоклазах при соответственно равных значениях этих величин в микроклинах и санидинах.

Приведенные данные позволяют предположить в щелочных полевых шпатах возможность замещения кремния алюминием, достигающую максимальных значений в твердых растворах ортоклазов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Перечисленные при анализе изотерм распределения факторы упорядочения: высокая щелочность раствора, избыток SiO_2 во флюиде, отсутствие избытка растворителя, полнота ионного обмена влияют на кинетику процесса, ускоряя формирование соответствующей серии щелочного полевого шпата в области ее температурной устойчивости. Нижний предел устойчивости ортоклаза установлен по положению точек составов равновесных фаз природных ортоклазов и микроклинов на диаграмме фазового соответствия системы $Fsp^{tm} - Fsp^l$ при $375 \pm 25^\circ C$ [6]. В экспериментах при $400^\circ C$ в этой работе микроклинов не был обнаружен, вероятно, вследствие недостаточной продолжительности опытов. Синтез полевых шпатов ортоклазовой серии или тенденция к упорядочению даже в кинетически неблагоприятных (избыток раствора, недостаточная продолжительность и др.) опытах при 500 и $600^\circ C$ характеризует условия устойчивости этой серии. Синтез санидинов из смесей и разупорядочение природных ортоклазов при $700^\circ C$ свидетельствуют о положении верхнего температурного предела ортоклазовой серии вблизи этой температуры. Близкую оценку верхнего предела температуры ортоклаза дали О. Ф. Таттл и Н. Л. Боуэн [37]. На основе термических экспериментов Е. Спенсера они полагают, что превращение санидина в ортоклаз происходит при $650^\circ C$. По данным [25], широкое распространение ортоклазов отмечается в породах силлиманитовой фации метаморфизма с максимальной температурой стабильности ассоциации ортоклаз + силлиманит, равной $655 \pm 20^\circ C$.

Возникновение ортоклазовых полевых шпатов в природе связано с упорядочением более высокотемпературных форм санидинов. Этот процесс, в отличие от обратимого микроклинов-орто-

клазового перехода [6], преимущественно направлен в сторону образования ортоклазов. На это указывают чрезвычайно редкие случаи нахождения ортоклаз-санидиновых парагенезисов. Превращение происходит с большей скоростью, по сравнению с микроклин-ортоклазовым, за счет более высокой температуры при обязательном участии флюида. Подтверждением этого служит недавняя находка реликтового высокотемпературного анортоклаза, являющегося минералом-узником в кварце древних микроклиновых гранитов [16]. Этот минерал, возникший при кристаллизации гранитной магмы в интервале 625—750°С, не мог перейти в более упорядоченное структурное состояние вследствие изоляции от флюида. Обнаружение его объясняет отсутствие санидинов в интрузивных породах и нахождение их в эффузивах при закалке с быстрой потерей летучих компонентов.

Интервалу устойчивости щелочных полевых шпатов ортоклазовой серии, установленному проведенными экспериментами, отвечают условия температурного режима, связанного, по мнению Д. Б. Стюарта и Т. Л. Райта [35], с выплавлением и эволюцией гранитных магм. Широкое распространение ортоклазов в породах высоких ступеней метаморфизма и в малоглубинных интрузивах подтверждает это предположение.

ЛИТЕРАТУРА

1. Афонина Г. Г., Шмакин Б. М., Макагон В. М. Экспрессный метод определения упорядоченности моноклиновых и триклиновых калиевых полевых шпатов.— ДАН СССР, 1976, 231, № 2.
2. Дир У. А., Хауи Р. А., Зусман Дж. Породообразующие минералы. М.: Мир, 1966. Т. 4.
3. Зырянов В. Н. Распределение натрия и калия при монокристалльном синтезе нефелина и щелочного полевого шпата в 1 М водных растворах соды и поташа.— В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1969. Вып. 1.
4. Зырянов В. Н. Распределение калия и натрия между упорядоченными и неупорядоченными щелочными полевыми шпатами и водно-солевыми растворами.— В кн.: Доклады. I Международный геохимический конгресс. Метаморфизм и метасоматоз. М.: ВИНТИ, 1972. Т. III, кн. 1.
5. Зырянов В. Н. Определение составов щелочных полевых шпатов по отражению 201.— Зап. Всесоюз. минер. о-ва, 1974, вып. 5.
6. Зырянов В. Н. Температура микроклин-ортоклазового перехода по экспериментальным данным и природным парагенезисам.— ДАН СССР, 1977, 233, № 6.
7. Зырянов В. Н., Перчук Л. Л. Экспериментальное исследование фазового соответствия в системе нефелин — щелочной полевой шпат.— В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1975. Вып. V.
8. Зырянов В. Н., Хаджи В. Е. Гидротермальный синтез монокристаллов щелочного полевого шпата.— В кн.: Теоретические и экспериментальные исследования минеральных равновесий. М.: Наука, 1968.
9. Каменцев И. Е., Сметанникова О. Г. Определение Al—Si упорядоченности и состава полевых шпатов методом порошка.— Зап. Всесоюз. минер. о-ва, 1977, вып. 4.
10. Перчук Л. Л., Андрианова З. С. Термодинамика равновесия щелочного полевого шпата (K, Na)AlSi₃O₈ с водным раствором (K, Na)Cl при 500—

- 800°С и давлении 2000—1000 бар.— В кн.: Теоретические и экспериментальные исследования минеральных равновесий. М.: Наука, 1968.
11. *Перчук Л. Л., Рябчиков И. Д.* Фазовое соответствие в минеральных системах. М.: Недра, 1976.
 12. *Перчук Л. Л., Подлесский К. К., Зырянов В. Н.* Термодинамические функции смещения для твердых растворов нефелина и щелочного полевого шпата при $1000 > T > 400^\circ\text{C}$.— Зап. Всесоюз. минер. о-ва, 1977, вып. 1.
 13. *Сендеров Э. Э., Яськин Г. М.* О стабильности моноклинных калиевых полевых шпатов.— Геохимия, 1976, № 7.
 14. *Сендеров Э. Э., Шекина Т. И., Тобелко К. И.* Изучение кристаллизации низкого альбита.— Геохимия, 1971, № 8.
 15. *Сендеров Э. Э., Яськин Г. М., Бычков А. М.* Влияние щелочного раствора на упорядочение Si—Al в калиевом полевоом шпате.— Геохимия, 1975, № 12.
 16. *Скрябин В. Ю.* Анортотлаз в раннепротерозойских двуполевошпатовых гранитах.— ДАН СССР, 1977, 235, № 6.
 17. *Соседко Т. А.* Определение упорядоченности и распределения алюминия в структуре калиевого полевого шпата по данным рентгеновской дифрактометрии.— ДАН СССР, 1976, 228, № 6.
 18. *Bachinski Sh. W., Müller G.* Experimental determination of the microcline-low albite solvus.— J. Petrol., 1971, 12, N 2.
 19. *Crosby P.* Composition and structural state of alkali feldspars from charnockitic rocks on Whiteface Mountain, New York.— Amer. Miner., 1971, 56, N 9/10.
 20. *Currie K. L.* A study of potash fenitization around the Brent Crater, Ontario, a paleozoic alkaline complex.— Can. J. Earth Sci., 1971, 8, N 5.
 21. *Currie K. L., Ferguson J.* A study of fenitization around the alkaline carbonate complex at Callander Bay, Ontario, Canada.— Can. J. Earth. Sci., 1971, 8, N 5.
 22. *Delbove F.* Equilibre d'échange d'ions entre feldspaths alcalins of halogénures sodi-potassiques fonds. Application au calcul des propriétés thermodynamiques de la série des feldspaths alcalins.— Bull. Soc. franç. minér. et cristallogr., 1971, 94.
 23. *Euler R., Hellher E.* Hydrothermale und röntgenographische Untersuchungen an gesteinsbildenden Mineralen, VI. Über hydrothermale hergestellten triklinen K—Feldspat.— Z. Kristallogr., 1961, 115, H. 2.
 24. *Goldsmith J. R., Laves F.* The microcline-sanidine stability relations.— Geochim. et cosmochim. acta, 1954, 5, N 1.
 25. *Guidotti C. V., Herd H. H., Tuttle C. L.* Composition and structural state of K—feldspars from K—feldspar—sillimanite grade rocks in Northwestern Main.— Amer. Miner., 1973, 58, N 7/8.
 26. *Jiyama J. T.* Influence des anions sur les équilibres d'échange d'ions Na—K dans les feldspaths alcalins à 600°С sous une pression de 1000 bars.— Bull. Soc. franç. minér. et cristallogr., 1965, 88.
 27. *Kimata M.* Some characteristics of synthetic intermediate albite.— J. Jap. Assoc. Mineral., Petrol. and Econ. Geol., 1976, 71, N 10.
 28. *Laves F.* Phase relation of the alkali feldspars, II. The stable and pseudostable phase relation in the alkali feldspars system.— J. Geol., 1952, 60, N 6.
 29. *Luth W. C., Tuttle O. F.* The alkali feldspar solvus in the system $\text{Na}_2\text{O}—\text{K}_2\text{O}—\text{Al}_2\text{O}_3—\text{SiO}_2—\text{H}_2\text{O}$.— Amer. Miner., 1966, 51, N 9/10.
 30. *Martin R. F.* Hydrothermal synthesis of low albite orthoclase, and non-stoichiometric albite: Ph. D. Thesis, Stanford Univ., 1968.
 31. *Orville Ph. M.* Alkali ion exchange between vapor and feldspar phase.— Amer. J. Sci., 1963, 261, N 3.
 32. *Orville Ph. M.* Unit-cell parameters of the microcline-low albite and the sanidine-high albite solid solution series.— Amer. Miner., 1967, 52, N 1/2.
 33. *Parsons J., Smith P.* Experimental studies of sodic micropertthites from the Lochailish syenite.— Lithos, 1974, 7.

34. *Schloemer H.* Hydrothermal-synthetische gemeinsame Kristallisation von Orthoklas und Quarz, I.—Radex Rdsch., 1962, 133, H. 3.
35. *Stewart D. B., Wright T. L.* Al/Si order and symmetry of natural alkali feldspars, and the relationship of strained cell parameters to bulk composition.—Bull. Soc. franç. minér. et cristallogr., 1974, 97.
36. *Trembath L. T.* Hydrothermal synthesis of albite: the effect of NaOH on obliquity.—Miner. Mag., 1973, 39, N 304.
37. *Tuttle O. F., Bowen N. L.* Origin of granite in the light of experimental studies in the system $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{—KAlSi}_3\text{O}_8\text{—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$.—Geol. Soc. Amer. Mem., 1958, 74.
38. *Wright Th. L., Stewart D. B.* Determination of composition and structural state from refined unit cell parameters and 2V.—Amer. Miner., 1968, 53, N 1/2.
39. *Wyart J., Sabatier G.* Transformation mutuelles des feldspars alcalins; reproduction du microcline et de l'albite.—Bull. Soc. franç. minér. et cristallogr., 1956, 79.

Институт экспериментальной минералогии АН СССР,
Черноголовка



ЭКСТРЕМАЛЬНЫЕ ВАЛЕНТНЫЕ СОСТОЯНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

А. А. Маракушев

Экстремальным состояниям особенно много внимания уделялось Д. С. Коржинским [4] в приложении к равновесиям, определяющим устойчивость минералов и их парагенезисов. В настоящей статье на основе теории экстремальных состояний рассматриваются свойства химических элементов. С изменением порядковых номеров химических элементов, отражающим эволюцию атомной структуры, их непосредственные химические свойства закономерно изменяются, проходя при этом через экстремумы — максимумы и минимумы. Для выявления экстремальных состояний основное значение имеют изовалентные корреляции, поскольку свойства элементов радикально изменяются в зависимости от валентного состояния (степени окисления [1, 8]). Можно полагать, исходя из общих теоретических предпосылок, что в таких корреляциях экстремумы непосредственных химических элементов должны соответствовать максимумам и минимумам их стабильности в данном окислительном состоянии. Наиболее стабильное валентное состояние элемента отвечает минимальной энергии его положительной ионизации, а наиболее нестабильное состояние — максимуму этой энергии. Способность элементов к ионизации прежде всего характеризует их химические свойства, выраженные непосредственно (безотносительно к тем химическим соединениям, которые они образуют). Количественно эта способность выражается потенциалами ионизации и сродством элементов к электрону. Для характеристики элементов в валент-

ном состоянии более единицы Д. С. Коржинским [5] было введено понятие о средних потенциалах ионизации — среднеарифметических величинах, вычисляемых из двух, трех, четырех и т. д. потенциалов ионизации данного элемента, отражающих его свойства в двух-, трех-, четырехвалентных и т. д. состояниях. При этом одновалентное состояние элемента характеризуется первым потенциалом ионизации. Как впервые было показано Д. С. Коржинским, со средними потенциалами ионизации прямо коррелируется кислотность химических элементов, во многом определяющая их поведение в процессах минералообразования. Еще более полно кислотно-щелочные свойства элементов отображаются их электросродством [10], определяющимся суммой средних потенциалов ионизации и сродства их к электрону [9]. Это наиболее непосредственные химические свойства элементов, прямо связанные с электронной структурой атомов. На рис. 1 отображены закономерности изменения электросродства элементов в зависимости от их порядковых номеров. Сплошными линиями на графике намечены корреляции электросродства по периодам (при сопряженном изменении их порядкового номера и валентности), а пунктирными — изовалентные (групповые корреляции), которыми характеризуются минимумы и максимумы электросродства элементов.

Прежде всего остановимся на наиболее стабильных окислительных состояниях, которые должны соответствовать минимальной энергии положительной ионизации элементов (минимумам электросродства). Такие позиции элементов будем называть минимальными. Известно, что наиболее стабильным атомным конфигурациям отвечают оболочки благородных газов ($1s^2$, $2s^2 2p^6$, $3s^2 3p^6$, $4s^2 4p^6$, $5s^2 5p^6$, $6s^2 6p^6$) и конфигурации, в которых эти оболочки находятся в комбинации с завершенной d -орбиталью: $3s^2 3p^6 3d^{10}$, $4s^2 4p^6 4d^{10}$, $5d^6 6s^2 5d^{10}$. Этот набор стабильных электронных конфигураций определяет изменение свойств элементов, отображаемое периодической системой Д. И. Менделеева. Как было показано в другой работе [6], к этим стабильным конфигурациям добавляются стабильные атомные группировки, обусловленные устойчивыми состояниями f -орбиталей, которые комбинируются с ксеноновой и радоновой оболочками: $4f^7 5s^2 5p^6$, $4f^{14} 5s^2 5p^6$, $5f^7 6s^2 6p^6$, $5f^{14} 6s^2 6p^6$.

На основе этих стабильных электронных конфигураций в периодическую систему вписываются новые периоды, которые включают элементы с порядковыми номерами 58—71 и 90—103, по существу выпадающие из системы Д. И. Менделеева (помещенные в нее в виде «одноклеточных» групп). Следует отметить, что стабилизация электронных конфигураций $4f^7$ и $4f^{14}$ уже отмечалась в химической литературе, в частности в работе В. М. Мюллера [7] по гидридам редкоземельных элементов. Таким образом, имеем следующий набор стабильных атомных конфигураций, определяющих наивысшую стабильность окисли-

тельных состояний химических элементов и соответствующих минимумам их средних потенциалов в групповых (изовалентных) корреляциях (ниже они разбиты на серии, отвечающие электронным слоям): слой L ($1s^2$), слой M ($2s^2 2p^6$), слой N ($3s^2 3p^6$, $3s^2 3p^6 3d^{10}$), слой O ($4s^2 4p^6$, $4s^2 4p^6 4d^{10}$), слой P ($5s^2 5p^6$, $4f^7 5s^2 5p^6$, $4f^{14} 5s^2 5p^6$, $5s^2 5p^6 5d^{10}$) и слой Q ($5f^7 6s^2 6p^6$, $5f^{14} 6s^2 6p^6$). Каждая из перечисленных стабильных электронных конфигураций находится в основе соответствующего ей периода химических элементов, которые естественно обозначить с использованием условных обозначений указанных выше электронных слоев (K, L, M, N, O, P, Q), как в периодической системе, представленной в табл. 1. При ее построении для согласования стабильных конфигураций $3s^2 3p^6$ и $3s^2 3p^6 3d^{10}$, $4s^2 4p^6$ и $4s^2 4p^6 4d^{10}$, разница между которыми составляет 10 электронов (заполненная p -орбиталь), тогда как число групп равно восьми, необходимо было ввести промежуточные конфигурации, отвечающие структурам железа ($3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$), рутения ($4s^2 4p^6 4d^7 5s^1$) и осмия ($5s^2 5p^6 5d^6 6s^2$). Соответствующие им переходные периоды N_2 , O_2 и P_2 состоят из двух элементов каждый. Полная структура каждого элемента определяется путем сложения его электронной конфигурации, обозначенной в табл. 1, с конфигурационной основой соответствующего ему периода, например: кобальт — $3d^1 + 3p^6 3d^6 4s^2 = 3p^6 3d^7 4s^2$, никель — $3d^2 + 3p^6 3d^6 4s^2 = 3p^6 3d^8 4s^2$, европий — $6s^2 + 4f^7 5s^2 5p^6 = 4f^7 5s^2 5p^6 6s^2$, гадолиний — $5d^1 6s^2 + 4f^7 5s^2 \cdot 5p^6 = 4f^7 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$ и т. д. Периодическая табл. 1 отличается от таблицы Д. И. Менделеева отсутствием «одноклеточных» групп элементов (лантаноидов, актиноидов, триад) и соответственно большим числом периодов.

Периоды $1P_1$ и $1Q_1$ начинаются в ней со II группы, так как все элементы этих периодов характеризуются заполненной внешней конфигурацией $6s^2$ и $7s^2$ и не встречаются в степени окисления меньше двух. Соответственно периоды $1P_1$, $2P_1$, $1Q_1$, $2Q_1$ содержат по семь элементов и начинаются со II группы, к которой относятся Eu , Yb , Am и No . Эти элементы отличаются от других элементов этих периодов более сильной тенденцией к восстановлению до двухвалентного состояния, что коррелируется со многими их свойствами. Так, европий и иттербий отличаются большими величинами атомного (металлического) радиуса, что выделяет их в ряду редкоземельных элементов (радиус, Å [2]): $\text{La} - 1,87$; $\text{Ce} - 1,83$; $\text{Pr} - 1,82$; $\text{Nd} - 1,82$; $\text{Sm} - 1,81$; $\text{Eu} - 2,02$; $\text{Gd} - 1,79$; $\text{Tb} - 1,77$; $\text{Dy} - 1,77$; $\text{Ho} - 1,76$; $\text{Er} - 1,75$; $\text{Tm} - 1,74$; $\text{Yb} - 1,93$; $\text{Lu} - 1,74$. Эта специфика европия и иттербия выявляется также по свойствам их гидридов, что подчеркивалось в работе В. М. Мюллера: «В связи с необычной устойчивостью $4f^7$ и $4f^{14}$ конфигураций структуры европия и иттербия отличаются от структур других редкоземельных металлов. Это проявляется также в их валентности — два вместо трех у остальных редкоземельных металлов» [7, с. 340]. Положение европия во II группе

периодической системы отражает относительную близость его к щелочноземельным металлам, которая особенно ярко проявляется в восстановительных условиях. Восстанавливаясь до двухвалентного состояния, европий сближается по свойствам со стронцием и накапливается совместно с ним в составе плагиоклаза, замещая кальций. Этим объясняется так называемая аномалия распространенности европия: обеднение европием вследствие фракционирования плагиоклаза серий магматических пород, формирующихся в восстановительных условиях (лунные базальтоиды, базальты срединно-океанических хребтов и др.).

С другой стороны, церий согласно его положению в IV группе (см. табл. 1) отличается от лантана более сильной тенденцией к степени окисления четыре. Известны ассоциации окислов и карбонатов трехвалентного лантана La_2O_3 , $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ с окислом четырехвалентного церия CeO_2 .

Период Q_1 включает ряд элементов с последовательным повышением их теоретической степени окисления: Fr^+ , Ra^{2+} , Ac^{3+} , Th^{4+} , Pa^{5+} , U^{6+} , что совпадает с реальной степенью их окисления в химических соединениях. Более высокие теоретические валентности элементов этого ряда (Np^{7+} и Pu^{8+}) обычно не реализуются.

Сопоставление данных по средним потенциалам ионизации элементов, отвечающим номерам их групп (они будут приведены в дальнейшем), показывает, что, действительно, система табл. 1 отражает минимальные позиции элементов. Однако в ряде случаев минимальные значения средних потенциалов ионизации смещаются в изовалентных корреляциях на смежные элементы (в скобках — средние потенциалы ионизации, ккал): Au^+ (213) \rightarrow Tl^+ (141), Hg^{2+} (336) \rightarrow Pb^{2+} (259), Tl^{3+} (433) \rightarrow Bi^{3+} (401) и др. Эти отклонения показывают, что система табл. 1 не охватывает все минимальные позиции химических элементов. Анализ электронной структуры элементов свидетельствует о том, что во всех случаях происходит смещение минимумов на химические элементы, характеризующиеся наличием внешней p -орбитали: таллий ($6p^1$), свинец ($6p^2$), висмут ($6p^3$) и др. Очевидно, элементы этого структурного типа также образуют систему, охватывающую их дополнительные минимальные позиции. Эта система должна основываться на стабилизации электронных конфигураций, которая ведет к появлению и развитию внешних p -орбиталей. Они соответствуют оболочкам ртути ($5d^{10}6s^2$), кадмия ($4d^{10}5s^2$), цинка ($3d^{10}4s^2$), магния ($2p^23s^2$) и бериллия ($1s^22s^2$). Стабильность этих оболочек понижается в перечисленном порядке. Эта дополнительная периодическая система элементов, обусловленная формированием внешней p -орбитали, отображена в табл. 2. В этой системе элементов стабильность группового окислительного состояния повышается сверху вниз, отражая стабилизацию конфигурационной основы периодов $pL - pM - pN - pO - pP$, обозначенных в соответствии с периодами главной системы (см.

Таблица 1. Конфигурационная основа главной периодической системы элементов, занимающих минимальные позиции

Период и его основа	Группа							
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
<i>K</i>	1 H $1s^1$	2 He $1s^2$						
<i>L</i> $1s^2$ (гелий)	3 Li $2s^1$	4 Be $2s^2$	5 B $2s^2 2p^1$	6 C $2s^2 2p^2$	7 N $2s^2 2p^3$	8 O $2s^2 2p^4$	9 F $2s^2 2p^5$	10 Ne $2s^2 2p^6$
<i>M</i> $2s^2 2p^6$ (неон)	11 Na $3s^1$	12 Mg $3s^2$	13 Al $3s^2 3p^1$	14 Si $3s^2 3p^2$	15 P $3s^2 3p^3$	16 S $3s^2 3p^4$	17 Cl $3s^2 3p^5$	18 Ar $3s^2 3p^6$
<i>N₁</i> $3s^2 3p^6$ (аргон)	19 K $4s^1$	20 Ca $4s^2$	21 Sc $3d^1 4s^2$	22 Ti $3d^2 4s^2$	23 V $3d^3 4s^2$	24 Cr $3d^5 4s^1$	25 Mn $3d^5 4s^2$	26 Fe $3d^6 4s^2$
<i>N₂</i> $3p^6 3d^6 4s^2$	27 Co $3d^1$	28 Ni $3d^2$						
<i>N₃</i> $3s^2 3p^6 3d^{10}$	29 Cu $4s^1$	30 Zn $4s^2$	31 Ga $4s^2 4p^1$	32 Ge $4s^2 4p^2$	33 As $4s^2 4p^3$	34 Se $4s^2 4p^4$	35 Br $4s^2 4p^5$	36 Kr $4s^2 4p^6$
<i>O₁</i> $4s^2 4p^6$ (криптон)	37 Rb $5s^1$	38 Sr $5s^2$	39 Y $4d^1 5s^2$	40 Zr $4d^2 5s^2$	41 Nb $4d^4 5s^1$	42 Mo $4d^5 5s^1$	43 Tc $4d^5 5s^2$	44 Ru $4d^7 5s^1$
<i>O₂</i> $4p^6 4d^7 5s^1$	45 Rh $4d^1$	46 Pd $4d^2$						

86

<i>O₃</i> $4s^2 4p^6 4d^{10}$	47 Ag $5s^1$	48 Cd $5s^2$	49 In $5s^2 5p^1$	50 Sn $5s^2 5p^2$	51 Sb $5s^2 5p^3$	52 Te $5s^2 5p^4$	53 I $5s^2 5p^5$	54 Xe $5s^2 5p^6$
<i>P₁</i> $5s^2 5p^6$ (ксенон)	55 Cs $6s^1$	56 Ba $6s^2$	57 La $5d^1 6s^2$	58 Ce $4f^2 6s^2$	59 Pr $4f^3 6s^2$	60 Nd $4f^4 6s^2$	61 Pm $4f^5 6s^2$	62 Sm $4f^6 6s^2$
<i>1P₁</i> $4f^7 5s^2 5p^6$		63 Eu $6s^2$	64 Gd $5d^1 6s^2$	65 Tb $4f^2 6s^2$	66 Dy $4f^3 6s^2$	67 Ho $4f^4 6s^2$	68 Er $4f^6 6s^2$	69 Tm $4f^7 6s^2$
<i>2P₁</i> $4f^{14} 5s^2 5p^6$		70 Yb $6s^2$	71 Lu $5d^1 6s^2$	72 Hf $5d^2 6s^2$	73 Ta $5d^3 6s^2$	74 W $5d^4 6s^2$	75 Re $5d^5 6s^2$	76 Os $5d^6 6s^2$
<i>P₂</i> $5p^6 5d^6 6s^2$	77 Ir $5d^1$	78 Pt $5d^2$						
<i>P₃</i> $5s^2 5p^6 5d^{10}$	79 Au $6s^1$	80 Hg $6s^2$	81 Tl $6s^2 6p^1$	82 Pb $6s^2 6p^2$	83 Bi $6s^2 6p^3$	84 Po $6s^2 6p^4$	85 At $6s^2 6p^5$	86 Rn $6s^2 6p^6$
<i>Q₁</i> $6s^2 6p^6$ (радон)	87 Fr $7s^1$	88 Ra $7s^2$	89 Ac $6d^1 7s^2$	90 Th $6d^2 7s^2$	91 Pa $5f^2 6d^1 7s^2$	92 U $5f^3 6d^1 7s^2$	93 Np $5f^5 7s^2$	94 Pu $5f^7 7s^2$
<i>1Q₁</i> $5f^7 6s^2 6p^6$		95 Am $7s^2$	96 Cm $6d^1 7s^2$	97 Bk $5f^3 7s^2$	98 Cf $5f^7 7s^2$	99 Es $5f^7 7s^2$	100 Fm $5f^7 7s^2$	101 Md $5f^8 7s^2$
<i>2Q₁</i> $5f^{14} 6s^2 6p^6$		102 No $7s^2$	103 Lr $6d^1 7s^2$	104 Ku $6d^2 7s^2$	105 Ns $6d^3 7s^2$	106 $6d^4 7s^2$	107 $6d^5 7s^2$	108 $6d^6 7s^2$

87

Таблица 2. Конфигурационная основа дополнительной системы элементов, занимающих минимальные позиции (обусловлена развитием внешней p -орбитали)

Период и его основа	Группа							
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
pL $1s^2 2s^2$ (бериллий)	5 B $2p^1$	6 C $2p^2$	7 N $2p^3$	8 O $2p^4$	9 F $2p^5$	10 Ne $2p^6$	11 Na $2p^6 3s^1$	12 Mg $2p^6 3s^2$
pM $2p^2 3s^2$ (магний)	13 Al $3p^1$	14 Si $3p^2$	15 P $3p^3$	16 S $3p^4$	17 Cl $3p^5$	18 Ar $3p^6$	19 K $3p^6 4s^1$	20 Ca $3p^6 4s^2$
pN $3d^{10} 4s^2$ (цинк)	31 Ga $4p^1$	32 Ge $4p^2$	33 As $4p^3$	34 Se $4p^4$	35 Br $4p^5$	36 Kr $4p^6$	37 Rb $4p^6 5s^1$	38 Sr $4p^6 5s^2$
pO $4d^{10} 5s^2$ (кадмий)	49 In $5p^1$	50 Sn $5p^2$	51 Sb $5p^3$	52 Te $5p^4$	53 I $5p^5$	54 Xe $5p^6$	55 Cs $5p^6 6s^1$	56 Ba $5p^6 6s^2$
pP $5d^{10} 6s^2$ (ртуть)	81 Tl $6p^1$	82 Pb $6p^2$	83 Bi $6p^3$	84 Po $6p^4$	85 At $6p^5$	86 Rn $6p^6$	87 Fr $6p^6 7s^1$	88 Ra $6p^6 7s^2$

табл. 1), по отношению к которым они являются дополнительными. Так, в I группе элементов Tl, In, Ga довольно обычны в одновалентном состоянии (для таллия это самое стабильное состояние), одновалентный алюминий фиксируется в редких химических соединениях, а одновалентный бор не встречается вообще. Соответствующее понижение стабильности группового окислительного состояния прослеживается в других группах: $Pb^{2+} - Sn^{2+} - Ge^{2+} - Si^{2+} - C^{2+}$, $Bi^{3+} - Sn^{3+} - As^{3+} - P^{3+} - N^{3+}$ и др.

Групповыми окислительными состояниями элементов (см. табл. 1, 2) охватываются все минимальные значения электросродства. Это наиболее стабильные состояния элементов, обусловленные «замораживанием» в их атомной структуре электронных оболочек, соответствующих благородным газам, ртути и др. Если же при выводе периодической системы не исключать эти стабильные электронные конфигурации, то, очевидно, вследствие нарушения запрета Паули должна выявиться периодичность изменения свойств элементов в нестабильном валентном состоянии, близком или совпадающем с максимумами средних потенциалов ионизации. Периоды такой системы, по существу противоположной системам табл. 1 и 2, представленной в табл. 3, имеют в основании нестабильные электронные конфигурации, соответствующие кислороду ($2s^2 2p^4$), сере ($3s^2 3p^4$), селену ($4s^2 4p^4$), теллуру ($5s^2 5p^4$), полонию ($6s^2 6p^4$) и др. Эта система нестабильных состояний элементов получается путем дополнения до восьми элементов коротких периодов главной системы (см. табл. 1) — K, N_2, O_2, P_2 . Указанные периоды являются, таким образом, общими для систем табл. 1 и табл. 3, что определяет их скоординированность. Вследствие этого все остальные периоды табл. 2 располагаются закономерно между периодами табл. 1 и 2, что отражено в их символах: $pM - N_1, N_1 - N_2, pN - O_1, O_1 - O_2, pO - P_1, P_1 - 1P_1, 1P_1 - 2P_1, 2P_1 - P_2, Q_1 - 1Q_1, 1Q_1 - 2Q_1$. Таким образом, вырисовывается общая система элементов, отражающая их минимальные и максимальные позиции (табл. 4). В этой таблице для каждого элемента приводится его электросродство, соответствующее групповой валентности, вычисленное по справочным данным [2, 3 и др.]. Соотношения приведенных величин определяются графиком (см. рис. 1). На графике наглядно выражены минимальные (см. табл. 1 и 2) и максимальные (см. табл. 3) позиции групповых окислительных состояний химических элементов. На графике видно также, что каждая группа в объединенной системе характеризуется специфической периодичностью изменения химических свойств элементов, своей, присущей только ей, структурой, определяемой набором максимумов и минимумов изовалентных корреляций. Между ними можно мысленно расположить все другие элементы (неэкстремальные) данной степени окисления соответствующих диапазонов порядковых номеров. Непосредственные свойства элементов в этих

Таблица 3. Конфигурационная основа периодической системы элементов в максимальных позициях (нестабильные состояния)

Период и его основа	Группа							
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
<i>K</i>	1 H $1s^1$	2 He $1s^2$	3 Li $1s^2 2s^1$	4 Be $1s^2 2s^2$	5 B $1s^2 2s^2 2p^1$	6 C $1s^2 2s^2 2p^2$	7 N $1s^2 2s^2 2p^3$	8 O $1s^2 2s^2 2p^4$
<i>pL — M</i> $2s^2 2p^4$ (кислород)	9 F $2p^1$	10 Ne $2p^2$	11 Na $2p^2 3s^1$	12 Mg $2p^2 3s^2$	13 Al $2p^2 3s^2 3p^1$	14 Si $2p^2 3s^2 3p^2$	15 P $2p^2 3s^2 3p^3$	16 S $2p^2 3s^2 3p^4$
<i>pM — N₁</i> $3s^2 3p^4$ (сера)	17 Cl $3p^1$	18 Ar $3p^2$	19 K $3p^2 4s^1$	20 Ca $3p^2 4s^2$	21 Sc $3p^2 3d^1 4s^2$	22 Ti $3p^2 3d^2 4s^2$	23 V $3p^2 3d^3 4s^2$	24 Cr $2p^2 3d^5 4s^1$
<i>N₁ — N₂</i> $3p^6 3d^5 4s^1$	25 Mn $4s^1$	26 Fe $3d^1 4s^1$						
<i>N₂</i> $3p^6 3d^6 4s^2$	27 Co $3d^1$	28 Ni $3d^2$	29 Cu $3d^2 4s^1$	30 Zn $3d^2 4s^2$	31 Ga $3d^2 4s^2 4p^1$	32 Ge $3d^2 4s^2 4p^2$	33 As $3d^2 4s^2 4p^3$	34 Se $3d^2 4s^2 4p^4$
<i>pN — O₁</i> $4s^2 4p^4$ (селен)	35 Br $4p^1$	36 Kr $4p^2$	37 Rb $4p^2 5s^1$	38 Sr $4p^2 5s^2$	39 Y $4p^2 4d^1 5s^2$	40 Zr $4p^2 4d^2 5s^2$	41 Nb $4p^2 4d^4 5s^1$	42 Mo $4p^2 4d^5 5s^1$
<i>O₁ — O₂</i> $4p^6 4d^5 5s^1$	43 Tc $5s^1$	44 Ru $4d^2$						

06

16

<i>O₂</i> $4p^6 4d^6 5s^2$	45 Rh $4d^1$	46 Pd $4d^2$	47 Ag $4d^2 5s^1$	48 Cd $4d^2 5s^2$	49 In $4d^2 5s^2 5p^1$	50 Sn $4d^2 5s^2 5p^2$	51 Sb $4d^2 5s^2 5p^3$	52 Te $4d^2 5s^2 5p^4$
<i>pO — P₁</i> $5s^2 5p^4$ (теллур)	53 I $5p^1$	54 Xe $5p^2$	55 Cs $5p^2 6s^1$	56 Ba $5p^2 6s^2$	57 La $5p^2 5d^1 6s^2$	58 Ce $4f^3 5p^2 6s^2$	59 Pr $4f^3 5p^2 6s^2$	60 Nd $4f^4 5p^2 6s^2$
<i>P₁ — 1P₁</i> $4f^5 5s^2 5p^6$		61 Pm $6s^2$	62 Sm $4f^1 6s^2$	63 Eu $4f^2 6s^2$	64 Gd $4f^2 5d^1 6s^2$	65 Tb $4f^4 6s^2$	66 Dy $4f^5 6s^2$	67 Ho $4f^6 6s^2$
<i>1P₁ — 2P₁</i> $4f^{12} 5s^2 5p^6$		68 Er $6s^2$	69 Tm $4f^1 6s^2$	70 Yb $4f^2 6s^2$	71 Lu $4f^2 5d^1 6s^2$	72 Hf $4f^2 5d^2 6s^2$	73 Ta $4f^2 5d^3 6s^2$	74 W $4f^2 5d^4 6s^2$
<i>2P₁ — P₂</i> $5p^6 5d^4 6s^2$	75 Re $5d^1$	76 Os $5d^2$						
<i>P₂</i> $5p^6 5d^6 6s^2$	77 Ir $5d^1$	78 Pt $5d^2$	79 Au $5d^2 6s^1$	80 Hg $5d^2 6s^2$	81 Tl $5d^2 6s^2 6p^1$	82 Pb $5d^2 6s^2 6p^2$	83 Bi $5d^2 6s^2 6p^3$	84 Po $5d^2 6s^2 6p^4$
<i>pP — Q₁</i> $6s^2 6p^4$ (полоний)	85 At $6p^1$	86 Rn $6p^2$	87 Fr $6p^2 7s^1$	88 Ra $6p^2 7s^2$	89 Ac $6p^2 6d^1 7s^2$	90 Th $6p^2 6d^2 7s^2$	91 Pa $5f^2 6p^3 7s^2$	92 U $5f^3 6p^3 7s^2$
<i>Q₁ — 1Q₁</i> $5f^5 6s^2 6p^6$		93 Np $7s^2$	94 Pu $5f^1 7s^2$	95 Am $5f^2 7s^2$	96 Cm $5f^2 6d^1 7s^2$	97 Bk $5f^4 7s^2$	98 Cf $5f^5 7s^2$	99 Es $5f^6 7s^2$
<i>1Q₁ — 2Q₁</i> $5f^{12} 6s^2 6p^6$		100 Fm $7s^2$	101 Md $5f^1 7s^2$	102 No $5f^2 7s^2$	103 Lr $5f^2 6d^1 7s^2$	104 Ku $5f^2 6d^2 7s^2$	105 Ns $5f^2 6d^3 7s^2$	106

Таблица 4. Объединенная периодическая система элементов, охватывающая их максимальные и минимальные позиции (цифры у химических символов — электросродство элементов, ккал)

Экстремум	Период	Группа							
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
max ₁	K	1 H 331	2 He 887	3 Li 1577	4 Be 2297	5 B 3101	6 C 3985	7 N 4899	8 O 5924
min ₁	L	3 Li 137	4 Be 314	5 B 556	6 C 880	7 N 1236	8 O 1698	9 F 2250	10 Ne 2776
min ₃	pL	5 B 198	6 C 438	7 N 709	8 O 1078	9 F 1540	10 Ne 1929	11 Na 2454	12 Mg 2968
max ₁	pL — M	9 F 482	10 Ne 700	11 Na 962	12 Mg 1207	13 Al 1512	14 Si 1856	15 P 2194	16 S 2603
min ₁	M	11 Na 126	12 Mg 257	13 Al 414	14 Si 625	15 P 835	16 S 1113	17 Cl 1430	18 Ar 1673
min ₃	pM	13 Al 143	14 Si 313	15 P 482	16 S 717	17 Cl 995	18 Ar 1170	19 K 1467	20 Ca 1699
max ₁	pM — N ₁	17 Cl 383	18 Ar 477	19 K 638	20 Ca 754	21 Sc 963	22 Ti 1203	23 V 1477	24 Cr 1802
min ₁	N ₁	19 K 107	20 Ca 174	21 Sc 335	22 Ti 539	23 V 771	24 Cr 1057	25 Mn 1371	26 Fe 1695

92

93

—	N ₁ — N ₂	25 Mn 198	26 Fe 302						
max	N ₂	27 Co 205	28 Ni 327	29 Cu 526	30 Zn 736	31 Ga 984	32 Ge 1263	33 As 1532	34 Se 1782
min ₂	N ₃	29 Cu 206	30 Zn 307	31 Ga 449	32 Ge 630	33 As 807	34 Se 1053	35 Br 1309	36 Kr 1475
min ₃	pN	31 Ga 147	32 Ge 308	33 As 462	34 Se 668	35 Br 891	36 Kr 1032	37 Rb 1254	38 Sr 1457
max ₁	pN — O ₁	35 Br 351	36 Kr 435	37 Rb 557	38 Sr 653	39 Y 828	40 Zr 1010	41 Nb 1239	42 Mo 1512
min ₁	O ₁	37 Rb 102	38 Sr 169	39 Y 309	40 Zr 464	41 Nb 648	42 Mo 903	43 Tc 1105	44 Ru 1357
—	O ₁ — O ₂	43 Tc 198	44 Ru 308						
max	O ₂	45 Rh 205	46 Pd 344	47 Ag 531	48 Cd 717	49 In 882	50 Sn 1135	51 Sb 1370	52 Te 1696
min ₂	O ₃	47 Ag 205	48 Cd 293	49 In 466	50 Sn 596	51 Sb 751	52 Te 991	53 I 1195	54 Xe 1335

Таблица 4 (окончание)

Экстремум	Период	Группа								
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	
\min_3	pO	49 In 150	50 Sn 278	51 Sb 407	52 Te 604	53 I 833	54 Xe 957	55 Cs 1133	56 Ba 1375	
\max_1	$pO - P_1$	53 I 312	54 Xe 374	55 Cs 494	56 Ba 576	57 La 740	58 Ce 939	59 Pr 1155	60 Nd 1410	
\min_1	P_1	55 Cs 95	56 Ba 164	57 La 291	58 Ce 446	59 Pr 631	60 Nd 843	61 Pm 1062	62 Sm 1283	
\max_4	$P_1 - 1P_1$		61 Pm 210	62 Sm 308	63 Eu 519	64 Gd 689	65 Tb 860	66 Dy 1051	67 Ho 1260	
		\min_4	$1P_1$	63 Eu 216	64 Gd 331	65 Tb 476	66 Dy 636	67 Ho 812	68 Er 998	69 Tm 1192
		\max_4	$1P_1 - 2P_1$	68 Er 236	69 Tm 360	70 Yb 523	71 Lu 662	72 Hf 831	73 Ta 1039	74 W 1296
\min_4	$2P_1$		70 Yb 235	71 Lu 332	72 Hf 447	73 Ta 590	74 W 773	75 Re 967	76 Os 1203	
—	$2P_1 - P_2$	75 Re 214	76 Os 329							

\max	P_2	77 Ir 257	78 Pt 366	79 Au 490	80 Hg 627	81 Tl 806	82 Pb 974	83 Bi 1191	84 Po 1402	
	\min_2	P_3	79 Au 260	80 Hg 332	81 Tl 453	82 Pb 580	83 Bi 730	84 Po 914	85 At 1117	86 Rn 1262
	\min_3	pP	81 Tl 161	82 Pb 283	83 Bi 423	84 Po 578	85 At 759	86 Rn 864	87 Fr 1084	88 Ra 1271
	\max_1	$pP - Q_1$	85 At 276	86 Rn 360	87 Fr 467	88 Ra 545	89 Ac 721	90 Th 877	91 Pa 1046	92 U 1254
	\min_1	Q_1	87 Fr 98	88 Ra 173	89 Ac 340	90 Th 489	91 Pa 624	92 U 780	93 Np 963	94 Pu 1177
				93 Np 211	94 Pu 397	95 Am 536	96 Cm 681	97 Bk 840	98 Cf 1029	99 Es 1244
	\min_4	$1Q_1$		95 Am 215	96 Cm 346	97 Bk 482	98 Cf 630	99 Es 795	100 Fm 981	101 Md 1182
	\max_4	$1Q_1 - 2Q_1$		100 Fm 237	101 Md 387	102 No 552	103 Lr 679	104 Ku 874	105 Ns 1080	106
\min_4	$2Q_1$		102 No 214	103 Lr 340	104 Ku 486	105 Ns 634	106	107	108	

промежуточных рядах изменяются в соответствии с положением их относительно элементов смежных периодов (в пропорции порядковых номеров или атомных весов элементов). Эти зависимости раскрывают возможности расчета непосредственных свойств элементов различной валентности путем интерполяции и экстраполяции. Некоторые элементы, входящие в периоды, но не находящиеся в экстремумах, также имеют промежуточные свойства, например трехвалентный таллий Tl^{3+} (порядковый номер 81) является промежуточным по отношению к Au^{3+} (79) и Bi^{3+} (83), Pt^{2+} (78) — по отношению к Os^{2+} (76) и Hg^{2+} (80) и т. д.

Разделение элементов на подгруппы проводится в табл. 5. Подгруппы отвечают линиям экстремумов (максимумов и минимумов) электросродства. Они отвечают рядам определенных окислительных состояний элементов — метастабильных (максимумы обозначены символами $max_1, max_2, max_3, max_4$) и стабильных (минимумы обозначены символами $min_1, min_2, min_3, min_4$). Подгруппы элементов (см. табл. 5) намечаются также путем корреляции средних потенциалов ионизации (см. рис. 2), которая выявляет двойственное положение ряда элементов, входящих не в одну, а в две подгруппы, что отражает сближение свойств элементов родственных подгрупп (min_1 и min_2, max_1 и max_2) при уменьшении порядковых номеров элементов. Элементы подгрупп $Imin_2$ и $IImin_2$ формально не находятся в минимумах, отвечая пологим максимумам относительно элементов $Imin_1$ и $IImin_1$ подгрупп. Однако в целом относительно элементов подгрупп $Imax_1$ и $IImax_1$ все эти элементы ($Imin_{1,2}$ и $IImin_{1,2}$) находятся в широких областях минимумов, что отражает стабильность их окислительного состояния.

В большинстве подгрупп прослеживается в целом монотонное изменение химических свойств элементов, но в отдельных подгруппах намечаются экстремальные соотношения ($Imax_1, IImin_2, IIImin_2, IVmin_2$). Так, в подгруппе $IImin_2$ ($Be^{2+} — Mg^{2+} — Fe^{2+} — Ni^{2+} — Zn^{2+} — Ru^{2+}$ и др.) намечается экстремум второго порядка (максимум среднего потенциала ионизации), приходящийся на Zn^{2+} , так что подгруппа разбивается на два ряда элементов: наиболее кислотные ($Be^{2+} — Zn^{2+}$) и элементы с более основными свойствами ($Mg^{2+} — Fe^{2+} (Co^{2+}) — Ni^{2+}$). Это подразделение двухвалентных металлов, обусловленное наличием в их подгруппе экстремума второго порядка (перегиба в экстремальной линии), определяет их неодинаковое поведение в геохимических процессах и различие в кристаллохимических свойствах. Так, в силикатах бериллия и цинка сильно выражена «кислотная функция» этих элементов, благодаря чему они обычно имеют четверную координацию, тогда как у остальных перечисленных элементов (Mg, Fe, Co, Ni) более сильно проявлены основные свойства, и они имеют более высокую (шестерную) координацию.

Таблица 5. Периодическая система элементов с подразделением их на подгруппы (соответствует табл. 4)

Группа Период	I				II				III				IV							
<i>K</i>	1				2				3			3	4			4				
	H				He				Li			Li	Be			Be				
<i>L</i>	3																			
	Li								Be	B		B			C		C			
<i>pL</i>																				
		5													8		O			
<i>pL—M</i>																				
		9							11			11	12			12	Mg			
<i>M</i>	11								Na			Na								
	Na											Al			14	Si	14			
<i>pM</i>																				
			13									15			16	S				
<i>pM—N₁</i>																				
		17							19								20			
<i>N₁</i>	19								K								Ca			
	K																			
<i>N₁—N₂</i>																				
				25																
<i>N₂</i>				Mn																
<i>N₃</i>																				
<i>pN</i>																				
<i>pN—O₁</i>																				
		35																		
<i>O₁</i>	37																			
	Rb																			
<i>O₁—O₂</i>																				
<i>O₂</i>																				
<i>O₃</i>																				
<i>pO</i>																				
<i>pO—P₁</i>																				
		53																		
<i>P₁</i>	55																			
	Cs																			
<i>P₁—1P₁</i>																				
<i>1P₁</i>																				
<i>1P₁—2P₁</i>																				
<i>2P₁</i>																				
<i>2P₁—P₂</i>																				
<i>P₂</i>																				
<i>P₃</i>																				
<i>pP</i>																				
<i>pP—Q₁</i>																				
<i>Q₁</i>																				
<i>Q₁—1Q₁</i>																				
<i>1Q₁</i>																				
<i>1Q₁—2Q₂</i>																				
<i>2Q₁</i>																				
Под-группа	min ₁	max ₁	min ₃	min ₂	min ₂	min ₂	max ₁	min ₁	min ₂	max ₁	min ₂	min ₂	max ₂	max ₂	min ₂	min ₂	max ₂	min ₂	min ₂	min ₄

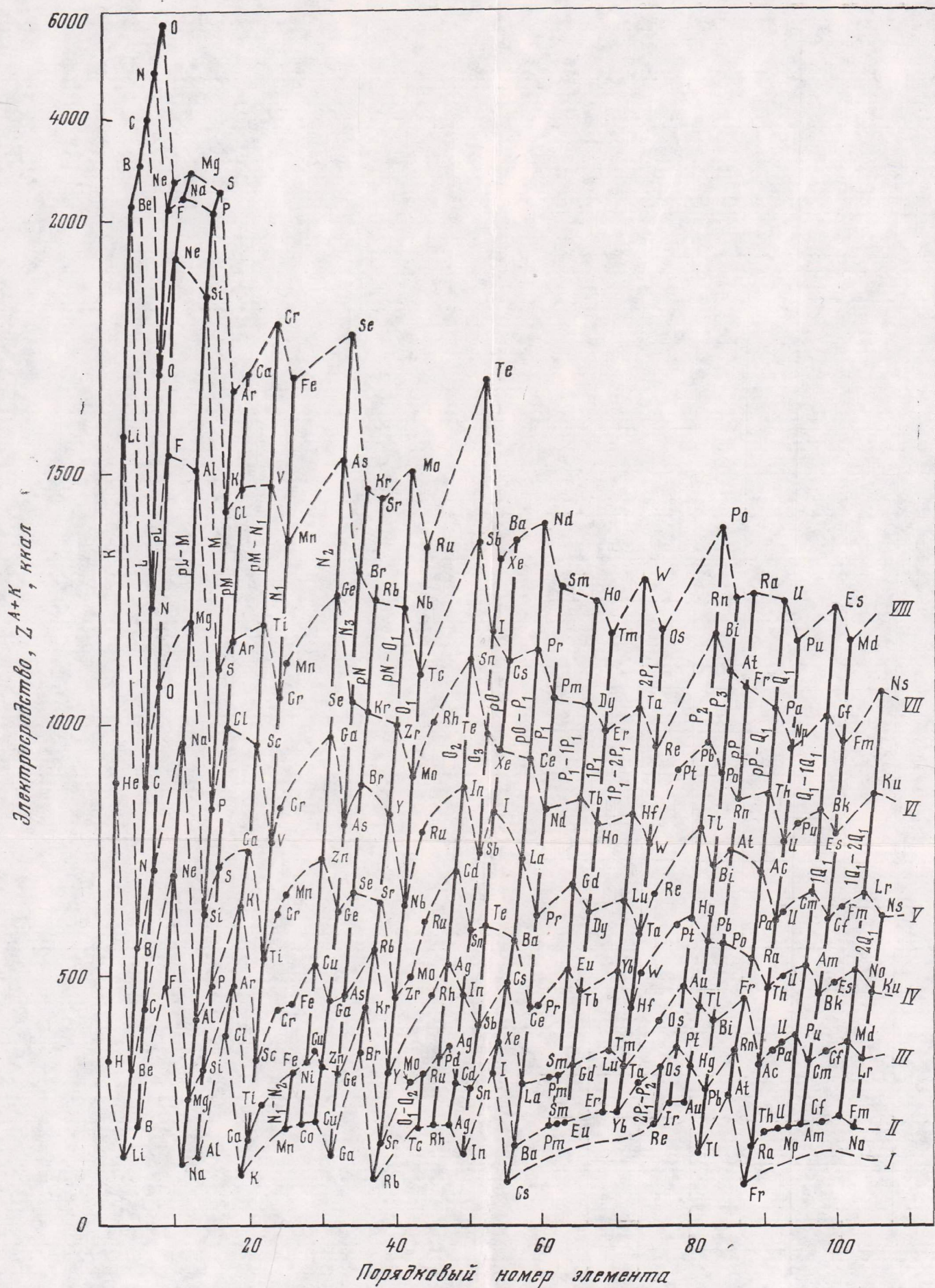


Рис. 1. Периодичность изменения электропроводности химических элементов. Видны максимальные и минимальные их позиции в соответствии с табл. 4

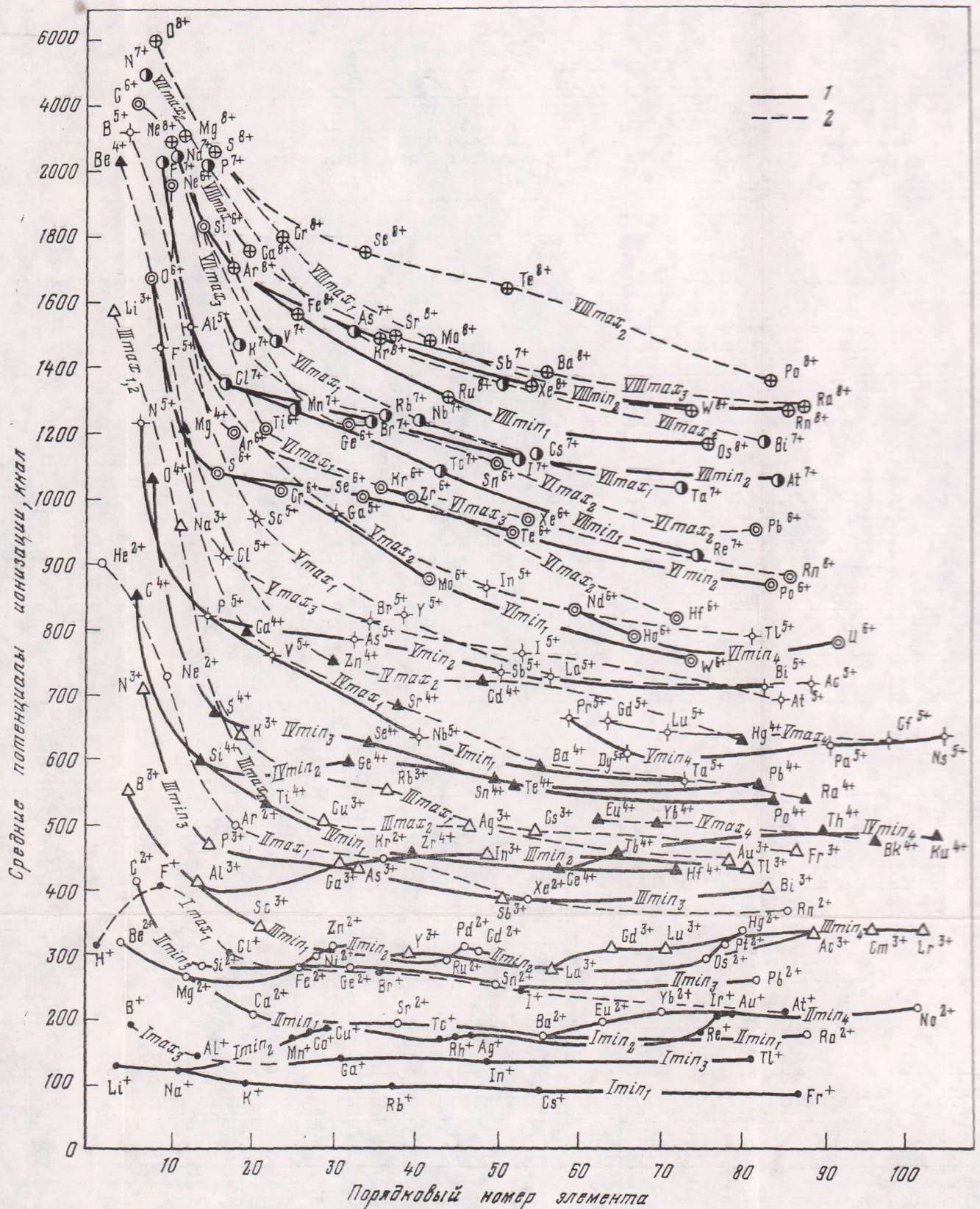


Рис. 2. Линии минимумов (1) и максимумов (2) средних потенциалов ионизации химических элементов в соответствии с подгруппами в табл. 5

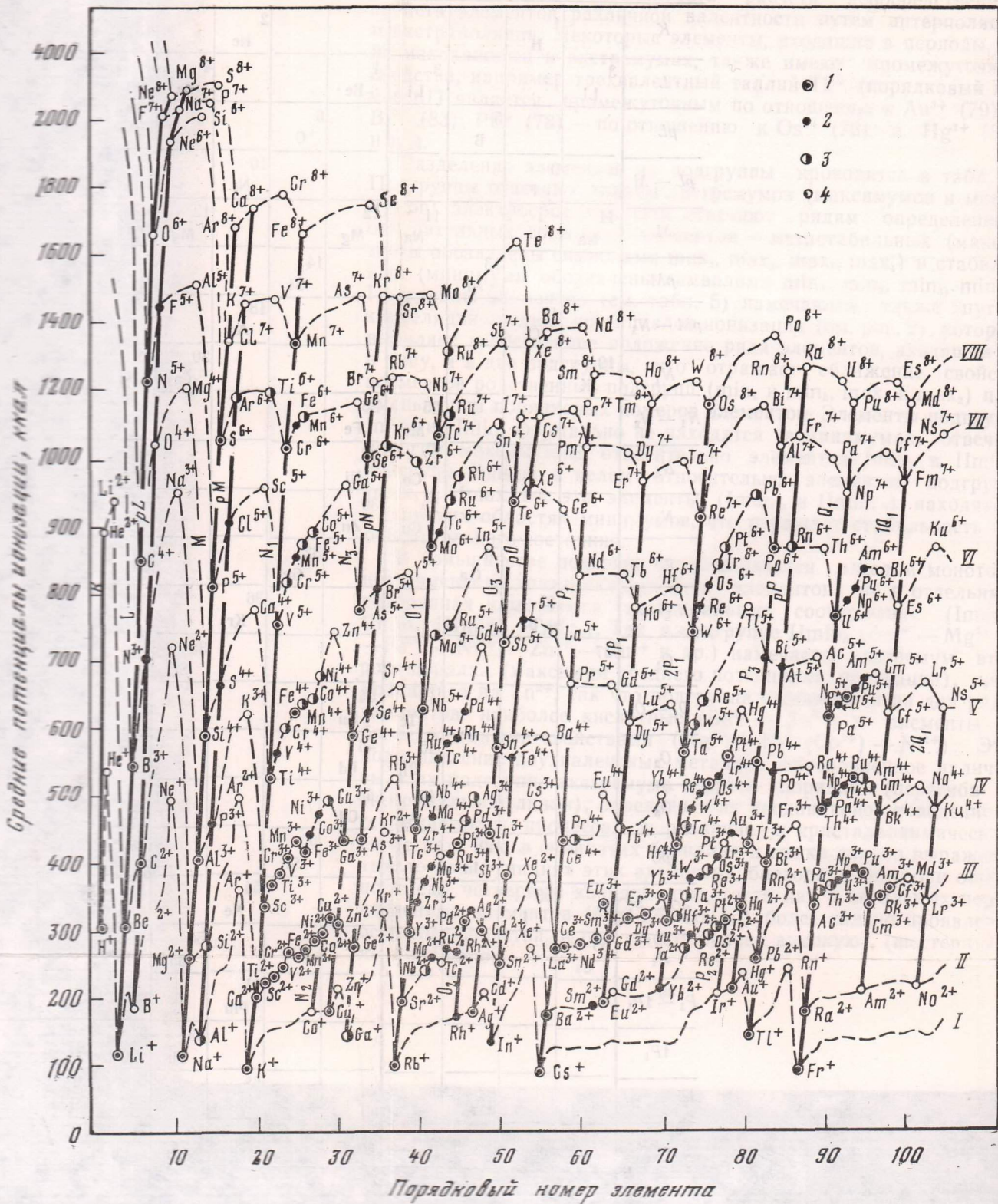


Рис. 3. Периодичность изменения средних потенциалов ионизации элементов различных степеней окисления

1 — обычных в химических соединениях; 2 — относительно редких; 3 — очень редких; 4 — неизвестных в химических соединениях

Система экстремальных позиций элементов, представленная в табл. 5 и на графиках (рис. 1 и 2), представляет основу, определяющую позицию (и непосредственные свойства) всех других элементов в произвольных (неэкстремальных) валентных состояниях, составляющих как бы промежуточные периоды, расположенные между периодами табл. 4. Их средние потенциалы ионизации отвечают пунктирным линиям на рис. 1, соединяющим элементы и отвечающим минимальным и максимальным позициям, на которых они могут быть расположены в соответствии со своими порядковыми номерами. Ряды элементов в этих промежуточных периодах (на рис. 1 они не показаны) подразделяются на два типа в соответствии с их позицией относительно подгрупп (см. табл. 5). Эти промежуточные (неэкстремальные) элементы или целиком относятся к одной подгруппе (расположены между элементами одной подгруппы, например, $[58-63]^{3+}$), или являются связующими между элементами различных подгрупп (например, $[29-21]^{2+}$). В первом случае свойства элементов выдержаны, во втором — они последовательно изменяются в диапазоне перехода от одной подгруппы элементов к другой.

В качестве примера рассмотрим промежуточные ряды элементов $[58-63]^{3+}$ и $[65-70]^{3+}$. Главными (экстремальными) элементами в этой подгруппе являются La^{3+} , Gd^{3+} и Lu^{3+} , положение которых в разных периодах (P_1 , $1P_1$ и $2P_1$ соответственно) отражает периодичность повторения через каждые семь номеров ($57-64-71$) электронной структуры $5d^16s^2$, тогда как элементы рассматриваемых промежуточных периодов $[58-63]$ и $[65-70]$ отличаются иной электронной структурой — $5d^06s^2$ [2, с. 20]. В трехвалентном состоянии элементы периода P_1-1P_1 являются аналогами лантана $[58-63]^{3+}$ (легкие редкоземельные элементы), а элементы периода $1P_1-2P_1$ — аналогами гадолиния $[65-70]^{3+}$ (тяжелые редкоземельные элементы, отличающиеся более кислотными свойствами). Различия этих двух рядов редкоземельных элементов выявляются также при сопоставлении величин их ионных радиусов (в Å): $\text{Ce}^{3+} - 1,02$; $\text{Pr}^{3+} - 1,00$; $\text{Nd}^{3+} - 0,99$; $\text{Pm}^{3+} - 0,98$; $\text{Sm}^{3+} - 0,97$; $\text{Eu}^{3+} - 0,96$; $\text{Gd}^{3+} - 0,92$; $\text{Dy}^{3+} - 0,91$; $\text{Ho}^{3+} - 0,89$; $\text{Er}^{3+} - 0,87$; $\text{Tm}^{3+} - 0,89$; $\text{Yb}^{3+} - 0,85$. В этих рядах элементов их ионные радиусы укладываются в небольшие диапазоны между лантаном ($\text{La}^{3+} - 1,04$) и гадолинием ($\text{Gd}^{3+} - 0,94$) $[58-63]^{3+}$ и между гадолинием и лютецием ($\text{Lu}^{3+} - 0,84$) $[65-70]^{3+}$. Вариации других свойств этих элементов невелики, и все они $[58-71]^{3+}$ объединяются под названием «лантаноиды». Более контрастное подразделение этих элементов связано с переходом от III группы элементов ко II и IV группам. Во II группе главными элементами рассматриваемого ряда являются европий и иттербий (см. табл. 5), которые отличаются наличием устойчивых $4f^7$ и $4f^{14}$ электронных конфигураций ($\text{Eu} - 4f^76s^2$, $\text{Yb} - 4f^{14}6s^2$). К этим элементам, как промежуточный, примыкает самарий, который в двухвалентном состоянии

должен проявлять более основные свойства по сравнению с двухвалентным европием, так как он входит в промежуточный период $P_1 - 1P_1$ и находится между Eu^{2+} и Ba^{2+} . В IV группу в этом периоде входит Pr^{4+} , занимающий положение между Ce^{4+} и Tb^{4+} .

Перейдем к рассмотрению промежуточных рядов элементов с более широким диапазоном изменения свойств, расположенных между различными подгруппами главных элементов. Такие ряды элементов в промежуточных периодах преобладают. Типичным их примером является $[21-29]^{2+}$ (период N_2). Вдоль этого ряда прослеживается закономерное изменение химических свойств элементов в соответствии с их положением между Ca^{2+} (20), занимающим минимальную позицию, и Zn^{2+} (30), позиция которого отвечает слабо выраженному максимуму среднего потенциала ионизации: Sc^{2+} , Ti^{2+} , V^{2+} , Cr^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} . В этом ряду последовательно нарастают средний потенциал ионизации, кислотность и сродство к сере относительно сродства к кислороду. Изменение свойств элементов настолько значительно, что этот ряд можно подразделить на два семейства элементов с промежуточным положением железа: (Sc , Ti , V , Cr , Mn , Fe) $^{2+}$ и (Fe , Co , Ni , Cu) $^{2+}$. Первое объединяет оксифильные элементы, концентрирующиеся в окислах и силикатах, второе — сульфурофильные (халькофильные) элементы, концентрирующиеся в составе сульфидов.

Двухвалентные элементы $[43-47]^{2+}$ по своему положению в системе элементов и свойствам расположены между стронцием (42) и кадмием (48) — Tc^{2+} , Ru^{2+} , Rh^{2+} , Pd^{2+} , Ag^{2+} . Аналогичны соотношения свойств элементов в ряду $[75-78]^{2+}$ — Re^{2+} , Os^{2+} , Ir^{2+} , Pt^{2+} .

Промежуточные ряды трехвалентных элементов, расположенные между подгруппами, также представляют большое разнообразие: $[22-28]^{3+}$ — Ti^{3+} , V^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Ni^{3+} ; $[40-45]^{3+}$ — Zr^{3+} , Nb^{3+} , Mo^{3+} , Tc^{3+} , Ru^{3+} , Rh^{3+} , Pd^{3+} ; $[74-79]^{3+}$ — W^{3+} , Re^{3+} , Os^{3+} , Ir^{3+} , Pt^{3+} , Au^{3+} .

Учитывая свойства смежных элементов, можно заключить, что во всех этих рядах элементы перечисляются в порядке усиления их кислотных свойств и халькофильности. При этом понижается стабильность данного окислительного состояния вследствие приближения их к максимумам среднего потенциала ионизации.

Аналогичные закономерности прослеживаются и в промежуточных рядах четырехвалентных элементов: $[23-25]^{4+}$ — V^{4+} , Cr^{4+} , Mn^{4+} ; $[42-46]^{4+}$ — Mo^{4+} , Tc^{4+} , Ru^{4+} , Rh^{4+} , Pd^{4+} ; $[74-78]^{4+}$ — W^{4+} , Re^{4+} , Os^{4+} , Ir^{4+} , Pt^{4+} . К этим рядам относятся многие элементы, четырехвалентное состояние которых широко представлено в химических соединениях: Mn^{4+} , Mo^{4+} , W^{4+} и др.

Остановимся на некоторых подгруппах элементов в метастабильных окислительных состояниях, отвечающих максимумам. В I группе выделяется ряд элементов (подгруппа $\text{I}(\text{ах})_1$):

$H^+ - F^+ - Cl^+ - Br^+ - I^+ - At^+$, в структуре которых недостает одного электрона до завершения оболочки благородных газов. Этот ряд не является полностью метастабильным, стабильность соответствующего ему окислительного состояния элементов нарастает с уменьшением порядкового номера элементов, как можно судить по термодинамическим свойствам газообразных окислов (ΔH_{298}^0 и ΔZ_{298}^0 , ккал): $Cl_2O (+18,1, +21,6)$, $F_2O (-4,4, -0,3)$, $H_2O (-57,8, -54,6)$. Во II группе максимумы средних потенциалов ионизации приходятся на благородные газы (II_{max_1}), в III группе — на щелочные металлы (III_{max_1}), в IV — на щелочноземельные металлы (IV_{max_1}) и т. д. (V_{max_1} , VI_{max_1} , VII_{max_1} , $VIII_{max_1}$). Все эти максимумы наиболее ярко выражены, соответствуя глубоким минимумам средних потенциалов ионизации (I_{min_1} , II_{min_1} , III_{min_1} и др.). Элементы, отвечающие минимумам средних потенциалов ионизации, отражают окислительное состояние, отвечающее группам в табл. 1 и 2, наиболее широко представленное в химических соединениях. Такое состояние соответствует их химической природе.

Электросродство элементов высокой валентности (три и выше) по существу аналогично средним потенциалам ионизации, которые имеют большую величину, так что вклад сродства элементов к электрону относительно мал. Однако для двухвалентных и особенно одновалентных элементов потенциалы ионизации и электросродство существенно различны. На рис. 3 представлена эмпирическая картина, которая получается путем расчета средних потенциалов ионизации для окислительных состояний элементов, представленных в химических соединениях. Сопоставление графиков (см. рис. 1 и 3) свидетельствует о закономерных расхождениях, причем только в максимальных позициях элементов. По потенциалам ионизации (см. рис. 3) намечается иная структура I группы химических элементов (в максимумах находятся инертные газы, а не галогены, как следует из теоретических построений и данных по электросродству, см. рис. 1). Это наиболее яркое свидетельство преимущества электросродства элементов перед их потенциалами ионизации. Что же касается минимальных позиций элементов, то соотношения в общем аналогичны.

На графиках (см. рис. 1 и 3) видно, что особенно глубокие минимумы средних потенциалов ионизации приходятся на наиболее стабильные состояния химических элементов. Это одновалентные щелочные металлы, двухвалентные щелочноземельные металлы, Al^{3+} , Si^{4+} , Tl^+ , In^+ , Bi^{3+} , Sb^{3+} , Pb^{2+} и т. д. Элементы в групповой валентности, отличающиеся низкой стабильностью (Al^+) или нестабильные (B^+), характеризуются слабо выраженными минимумами, или на них вообще не приходится минимумы средних потенциалов ионизации.

Низкие пологие максимумы, которым отвечают Cu^{2+} , Ag^{2+} , Au^{2+} , не исключают полностью их данного окислительного со-

стояния (стабильность их понижается в последовательности: $\text{Cu}^{2+} - \text{Ag}^{2+} - \text{Au}^{2+}$), так как они расположены в более широких зонах минимумов.

Положение неэкстремальных элементов на диаграмме (см. рис. 1) относительно минимумов и максимумов может служить мерой стабильности их данного окислительного состояния (наиболее стабильны элементы вблизи минимумов). Другим аспектом позиции элементов на диаграмме (см. рис. 1) является подразделение на ряды по отношению к экстремумам, которые соответствуют «переломам» изовалентных корреляционных зависимостей. По отношению к минимумам различаются доэкстремальные ряды элементов (их средние потенциалы ионизации находятся в обратной зависимости от их порядковых номеров) и послеэкстремальные ряды с прямой корреляцией. Например, двухвалентные элементы в диапазоне порядковых номеров 21—31 между кальцием (первый минимум) и германием (второй минимум) распадаются на два ряда — послеэкстремальный ($\text{Sc}^{2+} - \text{Ti}^{2+} - \text{Cr}^{2+} - \text{Mn}^{2+} - \text{Fe}^{2+} - \text{Co}^{2+} - \text{Ni}^{2+}$) и доэкстремальный ($\text{Ge}^{2+} - \text{Ga}^{2+} - \text{Zn}^{2+}$). Разделом между ними служит двухвалентная медь, занимающая на рис. 3 экстремальное положение. На нее приходится максимум средних потенциалов ионизации двухвалентных элементов данного диапазона порядковых номеров. В послеэкстремальном ряду с увеличением порядкового номера элементов средние потенциалы ионизации возрастают — Ca^{2+} , Sc^{2+} , Ti^{2+} , Cr^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , что коррелируется с усилением кислотных свойств элементов и их халькофильности. В доэкстремальном ряду — Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ga^{2+} , Ge^{2+} , наоборот, с возрастанием атомного веса (порядкового номера) средние потенциалы ионизации элементов понижаются с соответствующим понижением их кислотных свойств и халькофильности.

Группа одновалентных элементов характеризуется рядами минимумов, приходящихся на щелочные металлы (наиболее глубокие минимумы, составляющие нижний ряд) и на Tl^+ , In^+ , Ga^+ , Al^+ , V^+ (второй ряд минимумов). Между максимумами и минимумами расположены неэкстремальные одновалентные элементы, например: между K^+ и Zn^+ — Ca^+ , Sc^+ , Ti^+ , Mn^+ , Fe^+ , Co^+ , Ni^+ , Cu^+ , из которых в одновалентном состоянии стабильна только медь. В соответствии с этим строением наиболее стабильны в одновалентном состоянии щелочные металлы, затем Tl^+ , In^+ , Ga^+ , Al^+ , перечисленные в порядке понижения «глубины» минимумов, что коррелируется с последовательным уменьшением стабильности данного окислительного состояния. Наиболее глубокие минимумы приходятся на щелочные металлы, что объясняется их большими атомными объемами и спецификой электронной конфигурации: наличием у атомов одного валентного электрона, расположенного на большом расстоянии от ядра и хорошо защищенного от него электронной конфигурацией инертного газа [8]. К щелочным металлам непосредственно примыкает одновалент-

ный таллий. Глубокий минимум характеризует стабильность одновалентного таллия и сближает его по свойствам со щелочными металлами. Таллий помещался в одну группу со щелочными металлами еще в прошлом веке, до открытия Д. И. Менделеевым периодического закона, например, в систематике элементов Ньюленда (1866 г.): Li — Na — K — Cu — Rb — Ag — Cs — Tl [8]. В группе двухвалентных металлов наиболее глубокие минимумы приходятся на щелочноземельные элементы: Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Ra^{2+} , с чем связана особенно высокая их стабильность в химических соединениях. Намечаются также вторые ряды минимумов — Ge^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} (стабильные состояния) и максимумов — благородные газы (нестабильные состояния). Остальные неэкстремальные двухвалентные элементы занимают положение, определяемое перечисленными экстремумами. В других группах также минимумы приходятся на элементы в наиболее стабильных степенях окисления: B^{3+} — Al^{3+} — Sc^{3+} — As^{3+} — Y^{3+} — Sb^{3+} — La^{3+} — Lu^{3+} — Bi^{3+} — Ac^{3+} (III группа), C^{4+} — Si^{4+} — Ti^{4+} — Ge^{4+} — Zr^{4+} — Sn^{4+} — Ce^{4+} — Hf^{4+} — Pb^{4+} — Th^{4+} (IV группа), N^{5+} — P^{5+} — V^{5+} — As^{5+} — Nb^{5+} — Sb^{5+} — Ta^{5+} — Bi^{5+} (V группа), S^{6+} — Cr^{6+} — Se^{6+} — Mo^{6+} — Te^{6+} — W^{6+} — Po^{6+} (VI группа) и др. В группах с большими номерами стабильными становятся соответствующие группам отрицательные и нулевые валентности элементов (F^- , Cl^- , Br^- , O^{2-} , S^{2-} и др.). В VIII группе в минимумах находятся осмий, рутений, железо. Последовательность перечисления этих элементов отвечает повышению их средних потенциалов ионизации и уменьшению глубины минимумов, что коррелируется с понижением их стабильности в высшей положительной валентности. В химических соединениях этих элементов высшая валентность у железа отсутствует и проявляется у осмия (OsO_4) и в меньшей мере у рутения. Второй ряд минимумов среднего потенциала ионизации в этой группе представлен неметаллами — благородными газами, имеющими обычно нулевую валентность.

В VII группе стабильность высших степеней окисления проявляется у металлов, составляющих минимумы (Mn^{7+} , Tc^{7+} , Re^{7+}).

В VI группе металлы и неметаллы, составляющие минимумы, представлены в равной мере отрицательными и положительными групповыми валентностями. В экстремальном ряду неметаллов электросродство нарастает в последовательности: $\text{Po}^{6+} < \text{Te}^{6+} < \text{Se}^{6+} < \text{S}^{6+} \ll \text{O}^{6+}$, что коррелируется с понижением стабильности их положительного окислительного состояния и нарастанием тенденции к отрицательной валентности (Po^{2-} , Te^{2-} , Se^{2-} , S^{2-} , O^{2-}).

С переходом от V к более низким группам прослеживаются дальнейшие тенденции усиления восстановительных функций элементов с одновременным ослаблением их свойств как окислителей.

Таким образом, вырисовываются закономерные соотношения непосредственных свойств элементов, охарактеризованных величинами их электросродства.

Задача дальнейших исследований — рассмотрение на основе выявленных периодических закономерностей свойств элементов, отражающихся в их химических соединениях. Эти свойства не являются непосредственными свойствами элементов, которым была посвящена эта работа, во многом осложняясь спецификой химических связей, возникающих между элементами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Барнард А. Теоретические основы неорганической химии. М.: Мир, 1968.
2. Войткевич Г. В., Мирошников А. Е., Поваренных А. С., Прохоров В. Г. Краткий справочник по геохимии. М.: Недра, 1970.
3. Гурвич Л. В., Карачавцев Г. В., Кондратьев В. Н. Энергии разрыва химических связей, потенциалы ионизации и сродство к электрону: Справочник/ Под ред. В. Н. Кондратьева. М.: Наука, 1974.
4. Коржинский Д. С. Теория экстремальных состояний и их значение для минеральных систем.— В кн.: Химия земной коры. М.: Изд-во АН СССР, 1963. Т. I.
5. Коржинский Д. С. Общие закономерности постмагматических процессов.— В кн.: Конференция: Проблемы постмагматического рудообразования Прага, 1965. Т. II.
6. Маракушев А. А. Периодическая система элементов переменной валентности.— В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1978. Вып. VIII.
7. Мюллер В. М. Гидриды редкоземельных металлов.— В кн.: Гидриды металлов. М.: Атомиздат, 1973.
8. Day M. C., Selbin J. Theoretical Inorganic Chemistry. New York: Reinhold Publ. Corp., 1962.
9. Marakushev A. A. Geochemical properties of gold and conditions of its endogenic concentration.— Miner. deposits, 1977, 12, 123—141.
10. Mulliken R. S. A new electroaffinity scale; together with data on valence states and on valence ionization potentials and electron affinities.— J. Chem. Phys., 1934, 2, 783.

Институт экспериментальной минералогии АН СССР,
Черноголовка

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДОВ ТЕРМОДИНАМИКИ В ГЕОТЕРМОМЕТРИИ И ГЕОБАРОМЕТРИИ ПЕРИДОТИТОВ

Р. С. Ньютон

ВВЕДЕНИЕ

Распространенность шпинелевых и гранатовых перидотитов и проблемы их изучения

Установлено, что значительная часть верхней мантии Земли состоит из перидотитов. Наиболее убедительным доказательством этого являются ультраосновные включения в щелочных вулканических трубках эксплозивного типа, например в Сибири [3] и Южной Африке [40]. Основными включениями в континентальных кимберлитовых вулканических центрах являются гранатовые лерцолиты, состоящие из оливина с подчиненным клинопироксеном и ортопироксеном в ассоциации с гранатом, тогда как шпинелевые лерцолиты чаще встречаются в районах щелочно-базальтового вулканизма как океанических, так и континентальных областей. Результаты определения элементов-примесей [13] и данные геотермо- и барометрических исследований [6, 8] указывают на случайный характер этих включений, т. е. они не обнаруживают закономерной связи с вулканическими процессами, в результате которых они были вынесены в верхнюю часть земной коры.

Понимание процессов образования шпинелевых и гранатовых лерцолитов и их связи с природой верхней мантии осложняется трудностями, сопряженными с непосредственными экспериментальными исследованиями. Очень сложно продемонстрировать достижение химического равновесия в экспериментальных многокомпонентных системах. Важнейшая температурная область расположена ниже 1200°C , но она характеризуется чрезвычайной медленностью реакций в сухих силикатных системах, что препятствует проведению экспериментальных исследований. Использование воды в качестве флюса приводит к плавлению или образованию амфиболов в большей части интервала давлений и температур, представляющих интерес, и, как следствие, к неясностям в шпинель-гранитовом переходе в системах, моделирующих природные перидотиты.

Роль термодинамических расчетов

Химическая термодинамика является потенциально очень важным методом исследования, дополняющим непосредственные экспериментальные наблюдения. В результате успехов, достиг-

Теплота раствора в $Pb_2V_2O_5$, энтропии и молярные объемы компонентов перидотита и твердых растворов при $1000^\circ K$

Формула	Минерал	$\Delta H_{1000^\circ K}^{тв. раств.}$, ккал	$S_{1000^\circ K}$, ккал	$V_{1000^\circ K}$, см ³	Литературный источник
$Mg_3Al_2Si_3O_{12}$	Пироп	27,79	185,45	115,29	[7, 38, 47]
$Ca_3Al_2Si_3O_{12}$	Гроссулярь	42,42	184,30	127,32	[23, данные автора, 47, 54]
Пироп _{0,8} ·гроссулярь _{0,2} *	Гранат	29,06	190,02	117,88	[18, 23, данные автора, 38, 46, 47]
Mg_2SiO_4	Форстерит	16,11	66,23	44,93	[7, 46, 47]
$MgAl_2O_4$	Шпинель	14,29	64,47	40,42	[7, 36, 46, 47]
$Mg_2Si_2O_6$	Энстатит	17,56	92,42	63,94	[7, 9, 46, 47]
$MgAl_2SiO_6$	Mg-чермакитовый пироксен	$7,16 \pm 1,92$	$94,26 \pm 1,0$	—	[7, 9, данные автора]
Энстатит _{0,8} ·Mg-чермакит _{0,2} *	Ортопироксен	15,48	93,78	63,17	[7, 9, данные автора, 47]
$CaMgSi_2O_6$	Диопсид	20,53	95,74	67,35	[данные автора, 46, 47]
Диопсид _{0,8} ·энстатит _{0,2} *	Клинопироксен	18,40	96,07	67,11	[9, данные автора, 46, 47]
$CaAl_2SiO_6$ **	Ca-чермакитовый пироксен	11,55	96,19	64,71	[данные автора, 46, 47]
Диопсид _{0,8} ·Ca-чермакит _{0,2} *	Клинопироксен	17,33	98,11	66,66	[данные автора, 47]

* Тепловое расширение по главному (доминирующему) конечному члену.

** По тепловому расширению диопсида.

Примечание. Средняя погрешность в величине $\Delta H^{тв. раств.}$ — 1%, S — 0,2%, V — 0,4%, если не указано особо.

нутых за последние годы, можно выделить три основные категории термодинамической информации.

1. Новые данные по теплоте растворения и, следовательно, температуре образования конечных членов твердых растворов главных перидотитовых минералов. Основной объем этой информации получен с помощью высокотемпературных калориметрических измерений в окисном расплаве [22], благодаря чему стали известны термодинамические данные для минералов с высоким содержанием Al, например гранатов и шпинелей, нерастворимых в HF. В настоящее время эти данные ограничены системами, не содержащими железа. Усовершенствованные методы измерения теплоемкости и теплосодержания (энтальпии) позволили заново определить энтропии для многих минералов в соответствии с третьим законом термодинамики [1, 2, 23, 38]. В таблице приведены значения теплоты растворения и стандартной энтропии при 1000°С для важнейших разновидностей перидотитовых минералов, не содержащих железо. По этим данным можно рассчитать приращение энтальпии и изменение энтропии различных реакций в определенном диапазоне температуры, используя значения теплоемкостей минералов.

2. Новые представления об активности молекулярных частиц в силикатных твердых растворах, в частности в гранатах и пироксенах [58].

3. Новые результаты измерения активности компонентов в силикатных твердых растворах по диаграммам равновесия при высоких температурах и давлениях [18, 56].

Цель данной статьи состоит в том, чтобы показать возможность применения этой новой термодинамической информации для оценки результатов экспериментального изучения фазовых равновесий в простых перидотитовых системах и применить эти результаты к тем областям температуры, давления и состава, которые представляют петрологический интерес, но труднодоступны для непосредственного изучения.

За основу рассмотрения приняты термодинамические свойства главных перидотитовых минералов, в частности в простой системе CaO—MgO—Al₂O₃—SiO₂ модели мантии, а результаты будут обсуждаться применительно к природным многокомпонентным системам.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЕРИДОТИТОВЫХ МИНЕРАЛОВ

Оливин (Ol). При низких концентрациях железа, характерных для большинства перидотитовых оливинов, содержащих до 90% Mg₂SiO₄, отклонение коэффициента активности Mg₂SiO₄ от единицы является незначительным [34]. Следовательно, активность Mg₂SiO₄ можно представить как

$$a_{Mg_2SiO_4}^{Ol} = (X_{Mg}^{Ol})^2, \quad (1)$$

где X_{Mg}^{OI} — молекулярная доля Mg. Это выражение типично для «моделей молекулярной активности» силикатных минералов и удобно при расчетах простых и сложных природных систем [58]. В простых четырехкомпонентных системах активность Mg_2SiO_4 обычно равна единице.

Ортопироксен (Орх). При повышенных температурах твердый раствор $Mg_2Si_2O_6$ и $Fe_2Si_2O_6$ близок к идеальному [34]; и в этом случае коэффициенты активности магнезиального компонента равны единице в растворах природного энстатита из перидотита с высоким содержанием Mg. В зависимости от температуры происходит неравномерное распределение Fe и Mg между подрешеткой M_1 с октаэдрической координацией в структуре энстатита и несколько большей подрешеткой M_2 . А. Навроцкий [35] доказал теоретически, что стабилизация энтропии смешения при таком внутрикристаллическом распределении почти полностью перекрывает небольшую потенциальную энергию упругой деформации решетки, возможную в результате смешения разных по размеру катионов, приводя почти к идеальной смеси.

Б. Вуд и С. Банно [58] на основе анализа имеющихся экспериментальных данных по растворимости Al_2O_3 в энстатите, ассоциирующем с пиропом в системе $MgO-Al_2O_3-SiO_2$, показали, что $Mg_2Si_2O_6$ и $MgAl_2SiO_6$ образуют почти идеальный твердый раствор. Этот вывод подтвердился при анализе в $P-T$ координатах изолиний Al_2O_3 в энстатите, ассоциирующем со шпинелью и форстеритом [9, 14]. По этим данным установлены термодинамические свойства конечного члена $MgAl_2SiO_6$ (см. таблицу).

При высоких температурах в системе $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ небольшое количество Ca переходит в ортопироксен [10], занимая в основном более крупную подрешетку M_2 . Это замещение могло быть далеко не идеальным, если принять во внимание различие размеров Mg и Ca. Однако учитывая низкие концентрации Ca, коэффициент активности $MgSiO_3$ в энстатите можно признать равным единице. Это допущение позволяет выразить активность $Mg_2Si_2O_6$ в энстатите следующим образом:

$$a_{Mg_2Si_2O_6}^{Orx} = X_{Mg}^{M_2} X_{Mg}^{M_1} \quad (2)$$

где $X_{Mg}^{M_1}$ — мольная доля Mg в подрешетке M_1 и т. д. [58].

Клинопироксен (Срх). В простой четырехкомпонентной системе диопсидовый клинопироксен представляет собой в основном твердый раствор компонентов $CaMgSi_2O_6$, $CaAl_2SiO_6$ ($Ca-Ts$)[†], $Mg_2Si_2O_6$. На примере экспериментального изучения дивариантной реакции анортита с $Ca-Ts$ и кварцем в системе $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ Б. Вуд [55] показал, что активности $CaAl_2SiO_6$ и $CaMgSi_2O_6$ в богатых диопсидом пироксенах на бинарных конно-

[†] Кальциевый чермакит.

дах почти равны их мольным долям. Положение, при котором активность равна мольной доле, представляется вероятным в полностью упорядоченных пироксенах при нулевой энталпии смешения. Однако данные таблицы указывают на положительную энталпию смешения $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ и $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$, а Ф. Окамура, С. Гоуз и Х. Охаши [45] показали, что синтетический Ca-Ts характеризуется высокой степенью разупорядоченности Si и Al в тетраэдре. Это еще один пример того, что вклад энтропии в свободную энергию смешения может перекрывать дестабилизирующий эффект положительной энталпии смешения и приводит к фактически идеальному смешению.

Большая область несмесимости в системе $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ — $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ [10, 25, 33, 37, 52] указывает на значительное отклонение этого твердого раствора от идеальности. В области, богатой $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, твердый раствор может характеризоваться неким параметром взаимодействия W [17]. Тогда:

$$\ln \gamma_{\text{CaMgSi}_2\text{O}_6}^{\text{Cpx}} = \frac{W(1 - X_{\text{CaMgSi}_2\text{O}_6}^{\text{Cpx}})^2}{RT}, \quad (3)$$

где $\gamma_{\text{CaMgSi}_2\text{O}_6}^{\text{Cpx}}$ — коэффициент активности диоксидового компонента в клинопироксене. Согласно последним данным автора по энталпии растворов и экспериментальным результатам [25], $W \approx 6500$ кал.

Для аппроксимирования отношений смесимости в почти регулярном тройном твердом растворе, таком как $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6(1)$ — $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6(2)$ — $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6(3)$, необходимо определить три параметра взаимодействия. Коэффициент активности $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ рассчитывается с достаточной точностью по выражению:

$$RT \ln \gamma_1^{\text{Cpx}} = W_{1-2}X_2^2 + W_{1-3}X_3^2 + (W_{1-3} - W_{2-3} + W_{1-2})X_2X_3. \quad (4)$$

Следует отметить, однако, что для клинопироксенов, моделирующих клинопироксены в природных перидотитах, эффективен только W_{1-2} — параметр взаимодействия $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ — $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$, что обусловлено идеальностью смешения в системе $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ — $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ и в большинстве случаев крайней ограниченностью примеси $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ в $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$.

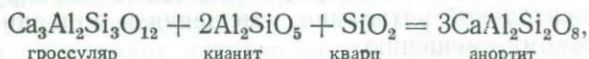
Замещение железа в клинопироксене несколько отклоняется от идеальности [44], однако, принимая во внимание ограниченный характер замещения в природных перидотитах, для практических целей вполне правомерно допустить идеальное замещение Fe и Mg в двух подрешетках.

Гранаты (Gr). По данным калориметрического анализа и фазового равновесия [7, данные автора, 38, 54] были рассчитаны энталпии образования и энтропии $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (пироп — Py) и $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (гроссуляр). Энтропия пироба (в кал/°К) для диапазона температур 600—1700°С рассчитывается по кубичес-

Кому уравнению:

$$S^{Py} = 17,63 + 235,40 - 81,25\theta^2 + 13,20\theta^3, \quad \theta = \frac{T(K)}{1000}. \quad (5)$$

Термодинамические свойства гранатов представлены в таблице. Активности $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ в богатых пиропом твердых растворах в простой четверной системе были экспериментально измерены Б. Хенсеном, Р. Шмидтом и Б. Вудом [18]. В своих расчетах они использовали уравнение равновесия:



которое становится дивариантным в четырехкомпонентной системе, содержащей MgO. Составы растворов пироп — гроссуляр, кристаллизующихся при различных давлениях и температурах в присутствии анортита, Al_2SiO_5 и кварца, определяют активности гроссуляра. Установлено, что активность гроссуляра изменяется в зависимости от температуры при постоянном составе, и с повышением температуры идеальность растворов возрастает. По расчетам Б. Хенсена и др. [18], параметр взаимодействия $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}(1) - \text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{12}(2)$ равен $W_{1-2} = 7460 - 4,3 T$, где W , в кал — относится к $\text{CaAl}_7/2\text{SiO}_4$; T — в °К. Позднее Б. Вуд [56] привел значение $W_{1-2} = 5780 - 3,52 T$. В данной работе принято значение Б. Хенсена и др. [18].

Параметр взаимодействия W можно представить в виде двух составляющих:

$$W = W_H - TW_S, \quad (6)$$

где W_H — приращение (вклад) избыточной энтальпии; W_S — избыточная энтропия. Температурная зависимость W_{1-2} предполагает возникновение значительной избыточной энтропии, т. е. энтропии, превышающей соответствующее значение при неупорядоченном смещении Ca и Mg в подрешетках граната с координационным числом 8. Избыточная энтропия смещения обусловлена большими различиями между Mg^{2+} и Ca^{2+} . Аналогичное явление обнаружено при смещении K^+ и Na^+ в щелочных полевых шпатах [50].

Параметр взаимодействия $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ и $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}(3)$ (пироп с альмандином) в твердом растворе W_{1-3} был рассчитан по данным термодинамического анализа составов минералов в природных парагенезисах [15, 44] и по экспериментальному распределению катионов [57]. Постоянное значение $W_{1-3} = 2,4$ удовлетворяет большинству расчетов. Значение W_{2-3} равно нулю для смеси $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12} - \text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (альмандин) в диапазоне составов гранатов из перидотитов [56].

Значение коэффициента активности $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ в любом тройном гранате можно по аналогии рассчитать из уравнения (4), если мольная доля этого компонента не превышает 30 мол. %.

Следует подчеркнуть, однако, что подобная зависимость с теми же значениями W непригодна для точных расчетов коэффициента активности $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ в гранатах с высоким содержанием пироба вследствие отклонения от модели регулярного раствора.

Б. Вуд и С. Банно [58] используют молекулярную модель определения активности гранатов с высоким содержанием пироба:

$$a_{Mg_3Al_2Si_3O_{12}} = (X_{Mg}^{VIII})^3 (X_{Al}^{VI})^2, \quad (7)$$

где X_{Mg}^{VIII} — мольная Mg в подрешетке граната с координационным числом 8 и т. д. Это выражение максимально эффективно при высоких концентрациях $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$.

Шпинель (Sp). Шпинель состава $MgAl_2O_4$ встречается как чистая фаза в перидотитовых ассоциациях в системах $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ и $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$. В природных перидотитах в большем или меньшем количестве всегда присутствуют Fe^{2+} , Fe^{3+} и Cr^{3+} . К сожалению, в настоящее время неизвестны активности различных компонентов шпинели. Однако была предложена [48] удовлетворительная модель для определения активности компонента $MgAl_2O_4$, характеризующегося высокой концентрацией в природной шпинели:

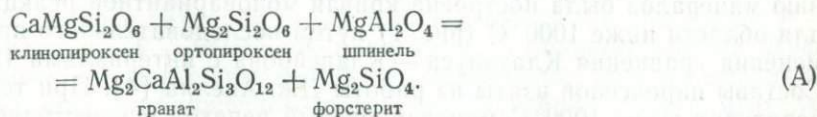
$$a_{MgAl_2O_4} = X_{Mg}^{IV} (X_{Al}^{VI})^2, \quad (8)$$

где X_{Mg}^{IV} — мольная доля Mg в подрешетке шпинели с координационным числом 4 и т. д.

СИСТЕМА $CaO - MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ (ЧЕТВЕРНАЯ СИСТЕМА)

Химическая модель четверной системы очень близко приближается к составу верхней мантии. Д. Грин и А. Рингвуд [16] предложили модель состава мантии «пиролит III», в которой единственным отклонением от четверной системы являются 8,0% FeO и 0,4% Cr_2O_3 . В химическом отношении эти компоненты аналогичны соответственно MgO и Al_2O_3 и, следовательно, не вызывают значительных отклонений от хемографических отношений четверной системы. Наиболее важные аспекты фазовых отношений в четырехкомпонентной системе рассмотрены ниже.

Моновариантная реакция. Моновариантная реакция, моделирующая переход шпинелевых перидотитов в гранатовые перидотиты, при увеличении давления может быть представлена в виде:



В действительности глиноземистость пироксенов варьирует в зависимости от температуры, и в гранат входит по 15 мол. % альмандинового компонента [4, 5]. Следовательно, значения коэф-

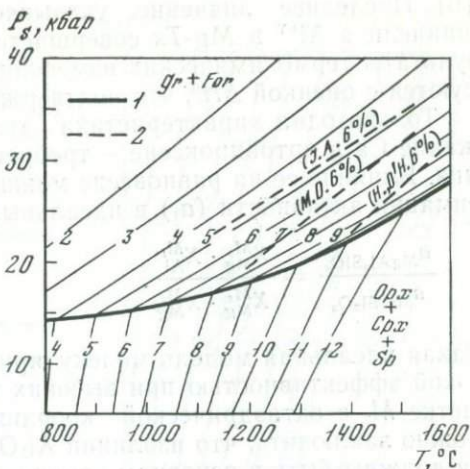
фициентов реакции будут отклоняться от единицы, и, как следствие, кривая реакции будет смещаться на P — T диаграмме в зависимости от температуры.

Для рассматриваемой моновариантной реакции выполнены четыре определения. Три из них — в четверной системе [24, 27, 43], а одно — по составу «пиролит III» [16]. Полученные результаты обнаружили существенное расхождение, особенно в низкотемпературной области. Согласно Н. Куширо и Х. Йодеру [24], давление равновесия равно 12 кбар при 1000°C , а М. О'Хара и др. [43] полагают, что минимальное давление, необходимое для стабилизации граната и форстерита, составляет 18 кбар. Последняя неопубликованная работа автора и термодинамические данные таблицы несколько разъясняют это противоречие. При 1000°C наблюдалось гидротермальное обращение равновесия, т. е. ассоциация высокого давления (гранат + форстерит) росла за счет ассоциации низкого давления (пироксены + шпинель) в узком диапазоне давлений, причем точная калибровка проводилась в пластичной среде, передающей давление в аппарате типа поршень — цилиндр [20, 31]. В очень узком температурном интервале около 1000°C , к счастью, можно избежать водного плавления и образования амфибола. Давление перехода при 1000°C равно $15,75 \pm 0,35$ кбар. Эти методы не дают возможности измерить точный наклон линии dP/dT .

Незначительное интерполирование калориметрических данных таблицы позволяет определить наклон dP/dT при 1000°C . В этих условиях пироксены содержат около 7 вес. % Al_2O_3 , а клинопироксен — около 10 мол. % компонента $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ [4]. На основании опубликованных данных по энтальпии компонентов этих фаз и по значениям, приведенным в таблице, были рассчитаны ΔH сбалансированной реакции: 1,13 ккал при 1000°C , 1 бар и 1,85 ккал при 1000°C и 15,75 кбар. По данным таблицы найдено, что $\Delta V = 7,91$. Следовательно, dP/dT моновариантного перехода при 1000°C имеет небольшую величину — 8 ± 3 бар/ $^\circ\text{C}$.

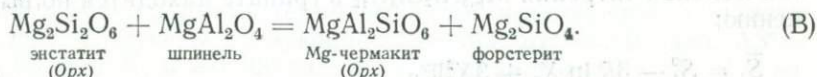
Небольшой наклон dP/dT позволяет отдать предпочтение определению М. О'Хара и др. [43]; несомненно, что кривая равновесия должна обнаружить изгиб в низкотемпературной области. Такой результат был предсказан М. Обата [41] по теоретическому исследованию содержания Al_2O_3 в энстатите, находящемся в равновесии со шпинелью и гранатом при различных температурах и давлениях. По данным таблицы и теплосодержанию минералов была построена кривая моновариантной реакции для области ниже 1000°C (рис. 1) путем последовательного применения уравнения Клаузиуса — Клапейрона с интервалами 10° . Составы пироксенов взяты из работы Дж. Акелла [4]. При температурах выше 1000°C моновариантный переход осуществляется плавно, в соответствии с экспериментальными данными для высоких температур [24, 43]: они удовлетворительно согласуются при 1400°C .

Рис. 1. Кривая моновариантной реакции (1) гранат+форстерит-ортопироксен+клинопироксен+шпинель; изолинии Al_2O_3 в энстатите, в вес. % (2) в четырехкомпонентной системе — по экспериментальным и калориметрическим данным автора (см. текст). Для сравнения приведены экспериментальные изолинии: *J. A.* 6% — по данным Дж. Акелла [4], *H., O'H.* 6% — по данным С. Хоуэlsa и М. О'Хара [19], *M. O.* 6% — расчетные 6%-ные изолинии по М. Обата [41]



Изолинии Al_2O_3 в энстатите. Содержание Al_2O_3 в ортопироксене в присутствии граната очень сильно зависит от давления и, следовательно, является важным показателем давления в гранатсодержащих ультраосновных породах. Этот «энстатитовый барометр» в сочетании с энстатит-диопсидовым термометром, который будет рассмотрен ниже, позволил установить диапазон давлений для гранатовых перидотитов из кимберлитовых трубок, а также построить древние геотермы для субконтинентальной мантии [6, 12].

Содержание Al_2O_3 в энстатите в четверной системе в присутствии шпинели и форстерита контролируется почти дивариантной реакцией:



Если пироксеновый твердый раствор ($MgAl_2SiO_6$ — $MgSiO_3$) идеален, то эта реакция описывается уравнением:

$$-\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \simeq \ln \frac{X_{Al}^{M_1}}{X_{Mg}^{M_1}} + \frac{P \Delta \bar{V}}{RT}, \quad (9)$$

где $X_{Al}^{M_1}$ и $X_{Mg}^{M_1}$ — ионные мольные доли в октаэдрической подрешетке M_1 пироксена; ΔH^0 и ΔS^0 — соответственно изменения энтальпии и энтропии реакции конечных членов при 1 бар; P — давление; $\Delta \bar{V}$ — изменение парциального мольного объема. Дифференциальная сжимаемость не учитывается, поэтому использован знак приближенного равенства. Новейшие экспериментальные данные подтверждают существование идеальной модели, причем ΔH^0 и ΔS^0 сохраняют постоянные значения 9,0 ккал и 3,6 кал/°К соответственно в широком температурном интервале

[6]. Последнее значение указывает на то, что переход Al^{VI} в шпинели в Al^{IV} в Mg - Ts совершается при $\Delta S = 5,0$ кал/°К. Результаты термохимических изменений при $1000^\circ K$ хорошо согласуются с оценкой ΔH^0 , что подтверждается величинами таблицы.

Только одна характеристика этой системы — низкое содержание Са в ортопироксене — требует дополнительного разъяснения. Влияние ее на равновесие можно учесть с помощью аппроксимации активности (a_i) в идеальных ионных подрешетках:

$$\frac{a_{MgAl_2SiO_6}}{a_{Mg_2Si_2O_6}} = \frac{X_{Mg}^{M_2} \cdot X_{Al}^{M_1}}{X_{Mg}^{M_2} \cdot X_{Mg}^{M_1}} \quad (10)$$

Такая идеальная модель молекулярной активности обладает высокой эффективностью при высоких концентрациях Mg в подрешетке M_2 с октаэдрической координацией. На основании этого можно заключить, что изолинии Al_2O_3 в энстатите в поле шпинели должны быть в основном одинаковыми для четверных и тройных систем, не содержащих Са. Эти изолинии представлены на рис. 1. Поскольку зависимость от давления выражена слабо, их целесообразно использовать в качестве геотермометра [9, 14]. Изолинии в поле граната построены по пересечениям изолиний в поле шпинели с кривой моновариантной реакции на основании численного интегрирования выражения:

$$\left. \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{X_{Al}^{M_1}} = \frac{\Delta \bar{S}}{\Delta \bar{V}}, \quad (11)$$

где $\Delta \bar{S}$ — разность парциальных мольных энтропий. Парциальная мольная энтропия $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ в гранате находится по выражению:

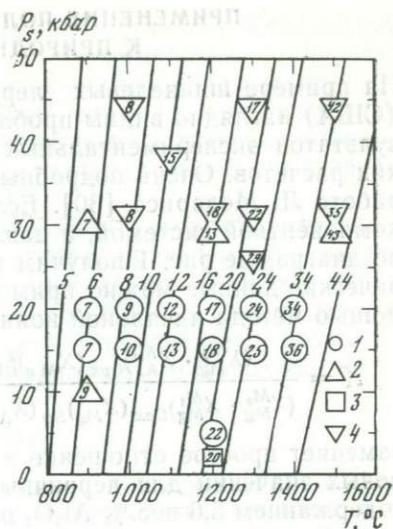
$$\bar{S}_1 = S_1^0 - 3R \ln X_1 + 3X_2^2 W_S, \quad (12)$$

где X_1 — мольная доля $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$, а для W принята линейная температурная зависимость [15]. Данные по энтропии и объему взяты из таблицы; изолинии представлены на рис. 1. Для сравнения показаны изолинии по экспериментальным данным [4, 19]. Очевидно, что экспериментальные определения обнаруживают существенное расхождение изолиний Al_2O_3 в энстатите. То же наблюдается при применении этих данных к природным перидотитам [19].

Содержание $Mg_2Si_2O_6$ в диопсиде. Б. Дэвис и Ф. Бойд [10] отмечали важность твердого раствора $Mg_2Si_2O_6$ в клинопироксене с высоким содержанием $CaMgSi_2O_6$ для целей геотермометрии. Смешимость этих компонентов закономерно увеличивается при повышении температуры и значительно меньше зависит от давления.

Рис. 2. Изоплеты $Mg_2Si_2O_6$ в диопсиде (в мол.%) в бинарном сечении $CaMgSi_2O_6-Mg_2Si_2O_6$ по экспериментальным и калориметрическим данным (см. текст). Экспериментальные значения округлены до ближайшего целого значения (в мол.%)

- 1 — по данным Д. Линдсли и С. Диксона [25];
 2 — Т. Мори и Д. Грина [33];
 3 — Р. Вернера и В. Луса [52];
 4 — данные Дж. Акелла [4] по системе $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$



В бинарном сечении твердый раствор описывается выражением:

$$-\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \simeq \ln \frac{\alpha_{Mg_2Si_2O_6}^{диопсид}}{\alpha_{Mg_2Si_2O_6}^{энстатит}} + \frac{P \Delta \bar{V}}{RT} \quad (13)$$

Параметры ΔH^0 , ΔS^0 и $\Delta \bar{V}$, а также зависимости активности $Mg_2Si_2O_6$ в диопсиде от состава были рассчитаны по обработанным новейшим экспериментальным данным [25, 33, 52] в сочетании с более ранними термодимическими измерениями (данные автора). Получены следующие значения: $\Delta H^0 = 2,0$ ккал, $\Delta S^0 = 1,05$ кал/°К, $W = 6200$ кал, $\Delta \bar{V} = 0,012$ кал/бар. На рис. 2 представлены расчетные изоплеты $Mg_2Si_2O_6$ в диопсиде в бинарном сечении. Результаты всех определений до $1500^\circ C$ обнаруживают удовлетворительную сходимость.

Влияние Al в пироксене на сольвус диопсид — энстатит можно оценить посредством идеальной ионной модели с двумя подрешетками, построенной для каждого пироксена в отдельности [58]. Если Al распределяется в обоих пироксенах почти идеально, как отмечалось в предыдущем разделе, и если количество Al примерно одинаково в обоих пироксенах, то из выражения (13) исключается член, характеризующий вклад Al в активность пироксена. Данные Дж. Акелла [4] по моделированию равновесий в гранатовых лерцолитах в четырехкомпонентной системе не обнаруживают каких-либо систематических отклонений от результатов в бинарном сечении $CaMgSi_2O_6-Mg_2Si_2O_6$ (рис. 2). К такому же выводу пришел П. Уэллс [53] при эмпирической калибровке геотермометра.

ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ К ПРИРОДНЫМ СИСТЕМАМ

На примере шпинелевых лерцолитов юго-западного Орегона (США) наглядно видны проблемы, связанные с применением результатов экспериментальных исследований и термодинамических расчетов. Очень подробные составы минералов приведены в работе Л. Медариса [30]. Если ограничиться простой четырехкомпонентной системой, а давление принять равным 10 кбар, то по диаграмме рис. 1 получим температуру 930°С. Эти термометрические данные можно применить к природным системам с помощью метода идеальной ионной решетки [39, 48], где величина

$$K = \frac{(X_{Mg}^{M_2} \cdot X_{Al}^{M_1})_{Orx} (X_{Mg})_{Ol}^2}{(X_{Mg}^{M_2} \cdot X_{Mg}^{M_1})_{Orx} (X_{Mg})_{Sp} (X_{Al})_{Sp}^2} \quad (14)$$

заменяет простое отношение в уравнении (9). Подстановка числовых значений для первичных минералов из Карпентервиля с содержанием 5,6 вес. % Al_2O_3 в энстатите дает 996°С. Как видим, температура оказалась более высокой. Это правильно, так как отсутствуют данные по коэффициентам активности компонентов, заполняющих подрешетки минералов (исключение представляет Al в *Orx*, который, как было показано, смешивается с Mg по закону идеальных растворов). Очевидно, что содержание Al_2O_3 в ортопироксене может потенциально использоваться как геотермометр для шпинелевых лерцолитов при очень высоких содержаниях Mg и Al в шпинелях.

Напротив, сольвус $CaMgSi_2O_6$ — $Mg_2Si_2O_6$, применяемый в качестве термометра, дает неоправданно низкие температуры для большинства перидотитов из юго-западного Орегона. Л. Медарис [30] объясняет это высокой глиноземистостью перидотитов, хотя имеющиеся экспериментальные данные по этому вопросу все еще противоречивы. Возможно также, что вариации температуры обусловлены вхождением в *Orx* жадитового компонента $NaAlSi_2O_6$. Несомненно, породы Орегона представляют собой высокотемпературные образования, надвинутые на низкотемпературные континентальные фации при расширении океанической верхней мантии от Восточно-Тихоокеанского поднятия, которое происходило в этом районе с мезозоя. Несмотря на неоднократные попытки [28, 30, 48], не представляется возможным надежно оценить давление кристаллизации шпинелевых перидотитов по содержанию Al в пироксенах.

Другим примером является алмазоносный гранатовый лерцолит из кимберлитовой трубки Мотхэ (Лесото), о котором сообщали Дж. Доусон и Дж. Смит [11]. Ортопироксен из этого лерцолита обнаружил очень низкое содержание Al_2O_3 и значительное количество Cr_2O_3 , что затрудняет геобарометрические измерения. Однако экстраполяция экспериментальных данных [26] дает вполне удовлетворительное значение — 50 ± 5 кбар. Отно-

шение $\text{Ca}/(\text{Ca}+\text{Mg})$ в клинопироксене составляет $0,451 \pm 0,002$, что соответствует 1120°C на рис. 2. Эмпирическая калибровка Б. Вуда и С. Банно [58] по дупироксеновому термометру дает значение 1110°C . Дж. Доусон и Дж. Смит [11] отдают предпочтение температуре 1050°C , измеренной непосредственно в бинарном сечении при 30 кбар [37]. Оба значения находятся в пределах поля устойчивости алмаза [18].

Опубликованные и неопубликованные термохимические и экспериментальные исследования автора, приведенные в данной статье, выполнены на средства Национального научного фонда, субсидии № EAR 74—22851 и EAR 76—03997. Очень щедрая субсидия из Фонда Блока, Чикагский университет, позволила автору начать исследования по калориметрии минералов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Киселева И. А., Топор Н. Д., Мельчакова Л. В. Экспериментальное определение теплосодержаний и теплоемкостей гроссуляра, андрадита и пирропа.— *Геохимия*, 1972, № 11.
2. Колесник Ю. Н., Ногтева В. В., Пауков И. Е. Теплоемкость пирропа в интервале температур 13— 300°K . Термодинамические свойства некоторых природных гранатов.— *Геохимия*, 1977, № 4.
3. Соболев В. С., Соболев Н. В. Ксенолиты в кимберлитах Северной Якутии и вопросы строения мантии Земли.— *ДАН СССР*, 1964, 158, № 1.
4. Akella J. Garnet pyroxene equilibria in the system $\text{CaSiO}_3\text{—MgSiO}_3\text{—Al}_2\text{O}_3$ and in a natural mineral mixture.— *Amer. Miner.*, 1976, 61, 589.
5. Boyd F. R. Garnet peridotites and the system $\text{CaSiO}_3\text{—MgSiO}_3\text{—Al}_2\text{O}_3$.— *Miner. Soc. Amer. Spec. Pap.*, 1970, 3, 63.
6. Boyd F. R. A pyroxene geotherm.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 1973, 37, 2533.
7. Charlu T. V., Newton R. C., Kleppa O. J. Enthalpies of formation at 970°K of compounds in the system $\text{MgO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ from high temperature solution calorimetry.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 1975, 39, 1487.
8. Chatterjee N. D. Aus welchen Erdtiefen stammen die diamantführenden Kimberlite?—*Newes Jahrb. Mineral. Monatsh.*, 1969, 1969, N 7, 288.
9. Danckwerth P., Newton R. C. Experimental determination of the spinel peridotite to garnet peridotite reaction in the system $\text{MgO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ in range $900\text{—}1100^\circ\text{C}$ and Al_2O_3 isopleths of enstatite in the spinel field.— *Contribs Mineral. and Petrol.*, 1978, 66, N 2.
10. Davis B. C. T., Boyd F. R. The join $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6\text{—CaMgSi}_2\text{O}_6$ at 30 kilobars pressure and its application to pyroxene from kimberlites.— *J. Geophys. Res.*, 1966, 71, 3567.
11. Dawson J. B., Smith J. V. Occurrence of diamond in a mica-garnet lherzolite xenolith from kimberlite.— *Nature*, 1975, 254, 580.
12. Eggler D. H., McCallum M. E. Xenoliths in diatremes of the Western United States.— *Carnegie Inst. Wash. Yearbook*, 1974, 73, 294.
13. Frey F. A., Haskin L. A., Haskin M. A. Rare-earth abundances in some ultramafic rocks.— *J. Geophys. Res.*, 1971, 76, 2057.
14. Fujii T. Solubility of Al_2O_3 in enstatite coexisting with forsterite and spinel.— *Carnegie Inst. Wash. Yearbook*, 1976, 75, 566.
15. Ganguly J., Kennedy G. C. The energetics of natural garnet solid solution. I. Mixing of the aluminosilicate end-members.— *Contribs Mineral. and Petrol.*, 1974, 48, 137.
16. Green D. L., Ringwood A. E. The stability fields of aluminous pyroxene peridotite and garnet peridotite and their relevance in upper mantle structure.— *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 1967, 3, 151.

17. *Guggenheim E.* Mixtures. Oxford Univ. Press, 1952. 270 p.
18. *Hensen B. J., Schmid R., Wood B. J.* Activity-composition relationships for pyrope—grossular garnet.—*Contribs Mineral. and Petrol.*, 1975, **51**, 151.
19. *Howells S., O'Hara M. J.*—*Proc. Roy. Soc. London A*, 1977.
20. *Johannes W.* Eine vereinfachte Piston-Apparatur hoher Genauigkeit.—*Neues Jahrb. Mineral. Monstsh.*, 1973, **1973**, 337.
21. *Kennedy C. S., Kennedy G. C.* The equilibrium boundary between graphite and diamond.—*J. Geophys. Res.*, 1976, **81**, 2467.
22. *Kleppa O. J., Newton R. C.* The role of solution calorimetry in the study of mineral equilibria.—*Fortschr. Miner.*, 1975, **52**, 3.
23. *Krupka K. M., Robie R. A., Hemingway B. S.* The heat capacities of corundum, periclase, anorthite, $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ glass, muscovite, pyrophyllite, KAlSi_3O_8 glass, grossular, and $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ glass between 350 and 1000° K.—*Trans. Amer. Geophys. Union*, 1977, **58**, N 6, 523.
24. *Kushiro I., Yoder H. S.* Anorthite-forsterite and anorthite-enstatite reactions and their bearing on the basalt eclogite transformations.—*J. Petrol.*, 1966, **7**, 337.
25. *Lindsley D. H., Dixon S. A.* Diopside-enstatite equilibria at 850° to 1400° C, 5 to 35 kbar.—*Amer. J. Sci.*, 1976, **276**, 1285.
26. *MacGregor I. D.* The system $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$: solubility of Al_2O_3 in enstatite for spinel and garnet peridotite compositions.—*Amer. Miner.*, 1974, **59**, 110.
27. *MacGregor I. D.* Stability fields of spinel and garnet peridotites in the synthetic system $\text{MgO}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$.—*Garnegie Inst. Wash. Yearbook*, 1965, **64**, 126.
28. *MacGregor I. D., Basu A.* Thermal structure of the lithosphere: a petrologic model. (Temperature and depth estimates are made for rocks derived from the outer 200 kilometers of the earth).—*Science*, 1974, **185**, 1007.
29. *MacGregor I. D., Ringwood A. E.* The natural system enstatite—pyrope.—*Garnegie Inst. Wash. Yearbook*, 1964, **63**, 161.
30. *Medaris L. G.* High-pressure peridotites in Southwestern Oregon.—*Bull. Geol. Soc. Amer.*, 1972, **83**, 41.
31. *Mirwald P. W., Getting I. C., Kennedy G. C.* Low-friction cell piston-cylinder high-pressure apparatus.—*J. Geophys. Res.*, 1975, **80**, N 11.
32. *Mori T.* Geothermometry of spinel lherzolites.—*Contribs Mineral. and Petrol.*, 1977, **59**, 261.
33. *Mori T., Green D. H.* Pyroxenes in the system $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6-\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ at high pressure.—*Earth and Planet. Sci. Lett.*, 1975, **26**, 277.
34. *Nafziger R. J., Muan A.* Equilibrium phase compositions and thermodynamic properties of olivines and pyroxenes in the system $\text{MgO}-\text{FeO}-\text{SiO}_2$.—*Amer. Miner.*, 1967, **52**, 1364.
35. *Navrotsky A.* The intracrystalline cation distribution on the system $\text{FeSiO}_3-\text{MgSiO}_3$.—*Amer. Miner.*, 1971, **56**, 201.
36. *Navrotsky A., Kleppa O. J.* The thermodynamics of formation of simple spinels.—*J. Inorg. and Nucl. Chem.*, 1968, **30**, 479—498.
37. *Nehru C. E., Wyllie P. J.* Electron microprobe measurement of pyroxenes with H_2O —undersaturated liquid in the join $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6-\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6-\text{H}_2\text{O}$ at kilobars, with applications to geothermometry.—*Contribs Mineral. and Petrol.*, 1974, **48**, 221.
38. *Newton R. C., Thompson A. B., Krupka K. M.* Heat capacity of synthetic $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ from 350 to 1000° K and the entropy of pyrope.—*Trans. Amer. Geophys. Union*, 1977, **58**, N 6, 523.
39. *Nicholls J.* The calculation of mineral compositions and modes of olivine-two pyroxene-spinel assemblages.—*Contribs Mineral. and Petrol.*, 1977, **60**, 119.
40. *Nixon P. H., Knorring P. von., Rooke J. M.* Kimberlites and associated inclusions of Basutoland: a mineralogical and geochemical study.—*Amer. Miner.*, 1963, **48**, 1090.
41. *Obata M.* The solubility of Al_2O_3 in orthopyroxenes in spinel and plagioclase peridotites and spinel pyroxenite.—*Amer. Miner.*, 1976, **61**, 804.

42. O'Hara M. J., Mercy E. P. L. Petrology and petrogenesis of some garnetiferous peridotites.—Trans. Roy. Soc. Edinburgh, 1963, 65, 251.
43. O'Hara M. J., Richardson S. W., Wilson G. Garnet-peridotite stability and occurrence in crust and mantle.—Contribs Mineral. and Petrol., 1971, 32, 48.
44. Oka Y., Matsumoto T. Study on the compositional dependence of the apparent partition coefficient of iron and magnesium between coexisting garnet and clinopyroxene solid solution.—Contribs Mineral. and Petrol., 1974, 48, 115.
45. Okamura F. P., Chose S., Ohashi H. Structure and crystal chemistry of calcium Tschermak's pyroxene, CaAlAlSiO_6 .—Amer. Miner., 1974, 59, 549.
46. Robie R. A., Waldbaum D. R. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298,15° K and one atmosphere (1,013 bars) pressure and at higher temperatures.—Geol. Surv. Bull., 1968, 1259, 256.
47. Skinner B. J.—Geol. Soc. Amer. Mem., 1966, 97, 759.
48. Stroth J. M. Solubility of alumina in orthopyroxene plus spinel as a geobarometer in complex systems. Applications to spinel-bearing alpine-type peridotites.—Contribs. Mineral. and Petrol., 1976, 54, 173.
49. Thompson J. B.—In: Researches in Geochemistry/ Ed. P. H. Abelson. New York; London, 1967, vol. II. 340 p.
50. Thompson J. B., Hovis G. L. Entropy of mixing in sanidine.—Trans. Amer. Geophys. Union, 1977, 58, N 6, p. 52.
51. Virgo D., Hafner S. Fe^{2+} —Mg order-disorder in heated orthopyroxenes.—Miner. Soc. Amer. Spec. Pap., 1969, 2, 67.
52. Warner R. D., Luth W. C. The diopside—orthoestatite twophase region in the system $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ — $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$.—Amer. Miner., 1974, 59, 98.
53. Wells P. R. A. Pyroxene thermometry in simple and complex systems.—Contribs Mineral. and Petrol., 1977, 62, 129.
54. Westrum E., Essene E. J., Perkins D.—J. Chem. Therm., 1979, 11, № 1.
55. Wood B. J. Mixing properties of tschermakitic clinopyroxenes.—Amer. Miner., 1976, 61, 599.
56. Wood B. J.—In: Thermodynamics in Geology/ Ed. D. G. Fraser. Dordrecht: Reidel, p. 10—27.
57. Wood B. J. Personal communication to the author. 1977.
58. Wood B. J., Banno S. Garnet-orthopyroxene and orthopyroxene—clinopyroxene relationships in simple and complex systems.—Contribs Mineral. and Petrol., 1973, 42, 109.

Чикагский университет,
Геофизический факультет, США

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ РЕЖИМ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО МЕТАМОРФИЗМА (на примере metabazитов)

Л. П. Плюснина

Низкотемпературное (зеленокаменное) изменение вулканогенных и вулканогенно-осадочных пород, слагающих эвгеосинклинальные прогибы, вследствие их значительного площадного развития широко освещено в современной геологической литературе. В обзоре А. Миаширо [34] выделены три типа метаморфической зональности в эвгеосинклинальных образованиях в зависимости

от соотношения градиента температуры и давления. В областях с нормальным геотермальным градиентом (Тарингатура, Новая Зеландия; Новый Южный Уэльс, Австралия; Тасмания; Пуэрто-Рико; Орегон, США; район озер Верхнее и Мичиган, Канада; Чилийские Анды; Урал и др.) устанавливается следующая зональность в направлении уменьшения степени метаморфизма: актинолит + эпидот → пумпеллит + актинолит → пумпеллит + пренит → пренит → пренит + ломонит → ломонит → гейландит + анальцит → морденит. Метаморфическая последовательность в областях с повышенным геотермальным градиентом (Танзава, Япония; Британская Колумбия) характеризуется присутствием вайракита в цеолитовой зоне и одновременным исчезновением пумпеллита и пренита при возрастании температуры. В мощных геосинклинальных трогах с низким геотермальным градиентом (Северная Калифорния, США; Санбагава, Япония; Отаго, Новая Зеландия) метаморфической зональности свойственно присутствие зон с лавсонитом, глаукофаном и клинопироксеном, богатым жадеитом. Наиболее широко развиты области с нормальным геотермальным градиентом, и именно в них сосредоточено большинство медноколчеданных и полиметаллических месторождений. В данной работе рассматривается характерная для этих областей метаморфическая зональность.

В настоящее время среди геологов не выработано единое мнение относительно систематики и выделения границ цеолитовой, пренит-пумпеллитовой и зеленосланцевой фаций, по-видимому, в связи с недостатком экспериментальных данных по устойчивости характерных низкотемпературных минеральных ассоциаций. Так, цеолитовая фация, выделенная Г. Винклером [1] под названием «ломонит-пренит-кварцевая», рядом исследователей сопоставляется с эпигенезом [5, 2]. Наибольшие разногласия касаются объема и границ пренит-пумпеллитовой фации, выделенной Д. Кумбсом на основании изучения метаграувакковых толщ в разрезе Тарингатура [22, 20]. На Урале пумпеллит впервые был описан Д. С. Коржинским в породах горы Благодать и В. А. Заварицким в вулканогенных породах Учалинского района в 1944 г., а в виде самостоятельной пренит-пумпеллитовая фация была выделена лишь в 1963 г. в зеленокаменных толщах Магнитогорского прогиба [15]. А. А. Маракушев на основании термодинамических расчетов рассматривает в метабазитах следующие фации: цеолитовую, лавсонитовую, пренит-пумпеллитовую, пумпеллитовую и эпидот-актинолитовую [13]. Изучая закономерности зонального строения в измененных породах Главной зеленокаменной полосы Среднего Урала, В. П. Логинов [12] выделяет в составе пренит-пумпеллитовой фации низкотемпературную пренитовую и более высокотемпературную пумпеллитовую субфации. Н. Л. Добрецов [5] относит пренит-пумпеллитовую субфацию Д. Кумбса к метагенезу, начиная систематику метаморфических фаций с пумпеллит-стиль-

пномелановой фации, которую рассматривает в широком интервале температуры (300—400°С) при давлении 2,5—3 кбар. В своих последних работах В. А. Глебовицкий [2] выделяет в качестве самостоятельной пумпеллит-актинолитовую фацию, соответствующую устойчивости парагенезиса пумпеллита, актинолита, эпидота и хлорита при избытке кварца.

Наблюдаемая нередко резкая смена низкотемпературных минеральных ассоциаций даже в пределах локальных площадей определяется не только температурным градиентом, но и в значительной мере режимом летучих компонентов в метаморфизирующем флюиде, в первую очередь соотношением химических потенциалов воды и углекислоты [9, 10, 46, 21]. Термодинамические расчеты соответствующих парагенезисов с учетом только водного давления дают несколько завышенные пределы по температуре и давлению [13, 3]. Расчеты в системе H_2O-CO_2 затруднены из-за отсутствия надежных данных по активности воды и углекислоты. Поскольку смесь H_2O-CO_2 резко неидеальна при температурах $<400^\circ C$, то любое допущение идеальности смешения может привести к существенным ошибкам в расчетах [30]. Кроме того, термодинамические расчеты низкотемпературных равновесий осложняются и тем, что при температурах $>200^\circ C$ в результате частичной потери молекулярной воды такие фазы, как ломонтит, монтмориллонит и пумпеллит, ведут себя как минералы переменного состава по содержанию воды. Поэтому наиболее перспективно для оценки $P-T$ условий и флюидного режима низкотемпературного метаморфизма экспериментальное изучение полей устойчивости характерных минеральных парагенезисов в водно-углекислом флюиде.

Минеральные равновесия, определяющие устойчивость мало-железистых ассоциаций зеленокаменного метаморфизма в мета-базитах, могут быть, в первом приближении, описаны в системе $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O-CO_2$. Так как в минеральном ряду ломонтит, пренит, пумпеллит, хлорит, эпидот, актинолит, альбит, кальцит, кварц единственная Na-содержащая фаза — это альбит, то он может рассматриваться в качестве индифферентной фазы. Качественная диаграмма $\mu_{CO_2}-\mu_{H_2O}$ реальных природных парагенезисов была рассмотрена ранее на примере зеленокаменных пород Магнитогорского прогиба с учетом переменности составов сосуществующих фаз по величине отношений Mg/Fe^{2+} и Al/Fe^{3+} [17]. При экспериментальном изучении устойчивости ломонтита и пренита в зависимости от содержания CO_2 во флюиде оказалось, что при их карбонатизации наряду с кальцитом и кварцем образуется Ca-монтмориллонит [44, 6]. В природных условиях монтмориллонит (смектит) весьма распространен среди продуктов низкотемпературного изменения вулканических и осадочных пород [34, 14]. В связи с этим в основу экспериментального изучения была положена схематическая диаграмма $\mu_{CO_2}-\mu_{H_2O}$ (рис. 1), моновариантные равновесия кото-

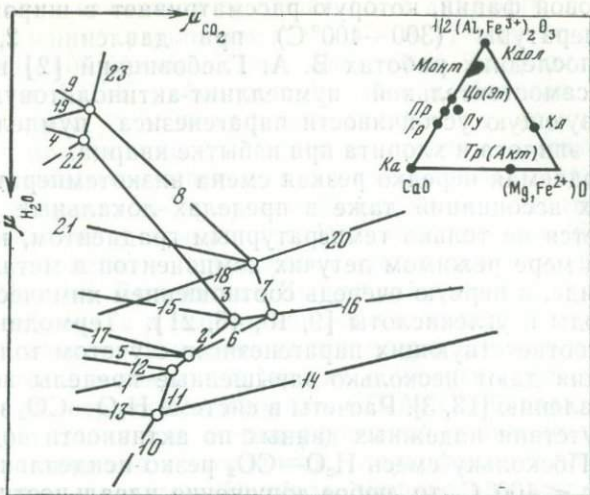


Рис. 1. Схематическая диаграмма в координатах химических потенциалов воды и углекислоты системы $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$. Номера реакций соответствуют таблице

рой определяют пределы устойчивости отдельных фаз и минеральных ассоциаций (см. таблицу).

На этой диаграмме поле устойчивости ломонтита ограничено реакциями¹: $\text{Лом} \rightleftharpoons \text{Пр} + \text{Монт} + \text{Кв} + \text{H}_2\text{O}$ (12), $\text{Лом} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Монт} + \text{Ка} + \text{Кв}$ (11). Согласно Г. Винклеру [1] и Д. Кумбсу [21], реакции, определяющие границы устойчивости ломонтита, характеризуют $P-T$ условия цеолитовой фации регионального метаморфизма. На основании полевых наблюдений в Новозеланской геосинклинали Д. Кумбс оценил переход ломонтита в пренит температурой около 300°C при условии $P_{\text{общ}} = P_{\text{H}_2\text{O}}$. Изучение этих равновесий методом моновариантной ассоциации во флюиде $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ при $P_{\text{фл}} = 1$ кбар позволило ограничить поле устойчивости ломонтита температурным диапазоном $200-270^\circ\text{C}$ и весьма незначительным содержанием CO_2 во флюиде: $X_{\text{CO}_2} < 0,017$ [6]. Анализ природных вод областей развития цеолитовых образований подтверждает низкое содержание углекислоты (порядка 0,02 мол. %) [23]. Пересчет полученных экспериментальных данных для давлений 0,5 и 2,5 кбар показал резкое сокращение поля устойчивости ломонтита при увеличении

¹ Приняты следующие условные сокращения минералов: *Акт* — актинолит; *Ан* — анортит; *Анц* — анальцит; *Вайр* — вайрацит; *Гейл* — гейландит; *Гем* — гематит; *Гр* — гроссулярь; *Ка* — кальцит; *Каол* — каолинит; *Кв* — кварц; *Лом* — ломонтит; *Монт* — монтмориллонит; *Мт* — магнетит; *Пр* — пренит; *Пу* — пумпеллит; *Тр* — тремолит; *Хл* — хлорит; *Цо* — цоизит; *Эп* — эпидот.

№ пп	Реакция
1	$\text{Пр} + \text{Кв} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Лом} + \text{Ка}$
2	$\text{Пр} + 1,44 \text{ CO}_2 + n \text{ H}_2\text{O} = 0,87 \text{ Монт} + 1,44 \text{ Ка}$
3	$1,5 \text{ Пр} + \text{CO}_2 = \text{Цо} + \text{Ка} + 1,5 \text{ Кв} + \text{H}_2\text{O}$
4	$2,5 \text{ Пр} = \text{Гр} + \text{Цо} + 1,5 \text{ Кв} + 2 \text{ H}_2\text{O}$
5	$2,81 \text{ Пу} + 3,24 \text{ Кв} + n \text{ H}_2\text{O} = 5,42 \text{ Пр} + 0,6 \text{ Монт} + 0,56 \text{ Хл}$
6	$\text{Пу} + 2,72 \text{ CO}_2 + n \text{ H}_2\text{O} = 2 \text{ Монт} + 0,2 \text{ Хл} + 2,72 \text{ Ка}$
7	$1,5 \text{ Пу} + 1,4 \text{ CO}_2 = 2,3 \text{ Цо} + 0,3 \text{ Хл} + 1,4 \text{ Ка} + 2,9 \text{ H}_2\text{O}$
8	$1,5 \text{ Пу} + 0,9 \text{ Кв} + 0,4 \text{ CO}_2 = 2,5 \text{ Цо} + 0,3 \text{ Тр} + 0,4 \text{ Ка} + 3,7 \text{ H}_2\text{O}$
9	$2,5 \text{ Пу} + 1,9 \text{ Кв} = 0,4 \text{ Гр} + 3,9 \text{ Цо} + 0,5 \text{ Тр} + 6,3 \text{ H}_2\text{O}$
10	$\text{Лом} + \text{CO}_2 = \text{Каол} + \text{Ка} + 2 \text{ Кв} + 2 \text{ H}_2\text{O}$
11	$\text{Лом} + 0,44 \text{ CO}_2 = 0,87 \text{ Монт} + 0,44 \text{ Ка} + \text{Кв} \pm n \text{ H}_2\text{O}$
12	$3,3 \text{ Лом} = \text{Пр} + 2 \text{ Монт} + 3,3 \text{ Кв} + n \text{ H}_2\text{O}$
13	$2 \text{ Монт} + n \text{ H}_2\text{O} = 1,28 \text{ Лом} + 1,02 \text{ Каол} + 2,3 \text{ Кв}$
14	$2 \text{ Монт} + n \text{ H}_2\text{O} + 0,88 \text{ CO}_2 = 2,23 \text{ Каол} + 0,88 \text{ Ка} + 2,3 \text{ Кв}$
15	$1,66 \text{ Цо} + \text{Кв} + n \text{ H}_2\text{O} = 1,34 \text{ Пр} + \text{Монт}$
16	$1,65 \text{ Цо} + 2,35 \text{ Кв} + n \text{ H}_2\text{O} + 1,44 \text{ CO}_2 = 0,87 \text{ Монт} + 1,44 \text{ Ка}$
17	$2,3 \text{ Пр} + 0,2 \text{ Хл} + 2,3 \text{ CO}_2 = \text{Пу} + 2,3 \text{ Ка} + 1,5 \text{ Кв} + 2,8 \text{ H}_2\text{O}$
18	$2,5 \text{ Хл} + 8,6 \text{ Ка} + 16,9 \text{ Кв} = \text{Пу} + 2,3 \text{ Тр} + 4,2 \text{ H}_2\text{O} + 8,6 \text{ CO}_2$
19	$2 \text{ Пу} + 7,8 \text{ Ка} + 8,2 \text{ Кв} = 5 \text{ Гр} + 0,4 \text{ Тр} + 7,8 \text{ CO}_2 + 6,6 \text{ H}_2\text{O}$
20	$3 \text{ Хл} + 10 \text{ Ка} + 21 \text{ Кв} = 2 \text{ Цо} + 3 \text{ Тр} + 8 \text{ H}_2\text{O} + 10 \text{ CO}_2$
21	$2,5 \text{ Пу} + 0,2 \text{ Хл} + 2,9 \text{ Кв} = 4,3 \text{ Цо} + 0,7 \text{ Тр} + 6,7 \text{ H}_2\text{O}$
22	$\text{Гр} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{Пр} + \text{Ка}$
23	$3 \text{ Гр} + 5 \text{ CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2 \text{ Цо} + 5 \text{ Ка} + 3 \text{ Кв}$

давления и практически полное его выклинивание при $P_{\text{CO}_2} = 60$ бар и $P_{\text{фл}} = 2,5$ кбар [28].

Поле устойчивости пренита ограничено на диаграмме (см. рис. 1) равновесиями: $\text{Пр} + \text{Кв} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Лом} + \text{Ка}$ (1); $\text{Пр} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Монт} + \text{Ка}$ (2); $\text{Пр} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{Цо} + \text{Ка} + \text{Кв} + \text{H}_2\text{O}$ (3); $\text{Пр} \rightleftharpoons \text{Гр} + \text{Цо} + \text{Кв} + \text{H}_2\text{O}$ (4). Последнее равновесие определяет верхнюю границу устойчивости пренита при крайне низком значении μ_{CO_2} и относительно высокой температуре. Экспериментально ее положение определено при $P_{\text{H}_2\text{O}} = 2$ кбар и 403°C [32]. Равновесие (3) изучено нами в смеси $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ при $P_{\text{фл}} = 2$ кбар, его положение на диаграмме $T - X_{\text{CO}_2}$ значительно зависит от величины X_{CO_2} : при $X_{\text{CO}_2} \leq 0,0001$ температуры равновесия — 370°C , а при $X_{\text{CO}_2} = 0,03 - 300^\circ \text{C}$. Дальнейшее возрастание X_{CO_2} приводит к разложению пренита с образованием глинисто-карбонатной ассоциации по реакции (2); пересечение равновесных кривых реакций (2) и (3) ограничивает поле устойчивости пренита низкими значениями $X_{\text{CO}_2} < 0,03$ [4]. Увеличение давления, как и в случае ломонтита, приводит к резкому сокраще-

нию поля устойчивости пренита, и при $P_{\text{фл}}=4$ кбар пренит стабилен во флюиде, практически лишенном CO_2 .

Поле устойчивости пумпеллита на диаграмме $\mu_{\text{CO}_2}-\mu_{\text{H}_2\text{O}}$ ограничено следующими реакциями: $\text{Py} + \text{Kv} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Pr} + \text{Монт} + \text{Хл}$ (5); $\text{Py} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Монт} + \text{Хл} + \text{Ка}$ (6); $\text{Py} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{Цо} + \text{Хл} + \text{Ка} + \text{Кв} + \text{H}_2\text{O}$ (7); $\text{Py} + \text{Кв} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{Цо} + \text{Тр} + \text{Ка} + \text{H}_2\text{O}$ (8); $\text{Py} + \text{Кв} \rightleftharpoons \text{Гр} + \text{Цо} + \text{Тр} + \text{H}_2\text{O}$ (9). Т. Хенриксен и К. Шерман [27] экспериментально изучили реакции, определяющие, по их мнению, верхние и нижние границы устойчивости пумпеллита: $\text{Py} \rightleftharpoons \text{Гр} + \text{Цо} + \text{Хл} + \text{Кв}$ и $\text{Py} \rightleftharpoons \text{Хл} + \text{Пр}$. Поле устойчивости пумпеллита при этом ограничено ими узким интервалом температуры: $310-250^\circ\text{C}$ при $P_{\text{H}_2\text{O}}=5,5$ кбар и $325-265^\circ\text{C}$ при $P_{\text{H}_2\text{O}}=7$ кбар. По этим данным, верхняя граница устойчивости пумпеллита по сравнению с пренитом [32] расположена при значительно более низкой температуре, что противоречит природной метаморфической зональности. К. Нитш [35] экспериментально изучил устойчивость реальных пренит-пумпеллитовых парагенезисов с актинолитом, эпидотом и хлоритом. Положение неинвариантной точки рассмотренной пятиминеральной ассоциации без учета летучести кислорода и содержания CO_2 во флюиде получено при 350°C и $P_{\text{H}_2\text{O}}=2,5$ кбар. Нами в качестве верхней границы устойчивости пумпеллита в водно-углекислом флюиде было рассмотрено равновесие (8), включающее наиболее характерную минеральную ассоциацию metabазитов зоны, переходной к зеленосланцевой фации. Реакция (8) изучена при $P_{\text{фл}}=2$ кбар в зависимости от температуры и мольной доли CO_2 во флюиде и при постоянном $X_{\text{CO}_2}=0,005$ в зависимости от температуры и давления. На диаграмме $T-X_{\text{CO}_2}$ равновесие установлено при 380°C и $X_{\text{CO}_2}=0,005$, при 350°C и $X_{\text{CO}_2}=0,05$ [18]. Для перехода от крайних магнезиальных составов к природным реакция (8) пересчитана на реальные составы фаз: Py_{20} , Акт_{20} , Эн_{26} , определенные по корреляционным диаграммам железистости сосуществующих фаз [17]. Экспериментальное воспроизведение этой реакции позволило оценить влияние железистости на смещение равновесий на диаграммах $T-X_{\text{CO}_2}$ и $P-T$. Особенности состава пумпеллита, обусловленные изоморфизмом (Mg , Fe^{2+}) и (Al , Fe^{3+}), выражаются в его повышенной чувствительности к изменению окислительно-восстановительного потенциала. При умеренно низком значении f_{O_2} (соответствующем буферам $\text{Ni}-\text{NiO}$ и $\text{Mt}-\text{Гем}$) пумпеллит неустойчив и разлагается с выделением Mg -пумпеллита, анортита и хлорита переменной железистости. В условиях буфера $\text{CuO}-\text{Cu}_2\text{O}$ пумпеллит устойчив в температурном интервале от 280 до 390°C , что ограничивает пределы устойчивости мало- и среднежелезистых пумпеллитовых парагенезисов значениями фугитивности кислорода: $-18 \leq \lg f_{\text{O}_2} \leq -12$. Как следует из диаграммы $T-X_{\text{CO}_2}$ (рис. 2), равновесие реакции $\text{Py} + \text{Кв} \rightleftharpoons \text{Акт} + \text{Эн} + \text{Ка}$ в большей мере зависит от X_{CO_2} , чем реакция (8): при

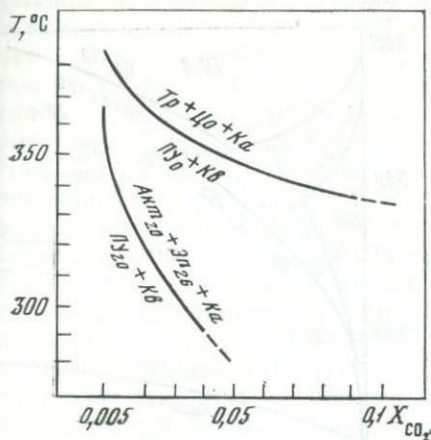


Рис. 2. Смещение верхней границы устойчивости пумпеллинита в координатах температура — мольная доля углекислоты в зависимости от его состава при $P_{\text{фл}}=2$ кбар. Пунктиром показана метастабильная часть равновесий

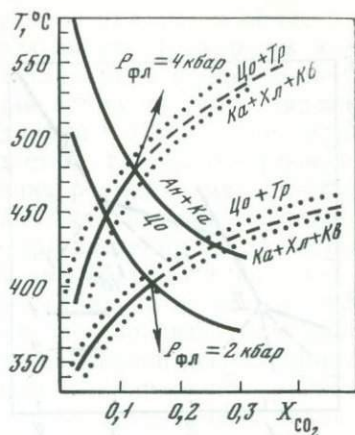


Рис. 3. Граница устойчивости ассоциации цоизит + тремолит + хлорит + кальцит + кварц на диаграмме $T-X_{\text{CO}_2}$. Пунктиром показана метастабильная часть равновесия. Реакция $\text{Цо} \rightleftharpoons \text{Ка} + \text{Ант}$ дана по Д. Керрику и Д. Слотеру [31]

$X_{\text{CO}_2}=0,005 - T=350^\circ \text{C}$, при $X_{\text{CO}_2}=0,03 - T=300^\circ \text{C}$. При $X_{\text{CO}_2}=0,05$ равновесие метастабильно в результате разложения пумпеллинита на монтмориллонит + хлорит + кальцит + кварц по реакции (6). Аналогичное разложение Mg-пумпеллинита начинается лишь при $X_{\text{CO}_2} \geq 0,1$. Увеличение железистости пумпеллинита, таким образом, смещает верхнюю границу его устойчивости в поле более низких значений температуры и X_{CO_2} .

Положение неинвариантной точки ассоциации: пумпеллит + тремолит + цоизит + кальцит + хлорит + кварц на диаграмме $T-X_{\text{CO}_2}$ достаточно надежно определяется пересечением равновесий (8) и (20). В реакции $\text{Хл} + \text{Ка} + \text{Кв} = \text{Цо} + \text{Тр} + \text{Н}_2\text{О} + \text{СО}_2$ (20), в отличие от реакции (8), вода и углекислота выделяются с одной (высокотемпературной) стороны реакции, что обуславливает противоположный наклон и выпуклую форму кривой равновесия с перегибом на максимуме температуры [30]. Реакция (20) изучена в изобарических сечениях в зависимости от X_{CO_2} при $P_{\text{фл}}=2$ и 4 кбар. Положение кривой равновесия для двух сечений по давлению показано на рис. 3. Рассмотренная моновариантная ассоциация стабильна до пересечения с кривой равновесия реакции $\text{Цо} + \text{СО}_2 \rightleftharpoons \text{Ка} + \text{Ант} + \text{Н}_2\text{О}$, которая показана по данным экстраполяции экспериментальной точки Б. Сторре и К. Нитша в область более низких температур [31]. При $P_{\text{фл}}=2$ кбар равновесие (20) стабильно до $X_{\text{CO}_2}=0,12$. Расширение поля устойчивости цоизита в сторону более высоких значений

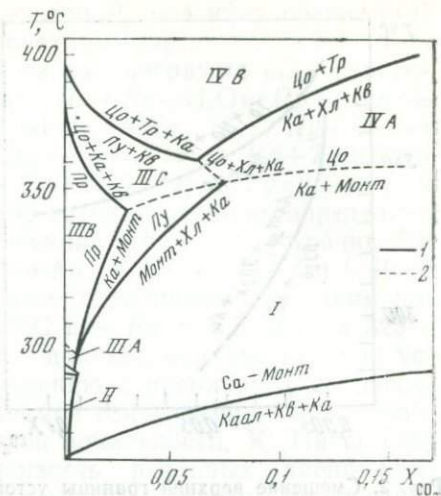
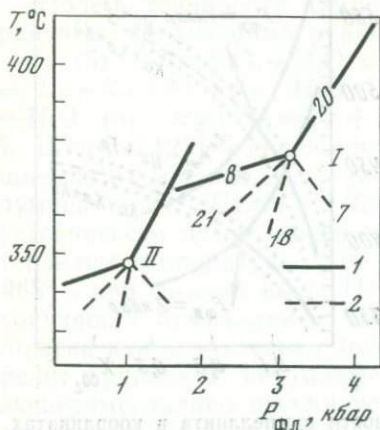


Рис. 4. Смещение поля устойчивости пумпеллинита по температуре и давлению при увеличении содержания во флюиде CO_2

I — невариантная точка ассоциации $\text{Цо} + \text{Тр} + \text{Хл} + \text{Пу} + \text{Ка} + \text{Кв}$ при $X_{\text{CO}_2} = 0,005$; II — то же при $X_{\text{CO}_2} = 0,05$; номера реакций соответствуют таблице; 1 — равновесия, изученные экспериментально; 2 — по расчетным данным

Рис. 5. Границы низкотемпературных фаций в координатах $T-X_{\text{CO}_2}$ при $P_{\text{фл}} = 2$ кбар

1 — границы по экспериментальным данным; 2 — по расчетным данным; римские цифры — обозначения фаций (см. текст)

X_{CO_2} с ростом $P_{\text{фл}}$ подтверждено экспериментально [42]. Полученные данные по реакциям (8) и (20) использованы для определения положения на диаграмме $P-T$ невариантной точки (Цо , Тр , Пу , Хл , Ка , Кв) при $X_{\text{CO}_2} = \text{const}$ (рис. 4). Для низких значений $X_{\text{CO}_2} \sim 0,005$ она смещается в поле более высоких значений $P_{\text{фл}}$ (~ 3 кбар) и более высокой температуры (до 375°C). При возрастании X_{CO_2} до 0,05 ее координаты по давлению отвечают значениям $P_{\text{фл}} \sim 1$ кбар (11).

Приведенные экспериментальные данные свидетельствуют об устойчивости изученных парагенезисов во флюиде с довольно низким содержанием CO_2 . Однако природные флюиды не являются чисто водно-углекислыми и, согласно многочисленным определениям состава газовой-жидких включений в метаморфических минералах, содержат солевые добавки, которые могут заметно изменить соотношение летучестей воды и углекислоты в реальной системе. Для оценки влияния солевых добавок на активность CO_2 в сложном флюиде равновесия $\text{Pr} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Mont} + \text{Ka}$ (2) и $\text{Хл} + \text{Ка} + \text{Кв} \rightleftharpoons \text{Цо} + \text{Тр} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ (20) были изучены в смеси $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{NaCl}$, взятой в качестве наиболее типичного аналога минерализующих компонентов в природном

флюиде. При введении во флюид даже 0,05 М раствора NaCl отмечено существенное смещение равновесия (2) в область более низких значений X_{CO_2} [19] в результате повышения активности CO_2 вследствие эффекта «высаливания» и понижения активности воды благодаря гидратации ионов частично диссоциированной NaCl. В растворах с заданной 0,5 М концентрацией NaCl при $X_{\text{CO}_2} \geq 0,01$ пренит замещается глинисто-карбонатной ассоциацией; при $X_{\text{CO}_2} \geq 0,05$ изученная реакция метастабильна вследствие развития по прениту альбит-кальцитовой ассоциации. Поле устойчивости равновесия (20) при введении 0,1 М раствора NaCl сокращается до $X_{\text{CO}_2} = 0,1$ ($P_{\text{фл}} = 4$ кбар), а в растворе, содержащем 0,5 М NaCl, реакция метастабильна во всем интервале значений X_{CO_2} благодаря развитию по цоизиту плагиоклаз-кальцитовой и по тремолиту доломит-кварцевой ассоциаций. Полученные результаты отражают эффект понижения равновесных значений X_{CO_2} в солевом флюиде по сравнению с водно-углекислым. Рассмотренные низкотемпературные ассоциации метабазитов устойчивы в растворах с низкой концентрацией электролитов типа NaCl, при повышении которой вместо них развиваются ассоциации альбита с кальцитом, доломитом, серицитом и хлоритом, весьма характерные для участков гидротермального изменения метабазитов. Результаты опытов в сложном флюиде подтверждают справедливость вывода, сделанного Д. С. Коржинским, о том, что «в зонах более интенсивного метаморфизма происходит изменение состава не только в отношении воды и углекислоты, но и ряда других компонентов, т. е. «нормальный» метаморфизм переходит в метасоматический» [11, с. 19].

Данные по устойчивости ассоциаций в смеси $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ приведены на диаграмме $T - X_{\text{CO}_2}$ (рис. 5). Следует заметить, что на ней показаны максимально возможные пределы по температуре и содержанию CO_2 для данного изобарического сечения, поскольку равновесия рассмотрены в системе $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$. На примере пумпеллита показано понижение пределов его устойчивости по температуре и мольной доле CO_2 при повышении железистости фаз (см. рис. 2). Аналогично при $P_{\text{фл}} = 4$ кбар актинолит карбонатизируется при $X_{\text{CO}_2} = 0,005$ (в опытах по равновесию $\text{Py} + \text{Kv} \rightleftharpoons \text{Akt} + \text{Эн} + \text{Ка}$ с куприт-теноритовым буфером), в то время как тремолит в таких же $P - T$ условиях начинает замещаться тальком и кальцитом при $X_{\text{CO}_2} \geq 0,1$ [32]. Влияние солевых добавок на понижение равновесных значений X_{CO_2} рассмотрено выше.

Поле устойчивости ломонтита на диаграмме $T - X_{\text{CO}_2}$ (см. рис. 5) фиксирует границы цеолитовой фации (II) в диапазоне $200 - 270^\circ \text{C}$ при низких значениях $X_{\text{CO}_2} \leq 0,007$ ($P_{\text{фл}} = 2$ кбар). Температурный диапазон пренит-пумпеллитовой фации, судя по верхним границам устойчивости ломонтита и пумпеллита, составляет $270 - 350^\circ \text{C}$ (верхний предел приведен по

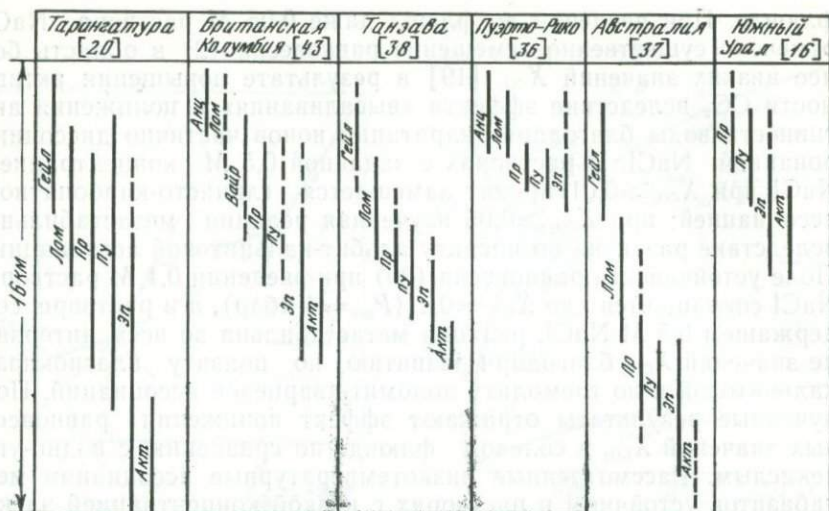


Рис. 6. Вертикальная зональность в зеленокаменно-измененных породах. Зоны в разрезах разных регионов сопоставлены по мощности разрезов

устойчивости реального парагенезиса $Пу_{20}Акт_{20}Эп_{26}$). На диаграмме видно значительное совмещение полей стабильности пренита и пумпеллита с некоторым расширением последнего в поле более высоких значений температуры и X_{CO_2} . Учитывая понижение верхней границы устойчивости пумпеллита при возрастании его железистости и незначительное содержание железа в составе пренитов из метабазитов [43, 17], следует ожидать некоторого сближения верхних границ их стабильности. Совместное развитие пренита и пумпеллита весьма характерно для метабазитов. На рис. 6 показана вертикальная метаморфическая зональность районов Новой Зеландии, Британской Колумбии, Танзавы, Нового Южного Уэльса, Пуэрто-Рико и Южного Урала, которая свидетельствует о том, что обычно пренит и пумпеллит встречаются совместно, однако, вероятно, в зависимости от конкретных условий метаморфизма отдельные регионы появления и исчезновения названных минеральных фаз могут происходить независимо. Наблюдаемая природная зональность метабазитов, незначительный температурный диапазон развития пренит-пумпеллитовой фации, по экспериментальным данным, ставят под сомнение необходимость выделения в ее границах самостоятельной пумпеллит-актинолитовой фации. Значительное совмещение пренит-пумпеллитовых парагенезисов указывают на рациональность выделения в составе этой фации нижней пренитовой (III A), средней пренит-пумпеллитовой (III B) и верхней пумпеллит-актинолитовой (III C) субфаций. Характерно, что пум-

пеллиит-актинолитовая субфация по сравнению с пренит-пумпеллиитовой ограничена более высокими значениями X_{CO_2} и температуры, что соответствует наблюдаемой метаморфической зональности. Опыты в смеси $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ позволили ограничить пренит-пумпеллиитовую фацию по давлению до 3—4 кбар при низком содержании углекислоты во флюиде ($X_{\text{CO}_2} \leq 0,005$). Аналогичные значения $P_{\text{общ}} = 2-4,5$ кбар приводятся также и по геологическим данным для регионов с нормальным геотермическим градиентом [26, 21, 29, 40 и др.]. Естественно, что в водном флюиде, практически не содержащем углекислоту и солевые добавки, устойчивость пренит-пумпеллиитовых ассоциаций по давлению возрастает [13, 3], хотя трудно ожидать существования такого «стерильного» флюида в природе. Зависимость устойчивости пумпеллиита от режима кислорода ($-12 \geq \lg f_{\text{O}_2} \geq -18$), в отличие от практически не содержащего железа пренита, может быть одной из причин его отсутствия в некоторых пренит-эпидотовых ассоциациях, что должно учитываться при оценке давления по характеру ассоциаций. Д. С. Коржинский [8] подчеркивал абиссофобный характер пумпеллиита, исходя из его ассоциации с пренитом и ломонтином в измененных породах горы Благодать и особенностей его состава (высокое содержание воды и кальция).

В условиях низкого потенциала CO_2 нижняя граница зеленосланцевой фации определяется исчезновением пумпеллиита и развитием эпидот-актинолитовой ассоциации [25, 40, 34] в интервале 300—350°С при $X_{\text{CO}_2} \leq 0,06$ ($P_{\text{фл}} = 2$ кбар). На диаграмме $T-X_{\text{CO}_2}$ (см. рис. 5) четко выделяются поле устойчивости цоизит-тремолитовой ассоциации (IV B), отвечающее условиям эпидот-актинолитовой субфации, и поле устойчивости ассоциаций $\text{Цо} + \text{Хл} + \text{Кв}$ и $\text{Хл} + \text{Ка} + \text{Кв}$ (IV A), соответствующее эпидот-хлоритовой субфации зеленосланцевой фации. Ниже равновесия $\text{Цо} \rightleftharpoons \text{Ка} + \text{Монт}$ в интервале 300—220°С устойчива ассоциация $\text{Хл} + \text{Монт} + \text{Ка} + \text{Кв}$ (+ альбит + доломит + серицит в случае флюидов с солевой добавкой NaCl и KCl). Она отвечает условиям мусковит-хлорит-доломит-кварцевой субфации зеленосланцевой фации, выделяемой в метапелитах Западного Вермонта в диапазоне температур 220—300°С и давлений 2—3 кбар [33]. Привлекает внимание резкое несоответствие по $P-T$ условиям нижней границы зеленосланцевой фации, выделяемой в метабазах и метапелитах. Дж. Томпсон [45], проводя корреляцию метаморфической зональности в метапелитах и перемежающихся с ними метабазах Северных Аппалачей, отождествляет с зеленосланцевой фацией в метабазах биотитовую зону метапелитов. Непосредственные данные по нижней температуре образования биотита отсутствуют, но поскольку нижняя изограда биотита в метапелитах совпадает с разложением сидерита в присутствии графита, хлорита и кварца, то, согласно экспериментальным данным по разложению сидерита [24], она опре-

деляется температурой порядка 380—400° С. Однако изограда биотита слишком высока по температуре, чтобы фиксировать нижнюю границу зеленосланцевой фации. По Г. Винклеру [1], за начало метаморфизма зеленосланцевой фации принимается верхний предел устойчивости каолинита, диаспора или На-монтмориллонита. В природных условиях каолинит еще в зоне эпигенеза при избытке кварца переходит в монтмориллонит. Реакция $Kaол + Ka + Kв = Монт$ при низком содержании CO_2 ($X_{CO_2} \ll 0,1$) определена температурой 220—240° С [7]. Диаспор устойчив лишь в бескварцевых парагенезисах и не характерен для продуктов регионального изменения. Определение начала зеленосланцевой фации по устойчивости На-монтмориллонита затруднительно в том отношении, что в природных условиях состав монтмориллонита очень изменчив и зависит от состава вмещающих пород. Соответственно варьируют верхние пределы его стабильности. При изучении равновесия $Пр \rightleftharpoons Монт + Ка$ (2) переход Са-монтмориллонита в кальциевые слюды типа маргарита наблюдался нами при температуре 390—400° С [6]. Метабазиты цеолитовой фации содержат обычно смешанно-слоистый минерал со слоями хлорита и смектита. При переходе к фации зеленых сланцев возрастает количество хлоритовых слоев [14]. Появление самостоятельных образований хлорита может означать переход к фации зеленых сланцев, но граница этого перехода очень расплывчата и может быть определена лишь с применением специальных рентгеновских исследований, что затрудняет ее установление при геологическом картировании. В связи с этим целесообразно в качестве нижней границы зеленосланцевой фации при отсутствии пренит-пумпеллиитовых парагенезисов и при повышенном содержании в метаморфизирующих растворах углекислоты принять нижнюю границу образования эпидота, которой на диаграмме $T - X_{CO_2}$ (см. рис. 5) отвечает реакция разложения цоизита на кальцит и монтмориллонит при 300° С и $X_{CO_2} \sim 0,05$. В природных условиях ей соответствует разложение эпидота на монтмориллонит (каолинит) + гематит + кварц + кальцит. В ореолах горячих источников Вайракей эпидот появляется в иллит-монтмориллонитовой зоне при температуре 220—240° С [41]. Однако необходимо учитывать несколько своеобразный состав горячих источников, растворы которых содержат относительно высокие концентрации солевых добавок, что не свойственно зонам регионального изменения и может значительно понизить температуру образования эпидота. Появление эпидота в метаморфической зональности с увеличением степени метаморфизма довольно четко фиксируется при геологическом картировании, что оправдывает выбор эпидота в качестве репера нижней границы зеленосланцевой фации при отсутствии типичных пренит-пумпеллиитовых парагенезисов. В связи с этим поле устойчивости ассоциации хлорит + монтмориллонит + кальцит + кварц целесообразно выделить в виде самостоятель-

ной фации — глинисто-карбонатной, по Д. Кумбсу [21], или серицит-карбонатной [15]. Так как в природных условиях в интервале 220—300° С развиты серицит и смешанно-слоистые образования монтмориллонита с хлоритом и слюдами, то название «серицит-хлорит-карбонатная фация» более удобно. Серицит-хлорит-карбонатные породы характерны как для продуктов регионального метаморфизма в метабазитах и метапелитах, так и для зон гидротермального изменения в метабазитах. Их образование связано со спецификой флюидного режима, проявляющейся в повышенной активности CO_2 , возможно, в результате присутствия солевых добавок типа NaCl и KCl . Выделение серицит-хлорит-карбонатной фации в условиях повышенного потенциала углекислоты и относительно низких температур особенно необходимо для участков эвгеосинклиналей, где наряду с обычной зональностью (пренит+пумпеллиит → эпидот+актинолит) присутствуют зоны более низкотемпературных кварц-серицит-хлорит-карбонатных пород. Серицит-хлорит-карбонатная → пренитовая → пренит-хлорит-пумпеллиитовая → пумпеллиит-хлорит-эпидотовая → актинолит-эпидотовая зоны были описаны в Баймакском районе Магнитогорского прогиба, где по характеру взаимоотношений минеральных ассоциаций установлено, что самым низкотемпературным является парагенезис серицита, хлорита и карбонатов [15]. Приведенная зональность обусловлена не только градиентом $P-T$ условий, но и различным соотношением потенциалов воды и углекислоты в метаморфизирующем флюиде. Все эти зоны находят свое место на диаграмме $T-X_{\text{CO}_2}$.

Эксперименты, выполненные в сложном флюиде, свидетельствуют о существенном влиянии характера флюида, в первую очередь μ_{CO_2} и f_{O_2} , на устойчивость рассмотренных низкотемпературных ассоциаций. Совершенно очевидно, что отсутствие ломонтита, пренита или пумпеллиита в тех или иных разрезах нельзя рассматривать, по традиции, только в связи с изменением температуры или давления без учета особенностей состава метаморфизирующих растворов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Винклер Г. Генезис метаморфических пород. М.: Мир, 1969.
2. Глебовицкий В. В. Схема минеральных фаций и термодинамический режим метаморфизма.— В кн.: Термодинамический режим метаморфизма. М.: Наука, 1976.
3. Гуревич Л. П. Условия образования минеральных парагенезисов цеолитовой и пренит-пумпеллиитовой фаций.— В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1974. Вып. IV.
4. Гуревич Л. П., Иванов И. П. Устойчивость пренита в метабазитах по экспериментальным данным.— В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1976, Вып. VI.
5. Добрецов Н. Л., Соболев В. С., Хлестов В. В. Фации регионального метаморфизма умеренных давлений. М.: Недра, 1972.
6. Иванов И. П., Гуревич Л. П. Новые экспериментальные данные для уточнения границ цеолитовой фации метаморфизма.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1975, № 3.

7. Иванов И. П., Дмитренко Л. Т., Гуревич Л. П. Проблема увеличения скорости гидротермальных реакций в петрологических экспериментах.—Изв. АН СССР. Сер. геол., 1975, № 10.
8. Коржинский Д. С. Абиссоподобный минерал пумпеллит в породах горы Благодати и реки Туры и о факторе энергии превращения.—Изв. АН СССР. Сер. геол., 1944, № 5.
9. Коржинский Д. С. Особенности постмагматических явлений в вулкано-генных формациях в зависимости от глубинности.—ДАН СССР, 1960, 133, № 5.
10. Коржинский Д. С. Зависимость метаморфизма от глубинности в вулкано-генных формациях.—Труды Лабор. вулканологии АН СССР, 1961, вып. 9.
11. Коржинский Д. С. Проблемы физико-химической теории петрологических процессов.—Изв. АН СССР. Сер. геол., 1962, № 1.
12. Логинов В. П. Пренит-пумпеллитовая фация регионального метаморфизма в Главной зеленокаменной полосе Среднего Урала.—В кн.: Труды II Уральского петрографического совещания. Свердловск: Изд-во УНЦ АН СССР, 1969. Т. 5.
13. Маракушев А. А., Куршакова Л. Д. Минеральные фации зеленокаменного метаморфизма.—В кн.: Труды II Уральского петрографического совещания. Свердловск: Изд-во УНЦ АН СССР, 1969. Т. 5.
14. Миясиро А., Сидо Ф., Юинг Ф. Метаморфизм пород Среднего Атлантического хребта.—В кн.: Петрология изверженных и метаморфических пород дна океана. М.: Мир, 1973.
15. Нечеухин В. М. Вулканогенные горные породы восточной части Баймакского района и некоторые особенности их метаморфизма.—В кн.: Труды I Уральского петрографического совещания. Свердловск: Изд-во УНЦ АН СССР, 1963.
16. Нечеухин В. М. Региональный зеленокаменный метаморфизм вулканогенных пород Баймакского района на Южном Урале.—В кн.: Метаморфизм горных пород Главной вулканогенной зоны Урала. М.: Наука, 1969.
17. Нечеухин В. М., Гуревич Л. П. Зеленокаменный метаморфизм и колчеданное рудообразование.—Тр. Ин-та геологии и геохимии УНЦ АН СССР (Свердловск), 1973, вып. 102.
18. Плюснина Л. П., Иванов И. П. P—T границы и флюидный режим пренит-пумпеллитовой фации метаморфизма по экспериментальным данным.—Изв. АН СССР. Сер. геол., 1977, № 3.
19. Плюснина Л. П., Лихойдов Г. Г. Устойчивость пренита в системе $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$ по экспериментальным данным.—ДАН СССР, 1977, 236, № 3.
20. Coombs D. S. Lower grade mineral facies in New Zealand.—Proc. 21st Intern. Geol. Congr. Copenhagen, 1960, sect. 13.
21. Coombs D. S., Horodyski R., Naylor R. Occurrence of prehnite-pumpellyite facies in Northern Maine.—Amer. J. Sci., 1970, 268, N 2.
22. Coombs D. S., Ellis A. J., Fyfe V., Taylor A. The zeolite facies. With comments on the interpretation on hydrothermal synthesis.—Geochim. et cosmochim. acta, 1959, 17, N 1.
23. Ellis A. J. The chemistry of some explored geothermal systems.—In: Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits. New York, 1967.
24. French B. M., Eugster H. P. Experimental control of oxygen fugacities by graphite-gas equilibrium.—J. Geophys. Res., 1965, 70, N 6.
25. Hashimoto H. Reactions producing actinolites in basic metamorphic rocks.—Lithos, 1972, 5, N 1.
26. Hawkins J. B. Prehnite-pumpellyite facies metamorphism of a graywacke-shale series, Mount Olumpys, Washington.—Amer. J. Sci., 1967, 265, N 9.
27. Hinrichsen T., Schürmann K. Untersuchungen zur Stabilität von Pumpellyite.—Neues Jahrb. Mineral. Monatsh., 1969, 10, N 6.
28. Ivanov I. P., Gurevich L. P. Experimental study of T—X_{CO₂} boundaries of metamorphic zeolite facies.—Contribs Mineral. and Petrol., 1975, 53, N 1.
29. Jolly W. T., Smith R. E. Degradation and metamorphic differentiation of

- the Keweenawan tholeiitic lavas of Northern Michigan, USA.—*J. Petrol.*, 1972, 13, N 2.
30. *Kerrick D. M.* Review of metamorphic mixed volatile (H_2O-CO_2) equilibria.—*Amer. Miner.*, 1974, 59, N 7/8.
 31. *Kerrick D. M., Slaughter J.* Comparison of methods for calculations and extrapolating equilibria in $P-T-X_{CO_2}$ space.—*Amer. J. Sci.*, 1976, 276, N 7.
 32. *Liou J. G.* Synthesis and stability relations of prehnite.—*Amer. Miner.*, 1971, 56, N 3/4.
 33. *McNamara M. J.* The lower greenschist facies in the Scottish highlands.—*Geol. fören. Stockholm förhandl.*, 1965, 87, N 521.
 34. *Miyashiro A.* Metamorphism and Metamorphic Belts. London, 1973.
 35. *Nitsch K. H.* Stabilitätsbeziehungen von Prehnit und Pumpellyit-haltigen Paragenesen.—*Contribs Mineral. and Petrol.*, 1971, 30, N 3.
 36. *Otalora G.* Zeolites and related minerals in Cretaceous rocks of east-central Puerto-Rico.—*Amer. J. Sci.*, 1964, 262, N 8.
 37. *Packham G. H., Crook K.* The principle of diagenetic facies and some of its implications.—*J. Geol.*, 1960, 68, N 4.
 38. *Seki Y., Oki Y., Matsuda T.* et al. Metamorphism in the Tanzawa Mountains, Central Japan.—*J. Geol.*, 1969, 61, N 1.
 39. *Slaughter J., Kerrick D. M., Wall V. J.* Experimental and thermodynamic study of equilibria in the System $CaO-MgO-SiO_2-H_2O-CO_2$.—*Amer. J. Sci.*, 1975, 275, N 2.
 40. *Smith R. E.* Zones of progressive regional burial metamorphism in part of the Tasman geosyncline, Eastern Australia.—*J. Petrol.*, 1969, 10, N 1.
 41. *Steiner A.* Clay minerals in hydrothermally altered rocks at Wairakei, New Zealand.—*Clays and Clay Miner.*, 1968, 16, N 2.
 42. *Storre B., Nitsch K. H.* Die Reaction $2 \text{Zoisite} = 3 \text{Anortite} + \text{Calcite}$.—*Contribs Mineral. and Petrol.*, 1972, 35, N 1.
 43. *Surdam R. C.* Electron microprobe study of prehnite and pumpellyite from the Karmutsen group Vancouver Island, British Columbia.—*Amer. Miner.*, 1968, 54, N 1/2.
 44. *Thompson A. B.* P_{CO_2} in low grade metamorphism, zeolite, carbonate, clay mineral, prehnite relations in the system $CaO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$.—*Contribs Mineral. and Petrol.*, 1971, 33, N 2.
 45. *Thompson J. B., Norton S. A.* Paleozoic regional metamorphism in New England and adjacent areas.—In: *Studies of Appalachian Geology: Northern and Maritime*. New York, 1968.
 46. *Zen E-an.* The zeolite facies: an interpretation.—*Amer. J. Sci.*, 1961, 259, N 5.

— Институт экспериментальной минералогии АН СССР,
Черноголовка

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ РАСТВОРЫ ПИРОКСЕНА И ГРАНАТА

С. К. Саксена

В последние 20 лет геохимии уделяют повышенное внимание термодинамической теории кристаллических растворов силикатов. За ранними работами В. С. Соболева [3] и Х. Рамберга [27] последовали работы Р. Кретца [15], Р. Мюллера [21—23],

Р. Бредли [4], Дж. Томпсона [37, 38] и Л. Л. Перчука [2, 26], которые изучили кристаллохимические закономерности, объяснили значения химических потенциалов силикатных компонентов в растворах и применили к ним термодинамику идеальных и неидеальных растворов. Многие из этих идей были обобщены С. Саксеной [32]. Приятно отметить, что к этой быстро развивающейся области минералогии присоединились многие молодые геохимики, в результате чего за последние несколько лет накоплена важная информация.

Цель этой работы — представить модели растворов трех важных пороодообразующих минералов — ортопироксена, клинопироксена и граната и обсудить примеры фазовых равновесий в природных системах с участием этих минералов. Глиноземистые пироксены в этой работе не рассматриваются.

НЕКОТОРЫЕ КОММЕНТАРИИ К ТЕРМОДИНАМИКЕ ВНУТРИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Р. Мюллер [21—23] исследовал термодинамику распределения катионов по энергетически неэквивалентным кристаллографическим позициям, используя представления Дж. Дайнса [8]. В последние несколько лет этот вопрос подробно изучался Я. Матсуи и С. Банно [17], Дж. Томпсоном [37, 38], Дж. Гровером и П. Орвилем [13] и Б. Вудом [40]. Порядок-беспорядок в кристаллах может быть также рассмотрен с использованием модели Брэг-Виллиамса [5, 12, 19] и модели «простого равновесия», созданной А. Навроцким и О. Клеппа [20] для шпинелей.

Д. Вирго и С. Хафнер [39] использовали подход Р. Мюллера, допустив идеальность смешения компонентов в позициях M_1 и M_2 ортопироксенов. После накопления данных по заполненности позиций в ортопироксене С. Саксена и С. Гоуз [35] сочли необходимым ввести параметр взаимодействия, учитывающий неидеальность смешения для каждой позиции.

Согласно модели идеального смешения, или модели идеальных позиций, активность компонента i в ортопироксене¹ выражается в виде:

$$a_i^{Opx} = X_i^{M_1} X_i^{M_2}, \quad (1)$$

где X — заполненность позиции. В случае неидеального смешения необходимо ввести множитель, который по аналогии с фазовыми равновесиями может быть назван коэффициентом активности позиции. Следовательно,

$$a_i^{Opx} = X_i^{M_1} \gamma_i^{M_1} X_i^{M_2} \gamma_i^{M_2}. \quad (2)$$

¹ Приняты следующие условные сокращения минералов: *Alm* — алмаундин; *An* — анортит; *Cen* — клиноэнстатит; *Cfs* — клиноферросилит; *Cpx* — клинопироксен; *Di* — диопсид; *Gar* — гранат; *Gr* — гроссуляр; *Hed* — геденбергит; *Opx* — ортопироксен; *Pyr* — пироп; *Sp* — спессартин.

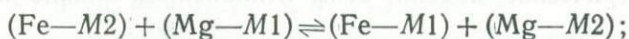
Эти две кристаллографические позиции рассматриваются как две взаимопроникающие подсистемы, более или менее независимые друг от друга и образующие самостоятельные растворы. Полная энергия делится таким образом, словно она складывается из парциальных энергий позиций. Это соответствует общепринятой практике определения парциальных молярных термодинамических свойств. Правильные результаты можно получить, если считать, что парциальные молярные свойства служат характеристикой компонентов, находящихся в растворе. Эта точка зрения может вызвать существенное возражение: компонент раствора является существенной частью его и поэтому не может иметь свои собственные свойства. Мы можем рассматривать энергетическое свойство позиции, например $Mg-M1$, как общую реакцию кристаллической системы на введение в нее бесконечно малого количества Mg в $M1$ при постоянстве P и T и заполненности других позиций. Термодинамическое равновесие требует, чтобы при любом изменении заполненности, каким бы малым оно ни было, произошло перераспределение компонентов. Выделение позиций, следовательно, делается только с целью определения их собственных свойств. В итоге позиция не фигурирует как отдельная фаза, а всегда является частью раствора.

В такой модели с двумя подсистемами ($M1$ и $M2$) отдельно не рассматривалось взаимодействие между ионом в позиции $M1$ и ионом в позиции $M2$. Возникла необходимость введения W — параметра взаимодействия в «простой смеси» [14], поскольку данные по заполненности позиций в ортопироксене [33] не могли быть приведены в соответствие с изотермами распределения, вычисленными по моделям идеальных растворов.

Изотермы распределения, особенно в интервале низких температур ($500-700^\circ C$), в соответствии с моделью «простой смеси», могут быть представлены следующим уравнением:

$$\ln K_a = \ln K_D + \frac{W^{M1}}{RT} (1 - 2X_{Fe}^{M1}) - \frac{W^{M2}}{RT} (1 - 2X_{Fe}^{M2}), \quad (3)$$

где K_a — константа равновесия реакции:



K_D — коэффициент распределения $(X_{Fe}^{M1} X_{Mg}^{M2}) / (X_{Fe}^{M2} X_{Mg}^{M1})$.

Очевидно, что оба параметра W в уравнении (3) не могут интерпретироваться как один параметр W для макрофазы. Заметим, что если все параметры W определены из экспериментальных данных по заполненности позиций, они будут иметь следующие свойства: поскольку X^{M1} и X^{M2} являются функциями

температуры и степени заполненности соседних позиций, то и параметры попадают в те же зависимости. Другими словами, при определении параметра взаимодействия W^{M1} в ортопироксене принимается во внимание заполненность позиции $M2$. Однако поскольку заполненности позиций взаимозависимы, нет необходимости использовать указанное выше утверждение, исключая случаи взаимодействия между различными позициями. Мы можем ввести еще ряд дополнительных энергетических параметров взаимодействия, но делать это имеет смысл лишь в том случае, когда заполненность позиций будет плохо описываться двухпараметрической моделью. Только для ортопироксенов имеются полные данные по внутрикристаллическому распределению компонентов, и эти данные достаточно хорошо описываются моделью с двумя параметрами W . Теоретически ортопироксен можно рассмотреть как твердый раствор четырех составляющих: $Mg-M1$, $Mg-M2$, $Fe-M1$, $Fe-M2$. Однако описание термодинамических свойств такого раствора потребовало бы введения шести или более параметров взаимодействия. Как было показано выше, практически это совершенно излишне.

Может показаться, что данные по внутрикристаллическому распределению бесполезны с точки зрения термодинамики минералов. Однако на примере пироксена показано, что из них может быть получена важная информация о термодинамических свойствах минералов переменного состава. Вместе с тем не следует забывать, что применение метода Мессбауэра к исследованию более сложных растворов ограничено. Пока не развиты другие экспериментальные методы, определение термодинамических свойств твердых растворов из данных по внутрикристаллическому распределению будет ограничено.

Ортопироксен. Раствор $FeSiO_3$ и $MgSiO_3$ в ортопироксене сейчас можно рассматривать как близкий к идеальному при температуре выше $900^\circ C$. Этот вывод основан на распределении $Fe-Mg$ в сосуществующих фазах природных ассоциаций [16] и на данных С. Саксены и С. Гоуза [35] и Д. Вирго и С. Хаффнера [39] по внутрикристаллическому распределению. Ниже $900^\circ C$ следует ожидать небольшое положительное отклонение от идеального раствора. Ввиду ряда неточностей в термодинамических расчетах фазовых равновесий и упрощений, вводимых в геотермометрические модели, этим отклонением можно пренебречь.

Там, где это необходимо по природе петрологических данных, можно учесть поправку на неидеальность в интервале температуры от 600 до $900^\circ C$, используя выражения:

$$RT \ln \gamma_{Fe} = X_{Mg}^2 [A_0 + A_1 (3X_{Fe} - X_{Mg})]; \quad (4)$$

$$RT \ln \gamma_{Mg} = X_{Fe}^2 [A_0 - A_1 (3X_{Mg} - X_{Fe})], \quad (5)$$

где A_0 и A_1 определяются в виде (упрощенные выражения С. Саксены [32]):

$$A_0 = -1659 + 2565 \left(\frac{10^3}{T \cdot K} \right); \quad (6)$$

$$A_1 = -171 + 400 \left(\frac{10^3}{T \cdot K} \right). \quad (7)$$

Заметим, что для идеальных растворов мы используем:

$$a_i^{Opx} = X_i^{M1} X_i^{M2} \quad (8)$$

или

$$a_i^{Opx} = X_i^{Opx} = \frac{1}{2} (X_i^{M1} + X_i^{M2}). \quad (9)$$

Последнее выражение справедливо для идеального раствора упорядоченной фазы, тогда как первое характеризует идеальный раствор субфазы (подрешеток). Выражение для макрофазы можно использовать, если отсутствуют данные по фазовому равновесию. Модель с идеальными растворами в подрешетках дает отрицательное отклонение от идеальности.

Клинопироксены. Безглиноземистые клинопироксены могут быть растворами двух или четырех главных компонентов: $MgMgSi_2O_6$ (*Cen*), $MgCaSi_2O_6$ (*Di*), $FeFeSi_2O_6$ (*Cfs*), $FeCaSi_2O_6$ (*Hed*). Модель раствора в позиции M1 можно рассматривать как бинарный раствор (Fe, Mg), а в позиции M2 — как тройной раствор (Fe, Mg, Ca). Из-за отсутствия какой бы то ни было информации в растворе о позиции M1 можно считать раствор идеальным при высоких температурах; тройной раствор позиции M2 отчетливо неидеален. В таком растворе активность диоксида ($MgCaSi_2O_6$) и клиноэнстатита ($MgMgSi_2O_6$) выражается так:

$$a_{Di}^{Cpx} = X_{Mg}^{M1} X_{Ca}^{M2} X_{Ca}^{M2}, \quad a_{Cen}^{Cpx} = X_{Mg}^{M1} X_{Mg}^{M2} X_{Mg}^{M2}. \quad (10)$$

Заметим, что поскольку

$$X_{Fe}^{M1} \rightarrow 0, \text{ то } X_{Ca}^{M2} \rightarrow X_{Di}, \quad X_{Mg}^{M2} \rightarrow X_{Cen}.$$

Выражения для коэффициентов активности следующие:

$$RT \ln \gamma_{Mg}^{M2} = W_{Mg-Ca} X_{Ca}^2 + W_{Mg-Fe} X_{Fe}^2 + X_{Fe} X_{Ca} (W_{Mg-Ca} - W_{Fe-Ca} + W_{Mg-Fe}), \quad (11)$$

$$RT \ln \gamma_{Ca}^{M2} = W_{Fe-Ca} X_{Fe}^2 + W_{Mg-Ca} X_{Mg}^2 + X_{Mg} X_{Fe} (W_{Fe-Ca} - W_{Mg-Fe} + W_{Mg-Ca}), \quad (12)$$

где X — заселенность позиций M2. Хотя параметр W относится к позициям, следует заметить, что W_{Mg-Ca}^{M2} и W_{Cen-Di} не различаются. Аналогично все другие W для позиций равны величинам

нам W конечных членов твердых растворов. Приблизительные значения W в интервале температуры 900—1300° С соответствуют (в кал/моль) [33]:

$$W_{\text{Mg-Ca}} = 6531, \quad W_{\text{Fe-Ca}} = 5200,$$

$$W_{\text{Mg-Fe}} = 5218 - 16\,807 \left(\frac{10^3}{T \text{ } ^\circ\text{K}} \right) + 14\,280 \left(\frac{10^3}{T \text{ } ^\circ\text{K}} \right)^2. \quad (13)$$

Гранаты. Пироп ($\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$), альмандин ($\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$), гроссуляр ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$) и спессартин ($\text{Mn}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$) — четыре основных компонента глиноземистых гранатов. Для характеристики отношений состав — активность можно использовать однопараметрическую модель простой смеси. На основе данных по распределению Fe, Mg, Mn и Ca между гранатом и другими сосуществующими минералами вводится упрощенная модель растворов, описанная С. Саксеней [32]. Результаты экспериментальной работы Дж. Гангули и Дж. Кеннеди [11] дают следующие значения параметров обменной энергии (в кал/моль):

$$W_{12} = 2979 \pm 369 \quad W_{23} \approx 0$$

$$W_{13} = 3830 \pm 220 \quad W_{24} \approx 0$$

$$W_{14} = 3200 \pm 600 \quad W_{34} \approx 0$$

Компонентами 1, 2, 3 и 4 являются Mg, Fe, Ca, Mn соответственно. Очевидно, что свойства твердых растворов граната во многом зависят от размеров катионов. Чем больше разница в размерах ионов, тем больше значение W .

Экспериментальные работы Р. Ньютона, Т. Чарлу и О. Клеппа [25] подтверждают данные Дж. Гангули и Дж. Кеннеди. Измерения теплоты растворения, проведенные первыми авторами, показывают, что экспериментальные результаты лучше всего описываются двухпараметрическим уравнением Маргулиса для избыточной энтальпии смешения:

$$\Delta H^E = 3 (X_{\text{Ca}} X_{\text{Mg}} W_{\text{Ca-Mg}} + X_{\text{Ca}} X_{\text{Mg}}^2 W_{\text{Mg-Ca}}), \quad (14)$$

где W — параметры Маргулиса. Значения этих параметров: $W_{\text{Ca-Mg}} = 2000$ и $W_{\text{Mg-Ca}} = 3820$ кал/моль.

РАСЧЕТ ЗНАЧЕНИЙ W ПО СОСТАВАМ СОСУЩЕСТВУЮЩИХ МИНЕРАЛОВ

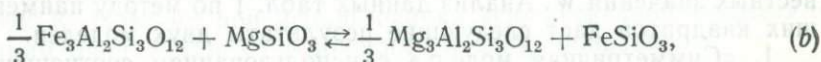
В табл. 1 представлен химический состав сосуществующих граната и ортопироксена из чарнокитов Швеции и некоторых других пород гранулитовой фации. В пяти образцах температура кристаллизации сосуществующих пироксенов оценена с помощью геотермометра [33], основанного на данных М. Росса и Дж. Хьюбера [30]. Получен интервал значений температуры от 1083 до 1163° К. На основании геологического положения пород, их минеральных ассоциаций и составов минералов предполагается, что другие породы также сформировались при температуре, близкой к 1098° К.

Таблица 1. Составы сосуществующих граната и ортопироксена в метаморфических породах гранулитовой фации

№ пп	№ обр.	X_{Gar}				X_{Opx}		T, °K	W, кал/моль по уравнению (18)	
		Fe	Mn	Ca	Mg	Fe	Mg		наблю- даемое	расчет- ное
1	T ₃ /66	0,478	0,007	0,173	0,342	0,330	0,670	1083	1982	1912
2	T ₁ /66	0,502	0,016	0,294	0,189	0,394	0,606	—	2847	2811
3	1/66	0,698	0,036	0,208	0,058	0,751	0,249	—	3320	3414
4	1H	0,590	0,034	0,204	0,172	0,450	0,550	1098	2977	2957
5	3H	0,616	0,029	0,194	0,161	0,498	0,502	1098	2851	3034
6	7H	0,516	0,009	0,200	0,270	0,361	0,639	1163	2402	2421
7	XYZ	0,800	0,004	0,094	0,102	0,860	0,140	—	3210	3206
8	6	0,680	0,074	0,190	0,056	0,760	0,240	—	3259	3300
9	8	0,575	0,026	0,096	0,290	0,380	0,620	—	1941	2114
10	10	0,400	0,001	0,140	0,430	0,290	0,710	—	1466	1483
11	9	0,505	0,013	0,048	0,434	0,360	0,640	—	1531	1427
12	10	0,553	0,013	0,076	0,358	0,400	0,600	—	1606	1828
13	Ch199	0,620	0,024	0,206	0,150	0,580	0,420	—	2411	2540
14	S347	0,647	0,031	0,195	0,127	0,550	0,450	—	3088	3047
15	V2	0,697	0,036	0,212	0,053	0,730	0,270	1083	3727	3441
16	8079	0,702	0,031	0,203	0,063	0,730	0,270	—	3365	3398

1—6, 15 — Варберг-Халмстад (Швеция) [31]; 7 — по [28]; 8, 14, 16 — Гренландия (С. Саксена, неопубликованные данные); 9, 10 — Адирондак, Нью-Йорк (США) [6]; 11, 12 — Лапландия [9]; 13 — по [36].

В равновесии мы имеем:



при которых константа равновесия:

$$K_b = \exp\left(\frac{-P \Delta V_b}{RT}\right) = \left(\frac{X_{Mg}}{X_{Fe}}\right)^{Gar} \left(\frac{X_{Fe}}{X_{Mg}}\right)^{Opx} \left(\frac{\gamma_{Mg}}{\gamma_{Fe}}\right)^{Gar} \left(\frac{\gamma_{Fe}}{\gamma_{Mg}}\right)^{Opx}. \quad (15)$$

После логарифмирования и необходимых преобразований имеем:

$$\begin{aligned} RT \ln \left(\frac{\gamma_{Mg}}{\gamma_{Fe}}\right)^{Opx} - RT \ln K_D = \\ = (P \Delta V_b - RT \ln K_b) + RT \ln \left(\frac{\gamma_{Mg}}{\gamma_{Fe}}\right)^{Gar} \end{aligned} \quad (16)$$

где K_D — член, характеризующий составы в уравнении (15). Из уравнений (4) и (5) получаем:

$$RT \ln \left(\frac{\gamma_{Mg}}{\gamma_{Fe}} \right)^{Opx} = A_0 (X_{Fe} - X_{Mg}) - A_1 [X_{Fe}^2 (3X_{Mg} - X_{Fe}) + X_{Mg}^2 (3X_{Fe} - X_{Mg})]. \quad (17)$$

Для граната использование моделей бинарных «простых смесей» изоморфных рядов пироп — гроссуляр, пироп — спесартин и пироп — альмандин дает:

$$RT \ln \left(\frac{\gamma_{Mg}}{\gamma_{Fe}} \right)^{Gar} = W_{Mg-Fe} (X_{Fe} - X_{Mg}) + W_{Mg-Ca} + W_{Mg-Mn} X_{Mn}. \quad (18)$$

Если допустить, что свойства одного из бинарных растворов *Pyr—Gros* описываются асимметричными функциями, и не учитывать малое содержание Mn в гранате, можно получить [32, с. 18]:

$$RT \ln \left(\frac{\gamma_{Mg}}{\gamma_{Fe}} \right)^{Gar} = W_{Mg-Fe} (X_{Fe} - X_{Mg}) + X_{Ca} \left[X_{Ca} + \frac{1}{2} (X_{Fe} - X_{Mg}) \right] W_{Mg-Ca} + X_{Ca} \left[\frac{1}{2} (1 - X_{Ca}) + X_{Mg} \right] W_{Ca-Mg}. \quad (19)$$

Если мы определим A_0 и A_1 по уравнениям (6) и (7) соответственно и подставим (17), (18) или (19) в соотношение (16), то останутся одна константа ($= P\Delta V_b - RT \ln K_b$) и три неизвестных значения W . Анализ данных табл. 1 по методу наименьших квадратов даст следующие результаты двух моделей.

1. «Симметричная модель» с использованием соотношения (18), все данные в кал/моль:

$$P\Delta V_b - RT \ln K_b = 893, \quad W_{Mg-Fe} = W_{Fe-Mg} = 2520, \\ W_{Mg-Ca} = W_{Ca-Mg} = 3820.$$

2. «Асимметричная модель» с использованием уравнения (19):

$$P\Delta V_b - RT \ln K_b = 1130, \quad W_{Mg-Fe} = W_{Fe-Mg} = 2580, \\ W_{Mg-Ca} = 3840, \quad W_{Ca-Mg} = 2340.$$

Реальная оценка точности расчетов должна учитывать погрешности при установлении температуры образования пород, химико-аналитические ошибки определения составов минералов и статистические отклонения. Хотя здесь не указаны пределы ошибок, важно отметить согласованность этих результатов с ре-

Таблица 2. Коэффициент активности в бинарном растворе гроссуляр — пироп при 1098° К

$X_{Gr\acute{o}s}$	X_{Pyr}	Симметричная модель		Асимметричная модель	
		γ_{Ca}	γ_{Mg}	γ_{Ca}	γ_{Mg}
0,1	0,9	4,129	1,018	4,651	1,005
0,2	0,8	3,068	1,073	3,678	1,027
0,3	0,7	2,358	1,171	2,899	1,074
0,4	0,6	1,878	1,323	2,297	1,878
0,5	0,5	1,549	1,549	1,844	1,308

зультатами Дж. Гангули и Дж. Кеннеди [11], а также Р. Ньютона и др. [24].

Результаты расчетов по «симметричной модели» для твердого раствора гроссуляр — пироп почти совпадают с данными Дж. Гангули и Дж. Кеннеди, т. е. 3830 ± 220 кал/моль. Результаты расчетов по второй модели близко совпадают с данными, полученными Р. Ньютоном и др., т. е. $W_{Mg-Ca} = 3820$ и $W_{Ca-Mg} = 2000$ кал/моль.

В табл. 2 представлены значения коэффициентов активности пироп в бинарном растворе при 1098° К по «симметричной» и «асимметричной» моделям, рассчитанные соответственно по уравнениям:

$$RT \ln \gamma_{Mg} = W_{Mg-Ca} (1 - X_{Mg})^2; \quad (20)$$

$$RT \ln \gamma_{Mg} = X_{Ca}^2 [W_{Mg-Ca} + 2X_{Mg} (W_{Ca-Mg} - W_{Mg-Ca})]. \quad (21)$$

Следует отметить, что даже в интервале составов 0—20 мол. % гроссуляра разница в коэффициентах активности, рассчитанных по двум моделям, составляет до 500 кал при 1098° К. Поэтому при использовании «симметричной модели» с одним параметром W необходимо вводить поправку.

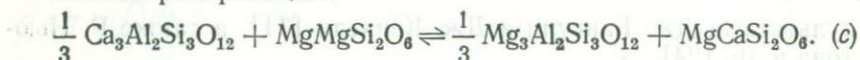
Значение W_{Mg-Mn} нельзя определить по данным табл. 1 из-за небольших изменений содержания Mn.

РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН ИЗ ДАННЫХ ПО ФАЗОВЫМ РАВНОВЕСИЯМ

Значения термодинамических величин, рассчитанных в этом разделе, следует рассматривать как приблизительные. Главная наша задача — продемонстрировать возможности развиваемых здесь методов для расчета достаточно точных термодинамических значений на основе данных по фазовым равновесиям с участием кристаллических растворов. Ошибки в расчетных значениях связаны с неточностью как определения параметров обменной энергии W для растворов, так и экспериментальных данных по составам сосуществующих фаз.

Недавно Р. Ньютон и др. [25] определили энтропию пироба, объединив калориметрические данные и данные по фазовым равновесиям с участием пироба. Ю. Н. Колесник и др. [14] также определили энтропию пироба, используя калориметрию и результаты ИКС. Есть также возможность, используя составы сосуществующих фаз, определить довольно узкие пределы значений энтропии, удовлетворяющие равновесиям с участием пироба, при условии, что имеются данные по температуре кристаллизации и активности компонентов. В этой части приведены оценки энтропии пироба на основе составов сосуществующих фаз.

Рассмотрим реакцию:



В равновесии

$$K_c \exp\left(\frac{-P \Delta V_c}{RT}\right) = \left(\frac{a_{\text{Mg}}}{a_{\text{Ca}}}\right)^{\text{Gar}} \left(\frac{a_{\text{Dt}}}{a_{\text{Cen}}}\right)^{\text{Cpx}}. \quad (22)$$

Уравнение (16) можно преобразовать к виду:

$$-\Delta G_c^0 - P \Delta V_c = RT \ln \left(\frac{X_{\text{Pyr}}}{X_{\text{Gr}}}\right) \left(\frac{\gamma_{\text{Mg}}}{\gamma_{\text{Ca}}}\right) \left(\frac{a_{\text{Dt}}}{a_{\text{Cen}}}\right), \quad (23)$$

где

$$\Delta G_c = G_{\text{Dt}}^0 + \frac{1}{3} G_{\text{Pyr}}^0 - \frac{1}{3} G_{\text{Gr}}^0 - G_{\text{Cen}}^0 \quad (24)$$

и

$$\Delta V_c = V_{\text{Dt}} + \frac{1}{3} V_{\text{Pyr}} - \frac{1}{3} V_{\text{Gr}} - V_{\text{Cen}}. \quad (25)$$

Энтальпия пироба при 970° К была недавно определена Т. Чарлу и др. [7]. Значения энтальпии и энтропии гроссуляра и клиноэнстатита можно найти в справочнике Р. Роби и Д. Вальдбаума [29]. Для диопсида значение энтальпии можно взять по данным А. Навроцкого и В. Кунса [18], а значение энтропии — по Р. Роби и Д. Вальдбауму [29]. Пренебрегая зависимостью ΔV_c от T и P , получим:

$$-\Delta H_c + T \Delta S_c - P \Delta V_c = RT \ln \left(\frac{X_{\text{Pyr}}}{X_{\text{Gr}}}\right) \left(\frac{\gamma_{\text{Mg}}}{\gamma_{\text{Ca}}}\right) \left(\frac{a_{\text{Dt}}}{a_{\text{Cen}}}\right). \quad (26)$$

Для коэффициентов активности граната получим:

$$RT \ln \frac{\gamma_{\text{Mg}}}{\gamma_{\text{Ca}}} = W_{\text{Mg-Mn}} X_{\text{Sp}} + W_{\text{Mg-Fe}} X_{\text{Alm}} + W_{\text{Mg-Ca}} (X_{\text{Gr}} - X_{\text{Pyr}}). \quad (18')$$

Таблица 3. Состав сосуществующих фаз, температура кристаллизации и оценки энтропии пироба

№ обр.	Гранат				Клинопироксен			T, °K	ΔS_e , кал/бар/моль
	X _{Mg}	X _{Fe}	X _{Ca}	X _{Mn}	X _{Mg}	X _{Fe}	X _{Ca}		
1Н	0,173	0,590	0,204	0,033	0,358	0,202	0,440	1098	7,68
3Н	0,161	0,616	0,194	0,029	0,339	0,221	0,440	1098	7,92
7Н	0,270	0,516	0,200	0,009	0,409	0,151	0,440	1163	7,38
T2/66	0,230	0,533	0,227	0,010	0,363	0,159	0,478	1083	8,60
T3/66	0,342	0,478	0,173	0,007	0,420	0,119	0,461	1083	8,00
V2	0,053	0,697	0,212	0,036	0,183	0,361	0,456	1083	8,47
									8,00±2,0*

* Оцениваемая ошибка связана с ошибкой определения ΔH и представляет максимальное отклонение от среднего значения.

Для клинопироксена могут быть использованы соотношения (11) и (12). При 1000° К (без поправки принято значение энthalпии пироба при 970° К) получаем: $\Delta H_e = 5144 \pm 2037$ кал/моль.

Оцененная ошибка представляет собой квадратный корень из суммы квадратов ошибок определения энтропии каждой фазы при 298° К. В табл. 3 приведены данные по составу сосуществующих граната и клинопироксена в породах гранулитовой фации. Геологическое положение этих пород описано в работе С. Саксены [31]. Температура кристаллизации оценивалась по парам ортопироксен — клинопироксен из этих же пород или близко расположенной породы при помощи геотермометра, основанного на данных М. Росса и Дж. Хюбнера [30]. Следует отметить, что поправка на давление в этих расчетах незначительна, так как ΔV_e в обменной реакции мала (—0,020 кал/бар). Оценка давления при образовании пород дает значение 3—5 кбар [34]. Используя данные табл. 3, мы получаем $\Delta S_e(1000^\circ \text{K}) = 8,00 \pm 2,0$ э. е., а отсюда энтропия пироба (1000° К) = 194 ± 2,8 э. е. Оцененная ошибка представляет собой максимальное отклонение, связанное с ошибками определения отдельных величин. Полученная энтропия довольно велика по сравнению с энтропией гроссуляра (180,67 э. е.) и с суммой энтропий окислов (185,40 э. е.). Так как известна ΔS следующей реакции:



можно оценить энтропию для пироба при 298° К из отношений:

$$\Delta S_d = S_{\text{Пир}}(1000^\circ \text{K}) - \sum S_{\text{окислы}}(1000^\circ \text{K});$$

$$S_{\text{Пир}}(298^\circ \text{K}) = \sum S_{\text{окислы}}(298^\circ \text{K}) + \Delta S_d,$$

которые дают $S_{\text{Пир}}(298^\circ \text{K}) = 69,74$ э. е.

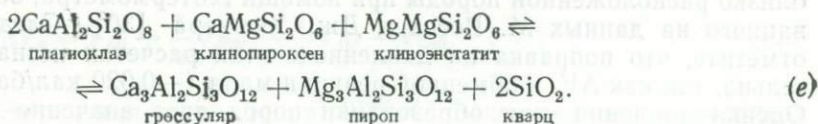
Использование данных Р. Ньютона и др. [25] по теплоемкости дает значение ~ 75 э. е.

Энтропия пироба оценивалась также Р. Ньютоном и др. [25], а также Ю. Н. Колесником и др. [1]. Ими были получены величины 64,05 и 66,23 э. е. соответственно. Все эти значения существенно выше предсказанных на основе объемного метода [33]. Р. Ньютон и др. [25] предположили, что это может быть связано с высокой амплитудой колебаний или позиционным беспорядком маленького иона Mg^{2+} в крупной восьмикординационной позиции граната.

ПЕТРОГЕНЕЗИС ЧАРНОКИТОВ

Чарнокиты распространены во многих частях света и обычно тесно связаны с метаморфическими породами гранулитовых фаций и анортозитами. Существует мнение, что чарнокиты являются метаморфическими породами осадочного или магматического происхождения. Анализ экспериментальных данных [34] по ассоциациям чарнокитов позволяет предположить, что температура метаморфизма этих пород может достигать $800-900^\circ C$ при низких давлениях. Поскольку точные оценки давления образования чарнокитов отсутствуют, в настоящей работе делается попытка получить эти величины, используя данные для твердых растворов.

Во многих чарнокитах Западной Швеции (Варберг и Халмстад) присутствуют гранат, клинопироксен, плагиоклаз и кварц. Эта ассоциация присутствует в пяти из шести образцов, приведенных в табл. 1. Для нее может быть рассмотрена реакция:



В условиях равновесия:

$$K_e \exp \frac{(-P \Delta V_e)}{RT} = \frac{a_{Gr} a_{Pyr}}{a_{Di} a_{Cen} a_{An}^2}. \quad (27)$$

Клинопироксен содержит преимущественно три изоморфных компонента — Ca, Mg и Fe; a_{Di} и a_{Cen} может быть рассчитана по методике, использованной в первой части работы. В соответствии с этой методикой содержание Al_2O_3 в клинопироксене (2—3 вес. %) в расчетах не учитывается. Для активности гроссуляра имеем:

$$a_{Gr} = X_{Ca}^3 \gamma_{Ca}^3, \quad a_{Pyr} = X_{Mg}^3 \gamma_{Mg}^3,$$

где коэффициенты активности (γ) представлены выражениями:

$$RT \ln \gamma_{Ca} = [W_{Mg-Ca}(1 - X_{Ca}) - W_{Mg-Fe}X_{Fe} - W_{Mg-Mn}X_{Mn}] X_{Mg}, \quad (28)$$

$$RT \ln \gamma_{Mg} = W_{Mg-Fe}X_{Fe}^2 + W_{Mg-Ca}X_{Ca}^2 + W_{Mg-Mn}X_{Mn}^2 + (W_{Mg-Fe} + W_{Mg-Ca}) \times X_{Fe}X_{Ca} + (W_{Mg-Ca} + W_{Mg-Mn}) X_{Ca}X_{Mn} + (W_{Mg-Fe} + W_{Mg-Mn}) X_{Fe}X_{Mn}. \quad (29)$$

При высоких температурах плагиоклаз близок к идеальному раствору [32]. Термохимические данные для граната и клинопироксена приведены ниже, а для кварца и анортита могут быть использованы данные Р. Роби и Д. Вальдбаума [29]. В соответствии с этим:

$$\Delta H (1000^\circ K) = -1933 \pm 3641 \text{ кал/моль};$$

$$\Delta S (1000^\circ K) = -12,21 \pm 3,31 \text{ э. е.}$$

Если пренебречь P — T зависимостью ΔV и допустить, что изменения ΔH и ΔS в интервале 1000 — $1100^\circ K$ незначительным, можно рассчитать давление при образовании чарнокитовой ассоциации для пяти указанных образцов. Температура кристаллизации определена по пироксеновому геотермометру. Результаты оценок приведены в табл. 4. Расчет погрешности определения (± 4 кбар) сделан только для ΔH и ΔS . Установлено, что среднее давление для данной области составляет 5,5 кбар. Расхождения в оценках обусловлены неточностью определения составов. Однако вычисления, выполненные по другим фазовым равновесиям [34], дали близкую величину давления — 3 кбар.

Полученные значения давлений и температур образования чарнокитов ($\approx 800^\circ C$, 3—6 кбар) указывают на существование геотермальных градиентов порядка 60 — $80^\circ C/км$ в различные геологические периоды (3,5—1,0 млрд. лет). Несомненно, что полученные результаты очень важны для воссоздания эволюции термальной модели Земли.

Таблица 4. Давление при образовании чарнокитов

№ обр.	T_s , °K	X_{An}	P , кбар	№ обр.	T_s , °K	X_{An}	P_s , кбар
1Н	1098	0,301	4,9	T2/66	1083	0,352	6,7
3Н	1098	0,237	5,6	T3/66	1083	0,310	5,9
7Н	1163	0,410	4,9				

Примечание. Состав сосуществующих граната и пироксена приведен в табл. 3. Величина ошибки может достигать ± 4 кбар.

Приведенные результаты свидетельствуют о том, что сейчас мы лучше представляем себе проблему неидеальности силикатных кристаллических растворов. Это, безусловно, шаг вперед по сравнению с представлением об идеальности многих силикатных растворов, существовавшим на ранних стадиях развития этой области минералогии. Установлено, что некоторые Fe—Mg минералы, такие как ортопироксены и клинопироксены, при высоких температурах ($>800^\circ\text{C}$) отклоняются от идеальных растворов незначительно. В настоящее время считается, что неидеальность силикатных растворов наилучшим образом описывает модель «простой смеси» Гугенхейма. Очевидно, что такая модель с одним параметром W не может соответствующим образом характеризовать неидеальность бинарных растворов с различными по величине катионами, таких как диопсид и клиноэнстатит, гроссуляр и пироп, ввиду очевидной или вероятной их асимметрии. Даже беглого взгляда на выражения коэффициентов активности для четырехкомпонентного «симметричного» раствора, содержащего шесть бинарных, три тройных и одну четверную константу, достаточно, чтобы убедиться в большой сложности определения этих констант на основе ограниченного количества данных по фазовым равновесиям, которые сейчас имеются. Результаты, изложенные в этой статье, получены на основе данных по составу природных ассоциаций минералов, и возможные вариации температуры не превышают $\pm 50^\circ\text{C}$. Обнадеживает замечательная согласованность определений W на основе различных пар сосуществующих фаз, таких как гранат—биотит [11] и гранат—ортопироксен в этой статье. Более того, экспериментальные определения Р. Ньютона и др. [24, 25] и близкое соответствие их значений W для твердого раствора пироп—гроссуляр значениям W , рассчитанным в этой статье, превзошли наши ожидания и создали возможность для развития геотермометрии и барометрии с помощью данных по составам минералов из природных ассоциаций.

Это исследование выполнено на средства Национального научного фонда, EAR 77-22692.

ЛИТЕРАТУРА

1. Колесник Ю. Н., Ногтева В. В., Пауков И. Е. Теплоемкость пироба в интервале температур 13—300° К.—*Геохимия*, 1977, 4, с. 533—540.
2. Перчук Л. Л. Парагенезис нефелина со щелочным полевым шпатом как показатель термодинамических условий минерального равновесия.—*ДАН СССР*, 1965, 161, № 4, с. 932—935.
3. Соболев В. С. Энергия кристаллической решетки и законы распределения ионов в минералах.—*Минерал. сб. Львовск. геол. о-ва*, 1948, № 2, с. 25—42.
4. Bradley R. S. Thermodynamic calculations on phase equilibria involving fused salts. Pt II. Solid solutions and application to olivines.—*Amer. J. Sci.*, 1962, 260, 550—554.

5. *Bragg W. L., Williams E. J.* Effect of thermal agitation on atomic arrangement in alloys.—*Proc. Roy. Soc. London*, 1934, **154A**, 699—730.
6. *Buddington A. F.* Chemical petrology of some metamorphosed Adirondack gabbroic, syenitic and quartz syenitic rocks.—*Amer. J. Sci.*, 1952, Bowen vol., 37—84.
7. *Charlu T. V., Newton R. C., Kleppa O. J.* Enthalpies of solution at 970° K of compounds in the system Mg—Al₂O₃—SiO₂ by high temperature solution calorimetry.—*Geochim. et cosmochim. acta*, 1975, **39**, 1487—1497.
8. *Dienes G. J.* Kinetics of order-disorder transformations.—*Acta met.*, 1955, **3**, 549—557.
9. *Eskola P.* On the granulites of Lapland.—*Amer. J. Sci.*, 1952, Bowen vol., 133—150.
10. *Ganguly J.* Activity-composition relation of jadeite in omphacite pyroxene.—*Earth and Planet. Sci. Lett.*, 1973, **19**, 145—153.
11. *Ganguly J., Kennedy G. C.* The energetics of natural garnet solid solution: I. Mixing of the aluminosilicate end-members.—*Contribs Mineral. and Petrol.*, 1974, **48**, 137—148.
12. *Greenwood H. J.* Al^{IV}—Si^{IV} disorder in sillimanite and its effect on phase relations of the aluminum silicate minerals.—*Geol. Soc. Amer. Mem.*, 1972, **132**, 553—571.
13. *Grover J., Orville P. M.* The partitioning of cations between coexisting single- and multi-phase with application to the assemblages: orthopyroxene—clinopyroxene and orthopyroxene—olivine.—*Geochim. et cosmochim. acta*, 1969, **33**, 205—226.
14. *Guggenheim E. A.* Thermodynamics. Amsterdam: North-Holland, 1967.
15. *Kretz R.* Chemical study of garnet, biotite and hornblende from gneisses of southwestern Quebec, with emphasis on distribution of elements in coexisting minerals.—*J. Geol.*, 1959, **67**, 371—402.
16. *Kretz R.* Distribution of magnesium and iron between orthopyroxene and calcic pyroxene in natural mineral assemblage.—*J. Geol.*, 1963, **71**, 773—785.
17. *Matsui Y., Banno S.* Intracrystalline exchange equilibrium in silicate solid solutions.—*Proc. Jap. Acad.*, 1965, **41**, 461—466.
18. *Navrotsky A., Coons W. E.* Thermochemistry of some pyroxenes and related compounds.—*Geochim. et cosmochim. acta*, 1976, **40**, 1281—1296.
19. *Navrotsky A., Loucks D.* Calculation of subsolidus phase relations in carbonates and pyroxenes.—*Phys. Chem. Miner.*, 1977, **1**, 109—127.
20. *Navrotsky A., Kleppa O. J.* The thermodynamics of formation of simple spinels.—*J. Inorg. and Nucl. Chem.*, 1968, **30**, 479—498.
21. *Mueller R. F.* Compositional characteristics and equilibrium relations in mineral assemblages of a metamorphosed iron formation.—*Amer. J. Sci.*, 1960, **258**, 449—497.
22. *Mueller R. F.* Energetics of certain silicate solutions.—*Geochim. et cosmochim. acta*, 1962, **26**, 581—598.
23. *Mueller R. F.* Kinetics and thermodynamics of intracrystalline distributions.—*Miner. Soc. Amer., Spec. Pap.*, 1969, **2**, 83—93.
24. *Newton R. C., Charlu T. V., Kleppa O. J.* Thermochemistry of high pressure garnets and clinopyroxenes in the system CaO—MgO—Al₂O₃—SiO₂.—*Geochim. et cosmochim. acta*, 1977, **41**, 369—378.
25. *Newton R. C., Thompson A. B., Krupka K. M.* Heat capacity of synthetic Mg₃Al₂Si₃O₁₂ from 350 to 1000° K and the entropy of pyrope.—*Amer. Geophys. Union*, 1977, **58**, 523.
26. *Perchuk L. L.* Thermodynamic control of metamorphic processes.—In: *Energetics of Geological Processes*/Ed. S. K. Saxena, S. Bhattacharji. New York: Springer Verl., 1977, p. 285—352.
27. *Ramberg H.* Chemical bonds and the distribution of cations in silicates.—*J. Geol.*, 1952, **60**, 331—335.
28. *Ramberg H., Devore G. W.* The distribution of Fe²⁺ and Mg²⁺ in coexisting olivines and pyroxenes.—*J. Geol.*, 1951, **59**, 193—210.
29. *Robie R. A., Waldbaum D. R.* Thermodynamic properties of minerals and

- related substances at 298, 15° K and one atmosphere pressure and at higher temperatures.— *Geol. Surv. Bull.*, 1968, 1259, 256.
30. *Ross M., Huebner J. S.* A pyroxene geothermometer based on composition-temperature relationships of naturally occurring orthopyroxene, pigeonite and augite.— *Abstr. Intern. Symp. Geotherm. Geobarom.*, Pa State Univ., 1975.
 31. *Saxena S. K.* Chemical study of phase equilibria in charnockites, Varberg, Sweden.— *Amer. Miner.*, 1968, 53, 1674—1695.
 32. *Saxena S. K.* Thermodynamics of rock-forming crystalline solutions.— In: *Minerals and Rocks*. Heidelberg: Springer Verl., 1973, vol. 8.
 33. *Saxena S. K.* Two-pyroxene geothermometer: a model with an approximate solution.— *Amer. Miner.*, 1976, 61, 643—652.
 34. *Saxena S. K.* The charnockite geotherm.— *Science*, 1977.
 35. *Saxena S. K., Ghose S.* Mg²⁺—Fe²⁺ order-disorder and the thermodynamics of the orthopyroxene crystalline solution.— *Amer. Miner.*, 1971, 56, 532—545.
 36. *Subramaniam A. P.* Pyroxenes and garnets from charnockites and associated granulites.— *Geol. Soc. Amer.*, 1962, *Buddington vol.*, 21—36.
 37. *Thompson J. B.* Thermodynamic properties of simple solutions.— In: *Researches in Geochemistry*/ Ed. P. H. Abelson. New York: Wiley, 1967, vol. II, p. 340—361.
 38. *Thompson J. B.* Chemical reactions in crystals.— *Amer. Miner.*, 1969, 54, 341—375.
 39. *Virgo D., Hafner S. S.* Fe²⁺, Mg order-disorder in heated orthopyroxenes.— *Miner. Soc. Amer. Spec. Pap.*, 1969, 2, 67—81.
 40. *Wood B. J.* The application of thermodynamics to some subsolidus equilibria involving solid solutions.— *Fortschr. Miner.*, 1975, 52, 21—45.

*Бруклинский колледж, Геологический факультет,
Нью-Йорк, США*

ЗАМЕЩЕНИЕ ЧЕРМАКА И РЕАКЦИИ В ПЕЛИТОВЫХ СЛАНЦАХ

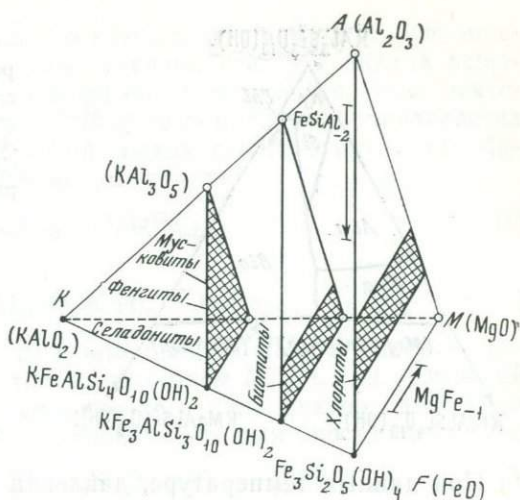
Дж. Б. Томпсон

ВВЕДЕНИЕ

Рассматривая различные железо-магнезиальные минералы как бинарные растворы Fe—Mg [9, 11, 12], можно получить довольно обширную информацию по гетерогенным равновесиям и реакциям минералов в пелитовых сланцах. Однако подробная схема реакции и максимальное использование полученной информации возможны лишь при учете чермаковского замещения (Mg, Fe²⁺)Si на Al₂ в некоторых из этих минералов — в биотите и хлорите. Эти замещения дают возможность связать составы Al-селадонитов и фенгитовых диоктаэдрических слюд с богатыми Al крайними членами изоморфных рядов.

В работах последних лет [6, 14, 5, 2, 4, 1, 7, 3 и др.] неоднократно подчеркивалось, что диоктаэдрические слюды в некото-

Рис. 1. Составы слюд и хлоритов в тетраэдре АКФМ [8]. Возможные химические изменения происходят в плоскости АФМ или параллельно ей. Состав каждого минерала можно выразить посредством приведенных формул или векторов $MgFe_{-1}$ и $FeSiAl_{-2}$. Направления векторов одинаковы для всех минералов, а их величины аутентичны только для плоскости хлорита и приведенной для него формулы



рых пелитовых сланцах характеризуются высоким содержанием фенгитового компонента. В. Эрнст [2] отмечал, что эти слюды связаны с сосуществующими биотитами и хлоритами обменными равновесиями чермаковского типа. В каждой из этих групп минералов магний может замещать железо; следовательно, каждую группу можно рассматривать как тройной раствор в одной из трех параллельных плоскостей тетраэдра АКФМ (рис. 1), на котором представлены насыщенные кремнеземом ассоциации.

ГРАФИЧЕСКОЕ ИЗОБРАЖЕНИЕ

Вопреки мнению Дж. Мэзера [4], высокое содержание фенгитового компонента в мусковитах из некоторых ассоциаций не исключает возможности проекции составов сосуществующих с ними фаз на плоскость АФМ. Любые ассоциации этих фаз, удовлетворяющие данным значениям P , T , a_{H_2O} , образуют в тетраэдре четко ограниченную поверхность, которая полностью просматривается из точки KAl_3O_5 на рис. 1.

Ранее отмечалось [8], что эту поверхность можно проецировать из точки KAl_3O_5 на плоскость АФМ, не опасаясь перекрытия. Изменения составов слюд на плоскости мусковит — фенгит позволяют, кроме того, установить характер сосуществующей фазы или фаз для каждого состава мусковита на этой плоскости. Богатая калием область не представляет интереса, поскольку в ней сходятся коннды от калиевого полевого шпата, тогда как в бедной калием области расположены ассоциации плоскости АФМ, которые соотносятся с проекцией плоскости АФМ приблизительно таким же образом, как тройная диаграмма ликвидуса соотносится с соответствующим ей солидусом.

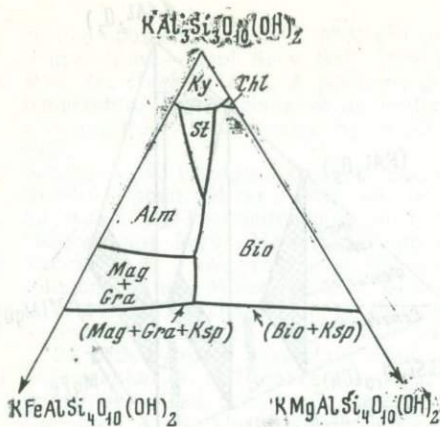


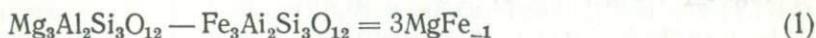
Рис. 2. Мусковиты (схематическое изображение), сосуществующие на сечении с фазами АФМ из Гассетса (Вермонт, США) (по данным [12, рис. 2, А])

При данных температуре, давлении и активности H_2O каждая трехфазовая ассоциация на проекции АФМ должна сосуществовать с определенным мусковитом при условии, что все фазы находятся строго в пределах системы АКФМ. Кроме того, на плоскости мусковита нанесены линии составов мусковита, сосуществующих с каждой из граничных двухфазовых субассоциаций. Области внутри границ можно обозначить по соответствующим фазам на плоскости АФМ. Проекция АФМ для сланцев Гассетса (Вермонт) приведена из работы [12] (рис. 2). На рис. 2 схематически представлено распределение фаз в плоскости мусковит-фенгит. Отметим, что на этих двух диаграммах полностью представлены соотношения и составы основных минеральных фаз в системе АКФМ. С. П. Кориковский [1, рис. 3 и 18] приводит близкие диаграммы, и многие положения, обсуждаемые в его работе, графически представлены на рис. 2. Наносить на диаграмму «валовой состав пород» нет необходимости, поскольку это лишь подтвердит очевидный факт, что горная порода складывается из входящих в нее минералов. Кроме того, следует помнить, что тетраэдр на рис. 1 или любая его проекция на двумерную диаграмму содержит только часть ассоциаций породы, и по мере вовлечения в реакции минералов, не представленных в тетраэдре АКФМ, количества K_2O , MgO , FeO и Al_2O_3 в минералах (см. рис. 1) могут измениться.

СТЕХИОМЕТРИЯ ОБМЕННЫХ РЕАКЦИЙ И СООТВЕТСТВУЮЩИЕ РАВНОВЕСИЯ

Любые стехиометрические отношения между компонентами фаз какой-либо ассоциации соответствуют условию возможного равновесия и возможного протекания прогрессивных или регрессивных реакций в результате изменения внешних условий. Известен ряд подобных соотношений, однако представляется целесооб-

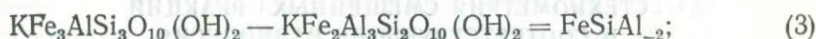
разным выделить независимую группу, используя которую можно легко установить остальные зависимости. Эта задача решается путем определения изоморфных компонентов, или векторов. Для замещения типа Fe^{2+}/Mg вектор $FeMg_{-1}$ определяется из стехиометрических различий между соответствующими Mg - и Fe^{2+} -миналами, как, например, в гранате



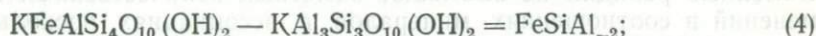
или в хлоритоиде



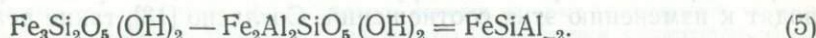
Стандартное выражение для замещения Fe/Mg в системе гранат — хлоритоид получается исключением $MgFe_{-1}$ из уравнений (1) и (2). При обмене чермаковского типа вектор замещения записывается как $FeSiAl_{-2}$; следовательно для биотита получим:



для мусковита:



для хлоритов и септехлоритов:



Следовательно, в данном случае замещение в любой паре минералов можно выразить путем исключения компонента $FeSiAl_{-2}$ из соответствующей пары уравнений. В соответствии с принятой нами методикой [13] обменное равновесие между минералами A и B выражается как

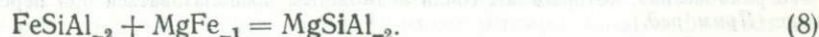


или

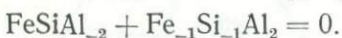


Такое сжатое выражение очень удобно в тех случаях, когда термодинамические свойства представлены в виде функции состава, как это уже обсуждалось ранее [13].

Число независимых обменных $Mg-Fe$ соотношений в ассоциациях на единицу меньше числа фаз, в которых могут произойти изменения, связанные с $MgFe_{-1}$, а число независимых обменных реакций Чермака на единицу меньше числа фаз, в которых могут иметь место изменения, связанные с $FeSiAl_{-2}$. Потому $MgFe_{-1}$ можно считать изоморфным компонентом любого железо-магнезального минерала, а $FeSiAl_{-2}$ — любого железо-магнезального минерала с чермаковским замещением. Нет необходимости вводить отдельный компонент $MgSiAl_{-2}$, поскольку



Значения $MgFe_{-1}$ и $FeSiAl_{-2}$ вполне могут рассматриваться как векторы в композиционном пространстве и характеризовать изменения составов по величине и направлению. Обратный, или противоположный, вектор выражается так же, но с обратными знаками в индексах. Например:



Следовательно, состав любого железо-магнезиального минерала можно выразить посредством одного железистого компонента и векторов обмена, которые характеризуют этот минерал с точки зрения кристаллохимии.

СТЕХИОМЕТРИЯ СМЕЩЕННЫХ¹ РЕАКЦИЙ И СООТВЕТСТВУЮЩИЕ РАВНОВЕСИЯ

Обменные реакции не вызывают заметных количественных изменений в соотношениях минералов в ассоциациях, поскольку объем в этом случае меняется очень незначительно. С другой стороны, реакции с участием других компонентов минералов приводят к изменению этих соотношений. Согласно [13], такие реакции будут именоваться *смещенными* реакциями. Что касается фаз, отображенных в системе $AKFM$ на рис. 1, то число независимых смещенных реакций (n_{-i}) определяется уравнением:

$$n_{-i} = \sum_{\Phi} n_{-i\Phi} - n_{-ex} - 4, \quad (10)$$

где $\sum_{\Phi} n_{-i\Phi}$ — сумма компонентов $n_{-i\Phi}$ в каждой фазе диаграммы $AKFM$, суммированных по всем фазам; n_{-ex} — количество независимых обменных реакций между фазами.

В левой части уравнений, представленных в таблице, приведен удобный, хотя и не единственно возможный список неизоморфных компонентов в фазах на диаграмме $AKFM$. При необходимости их можно представить в более привычном виде путем добавления или вычитания обменных компонентов Чермака, как, например, в уравнениях (3)—(5) или в формуле хлорита: $Fe_7Al_4Si_4O_{15}(OH)_{12} = 3Fe_3Si_2O_5(OH)_4 - 2FeSiAl_{-2}$. Несмотря на отсутствие данных по 14 Å хлоритам состава $Fe_3(Si_2O_5)(OH)_2$, используя этот компонент и изоморфные компоненты $MgFe_{-1}$ и $FeSiAl_{-2}$, можно получить довольно близкую аппроксимацию составов наиболее распространенных хлоритов.

¹ Автор использует труднопереводимый термин «net-transfer reactions», по смыслу аналогичный употребляемому у нас выражению «реакции смещенного равновесия», которым мы сочли возможным воспользоваться при переводе (Прим. ред.).

Минимальный набор уравнений для вывода стехиометрии смещенных реакций в пелитовых сланцах

Минерал	Реакция
Каолинит	$Al_2Si_2O_5(OH)_4[Kao] = \langle FeO \rangle - FeSiAl_{-2} + 3 SiO_2[Qtz] + 2 H_2O$
Пирофиллит	$Al_2Si_4O_{10}(OH)_2[Pyrr] = \langle FeO \rangle - FeSiAl_{-2} + 5 SiO_2[Qtz] + H_2O$
Al-силикат	$Al_2SiO_5[Als] = \langle FeO \rangle - FeSiAl_{-2} + 2 SiO_2[Qtz]$
Ставролит *	$Fe_8Al_{26}Si_{12}O_{66}(OH)_8[St] = 19 \langle FeO \rangle - 13 FeSiAl_{-2} + 25 SiO_2[Qtz] + 3 H_2O$
Кордиерит	$Fe_2Al_4Si_5O_{18}[Cd] = 4 \langle FeO \rangle - 2 FeSiAl_{-2} + 7 SiO_2[Qtz]$
Хлоритид	$FeAl_2SiO_5(OH)_2[Cdt] = 2 \langle FeO \rangle - FeSiAl_{-2} + 2 SiO_2[Qtz] + H_2O$
Альмандин	$Fe_3Al_2Si_3O_{12}[Alm] = 4 \langle FeO \rangle - FeSiAl_{-2} + 4 SiO_2[Qtz]$
Ортопироксен	$FeSiO_3[Opx] = \langle FeO \rangle + SiO_2[Qtz]$
Хлорит	$Fe_3Si_2O_5(OH)_4[Chl] = 3 \langle FeO \rangle + 2 SiO_2[Qtz] + 2 H_2O$
Мусковит, калиевый полевой шпат	$KFeAlSi_4O_{10}(OH)_2[Mus] - KAlSi_3O_8[Ksp] = \langle FeO \rangle + SiO_2[Qtz] + H_2O$
Биотит, калиевый полевой шпат	$KFe_3AlSi_3O_{10}(OH)_2[Bio] - KAlSi_3O_8[Ksp] = 3 \langle FeO \rangle + H_2O$
Биотит, мусковит	$KFe_3AlSi_3O_{10}(OH)_2[Bio] - KFeAlSi_4O_{10}(OH)_2[Mus] = 2 \langle FeO \rangle - SiO_2[Qtz]$

* Величина отношения Al/(Fe+Mg) в ставролите меняется, но кристаллохимический механизм этого замещения неясен. Приведенная здесь формула [12] в основном соответствует многим реальным ставролитам, хотя со временем может оказаться, что достаточно будет использовать более простую формулу. ■

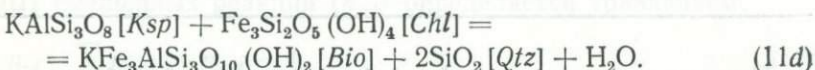
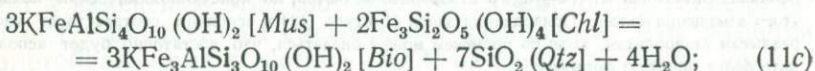
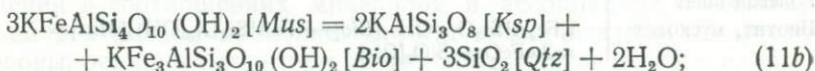
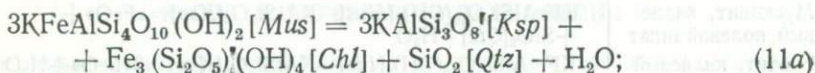
Первые восемь уравнений в таблице, в которой выбранные неизоморфные компоненты уравнены с SiO₂, H₂O, FeSiAl₋₂ и «FeO», используются для определения нужного числа смещенных реакций и связанных с ними гетерогенных равновесий. В большинстве пелитовых пород присутствуют кварц и, по крайней мере, еще один минерал — мусковит, биотит или хлорит, в состав которого входит компонент FeSiAl₋₂. Кроме того, активность воды удобно считать внешним параметром, поскольку многие метаморфические реакции ведут к поглощению или потере воды. «FeO» не является независимым компонентом всех фаз, обычно слагающих пелиты; это — удобный нормализатор для отобранной группы уравнений. Как показано ранее [9, 12], он, кроме того, может использоваться для вывода перекрестных реакций между основными минералами пелитов и различными возможными фазами в системе Fe—O—S—H—C—Ti.

Три последних уравнения в таблице характеризуют зависимость между парами калиевых неизоморфных компонентов и количеством SiO₂, H₂O и «FeO». Путем исключения «FeO» и, где возможно, FeSiAl₋₂ из зависимостей таблицы получаем необходимые стехиометрические уравнения практически для всех смещенных реакций между важнейшими минеральными фазами пе-

литовых сланцев. Соотношения между главной минеральной ассоциацией и рудными минералами устанавливаются на основании полученных уравнений по методике Дж. Томпсона [9]. Нет необходимости подробно останавливаться на всех реакциях, достаточно рассмотреть по одной в каждом из основных видов, связанных с чермаковским замещением.

ИЗОГРАДА БИОТИТА

Кварц, мусковит, биотит, хлорит и калиевый полевой шпат являются главными минералами в реакциях, связанных с первым появлением биотита. Исключив компонент «FeO» из соответствующих пар четырех последних уравнений таблицы, получим выражения смещенных реакций для каждой ассоциации, содержащей три из четырех фаз системы *AKFM*:



Этих уравнений вполне достаточно, поскольку, в соответствии с уравнением (10), каждой из указанных ассоциаций соответствует только одно независимое уравнение смещенного равновесия. В ассоциациях, содержащих все четыре фазы *AKFM*, имеют место две независимые смещенные реакции, причем ими могут быть любые две реакции из четырех (11a)—(11d), из которых не представляет труда вывести все другие.

На рис. 3 представлена проекция четырехфазовой ассоциации (имеется в виду и кварц) вдоль координаты MgFe_- , на плоскость *AKF* тетраэдра (см. рис. 1). На рис. 4 показаны трехфазовые ассоциации, соответствующие уравнениям (11a)—(11d); стрелка указывает направление смещения парагенезисов при прогрессивном метаморфизме, в результате дегидратации. На рис. 5 вновь показаны полная четырехфазовая ассоциация (с кварцем и мусковитом) и смежные с ней трехфазовые ассоциации, т. е. как на обычной проекции *AFM*. Воздействие прогрессивных реакций, отображаемых уравнениями (11), показано стрелками. На рис. 6 нанесены те же ассоциации, что и на плоскости мусковит — фенгит (см. рис. 2); стрелки означают то же, что на рис. 4.

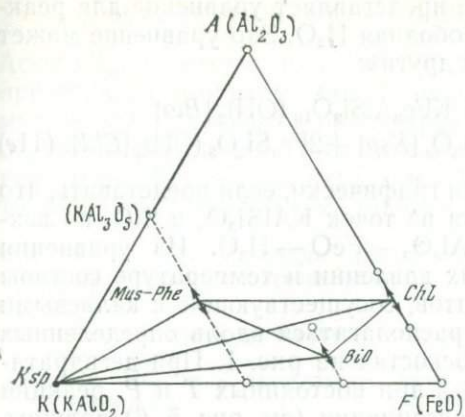


Рис. 3. Схематическая проекция составов ассоциации кварц — мусковит — биотит — хлорит — калиевый полевой шпат на плоскость AKF (в мол.%) в тетраэдре (см. рис. 1). Проекция построена из точек SiO_2 , H_2O и проходит параллельно вектору $MgFe_{-1}$

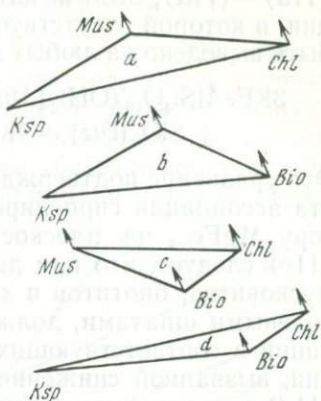


Рис. 4. Четыре кварцсодержащие субфации той же проекции, что на рис. 3. Стрелками показано смещение реакций в прямом направлении в соответствии с уравнениями (11 a) — (11 d)

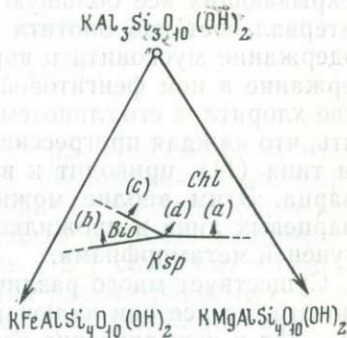
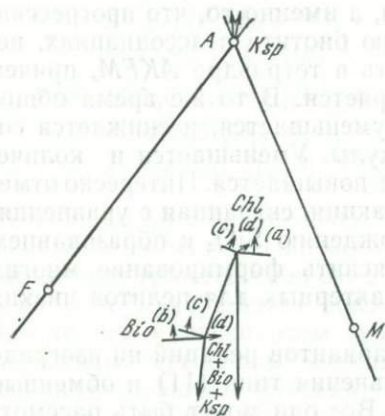
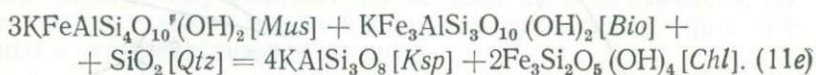


Рис. 5. $A-F-M$ проекция ассоциаций, указанных на рис. 3, и смежных ассоциаций на рис. 4 [8]. Стрелками показано смещение в прямом направлении в соответствии с уравнениями (11 a) — (11 d) и диаграммой на рис. 4

Рис. 6. Составы мусковитов, соответствующие рис. 3—5. Стрелки — см. рис. 5

Из многих выражений, которые можно получить из уравнений (11a) — (11d), особый интерес представляет уравнение для реакции, в которой отсутствует свободная H_2O . Это уравнение может быть выведено из любых двух других:



Это уравнение подтверждается графически, если представить, что эта ассоциация спроецирована из точек $KAlSi_3O_8$ и SiO_2 по вектору $MgFe_{-1}$ на плоскость $Al_2O_3 - FeO - H_2O$. Из уравнения (11e) следует, что при данных давлении и температуре составы мусковитов, биотитов и хлоритов, сосуществующие с калиевыми полевыми шпатами, должны располагаться вдоль определенных линий в соответствующих плоскостях на рис. 1. При дегидратации, вызванной снижением a_{H_2O} при постоянных T и P , реакция (11d) и соответствующая ей ассоциация (см. рис. 5, 6) должны, чтобы соответствовать этим линиям, ограничиваться реакцией (11e). Следовательно, пара реакций (11d) — (11e) во многих отношениях удобна для характеристики сдвига парагенезисов у изограды биотита. В рассматриваемой системе возможны и другие ассоциации, для которых всегда можно выбрать реакции смещенного равновесия таким образом, чтобы все, кроме одной, не зависели от a_{H_2O} .

Уравнения (11) и рис. 3—6 отражают практически все основные особенности изограды биотита, а именно то, что прогрессивные реакции приводят к появлению биотита в ассоциациях, перекрывающих все большую область в тетраэдре $AKFM$, причем интервал составов биотита расширяется. В то же время общее содержание мусковита в породах уменьшается, и снижается содержание в нем фенгитовой молекулы. Уменьшается и количество хлорита, а его глиноземистость повышается. Интересно отметить, что каждая прогрессивная реакция, связанная с уравнениями типа (11), приводит к высвобождению SiO_2 с образованием кварца. Этим вполне можно объяснить формирование многих кварцевых линз и прожилков, характерных для пелитов низких ступеней метаморфизма.

Существует много различных вариантов реакций на изограде биотита, но все они включают уравнения типа (11) и обменные $Fe - Mg$ и чермаковские реакции. Все они могут быть рассмотрены как сочетания уравнений (11), к левым и правым сторонам которых обычно добавляются векторы обменных реакций для получения различных сочетаний миналов биотита, мусковита или хлорита. Любая реакция из уравнений (11) может стать доминирующей в выбранной ассоциации.

АССОЦИАЦИИ С КАЛИЕВЫМ ПОЛЕВЫМ ШПАТОМ, СЛЮДОЙ
И Al- ИЛИ (Fe — Mg — Al)-СИЛИКАТОМ (K—M—X)

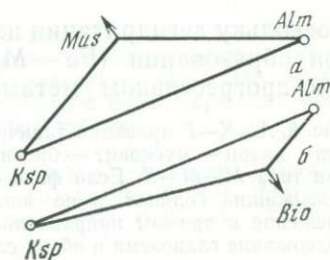
Ассоциации этого типа, в которых (Fe—Mg—Al)-силикат представлен хлоритом, характерны для пелитов низкой ступени метаморфизма и были рассмотрены выше. В пелитах высоких ступеней ассоциации этого типа также устойчивы, но в них Al-или (Fe—Mg—Al)-силикат представлен безводным или почти безводным минералом, таким как альмандин или кордиерит.

Рис. 7. A—K—F проекция (аналогично рис. 3 и 4) характерных ассоциаций типа K—M—X

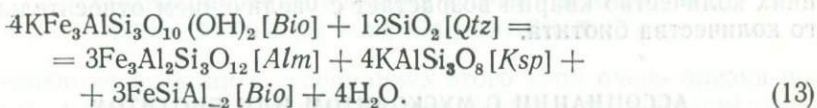
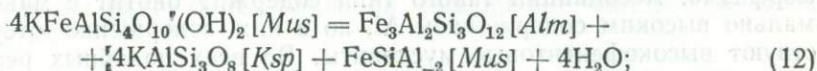
а — кварц — мусковит — альмандин — калиевый полевой шпат;

б — кварц — биотит — альмандин — калиевый полевой шпат.

Стрелками указано смещение реакций в прямом направлении в соответствии с уравнениями (12) и (13)



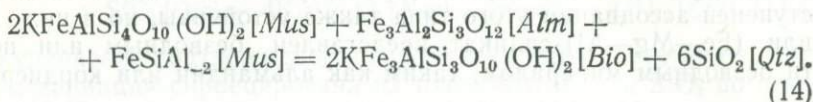
Каждой ассоциации этого типа соответствует только одно независимое уравнение смещенной реакции, которое получается путем исключения «FeO» из соответствующих пар в таблице. Рассмотрим в качестве примера две реакции с альмандином:



Стрелки на рис. 7 указывают смещение равновесия при прогрессивном процессе. В соответствующих ассоциациях с кордиеритом вместо граната смещение происходит в том же направлении, даже если присутствует водосодержащая разность кордиерита. Ассоциации с мусковитом [уравнение (12)] содержат наиболее фенгитовые мусковиты, возможные для рассматриваемых условий метаморфизма. Очевидно, что в прогрессивных реакциях мусковиты в данных ассоциациях становятся менее фенгитовыми по мере повышения степени метаморфизма. Парагенезисы с биотитом при этих условиях метаморфизма [уравнение (13)] содержат наиболее глиноземистые биотиты, и по мере повышения степени метаморфизма содержание глинозема в них понижается. Все реакции этого типа способствуют уменьшению количества слюды в ассоциации с возрастанием метаморфизма. Кроме того, они, за исключением реакции (12), приводят к уменьшению относительного количества кварца, что противоположно тенденциям вблизи изограды биотита.

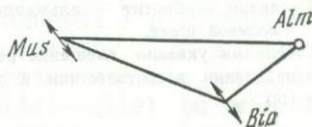
АССОЦИАЦИИ С МУСКОВИТОМ, БИОТИТОМ
и двумя Al- или (Fe—Mg—Al)-силикатами (M—X—X)

В данном случае наблюдается только одна смещенная реакция. Если (Fe—Mg—Al)-силикатом является альмандин, уравнение принимает вид:



Поскольку дегидратация не происходит (дегидратация выражена при образовании (Fe—Mg—Al)-силиката), сдвиг равновесия при прогрессивном метаморфизме выражен нечетко (рис. 8).

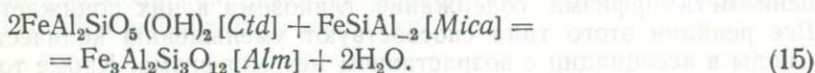
Рис. 8. A—K—F проекция типичной ассоциации кварц — мусковит — биотит — альмандин типа M—M—X. Если фаза «X» — водосодержащий силикат, а не альмандин, то смещение в прямом направлении повышает содержание глинозема в обеих слюдах



С другой стороны, если присутствует водный (Fe—Mg—Al)-силикат, как в уравнении (11c), то смещение реакции при прогрессивном процессе происходит так, как это показано на рис. 4, d, и количество биотита увеличивается с повышением степени метаморфизма. Ассоциации такого типа содержат биотит с максимально высоким содержанием Al, но в них совершенно отсутствуют высокофенгитовые мусковиты. Во всех подобных реакциях количество кварца возрастает с увеличением относительно количества биотита.

АССОЦИАЦИИ С МУСКОВИТОМ ИЛИ БИОТИТОМ
и (Fe—Mg—Al)-силикатом (M—M—X)

Эти ассоциации также характеризуются только одной независимой смещенной реакцией, уравнение которой получают довольно просто, путем исключения «FeO» из соответствующей пары уравнений в первой части таблицы. Слюда включает компонент только в виде FeSiAl_2 , и смещенные реакции изменяют лишь модалные соотношения двух (Fe—Mg—Al)-силикатов, оставляя содержание слюды неизменным. Так как этот компонент присутствует во всех слюдах, то нет необходимости их конкретизировать. Уравнение реакции хлоритоид — альмандин — слюда принимает вид:



Изменение состава слюды в прогрессивной реакции, обозначенное стрелкой на рис. 9, всегда происходит в направлении более

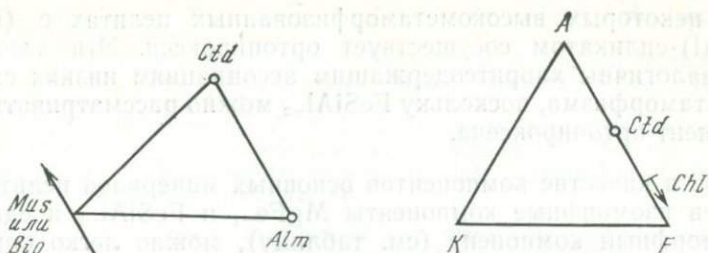


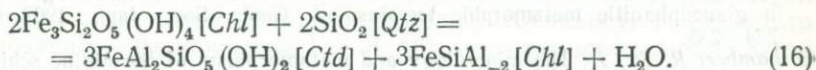
Рис. 9. $A-K-F$ проекция типичной ассоциации типа $M-X-X$: кварц — слюда (мусковит или биотит) — хлоритонд — альмандин. Стрелкой показано смещение в прямом направлении в соответствии с уравнением (15). Для другой группы фаз « X » стрелки направлены в сторону более водосодержащих силикатов в соответствии с отношением H_2O : « FeO » в таблице

Рис. 10. $A-K-F$ проекция типичной ассоциации типа $C-X$: кварц — хлорит — хлоритонд. Смещение в прямом направлении — по уравнению (16). Направленные стрелки изменятся на обратное только в том случае, если фаза « X » представляет собой пирофиллит или каолинит

водной фазы, в данном случае — хлоритонда; следовательно, для этой ассоциации характерно понижение содержания фенгитовой молекулы в слюде с повышением степени метаморфизма. Как правило, реакции такого типа не принимались во внимание, но часто они могут быть причиной замещения одного силиката другим.

АССОЦИАЦИИ, СОДЕРЖАЩИЕ ХЛОРИТ И АІ-СИЛИКАТ ИЛИ ДРУГОЙ ($Fe - Mg - Al$)-СИЛИКАТ ($C-X$)

Смещенные реакции в ассоциациях этого типа очень близки реакции, рассмотренной в предыдущем разделе, но в данном случае $FeSiAl_2$ можно считать компонентом хлорита, следовательно, присутствие слюды необязательно, и она учитывается обменным равновесием хлорит — слюда. В каждом случае имеет место только одна смещенная реакция. Например, для реакции хлорит — хлоритонд (рис. 10) уравнение может быть представлено в виде:



Вода появляется в той части уравнения, где содержится хлорит, лишь в случае, когда с хлоритом сосуществует пирофиллит или каолинит. Реакции этого типа ограничивают максимальное содержание Al в хлорите из кварцсодержащих ассоциаций. Таким образом, максимальное содержание Al в хлорите увеличивается с повышением степени метаморфизма в ассоциациях низких ступеней, где он сосуществует с каолинитом или пирофиллитом, но понижается в ассоциациях с другими ($Fe - Mg - Al$)-силиката-

ми. В некоторых высокометаморфизованных пелитах с (Fe—Mg—Al)-силикатом сосуществует ортопироксен. Эти ассоциации аналогичны хлоритсодержащим ассоциациям низких ступеней метаморфизма, поскольку FeSiAl_2 можно рассматривать как компонент ортопироксена.

Выбрав в качестве компонентов основных минералов пелитовых сланцев изоморфные компоненты MgFe_{-1} и FeSiAl_2 и единый неизоморфный компонент (см. таблицу), можно легко определить простой набор смещенных реакций, достаточный для описания всех реакций между этими минералами, приводящих к изменению их модальных количеств. Предлагаемый метод можно применить при изучении смещенных реакций между этими и другими минералами, не столь четко обозначенными на *AKFM* тетраэдре (см. рис. 1), например, реакций между основными минералами пелитовых сланцев и рудными фазами. Можно также учитывать наличие Na в полевых шпатах или слюдах и замещение Al на Fe^{3+} путем использования изоморфных компонентов NaK_{-1} и $\text{Fe}^{3+}\text{Al}_{-1}$.

Данная работа выполнена в рамках научной программы, частично финансируемой Национальным научным фондом в соответствии с договором EAR 74-13673 AO1 (раньше DES/74-1367).

Я благодарен Ч. В. Гидотти, А. Б. Томпсону, Р. Дж. Трейси за проявленный ими интерес и помощь в подготовке рукописи. Я благодарен Д. С. Коржинскому, который так убедительно показал, что тайны горных пород раскрываются силой разума.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Кориковский С. П.* Изменение состава мусковит-фенгитовых слюд при метаморфизме.— В кн.: Фазовые равновесия и процессы минералообразования. М.: Наука, 1973. Вып. III.
2. *Ernst W. G.* Significance of phengitic micas from low-grade schists.— *Amer. Miner.*, 1963, 48, 1357—1373.
3. *Guidotti C. V., Sassi F. P.* Muscovite as a petrogenetic indicator mineral in pelitic schists.— *Neues Jahrb. Miner. Monatsh.*, 1976, 127, 97—142.
4. *Mather J. D.* The biotite isograd and the lower greenschist facies in the Dalradian rocks of Scotland.— *J. Petrol.*, 1970, 11, 254—275.
5. *Miyashiro A.* Common occurrence of muscovite rich in iron and magnesium in glaucophanitic metamorphic terrains.— *J. Geol. Soc. Jap.*, 1962, 68, 234—235.
6. *Lambert R. St., Jr.* The mineralogy and metamorphism of the Moine schists of the Morar and Knoydart districts of Invernessshire.— *Trans. Roy. Soc. Edinburgh*, 1959, 63, 553—588.
7. *Seki Y.* Basal spacing of metamorphic white micas and type of metamorphism.— *J. Geol. Soc. Jap.*, 1973, 79, 611—620.
8. *Thompson J. B., Jr.* The graphical analysis of mineral assemblages in pelitic schists.— *Amer. Miner.*, 1957, 42, 842—858.
9. *Thompson J. B., Jr.* Oxides and sulfides in regional metamorphism of pelitic schists.— *Proc. 24th Intern. Geol. Congr., Montreal, sect. 10, 1972*, 27—35.
10. *Thompson J. B., Jr.* Phengitic dioctahedral micas in pelitic schists.— *EOS*, 1977, 58, 992 (abstr.).
11. *Thompson J. B., Jr., Norton S. A.* Paleozoic regional metamorphism in New

- England and adjacent areas, p. 319—328.—In: *Studies of Appalachian Geology: Northern and Maritime*/Ed. by Zen E-an et al. New York: John Wiley and Sons, 1968. 475 p.
12. *Thompson J. B., Jr., Lyttle P. T., Thompson A. B.* Mineral reactions and A—Na—K and A—F—M facies types in the Gassetts Schist, Vermont, USA.—*Amer. J. Sci.*, 1977, 277, 1124—1151.
 13. *Thompson J. B., Thompson A. B.* A model system for mineral facies in pelitic schists.—*Contribs Mineral. and Petrol.*, 1976, 58, N 3, 243—277.
 14. *Yoder H. S., Jr.* Experimental studies on mica: a synthesis.—*Proc. Sixth Nat. Conf. Clay Miner.*, 1959, 42—60.

*Гарвардский университет, Факультет геологических наук,
Кэмбридж, Массачусетс, США*

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АССОЦИАЦИИ ОРТОПИРОКСЕН+ОЛИВИН+КВАРЦ

В. И. Фонарев, Г. Я. Корольков, Т. Н. Докина

Ассоциация железистого оливина с ортопироксеном и кварцем характерна для высокометаморфизованных образований железисто-кремнистых формаций докембрия (эвлизитов) и встречается в некоторых типах интрузивных пород (монцонитах, гранитах). Эвлизиты встречены в Швеции, Индии, Шотландии, Австралии, США, Монголии. В Советском Союзе они исследованы на Кольском п-ове, в Приазовье, на Урале, Алданском щите и др. Обычно эвлизиты занимают четкое стратиграфическое положение и нередко ассоциируют с карбонатными породами. Имеющиеся в настоящее время термодинамические данные указывают на слабую зависимость составов сосуществующих оливина и ортопироксена (с кварцем) от температуры и, наоборот, заметное влияние эффекта давления. Это обстоятельство наряду с характерными геологическими условиями залегания и относительной простотой минерального и химического состава эвлизитов определяют уникальность названной ассоциации для геобарометрии. Поэтому исследованию ее уделяется большое внимание.

Из экспериментальных работ можно отметить исследования, посвященные оценке верхнего предела устойчивости железистого пироксена — ферросилита [12, 8, 16], а также определению зависимости составов сосуществующих магнезиально-железистых оливина и пироксена в ассоциации с кварцем от T — P условий [16, 18, 11]. Наиболее полные данные получены Дж. Смитом [16], тем не менее они характеризуют только изотерму 900°С в интервале давлений 1—13 кбар и изобару ≤ 1 кбар в интервале температур 600—800°С. Дж. Смит использовал в экспериментах исходные смеси, состоящие из оливина, ортопироксена и кварца, а равновесие фиксировал по появлению (исчезновению) новых фаз,

что, естественно, не позволяло достигнуть достаточной точности и надежности получаемых результатов. Таким образом, совершенно очевидно, что имеющиеся в настоящее время в литературе сведения о стабильности ассоциации¹ $Ol + Orx + Qz$ недостаточны для анализа на их основе физико-химических условий природного минералообразования.

В задачи нашего исследования входило определение поля устойчивости ассоциации $Orx + Ol + Qz$ при температурах и давлениях, ближе соответствующих условиям метаморфизма пород эвлизитового состава, получение необходимых данных для дальнейшей термодинамической экстраполяции и интерполяции, выяснение влияния температуры на составы сосуществующих минералов при различных давлениях. С этой целью нами изучена изотерма 750°C в интервале давлений $3000\text{—}9000\text{ кг/см}^2$ и изобара при давлениях 3000 и 5000 кг/см^2 в интервале температур $750\text{—}850^{\circ}\text{C}$. Опыты проводили на гидротермальной установке высокого давления (УВД-10 000) с регулируемым давлением и температурой. Давление измеряли трубчатый манометром марки СВ с точностью $\pm 50\text{—}100\text{ кг/см}^2$, температуру — калиброванной хромель-алюмелевой термопарой с точностью $\pm 5^{\circ}\text{C}$. Нагрев осуществляли электрическими печами сопротивления, конструкция которых позволяла создавать вдоль оси реактора практически безградиентные ($\pm 3^{\circ}\text{C}$) температурные зоны высотой $40\text{—}50\text{ мм}$. Более подробно конструкция установки, печей и принципы измерения и регулирования температуры описаны ранее [5]. Следует только отметить, что так как температуру измеряли термопарой, вводимой в карман реактора на его наружной поверхности, была проделана специальная работа по определению радиального температурного градиента, перпендикулярного оси реактора. Полученную поправку $-(8\text{—}10)^{\circ}\text{C}$ вводили при окончательной обработке результатов. Парциальное давление кислорода поддерживалось на уровне кварц-фаялит-магнетитового (QFM) буфера по методу двойных ампул, разработанному Г. П. Эйгстером [10]. Кроме того, для исключения потери железа в платине некоторые контрольные эксперименты проведены в герметизированных золотых ампулах с буферной смесью, помещенной в специальном контейнере внутри реактора. При высоких давлениях и температурах ($750\text{—}850^{\circ}\text{C}$) проницаемость золотых ампул для водорода оказывалась достаточной, чтобы обеспечить требуемое парциальное давление кислорода, что контролировалось отсутствием магнетита в продуктах опыта.

Экспериментальные исследования проводили методом «минеральной ассоциации» с исходными навесками ($25\text{—}30\text{ мг}$), состоящими из смеси предварительно синтезированных ортопироксена и оливина различной железистости [7], а также α -кварца. Навеску для каждого опыта готовили отдельно механическим

¹ Приняты следующие условные сокращения минералов: Ol — оливин; Orx — ортопироксен; Qz — кварц; Tk — тальк.

Таблица 1. Результаты экспериментов

№ опыта	T, °C	P, кг/см ²	Время опыта, сутки	Исходная смесь, X _{Orx} /X _{Ol}	Валовой состав смеси	Продукты опыта
1276	840	3000	3	0,5/1	Tk _{0,8}	Orx _{0,73} + Ol _{0,85} + Qz
1109	840	3000	7	0,5/1	Tk _{0,85}	Orx _{0,735} + Ol _{0,85} + Qz
1277	840	3000	3	0,6/0,9	Tk _{0,8}	Orx _{0,73} + Ol _{0,85} + Qz
1108	840	3000	8	0,6/0,9	Tk _{0,85}	Orx _{0,72} + Ol _{0,84} + Qz
1056	800	3000	7	0,6/1	Tk _{0,875}	Orx _{0,75} + Ol _{0,86} + Qz
1132	800	3000	7	0,5/1	Tk _{0,9}	Orx _{0,725} + Ol _{0,87} + Qz
1131	800	3000	7	0,6/1	Tk _{0,9}	Orx _{0,73} + Ol _{0,88} + Qz
1085	750	3000	7	0,6/0,9	Tk _{0,83}	Orx _{0,76} + Ol _{0,87} + Qz
1134	750	3000	7	0,5/1	Tk _{0,9}	Orx _{0,75} + Ol _{0,89} + Qz
1010	750	3000	13	0,6/1	Tk _{0,88}	Orx _{0,75} + Ol _? + Qz
1133	750	3000	7	0,6/1	Tk _{0,9}	Orx _{0,74} + Ol _{0,89} + Qz
1103	840	5000	2	0,5/1	Tk _{0,9}	Orx _{0,80} + Ol _{0,895} + Qz
1130	840	5000	2,3	0,5/1	Tk _{0,9}	Orx _{0,77} + Ol _{0,90} + Qz
1104	840	5000	2,3	0,6/1	Tk _{0,875}	Orx _{0,77} + Ol _{0,89} + Qz
1129	840	5000	4	0,6/1	Tk _{0,9}	Orx _{0,79} + Ol _{0,90} + Qz
1077	800	5000	7	0,5/1	Tk _{0,9}	Orx _{0,80} + Ol _{0,90} + Qz
1076	800	5000	7	0,6/1	Tk _{0,9}	Orx _{0,79} + Ol _{0,90} + Qz
1053	750	5000	7	0,5/1	Tk _{0,875}	Orx _{0,81} + Ol _{0,91} + Qz
1054	750	5000	6	0,6/1	Tk _{0,875}	Orx _{0,81} + Ol _{0,91} + Qz
1257	750	7000	4	0,7/1	Tk _{0,9}	Orx _{0,88} + Ol _{0,955} + Qz
1280	750	7000	7	Оп. 1257	Tk _{0,9}	Orx _{0,88} + Ol _{0,955} + Qz
1258	750	7000	4	0,8/1	Tk _{0,9}	Orx _{0,88} + Ol _{0,95} + Qz
1281	750	7000	7	Оп. 1258	Tk _{0,9}	Orx _? + Ol _{0,96} + Qz
1245	750	8800	4	0,8/1	Orx _{0,95}	Orx _{0,93} + Ol _{0,965} + Qz
1259	750	8900	2	0,7/1	Tk _{0,95}	Orx _{0,94} + Ol _{0,975} + Qz
1260	750	8900	2	0,8/1	Tk _{0,95}	Orx _{0,93} + Ol _{0,975} + Qz

способом путем тщательного перемешивания и растирания предварительно взвешенных минералов в спирте в агатовой ступке. Состав исходных смесей подбирали таким образом, чтобы общая железистость их $\left(f = \frac{\text{FeO}}{\text{FeO} + \text{MgO}} \cdot 100 \text{ мол. \%} \right)$ не выходила за пределы поля устойчивости ассоциации Orx + Ol + Qz (табл. 1). В ряде случаев (см. табл. 1) в результате растворения железа платиновым контейнером фигуративная точка составов несколько смещалась. Это приводило иногда даже к исчезновению одной из фаз. Такие опыты, естественно, отбраковывали.

Как показывают результаты экспериментальных исследований систем с минералами переменного состава, точность и надежность полученных данных обусловлены главным образом точностью определения составов минералов — твердых растворов и доказательностью достижения равновесия в продуктах опыта. Поэтому этим двум вопросам было уделено особое внимание. Из-за малой величины зерен минералов продукты опыта в основном изучали с помощью рентгеновского анализа — контролировали неизменность фазового состава после проведения экспериментов, оценивали изменения в интенсивностях дифракционных отражений и, самое главное, определяли составы сосуществующих минералов по угловому положению отдельных рефлексов. В последнем случае съемку проводили на дифрактометре TUR M 62 с Co-излучением ($\lambda \text{ Co K}\alpha = 1,79021 \text{ \AA}$). Образцы снимали в кювете диаметром 10 мм и глубиной 0,2 мм (вес образца 20—30 мг). В качестве внутреннего стандарта использовали кремний Si (111) при съемке эталонных образцов или α -кварц при анализе продуктов опытов. Запись дифракционных пиков проводили по точкам через $0,01^\circ$ (шкала Θ) с накоплением импульсов в каждой точке в течение 20—40 сек. Угловые положения рефлексов рассчитывали по центру тяжести пика.

Для определения состава ортопироксенов использовали рефлексы (610) и (060). Для этого были предварительно найдены зависимости угловых положений этих рефлексов от общей железистости минерала в интервале $f=0-100$ мол.%. Синтез ортопироксенов с $f=0-80$ мол.% для построения калибровочных кривых осуществляли при $T=800^\circ \text{ C}$, $P=5000 \text{ кг/см}^2$ и NNO буфере в золотых ампулах для предотвращения потери железа. Пироксен с $f=100$ мол.% синтезировали при $T=1200^\circ \text{ C}$ и $P=25 \text{ кбар}$ на твердофазовой аппаратуре. Статистическая обработка данных методом наименьших квадратов на ЭЦВМ «Наири» дала следующие зависимости для ортопироксенов¹:

$$d_{(060)} = 1,46941 + 0,03367X_{Opx} + 0,00973X_{Opx}^2 \quad (\sigma = 0,00036);$$

$$\Theta_{(060)}^{\text{CoK}\alpha} = 37,5386 - 1,217392X_{Opx} + 0,30949X_{Opx}^2 - \\ - 0,364831X_{Opx}^3 \quad (\sigma = 0,006);$$

$$d_{(610)} = 2,8743 + 0,02827X_{Opx} + 0,00639X_{Opx}^2 \quad (\sigma = 0,00065);$$

$$\Theta_{(610)}^{\text{CoK}\alpha} = 18,1439 - 0,18441X_{Opx} - 0,03848X_{Opx}^2 \quad (\sigma = 0,0043).$$

Зависимость состав — параметр для отражения (060) имеет более резко выраженный характер, чем для отражения (610). Несмотря на сравнительно небольшую интенсивность первого рефлекса по сравнению со вторым, ошибка в определении состава

¹ $X = \frac{\text{FeO}}{\text{FeO} + \text{MgO}}$ мол. дол.

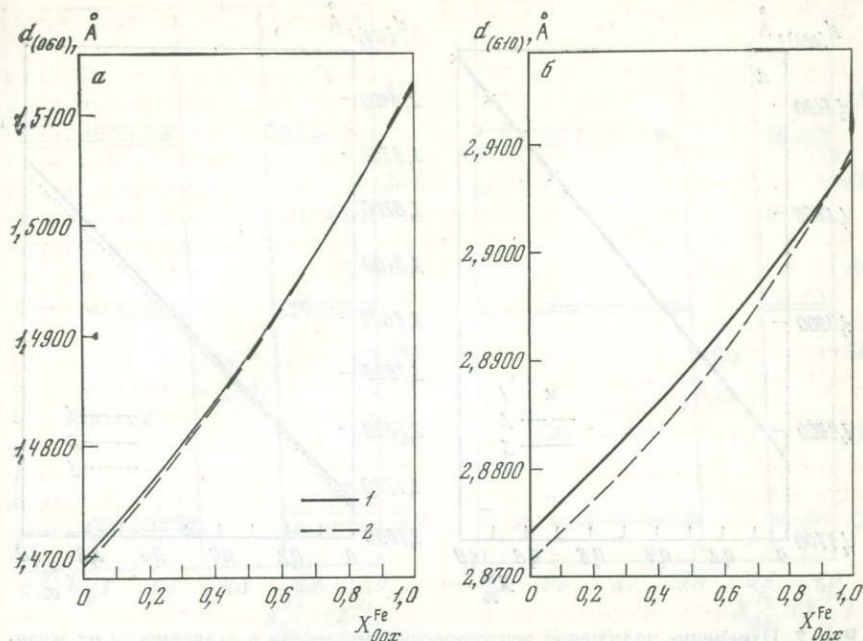


Рис. 1. Изменение положения рентгеновских рефлексов в зависимости от железистости ортопироксенов

$a - d_{(060)}$; $b - d_{(610)}$; 1 — наши данные; 2 — по данным [17]

ортопироксенов по нему гораздо меньше — порядка 0,5—1 мол. % против 2—3 мол. %. Поэтому в настоящей работе отражение (610) использовали только в качестве контрольного.

Сопоставление полученных данных (рис. 1, a , b) с ранее опубликованными [17] показывает весьма близкое соответствие между ними для рефлекса (060) и заметные отличия для рефлекса (610). Аналогичное расхождение было найдено нами ранее [7] для образцов, синтезированных при $P = 1000$ кг/см².

Для определения составов оливина использовали рефлексы (062) и (130). Полученные нами данные по угловому положению этих рефлексов практически совпадают с предыдущими исследованиями [13, 15]. Так, для рефлекса (062) расхождения в $\Theta_{\text{CoK}\alpha}$ для железистых составов ($X = 0,7-1$) в среднем всего 0,004 Å, а для рефлекса (130), для всей области составов, — 0,006 Å. Такие ошибки в первом случае привели бы к ошибкам в определении составов всего на величину $X = 0,004-0,005$, а во втором — на величину $X = 0,015$. Даже допустимая ошибка рентгеновского анализа ($\Delta\Theta = \pm 0,01^\circ$) приводит в первом случае к ошибке порядка $\Delta X = 0,01$, а во втором — не более $\Delta X = 0,025$. На рис. 2, a , b приведены зависимости для рефлексов (062) по данным

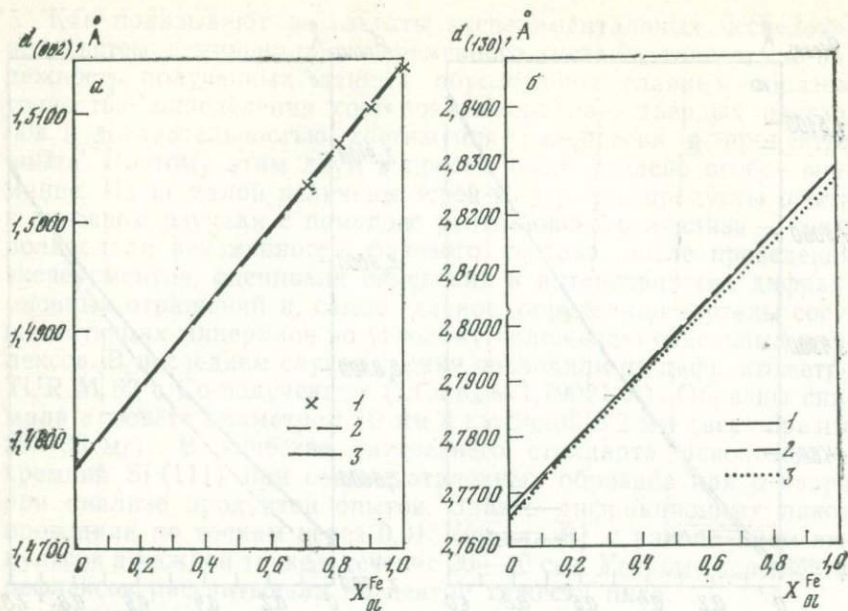


Рис. 2. Изменение положения рентгеновских рефлексов в зависимости от железистости оливинов

$a - d_{(002)}$; $b - d_{(130)}$; 1 — наши данные; 2 — по данным [15]; 3 — по данным [13]

[13] и (130) по уточненным выражениям:

$$d_{(130)} = 2,7666 + 0,062X \quad (\sigma = 0,00015);$$

$$\Theta_{(130)}^{\text{CoK}\alpha} = 18,87573 - 0,42909X_{O1} \quad (\sigma = 0,01);$$

$$X_{O1} = 43,9901 - 2,330513\Theta_{(130)}^{\text{CoK}\alpha} \quad (\sigma = 0,007).$$

В большинстве случаев, если позволяла интенсивность рефлексов, для анализа результатов опытов использовали отражение (062), а рефлекс (130) был контрольным. При проведении экспериментов количество кварца, применяемого в качестве внутреннего стандарта при рентгеновской съемке, задавалось всегда в избытке.

Для каждой температуры (при $P = \text{const}$) обычно проводили серию экспериментов, отличающихся составами исходных минералов (см. табл. 1). За равновесные принимали результаты, в которых составы фаз в продуктах параллельных опытов совпадали с точностью, близкой к ошибке рентгеновского анализа. Иногда полное равновесие не достигалось, но железистость исходных минералов всегда заметно изменялась в сторону равновесных составов.

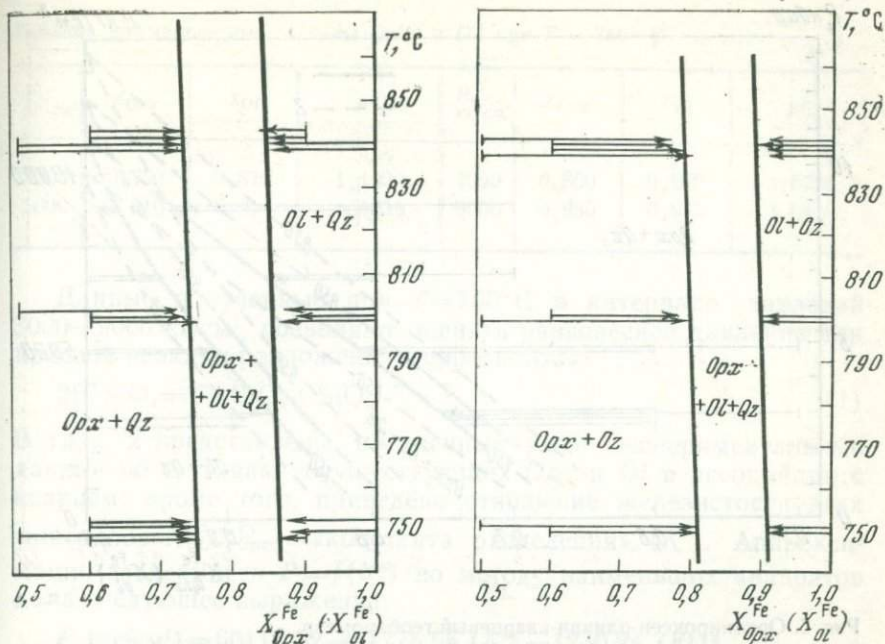


Рис. 3. Поле устойчивости ассоциации $Orpx + Ol + Qz$ при $P = 3000$ кг/см². Стрелками показано изменение железистости $Orpx$ и Ol в процессе эксперимента

Рис. 4. Поле устойчивости ассоциации $Orpx + Ol + Qz$ при $P = 5000$ кг/см². Стрелками показано изменение железистости $Orpx$ и Ol в процессе эксперимента

В ряде случаев практиковали дублирование экспериментов и их продолжение после рентгеновского анализа и тщательной растирки образца. Некоторые контрольные эксперименты проводили с различной выдержкой по времени. Однако специальные кинетические опыты не ставили и продолжительность их, достаточную для установления равновесия, выбирали в соответствии с полученными нами ранее данными [7, 6]. Косвенным признаком достоверности получаемых данных служило закономерное изменение состава фаз в зависимости от температуры и давления, без резких отклонений в отдельных точках, выходящих за рамки точности анализа.

В табл. 1 и на рис. 3—5 представлены результаты исследования поля устойчивости ассоциации $Orpx + Ol + Qz$. Опыты при давлении 3000 кг/см² проведены при температурах 750, 800 и 840°С. Полученные равновесные составы ортопироксена и оливина для этих температур соответственно равны (см. рис. 3): $Orpx_{0,75} - Ol_{0,87}$; $Orpx_{0,74} - Ol_{0,86}$; $Orpx_{0,73} - Ol_{0,85}$. Отклонения от средних составов для каждой серии опытов лежат в пределах

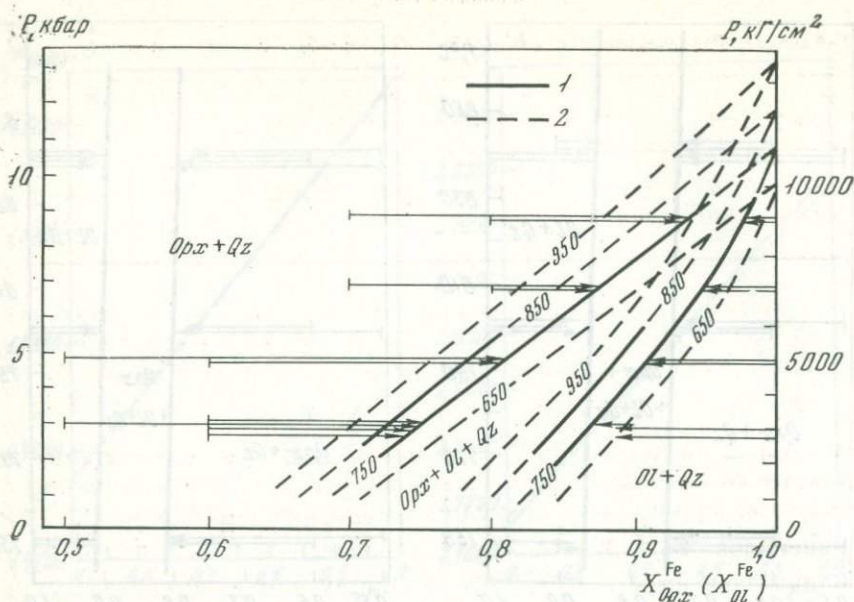


Рис. 5. Ортопироксен-оливин-кварцевый геобарометр

1 — изотермы по экспериментальным данным; 2 — экстраполяция экспериментальных данных. Стрелками показано изменение железистости *Orx* и *Ol* в процессе экспериментов при $T=750^{\circ}\text{C}$.

ошибок эксперимента. Так, для ортопироксена при температурах 750, 800 и 840°C они составляют соответственно (в мол. %): 0, 0,5, 0,13, а для оливинов соответственно: 1,3, 1, 0,25. При $P=5000$ кг/см² составы равновесных фаз при температурах 750, 800 и 840°C соответственно равны: $Orx_{0,81} - Ol_{0,91}$; $Orx_{0,80} - Ol_{0,90}$; $Orx_{0,79} - Ol_{0,892}$. Как и в предыдущем случае, отклонения этих составов от средних в каждой серии для соответствующих температур незначительны (в мол. %): для ортопироксенов — 0, 0,5, 0,75, для оливинов — 0, 0, 0,43.

Изобарические результаты, полученные при давлениях 3000 и 5000 кг/см², показывают, что составы сосуществующих ортопироксена и оливина весьма слабо изменяются в зависимости от температуры — порядка 1 мол. % на 50°C . При увеличении температуры железистость минералов уменьшается. Для определения зависимости состава фаз от давления при температуре 750°C проведены дополнительные эксперименты при 7000 и 9000 кг/см² (см. табл. 1). Найдены следующие составы: в первом случае $Orx_{0,88} - Ol_{0,95}$, во втором $Orx_{0,935} - Ol_{0,975}$. Отклонение от средних составов для данных серий опытов составляет для ортопироксенов соответственно 0 и 0,2 мол. %, для оливинов — 0,3 и 0,3 мол. %, т. е. находится в пределах ошибок эксперимента.

Таблица 2. Равновесные составы *Орх* и *Ол* при $T = 750^\circ \text{C}$

$P, \text{кг/см}^2$	$X_{\text{Орх}}$	$X_{\text{Ол}}$	K^r	$P, \text{кг/см}^2$	$X_{\text{Орх}}$	$X_{\text{Ол}}$	K^r
3000	0,750	0,870	1,1600	7000	0,880	0,950	1,0795
5000	0,810	0,910	1,1235	9000	0,935	0,975	1,0428

Данные, полученные при $T=750^\circ \text{C}$ в интервале давлений 3000—9000 кг/см², позволяют оценить равновесное давление для краевой реакции разложения ферросилита:



В табл. 2 представлены полученные нами экспериментальные данные по составам сосуществующих *Орх* и *Ол* в ассоциации с кварцем; кроме того, приведено отношение железистости этих минералов $X_{\text{Ол}}^{\text{Fe}}/X_{\text{Орх}}^{\text{Fe}}$ — «константа разделения» (K^r). Аппроксимация зависимости $P=f(K^r)$ по методу наименьших квадратов дала следующее выражение:

$$P \text{ (кг/см}^2\text{)} = 60117,32 - 47775,55 (K^r) - 1230,24 (K^r)^2 \\ (\sigma = 85).$$

При $K^r=1$ (условия равновесия краевой реакции) $P_0 = 11\,112 \text{ кг/см}^2$ (10 900 бар) при $T=750^\circ \text{C}$.

Для этой реакции, изученной в твердофазовой аппаратуре, экстраполяция для $T=750^\circ \text{C}$ данных Д. Н. Линдсли [12], С. Акимото и др. [8] и Дж. Смита [16] дает соответственно следующие результаты: 14 800, 13 200 и 11 870 бар. Сопоставление показывает, что наши данные определяют более низкий предел устойчивости железистого ортопироксена (ферросилита) по сравнению с предыдущими исследованиями, хотя в общем близки к данным Дж. Смита (различие в 970 бар). Следует отметить, что наши результаты получены в гидротермальных установках внешнего нагрева, где ошибка измерения давления не превышает 100 кг/см², в то время как у Дж. Смита [16] при использовании твердофазовой аппаратуры ошибки в оценке давления были гораздо большими.

Используя данные табл. 2 и значение $P_0 = 11\,112 \text{ кг/см}^2$ (при $X_{\text{Орх}}^{\text{Fe}} = X_{\text{Ол}}^{\text{Fe}} = 1$), были найдены зависимости:

$$P \text{ (кг/см}^2\text{)} = -15\,887,6 + 19\,900,8 (X_{\text{Орх}}^{\text{Fe}}) + \\ + 7106,9 (X_{\text{Орх}}^{\text{Fe}})^2 \quad (\sigma = 82);$$

$$P \text{ (кг/см}^2\text{)} = 300\,494 - 879\,273,7 (X_{\text{Ол}}^{\text{Fe}}) + \\ + 804\,320,7 (X_{\text{Ол}}^{\text{Fe}})^2 - 214\,486,4 (X_{\text{Ол}}^{\text{Fe}})^3 \quad (\sigma = 89).$$

Эти выражения могут быть использованы для геологической барометрии, даже если имеются анализы одного из сосуществующих минералов — ортопироксена или оливина. Анализ полученных при $T=750^\circ\text{C}$ зависимостей показывает, что в интервале $P=1-9$ кбар изменение давления на 1000 бар сопровождается изменением состава ортопироксена на величину порядка 3 мол.%, а оливина — 2 мол.%. Корректные определения железистости сосуществующих природных минералов могут быть выполнены с точностью не менее ± 1 мол.%, что приведет к ошибке в определении давления (при данной температуре) всего на 300—500 бар.

Как было показано выше, температура не влияет заметно на изменение составов *Orx* и *Ol* — температурная неопределенность в $\pm 50^\circ\text{C}$ приводит к неопределенности в величине давления ± 500 бар. Поэтому изученная нами изотерма 750°C может быть использована для оценки давления, в частности при образовании эвлизитов, в интервале температур 700—800 $^\circ\text{C}$ с точностью ± 1000 бар, что вполне достаточно для характеристики геологических процессов. Тем не менее мы попытались проэкстраполировать полученные нами данные в область более высоких и более низких температур для случая, когда температуры образования пород будут получены с большей точностью независимыми методами. Для этого мы приняли dP/dT зависимость положения моновариантной кривой реакции (1) по данным Дж. Смита [16] и допустили, что линейность изменения составов минералов в зависимости от температуры (см. рис. 3, 4) сохраняется до 650 и 950 $^\circ\text{C}$. Результаты экстраполяции показаны на рис. 5.

Сопоставление полученных нами данных с предыдущими экспериментальными исследованиями показало, что данные Дж. Смита [16] хорошо согласуются с нашими в интервале давлений 3000—5000 кг/см². Однако Дж. Смитом показано более крутое положение кривых составов фаз на диаграмме типа $P-X$. Б. Вудом и Р. Стренсом [18] приведен состав ортопироксена — *Orx*₆₂₉, равновесный с оливином и кварцем при $P=1$ атм и $T=870^\circ\text{C}$. Экстраполяция наших данных для этих параметров T и P приводит к практически совпадающей железистости *Orx*, равной 0,629. Ассоциация *Orx+Ol+Qz* была изучена М. Холдуэем [11] при $T=800^\circ\text{C}$ и $P=3$ кбар. Составы ортопироксена в продуктах опытов определялись оптическим методом, а оливина — рентгеновским. Получены следующие составы — *Orx*_{70,5}, *Ol*₈₅. Найденный нами (см. рис. 5) состав *Ol*₈₆ близок к данным [11], а железистость ортопироксена (*Orx*_{73,8}) заметно отличается.

В качестве примера использования полученных данных для оценки давления метаморфизма в табл. 3 приведены составы сосуществующих ортопироксенов и оливинов из эвлизитов некоторых метаморфических комплексов¹. Оценки давления сделаны

¹ Авторы выражают глубокую благодарность В. И. Кицулу, В. И. Ленных, В. И. Петрову, Ю. Д. Панкову, Р. И. Сироштану за предоставленные ими данные химических анализов.

Таблица 3. Оценки давлений по оливин-ортопироксен-кварцевому геобарометру

№ обр.	Оценка P по Orx		Оценка P по OI		$P_{ср}$, кбар	Место взятия образца
	X_{Orx}	P , кбар	X_{OI}	P , кбар		
	0,85*	6,1	0,969	8,2	7,3±1	Кольский п-ов, оз. Чудзъявр [1]
3-393/4	0,885	7,2	—	—	7,2	Алданский щит, сутамский комплекс (В. И. Кишул, личное сообщение)
1571-95	0,842	5,8	0,956	7,3	6,6±0,8	Урал, тараташский комплекс (В. И. Ленных, Ю. Д. Панков, личное сообщение)
1565-342	0,869	6,7	0,959	7,6	7,1±0,5	
ПС-48,5	0,854	6,2	0,954	7,2	6,7±0,5	
ПС1-49	0,851	6,1	—	—	6,1	
	0,861	6,4	0,951	7,4	6,8±0,4	Мариупольское месторождение [2]
1336п-48	0,882	7,1	0,959	7,6	7,4±0,3	Там же [3]
п181/1	—	—	0,959	7,6	7,6	Там же [4]
п53/13	—	—	0,938	6,3	6,3	
Д49/18	0,876	6,9	0,939	6,4	6,7±0,3	
141/196	0,876	6,9	0,942	6,5	6,7±0,2	Там же (Р. И. Сиротштан, личное сообщение)
141/236	0,874	6,9	0,954	7,2	7,0±0,2	
105/233	0,868	6,6	0,953	7,2	6,9±0,3	
356/491	0,870	6,7	0,950	7,0	6,9±0,2	
	0,767	3,5	0,905	4,5	4,0±0,5	Миннесота [9]
W2-1568**	0,767	3,5	0,91	4,7	4,1±0,6	Канада, Онтарио [16]

* Железистость определена оптическим методом.

** Обр. W2-1568 — монзонит; остальные — эвлизиты.

отдельно по составам ортопироксена и оливина, а также показаны средние из этих величин. Как видно из табл. 3, отклонения отдельных замеров от среднего в большинстве случаев не превышают 0,4—0,5 кбар, т. е. лежат в пределах точности определения. Для образцов из эвлизитов оз. Чудзъявр и тараташского комплекса (обр. 1571-95) эти отклонения заметно выше (1,0 и 0,8 кбар соответственно). Это может быть связано, во-первых, с недостаточной точностью определения составов минералов (железистость ортопироксена из района оз. Чудзъявр найдена оптическим методом), во-вторых, с неравновесностью оливина и орто-

пироксена в этих образцах и, в-третьих, с недостаточно точной оценкой температурных условий метаморфизма и влиянием примесных компонентов в минералах. Приведенные в табл. 3 данные показывают, что при температурах $750 \pm 50^\circ \text{C}$ метаморфизм железисто-кремнистых пород Кольского п-ова, Алданского щита, тараташского комплекса и Мариупольского месторождения проходил при близких давлениях: в среднем 7,3, 7,3, 6,6, 6,9 кбар соответственно. Если судить только по составу оливина из эвлизитов оз. Чудзъявр, то не исключено, что они были образованы при более высоком давлении (порядка 8 кбар), но для окончательного решения этого вопроса требуется большее количество данных по составам сосуществующих минералов, что, впрочем, относится также и к Алданскому щиту. Несколько более низкие давления найдены для эвлизитов района Миннесоты ($4,0 \pm 0,5$ кбар) и монцонитов Канады ($4,1 \pm 0,6$ кбар).

Таким образом, полученный нами экспериментально оливин-ортопироксен-кварцевый геобарометр может быть с достаточно большой точностью использован для определения общего давления при метаморфизме железисто-кремнистых формаций и при кристаллизации ряда интрузивных образований. Надежность геобарометра будет определяться в основном точностью получаемых данных по составам сосуществующих минералов, а также доказательностью парагенности оливина и ортопироксена. Естественно, что лучшие результаты могут быть получены при статистической обработке нескольких различных проб (например, данные для Мариупольского месторождения и тараташского комплекса), а не по отдельным анализам.

Поскольку экспериментальные данные получены нами для чистых минералов, не содержащих примесных компонентов, то дальнейшее усовершенствование геобарометра может быть направлено на выяснение степени влияния компонентов (особенно Са). Однако нам представляется, что в данном случае ошибка не выйдет за пределы допускаемой нами точности определения ($\pm 0,5$ —1 кбар), поскольку оливины из эвлизитов содержат весьма незначительные количества примесей (обычно не более 0,5%), а в ортопироксенах из этих пород количество Са также редко превышает 1—2%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бондаренко Л. П., Дагелайский В. Б. Об эвлизитах района оз. Чудзъявр (Кольский полуостров).—Зап. Всесоюз. минер. о-ва, 1961, ч. 90, вып. 4.
2. Вальтер А. А. Ассоциация минералов в эвлизите Мариупольского железорудного месторождения (Приазовье).—Минер. сборник, 1970, № 24, вып. 3.
3. Глевасский Е. Б., Есипчук К. Е., Цуканов В. А. Рудообразование и металлогения. Киев: Наукова думка, 1971.
4. Зарицкий А. И., Каныгин Л. И., Кирикилица С. И. и др. Железисто-кремнистая формация докембрия Мариупольского рудного поля. М.: Недра, 1974.

5. *Иванов И. П., Сорокин В. И., Фонарев В. И. и др.* Техника высокого давления. I. Установки высокого давления с внешним нагревом.— В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1977. Вып. VII.
6. *Фонарев В. И., Корольков Г. Я., Докина Т. Н.* Стабильность ассоциации куммингтонит+кварц+магнетит.— *Геохимия*, 1976, № 9.
7. *Фонарев В. И., Корольков Г. Я., Докина Т. Н.* Экспериментальное изучение стабильности ассоциации ромбический пироксен+магнетит+кварц.— *Геохимия*, 1976, № 10.
8. *Akimoto S., Katsura T., Syono Y. et al.* Polymorphic transition of pyroxenes FeSiO_3 and CoSiO_3 at high pressures and temperatures.— *J. Geophys. Res.*, 1963, 70, N 2.
9. *Bonnichsen B.* Metamorphic pyroxenes and amphiboles in the Bimabuc iron formation, Dunka River area, Minnesota.— *Miner. Soc. Amer. Spec. Pap.*, 1969, N 2.
10. *Eugster H. P.* Heterogeneous reactions involving oxidation and reduction at high pressures and temperatures.— *J. Chem. Phys.*, 1957, 26, 1760.
11. *Holdway M. J.* Mutual compatibility relations of the Fe^{2+} — Mg — Al silicates at 800°C and 3 kb.— *Amer. J. Sci.*, 1976, 276, N 3.
12. *Lindsley D. H.* Ferrosilite.— *Carnegie Inst. Wash. Yearbook*, 1965, 64.
13. *Medaris L. G.* Partitioning of Fe^{2+} and Mg^{2+} between coexisting synthetic olivine and orthopyroxene.— *Amer. J. Sci.*, 1969, 267, N 10.
14. *Molver J. R.* Orthopyroxene-bearing granitic rocks from Southern Natal.— *Trans. Geol. Soc. S. Afr.*, 1966, 69.
15. *Schwab R. G., Küstner D.* Präzisionsgitterkonstantenbestimmung zur Festlegung röntgenographischer Bestimmungskurven für synthetische Olivine der Mischkristallreihe Forsterit-Fayalit.— *Neues Jahrb. Miner. Monatsh.*, 1977, 126, H. 2.
16. *Smith D.* Stability of iron-rich orthopyroxene-olivine-quartz.— *Amer. J. Sci.*, 1971, 271, N 4.
17. *Turnock A. C., Lindsley D. H., Grover J. E.* Synthesis and unit cell parameters of Ca—Mg—Fe pyroxenes.— *Amer. Miner.*, 1973, 58, N 1/2.
18. *Wood B. J., Strens R. G. J.* The orthopyroxene geobarometer.— *Earth and Planet. Sci.*, 1971, 11, N 1.

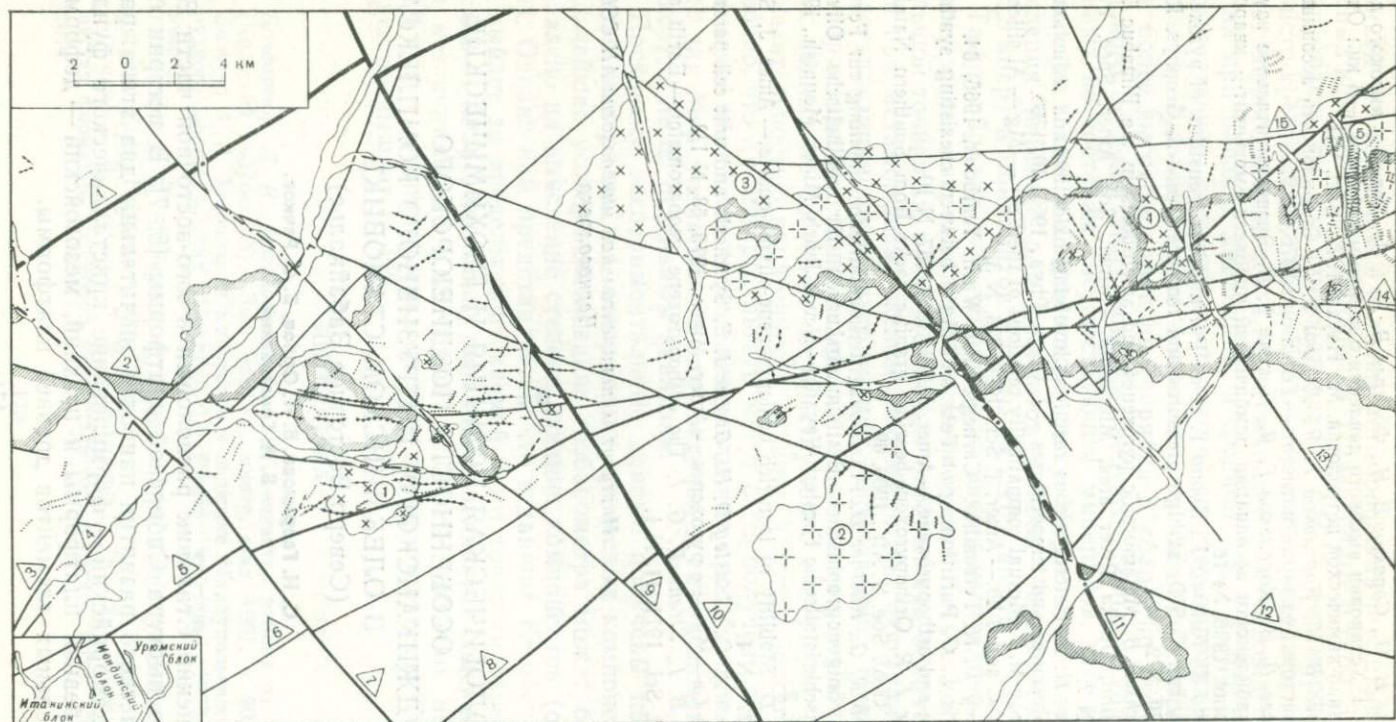
*Институт экспериментальной минералогии АН СССР,
Черноголовка*



ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ПОЗИЦИЯ И ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЗДНЕЮРСКОГО (АМУДЖИКАНСКОГО) ИНТРУЗИВНОГО КОМПЛЕКСА В ОЛЕКМИНСКОМ СТАНОВИКЕ (Северо-Восточное Забайкалье)

**С. Н. Гаврикова, В. Н. Орлов, В. С. Рачков,
Б. И. Гонгальский**

Олекминский Становик расположен в юго-восточной части Витимского выступа Сибирской платформы [5, 7]. В истории его геологического развития наиболее значительны два этапа: ранний, докембрийский — формирование кристаллического фундамента древней платформы и поздний, мезозойский — деформация отдельных элементов древней платформы.



- | | | | | | | | | | | | | | |
|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|
| | | | | | | | | | | | | | |
|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|

Кристаллический фундамент, сложенный архейскими породами гранулитовой фации метаморфизма, раздроблен системой северо-западных нарушений на три крупных блока: западный (Итакинский), центральный (Иендинский) и восточный (Урюмский). В Итакинском и Урюмском блоках фундамент выведен на поверхность в виде небольших глыб, вытянутых в близширотном направлении (рис. 1). Глыбы окаймлены и разобщены раннепротерозойскими и раннепалеозойскими гранитоидными массивами, приуроченными к протяженным северо-восточным разломам, параллельным краевому шву Сибирской платформы [8, 9].

Мезозойская деформация Олекминского Становика характеризуется заложением вдоль северо-восточных Итака-Тунгирского и Могоча-Бушулейского глубинных разломов грабенообразных впадин (депрессий), заполненных вулканогенно-осадочными отложениями; значительными перемещениями как по ранее образованным, так и по вновь возникшим разломам; трещинным гипабиссальным гранитоидным магматизмом и сопряженным с ним гидротермальным метасоматозом и оруденением. Этот магматизм на рассматриваемой площади представлен позднеюрским (амуджиканским) интрузивным комплексом. К нему отнесены массивы, приуроченные главным образом к северо-восточным разломам: Гольцовому и Итакинскому (Итакинский блок), Урюмскому и Вершинному (Урюмский и Иендинский блоки), а также протяженные дайковые пояса, сконцентрированные в двух крайних блоках (см. рис. 1).

Массивы сложены последовательно внедренными фазами: кварцевыми диоритами, гранодиоритами и гигантопорфировыми гранитами. При этом соотношение объема указанных фаз в массивах различных блоков меняется. Кварцевые диориты присутствуют в небольшом объеме в Итакинском и Урюмском блоках, гранодиориты преобладают в Итакинском и Иендинском, а ги-

Рис. 1. Схема размещения позднеюрского (амуджиканского) интрузивного комплекса в Олекминском Становике

1 — нижнеархейский комплекс метаморфических пород; 2 — домезозойские и раннемезозойские интрузивные образования; 3—5 — позднеюрский (амуджиканский) интрузивный комплекс, фазы внедрения: 3 — диориты, 4 — гранодиориты, 5 — граниты; 6—9 — дайки второго этапа: 6 — лампрофиты (а — диорит-порфириты и спессартиты, б — кузелиты), 7 — основного состава (а — диабазы и габбро-диабазы, б — одиниты), 8 — кварцевые сиенито-диорит-порфириты, 9 — гранит-порфиры и щелочные гранит-порфиры; 10 — современные образования речных долин; 11 — геологические границы; 12 — разрывные нарушения (а — блокоразделяющие, б — региональные, значительной протяженности, в — мелкие, г — прослеживаемые под покровом рыхлых отложений); 13 — интрузивные массивы амуджиканского комплекса (цифры по схеме): 1 — Лазаретный, 2 — Ерничный, 3 — Тунгирский, 4 — Верхнеурюмский, 5 — Уконикский; 14 — разломы (цифры на схеме): 1 — Столбовой, 2 — Малеевский, 3 — Депрессионный, 4 — Итакинский, 5 — Гольцовый, 6 — Вершинный, 7 — Иманский, 8 — Урюмский, 9 — Алексеевский, 10 — Бугарихтинский, 11 — Иендинский, 12 — Медведкинский, 13 — Большеурюмский, 14 — Тунгирский, 15 — Водораздельный

гантопорфировые граниты — в Урюмском (Уконикский массив). Следовательно, по мере продвижения на восток объем дифференцированных фаз заметно возрастает.

Биотит-роговообманковые гранодиориты, представляющие вторую фазу внедрения, по минеральному и химическому составу, последовательности кристаллизации тождественны во всех блоках (табл. 1); на диаграмме парагенезисов гранитоидных пород в зависимости от химических потенциалов $\mu_{\text{R}_2\text{O}} - \mu_{\text{Na}_2\text{O}}$ [3] они соответствуют полю II — гранитоидам несколько повышенной щелочности. Коэффициент глиноземистости биотита $K_{\text{Al}}^{\text{Bi}}$ в них уменьшается от 20,1 до 17,3 в северо-восточном направлении (табл. 2), что отражает увеличение щелочности в гранитоидных расплавах (соответственно переход от поля III щелочности к полю IV, по А. А. Маракушеву [6]), генерирующихся в северо-восточных структурах (например, Урюмский блок). В массивах повышенной щелочности присутствуют биотиты более высокой железистости. Так, в Лазаретном массиве (поле щелочности III) железистость биотита составляет $K_{\text{Fe}}^{\text{Bi}} = 40,1$ (см. табл. 2), а в Уконикском (поле щелочности IV) она выше ($K_{\text{Fe}}^{\text{Bi}} = 43,8$). Для достоверности определения коэффициента окисленности железа¹ в биотите был использован мессбауэрский метод. Исходя из его значений: для Лазаретного массива — 11,3, для Уконикского — 16,0, были рассчитаны окисное и закисное железо в кристаллохимических формулах соответствующих биотитов (см. табл. 2). Таким образом, при нарастании железистости в расплаве коэффициент окисленности железа в биотите увеличивается.

Гигантопорфировые роговообманково-биотитовые граниты, соответствующие третьей фазе внедрения, сконцентрированы в Иендинском и Урюмском блоках. Наиболее представительный массив, сложенный ими, — Уконикский, он расположен на северо-востоке описываемой площади (см. рис. 1). Гигантопорфировая структура породы обусловлена присутствием вкрапленников-гигантов калиевого полевого шпата размером от 3—5 до 10—12 см. Граниты по минеральным парагенезисам также соответствуют полю II на диаграмме $\mu_{\text{R}_2\text{O}} - \mu_{\text{Na}_2\text{O}}$ [3]. Коэффициент глиноземистости биотита в них $K_{\text{Al}}^{\text{Bi}} = 16,0$ (см. табл. 2), что отвечает наиболее щелочным разностям гранитоидов (поле V, по А. А. Маракушеву [16]). Коэффициенты железистости роговой обманки $K_{\text{Fe}}^{\text{Hb}}$ и биотита $K_{\text{Fe}}^{\text{Bi}}$ достигают максимальных значений для фаз амуджиканского комплекса — соответственно 40,1 и 44,7 (см. табл. 2). Очевидно, высокая щелочность в гранитоидных расплавах способствует увеличению активности сильных оснований, например, таких как MgO, что обуславливает образование более

¹ Определения $K_{\text{Fe}^{3+}} = \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{3+}] + [\text{Fe}^{2+}]}$ проводились в ИЭМ АН СССР В. И. Поповым.

Таблица 1. Химический состав пород амуджиканского комплекса (в вес.%)

Компо- ненты	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
SiO ₂	61,60	66,91	68,38	66,80	70,78	55,40	56,15	50,22	51,19	67,58	57,18	69,00	72,12
TiO ₂	0,70	0,45	0,38	0,51	0,41	0,97	0,97	0,37	1,31	0,50	0,59	0,38	0,22
Al ₂ O ₃	16,78	14,65	14,33	13,78	13,27	17,46	15,46	17,37	14,72	14,66	16,97	14,46	12,17
Fe ₂ O ₃	2,01	0,92	1,40	0,60	1,43	3,39	1,51	1,39	3,10	0,56	2,03	1,03	0,58
FeO	4,22	3,24	2,00	2,54	1,40	4,66	6,25	8,00	6,36	3,34	6,27	2,57	3,43
MnO	0,10	0,08	0,04	—	0,04	0,24	0,11	0,21	0,17	0,05	0,36	0,12	0,10
MgO	2,00	2,04	1,62	2,74	1,25	3,67	5,53	6,92	7,92	1,71	4,01	1,07	0,76
CaO	4,35	2,94	2,71	3,22	2,45	3,53	5,23	8,88	5,63	2,31	4,66	1,36	1,24
Na ₂ O	4,25	3,97	4,68	4,42	3,68	3,55	3,18	2,73	2,53	4,15	3,17	3,90	4,04
K ₂ O	3,10	4,15	3,40	4,10	4,00	3,63	2,84	1,82	3,08	4,10	3,00	5,00	4,29
H ₂ O	0,16	0,14	—	0,05	0,38	1,95	1,94	0,17	1,90	0,34	1,30	—	0,88
P ₂ O ₅	—	—	0,26	0,10	0,12	0,81	0,32	0,77	0,63	—	0,46	—	—
П.п.п.	0,38	0,21	—	0,72	0,49	0,74	0,51	1,15	1,46	0,21	—	0,58	0,11
Сумма	99,65	99,70	99,20	99,29	99,70	100,00	100,001	100,00	100,00	99,51	100,00	99,47	100,00

1—2 — Лазаретный массив: 1 — кварцевые диориты, 2 — гранодиориты (среднее из трех анализов); 3 — граниты, Еричный массив (среднее из двух анализов); 4—5 — Уконикский массив: 4 — гранодиориты, 5 — гигантопорфировые граниты; 6 — кузелиты (среднее из трех анализов); 7 — спессартиты (среднее из трех анализов); 8 — габбро-диабазы; 9 — одниты; 10—11 — кварцевые сиенито-диорит-порфириты: 10 — из центральной части дайки, Итакинский блок, 11 — из зальбанда дайки, Урюмский блок; 12—13 — гранит-порфиры: 12 — Итакинский блок, 13 — Урюмский блок.

В ан. 5—9, 11, 13 по содержанию CO₂ из состава пород исключены карбонаты и сумма приведена к 100%.

Таблица 2. Химический состав биотитов и роговых обманок из гранитоидов амуджиканского комплекса

Компоненты	Биотит			Роговая обманка		
	65	203	202	65	203	202
SiO ₂	36,52	36,36	35,72	47,35	49,20	43,02
TiO ₂	3,12	2,94	2,88	0,93	0,94	1,44
Al ₂ O ₃	15,70	13,41	12,22	6,66	4,81	6,22
Fe ₂ O ₃	4,42	6,31	7,04	5,95	5,96	9,14
FeO	13,11	13,69	13,87	8,97	7,88	9,49
MgO	14,13	13,75	13,83	15,42	15,33	14,54
MnO	0,18	0,23	0,13	0,28	0,29	0,45
CaO	0,68	0,64	1,32	11,48	11,45	11,61
Na ₂ O	0,20	0,18	0,18	0,80	0,72	0,98
K ₂ O	9,12	9,60	8,64	0,70	0,76	0,94
H ₂ O ⁺	2,29	3,21	3,97	0,96	1,98	1,54
H ₂ O ⁻	0,38	—	—	0,14	—	—
F	0,75	0,70	1,00	0,30	1,00	0,70
Сумма	100,60	101,02	100,80	99,95	100,32	100,07
F/O ₂	0,33	0,29	0,42	0,14	0,42	0,29
	100,27	100,73	100,38	99,81	99,90	99,78
K	0,89	0,94	0,86	0,13	0,14	0,18
Na	0,03	0,03	0,03	0,22	0,20	0,28
Σ	0,92	0,97	0,88	0,35	0,34	0,46
Ca	0,06	0,05	0,11	1,76	1,78	1,84
Mg	—	—	—	0,02	—	—
Σ	0,97	1,02	1,00	2,13	2,12	2,35
Fe ²⁺	0,96	1,09	1,17	1,07	0,95	1,17
Mg	1,60	1,57	1,61	3,26	3,31	3,16
Mn	0,01	0,01	0,01	0,03	0,04	0,06
Σ	2,57	2,67	2,79	4,36	4,30	4,39
Fe ³⁺	0,12	0,17	0,14	0,64	0,64	0,61
Ti	0,18	0,16	0,07	—	0,06	—
Al	0,12	—	—	—	—	—
Σ	0,42	0,33	0,21	0,64	0,70	0,61
Si	2,71	2,78	2,78	6,76	7,14	6,34
Al	1,29	1,21	1,12	1,14	0,82	1,09
Ti	—	0,01	0,10	0,10	0,04	0,16
Fe ³⁺	—	—	—	—	—	0,41
Σ	4,00	4,00	4,00	8,00	8,00	8,00
O	10,00	10,00	10,00	21,43	21,84	21,35
O	0,36	0,35	0,21	—	—	—
F	0,18	0,17	0,25	—	—	—
OH	1,56	1,48	1,54	—	—	—
Σ	2,00	2,00	2,00	2,57	2,16	2,65

Таблица 2 (окончание)

Компоненты	Биотит			Роговая обманка		
	65	203	202	65	203	202
$K_{Al} = \frac{Al \cdot 100}{Al + Fe + Mg + Mn + Ti + Si}$	20,1	17,3	16,00	8,8	6,4	8,4
$K_{Fe} = \frac{(Fe^{2+} + Fe^{3+}) \cdot 100}{Fe^{2+} + Fe^{3+} + Mg + Mn}$	40,1	43,8	44,7	34,2	32,2	40,5
$K_{Fe^{3+}}$	11,3	16,03	11,0			

Минералы из гранодиоритов Лазаретного (№ 65) и Уконикского (№ 203) массивов и гигантопорфировых гранитов Уконикского (№ 202) массива. Анализы выполнены в геохимической лаборатории МГРИ аналитиком Т. Л. Ждановой. В кристаллохимических формулах соотношение двух- и трехвалентного железа отвечает коэффициенту окисленности железа, определенному методом мессбауэровской спектроскопии в ИЭМ АН СССР.

магнезиальных, менее железистых роговых обманок и биотитов в самых ранних продуктах дифференциации магм — диоритах и гранодиоритах. В то же время это ведет к обогащению железом остаточных расплавов, из которых впоследствии кристаллизуются заключительные фазы комплекса. При этом в остаточных расплавах режим щелочей существенно не меняется; тенденция к нарастанию по-прежнему сохраняется, что и определяет последовательность кристаллизации в них: биотит → магнетит. Высокая щелочность вызывает увеличение активности FeO как более сильного по сравнению с Fe₂O₃ основания [4], следовательно, доля окисного железа в биотите должна быть незначительна. В самом деле, коэффициент окисленности железа в биотите $K_{Fe^{3+}}$ самый низкий для рассматриваемого комплекса — 11,0. Из обогащенного железом расплава высокой щелочности кристаллизуется вслед за биотитом магнетит в значительном количестве, по крайней мере, большем, чем в породах более основного состава ранних фаз (диориты и гранодиориты). Это объясняет высокие значения магнитной восприимчивости гранитов третьей фазы внедрения и менее высокие ее значения для гранодиоритов второй фазы (рис. 2). Массивы описываемого комплекса на магнитометрических картах (ΔZ) выражаются сложным магнитным полем, причем наиболее высокие положительные значения его соответствуют самым кремнекислым разностям повышенной щелочности.

В гранитах повышенной щелочности присутствует фаза α -Fe₂O₃ (гематит), обнаружение которой в магнетите возможно только при применении мессбауэровской спектроскопии и рентгеноструктурного анализа (рис. 3)¹. Очевидно, фаза α -Fe₂O₃

¹ Фаза α -Fe₂O₃ обнаружена также микрорентгеноструктурным анализом старшим научным сотрудником МГУ Г. П. Кудрявцевой на приборе JXA-50а.

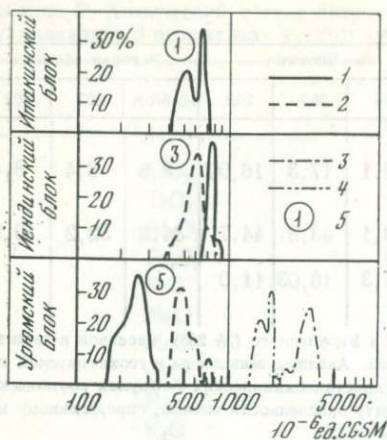
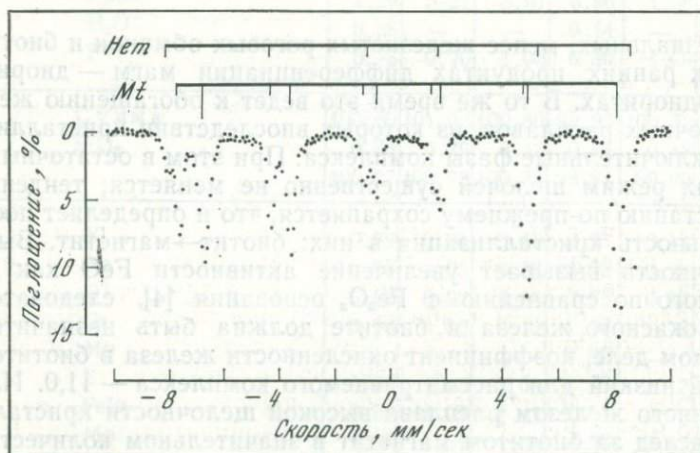


Рис. 2. Магнитная восприимчивость пород амуджиканского комплекса

- 1 — гранодиориты;
 2 — гигантопорфировые граниты;
 3 — кварцевое габбро;
 4 — единиты;
 5 — номера массивов, соответствующие рис. 1

Рис. 3. Гамма-резонансный спектр магнетита, содержащего примесь $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, где условно показано положение компонент СТС обеих фаз



представляет продукт распада твердого раствора магнетит — гематит. Наличие гематита в поздних гранитах и отсутствие его в более ранних гранодиоритах и диоритах отражает высокую щелочность остаточных расплавов, обогащенных железом. Вполне вероятно, что при длительной дифференциации гранитоидных расплавов в условиях нарастающей щелочности могут образовываться лейкократовые граниты с единственным темноцветным минералом — магнетитом. Сопоставление таких разностей относительно режима щелочей возможно по наличию или отсутствию в магнетите включений фазы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. В породах более высокой щелочности наряду с магнетитом образуется гематит.

На основе химических анализов магнетита (точнее, ферромагнитной фракции) с привлечением данных минераграфического и мессбауэровского исследований рассчитаны соотношения следую-

Таблица 3. Миналы магнетита (в %) из гранитоидов юго-западной части Олекминского Становика

№ пробы	TiFe ₂ O ₄	FeAl ₂ O ₄	MgFe ₂ O ₄	MnFe ₂ O ₄	FeCr ₂ O ₄
9	0,19	0,15	0,21	0,11	0,11
6	0,12	0,10	0,21	0,11	0,01
202	0,09	0,06	0,04	0,01	0,01
71	0,29	0,25	0,25	0,01	—
213	0,08	0,18	0,16	0,03	—
40	0,08	0,15	0,16	0,06	—
26	0,09	0,07	0,16	0,11	—
12	0,16	0,13	0,21	0,08	—

9, 6 — Лазаретный массив: 9 — из кварцевых диоритов, 6 — из гранодиоритов; 202 — из гигантопорфировых гранитов, Уконикский массив; 71 — из гранодиоритов раннеюрского (амананского) комплекса; 213, 40, 26 — раннепалеозойский (олекминский) комплекс: 213, 40 — из адамеллитов, 26 — из гранитов; 12 — из гранодиоритов раннепротерозойского комплекса.

Миналы FeFe₂O₄ не включены в таблицу вследствие значительных расхождений в соотношении окисного и закисного железа, определенных химическим анализом и мессбауэровской спектроскопией.

щих миналов: Fe₂TiO₄, FeAl₂O₄, MgFe₂O₄, MnFe₂O₄, FeCr₂O₄ (табл. 3). Сопоставляя содержание этих миналов в магнетите ранних и поздних фаз (по мере дифференциации магм), видим отчетливую тенденцию к их уменьшению в заключительных фазах комплекса, причем наиболее резко проявленную в отношении сильных оснований, таких как MgO. Указанная зависимость является следствием, как и железистость в биотите, дифференциации магмы в условиях нарастающей щелочности. Следует отметить, что минал FeCr₂O₄ и повышенные концентрации никеля (до 0,05%) в магнетите характерны только для описываемого комплекса и отсутствуют в гранитоидах домезозойского и раннемезозойского возраста (см. табл. 3).

На Олекминском Становике дайковая серия позднеюрского (амуджиканского) комплекса широко распространена (см. рис. 1) и разнообразна по составу; в зависимости от кремнекислотности: диабазы (или габбро) — кварцевое габбро — диорит-порфириты, гранодиорит-порфиры — гранит-порфиры, от щелочнометальности: диабазы — монцонитовое габбро — одиниты или диорит-порфириты — спессартиты — кузелиты — кварцевые сиенито-диорит-порфириты.

Химические составы пород дайковой серии представлены в табл. 1. На диаграмме составов в отношении весовых количеств компонентов Д. С. Коржинского (рис. 4) они расположены соответственно в областях пород нормальной (габбро, диорит-порфириты и спессартиты, гранит-порфиры) и повышенной (кузелиты) щелочности.

(или спессартиты, или кузелиты)→диабазы (или монцонитовое габбро, или единиты)→кварцевые сиенито-диорит-порфириды (гибридные порфиры, по М. Б. Бородаевской [1])→гранит-порфиры (или щелочные гранит-порфиры).

Следует отметить сложное, зональное строение даек, условно названных нами «кварцевые сиенито-диорит-порфириды». Смена пород в них от зальбандов к центру следующая: кварцевые диорит-порфириды (зона 1)→кварцевые сиенито-диорит-порфириды (зона 2)→гранодиорит-порфиры (зона 3)→гранит-порфиры (зона 4). Границы между зонами отчетливые и носят как фациальный, так и активный характер. Число зон, присутствующих в дайках, как правило, зависит от их мощности. Так, в наиболее мощных (примерно до 25 м) дайках наблюдаются все четыре зоны, в менее мощных (10—12 м) — первые три, в маломощных (1—2 м), наиболее распространенных — только две зоны. Однако зона 2 (кварцевые сиенито-диорит-порфириды) постоянна для этих даек, что и послужило основанием при выборе их условного названия.

Выше были рассмотрены особенности размещения даек на фоне их щелочнометальности. Закономерности же, вытекающие из сопряжения возрастных и химических характеристик даек, более сложные и требуют привлечения данных, связанных с типом движения по разрывным нарушениям в моменты внедрения даек. Были рассмотрены диаграммы полей напряжения в каждом блоке, при построении которых сделаны следующие допущения: 1) в каждом блоке к моменту внедрения существовали разрывные структуры практически любых простираний [2, 9]; 2) раскрытие этих структур (проницаемость) обусловлено в основном горизонтальной составляющей напряжений; 3) изменение ориентировки вектора напряжений при переходе от блока к блоку возможно лишь на ограничивающих поверхностях в моменты движения по ним.

Наблюдая пространственную близость, компактность ореола распространения и параллельное простирание ранних (диорит-порфиридов и лампрофиридов), следующих за ними (диабазов и единитов) и самых поздних (гранит-порфиридов) даек в Итакинском и Иендинском блоках, предполагаем соответствующий им однотипный характер движений по разрывным нарушениям в моменты внедрений. Северо-восточное простирание и высокая концентрация этих даек предполагают сдвиговую (горизонтальную) составляющую при движении по северо-западным разломам: Иманскому, Алексеевскому, Бугарихтинскому и Иендинскому. Только северо-западные сдвиги, даже небольших амплитуд, способны раскрыть внутривблоковые северо-восточные разрывные структуры (см. рис. 1), заложенные в более ранние этапы развития [3]. Аналогичный характер движений возможен в западной части Урюмского блока (до Большеурюмского разлома), а в восточной, где наблюдаются близмеридиональные дай-

ки всей последовательности внедрения, допустимы близширотные сбросо-сдвиги значительной продолжительности (Водораздельный разлом). При этом к близмеридиональным структурам приурочены дайки повышенной щелочнометальности (одиниты, спессартиты и кузелиты), что позволяет считать близширотную систему разломов наиболее глубинной (если исходить из предположения о глубинном, мантийном, источнике калия в основных расплавах). В современном срезе земной коры эта система разломов выражена кулисообразными швами небольшой протяженности.

Таким образом, все фазы амуджиканского комплекса, в том числе и его дайковая серия, размещенные в Урюмском блоке, отличаются повышенной щелочностью. Гранитоидные расплавы локализуются в северо-восточных протяженных разрывных нарушениях, а базальтовые — в близмеридиональных, проникая в верхние горизонты земной коры по близширотным глубинным разломам.

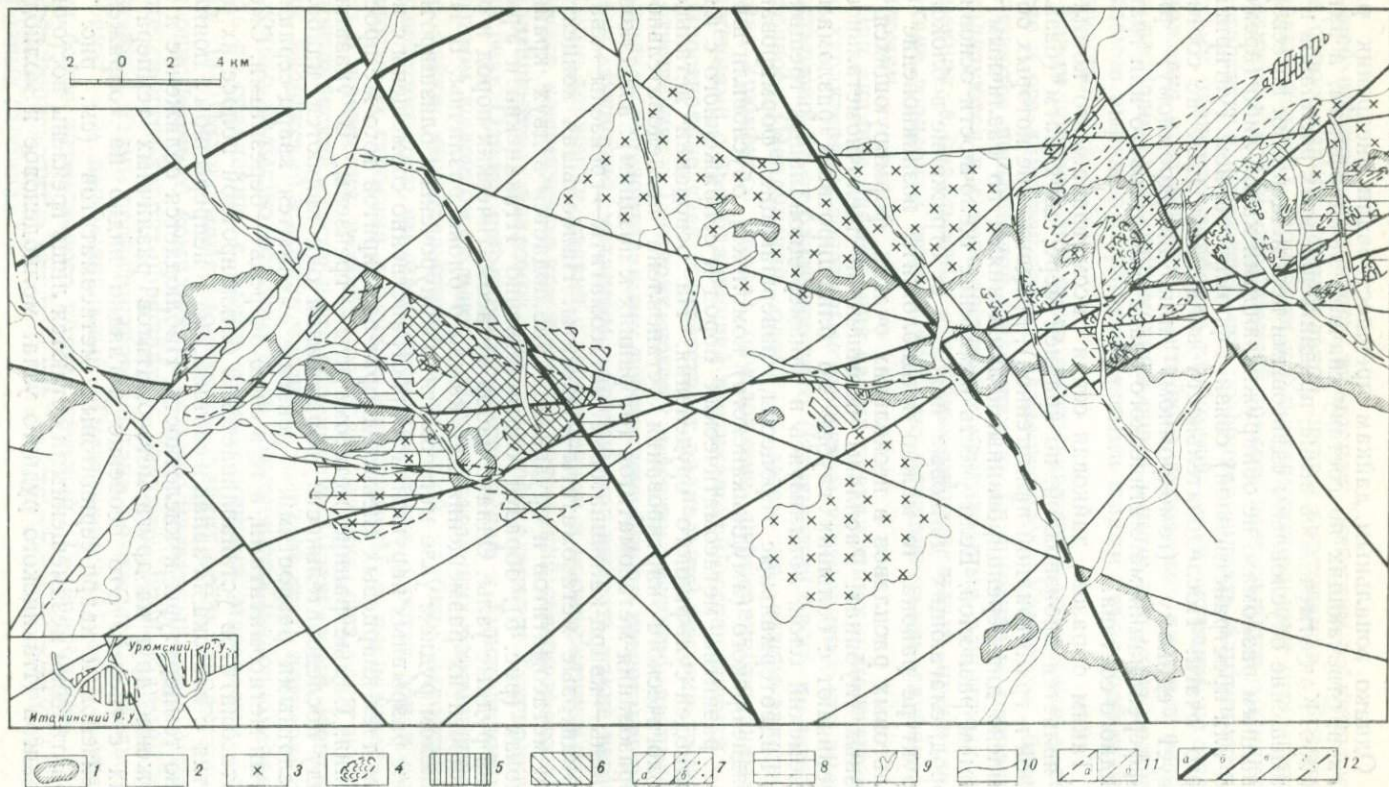
При анализе размещения самых протяженных и мощных даек с характерным зональным строением установлено, что смена простираций их от близширотного (Итакинский блок) на северо-восточное (Иендинский блок) и затем на северо-западное (запад Урюмского блока) обусловлена дифференцированными движениями с преобладающей вертикальной составляющей.

Простираение даек соответствует радиальной системе трещин по отношению к Тунгириканскому массиву, которая не приоткрывалась горизонтальными перемещениями по известным разломам. Вероятно, механизм, который мог вызвать такие вертикальные движения, связан с зарождением и продвижением нового очага, возникшего в том же узле пересечений северо-восточных и близширотных разломов, где ранее располагался Тунгириканский очаг. Однако повышенная по сравнению с Тунгириканским массивом щелочнометальность пород, слагающих рассматриваемые дайки, свидетельствует о большой глубине зарождения соответствующего им магматического очага. Состав зон и особенности их строения в дайках сопоставимы с последовательностью внедрения и составом более ранних фаз, слагающих Тунгириканский массив и его обрамление (Лазаретный, Иендинский, Уконикский и другие массивы). Следует лишь подчеркнуть несколько большую основность и повышенную щелочнометальность по сравнению с выше перечисленными массивами (см. табл. 1). По-видимому, зональные дайки, столь характерные для описываемого комплекса и условно названные нами «кварцевые сиенито-диорит-порфириды», являются производными палингенной магмы гранитоидного состава, возникшей на больших глубинах, чем первоначальный (Тунгириканский) очаг, в условиях более интенсивного потока щелочей. Генерирование этих очагов происходит в одних и тех же структурных позициях, но на разных глубинах.

Однако зональным дайкам предшествовали внедрения расплавов, отвечающих по составу сначала лампрофирам, а затем габбро. Как отмечалось выше, продвижение этих расплавов и их размещение обусловлены сдвиговыми перемещениями по северо-западным разломам, не обнаруживающими какой-либо (временной или пространственной) связи с формированием Тунгирикского очага. Последовательность внедрений даек не соответствует единому (гомодромному или антидромному) ряду дифференциации магматического очага базальтового или гранитоидного состава.

Таким образом, дайковая серия рассматриваемого комплекса является производной, по крайней мере, двух магм (базальтовой и гранитоидной палингенной), продвижение которых обусловлено дифференцированными движениями по различным системам разломов. Если учесть изменение щелочности основных пород, слагающих дайковые пояса, и ее отражение в блоковой структуре района, то можно предположить возникновение базальтовых расплавов в нескольких очагах, формирующихся на разных глубинах. Расплавы повышенной щелочнометальности проникают с больших глубин по близширотным разломам в Урюмский блок, локализуясь в близмеридиональных трещинах.

Гидротермальные процессы, завершающие формирование позднеюрского (амуджиканского) комплекса, обусловили широкое развитие метасоматических пород и сопряженного с ними молибден-сульфидного оруденения. На основании детального геологического картирования установлена последовательность образования метасоматитов (от ранних к поздним): известковые скарны → кварц-калишпатовые метасоматиты → грейзены → кварц-серицитовые метасоматиты → березиты. Наибольшая концентрация метасоматитов и оруденения наблюдается в двух крайних блоках (рис. 5), образуя соответственно Итакинский и Урюмский рудные узлы. Однако набор метасоматических пород и особенности их размещения для каждого блока различны. В Итакинском рудном узле метасоматиты приурочены к близширотной зоне разрывных нарушений и пространственно совмещены с поясом даек кварцевых сиенито-диорит-порфиритов того же простирания. Самые ранние метасоматиты — грейзены. В указанном ряду последовательности образования они являются наиболее кислотными разностями. Грейзены сменяются кварц-серицитовыми метасоматитами, а те в свою очередь — березитами. Смена метасоматитов устанавливается в близширотной полосе их развития с востока на запад и соответствует непрерывному понижению температуры и кислотности. Наблюдается сближение и наложение друг на друга метасоматитов различных температурных ступеней. Это особенно наглядно видно на сопряжении грейзенов и кварц-серицитовых метасоматитов (см. рис. 5), практически незамещенными остаются лишь грейзены восточных флангов Итакинского рудного узла: молибденовое и молибден-



сульфидное оруденение сопряжено с грейзенами и кварц-серицитовыми метасоматитами, кварц-сульфидное — с березитами. Интересно отметить присутствие турмалина в качестве жильного минерала в рудных телах, сопряженных с грейзенами и кварц-серицитовыми метасоматитами.

В Урюмском рудном узле обнаруживается четкая зависимость размещения метасоматитов от северо-восточных разломов, в то же время масштабы и формы отдельных тел определены структурными элементами более высоких порядков внутри каждого блока, ограниченного северо-восточными разломами. Самые ранние метасоматиты в Урюмском рудном узле — известковые скарны, развитые вдоль контакта архейских кальцифиров и алюмосиликатных пород и установленные практически в каждом блоке рудного узла. На них наложены соответствующие структуре и зональности все последующие метасоматиты (с северо-запада на юго-восток): кварц-серицитовые, кварц-турмалиновые и березиты. Вызывает наибольший интерес наложение березитов на скарны, поскольку в этом случае формируются кварц-сульфидные (рудные) столбы.

Наряду с общей зональностью всего рудного узла, осевая линия которой ориентирована с северо-запада на юго-восток, существует более тонкая, обусловленная главным образом сменой минеральных фаций, внутриблоковая зональность, ориентированная вдоль северо-восточных разломов. Так, кварц-серицитовые метасоматиты к юго-западу сменяются кварц-турмалиновыми, столь характерными для описываемого рудного узла. Выше отмечалось присутствие турмалина в Итакинском рудном узле только в виде жильного минерала, а в Урюмском узле он широко распространен как в метасоматитах, так и в жильном выполнении, сопряженном со всеми фациями метасоматитов. По всей видимости, широкое развитие турмалина обусловлено более высокой щелочностью гидротермальных растворов.

Таким образом, на Итакинском рудном узле метасоматиты формируются от ранних к поздним в направлении понижения температуры и кислотности, т. е. от грейзенов к березитам. При этом вектор температурного поля ориентирован в широтном направлении с востока на запад.

Рис. 5. Схема метасоматической зональности Итакинского и Урюмского рудных узлов

1 — нижнеархейский комплекс метаморфических пород; 2 — домезозойские и раннемезозойские интрузивные образования; 3 — позднеюрский (амуджиканский) интрузивный комплекс; 4—8 — метасоматиты: 4 — известковые скарны, 5 — кварц-полевошпатовые, 6 — грейзены, 7 — кварц-серицитовые (а — без турмалина, б — с турмалином), 8 — березиты; 9 — современные образования речных долин; 10 — геологические границы; 11 — границы (а — метасоматических формаций, б — метасоматических фаций); 12 — разрывные нарушения (а — блокоразделяющие, б — региональные, значительной протяженности, в — мелкие, г — прослеживаемые под покровом рыхлых отложений)

На Урюмском рудном узле гидротермальный процесс начинается с образования более щелочных метасоматитов — известковых скарнов. Наиболее кислотные разности в этом узле — кварц-калишпатовые метасоматиты — формируются несколько позже и в очень небольшом объеме вдоль северного обрамления Урюмской глыбы архейских пород. Грейзены, столь широко развитые в Итакинском рудном узле, здесь не установлены. Кроме того, присутствие кварц-турмалиновой фации в формации кварц-серицитовых метасоматитов также указывает на повышенную щелочность воздействующих растворов. Таким образом, наблюдается несколько более щелочная линия метасоматических пород на Урюмском рудном узле по сравнению с Итакинским. Если учесть данные по щелочности магматических пород Урюмского рудного узла (повышенную щелочность гранодиоритов, гранитов и даек основного состава, формирование которых непосредственно предшествовало гидротермальному процессу), то представляется возможным заключение об унаследованном характере повышенной щелочности послемагматических растворов.

Повышенная щелочность оказывает влияние на характер рудообразования. Так, сокращаются масштабы проявления фаций повышенной кислотности, с которыми сопряжено молибден-сульфидное оруденение. В свою очередь широкое развитие скарнов весьма благоприятно при локализации последующего кварц-сульфидного оруденения, т. е. способствует большей его концентрации.

Следовательно, вероятен прогноз особенностей гидротермального процесса, имеющих важное в промышленном отношении значение, в зависимости от кислотности-щелочности предшествующего магматизма.

В целом на Урюмском рудном узле размещение метасоматитов в направлении понижения температуры и кислотности фиксируется положением вектора, ориентированного с северо-запада на юго-восток. Положение векторов температурного поля в двух рудных узлах соответственно с востока на запад и с северо-запада на юго-восток указывает на связь метасоматической зональности в них с температурным полем Тунгирикского массива, формирование которого предшествовало развитию гидротермального процесса.

Авторы благодарят Г. В. Новикова и В. И. Попова (Институт экспериментальной минералогии АН СССР) за исследование биотитов и магнетитов методами мессбауэровской спектроскопии и порошковой дифрактометрии.

ВЫВОДЫ

1. В этап мезозойской деформации Олекминского Становика формируется трещинный гранитоидный магматизм повышенной щелочности. Его размещение определено крупными северо-вос-

точными разломами, параллельными краевому шву Сибирской платформы.

2. Дифференциация расплавов и их кристаллизация происходит в условиях нарастающей щелочности, что обуславливает присутствие все более железистых минералов в биотите и роговой обманке и значительного количества магнетита самых молодых фаз внедрения. В связи с этим при равном содержании кремнекислоты породы повышенной щелочности обладают более высокой магнитной восприимчивостью, что позволяет на магнитометрических картах выделять массивы различной щелочности.

3. Характерная черта позднерусского интрузивного комплекса — производного рассматриваемого типа магматизма — обильная дайковая серия весьма разнообразного состава. Исходя из особенностей размещения и последовательности внедрения даек, предполагается участие в их образовании магм двух типов: базальтовой и гранитоидной с различной щелочнометальностью в зависимости от глубины зарождения.

4. Послемагматические процессы наследуют повышенную щелочность предшествующего интрузивного магматизма, которая находит отражение в строении метасоматической зональности рудных узлов и в специфике их оруденения.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Бородаевская М. Б., Шмидт А. И.* Некоторые вопросы генезиса порфировидных пород Восточного Забайкалья.— Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1956, ч. 85, вып. 3.
2. *Гаврикова С. Н., Павлинов В. Н., Орлов В. Н.* и др. Мезозойская тектоно-магматическая активизация юго-западной части Олекминского Становика (Восточное Забайкалье).— Изв. высш. учебн. завед. Геол. и разв., 1976, № 10.
3. *Коржинский Д. С.* Физико-химические основы анализа парагенезисов минералов. М.: Изд-во АН СССР, 1957.
4. *Коржинский Д. С.* Зависимость состава магм от щелочности трансмагматических флюидов.— ДАН СССР, 1977, 235, № 2.
5. *Лейтес А. М., Федоровский В. С.* Важнейшие этапы становления континентальной земной коры юга Сибирской платформы в раннем докембрии.— Геотектоника, 1977, № 1.
6. *Маракушев А. А., Тарарин И. А.* О минералогических критериях щелочности гранитоидов.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1965, № 3.
7. *Муратов М. В.* Основные тектонические подразделения территории Советского Союза.— Геотектоника, 1977, № 5.
8. *Муратов В. М.* Главные черты тектоники территории СССР.— Изв. высш. учебн. завед. Геол. и разв., 1977, № 11.
9. *Павлинов В. Н., Гаврикова С. Н., Гонгальский Б. И.* и др. Домезозойское тектоно-магматическое развитие юго-западной части Олекминского Становика (Восточное Забайкалье).— Изв. высш. учебн. завед. Геол. и разв., 1976, № 8.

*Московский Ордена Трудового Красного Знамени
геологоразведочный институт им. С. Орджоникидзе,
Москва*

СЛЕДЫ ДЕЙСТВИЯ ТРАНСМАГМАТИЧЕСКИХ ФЛЮИДОВ В ТРАППОВЫХ ИНТРУЗИВАХ ТАЛНАХА

И. А. Зотов

История формирования магматических интрузий включает зарождение магмы на глубине, продвижение ее тем или иным способом в верхние части земной коры и локализацию там в виде магматических массивов разной величины. При движении вверх магма может накапливаться в крупных магматических бассейнах, называемых промежуточными очагами. Образующаяся в результате этого магматическая масса огромного объема, которую иногда называют магматической колонной, физико-химически эволюционирует в значительной степени независимо от окружающей среды, подобно самостоятельной физико-химической системе. В этом смысле совокупную магматическую массу, включающую ювенильный магматический источник, восстающую магматическую колонну, промежуточные очаги и магматические массы в верхних горизонтах земной коры мы называем магматической системой.

Немногие сомневаются в том, что на всех этапах формирования и эволюции магматические системы сопровождаются летучими компонентами. По-видимому, в природе существуют магматические системы, как недосыщенные в разной степени летучими, так и насыщенные ими. Для систем, недосыщенных летучими, пока не разработаны методы оценки степени насыщения ими расплавов. В то же время насыщенные и пересыщенные летучими компонентами магматические массы сравнительно легко установить по воздействию на вмещающие породы. Летучие, отделяющиеся от таких магм и равновесные с ними, неизбежно вызовут метасоматические изменения вмещающих пород с образованием метасоматитов магматической стадии. Ксенолиты таких метасоматитов, встречающиеся в интрузивных телах, свидетельствуют о том, что изменения вмещающих пород совершались до консолидации расплавов.

Вероятно, в природе существуют два типа магматических систем, пересыщенных летучими компонентами, которые различаются по форме эволюции. В одном типе объем летучих ограничен количеством их, вынесенным магмой с больших глубин. Такой тип можно условно назвать *магматической системой, закрытой для поступления летучих компонентов*. В другом случае летучие могут продолжать поступать в магматическую систему в стационарном режиме, компенсируя потерю их магмой в про-

цессе естественной дегазации. Системы со стационарным потоком флюидов, просачивающихся сквозь расплавы и, по-видимому, имеющих мантийный источник, мы называем *магматическими системами с трансмагматическими флюидами*.

ГИПОТЕЗА О ТРАНСМАГМАТИЧЕСКИХ ФЛЮИДАХ И ИХ ПРИЗНАКАХ

Впервые предположение о потоке флюидов, просачивающихся сквозь расплавы, было выдвинуто Д. С. Коржинским [12] для объяснения явлений гранитизации в глубинных регионально-метаморфических комплексах. Гипотеза удачно объясняла многие геологические особенности региональной гранитизации и поэтому пользуется опромной популярностью среди геологов, изучающих высокотемпературные регионально-метаморфические комплексы. В последующие годы трудами Д. С. Коржинского и многих советских петрологов область приложения гипотезы значительно расширилась. В. А. Жариков [4] показал, что в контактах тел гранитоидных комплексов средних глубин распространены магматическое замещение и метасоматиты магматической стадии. Признаки сходных процессов были обнаружены в малоглубинных магматических формациях основного и среднего состава [20], в гипабиссальных комплексах щелочного состава [21], в трапповых интрузивах [22, 10 и др.] и в габбро-перидотитовых массивах [2, 17]. Д. С. Коржинский [12—16] последовательно разрабатывает теорию и признаки магматических систем с трансмагматическими флюидами. Он показал, что главным геологическим признаком таких систем является магматическое замещение пород, окружающих массивы, и одновременное образование метасоматитов магматической стадии [13]. Если вмещающие породы богаты сильными основаниями, то в результате реакции с ними флюидов и в соответствии с принципом взаимодействия оснований в растворах возможно повышение во флюидах активности сильных оснований (в первую очередь щелочей) при неизменной их концентрации. В этом случае возникнет волна отраженной щелочности, обусловленная диффузионным перемещением щелочей из экзоконтакта в магму, т. е. в направлении, противоположном инфильтрационному току флюидов. При благоприятном соотношении скоростей диффузии и инфильтрации компонентов возможно образование эндоконтактовых фаций расплавов повышенной щелочности [14]. Появление таких подщелоченных расплавов служит еще одним признаком потока трансмагматических флюидов. Трансмагматические флюиды обеспечивают дифференциальную подвижность компонентов при магматических процессах [12].

За прошедшие годы разработана теория формирования одного из типов метасоматитов магматической стадии — магнезиальных скарнов [4, 5, 24]. Доказано, что эти магнезиальные скарны

образуются в качестве опережающего фронта замещения доломитовых мраморов магмами разного состава. Метасоматоз называется флюидами, выходящими из расплавов во вмещающие породы. Значительные масштабы скарнообразования, независимые от объемов примыкающих интрузивных тел, не оставляют сомнения в том, что поток флюидов был довольно интенсивным и устойчивым и не мог быть образован остаточными флюидами консолидирующихся расплавов. Магнезиальные скарны магматической стадии в контактах интрузивов могут служить предварительным указанием на принадлежность массивов к магматическим системам с трансмагматическими флюидами.

Многие аспекты гипотезы остаются еще неясными: источник флюидов, формы движения их в расплавах, состав флюидов. Указанные проблемы далеки от окончательного решения. Особенно проблематичны две последние, но уже выполнены первые последования и в этой области [25]. Относительно источника флюидной составляющей магм существуют различные точки зрения. Что же касается природы трансмагматических флюидов, то нам представляются убедительными доводы Д. С. Коржинского, изложенные в ряде работ, в пользу их мантийного происхождения. Современная петрология не исключает возможности существования летучих в глубоких оболочках Земли.

В рамках этой концепции, по-новому рассматривается обширный круг магматических, метаморфических и метасоматических процессов, а также некоторые вопросы рудообразования [15, 16]. Разберем применимость ее к сульфидоносным трапповым интрузивам и сопутствующим метаморфическим образованиям и рудам.

ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СУЛЬФИДОНОСНЫХ ТРАППОВЫХ ИНТРУЗИВОВ

Геологические, петрографические и петрохимические особенности сульфидоносных трапповых интрузивов, распространенных в северо-западной части Восточно-Сибирской платформы, подробно рассмотрены в ряде работ [1, 18, 6, 3, 19, 22, 8 и др.]. Кратко суммируем выявленные закономерности.

Типы трапповых интрузивов. В рудных узлах региона преимущественно развиты четыре типа трапповых интрузивов (от древних к молодым): 1) недифференцированные бессульфидные, безоливиновые титанавгитовые габбро-долериты; 2) дифференцированные, сульфидоносные интрузивы нижнеталнахского (моронговского) типа; 3) недифференцированные сульфидоносные тела лейкогаббро; 4) продуктивные, дифференцированные, сульфидоносные интрузивы верхнеталнахского (норильского) типа. Ввиду преимущественно kernового характера каменного материала и отсутствия прямых наблюдений геологических соотношений относительноный возраст интрузивов нижнеталнахского типа является спорным. Без достаточных оснований дискутируется

относительный возраст интрузий лейкогаббро [8]. Геологические данные указывают на возрастную и генетическую близость лейкогаббро с продуктивными интрузивами. По геологическим и геохронологическим данным [6], возраст всей совокупности интрузивов определяется как пермо-триасовый (200—250 млн. лет).

Вмещающие толщи. Все изученные массивы траппов залегают в толщах широкого возрастного диапазона от нижнего девона до триаса включительно [19]. В девонской системе распространены породы следующих типов: ангидритовые породы, доломиты, мергели, аргиллиты, известняки и промежуточные разновидности. Тунгусская серия ($C_1 + P_2$), залегающая со стратиграфическим несогласием на породах девона, сложена в основном кварцсодержащими терригенными породами широкого диапазона зернистости со слоями углей и прослоями известняков. Выше залегают вулканогенные толщи триаса, представленные трапповыми лавами, в меньшей степени туфами и туфопесчаниками. Углы падения осадочно-вулканогенных толщ небольшие (менее 10°).

Геологические особенности трапповых интрузивов. Все крупные тела интрузивов залегают полого. Силлы титанавитовых габбро-долеритов мощностью 30—100 м местами секут вмещающие толщи.

Мощность силлов лейкогаббро меняется от нескольких метров до 50 м (обычно 25—30 м). Точная морфология интрузивов нижнеталнахского типа не установлена. По-видимому, тела их имеют форму утолщенных пластин с меняющейся мощностью от десятков метров до 450—470 м. Они протягиваются на несколько километров при ширине в сотни метров.

Массивы траппов верхнеталнахского типа выделяются сложной морфологией. В плане они представлены совокупностью разно ориентированных тел, называемых ветвями [19] и сходящихся к единому центру (рис. 1, а). В центральных и тыловых частях ветви имеют плитообразную форму. На фронте и флангах тела разделяются в вертикальном разрезе на несколько языков (см. рис. 1, б). По простиранию тел мощности их меняются, и максимумы мощностей на плане часто не совпадают с продольной осью. В центральных частях мощности тел варьируют от 120 до 300 м, при ширине до 1,5 км и протяженности до 15 км. В кровле, на фронте, реже в бортах интрузивов морфология их значительно усложняется за счет развития здесь многочисленных интрузивных жилок сложной морфологии, обильно насыщающих разрез метаморфических пород экзоконтакта и в керне скважин похожих на окатанные обломки. Участки таких образований называют по-разному: взрывными и эруптивными брекчиями, метасоматическими брекчиями и т. п. [6, с. 31, 32]. Мы предпочитаем термин «интрузивные псевдобрекчии» [8]. Описываемые образования представляют собой участки активного выхода рас-

а

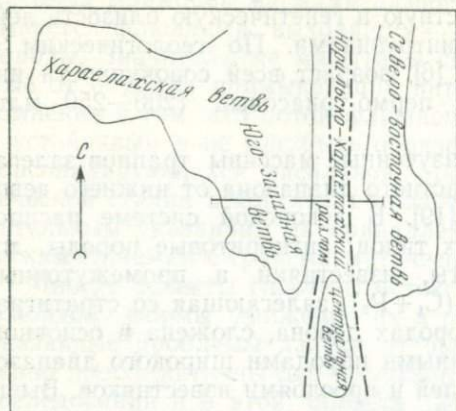
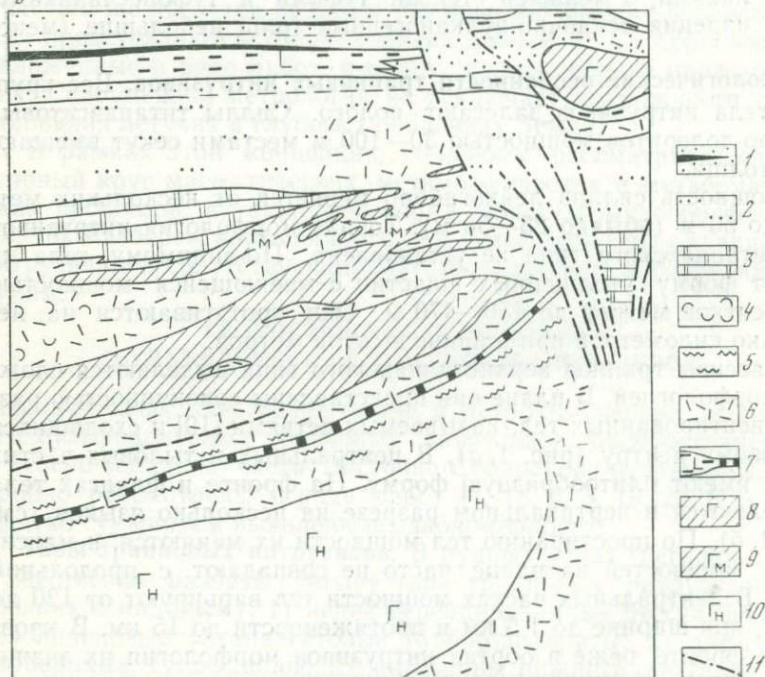


Рис. 1. Морфология и геологическое положение продуктивных интрузивов на примере Талнахского рудного узла

а — расположение ветвей Верхнеталнахского интрузива на плане рудного узла и линия разреза;

б



б — поперечный разрез через продуктивный интрузив в южной части Талнахского рудного узла: 1 — терригенные отложения P_2 с прослоями углей; 2 — нерасчлененные терригенные отложения $C_3 + P_1$; 3 — доломиты, в меньшей степени доломитистые известняки, мергели, ангидритовые породы юткинской (D_{2jk}) и каларгонской (D_{2kl}) свит; 4 — мергели, доломиты, ангидритовые породы и аргиллиты мантуровской свиты (D_{2mt}); 5 — аргиллиты с прослоями известняков разведочинской свиты (D_{1-rz}); 6 — метаморфические образования; 7 — титанавитовые габбро-долериты; 8 — тела дифференцированных Верхнеталнахских интрузивов; 9 — микродолеритовые апофизы Верхнеталнахских интрузивов; 10 — Нижнеталнахский интрузив; 11 — разрывные нарушения

плавов в породы рамы и зарождения апофиз интрузивов. Во всех рудных узлах главные тела продуктивных интрузивов окружены роем силлоподобных тел недифференцированных, безоливиновых, бессульфидных средне-мелкозернистых габбро-долеритов. Эти тела, протяженностью до нескольких десятков метров, являются апофизами массивов. Апофизы концентрируются в основном на фронте и в кровле интрузивов и отсутствуют в их подошве. Заметим, что подобные образования очень редки в контактах интрузивов нижнеталнахского типа и не встречаются в других типах интрузивных траппов.

Строение и состав интрузивов. Тела титанавгитовых габбро-долеритов сложены однородными средне-мелкозернистыми породами. В контактах тел развиты афанитовые долериты зоны закалки. Материалы А. В. Тарасова [22] показали, что процессы ассимиляции и гибридизма не играли существенной роли в формировании титанавгитовых габбро-долеритов. Первичные сульфиды в них не встречаются.

В центральных частях силлы лейкогаббро сложены средне-крупнозернистыми лейкократовыми габбро-долеритами, постепенно переходящими в мелкозернистые разности в эндоконтактах тел. В силлах присутствуют редкие агрегатные выделения сульфидов: пирротина, пентландита, халькопирита. Состав силлов постоянен как по разрезу тел, так и в разных телах района.

В строении тел дифференцированных интрузивов нижне- и верхнеталнахского типов много общего, а различия кажутся малозначительными. Однако именно в процессах, вызвавших эти различия, кроются причины разной промышленной продуктивности комплексов. Сходство в строении тел интрузивов обоих типов заключается в закономерной смене пород по разрезу. При движении сверху вниз безоливиновые, иногда кварцсодержащие габбро-долериты и диориты сменяются породами, содержащими оливин. Книзу количество оливина постепенно увеличивается вплоть до образования пикритовых габбро-долеритов. Эта серия пород слагает до 2/3 разреза интрузивов и названа «расслоенной серией» [6, 8]. Ниже горизонта пикритовых габбро-долеритов следует слой такситовых и троктолитовых [6] габбро-долеритов, постепенно сменяющийся мелкозернистыми, контактовыми разностями долеритов. В породах этой, более однородной части разреза интрузивных тел содержание оливина не поднимается выше его количества в оливиновых габбро-долеритах. Как показали специальные исследования, в таксит-троктолитовом слое происходит некоторое накопление оливина к средней его части, ниже которой содержание его уменьшается вплоть до полного исчезновения в породах нижнего эндоконтакта. Такое распределение оливина соответствует кристаллизационно-гравитационной модели дифференциации интрузивов, проявившейся независимо в двух частях разреза массивов. Для продуктивных интрузивов Талнахского рудного узла это было подтверждено наблюдения-

ми над распределением ксенолитов вмещающих пород и ликвиационной сульфидной вкрапленности [9].

В пределах «расслоенной серии» границы между слоями пород разного состава постепенные, хотя встречаются случаи перемежаемости пород. Переход от расслоенной серии к таксит-троктолитовому горизонту резкий. В интрузивах нижнеталнахского типа он представлен зоной перемежаемости пикритовых габбро-долеритов с залегающими ниже среднезернистыми оливиновыми габбро-долеритами (троктолитами). В интрузивах верхнеталнахского типа переход от «расслоенной серии» к таксит-троктолитовому горизонту происходит через зону такситизации пикритовых габбро-долеритов. В этой зоне темные пикриты пронизаны жилками светлых такситовых габбро-долеритов. Жилки простые и ветвящиеся, разной толщины и с неровными границами. Мощность зон такситизации от десятков сантиметров до нескольких метров. Надо отметить, что взаимоотношения такситовых габбро-долеритов с пикритами не носят фазового характера, поскольку не происходит закалывания такситов и ороговикование пикритов. Это напоминает соотношение продуктов ранней кристаллизации расплавов, т. е. полузакристаллизованной магмы, с остаточными расплавами.

Различия между интрузивами сравниваемых типов состоят в следующем. Тела интрузивов нижнеталнахского типа дифференцированы слабее, чем массивы верхнеталнахского типа. Это выражается в более равномерном распределении оливина по разрезу тел нижнеталнахского типа и появлении богатых оливином пород в эндоконтактах массивов. В телах верхнеталнахского типа подобные случаи не отмечаются. Различны особенности диоритовых горизонтов сравниваемых типов интрузивов. В нижнеталнахских интрузивах диориты более крупнозернистые и распределяются в телах крайне неравномерно. Горизонт, аналогичный слою такситовых габбро-долеритов, представлен в них равномернозернистыми оливиновыми габбро-долеритами со средними размерами кристаллов. В массивах верхнеталнахского типа породы более крупнозернистые, с преобладанием неоднородных по составу, такситовых разновидностей. Среднезернистые троктолитовые разновидности пород появляются в участках тел увеличенной мощности и более типичны для тыловых частей продуктивных массивов. Как указывалось, в сравниваемых типах интрузивов различны геологические взаимоотношения пород такситового горизонта с вышележащими пикритами. Интрузивные типы отличаются по содержанию сульфидов и по рудной продуктивности.

Петрохимические особенности интрузивов. Средние составы разнотипных интрузивов [3, 6] не отличаются по содержанию кремнезема. Титанавгитовые долериты выделяются высокой титанистостью (3,8 вес. % TiO_2). Дифференцированные интрузивы содержат MgO в 2,5—3,5 раза больше, чем недифференцирован-

ные. Непродуктивные интрузивы нижнеталнахского типа на 4,5 вес. % богаче MgO и на 3,8 вес. % беднее $FeO + Fe_2O_3$ сравнительно с верхнеталнахским типом. Лейкогаббро выделяются среди прочих типов интрузивов повышенным содержанием Al_2O_3 . Типы траппов различаются также по содержанию сульфидной серы. Прочие различия в петрохимии несущественны. Сравнение составов интрузивов показало отсутствие связи между степенями дифференцированности массивов и кремнекислотностью расплавов, а также не выявило зависимости продуктивности интрузивов на сульфидные руды от магнезиальности магм.

Контактово-метаморфические ореолы. Интрузивные тела всех типов окружены непрерывным чехлом метаморфических пород¹. Сравнительный анализ морфологических особенностей метаморфических ореолов около интрузивов выделенных типов был нами проведен раньше [8], что позволяет ограничиться лишь выводами. У тел недифференцированных интрузивов мощности верхнего и нижнего метаморфических ореолов близки. Ореолы дифференцированных интрузивов асимметричны. Метаморфические толщи кровли интрузивов более чем в 2 раза мощнее ореолов, образующихся в подошве массивов. Характерным для этого типа интрузивов оказался индекс Ингерсола, определяющий отношение мощности метаморфического ореола к мощности интрузивного тела, вызвавшего метаморфизм. Для титанавгитовых долеритов значение индекса $\leq 0,1$; для интрузивов нижнеталнахского типа — 0,15—0,2 (иногда меньше), для тел лейкогаббро — 0,3—0,5 и для массивов верхнеталнахского типа — 1,0—7,0, возможно, больше. Мощность метаморфического ореола не зависит от литологии метаморфизируемых пород.

Вертикальная и продольная зональность в массивах верхнеталнахского типа. Особенности вертикального разреза интрузивов рассмотрены выше. Они заключаются в разделении тел на верхнюю, «расслоенную серию» и более однородную по составу нижнюю часть таксит-троктолитового состава. В каждой из них независимо проявляется гравитационно-кристаллизационная дифференциация, выраженная в осаждении и накоплении книзу оливина и соответствующем изменении состава пород. Эти особенности находят отражение в распределении ликвационной сульфидной вкрапленности, образующей промышленные концентрации в интрузиве. Кроме спорадической интерстициальной вкрапленности в самых верхних горизонтах интрузивов, сульфиды в остальной части тел распределяются следующим образом. Убогая интерстициальная сульфидная вкрапленность в оливинсодержащих габбро-долеритах сменяется книзу каплевидной, содержание которой и размер сульфидных выделений увеличива-

¹ В этом разделе к метаморфическим образованиям отнесены и метасоматиты магматической стадии в соответствии с широким смысловым значением термина «метаморфизм» [13].

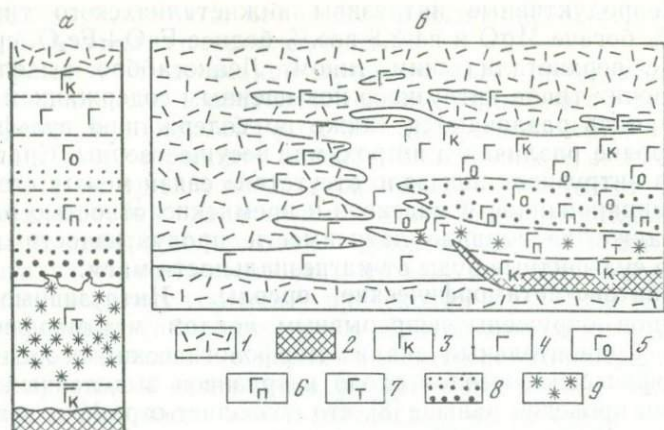


Рис. 2. Схематическое строение продуктивных интрузивов

а — вертикальная зональность центральных частей интрузивных тел; б — продольная зональность в разрезе интрузивов, выделены сульфидоносные слои интрузива
 1 — вмещающие метаморфические породы; 2 — массивные сульфидные руды; 3—7 — габбро-долериты: 3 — контактовые, 4 — безоливиновые, 5 — оливиновые и оливинсодержащие (внизу), 6 — пикритовые, 7 — такситовые и троктолитовые оливиновые; 8 — ликвационная каплевидная сульфидная вкрапленность разного размера и количества; 9 — агрегативно-интерстициальная сульфидная вкрапленность в таксит-троктолитовых габбро-долеритах

ются к подошве пикритового горизонта. В целом картина напоминает «сульфидный дождь» и, несомненно, указывает на гравитационное опускание капель сульфидных расплавов в магме. На границе с такситами морфология сульфидных выделений изменяется, и в такситах они представлены крупными интерстициально-агрегативными формами. Наблюдается накопление сульфидов к средней части таксит-троктолитового слоя, после чего количество сульфидов уменьшается вплоть до исчезновения их в контактовых габбро-долеритах. В общем содержание сульфидов в такситовых габбро-долеритах на несколько процентов выше, чем в пикритах. Первичные сульфиды интрузивных пород представлены минералами группы пирротина, халькопирита, пентландитом. Особенности вертикальной зональности продуктивных интрузивов отражены на рис. 2, а.

В продуктивных интрузивах отчетливо проявляется неоднородность в продольном и латеральном направлениях. Схематически она показана на рис. 2, б. К фронту и флангам массивов горизонты богатых оливином пород постепенно выклиниваются, и параллельно с этим исчезает сульфидная вкрапленность. Первично-магматические сульфиды не встречаются и в безоливиновых апофизах интрузивов. В среднем периферические части интрузивов содержат на 3,7 вес. % меньше MgO и обогащены на 1,3 вес. % SiO₂, на 1,0 вес. % Al₂O₃, на 1,1 вес. % Fe₂O₃ сравнительно с центральными частями массивов [6, табл. 37].

ПРИЗНАКИ ТРАНСМАГМАТИЧЕСКИХ ФЛЮИДОВ В ПРОДУКТИВНЫХ ИНТРУЗИВАХ ВЕРХНЕТАЛНАХСКОГО ТИПА

Поскольку интенсивность метаморфического воздействия трапповых интрузивов не зависит от литологии вмещающих пород, мощности и протяженности магматических тел, а определяется типом интрузивов, то около некоторых из них в метаморфизме участвовали флюиды, выделявшиеся из магм. Судя по индексу Ингерсола, наиболее активно флюиды выделялись магмами интрузий верхнеталнахского типа, и эта их особенность проявляется в других чертах.

Проблема пространства. Отмечалось [1, 18, 8], что внедрение продуктивных интрузий не сопровождается существенным нарушением стратиграфического разреза и слоистости вмещающих толщ. На разрезе рис. 1, б видно, что при подходе к Верхнеталнахскому интрузиву стратиграфические горизонты не меняют элементов залегания, но исчезают, «растворяясь» в метаморфическом ореоле. На материале скважин Талнаха корреляционным анализом установлено [8], что не более $\frac{1}{3}$ мощности Хараелахской ветви Верхнеталнахского интрузива (около 50 м) в ее центральной части могло возникнуть за счет расширения стратиграфического разреза. С уменьшением мощности ветви к периферии доля интрузивных пород, образовавшихся таким способом, возможно, возрастает. Нет признаков увеличения мощности стратиграфического разреза в экзоконтакте интрузива, которое могло бы произойти, например, из-за выдавливания осадков внедряющейся магмой. На основании этого мы заключили, что значительная часть магматических пород массива образовалась путем замещения пород рамы.

Магматическое замещение и метасоматоз магматической стадии. В контактах продуктивных интрузивов и их апофиз распространены специфические образования, такие как упомянутые интрузивные псевдобрекчии. Псевдобрекчии представляют собой пачки различных метаморфических пород и метасоматитов магматической стадии (мощностью от нескольких метров до 200 м), пронизанные многочисленными жилами интрузивных пород. Жилы имеют неправильную форму, разную мощность (от 2 см до 2 м), быстро меняющуюся ориентировку, что наряду с их обилием указывает на образование псевдобрекчий в результате магматического замещения [7, 8, 10]. Жилы сложены мелкозернистыми безоливиновыми габбро-долеритами, такситами, редко оливинсодержащими габбро-долеритами. Признаками магматического замещения являются многочисленные ксенолиты различных вмещающих пород, встречающиеся в разных дифференциатах массивов. Ксенолиты сильно переработаны до теневых типов.

Нами были изучены некоторые типы метасоматитов магматической стадии, которые встречаются в составе псевдобрекчий,

в контактах интрузивов и в ксенолитах [10]. В процессе магматического замещения субмономинеральные пироксеновые породы с роговиковой структурой подвергаются плагиоклазизации. С приближением к интрузивной породе количество новообразованных кристаллов плагиоклаза в роговике увеличивается с заключительным плавлением породы. Сравнительно с роговиком образующиеся расплавы обеднены MgO и $FeO + Fe_2O_3$ и обогащены SiO_2 . При переходе к центральным частям интрузивных тел происходит постепенное обеднение расплавов мафическими компонентами и обогащение их Al_2O_3 . В отношении этих компонентов периферические расплавы отклоняются от состава смеси роговиков и интрузивных пород центральных частей тел в сторону обогащения SiO_2 , и, следовательно, периферические составы не являются продуктом палингенеза осадков или гибридизма ювенильной магмы. Эти особенности состава периферических расплавов и образование их в ходе магматического замещения свидетельствуют о том, что они являются продуктом воздействия на роговики инфильтрационного потока флюидов, вышедших из тыловых частей интрузивных тел.

Еще яснее несбалансированный привнос-вынос вещества является при замещении магнезиальных скарнов шпинель-форстеритового состава магмой такситовых или безоливиновых габбро-долеритов. При этом никогда не образуются расплавы, обогащенные оливином. Более того, в результате возникновения волны отраженной щелочности интрузивные породы в контакте со скарнами более лейкократовые, чем породы внутренних частей интрузивных тел [8]. Таким образом, избыточный против состава магмы MgO , попадающий вместе с ксенолитами скарнов, выносится из расплавов, по-видимому, просачивающимися сквозь расплав флюидами. Эти же флюиды приносили в доломиты SiO_2 и Al_2O_3 , образуя скарны и вызывая магматическое замещение.

Признаки трансмагматических флюидов в продуктивных интрузивах. Явления, подобные описанным, могут осуществляться в контактах пересыщенных флюидами магматических систем закрытого типа. Отличия их от систем с трансмагматическими флюидами, очевидно, заключаются в объеме флюидов, отделяющихся от магм, пространственной ориентировке потока флюидов и, наконец, в прямых признаках просачивания флюидов сквозь расплавы.

Судя по масштабам продуктов магматического замещения и метасоматитов магматической стадии, объемы флюидов, отделяющихся от верхнеталнахских интрузивов, были значительны. Например, мощность интрузивных псевдобрекчий на фронте выклинивания Хараелахской ветви Верхнеталнахского интрузива сопоставима с мощностью интрузивного тела. Многометровой мощности тела магнезиальных скарнов магматической стадии установлены на многих участках Талнахского рудного узла.

Площадь отдельных тел скарнов составляет 0,5—2,5 км² при мощности от долей метра до 20 м. Особенно мощное тело скарнов развито в подошве Северо-восточной ветви, а также на северо-западном окончании Хараелахской ветви. При обсуждении вопроса формирования камеры локализации Верхнеталнахского интрузива указывалось на вероятное возникновение значительной его части путем магматического замещения. Все обсуждаемые образования формировались в результате изменения состава вмещающих толщ под воздействием магматических флюидов. Предполагая малокоцентрированный характер магматогенных флюидов, мы должны допустить, что в этих процессах участвовали большие объемы флюидов. Общее их количество, по-видимому, намного превышало объемы магмы и могло обеспечиваться только дополнительным притоком флюидов по мере естественной дегазации расплавов.

При спокойной дегазации магматических систем поток выделяемых флюидов будет направлен преимущественно вверх из-за действия гравитации, чем и обусловлена увеличенная мощность верхнего метаморфического ореола сравнительно с нижним около дифференцированных интрузивов. Однако только продуктивные интрузивы образуют метаморфические ореолы, удаляющиеся от массивов на 4—5 км по простиранию. По мере выклинивания интрузивов значение индекса Ингерсола увеличивается. Наряду с наличием мощных тел магнезиальных скарнов в подошве интрузивов, приведенные факты указывают на напорный характер подачи флюидов в магматические массивы траппов верхнеталнахского типа, что, по определению, является атрибутом систем с трансмагматическими флюидами.

Есть два признака, прямо указывающие на просачивание флюидов через центральные горизонты продуктивных интрузивов. Ксенолиты вмещающих пород, изредка встречающиеся среди пикритовых габбро-долеритов, подвергаются метасоматозу магматической стадии и магматическому замещению точно так же, как породы экзоконтактов интрузивов. В скв. 435 Талнаха ксенолиты субмономинеральных пироксеновых пород подвержены плагиоклазизации, а по доломитсодержащим породам образуются шпинель-форстеритовые магнезиальные скарны. В результате подщелачивания пикритовых расплавов в контакте со скарнами иногда становится возможным появление в скарнах шпинель-пироксеновой зоны [10]. Признаки гибридизации пикритовых расплавов отсутствуют.

Другим признаком просачивания флюидов через центральные части магматических тел является фракционирование изотопов серы, впервые отмеченные В. А. Коваленкером. Ликвационные сульфиды фронтальной части продуктивных интрузивов обогащены легким изотопом ³²S сравнительно с сульфидами тыловых частей массивов. Обогащение составляет $\Delta\delta^{34}\text{S} \approx 3,0\%$ на протяжении нескольких сотен метров [8].

Поскольку дифференциация изотопов фиксируется ликвидационными сульфидами, то процесс совершался до консолидации массивов. Гравитационное фракционирование изотопов серы маловероятно. Исключается также влияние процессов ассимиляции ангидритов вмещающих пород на распределение изотопов серы в массиве, так как это привело бы к накоплению тяжелого изотопа ^{34}S во фронтальной части интрузива. Мы предполагаем [8], что фракционирование изотопов серы происходило при участии летучей фазы, возможно, обогащенной легким изотопом ^{32}S относительно капель сульфидных расплавов. Вероятными переносчиками легких изотопов серы были ионы S^{2-} и CNS^- [8]. Перемещение таких флюидов из тыловой части магматического тела во фронтальную могло бы привести к относительному обогащению легким изотопом ^{32}S сульфидов головной части массивов. Подтверждением участия флюидов в разделении изотопов серы в интрузивах является обогащение ангидритов экзоконтактовых пород легким изотопом за счет воздействия на них магматических флюидов [8].

РОЛЬ ТРАНСМАГМАТИЧЕСКИХ ФЛЮИДОВ В СТАНОВЛЕНИИ И ЭВОЛЮЦИИ ПРОДУКТИВНЫХ ИНТРУЗИВОВ

Роль трансмагматических флюидов в развитии магматических систем определяется физическими свойствами летучих. Главной из них является способность летучих осуществлять массо- и теплотперенос.

Внедрение магм. Формирование магматических тел может происходить тремя принципиально различными способами: активной инъекцией расплавов и выполнением магмой полостей (механический способ), частичным (анатексис) или полным (палингенез) плавлением вмещающих пород, магматическим замещением окружающих толщ. Второй способ формирования магматических массивов присущ системам, пересыщенным летучими компонентами, а также массам перегретых расплавов. Магматическое замещение проявляется главным образом в экзоконтактах магматических систем с трансмагматическими флюидами и в ограниченных масштабах в связи с системами закрытого типа, пересыщенными летучими.

В формировании силлов титанавгитовых габбро-долеритов решающую роль играла механическая активность внедряющихся магм, что выразилось в многочисленных признаках расклинивания, смятия, деформирования и выжимания вмещающих пород [22]. Титанавгитовые долериты генетически не связаны с сульфидоносными интрузивами.

Дифференцированные сульфидоносные интрузивы нижнеталнахского типа условно отнесены нами к пересыщенным летучими магматическим системам закрытого типа. По-видимому, механические способы внедрения расплавов играли значительную роль

в образовании массивов, хотя для окончательного заключения геологических материалов недостаточно. В их контактах в значительных масштабах проявлен палингенез терригенных пород с образованием мощных горизонтов диоритов [18], в то время как магматическое замещение и метасоматоз магматической стадии имеют подчиненное распространение.

Формирование комплекса продуктивных интрузивов начинается с внедрения магм лейкогаббро. Основной объем тел лейкогаббро, вероятно, образован инъективным способом, но признаки активного механического воздействия внедряющихся расплавов на вмещающие породы никем не описаны. Предположение подтверждается отсутствием явлений магматического замещения в контактах тел лейкогаббро. В то же время мы предполагаем присутствие трансмагматических флюидов в магматических телах лейкогаббро, потому что в их контактах проявлен метасоматоз магматической стадии, выражающийся в уничтожении первичной слоистости в метаморфических породах экзоконтакта, развитии в них плагиоклазизации и т. п. Кроме того, лейкогаббро характеризуются более высоким индексом Ингерсола сравнительно с интрузивами нижнеталнахского типа.

Тела лейкогаббро, которые чаще всего залегают на уровне подошвы продуктивных интрузивов, имеют с последними тесную пространственную, возрастную, генетическую связь и рассматриваются нами в качестве инициальных образований продуктивного комплекса. Нам представляется, что массивы интрузивов верхнеталнахского типа возникли в основном в результате активного магматического замещения окружающих пород в участках интенсивного выхода трансмагматических флюидов из тел лейкогаббро в породы рамы. В этом сущность связи двух типов интрузий. Подтверждение нашего предположения мы видим в том, что около 50 м мощности продуктивных тел образовалось за счет расширения стратиграфического разреза, и это примерно соответствует мощности силлов лейкогаббро. Кроме того, по описанию в [22] взаимоотношений дифференциатов интрузива Норильск I с лейкогаббро и вмещающими породами можно предположить, что иногда лейкогаббро образуются в процессе замещения пород рамы магмой интрузива, хотя А. В. Тарасов интерпретирует эти взаимоотношения иначе.

Трансмагматические флюиды и массоперенос в расплавах. Выше уже рассматривалась роль трансмагматических флюидов в переносе вещества из магм во вмещающие породы и в переносе изотопов серы внутри магматических тел. Трансмагматические флюиды, вероятно, участвуют в формировании продольной зональности продуктивных массивов. Рассматривая современное строение интрузивов как один из моментов их развития, можно предположить, что периферические расплавы изменялись до состава магмы тыловых частей массивов. В процессе такого метаматического (термин Д. С. Коржинского [15]) изменения пе-

риферические расплавы, представленные безоливиновыми или оливинсодержащими долеритами и лишенные сульфидов, обогащались магнием, серой, рудными элементами и обеднялись кремнеземом, окисным железом. По мере привноса флюидами магния и серы достигалось произведение растворимости оливина и насыщение серой расплавов, в результате чего начинались кристаллизация форстерита и выделение ликвационной вкрапленности сульфидов.

Имеются и другие признаки участия трансмагматических флюидов в формировании сульфидной вкрапленности в интрузивах [8]. Например, только этим можно объяснить неоднородности в распределении внутри массивов как отдельных полезных металлов, так и всей массы сульфидов. Количественный анализ, проведенный А. В. Тарасовым [22] в интрузиве Норильск I, показал, что в прифронтальной части тела сульфиды распределены по площади неравномерно, а большинство их сконцентрировано в центре тела. От тыла к фронту массива элементы накапливаются в последовательности: кобальт, никель, медь [22, с. 210].

По-видимому, флюиды неоднородно просачиваются по магматическим расплавам и наиболее активно используют фазовые границы, в частности эндоконтактные части. В свете этого заслуживает внимания предположение Д. С. Коржинского [15] о том, что такситовый горизонт продуктивных интрузивов является зоной активного просачивания флюидов и наиболее интенсивного метамагматического изменения расплавов. Этому соответствуют особый характер геологических взаимоотношений такситовых габбро-долеритов с пикритовыми, а также повышенное содержание сульфидов в такситах.

Трансмагматические флюиды в качестве теплоносителя. Флюиды, поднимающиеся из высоконагретых источников вверх по магматической колонне, будут влиять на тепловую эволюцию магматических систем. Степень такого воздействия зависит от скорости и мощности флюидного потока. При благоприятных условиях флюиды будут подогревать магматическую систему, препятствуя ее консолидации. В качестве современного примера систем подобного рода укажем на длительно действующие вулканы Гавайских островов и существующее многие десятилетия лавовое озеро вулкана Ниирагонго [23]. Трудно предположить иную причину столь продолжительной активности вулканов, кроме подогрева их магм флюидами. Это подтверждается постоянной эмиссией газов из лавового озера Ниирагонго.

В любом случае трансмагматические флюиды будут продлевать жизнь магматических систем. На стадии кристаллизации это приведет к более интенсивной кристаллизационно-гравитационной дифференциации массивов. Этим объясняется прямая связь между степенью дифференцированности (расслоенности) трапповых массивов и их продуктивностью, отсутствием зависимости этих особенностей от мощности и состава интрузивов.

По сумме геологических признаков мы пришли к заключению о формировании сульфидоносных интрузивов из пересыщенных летучими расплавами. Становление и эволюция продуктивных на сульфидные руды трапповых интрузивов происходило при участии трансмагматических флюидов. На примере массивов этого типа удалось в качественной форме выявить главные закономерности формирования и развития магматических систем с трансмагматическими флюидами. В рамках этой модели находят объяснение основные типоморфные особенности продуктивных трапповых интрузивов.

Многие стороны формирования и эволюции магматических систем с трансмагматическими флюидами еще неясны. Так, например, мы не касались вопросов состава флюидов, формы их существования и способов перемещения в расплавах.

Начиная изучение трапповых интрузивов, мы даже не предполагали, насколько успешным окажется приложение к ним гипотезы о трансмагматических флюидах. Лишь по прошествии нескольких лет после начала исследований, под давлением геологических фактов мы обратились к этой концепции. Теперь мы убеждены в жизненности и практической значимости гипотезы.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Годлевский М. Н.* Траппы и рудоносные интрузии Норильского района. М.: Госгеолтехиздат, 1959.
2. *Гурулев С. А., Самбуев К. С.* Магматическое замещение в Чайском габбро-перидотитовом массиве. Улан-Удэ: Бурятск. кн. изд-во, 1968.
3. *Додин Д. А., Батуев Б. Н.* Геология и петрология Талнахских дифференцированных интрузий и их метаморфического ореола.— В кн.: Петрология и рудоносность Талнахских и Норильских дифференцированных интрузий. Л.: Недра, 1971.
4. *Жариков В. А.* Геология и метасоматические явления скарново-полиметаллических месторождений Западного Карамазара. М.: Изд-во АН СССР, 1959.
5. *Жариков В. А.* Скарновые месторождения.— В кн.: Генезис эндогенных рудных месторождений. М.: Недра, 1968.
6. *Золотухин В. В., Рябов В. В., Васильев Ю. Р., Шатков В. А.* Петрология Талнахской рудоносной дифференцированной трапповой интрузии. Новосибирск: Наука, 1975.
7. *Зотов И. А.* Некоторые особенности взаимодействия трапповых магм Талнахских интрузий (Норильский район) с вмещающими породами.— В кн.: Очерки геологической петрологии. М.: Наука, 1976.
8. *Зотов И. А.* Генезис сульфидоносных трапповых интрузий и метаморфических образований Талнаха. М.: Наука, 1979.
9. *Зотов И. А., Кривоплясов Г. С.* Признаки двухфазного характера Талнахских габбро-долеритовых интрузивов (на примере Хараелахского интрузивного тела).— ДАН СССР, 1977, 232, № 6.
10. *Зотов И. А., Муравецкий Г. Н., Малов В. С.* Магматическое замещение в контактах сульфидоносных трапповых интрузий.— В кн.: Контактные процессы и оруденение в габбро-перидотитовых интрузиях. М.: Наука, 1978.
11. *Коржунский Д. С.* Принцип подвижности щелочей при магматических явлениях.— В кн.: Академику Д. С. Белякину к 70-летию со дня рождения. М.: Изд-во АН СССР, 1946.

12. Коржинский Д. С. Гранитизация как магматическое замещение.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1952, № 2.
13. Коржинский Д. С. Очерк метасоматических процессов.— В кн.: Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях. М.: Изд-во АН СССР, 1953.
14. Коржинский Д. С. Проблемы петрографии магматических пород, связанные с сквозьмагматическими растворами и гранитизацией.— В кн.: Магматизм и связь с ним полезных ископаемых. М.: Изд-во АН СССР, 1955.
15. Коржинский Д. С. Магматические процессы.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1973, № 12.
16. Коржинский Д. С. Метамагматическая сульфуризация в габброндах.— В кн.: Контактные процессы и оруденение в габбро-перидотитовых интрузиях. М.: Наука, 1978.
17. Коржинский Д. С., Перцев Н. Н., Зотов И. А. Экскурсия на габбро-перидотит-дунитовые массивы Сев. Прибайкалья.— Геол. рудн. месторожд., 1976, 18, № 3.
18. Коровяков И. А., Нелюбин А. Е., Райкова З. А., Хортова Л. К. Происхождение Норильских трапповых интрузий, несущих сульфидные медно-никелевые руды. М.: Госгеолтехиздат, 1963.
19. Талзахский В. Ф., Седых Ю. Н., Гор Ю. Г. Геолого-структурные особенности Талнахского рудного узла.— В кн.: Петрология и рудоносность Талнахских и Норильских дифференцированных интрузий. Л.: Недра, 1971.
20. Поспелов Г. Л. О явлениях замещения при образовании эффузивовидных пород и об особенностях некоторых рудоносных вулканических комплексов Зап. Сибири.— В кн.: Магматизм и связь с ним полезных ископаемых. М.: Изд-во АН СССР, 1955.
21. Расс И. Т. Парагенезисы метасоматитов магматической стадии щелочно-ультраосновных пород.— ДАН СССР, 1968, 180, № 5.
22. Тарасов А. В. О механизмах формирования Норильской интрузии и связанных с ней сульфидных тел.— В кн.: Замещение и вторжение при магматизме и рудообразовании. Новосибирск: Наука, 1976.
23. Ферхуген Дж., Тернер Ф., Вейс Л. и др. Земля. Введение в общую геологию. М.: Мир, 1974. Т. I.
24. Шабьинин Л. И. Формация магнезиальных скарнов. М.: Наука, 1973.
25. Эпельбаум М. Б. О массообмене между магматическим расплавом и пузырями флюидной фазы.— В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1978. Вып. VIII.

*Институт геологии рудных месторождений,
петрографии, минералогии и геохимии АН СССР,
Москва*

О ПРЕДЕЛАХ МАГМАТИЧЕСКОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ГРАНИТНЫХ ПЕГМАТИТОВ

В. С. Соболев, И. Т. Бакуменко

Проблема генезиса гранитных пегматитов наибольшее развитие получила в отечественной науке. Особый интерес в этой области представляют работы таких крупных исследователей, как А. Е. Ферсман [34] и А. И. Заварицкий [15]. Большое значение в развитии взглядов на происхождение пегматитов сыграли и

труды Д. С. Коржинского, начиная с его классической работы о реакционных флогопитовых месторождениях и мусковитовых пегматитах, блестяще подтвердившиеся прогнозом Алданских флогопитовых месторождений [17]. В дискуссиях участвовали и другие советские и зарубежные исследователи — теоретики, экспериментаторы и геологи-практики.

Несмотря на такое внимание основные вопросы генезиса гранитных пегматитов остаются спорными. Поэтому чрезвычайно важен сбор новых фактов с использованием новых методов исследования пегматитов. Одним из таких новых методов, позволяющих давать объективные однозначные оценки, является метод изучения включений минералообразующих растворов и расплавов в минералах пегматитов.

РАЗВИТИЕ ВЗГЛЯДОВ НА ФОРМИРОВАНИЕ ПЕГМАТИТОВ

Исторически сложились два главных направления в теории пегматитообразования. Сторонники **первого направления** говорят о магматической эвтектоидной природе, по крайней мере, графических (письменных) пегматитов. Это направление имеет свои истоки во взглядах В. Гете и Эли де Бомона и развивалось И. Фогтом, П. Ниггли, А. Е. Ферсманом и другими советскими и зарубежными исследователями [34]. Мнения сторонников этого направления расходятся в том, где завершается магматическая кристаллизация и начинаются сегрегационные и метасоматические процессы и каковы их масштабы. Некоторую роль метасоматических (главным образом автометасоматических) процессов, особенно на поздних стадиях формирования пегматитов, никто из сторонников магматического происхождения пегматитов никогда не отрицал. Например, А. Е. Ферсман считал, что иногда даже некоторые разновидности письменных пегматитов могут возникать и путем замещения [34].

Представления А. Е. Ферсмана о магматической природе «классических» графических пегматитов были подтверждены и более поздними исследованиями, в частности кристаллографическими данными (анализом эпитактических соотношений полевого шпата и кварцевых ихтиоглиптов, проверкой соответствия кристалломорфологии реальных ихтиоглиптов индукционной модели формирования их огранки, доказывающей одновременность роста индивидов в свободной среде и т. д.), а главное, первыми наблюдениями расплавных включений в ихтиоглиптах одним из авторов статьи [2, 3]. Аналогичные наблюдения были сделаны и для некоторых других агрегатов внешних зон пегматитов¹.

¹ Недавно в лаборатории минералогии ИГиГ СО АН СССР (И. Т. Бакуменко, О. Н. Косухин, В. П. Чупин) расплавные включения были обнаружены и в кварце морфологически аналогичных индукционных кварц-полевошпатовых мелко- и микрографических сростаний вне гранитных пегматитов. В отличие от графики пегматитов, более высокотемпературной оказалась графика гра-

Не противоречат представлениям о котектической кристаллизации первичных графических пегматитов также и данные о валовом составе последних, а также о плавном непрерывном характере изменения состава и оптических свойств полевых шпатов ранних кварц-полевошпатовых зон неизменных пегматитов (дографической, графической, неяснографической и пегматоидной) и резком изменении этих закономерностей на более поздних (послепегматоидных) стадиях [16, 40, 8 и др.].

Во взглядах на происхождение графических пегматитов Д. С. Коржинский [17] по существу примыкает к этому направлению. Однако он считал, что процессы перекристаллизации кварца и полевого шпата и реакции взаимодействия с образованием новых минералов в пегматитах начинаются уже на пегматоидной стадии, т. е. сразу же после эвтектоидной кристаллизации графических пегматитов. По мнению Д. С. Коржинского, это приводит к формированию так называемых апографических и пегматоидных агрегатов, переотложению биотита, гидролизу полевых шпатов, иногда привносу кварца и образованию жилоподобных кварцевых масс, а позже к формированию ряда метасоматических минералов (турмалин, берилл, альбит и др.).

Второе направление, к которому в своих поздних трудах примкнул А. Н. Заварицкий [15], исходит из положения, что уже и графические пегматиты образуются в результате перекристаллизации дографических гранитоидных агрегатов. Перекристаллизация самостоятельных тел или участков материнских пород (простых гранитов, аплитов и др.) под действием равновесных с ними газовых растворов, обособившихся при ретроградном кипении магм, по мнению А. Н. Заварицкого, осуществлялась в замкнутых условиях. Близкий вариант гипотезы сегрегационного происхождения графических и других важнейших зон пегматитов за счет аплитов, гранит-аплитов и других гранитоидных пород, но под влиянием поднимавшихся с глубин постмагматических растворов позже развивал в своих интересных трудах В. Д. Никитин [25]. Свообразные линейчатые формы огранки графических вростков кварца В. Д. Никитин связывает не с взаимодействием граней кварца с индуктирующей гранью полевого шпата, а с гипотетическим пересечением «плоскостей скольжения» в полевоом шпате.

Это направление противостоит еще более крайним, критикуемым в статье [25] взглядам некоторых американских авторов и их ныне немногочисленных последователей о метасоматическом происхождении пегматитов (В. Т. Шаллер, Э. Э. Уолстром, Ф. К. Дрешер-Каден и др.). В частности, образование письменных пегматитов они связывают с гидротермальным замещением

нофировых обособлений из траппов и даек трахиандезит-сненитов и столь же низкотемпературной — из прожилков «регенерированных» гранитов и мезостазиса гранит-порфиров.

полевых шпатов кварцем по системам трещин и «ослабленных» зон.

Развитие представлений А. Н. Заварицкого о решающей роли явлений сегрегации (и последующего метасоматоза) с самых начальных стадий формирования пегматитов тесно связано с противоречиями в попытках объяснить особенности зональности пегматитов на базе магматической модели (последовательность и взаимоотношения зон, число минералов в разных зонах и др.) и разработкой новых теоретических представлений по вопросу о возможности или невозможности постепенного перехода от магматических расплавов к пневматолитово-гидротермальным растворам. Опыты Р. Горансона показали, что такого перехода быть не может. Это послужило толчком к массовому неприятию взглядов А. Е. Ферсмана, основанных на альтернативной гипотезе. Однако затем Г. Кеннеди для системы кварц — вода, а О. Таттл и П. Уайли для более сложных систем нашли критические точки, т. е. для этих систем постепенный переход от расплавов к растворам оказался возможным (хотя и при очень высоком водном давлении). Эти и другие эксперименты с системами, близкими к пегматитовым, послужили толчком к разработке новых, модифицированных представлений о магматическом происхождении разных типов пегматитов. Однако дальнейшие экспериментальные исследования не подтвердили существования критических точек даже в указанных системах. Так, для кварца критическая точка не достигается до 50 кбар. Таким образом, вопрос остался открытым, и если такой переход и возможен, то лишь при очень высоком водном давлении, значительно превышающем давление при пегматитообразовании.

Наряду с этими данными экспериментально была доказана возможность сдвигов котектик и эвтектических точек вследствие изменения водного давления и особенно обогащения расплавов кислотными компонентами (фтором, хлором) в результате щелочно-кислотного взаимодействия [18]. В частности, Л. Н. Когарко предполагает даже возможность перехода обогащенного кремнеземом расплава при участии фтора и хлора через полевошпатовый барьер. Все эти данные еще больше осложнили дискуссию. Существенным фактом явилось также открытие кристаллизации некоторых минералов щелочных пород Гренландии из силикатно-солевых расплавов [41]. Эта проблема, как мы дальше увидим, целиком относится и к кристаллизации некоторых минералов гранитных пегматитов.

Учитывая противоречивость данных геологических наблюдений, сложность интерпретаций по данным физико-химических экспериментов и неоднозначность основанных на них теоретических представлений, мы попытаемся решить вопрос о пределе магматического этапа пегматитового процесса, базируясь на прямых данных о характере минералообразующих сред (по результатам изучения разных типов включений).

ИССЛЕДОВАНИЯ ВКЛЮЧЕНИЙ КАК ОБЪЕКТИВНЫЙ МЕТОД ВЫЯСНЕНИЯ УСЛОВИЙ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ

В основу разграничения магматического и постмагматического этапов пегматитообразования положены результаты исследования расплавных включений в ранних пегматитовых минералах и первичных газовой-жидких включений — в более поздних минералах. Изучение агрегатного состояния минералообразующих сред, температур их захвата и прочих характеристик позволило обоснованно расчленять все пегматитовые минералы и их ассоциации в изученных объектах на магматические и постмагматические и определять температуру и некоторые другие параметры процессов минералообразования. Совсем недавно, кроме газовой-жидких включений, термометрически можно было изучать только довольно крупные закаленные стекловатые и частично и полностью раскристаллизованные расплавные включения. Они характерны для вкрапленников эффузивных, гипабиссальных и субвулканических пород. В таких включениях, помимо стекла (или продуктов раскристаллизации расплавов), обычно присутствуют один или несколько хорошо различимых пузырьков газовой фазы. В продуктах раскристаллизации преобладают кварц и полевой шпат (в породах кислого состава).

Температура захвата таких включений может определяться методом их гомогенизации. Первые опыты проводились с крупными включениями во вкрапленниках, кристаллизовавшихся из достаточно сухих магм, поэтому температуры гомогенизации включений были очень высокими: обычно выше 1000°C (В. А. Калужный, И. Т. Бакуменко, В. Б. Наумов, Э. Роддер и др. [21]). Затем разработка новой аппаратуры и усовершенствование методики исследований расплавных включений позволили перейти к изучению более мелких и более водонасыщенных раскристаллизованных расплавных включений, характерных для минералов плутонических пород, в частности для кварца гранитов, гранитных пегматитов и лейкосом мигматитов (Л. Ш. Базаров, И. Т. Бакуменко, Ю. А. Долгов, Б. А. Дороговин, А. И. Захарченко, О. Н. Косухин, И. В. Моторина, В. Б. Наумов, Ф. Г. Рейф, Э. Роддер, А. А. Томиленко, В. П. Чупин, М. И. Швадус, З. В. Щербакова и др. [5, 6, 12, 21, 24, 38 и др.]).

Раскристаллизованные включения в кварце этих пород в морфологическом отношении и по характеру слагающих агрегатов хотя и похожи на раскристаллизованные включения в кварцевых вкрапленниках из субвулканических и вулканогенных пород, но обычно имеют существенно меньшие размеры. «Газовые» пузырьки таких включений при комнатной температуре нередко имеют гетерогенный характер: вокруг них расположена кайма водного раствора. Благодаря хорошей раскристаллизации содержимого включений последние становятся весьма похожими на постмагматические скопления кристалликов с «прилепленными» к ним

газово-жидкими вкраплениями. Это сходство усиливается тем, что в настоящих расплавных включениях иногда присутствуют минералы-спутники либо к ним «прилипают» флюидные фазы разного происхождения. Все эти аномалии могут усложнить исследования, так как естественно, что для термометрии могут быть использованы лишь неаномальные расплавные включения. Однако аномальность фазовых соотношений четко выявляется при внимательном фазовом и термометрическом анализе включений, а поведение случайных кристалло-газовых скоплений при нагревании резко отличается от поведения серий нормальных расплавных включений. Некоторые существенно солевые включения с очень небольшим содержанием водного раствора также похожи на хорошо раскристаллизованные включения, но отличаются от последних низкими температурами начала растворения твердых фаз и невозможностью их застекловать после нагревания.

Необходимость исследования все более мелких включений создавала дополнительные трудности для прямого визуального непрерывного наблюдения за фазовыми превращениями при нагревании и гомогенизации включений в термокамерах. Поэтому сначала удалось термометрически изучить включения в тех разновидностях гранитоидов, которые кристаллизовались при довольно высоких температурах из вязких расплавов с небольшим содержанием воды и других флюсующих компонентов. В этих случаях кварц захватывал включения относительно более крупных размеров. Первые замеры по расплавным раскристаллизованным включениям в кварце массива биотитовых гранитов Прибайкалья, полученные Л. Ш. Базаровым и др. [1], дали интервал температур от 890 до 990° С. Предполагается вероятность нахождения в пределах данного массива и участков с более низкими температурами кристаллизации. Другими исследователями с помощью расплавных (табл. 1) и вторичных высокотемпературных газовой-жидких включений были получены сопоставимые данные относительно гранитоидов других районов. И. В. Моториной [27, 28] для ряда таких массивов было установлено, что их более поздние дифференциаты, а также приконтактные и апикальные зоны заканчивали кристаллизоваться при температурах на 100—200° С ниже, чем центральные и глубинные зоны. В. П. Чупиным и А. А. Томиленко гомогенизацией расплавных включений было установлено, что гранитоиды и лейкосомы мигматитов, связанных с метаморфизмом, имеют анатектическое происхождение, причем породы амфиболитовой фации характеризуются низкими температурами сравнительно с анатектитам гранулитовой фации [7, 37, 38].

Все эти работы подготовили почву для термометрических исследований богатых водой расплавных включений в минералах из низкотемпературных разновидностей гранитоидов и пегматитов [5, 19]. Определить истинные температуры гомогенизации

Таблица 1. Температурные данные для некоторых гранитоидов (по результатам изучения расплавных включений в кварце)

Порода	Местонахождение	Температура гомогенизации, °С	Литературный источник
Автохтонные гранитоиды			
Гранулитовая фация: граниты и лейкосомы мигматитов	Верхнеалданский район, Алданский щит	900—840	[37]
Амфиболитовая фация: биотит-амфиболовый анатектит	Район р. Олекмы	790—760	[37]
Аллохтонные граниты			
Биотитовый гранит	Юго-Западное Прибайкалье	990—890	[1]
Гранит из блоков	О-в Вознесения	1050	[30]
Гранит	Вальзинский массив, о-в Сахалин	1080—940*	[4]
Порфиroidный эльджуртинский гранит	Район Тырнауз, Северный Кавказ	1160—1050**	[23]
То же	Там же	840—730	[23]
Морион-гранит	Хамнигадайский массив, Бурятия	950—920	[27]
Приконтактный гранит-порфир	Там же	990—750	[27]
Гранит	Тигерекский массив, Алтай	850—800 (глубина до 1,1 км)	[12]
»	Там же	820—700 (вблизи поверхности)	[12]
Биотитовый гранит	Дунгалинский массив, Восточный Казахстан	800—700 (главная фаза)	[28]
Аляскитовый гранит	Там же	700—660 (вторая фаза)	[28]
Аляскитовый гранит (вблизи пегматитов)	»	630—600	[19]

* В плагиоклазе и кварце.

** В акцессорном апатите.

этих включений ранее не удавалось из-за их разгерметизации в процессе опыта, так как аппаратура позволяла исследовать лишь сравнительно крупные включения.

Необходимость исследования все более мелких включений и рационализация работы привели к тому, что в опытах по гомогенизации многие исследователи начали использовать метод закалки включений после их ступенчатого нагревания до температур, все более близких температуре гомогенизации (с исследованием фазовых превращений после каждого нагревания и закалки).

С другой стороны, были разработаны другие конструкции термокамер и системы для охлаждения рабочих объектов, позволившие проводить опыты с непрерывным визуальным наблюдением за нагреваемыми включениями при больших увеличениях ([21]). Варьирование обоих методов дало возможность использовать для термометрических анализов стекловатые и раскристаллизованные включения предельно малых размеров. Опыты показали, что даже при высоком содержании воды во флюидной гетерогенной фазе мелкие расплавные включения способны сохранять герметичность при нагревании до необходимых температур. Были также разработаны методические приемы (температура нагрева и др.) изучения разных типов раскристаллизованных включений, которые устраняют влияние кинетических и прочих факторов, искажающих истинные значения «равновесных» температур гомогенизации.

В результате с помощью расплавных включений можно получить устойчивые надежные данные об особенностях этапа магматической кристаллизации гранитоидов (см. табл. 1) и пегматитов (см. следующий раздел), в том числе и характеризующие нижний температурный предел магматического этапа пегматитообразования.

Сведения о верхней температурной границе постмагматических процессов, связанных с деятельностью гидротермально-пневматолитовых растворов, получаются с помощью ранее уже апробированных методов изучения газовой-жидких включений разной плотности и состава. Заполнение пробела в знаниях о процессах, идущих в области перехода от магматической к постмагматической стадии, будет осуществляться путем накопления данных первого и второго рода.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗУЧЕНИЯ РАСПЛАВНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ В КВАРЦЕ ПЕГМАТИТОВ

Первые описания расплавных раскристаллизованных включений в кварце пегматитов относились к агрегатам периферических зон камерных пегматитов с **аплитовидной** и **графической** структурами [2, 3]. Обнаруженные включения не выявляли ни приуроченности к каким-то трещинкам, секущим минерал, ни прочих признаков вторичности, а располагались беспорядочно по всему объему зерен кварца («азональные» включения, по Н. П. Ермакову [14]). Поэтому было высказано предположение об их первичности. Специальные проверки показали, что эти раскристаллизованные включения не являются включениями в каких-то реликтах более раннего, «первичного» кварца, случайно сохранившихся в ихтиоглиптах. Первичная, а не реликтовая природа включений в кварце всех ранних зон камерных пегматитов позже была подтверждена и данными о закономерном понижении температур магматической кристаллизации от периферических зон к графическим

и пегматоидным. Еще одним однозначным доказательством первично-магматического происхождения кварца перечисленных ранних агрегатов явилось обнаружение зонального расположения и одинаковой ориентировки негативно-ограниченных раскристаллизованных включений в объеме некоторых зерен кварца [7, 5, 19].

Кроме сведений о камерных пегматитах, в ИГиГ СО АН СССР были получены данные о наличии расплавных включений в кварце дографических ортотектитовых пегматитов, внешних зон слабо зональных пегматитов и других типов и в кварце неяснографических и графических участков (и обособлений) в некоторых автохтонных гранитоидах и лейкосомах мигматитов [7, 12, 21, 38]. В этом же плане велись работы и в других организациях.

Вытекающий из этих исследований вывод о том, что ранние дографические агрегаты пегматитов являются магматическими, а графические пегматиты — продуктами магматической эвтектоидной кристаллизации, по существу совпал не только с представлениями А. Е. Ферсмана, но и со взглядами Д. С. Коржинского [17, 34].

Несколько неожиданным было обнаружение расплавных включений в кварце некоторых послеграфических агрегатов: в крупновростковом кварце **неяснографических** и некоторых других «переходных» структур, а также в кварце крупнозернистых **пегматоидных** (и мелкоблоковых) агрегатов камерных и некоторых керамических пегматитов. Это противоречит представлениям А. Е. Ферсмана об их кристаллизации из особого надкритического «флюида». Обнаружение более низкотемпературных раскристаллизованных включений в кварце указанных послеграфических агрегатов отодвигает границу магматического этапа формирования камерных пегматитов, по крайней мере, до пегматоидной стадии и заставляет пересмотреть этот вопрос и для других типов пегматитов.

Данные о первичном, хотя и более позднем, по сравнению с классической графикой, происхождении некоторых «переходных» графических агрегатов позволяют согласиться с предложением А. Е. Ферсмана [34] называть их эпиграфическими, а не апографическими (развивающимися путем сегрегации графики). Вместе с тем следует отметить, что для таких эпиграфических «переходных» неясновростковых структур особенно характерно обогащение их кварцем. Иногда наблюдаются и явные случаи вторичного окварцевания и мозаичной перекристаллизации, которые в обычной графике встречаются гораздо реже. Интересен и тот факт, что в кварце более поздних гигантблоковых агрегатов расплавные включения пока не обнаружены, даже в тех разновидностях, которые морфологически отличаются от пегматоидных лишь размерами индивидов. Эти вопросы требуют дальнейшего изучения с привлечением данных по включениям.

Большой интерес представляет прямое определение темпера-

Таблица 2. Результаты термометрии по раскристаллизованным расплавленным включениям в кварце пегматитов

Объект исследования	Местонахождение	Температура гомогенизации, °С	Литературный источник
Жила ортотектит-пегматита	Верхнеалданский район	~840	[21]
Слабо зональная жила керамических пегматитов (пегматоидно-гранитная и графическая зоны)	Там же	840—790	[21]
Неяснографические мигматит-пегматиты, связанные с процессами метаморфизма			
Гранулитовая фация	Верхнеалданский район	850—820	[12]
Амфиболитовая фация	Там же	820—790	[12]
» »	Район Мунгун-Тайги (Западная Тува)	~800—790	[7]
» »	Южно-Чуйский хребет	До 710	По И. Т. Бакуменко, О. Н. Косухину, В. П. Чупину
Пегматиты, связанные с гранитными массивами			
Дайки графических пегматитов с кордиеритом	Памир	610—560	То же
Вкрапленники топаза из амазонитовых пегматитов	Монголия	720—640	[24]
Камерные пегматиты			
Вкрапленники кварца в порфириовидно-графическом агрегате	Бектау-Ата, Северное Прибалхашье	640—620	[5]
Графическая основная масса	Там же	620—600	[5]
Околопегматитовый гранит	Джелтау, Голодная степь, Казахстан *	620—610	[5]
Аплитовая зона	Там же	600—580	[5]
Графическая зона	»	580—550	[5]
Пегматоидная зона	»	560—540	[5]

* Для ряда камерных пегматитов Дунгалинского (Восточный Казахстан) и Кыринского (Восточное Забайкалье) массивов О. Н. Косухиным [19] получены близкие значения температур

тур магматического этапа пегматитообразования методом гомогенизации расплавленных включений, так как температурные оценки, основанные на результатах декрепитации включений, сравнения нормативных составов пегматитовых агрегатов с диаграммой ортоклаз — альбит — анортит — кремнезем — вода, а также полученные по двуполевошпатовому, биотит-гранатовому, скандий-биотитовому термометрам, неоднозначны и зависят от многих посторонних факторов. Важнейшие данные по термометрии расплавленных включений в кварце пегматитов приведены в табл. 2.

Первые достоверные термометрические определения по расплавленным включениям в кварце пегматитов были сделаны В. П. Чупиным и О. Н. Косухиным для высокотемпературных жил ортогнейных и керамических пегматитов Верхнеалданского района (см. табл. 2). Затем В. П. Чупиным и А. А. Томиленко [7, 38] при исследованиях мигматитовых комплексов были термометрически изучены глубинные мигматит-пегматиты, которые А. Е. Ферсманом [34] рассматривались как инъекционные образования, возникшие при «пегматитизации древних свит», а более поздними исследователями — то как продукты метасоматической гранитизации, то как анатектические образования в областях глубокого регионального метаморфизма. Мигматит-пегматиты слагают лейкосомы некоторых мигматитов и более крупные гранитоидные обособления, которые характеризуются неяснографическими и другими пегматитовыми структурами. Обнаружение расплавленных включений в кварце мигматит-пегматитов, связанных с метаморфизмом гранулитовой и амфиболитовой фаций, подтвердило представление об их анатектическом происхождении при температурах, близких к температурам прочих анатектитов (см. табл. 1, 2). Так, для мигматит-пегматитов верхнеалданской свиты, связанных с мигматитами гранулитовой фации метаморфизма, установлены высокие температуры магматической кристаллизации ($850\text{—}820^\circ\text{C}$), а для мигматит-пегматитов из пород амфиболитовой фации метаморфизма температуры опускаются до 790 (тот же район) — 710°C (Южно-Чуйский хребет, замеры В. П. Чупина).

Более низкими температурами характеризуется магматический этап кристаллизации гранитных пегматитов, связанных с остаточными расплавами, образующимися вследствие кристаллизационной дифференциации гранитных массивов. Это относится как к фаціальным камерным пегматитам, залегающим в материнских гранитах, так и к пегматитовым жилам, секущим граниты и вмещающие их породы (см. табл. 2). Среди них наиболее низкотемпературными оказались камерные зональные пегматиты, приуроченные к наиболее низкотемпературным дифференциатам гранитных массивов. Так, в ряде гранитных массивов Восточного Забайкалья и Казахстана к апикальным участкам гранитоидов, закончивших кристаллизацию при $630\text{—}600^\circ\text{C}$, приурочены зональные камерные пегматиты, в которых агрегаты внешних зон (аплитовой и пегматоидно-гранитной) начали кристаллизоваться при $620\text{—}600^\circ\text{C}$ (до $580\text{—}560^\circ\text{C}$), графика кристаллизовалась при температуре от $570\text{—}550$ до $550\text{—}540^\circ\text{C}$, а пегматоидные и мелкоблоковые агрегаты — от $560\text{—}550$ до $550\text{—}540^\circ\text{C}$ [5, 19]. Некоторое перекрытие температур получилось за счет обобщения данных по разным пегматитовым телам.

В этих пегматитах имела место прямая кристаллизация из расплава тригональной модификации кварца. Вместе с тем в ряде камерных пегматитов Воьлыни, Казахстана и других райо-

нов даже в занорышах, судя по наличию «сотового» кварца, температуры кристаллизации были выше точки инверсии.

Повышенные температуры начала кристаллизации камерных пегматитов (до 660°C) были установлены и непосредственно по расплавленным включениям во вкрапленниках кварца из специфических порфиroidно-аплитовых и порфиroidно-графических агрегатов, характерных для внешних зон некоторых пегматитов Казахстана [5, 19]. Максимальные температуры ($630\text{--}600^{\circ}\text{C}$) отмечены для вкрапленников кварца из пегматитов Каибского массива (Голодная степь). Кварц графической и аплитовой основной массы в порфиroidных агрегатах разных тел, естественно, кристаллизовался при более низких температурах ($620\text{--}600$, иногда $580\text{--}560^{\circ}\text{C}$), чем вкрапленники.

Можно ожидать, что кристаллизовавшиеся из литий-фтористых расплавов агрегаты амазонитовых пегматитов Монголии, являющихся аналогами онгонитов, также окажутся более низкотемпературными, чем вкрапленники топаза ($720\text{--}640^{\circ}\text{C}$ по [23]). По-видимому, близкие температуры можно ожидать и для магматических зон редкометалльных пегматитов, для которых известны явно завышенные оценки ($1040\text{--}860^{\circ}\text{C}$).

В заключение отметим, что термометрия по расплавленным включениям выявила неоднозначность ряда структурных признаков, традиционно использовавшихся в генетических построениях как критерии немагматического происхождения минералов.

1. «Цепочки» пятен и прожилки более крупновостковых графических агрегатов часто формируются не вследствие сегрегации или замещения классической графики (вдоль «зон трещиноватости»), а путем внедрения и кристаллизации более поздних и низкотемпературных (на $10\text{--}20^{\circ}\text{C}$) расплавов.

2. Хорошо ограненные (обычные и скелетные) кристаллы кварца, погруженные в графическую или аплитовую основную массу, обычно являются не порфиroidными вкрапленниками, а порфиroidными вкрапленниками, более высокотемпературными, чем кварц основной массы.

3. Не только гексагональный, но и тригональный кварц может быть магматическим, в связи с чем выявление признаков тригональной модификации не служит критерием постмагматического происхождения соответствующих графических или других агрегатов.

Кроме замеров температур, в ряде случаев можно получить точную информацию о давлении флюидов и насыщенности пегматитовых расплавов водой и другими летучими компонентами. Так, по первичным сингенетичным газовой-жидким ($T_{\text{гом. в жидкость}} = 290\text{--}280^{\circ}\text{C}$) и расплавленным ($T_{\text{гом. расплав}} = 570\text{--}560^{\circ}\text{C}$) включениям в ихтиоглиптах удалось зафиксировать явления кипения пегматитовых магм на стадии кристаллизации графики (при $570\text{--}560^{\circ}\text{C}$). Судя по высокой плотности жидкообразного мало-концентрированного ($7\text{--}15$ вес. % солей) водного флюида, обо-

соблюдающегося от расплава, давление флюида в момент кипения было около 3,7—3,8 кбар [6], а содержание воды в расплаве превышало 7 вес.%. Столь существенное превышение флюидного давления над литостатическим (при глубине формирования пегматитов 2—4 км) возможно лишь в условиях относительной замкнутости пегматитовой системы на магматическом этапе кристаллизации.

В связи с процессами кипения расплавов в графических и пегматоидных агрегатах могут возникать миароловые пустоты магматической стадии. Стенки таких пустот сложены более крупнозернистыми агрегатами, переходящими в друзы. Часто их рассматривают как постмагматические «друзы перекристаллизации». Однако в кристаллах кварца из таких друз ранние зоны кристаллизовались непосредственно из расплава, а более поздние — из водных растворов в условиях свободного роста [19]. Такие ранние полости существуют наряду с более поздними, возникающими при постмагматическом выщелачивании. Следует отметить, что плотность растворов в полостных системах может быть и существенно более низкой в связи с адиабатическими явлениями, разбираемыми Ю. А. Долговым [9], а концентрация солей в растворах, судя по наличию водно-солевых включений в полостных минералах, бывает исключительно высокой.

Резюмируя данные по расплавленным включениям, можно отметить, что количество воды в пегматитовых расплавах может быть различным, в связи с чем магматический этап пегматитообразования может заканчиваться при разных температурах.

ПНЕВМАТОЛИТОВО-ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЕ МИНЕРАЛЫ В ПЕГМАТИТАХ

В предыдущем разделе было показано, что наблюдения расплавленных включений однозначно доказывают магматический характер дографических и графических пегматитов и даже расширяют область магматической кристаллизации в сторону эпиграфических и пегматоидных пегматитов. Вместе с тем некоторые материалы однозначно подтверждают наличие в пегматитах постмагматических пневматолитовых и гидротермальных минералов с достаточно высокими температурами образования (400—500°С и выше). Так как термобарогеохимических данных об условиях формирования постмагматической, особенно занорышевой минерализации пегматитов гораздо больше, чем о магматических процессах, ограничимся здесь лишь некоторыми примерами и ссылками на соответствующие работы [14, 20, 33, 35, 39 и др.].

Даже если не говорить о высокотемпературных газовой-жидких и «солевых» включениях в дозанорышевых акцессорных минералах проблематичного происхождения (из пегматоидной и более поздних зон), существует много других данных (табл. 3) о сравнительно высокотемпературной кристаллизации заведомо

Таблица 3. Включения пневматолитовых и гидротермальных растворов в минералах пегматитов

Местонахождение	Минерал	$T_{\text{гом}}, ^\circ\text{C}$	Тип гомогенизации	Литературный источник	Включения
Камерные пегматиты					
Кент, Центральный Казахстан, занорыши	Аметистовидный кварц	510—410	В газ	[39]	Многофазовые
Там же	Флюорит	460—420	»	[39]	То же
Вольнь, Украина, занорыши	Льдистый и дымчатый кварц	От 500—450 до 360—350	В газ и жидкость	[39]	»
Там же	Топаз	445—370	То же	[20]	»
Занорыши апатитов	Апатит	350—150	В жидкость и в критическую точку	[33]	Газово-жидкие
»	Эпидот	290—170	В жидкость	[33]	То же
»	»	375—350	В газ	[33]	»
Метасоматиты в графике					
Мусковитовые пегматиты (Мамский район)					
Зоны альбитизации	Альбит	360—260	В жидкость	[22]	»
Зоны кварц-мусковитового замещения	Гранит, апатит	340—260	»	[22]	Включения с жидкой CO_2
Пегматиты Верхнеалданского района					
Жилы ортотектитов	Кварц	700 и ниже	В газ	[12]	Многофазовые
Слабо зональные жилы	»	660 и ниже	В жидкость	[12]	»
Наиболее высокотемпературные солевые включения проблематичного происхождения					
Камерные пегматиты Бектау-Ата, Центральный Казахстан	Топаз	585—565	»	[3]	»
Там же	»	560	В газ	[3]	»
Вольнь, Украина	»	500—450	В жидкость и газ	[3]	»
Там же	»	570—540	В газ	[26]	»

постмагматических минералов из занорышей (послесотовый кварц, топаз, флюорит, турмалин, эпидот, альбит и др.). Так, ранние послесотовые зоны льдистого и аметистовидного кварца в зональных кристаллах постмагматического занорышевого кварца из камерных пегматитов начали кристаллизоваться, по крайней мере, при температурах $510\text{--}500^\circ\text{C}$ из газовых или жидкообразных солевых, нередко высококонцентрированных растворов (см. табл. 3). Следовательно, в начале занорышевой кристаллизации плотность и концентрация растворов в полостных системах разных камерных пегматитовых тел могли существенно варьировать. По-видимому, большую роль в этих процессах играли явления, связанные с изменением объема полостных систем, детально разобранные Ю. А. Долговым [9].

На стадии кристаллизации ряда полостных минералов (топаз, кварц) по наличию сингенетичных групп включений, гомогенизирующихся и в жидкость, и в газ, непосредственно отмечена гетерогенизация кристаллизующихся растворов. Уже при температуре $500\text{--}450^\circ\text{C}$ флюидное давление в таких полостных системах камерных пегматитов могло резко понижаться до $600\text{--}400$ атм по сравнению с высоким флюидным давлением магматического этапа кристаллизации. При более низких температурах давление в занорышах падало до нескольких десятков атмосфер.

Имеются данные о сериях более высокотемпературных вторичных водно-солевых включений в топазах и кварцах из магматических зон различных пегматитов. Пока не всегда ясно, являются эти солевые растворы флюидами магматического этапа или постмагматическими растворами. В тех глубинных пегматитах, в которых температуры магматического этапа, судя по расплавленным включениям, не опускались ниже 790°C , появление постмагматических растворов отмечается (по вторичным газожидким включениям) при гораздо более низких (не выше $660\text{--}700^\circ\text{C}$) температурах [12]. В ранних же топазах из занорышевых пегматитов известны включения проблематичного происхождения с температурами выше 540°C , соизмеримыми с температурами магматического этапа (см. табл. 3).

Вследствие недостатка данных пока противоречивы представления о происхождении раннего мусковита, альбита (особенно из альбититовых зон) и некоторых других минералов. Поэтому здесь приведем лишь данные о заведомо постмагматическом занорышевом альбите, который в некоторых пегматитах образует довольно крупные друзы и параллельные нарастания на микроклин. Например, в пегматитах из месторождения Стшегом в Силезии (ПНР) друзы кристаллов альбита, эпитактически нарастающие на занорышевые кристаллы микроклин-пертита, кристаллизовались (по данным изучения газожидких включений), несомненно, из водных растворов при температуре не ниже $300\text{--}280^\circ\text{C}$. причем заведомо позже распада пертитов, послуживших

затравками для роста кристаллов альбита. Судя по составу продуктов распада, температура формирования пертита не превышала 400° С. Флюидное давление в этом интервале температур было низким — не более 50 атм [32], так как иначе вместо альбита при температуре 400—300° С возникла бы анальцим-кварцевая ассоциация.

Для ряда поздних минералов слюдоносных пегматитов (кварц, контактовый дистен и др.), приуроченных к глубинным метаморфическим толщам, весьма характерны включения с жидкой углекислотой (одно-, двух- и многофазовые). По растворению солевой фазы многофазовых включений было показано [31], что контактовый метасоматический дистен из пегматитов кристаллизовался при высокой температуре (выше 600—575° С). Затем [10] по жидким однофазовым включениям углекислоты и двухфазовым включениям, оказавшимся двужидкими углекислотно-водными, было доказано высокое давление углекислоты (более 3 кбар) даже при захвате низкотемпературных вторичных включений (280—240° С). В более ранних трехфазовых включениях давление углекислоты было еще более высоким, что подтверждает идею Д. С. Коржинского о высоком давлении CO₂ в минералообразующих растворах, участвующих в процессах глубинного метаморфизма, независимо от реакций декарбонатизации в близлежащих осадочных породах.

Таким образом, даже в камерных пегматитах постмагматический этап наступал при температурах выше 500° С. В одних случаях гидротермальной стадии предшествовала пневматолитовая, в других — имели место лишь эпизодические вскипания гидротермальных растворов. В глубинных пегматитах, кристаллизовавшихся из расплавов, более бедных водой, постмагматический этап был значительно более высокотемпературным.

ДИСКУССИОННЫЕ ВОПРОСЫ И ПУТИ ДАЛЬНЕЙШИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследования включений в минералах пегматитов, с одной стороны, показали, что пегматитовый процесс начинается с магматического этапа, включающего стадии кристаллизации аплитовидных, пегматоидно-гранитных, графических, неяснографических и пегматоидных агрегатов. С другой стороны, совершенно несомненно завершающие пневматолитово-гидротермальные стадии постмагматического этапа пегматитового процесса (большинство занорышевых минералов, ряд метасоматитов). Вместе с тем представления о целом ряде процессов, занимающих промежуточное положение, до сих пор остаются дискуссионными, и мы не имеем однозначных критериев для их решения.

Прежде всего это относится к проблеме генезиса полевошпатовой зоны и кварцевого ядра. Пока можно лишь говорить о высокой температуре их образования, превышающей 500° С.

Выше упоминалось о несомненно гидротермальном занорышевом альбите. Нет никаких сомнений и в постмагматическом образовании альбита из тех зон альбитизации, которые развиваются по первичным зонам, с сохранением их реликтовой структуры, а также пертитовых вростков альбита и альбит-олигоклаза, сформированных в стадию субсолидуса при распаде, перекристаллизации и замещении полевых шпатов. Вместе с тем до сих пор неясен вопрос о возможности магматического образования раннего альбита, хотя в пользу этого появляется все больше данных в связи с прямым обнаружением расплавных низкотемпературных (соизмеримых с температурами полевошпатового сольвуса) включений. Косвенно о принципиальной возможности резкого понижения температур остаточных порций расплавов до температур сольвуса (при кристаллизации остаточных магм в замкнутых системах без потери летучих) свидетельствуют низкие температуры (до 550—520° С и ниже) подплавления твердых фаз в расплавных включениях из ряда пегматитовых минералов (например, данные В. Б. Наумова и др. [24] по магматическому топазу).

Мы говорили о гидротермальных и пневматолитовых топазах из занорышей камерных пегматитов и обнаружении вкрапленников типично магматических топазов (в амазонитовых пегматитах). Вместе с тем значительная часть ранних топазов из камерных пегматитов содержит высокотемпературные, многофазовые, богатые солями включения, генезис которых проблематичен [3, 13, 14, 20, 26]. Высокотемпературные существенно солевые включения характерны и для кварца глубинных пегматитов [12]. Только дальнейшее всестороннее изучение включений наряду с данными экспериментальных исследований могут решить вопрос, имеется ли здесь постепенный переход от силикатных пегматитовых расплавов к водно-солевым растворам или в некоторых случаях происходит ликвация магмы на силикатные расплавы и водно-солевые расплавы-рассолы.

Остается также невыясненным вопрос о степени «закрытости» систем (в отношении массообмена) на ранних стадиях пегматитообразования и времени их «открытия».

Существование многофазных включений водно-солевых расплавов-рассолов с алюмофторидами и галогенидами указывает на возможность отложения в камерах пегматитов крупных скоплений не только малорастворимых солей типа эльпазолита, криолита, которые известны в некоторых гранитных пегматитах, но и легкорастворимых галогенидов, которые могли вымываться из полостей последующими растворами и сохраняться только во включениях.

До настоящего времени дискуссионны вопросы генезиса ранних генераций такого важного промышленного минерала, как мусковит. Обычно считается, что весь мусковит (даже из гранитов и пегматитов) — постмагматический. С этой точкой зрения

не согласны некоторые петрологи [36], которые, ссылаясь на эксперименты, доказывают принципиальную возможность кристаллизации мусковита из низкотемпературных расплавов, насыщенных водой. Они предполагают, что в условиях дистен-силлиманитового типа метаморфизма давление водного флюида достигает значений не ниже 3,5—4 кбар, необходимых для прямой кристаллизации мусковита из анатектических гранитоидных расплавов. Поэтому в мусковитовых пегматитах, приуроченных именно к этим зонам метаморфизма, возможна прямая магматическая кристаллизация раннего мусковита за счет перитектических реакций расплава с полевыми шпатами и силлиманитом. Такие реакции, по мнению В. В. Хлестова [36], создают картину, обычную для постмагматических замещений.

Ф. Г. Рейф [29], изучавший включения в кварце гранитоидов Бурятии, считает, что им найдены прямые доказательства магматического мусковита в своеобразных высокотемпературных (830—900° С) «раскристаллизованных (кварц)-мусковитовых включениях» с флюидными обособлениями (предполагается, что кварц отложился на стенках включений). По ряду причин мы пока не можем согласиться с однозначностью его выводов.

Вместе с тем для обводненных низкотемпературных расплавов первичная кристаллизация мусковита становится возможной, если в расплаве активность алюминия достаточно высока, а щелочей — понижена.

ВЫВОДЫ

1. В течение десятков лет продолжается дискуссия по основным вопросам генезиса гранитных пегматитов. Очень важна разработка методов, позволяющих не высказывать предположения, а однозначно решать отдельные вопросы. К таким методам относится изучение включений минералообразующих сред. Однако и на этом пути имеются большие трудности в разделении первичных и вторичных включений, выявлении включений расплавов и растворов, «прилипших» к включениям минералов-спутников, в диагностике других типов аномальных и комбинированных включений.

2. В связи с развитием термобарогеохимии появилась возможность выявления раскристаллизованных включений магматических силикатных расплавов в минералах гранитов и пегматитов (прежде всего в кварце). Исследование таких включений однозначно доказывает, что не только дографические и графические пегматиты, но в некоторых случаях и эпиграфические, пегматоидные и мелкоблоковые пегматиты имеют магматическое происхождение.

3. Температуры магматических расплавов колеблются в широких пределах от 850 (в мигматит-пегматитах) до 540° С (в камерных пегматитах), что, несомненно, доказывает накопление

H_2O , а в некоторых случаях и фтора в остаточных пегматитовых расплавах. Наличие жидкой H_2O в раскристаллизованных включениях иногда непосредственно доказывается визуальными наблюдениями.

4. Наряду с этим на завершающих стадиях пегматитообразования, несомненно, имеет место пневматолитовая и гидротермальная кристаллизация ряда занорышевых минералов: кварца, топаза, флюорита, прозрачного гребенчатого альбита, турмалина и др.

5. В пегматитах Мамского района доказывается участие при кристаллизации дистена сложных водно-углекислотных растворов, богатых солями. Температуры полной гомогенизации включений — свыше $600-550^\circ C$ и давление углекислоты — более 3 кбар, что подтверждает вывод Д. С. Коржинского о возможности высокого давления CO_2 даже за пределами областей декарбонатизации осадочных пород.

6. Вместе с тем для целого ряда пегматитовых минералов возможность магматической кристаллизации еще не доказана. К ним прежде всего относятся ранние альбит, флюорит и мусковит, хотя в других случаях не вызывает сомнений метасоматическая кристаллизация этих минералов. Совершенно неясны и условия образования полевошпатовой зоны и особенно кварцевого ряда камерных пегматитов, хотя здесь доказана высокая температура их кристаллизации (более $500^\circ C$).

7. Наибольшее затруднение вызывает интерпретация включений солевых расплавов-рассолов, которые гомогенизируются при температурах $\sim 700-500^\circ C$ и выше, но большей частью образуются вторично по трещинкам таких минералов, как топаз, кварц и др.

Разработка детальных методов исследования этих включений параллельно с изучением соответствующих систем, вероятно, позволит дополнить отсутствующие промежуточные звенья в общей картине генезиса гранитных пегматитов и в еще большей степени сузить рамки дискуссии о генезисе минералов этих интересных образований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Базаров Л. Ш., Косалс Я. А., Сенина В. А. Включения магматических расплавов в кварце мелкозернистых биотитовых гранитов.— ДАН СССР, 1969, 189, № 4, с. 856—858.
2. Бакуменко И. Т. О первичных включениях в магматогенных минералах и начальных экспериментах с ними.— В кн.: Минералогическая термометрия и барометрия. М.: Наука, 1965, с. 100—106.
3. Бакуменко И. Т. Закономерные кварц-полевошпатовые сростания в пегматитах и их генезис. М.: Наука, 1966.
4. Бакуменко И. Т. Петрологические аспекты изучения включений расплавов в минералах.— В кн.: Доклады советских геологов. Международный геологический конгресс, XXIV сессия. М.: Наука, 1972, с. 128—135.
5. Бакуменко И. Т., Косухин О. Н. О магматическом этапе пегматитового процесса.— ДАН СССР, 1976, 231, № 2, с. 430—433.
6. Бакуменко И. Т., Косухин О. Н. Вода во включениях силикатных расплавов кислого состава.— ДАН СССР, 1977, 234, № 1, с. 164—167.

7. Бакуменко И. Т., Соболев В. С., Томиленко А. А., Чупин В. П. Об условиях генерации и кристаллизации анатектических магм при метаморфизме (по данным изучения расплавных включений).— В кн.: Термодинамический режим метаморфизма. Л.: Наука, 1976, с. 176—181.
8. Дворкин-Самарский В. В. О закономерностях изменения угла $2V$ полевых шпатов пегматитов. Улан-Удэ, 1961, с. 72.
9. Долгов Ю. А. Термодинамические особенности формирования гранитных камерных пегматитов. М., 1968.
10. Долгов Ю. А., Макагон В. М., Соболев В. С. Жидкие включения в дистене метаморфических пород и пегматитов Мамского района.— ДАН СССР, 1967, 175, № 2, с. 444—447.
11. Долгов Ю. А., Томиленко А. А., Чупин В. П. Включения солевых расплавов-рассолов в кварце глубинных гранитов и пегматитов.— ДАН СССР, 1976, 226, № 4, с. 938—941.
12. Долгов Ю. А., Бакуменко И. Т., Базаров Л. Ш., Косухин О. Н. Гранитные пегматиты.— В кн.: Генетические исследования в минералогии. Сборник научных трудов ИГиГ СО АН СССР. Новосибирск: Наука, 1976, с. 85—90.
13. Ермаков Н. П. Исследования минералообразующих растворов. Харьков: Изд-во Харьковск. ун-та, 1950.
14. Ермаков Н. П. Геохимические системы включений в минералах. М.: Недра, 1972.
15. Заварицкий А. Н. О пегматитах как образованиях, промежуточных между изверженными горными породами и рудными жилами.— Зап. Всесоюз. минер. о-ва, 1947, № 1, с. 36—50.
16. Ивсен Ю. Н. Особенности геологии и вещественного состава гранитных пегматитов.— В кн.: Минералогия и генезис пегматитов. М.: Изд-во АН СССР, 1960, с. 29—38.
17. Коржинский Д. С. Петрологический анализ флогопитовых и мусковитовых месторождений Восточной Сибири.— В кн.: Слюды СССР. Л.; М.: ОНТИ, 1937, с. 93—115.
18. Коржинский Д. С. Кислотно-основное взаимодействие компонентов в силикатных расплавах и направление котектических линий.— ДАН СССР, 1959, 128, № 2, с. 383—387.
19. Косухин О. Н. Физико-химические условия формирования магматических зон в камерных пегматитах (по данным изучения включений в кварце). Новосибирск, 1977.
20. Лазаренко Е. К., Павлишин В. И., Латыш В. Т., Сорокин Ю. Г. Минералогия и генезис камерных пегматитов Воьльни. Львов: Изд-во Львовск. гос. ун-та, 1973, 359 с.
21. Магматогенная кристаллизация по данным изучения включений расплавов. Новосибирск: Наука, 1975.
22. Макагон В. М. Пегматоидные граниты зон регионального метаморфизма высоких давлений. Новосибирск: Наука, 1977.
23. Наумов В. Б., Учайевшивили Н. Е. Термодинамическое исследование в минералах магматических пород Тырнаузского района (Северный Кавказ).— Геохимия, 1977, № 4, с. 525—531.
24. Наумов В. Б., Коваленко В. И. и др. Термодинамическое исследование включений расплава в топазах из топазосодержащих кварцевых кератофи-ров (онгонитов).— ДАН СССР, 1971, 199, № 3, с. 681—683.
25. Никитин В. Д. Условия формирования редкометалльных и слюдоносных пегматитов.— В кн.: Минералогия и генезис пегматитов. М.: Изд-во АН СССР, 1960, с. 39—61.
26. Моторина И. В. Многофазовые включения в топазах из пегматитов Воьльни.— ДАН СССР, 1967, 175, № 3, с. 686—688.
27. Моторина И. В. Температурные условия формирования Хамнигадайского гранитного массива.— В кн.: Исследования по геологии и геофизике Си-бири. Новосибирск: ИГиГ СО АН СССР, 1975, с. 63—65.
28. Моторина И. В. Условия кристаллизации аллохтонных гранитных плуто-нов.— В кн.: Труды V Всесоюзного совещания по термобаргеохимии: Те-зисы докладов. Уфа: Ин-т геологии Баш. фил. АН СССР, 1976, с. 107—108.

29. Рейф Ф. Г. Физико-химические условия формирования крупных гранитоидных масс Восточного Прибайкалья. Новосибирск: Наука, 1976.
30. Роддэр Э. Лабораторные исследования включений в минералах гранитных блоков о. Вознесения и их петрологическое значение.— В кн.: Проблемы петрологии и генетической минералогии. М.: Наука, 1970, с. 247—258. Т. II.
31. Соболев В. С., Базарова Т. Ю. О температуре кристаллизации дистена в пегматитах.— ДАН СССР, 1963, 153, № 4, с. 920—922.
32. Соболев В. С., Бакуменко И. Т. О температуре кристаллизации прозрачного альбита из месторождений Стшгем в Силезии.— Бюл. Польской АН. Сер. геол. и геогр. наук, 1964, 12, № 2, с. 93—95.
33. Труфанов В. Н. Минералогия и термодинамика хрусталеносных полостей гранитных пегматитов. Ростов/Дон: Изд-во Ростовск. ун-та, 1969.
34. Ферсман А. Е. Пегматиты. М.: Изд-во АН СССР, 1940. Т. I.
35. Хитаров Д. Н. Изучение состава и других особенностей газовой-жидких включений в минералах на современном этапе.— В кн.: Минеральные микровключения. М.: Наука, 1965, с. 74—263.
36. Хлестов В. В. Проблема магматического мусковита в пегматитах.— В кн.: Мусковитовые пегматиты СССР. Л.: Наука, 1975, с. 92—97.
37. Чупин В. П. Расплавные включения в кварце анатектитов Алданского щита и условия генерации гранитоидных расплавов.— ДАН СССР, 1975, 221, № 3, с. 710—713.
38. Чупин В. П., Томиленко А. А., Бакуменко И. Т., Шугурова Н. А. Раскристаллизованные включения в кварце автохтонных гранитов и мигматитов алданского метаморфического комплекса и их петрологическое значение.— В кн.: Минералогия эндогенных образований (по включениям в минералах). Новосибирск: Наука, 1975, с. 14—27.
39. Юсупов С. Ш. Хрусталеносность пегматитов Казахстана и Сибири. Новосибирск, 1974.
40. Cerny P. Graphic intergrowths of feldspars and quartz in some czechoslovak pegmatites.— Contribs Mineral. and Petrol., 1971, 30, 343—355.
41. Sobolev V. S., Bazarova T. Yu., Shugurova N. A. et al. A preliminary examination of fluid inclusions in nepheline, sorensonite, tugtupite and chkalovite from the Pimaussaq alkaline intrusion, South Greenland.— Medd. Grönland, 1970, 181, N 11, 1—33.

*Институт геологии и геофизики СО АН СССР,
Новосибирск*

ОНГОНИТОВЫЕ МАГМЫ, ПРОБЛЕМЫ ИХ ОБРАЗОВАНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

В. И. Коваленко, Н. И. Коваленко

В настоящей статье подводятся итоги почти десятилетнего исследования онгонитов с целью анализа условий образования и кристаллизации их магм.

В 1968 г. при геохимических исследованиях мезозойских гранитоидов Монгольской Народной Республики были обнаружены онгониты, которые по минеральному и химическому составу настолько отличались от известных кислых магматических пород, что по предложению Д. С. Коржинского им было дано специальное название. Специфика состава онгонитов в том, что они, как

и известные «литнионит-амазонит-альбитовые апограниты», содержат в заметных количествах литиевые слюды, топаз, минералы редких элементов (касситерит, колумбит-танталит, пирохлор), соответственно обогащены фтором и редкими элементами, содержат альбит и калиевый полевой шпат. Считалось общепринятым, что топаз, литиевые слюды и минералы редких элементов в гранитоидах образуются только в послемагматическую метасоматическую стадию [3, 24, 25]. В порфириовидных (нередко стекловатых) онгонитах эти минералы преимущественно образуют либо вкрапленники, либо микролиты в основной, часто полустекловатой массе. В обоих случаях литиевые слюды, топаз, два щелочных полевых шпата в онгонитах — первичные магматические минералы. Принципиальное генетическое значение выявления онгонитов заключается в том, что на их примере показана физическая вероятность магматического происхождения пород, по составу аналогичных «апогранитам», или, по нашей терминологии, редкометальным и литий-фтористым гранитам [17]. Д. С. Коржинский относит онгониты к метамагматическим образованиям [28, 29], кристаллизовавшимся из магмы, дебазифицированной воздействием трансмагматических флюидов, кислотность которых возростала под влиянием охлаждения и конденсации.

В настоящее время имеется уже заметное количество публикаций по онгонитам МНР, ГДР, СССР [4, 13, 10, 15, 18], касающихся их геологического положения, петрографии, минералогии, петрохимии, распределения редких элементов и генезиса. В последние годы проведены специальные экспериментальные исследования по выявлению физико-химических условий формирования онтогонитовых магм [20—25], а также детальное изучение распределения химических элементов между вкрапленниками онгонитов и их основной массой [11, 12, 14, 16]. В итоге онгониты, как кажется авторам, в короткий срок оказались изученными, может быть, в большей степени, чем большинство других магматических пород.

Онгониты — субвулканические аналоги редкометальных литий-фтористых гранитов. Главные классификационные признаки онгонитов: 1) повышенные, как и для всех литий-фтористых гранитов, концентрации фтора, редких щелочных элементов, олова, ниобия, тантала, других литофильных редких элементов при кремнекислом, резко лейкократовом общем химическом составе; 2) жильный субвулканический или эффузивный облик. В соответствии с особенностями химического состава онгонитов в порфириовых их разностях имеются как вкрапленники топаза, литиевых слюд и других, уже упоминавшихся минералов, так и их микролиты в основной полустекловатой массе. Собственно онгонитами по минеральному составу могут быть названы кварцевые порфиры с первичным топазом и литиевыми слюдами. Поскольку среди онгонитов могут быть стекловатые разности,

ведущим диагностическим признаком, отличающим их от кварцевых порфиров, является повышенное содержание фтора, в меньшей степени — редких щелочных элементов. Пока трудно однозначно указать максимальное содержание фтора, при котором в гранитной магме может образоваться топаз. Граница между онгонитами и кварцевыми порфирами условно может быть проведена по содержанию в породе 0,15 вес. % фтора. Онгониты, как правило, натриевые породы, иногда калий-натриевые (с близким к единице соотношением натрия к калию).

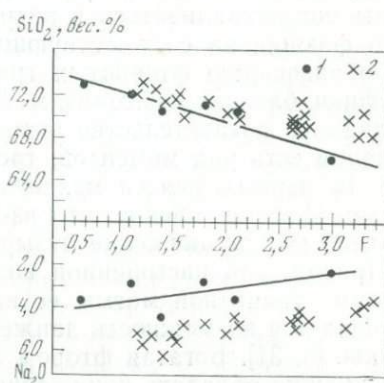
К ответу на вопрос, как могли возникнуть такие своеобразные породы, необходимо подойти, используя все имеющиеся данные по анализу парагенезисов минералов онгонитов и по экспериментальным исследованиям плавления и кристаллизации онгонитов и фторсодержащих гранитов.

По-видимому, исключается возможность существования в природе какой-то первичной онгонитовой магмы. С этим допущением согласуется редкость проявлений онгонитов, а также их пространственная приуроченность к массивам литий-фтористых гранитов или к полям развития кислых эффузивов [9, 10]. Было предположено, что онгониты образуются из гранитной магмы с повышенной концентрацией в ней фтора [15]. Роль фтора в этом процессе считалась решающей не только в связи с типоморфным характером минералов фтора в онгонитах (топаза, слюд), но и в связи с влиянием вариаций активности его как кислотного компонента на пути кристаллизации гранитной магмы.

Ранее для природных афировых онгонитов была установлена обратно пропорциональная корреляционная связь между концентрациями кремнезема и натрия, с одной стороны, и содержанием фтора — с другой, которая затем была подтверждена для онгонитовых и фторсодержащих гранитных расплавов при экспериментальном изучении систем онгонит— H_2O — HF и гранит— H_2O — HF [11] (рис. 1). Эти зависимости могут указывать на взаимное влияние между содержаниями фтора в расплаве и кремнекислотностью последнего. Очевидно, что содержание фтора в гранитном расплаве не может быть больше, чем допускается его общим составом, в первую очередь его кремнекислотностью. Поэтому если кристаллизуется гранитная магма, в которой соотношения кремнекислотности и содержания фтора близки к соответствующей корреляционной зависимости, то вследствие уменьшения объема жидкой магмы при выделении из нее кристаллов появляется избыток фтора в системе. Он может либо изменять состав расплава, либо выводиться из расплава с твердыми фазами, либо вместе с пузырьками флюида перемещаться в зоны пониженного давления в магматической камере. При перемещении флюида по мере кристаллизации фтористой магмы фтор может накапливаться в некоторых участках магматических камер (например, в их апикальных частях), поэтому активность его здесь будет повышаться. В соответствии

с корреляционной зависимостью (см. рис. 1) повышение активности фтора в системе должно приводить к растворению фтора в гранитном расплаве и в связи с этим к изменению состава гранитной магмы по направлению к онгонитовым составам. Характерно, что в корреляционной зависимости от концентрации фтора находится не только содержание кремнезема в афировых онгонитах, но и количество остальных компонентов, в том числе редких элементов [10]. В частности, при увеличении содержания фтора в афировых онгонитах (онгонитовых распла-

Рис. 1. Соотношения между содержаниями кремнезема в остаточном расплаве, окиси натрия и фтора (в вес.%) в расплавах системы онгонит — H_2O — HF (1) и в природных афировых онгонитах (2)



вах) отмечается возрастание концентраций лития, рубидия, бериллия, таллия, тантала, гафния и понижение — бария, стронция, редкоземельных элементов и иттрия, свинца, величин отношений ниобия к танталу и циркония к гафнию, т. е. во все более фтористых гранитных и онгонитовых магмах усиливаются все характерные геохимические особенности редкометалльных литий-фтористых гранитов [9, 17].

Данный механизм образования онгонитовых магм за счет флюидного переноса фтора и других компонентов из относительно глубинных частей магматических камер к их апикальным частям может быть назван эманационной дифференциацией, и, вероятно, осуществляется при температурах, близких к ликвидусу онгонитового расплава. Фактически допускается, что перенос вещества при этой дифференциации происходит в системе расплав — флюид, а кристаллизация расплава необходима для уменьшения объема остаточной магмы с заданной кремнекислотностью, определяющей предельное содержание в ней фтора. Избыток фтора (и связанных с ним компонентов), освобожденный при кристаллизации магмы, переносится в апикальную часть магматической камеры. При этом механизме дифференциации мы имеем как бы систему, когда большой объем исходной гранитной магмы своей постоянной кремнекислотностью поддерживает на постоянном уровне содержание фтора

(см. рис. 1) во всем объеме магматической камеры, кроме ее апикальной части, где идет накопление фтора во флюиде. Последний, воздействуя на сосуществующий расплав, изменяет состав гранитной магмы в сторону онгонитового.

Экспериментальные исследования систем онгонит — H_2O — HF и гранит — H_2O — HF показали при этом, что состав флюида, равновесного с фтористым гранитным расплавом, всегда имеет величину Na/K большую, чем расплав [19]. Чем больше фтора в системе, тем больше натрия переходит во флюид. Следовательно, вместе со фтором во флюиде в апикальной части камеры мог накапливаться и натрий, в связи с чем воздействие такого флюида на сосуществующий расплав, видимо, приводило к образованию фтористых гранитных расплавов натриевой специфики, близких к онгонитам.

Однако в доказательстве вероятности эманационной дифференциации есть ряд моментов, требующих специального обсуждения. Во-первых, неясен механизм движения пузырей флюида в магме. Имеется мнение, что из-за высокой вязкости обычной гранитной магмы движение пузырей флюида в ней невозможно [32]. Правда, для насыщенной водой и другими летучими компонентами гранитной магмы ее вязкость резко понижается и увеличивается возможность движения флюидных обособлений в расплаве [3, 31]. Богатая фтором и водой гранитная магма тем более должна обладать пониженной вязкостью. Прямые наблюдения над степенью неравномерности распределения фтора (и связанных с ним компонентов) в онгонитах разной степени закристаллизованности показывают явные признаки выравнивания концентраций фтора в онгонитовой магме по мере ее кристаллизации, а следовательно, имеются прямые признаки перемещения фтора и других компонентов в магме [10]. Так, наибольшая степень неравномерности распределения фтора отмечается в быстро закаленных афировых онгонитах. В центральных частях даек онгонитов, где расплав сохранялся наиболее длительное время, фтор распределен достаточно равномерно, видимо, вследствие выравнивания его содержания во всех участках магматической камеры, а значит, и в результате его миграции в расплаве. Прямые наблюдения над скоростью гомогенизации и гетерогенизации включений расплавов онгонитов также свидетельствуют о пониженной их вязкости по сравнению с гранитным расплавом [31]. Осуществлялась ли миграция фтора и других компонентов в магме через пузыри или путем диффузии компонентов и конвективных потоков вещества, пока решить трудно. Для нас важно, что такая миграция вещества в магме в области ликвидусных температур, видимо, все же возможна. При любых механизмах миграции фтора в магме действующей силой его перемещения нами допускается обсуждавшееся выше соотношение между составом магмы и содержанием в ней фтора (см. рис. 1).

Во-вторых, применение идей эманационной дифференциации при образовании онгонитовой магмы несколько усложняют высокие величины коэффициентов распределения фтора, лития и рубидия между расплавом и флюидом, которые определены при экспериментальном изучении системы онгонит — H_2O — HF [21]. При 800°C в области ликвидуса онгонита коэффициент распределения фтора между расплавом и флюидом равен 3 и не зависит от состава системы [23]. Для литий-фтористого пегматита Хардинг значение этого коэффициента также равно 3 [3]. При понижении температуры до 600 — 650°C рассматриваемый коэффициент увеличивается до ~ 20 — 30 , причем с возрастанием содержания фтора в системе коэффициент распределения фтора падает для всех температур, стремясь к значению, близкому к 3. Следовательно, чтобы содержание фтора в гранитном расплаве могло повыситься до уровня концентраций его в онгонитовом расплаве, количество флюида в системе должно превышать количество расплава не менее чем в 3—30 раз. Еще большим оказывается необходимое соотношение масс флюида и расплава для переноса флюидом редких щелочных элементов. Значения коэффициентов распределения лития и рубидия между онгонитовым расплавом и флюидом колеблются от 5 до 460 для лития и от 52 до 1120 для рубидия. В области ликвидуса онгонита (800°C) установлена обратно пропорциональная зависимость коэффициентов распределения лития и рубидия от содержания фтора в расплаве (рис. 2), а интервалы их вариаций составляют 460—50 для лития и 1120—100 для рубидия. При понижении температуры от 800 до 600°C рассматриваемые коэффициенты падают до 5 для лития и 52 для рубидия. Коэффициент разделения калия и рубидия между онгонитовым расплавом и флюидом имеет значение $\sim 0,5$ при 800°C и возрастает до 1,0—1,4 при понижении температуры и концентрации фтора в кристаллизующемся расплаве. Таким образом, для соответствующего изменения концентраций лития и рубидия в гранитной магме до уровня, наблюдающегося в онгонитовом расплаве, пришлось бы допустить для высоких температур превышение объема флюида над объемом расплава в сотни раз и даже более. При этом в онгонитовом расплаве следовало бы ожидать повышение величины K/Rb , в то время как на самом деле эта величина понижается. Противоречие ожидаемого направления изменения величины K/Rb и наблюдаемого в онгонитовых расплавах исчезает только при относительно низких температурах (600 — 650°C), при которых коэффициент разделения калия и рубидия больше единицы. Однако и при этих условиях требует доказательства реальность допущения значительного превышения объема флюида над объемом расплава при эманационной дифференциации.

Возможно, проблема соотношения объемов флюида и расплава решается за счет многократного оборота вещества флюи-

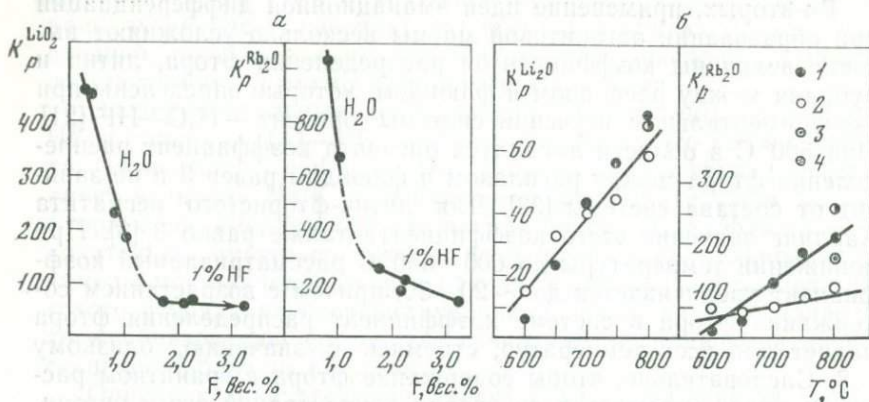


Рис. 2. Зависимость коэффициентов распределения окисей лития и рубидия между расплавом и флюидом в системе онгонит — H_2O — HF при $800^\circ C$ от содержания фтора в расплаве (а) и от температуры (б)

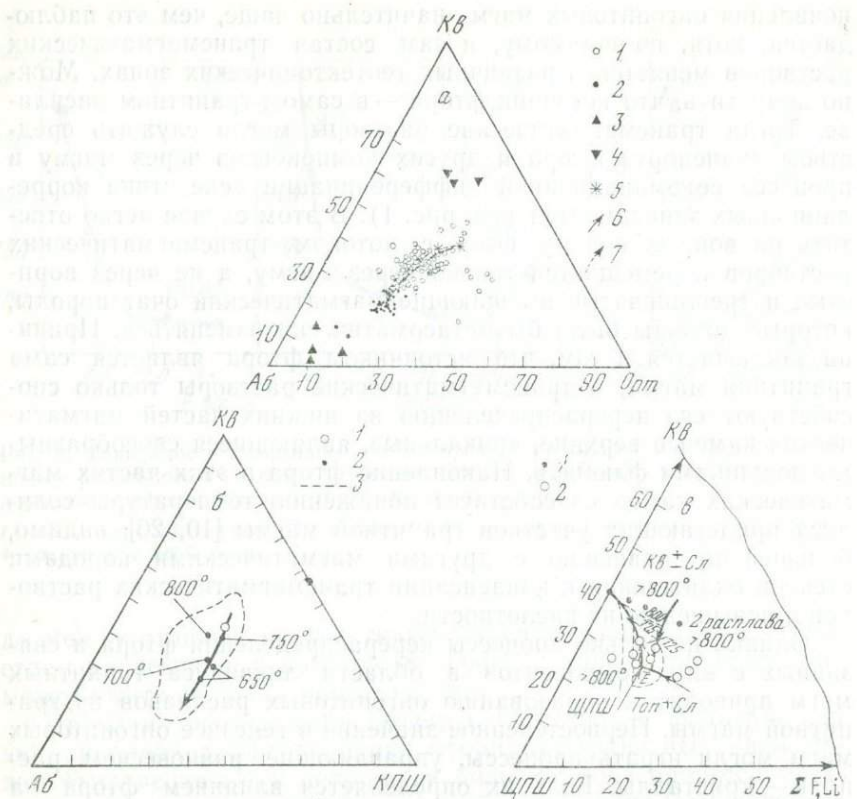
1 — онгониты с 0,72% фтора; 2 — онгониты с 2,98% фтора; 3 — онгониты с 2,5% фтора; 4 — онгониты с 1,09% фтора

да между отдельными участками магматической камеры с участием конвективных потоков [8]. Однако такое допущение не может выйти за рамки общих гипотез.

Проблема соотношения объемов расплавов и флюидов при эманационной дифференциации фтористых гранитных магм может быть решена при допущении большой роли процесса метамагматического взаимодействия глубинных трансмагматических флюидных потоков с гранитным расплавом [26, 27]. Предполагается, что поток трансмагматических флюидов, кислотность которых возрастала под влиянием охлаждения и конденсации, проходя через гранитный расплав, дебазифицировал его до резко лейкократового онгонитового состава [29]. При этом механизме, видимо, следует принять, что онгонитовый расплав образуется в тех участках колонн трансмагматических растворов, где достигается максимум их кислотности. Возможно, в связи с тем, что такое состояние трансмагматических растворов достигается далеко не в каждом случае взаимодействия их потоков с магмами, сравнительно редки в природе онгонитовые расплавы. Если кислотность трансмагматических растворов определяется в первую очередь влиянием их охлаждения и конденсации [26], то нельзя исключать предположение, что максимум их кислотности достигается только при относительно низких температурах онгонитовых (или первоначально богатых фтором) гранитных магм [10]. При этом возникает проблема источника фтора в литий-фтористых гранитах и онгонитах. Если фтор привносится трансмагматическими растворами, то следовало бы ожидать

появления онгонитовых магм значительно чаще, чем это наблюдается, хотя, по-видимому, и сам состав трансмагматических растворов меняется в различных геотектонических зонах. Можно допустить, что источник фтора — в самом гранитном расплаве. Тогда трансмагматические растворы могли служить средством транспорта фтора и других компонентов через магму в процессе ее эманационной дифференциации вследствие корреляционных зависимостей (см. рис. 1). В этом случае легко ответить на вопрос, почему фтор с потоком трансмагматических растворов перемещается только через магму, а не через пористые и трещиноватые вмещающие магматический очаг породы, которые должны были бы метасоматически изменяться. Причина заключается в том, что источником фтора является сама гранитная магма, а трансмагматические растворы только способствуют его перераспределению из нижних частей магматических камер в верхние, апикальные, являющиеся своеобразными ловушками флюидов. Накопление фтора в этих частях магматических камер способствует понижению температуры солидуса прилегающих участков гранитной магмы [10, 20], видимо, большей по сравнению с другими магматическими породами степени охлаждения и конденсации трансмагматических растворов и повышению их кислотности.

Однако не только процессы перераспределения фтора и связанных с ним компонентов в области ликвидуса гранитных магм приводят к образованию онгонитовых расплавов из гранитной магмы. Первостепенное значение в генезисе онгонитовых магм могли играть процессы, управляющие равновесием расплав — кристаллы. Роль их определяется влиянием фтора на характер кристаллизации гранитной магмы. Экспериментальные исследования систем онгонит — H_2O — HF и гранит — H_2O — HF показали, что наличие фтора в гранитоидных системах способствует: 1) понижению температуры солидуса так, что кристаллизация фторсодержащей гранитной магмы не заканчивается образованием обычной гранитной эвтектики (или минимума), а продолжается при 1000 атм общего давления до $575 \pm 25^\circ C$ [10, 20]; 2) увеличению по сравнению с обычным гранитом температурного интервала кристаллизации ($200^\circ C$) [10, 20, 22], который становится соизмеримым с интервалом кристаллизации базальтовых магм; 3) изменению порядка кристаллизации минералов гранитной магмы в результате расширения полей кристаллизации кислотных минералов (кварца, топаза). Кроме того, судя по скорости гомогенизации-гетерогенизации первичных расплавных или раскристаллизованных включений [31], наличие фтора приводит к понижению вязкости гранитного расплава. Напомним также, что от содержания фтора в системе зависят величины коэффициентов распределения различных компонентов между расплавом и флюидом и между кристаллами и расплавом [11, 12, 14, 16]. Все перечисленные особенности



Фиг. 3. Пути кристаллизации онгонитовых расплавов

а — составы редкометалльных литий-фтористых гранитов в системе $Ab - Ort - K_8$: 1 — лейкограниты, микроклин-альбитовые и амазонит-альбитовые граниты, 2 — альбит-лепидолитовые граниты, 3 — альбититы, 4 — грейзены, 5 — составы температурного минимума и эвтектики в системе $Ab - Ort - K_8 - H_2O$ при $P_{H_2O} = 500, 1000, 2000, 3000, 10\,000$ бар, **б** — направление эволюции состава пород в массивах литий-фтористых гранитов, 7 — направление смещения состава температурного минимума и эвтектики в системе $Ab - Ort - K_8 - H_2O$ при увеличении давления воды от 500 до 10000 бар;

б — составы остаточных расплавов в системе онгонит — $H_2O - HF$ при $800-650^\circ C$ и $P_{H_2O} = 1000$ бар: 1 — состав гранитного минимума при $P_{H_2O} = 1000$ бар, 2 — составы остаточных расплавов в системе онгонит — $H_2O - HF$, 3 — поле составов литий-фтористых гранитов;

в — схематические пути кристаллизации во фтор- и литийсодержащей гранитной системе по экспериментальным данным [19]: 1 — изученные составы в системе гранит — $H_2O - HF$, 2 — изученные составы в системе онгонит — $H_2O - HF$

фторсодержащих гранитоидных и онгонитовых магм должны быть благоприятными для их фракционной дифференциации. Одним из важнейших параметров, характеризующих распределение элементов в магматических породах, образовавшихся в процессе фракционной кристаллизации, является их коэффици-

ент распределения между кристаллами и расплавом. Прежде чем перейти к анализу непосредственно коэффициентов распределения различных компонентов, напомним, что кристаллизация фторсодержащих гранитных и онгонитовых магм протекает в условиях расширенного поля кристаллизации кварца, что иллюстрируется диаграммами составов зональных массивов редкометальных литий-фтористых гранитов (рис. 3, а), характером кристаллизации насыщенных фтором природных онгонитовых магм (см. рис. 3, б) и путями кристаллизации гранитоидных систем с фтором и литием (см. рис. 3, в). При добавках плавиковой кислоты к обычным гранитным расплавам в присутствии воды их кристаллизация приводит к тому, что состав остаточного расплава изменяется в направлении онгонитов (рис. 4) [20]. Важно, что общее направление эволюции остаточного расплава, выявленное при экспериментальном исследовании системы гранит — H_2O — HF , оказывается близким к направлению изменения составов зональности массивов редкометальных литий-фтористых гранитов. Это может свидетельствовать о том, что зональные массивы редкометальных литий-фтористых гранитов, являющиеся полнокристаллическими аналогами онгонитов, образовались таким же путем, что и остаточные расплавы в системе гранит — H_2O — HF , т. е. путем фракционной кристаллизации.

Таким образом, анализ имеющихся данных по природным редкометальным литий-фтористым гранитам и онгонитам, а также экспериментальные исследования уже упоминавшихся систем позволяют сделать вывод, что гранитная магма при наличии в ней достаточных концентраций фтора не заканчивает свою кристаллизацию в точке, по составу отвечающей гранитному минимуму [39], а продолжает ее вплоть до достижения остаточным расплавом состава наиболее богатого фтором и наиболее низкотемпературного онгонита. На диаграмме рис. 3, в кристаллизация гранитной магмы с фтором в поле, например $Kв + Сл$ ¹, приводит к смещению состава остаточного расплава к условно котектической линии $(Kв + Сл) + (Щпш)$, а затем вдоль нее — к точке *E*. Вдоль упомянутой условной котектической линии из гранитной магмы должны фракционироваться кварц, щелочные полевые шпаты (в первую очередь *Кпш*), в меньшей степени биотит, причем соотношение $Kв/Щпш$ в кристаллизующихся фазах должно прогрессивно возрастать (вследствие расширения поля кварца и соответствующего направления условно котектической линии), а остаточный расплав прогрессивно обедняться кремнеземом. В точке *E* достигается насыщение системы фтором и образование наиболее фтористой

¹ Приняты следующие условные сокращения минералов: *Аб* — альбит; *Кпш* — калиевый полевой шпат; *Кв* — кварц; *Орт* — ортоклаз; *Сл* — слюда; *Щпш* — щелочной полевой шпат; *Топ* — топаз.

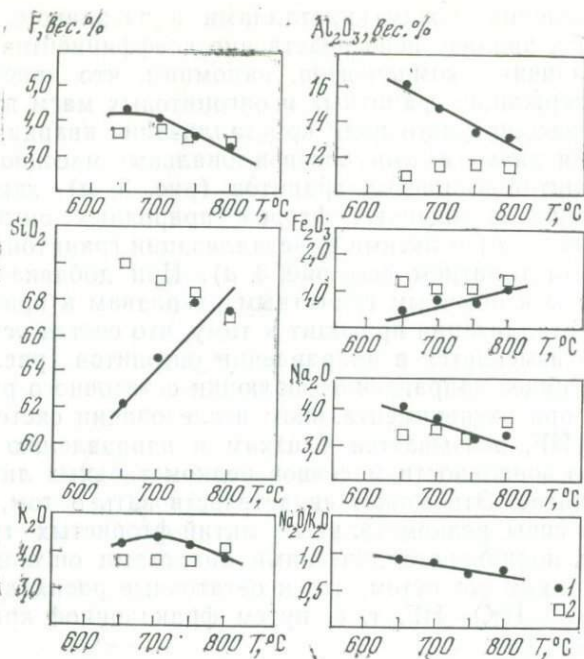


Рис. 4. Зависимость составов остаточных расплавов (в вес.%) в системе гранит—H₂O—HF от температуры (данные рентгеновского микроанализа)

1 — состав остаточных расплавов; 2 — валовой состав «спеков»

онгонитовой магмы, из которой происходит кристаллизация $Ab + Kfs + Kfs + Top + Sl$ при $575 \pm 25^\circ C$ в условиях фугитивности HF во флюиде, близкой к 10–16 бар при $P_{общ} = 1000$ атм [19, 20].

Величины коэффициентов распределения фтора и многих редких элементов между кристаллическими фазами и онгонитовым расплавом в целом не противоречат допущению о большой роли фракционной кристаллизации при образовании магм литий-фтористых гранитов и онгонитов, хотя эти величины сильно варьируют в зависимости от общего состава магмы, в частности от содержания в ней фтора и, видимо, от температуры. По экспериментальным данным, при изучении системы онгонит—H₂O—HF коэффициент распределения фтора между альбитом и расплавом равен 0,2, между кварцем и расплавом — 0,1–0,4, между слюдой и расплавом — 0,7–1,62 [19]. В. Н. Анфилогов и И. Н. Бушляков [1] оценили коэффициент распределения фтора между слюдой и фторсодержащим гранитным расплавом величиной 7,4. По данным для природных онгонитов, коэффициент распределения фтора между вкрапленниками слюд и основной

массой колеблется в интервале 1—10 [16]. Сопоставление всех этих данных между собой показало, что значения коэффициента распределения фтора между слюдой и гранитоидным расплавом уменьшаются при повышении содержания фтора в расплаве (рис. 5). При всех вариациях комбинированный коэффициент распределения фтора между кристаллами и расплавом колеб-

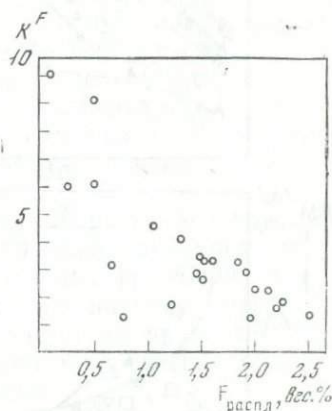


Рис. 5. Зависимость коэффициента распределения фтора между вкрапленниками слюды и основной массой (остаточным расплавом) онгонитов от содержания фтора в основной массе (по природным и экспериментальным данным)

лется в интервале 0,2—0,4 [16, 19], поскольку содержание слюды и топаза мало. Таким образом, при кристаллизации фторсодержащего гранитного и онгонитового расплава преобладающая часть фтора накапливается в остаточном расплаве, что приводит к тем петрологическим и геохимическим следствиям, которые рассмотрены выше.

Коэффициенты распределения рубидия, бария, стронция, свинца, цинка, бериллия и других элементов между вкрапленниками и основной массой онгонитов варьируют в еще более широком интервале [11, 12, 14, 16], чем коэффициент распределения фтора. Если принять значение $K_{\text{комб}}^{\text{Rb}} = 0,71$ [14] для онгонитов с низкой величиной степени закристаллизованности, наиболее близких к составам онгонитовых расплавов ($K_{\text{комб}}^{\text{Li}} = 0,20$ и $D_{\text{комб}}^{\text{K/Rb}} = 2,20$), то распределение концентраций лития, рубидия и величины K/Rb в расплавах литий-фтористых гранитов реальных массивов оказывается достаточно близким к теоретической кривой, полученной для модели фракционной дифференциации (рис. 6). Полученные данные свидетельствуют о том, что изменение содержаний лития, рубидия и величины K/Rb отношения в породах различных интрузивных фаз массивов редкометалльных гранитов может быть результатом последовательной фракционной дифференциации исходной гранитоидной магмы с обычными (не повышенными) содержаниями лития и рубидия.

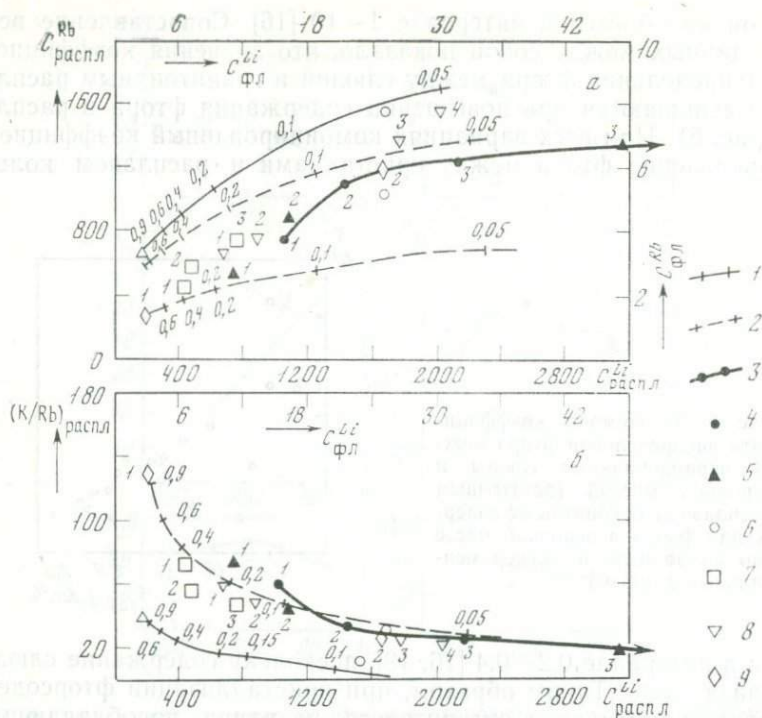


Рис. 6. Содержание (в г/т) лития и рубидия в расплавах ($C_{распл}^{Li}$, $C_{распл}^{Rb}$) и флюидах ($C_{фл}^{Li}$, $C_{фл}^{Rb}$) онгонитов и литий-фтористых гранитов (а), а также содержание лития в этих же расплавах (б), флюидах и величина K/Rb в расплавах

1 — теоретическое распределение рассматриваемых величин при модели фракционной кристаллизации онгонитовой магмы с исходным содержанием рубидия 706 г/т, лития 186 г/т и $K/Rb=38,3$ (Бага-Газрынские дайки [10]); 2 — то же для магмы редкометалльных литий-фтористых гранитов при двух вариантах содержания рубидия в исходной магме (верхняя и нижняя кривые на рис. 6, а и при $K/Rb=153$ в исходной магме на рис. 6, б); цифры около кривых — доля остаточного расплава; 3 — распределение концентраций лития, рубидия и K/Rb в магмах аляскистов, микроклин-альбитовых гранитов и амазонит-альбитовых гранитов наиболее дифференцированного Жанчивланского массива МНР; 4 — 9 — граниты: 4 — Жанчивланского массива, 5 — Бага-Газрынского; 6 — Абдарского, 7 — Барун-Цоггинского Восточного, 8 — Юдугинского Западного, 9 — Унчжуйского массива; номера около этих точек — порядок внедрения. Содержания лития и рубидия во флюидах рассчитаны из экспериментальных данных $K_{ср}^{Li}=65$ и $K_{ср}^{Rb}=200$ ($T=800^\circ C$, 1,5% F в системе). Остальные пояснения в тексте

Для бария и стронция намечается прямая корреляционная связь комбинированных коэффициентов распределения в онгонитах от содержания этих элементов, причем коэффициенты распределения бария и стронция между вкрапленниками $K_{пл}$ и основной массой проходят через минимум при увеличении в онгонитах содержания фтора [12]. Экстраполяция полученных

значений комбинированных коэффициентов распределения бария ($K_{\text{ср}}^{\text{Ba}} = 1,13$) и стронция ($K_{\text{ср}}^{\text{Sr}} = 0,96$) на состав исходных гранитов с кларковыми содержаниями рассматриваемых элементов приводит к величинам 3,0—3,5. При этих значениях комбинированных коэффициентов распределения эволюция содержаний стронция и бария в многофазных массивах редкометалльных литий-фтористых гранитов вполне удовлетворительно укладывается в рамки механизма фракционной дифференциации.

Аналогичный вывод делается в отношении механизма дифференциации магмы при анализе распределения свинца и цинка в онгонитах и редкометалльных литий-фтористых гранитах на основе коэффициентов распределения указанных элементов между вкрапленниками *Кни*, альбита, слюды и основной массой.

Однако при изучении коэффициентов распределения бария и стронция в онгонитах простым фракционированием не удалось объяснить повышение K/Ba в поздних фазах массивов при синхронном возрастании его в калиевых полевых шпатах этих пород [12]. Для объяснения этого предполагалось увеличение K/Ba в остаточных онгонитовых магмах за счет накопления в них фтора, т. е. за счет участия флюида.

Значительную роль флюида необходимо допустить для транспорта бериллия, комбинированный коэффициент распределения которого в богатых фтором онгонитах составляет всего 0,1—0,3 [11]. При кристаллизации богатой фтором гранитной и онгонитовой магмы большая часть бериллия расплава, видимо, уходила во флюид.

В целом же механизм фракционной дифференциации гранитной магмы при образовании онгонитового расплава представляется как будто бы вероятным не только с общих петрологических позиций, но и с точки зрения распределения в рассматриваемых породах характерных редких элементов.

Конечно, глубина такой дифференциации гранитной магмы при образовании расплавов литий-фтористых гранитов должна быть настолько большой, чтобы количество остаточного расплава могло составлять не более 5—7% массы материнской гранитной магмы [14]. Хотя и нелегко представить себе механизм фракционной дифференциации, при котором может быть отделено такое небольшое количество остаточного расплава, он представляется реальным в природе, поскольку с указанными рассчитанными соотношениями долей материнских и остаточных магм хорошо согласуются реально наблюдаемые соотношения площадей выходов обычных (материнских) и литий-фтористых гранитов. Например, для раннемезозойского цикла магматизма на территории МНР общая площадь выходов литий-фтористых гранитов составляет 8,4% площади выходов материнских гранитов стандартного геохимического типа [9].

Такое глубокое фракционирование гранитной магмы, которое допускается при образовании расплавов онгонитов и литий-фтористых гранитов, должно приводить за счет только растворенной в магме воды без ее привноса извне к появлению значительных объемов водных флюидов, которые вполне сопоставимы или даже превышают объемы остаточных расплавов литий-фтористых гранитов. Следовательно, механизм фракционной дифференциации должен способствовать реализации условий появления избытка водного флюида, который в принципе мог принимать участие в переносе вещества.

Сейчас трудно оценить значение других механизмов, в частности механизма ликвации, в формировании фторсодержащих магм онгонитового состава. По имеющимся данным (см. рис. 3, в), поле ликвации в системах онгонит — H_2O — HF и гранит — H_2O — HF расположено в области более высоких содержаний фтора, чем наблюдаемые в природных онгонитах. Первые исследования на микрозонде составов расслоенных расплавов в изученных системах показали, что состав фторидной жидкости резко отличается от состава онгонитов и вообще природных гранитоидных пород: фторидные жидкости по сравнению с онгонитами резко обогащены алюминием, кальцием, фтором и обеднены кремнеземом [10]. Полурастекстализованное стекло такого же состава обнаружено нами и в природных онгонитах, но оно образуется при быстрой закалке онгонитового расплава как остаточное даже для минералов основной массы [10]. Исходя из упомянутых данных, роль ликвации в природных фторсодержащих плюмазитовых гранитоидных системах представляется весьма небольшой.

Особенно интересна проблема ликвации в связи с обнаружением в образцах лунных пород стекол кислого «гранитоидного» состава, образование которых предполагается при ликвации базальтов [35—37]. Ответ на вопрос о возможной роли ликвационных процессов в целом при образовании магм редкометалльных литий-фтористых гранитов требует дополнительных исследований.

Иногда в публикациях высказывается мнение о связи магм редкометалльных литий-фтористых гранитов с базальтовыми расплавами [34]. Эта точка зрения представляется пока малообоснованной имеющимся фактическим материалом. Массивы редкометалльных литий-фтористых гранитов, которые являются продуктом кристаллизации онгонитовых магм, не известны в океанических областях или других регионах с мафическим характером магматизма. Они развиты исключительно в континентальной обстановке и пространственно связаны со значительно преобладающими по площади выходов лейкогранитными массивами стандартного геохимического типа [9]. Между материнскими лейкогранитами и литий-фтористыми гранитами имеются все геохимически промежуточные породы, причем чем ближе эти

породы по составу к литий-фтористым гранитам, тем реже они встречаются [9]. Появились первые данные о высоком, типично коровом значении первичного отношения изотопов стронция ($0,7155 \pm 0,0028$) в литий-фтористых гранитах [33]. Все это свидетельствует о генетической связи редкометалльных литий-фтористых гранитов и онгонитов с гранитами и противоречит допущению о существенном участии базальтовой магмы в образовании рассматриваемых пород.

Палеотектонические реконструкции различных регионов, проведенные Л. П. Зоненшайном с соавторами [6], показали, что пространственное распределение магматических пород зависит в первую очередь от геодинамического режима формирования земной коры регионов. Материнские лейкограниты и редкометалльные литий-фтористые граниты наиболее широко развиты в геодинамических обстановках двух типов, которые Л. П. Зоненшайн называет обстановками монголо-охотского и андийского типов [6]. В обоих этих случаях, если базироваться на положениях новой глобальной тектоники, плиты с континентальной корой надвигаются на океанические плиты, и их взаимодействие порождает грандиозное по масштабам проявление кислого магматизма в пределах плит с континентальной корой. Предполагается, что магматизм такого рода сопровождал уникальное в геологической истории Земли явление — распад Гондваны, которое произошло в мезозое [6]. Поэтому представляется не случайным, что наиболее широкое развитие редкометалльных литий-фтористых гранитов в Азии характерно для мезозойского цикла, в течение которого геодинамический режим для данного региона отвечал обстановке монголо-охотского типа. Начиная с кайнозоя, геодинамическая обстановка на Азиатском и Американском континентах меняется так, что режим монголо-охотского типа начинается проявляться на западной окраине Северной Америки [6], и соответственно здесь образовались кайнозойские провинции эффузивных аналогов редкометалльных гранитов, в том числе и литий-фтористые [38].

С точки зрения происхождения магм онгонитов и литий-фтористых гранитов важно подчеркнуть, что тектоно-магматические ареалы, образующиеся в обстановках монголо-охотского типа, имеют следующее зональное строение (от края континента внутрь его): 1) зона батолитообразных гранодиорит-гранитных интрузий с габроидами и диоритами; 2) зона мелких интрузий лейкогранитов с массивами литий-фтористых гранитов; 3) зона магматитов повышенной щелочности [7]. Напомним, что эта зональность не связана ни с составом пород основания, ни с их тектонической структурой, накладываясь на самые разные вмещающие породы (от гранитов до офиолитов и карбонатных толщ). На наш взгляд, сама зональность ареалов и выдержанность уровня щелочности магматических пород каждой зоны на громадных территориях логично объясняются при допущении

участия в петрогенезе потоков глубинных трансмагматических растворов [26], повышающих щелочность от внутренних к периферическим зонам ареалов и поддерживающих постоянным уровень щелочности в каждой зоне. В частности, щелочность второй зоны ареалов, в которой формируются лейкограниты стандартного и литий-фтористого геохимического типов, поддерживается на уровне *I* поля диаграммы Д. С. Коржинского [25]. Здесь мы снова возвращаемся к весьма вероятной и важной роли трансмагматических растворов, но уже для образования материнских гранитоидных магм, генерирующих онгонитовые расплавы.

Таким образом, наиболее обоснованным механизмом образования магмы онгонитов и литий-фтористых гранитов, по имеющимся данным, следует считать фракционную дифференциацию гранитной магмы с участием эманационной дифференциации под воздействием потоков сквозьмагматических флюидов. Общая дифференциация гранитной магмы при образовании онгонитовых расплавов осуществлялась в условиях подкисленности и повышенной активности HF с расширением поля кристаллизации кварца и смещением эвтектической точки в сторону обеднения кремнеземом. При образовании онгонитовых магм большую роль, по-видимому, играли метамагматические процессы, обусловленные не только взаимодействием потоков фторсодержащих флюидов с гранитной магмой, но и зависимостью коэффициентов распределения различных элементов между кристаллами и расплавом, а также расплавом и флюидом от содержания фтора в расплаве. Наиболее вероятным источником фтора в онгонитовых магмах была материнская гранитная магма. В этом отношении расплавы онгонитов и литий-фтористых гранитов могут рассматриваться как конечные продукты длительной и естественной эволюции гранитоидных магм, генерированных преимущественно в континентальных областях в геодинамических обстановках монголо-охотского и андийского типов. Возникновение материнских гранитных магм, видимо, корового характера и заложение их геохимической специфики, скорее всего, осуществлялось под воздействием глубинных трансмагматических растворов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Анфилогов В. Н., Бушляков И. Н. Распределение фтора между биотитом, амфиболом и расплавом гранита при температуре 780°С и давлении 1000 атм.— *Геохимия*, 1977, № 3, с. 471—475.
2. Беус А. А., Северов В. А., Ситнин А. А., Субботин К. Д. Альбитизированные и грейзенизированные граниты (апограниты). М.: Изд-во АН СССР, 1962.
3. Бэрнем К. В. Гидротермальные флюиды магматической стадии.— В кн.: *Геохимия гидротермальных рудных месторождений*. М.: Недра, 1970, с. 40—74.
4. Глебов М. П., Кожевников О. К., Кизияров Г. П. и др. Утуликский дайко-

- вый пояс—новый район развития онгонитов и литий-фтористых гранит-порфиров.— ДАН СССР, 1976, 231, № 6, с. 14—34.
5. Гинзбург А. И. Проблемы редкометалльных гранитов.— В кн.: Редкометалльные граниты и проблемы магматической дифференциации. М.: Недра, 1972, с. 7—27.
 6. Зоненшайн Л. П., Кузьмин М. И., Моралев В. М. Глобальная тектоника, магматизм и металлогения. М.: Недра, 1976.
 7. Зоненшайн Л. П., Кузьмин М. И., Коваленко В. И. и др. Структурно-магматическая зональность и металлогения западной части Тихоокеанского пояса.— Геотектоника, 1973, № 5, с. 3—21.
 8. Кадик А. А., Лебедев Е. Б., Хитаров Н. И. Вода в магматических расплавах. М.: Наука, 1971.
 9. Коваленко В. И. Петрология и геохимия редкометалльных гранитоидов. Новосибирск: Наука, 1977.
 10. Коваленко В. И., Коваленко Н. И. Онгониты—субвулканические аналоги редкометалльных литий-фтористых гранитов. М.: Наука, 1976.
 11. Коваленко В. И., Антипин В. С., Петров Л. Л. Коэффициенты распределения бериллия в онгонитах и некоторые вопросы его геохимии в редкометалльных литий-фтористых гранитах.— Геохимия, 1977, № 9, с. 1312—1326.
 12. Коваленко В. И., Антипин В. С., Ярошенко С. К. Коэффициенты распределения бария и стронция в онгонитах и редкометалльных литий-фтористых гранитах.— Геохимия, 1977, № 5, с. 1312—1326.
 13. Коваленко В. И., Гребенников А. М., Антипин В. С. Онгониты Ары-Булакского массива (Забайкалье) — первая находка субвулканических аналогов редкометалльных литий-фтористых гранитов («апогранитов») в СССР.— ДАН СССР, 1975, 220, № 5, с. 1169—1172.
 14. Коваленко В. И., Антипин В. С., Коваленко Н. И., Черная Л. И. Коэффициенты распределения лития, рубидия, цезия в онгонитах в связи с некоторыми вопросами происхождения редкометалльных литий-фтористых гранитов.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1978, № 5, с. 45—59.
 15. Коваленко В. И., Кузьмин М. И., Антипин В. С., Петров Л. Л. Топазодержащий кварцевый кератофир (онгонит) — новая разновидность субвулканических жильных магматических пород.— ДАН СССР, 1971, 199, № 2, с. 430—433.
 16. Коваленко В. И., Антипин В. С., Конусова В. В. и др. Коэффициенты распределения фтора, ниобия, тантала, лантана, иттербия иттрия, олова и вольфрама в онгонитах.— ДАН СССР, 1977, 233, № 5, с. 951—953.
 17. Коваленко В. И., Кузьмин М. И., Зоненшайн Л. П. и др. Редкометалльные гранитоиды Монголии (петрология, распределение редких элементов и генезис). М.: Наука, 1971.
 18. Коваленко В. И., Тишендорф Г., Антипин В. С. и др. Геохимическое сопоставление редкометалльных гранитоидов ГДР и МНР.— Геохимия, 1976, № 12, с. 1845—1856.
 19. Коваленко Н. И. Экспериментальное исследование физико-химических условий образования редкометалльных литий-фтористых гранитов. М.: МГУ, 1977.
 20. Коваленко Н. И. Взаимодействие гранита с растворами плавиковой кислоты в связи с изучением генезиса литий-фтористых гранитов.— Геохимия, 1977, № 4.
 21. Коваленко Н. И. Экспериментальное исследование распределения лития и рубидия в системе «онгонит — H_2O — HF ».— Геохимия, 1977, № 6.
 22. Коваленко Н. И., Коваленко В. И., Белых Л. А. Экспериментальное исследование плавления и кристаллизации топазодержащих кварцевых кератофиров (онгонитов) в присутствии воды и растворов плавиковой кислоты.— ДАН СССР, 1974, 215, № 3.
 23. Коваленко Н. И., Писарская В. А., Чернышев Л. В. Распределение фтора между онгонитовым расплавом и сосуществующим с ним флюидом.— Геохимия, 1976, № 2.
 24. Коваль П. В. Петрология и геохимия альбитизированных гранитов. Новосибирск: Наука, 1975

25. Коржинский Д. С. Физико-химические основы анализа парагенезиса минералов. М.: Изд-во АН СССР, 1957.
26. Коржинский Д. С. Потоки трансмагматических растворов и процессы гранитизации.— В кн.: Магматизм, формации кристаллических пород и глубины Земли. М.: Наука, 1972, с. 144—153.
27. Коржинский Д. С. Метамагматические процессы.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1973, № 12, с. 3—6.
28. Коржинский Д. С. Кислотно-основное взаимодействие магмы с трансмагматическими флюидами.— В кн.: Доклады советских геологов. Международный геологический конгресс, XXV сессия. М.: Наука, 1976.
29. Коржинский Д. С. Предисловие к монографии «Онгониты». М.: Наука, 1976.
30. Луговской Г. П., Матиас В. В., Тимофеев И. Н., Фельдман Л. Г. Строение массивов редкометалльных гранитов и особенности их генезиса.— В кн.: Редкометалльные граниты и проблемы магматической дифференциации. М.: Недра, 1972, с. 131—161.
31. Наумов В. Б., Коваленко В. И., Кузьмин М. И. и др. Термометрическое исследование включений расплава в топазах из топазодержащих кварцевых кератофилов (онгонитов).— ДАН СССР, 1971, 199, № 3, с. 681—683.
32. Осипов М. А. Контракция гранитоидов и эндогенное минералообразование. М.: Наука, 1974.
33. Сандимирова Г. П., Плюснин Г. С., Коваленко В. И. Первичное отношение Sr^{86}/Sr^{87} и рубидий-стронциевый возраст редкометалльных гранитоидов МНР.— ДАН СССР, 1977, 233, № 1, с. 226—228.
34. Трошин Ю. П., Сегалевич С. Ф., Гребенщикова В. И., Бойко С. М. Эманацонные ореолы оловоносных интрузий Восточного Забайкалья.— Геохимия, 1977, № 1.
35. Anderson A. T., Grewe A. V., Goldsmith I. R. et al. Petrologic history of Moon suggested by petrography, mineralogy and crystallography.— Science, 1970, 167, N 3918.
36. Massion P. J., Groos A. F. van. Liquid immiscibility in silicates.— Nature. Phys. Sci., 1973, 245, N 143.
37. Roedder E., Wliblen P. W. Silicate liquid immiscibility in lunar rocks.— Science, 1970, 167, N 3918.
38. Shave D. R. Arizona—New Mexico and Nevada—Utah beryllium belts.— Geol. Surv. Profess. Pap., 1966, 550 C, 206—312.
39. Tuttle O. F., Bowen N. L. Origin of granite in the light of experimental studies in the system $NaAlSi_3O_8-Si_2O-H_2O$.— Geol. Soc. Amer. Mem., 1958, 74, 1—145.

*Институт геологии рудных месторождений,
петрографии, минералогии и геохимии АН СССР,
Москва*

О КОЛИЧЕСТВЕННОЙ ОЦЕНКЕ ЭФФЕКТА КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В РАСПЛАВАХ

А. Д. Кузнецов, М. Б. Эпельбаум

Одним из крупных достижений Д. С. Коржинского явилось открытие им эффекта кислотно-основного взаимодействия компонентов в расплавах, заключающегося в том, что повышение общей основности расплава вызывает повышение валовых коэф-

коэффициентов активности всех оснований и понижение их для кислотных компонентов [4]. Математически эта зависимость выражается так:

$$\frac{\partial \ln \gamma_i^S}{\partial \ln a_{O^{2-}}} = \alpha, \quad (1)$$

где γ_i^S — валовой коэффициент активности основного компонента i ; $a_{O^{2-}}$ — активность ионов O^{2-} в расплаве; α — степень диссоциации i в расплаве [$\alpha = MO / (M^{2+} + O^{2-})$].

Впервые термодинамически строгий вывод уравнения (1) был дан в 1959 г. [3], но и в дальнейшем Д. С. Коржинский не раз обращался к проблеме кислотно-основного взаимодействия в расплавах и его роли в магматических процессах [5, 6 и др.]. Одним из следствий эффекта является закономерное смещение эвтектических и котектических составов при изменении основности расплава, причем, что особенно важно, последняя может регулироваться не только валовым составом системы (закрытые системы), но и химическими потенциалами вполне подвижных компонентов в открытых системах (например, щелочей и летучих в сквозьмагматических и остаточных флюидах).

Естествен поэтому тот интерес, с которым гипотеза Д. С. Коржинского была встречена петрологами, свидетельством чего служит большое число появившихся вскоре попыток использования принципа кислотно-основного взаимодействия для решения различных вопросов петрогенезиса. Однако при этом выявилась недостаточность общего описания этого эффекта в терминах, трудно поддающихся оценке или измерению, особенно в сложных магматических системах. Возникла, таким образом, необходимость в углубленном изучении эффекта, как экспериментальном, так и теоретическом, и разработке его физико-химической модели. Конечной целью такого исследования, очевидно, должна быть возможность количественной оценки роли эффекта и критериев для его корректного приложения к анализу природных процессов.

Отдельные работы, предпринимавшиеся в данном направлении [12, 14 и др.], были связаны с исследованием частных вопросов, относящихся к эффекту, и не охватывали проблему в целом. Поэтому нами в 1971 г. было начато систематическое изучение эффекта кислотно-основного взаимодействия компонентов в силикатных расплавах в условиях, приближенных, насколько это возможно, к условиям термодинамически открытых систем. В качестве модельных на первом этапе выбраны системы¹: $Q + Or$ и $Q + Or + Bi$; основность расплава регулировалась

¹ Приняты следующие условные сокращения минералов: Q — кварц, SiO_2 ; Or — ортоклаз, $KAlSi_3O_8$; Bi — биотит, $K(Mg, Fe)_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$, без учета структурных модификаций.

кислотностью равновесного флюида при $P_{\text{общ}} = P_{\text{фл}} = 1$ кбар. Результаты экспериментального изучения эвтектических отношений в данных системах в основном уже опубликованы [8—10], и здесь мы приведем только сводную диаграмму для бинарной системы (рис. 1). Как видно, увеличение кислотности флюида вызывает существенный сдвиг эвтектики в сторону более основного компонента — ортоклаза, что согласуется с гипотезой Д. С. Коржинского.

В системе $Q + Or + Bi$ в присутствии 3 н. раствора HCl также наблюдается смещение тройной эвтектической точки относи-

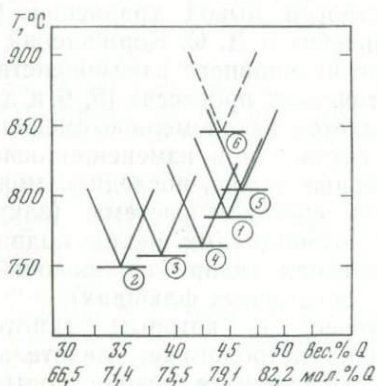


Рис. 1. Сводная диаграмма смещения кварц-ортоклазовой эвтектики в зависимости от кислотности равновесного флюида при $P_{\text{общ}} = P_{\text{фл}} = 1$ кбар (экспериментальные данные)

Состав флюида:

- 1 — H_2O ,
- 2 — 6 М HCl ,
- 3 — 3 М HCl ,
- 4 — 0,5 М HCl ,
- 5 — 6,5 М NH_4OH ,
- 6 — 0,5 $H_2O + 0,5 CO_2$

тельно ее положения в чисто водной системе. Однако в этом случае эффект имеет менее однозначный характер вследствие, во-первых, преимущественного вымывания Fe и Mg из биотита солянокислым флюидом и, во-вторых, возможного расширения поля кристаллизации биотита за счет входящего в его состав Si .

Следующим этапом в исследовании эффекта кислотно-основного взаимодействия является разработка его физико-химической модели на количественной основе. Целью первой попытки такого рода [10] была оценка расчетным путем смещений эвтектики в бинарной системе $Q + Or$ в присутствии флюида состава $H_2O + HCl$ при $P = 1$ кбар. Для этого были использованы аппарат уравнений Шредера для реальных систем и полученные экспериментальные данные. Отправным пунктом для этих расчетов служило предположение о том, что основность расплава существенно изменяется вследствие растворения в нем даже небольших количеств летучего компонента (Cl), причем за счет преимущественного распределения Cl во флюидную фазу [16 и др.] активность HCl в ней поддерживается практически на постоянном уровне, что обеспечивает моделирование открытой системы. В результате расчетов были построены кривые изменения состава и температуры эвтектической точки в зависимо-

сти от кислотности флюида (f_{HCl}) и основности расплава (ΔpO). Эти кривые оказались по виду близки к экспериментальным, но в целом не совпадали с ними.

В настоящем исследовании продолжена разработка данной модели для системы $Q + Or (+H_2O + HCl)$. Наряду с новыми, более точными определениями концентрации Cl в расплавах (стеклах), учтены некоторые особенности системы и расчетов, которыми ранее пренебрегали. Кроме того, явление смещения эвтектической точки впервые рассмотрено с точки зрения общего правила Ле-Шателье.

Положение эвтектической точки при постоянном давлении, как известно, определяется совместным решением системы уравнений Шредера для линий ликвидуса компонентов (фаз) при $T = T_e$:

$$\begin{cases} Q = \exp \left\{ \frac{\Delta H_Q^m}{R} \left(\frac{1}{T_Q^m} - \frac{1}{T_e} \right) - \frac{\mu_Q^E}{RT_e} \right\}, \\ N_{Or} \quad \text{хр} \left\{ \frac{\Delta H_{Or}^m}{R} \left(\frac{1}{T_{Or}^m} - \frac{1}{T_e} \right) - \frac{\mu_{Or}^E}{RT_e} \right\}, \\ N_Q + N_{Or} = 1, \end{cases} \quad (2)$$

где N_i — мольная доля компонента i ; ΔH_i^m — парциальная мольная теплота плавления компонента i , кал/моль (допускается, что ΔH_i^m не зависит от температуры); T_i^m — температура плавления компонента i , °К; T_e — температура эвтектики, °К; μ_i^E — избыточный химический потенциал компонента i , кал/моль; R — универсальная газовая постоянная, кал/моль·град.

Прежде чем перейти непосредственно к расчетам, следует остановиться на некоторых общих моментах.

За компоненты системы в данном случае принимаются SiO_2 (Q), $KAlSi_3O_8$ (Or), H_2O и HCl . В термодинамическом отношении [1, 7] Q и Or являются инертными компонентами. Кроме того, далее мы будем называть их эвтектическими в том смысле, что при кристаллизации расплава они выделяются как самостоятельные твердые фазы, образующие эвтектику. Необходимость брать в качестве компонентов именно фазы (минералы), а, например, не окислы, следует хотя бы из использования уравнений Шредера. Поэтому в расчетах молекулярные веса Q и Or брались равными весам их формульных единиц.

Летучие компоненты системы (H_2O и HCl) при охлаждении расплава не образуют самостоятельных твердых фаз в разумной области температур и практически не входят в минералы.

Они являются термодинамически вполне подвижными компонентами. Это следует как из общего физико-химического анализа парагенезисов кремнекислых магматических пород, так и из рассмотрения данной системы с точки зрения ее соответствия правилу фаз. В самом деле, эвтектическая кристаллизация описывается в рамках изобаро-изоэнтропической системы [7], для которой правило фаз Коржинского (при $P = \text{const}$) выглядит так:

$$n = k_{in} + 1 - r, \quad (3)$$

где n — число степеней свободы при произвольных, но определенных значениях химических потенциалов вполне подвижных компонентов; k_{in} — число инертных компонентов; r — число фаз в системе.

В точке бинарной эвтектики $n = 0$, $r = 3$ (Q , Or и расплав, флюидная фаза должна рассматриваться как внешняя среда по отношению к системе [2]), поэтому $k_{in} = 2$, т. е. Q и Or . Следовательно, H_2O и HCl — вполне подвижные компоненты. Поскольку система рассматривается при постоянном общем давлении, эффект смещения точки эвтектики практически целиком обусловлен HCl ¹. Можно поэтому говорить о том, что HCl является «активным» (виртуальным — по [1]), а H_2O — «пассивным» (индифферентным) вполне подвижными компонентами.

Обратимся теперь к параметрам, входящим в уравнение (2). Значения парциальных мольных теплот плавления кварца и ортоклаза имеются только для атмосферного давления, тогда как нам требуются их значения для давления, равного 1 кбар, в присутствии флюида сложного состава. Так как в настоящее время трудно даже примерно априори оценить влияние HCl на $\Delta H_{Q,Or}^m$, в расчетах использовали значения $\Delta H_{Q,Or}^m$, полученные путем решения обратной задачи по уравнениям Шредера для известного положения эвтектической точки при $P_{H_2O} = 1$ кбар. При этом вместо активностей брали мольные доли Q и Or . Этот расчет осложнялся тем, что ортоклаз при $P_{H_2O} = 1$ кбар плавится инконгруэнтно с образованием лейцита и обогащенной SiO_2 жидкости, поэтому в уравнениях бралась условная температура плавления ортоклаза, определенная путем экстраполяции его линии ликвидуса к 100% Or . Значения $\Delta H_{Q,Or}^m$ и $T_{Q,Or}^m$ даны в табл. 1.

Избыточные химические потенциалы кварца и ортоклаза:

$$\mu_{Q,Or}^E = RT \ln \gamma_{Q,Or} \quad (4)$$

¹ При введении во флюид второго компонента (HCl) парциальное давление H_2O , естественно, уменьшится, однако даже в случае 6 н. раствора HCl изменение P_{H_2O} таково, что не может привести к сколько-нибудь заметному смещению эвтектической точки (см. данные по системе $Q + Or + H_2O$ при $P_{H_2O} = 500 - 4000$ бар [19]).

Таблица 1. Значения температур и мольных теплот плавления кварца и ортоклаза при $P_{H_2O} = 1$ кбар

Параметры	Кварц	Ортоклаз
ΔH^m , кал/моль	1760,0	18731,0
T^m , °К	1488,0	1298,5

Примечание. Температура плавления кварца взята из [20].

характеризуют степень отклонения поведения Q и Or в расплаве от идеального [1, 13]. В использованной модели предполагали, что в диапазоне смещений эвтектической точки можно пренебречь зависимостями γ_i от мольной доли i и температуры, и, следовательно, μ_i^E является функцией только концентрации активного вполне подвижного компонента в расплаве, т. е.:

$$\mu_i^E = f(N_{Cl}^L). \quad (5)$$

Для определения вида этой функции использовали данные прямых определений Cl в эвтектических расплавах системы (табл. 2) с помощью локального рентгеноспектрального микро-

Таблица 2. Содержание Cl в расплавах (стеклах) системы $Q + Or (+ H_2O + HCl)$ при $P_{общ} = P_{фл} = 1$ кбар

Система		Содержание			
Содержание Q в силикатной части		Раствор HCl	вес. %	мол. дол.	сглаженные мол. дол.
вес. %	мол. дол.				
эвтектика					
42,5	0,7740	0,5 н.	0,146	0,0045	0,0030
эвтектика					
38,75	0,7456	3 н.	0,210	0,0068	0,0079
эвтектика					
35,0	0,7138	6 н.	0,486	0,0166	0,0163
модельный расплав					
39,0	0,7476	0,5 н.	0,175	0,0056	0,0031
		6 н.	0,390	0,0126	0,0125

Примечание. Мольные доли Cl в расплаве рассчитывали сверх 100% силикатной части. Сглаженные значения N_{Cl}^L получены путем обработки с помощью полинома второй степени зависимостей $N_{Cl}^L - N_Q$ для эвтектических расплавов и $N_{Cl}^L - f_{HCl}$ для модельного расплава.

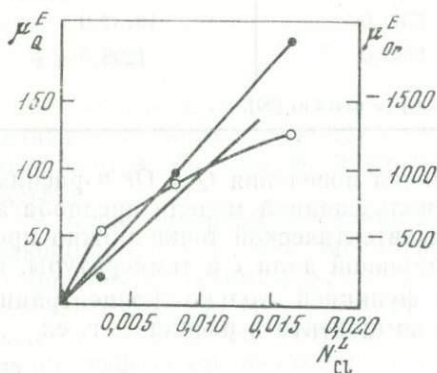
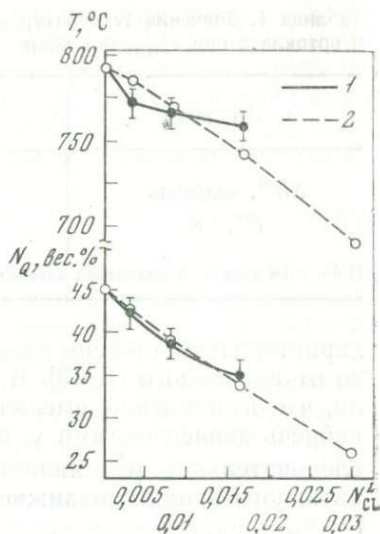


Рис. 2. Зависимость μ_i^E от N_{Cl}^L для эвтектических расплавов в системе $Q+Or$ при давлении флюида H_2O+HCl 1 кбар

Рис. 3. Состав и температура кварц-ортоклазовой эвтектики в зависимости от концентрации Cl в расплаве

1 — экспериментальные данные; 2 — расчетные данные



анализа, эталоном сравнения служил синтезированный и любезно предоставленный нам М. А. Коржинским сподиазит ($Ca_{12}[PO_4]_5Cl_6$). Подставляя в уравнения (2) полученные экспериментально $N_{Q,Or}$, T_e и $T_{Q,Or}^m$, $\Delta H_{Q,Or}^m$ из табл. 1, рассчитывали соответствующие значения $\mu_{Q,Or}^E$. Полученные зависимости даны на рис. 2. Как видно, точки для функции $\mu_Q^E = f(N_{Cl}^L)$ хорошо ложатся на прямую, проходящую через начало координат (за исключением точки для 0,5 н. раствора HCl , где возможна наибольшая аналитическая ошибка вследствие малости определяемой величины N_{Cl}^L); уравнение этой прямой:

$$\mu_Q^E = 11634 \cdot N_{Cl}^L. \quad (6)$$

В то же время зависимость $\mu_{Or}^E = f(N_{Cl}^L)$ имеет нелинейный характер. Это может быть связано с тем, что увеличение кислотности флюида (и соответственно расплава) в большей степени сказывается на поведении основного компонента, чем кислотного. Кроме того, нелинейность изменения коэффициента актив-

ности при прогрессивном растворении в расплаве Cl может отражать сложный состав этого компонента и особенности его диссоциации в расплаве. В первом приближении, однако, можно допустить линейную аппроксимацию функциональной зависимости $\mu_{Or}^E = f(N_{Cl}^L)$. В этом случае соответствующее уравнение примет вид:

$$\mu_{Or}^E = -97\,533 \cdot N_{Cl}^L \quad (7)$$

Подставляя уравнения (6) и (7), а также значения $\Delta H_{Q,Or}^m$ и $T_{Q,Or}$ в (2), получим систему уравнений, решение которой при заданных значениях N_{Cl}^L даст положение эвтектической точки в системе:

$$\begin{cases} \ln N_Q = 0,5953 - \frac{885,7 + 5855,0 \cdot N_{Cl}^L}{T_e}, \\ \ln N_{Or} = 7,2597 - \frac{9426,9 - 49085,5 \cdot N_{Cl}^L}{T_e}, \\ N_Q + N_{Or} = 1. \end{cases} \quad (8)$$

По уравнениям (8) были рассчитаны значения N_e и T_e для интервала $N_{Cl}^L = 0 - 0,03$ (рис. 3), при этом использовали «сглаженные» значения N_{Cl}^L для эвтектических расплавов (см. табл. 2). Из сравнения полученных кривых с экспериментальными видно, что они достаточно хорошо согласуются, особенно в области умеренных N_{Cl}^L , во всяком случае значительно лучше, чем в первых расчетах [10, рис. 8].

Таким образом, представленный здесь математический аппарат позволяет описать изменение эвтектических отношений в открытой системе. В принципе можно его улучшить, учитывая те зависимости, которыми пока пренебрегали (в частности, T_i^m от N_{Cl}^L). Однако такое описание имеет ряд недостатков. Для него требуется большое количество экспериментальных данных для конкретной изучаемой системы и конкретного активного вполне подвижного компонента. В то же время без дополнительных опытов невозможен переход к анализу влияния других активных компонентов. Поэтому изложенный выше аппарат пригоден главным образом для интерполяции и некоторой экстраполяции экспериментальных данных.

В связи с этим следующим важным шагом в разработке модели является переход к обобщенному показателю основности расплавов, не зависящему от вида конкретного активного компонента. Таким показателем, характеризующим кислотно-ос-

новые свойства силикатных расплавов, является активность иона O^{2-} в расплаве ($pO = -\lg a_{O^{2-}}$). К сожалению, прямое определение значений pO в расплавах, например путем электрохимических измерений, на сегодняшний день представляет собой весьма сложную задачу, особенно при повышенных давлениях. Поэтому пока ограничимся расчетной оценкой изменения активности O^{2-} (ΔpO) относительно некоторого стандарта. Для расчета воспользуемся реакцией растворения HCl в расплаве:



индексы G и L относятся к флюиду и расплаву соответственно. С помощью несложных преобразований можно получить:

$$\Delta pO^{(L'-L)} = pO^{(L')} - pO^{(L)} = 2 \lg \frac{[Cl^-]^{(L)}}{[Cl^-]^{(L')}} - 2 \lg \frac{[HCl]^{(G)}}{[HCl]^{(G')}} + \lg \frac{[H_2O]^{(G)}}{[H_2O]^{(G')}} - \lg \frac{K}{K'}, \quad (10)$$

где в квадратных скобках приведены активности компонентов; L' и G' — тот же состав расплава в отношении Q/O_r , но находящийся в равновесии с флюидом другой концентрации HCl ; K — константа равновесия реакции (9).

Полагая, что в области малых N_{Cl}^L $\gamma_{Cl}^L \approx \gamma_{Cl}^{L'}$, активности Cl в расплаве заменяли их концентрациями (см. табл. 2), а отношение активностей HCl во флюидной фазе, ввиду отсутствия данных о коэффициентах активности в газовой смеси H_2O-HCl при повышенных P и T , — отношением летучестей ($f_{HCl}^{T,P}$), определяемых как:

$$f_{HCl}^{T,P} = \varphi_{HCl} \cdot N_{HCl}^G \cdot P_{общ}, \quad (11)$$

где φ_{HCl} — коэффициент летучести HCl при $P = P_{общ}$; N_{HCl}^G — мольная доля HCl во флюиде; $P_{общ} = 1$ кбар. На основании уравнения (11) по принципу соответственных состояний [11] были рассчитаны значения $f_{HCl}^{T,P}$ для 0,5, 3 и 6 н. растворов HCl при температуре насыщения расплава $-875^\circ C$. При расчете учи-

Таблица 3. Летучести HCl при $T = 875^\circ C$ и $P_{общ} = 1$ кбар

Раствор HCl	N_{HCl}^G	f_{HCl} , бар
0,5 н.	0,0045	5,7
3 н.	0,048	60,5
6 н.	0,100	126,0

тивали изменение N_{HCl} в растворе за счет вхождения части Cl в расплав и пренебрегали изменением N_{HCl}^G за счет растворения силикатной части во флюиде. Результаты расчета приведены в табл. 3. Изменением активности H_2O во флюидной фазе, а также константы равновесия реакции (9) в первом приближении пренебрегали. С учетом сделанных допущений уравнение (10) может быть упрощено:

$$\Delta pO^{(L'-L)} = 2 \lg \frac{N_{\text{Cl}}^L \cdot f_{\text{HCl}}^{G'}}{N_{\text{Cl}}^{L'} \cdot f_{\text{HCl}}^G} \quad (12)$$

Уравнение (12) можно представить в виде:

$$\Delta pO = 2 \lg \left(\frac{N_{\text{Cl}}^L / f_{\text{HCl}}^G}{N_{\text{Cl}}^{L'} / f_{\text{HCl}}^{G'}} \right) = 2 \lg \frac{L}{L'} \quad (13)$$

где L — коэффициент растворимости летучего (HCl) в расплаве, определяемый в общем случае как:

$$L = \frac{dN_i}{df_i} \quad (14)$$

Уравнения подобного вида использовались Г. Шольце и др. [18] и М. Б. Эпельбаумом [15] при рассмотрении реакции растворения H_2O как индикатора (при малых $N_{\text{H}_2\text{O}}$) или причины изменения основности силикатных расплавов. Физический смысл уравнений (12) и (13) состоит в том, что изменение основности расплава при фиксированных P , T и соотношении эвтектических компонентов определяется растворимостью вполне подвижного компонента.

По уравнению (12) рассчитывали значения ΔpO расплава состава $Q_{39}Or_{61}$ в зависимости от N_{Cl}^L (табл. 4, рис. 4). Экстраполяция прямой к $N_{\text{Cl}}^L = 0$ дает значения ΔpO расплава, не содержащего Cl, относительно расплавов с разным его содержа-

Таблица 4. Значения ΔpO для кварц-ортоклазового расплава ($Q_{39}Or_{61}$) при $T = 875^\circ \text{C}$, $P = 1$ кбар

Расплав	Флюид	$\Delta pO = pO^{L^{\text{III}}} - pO^L$ (рассчитаны по (11))	$\Delta pO = pO^{L^0} - pO^L$ (экстраполированы)
L^0	H_2O	—	0
L^I	0,5 н. раствор HCl	1,478	-0,482
L^{II}	3 н. раствор HCl	0,426	-1,534
L^{III}	6 н. раствор HCl	0	-1,960

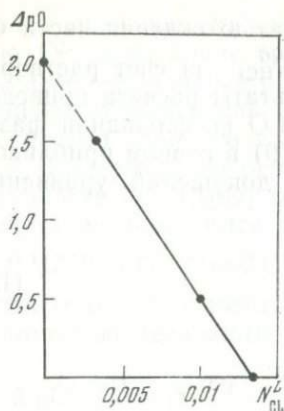


Рис. 4. Зависимость основности расплава (pO) от концентрации Cl в расплаве (N_{Cl}^L) для состава $Q_{39}Or_{61}$ при $T=875^\circ C$ и $P=1$ кбар

Таким образом, для эвтектических расплавов налицо явная тенденция к компенсации изменения pO , вызванного растворением активного компонента, противоположным по знаку изменением pO за счет соотношения эвтектических компонентов. Иными словами, система как бы стремится к сохранению некоторой изначальной («собственной») основности. Эта тенденция проявляется, например, в отмеченном Д. С. Коржинским [6] факте субпараллельности котектических кривых линиям равной основности («изобазам») на многих известных диаграммах плавкости силикатных систем.

Таким образом, для эвтектических расплавов налицо явная тенденция к компенсации изменения pO , вызванного растворением активного компонента, противоположным по знаку изменением pO за счет соотношения эвтектических компонентов. Иными словами, система как бы стремится к сохранению некоторой изначальной («собственной») основности. Эта тенденция проявляется, например, в отмеченном Д. С. Коржинским [6] факте субпараллельности котектических кривых линиям равной основности («изобазам») на многих известных диаграммах плавкости силикатных систем.

Очевидно, данную закономерность можно рассматривать как проявление общего принципа смещения равновесий Ле-Шателье, а с точки зрения кислотно-основного взаимодействия — как отражение буферирующего действия твердых фаз постоянного состава на кислотность равновесного с ними расплава. В большинстве случаев эта тенденция, вероятно, полностью не реализуется, в частности за счет изменения температуры эвтектики при растворении активного компонента. Однако в выбранной нами модельной системе $Q+Or (+H_2O+HCl)$ изменение T_e в изученной области N_{Cl}^L невелико. Поэтому в первом приближении можно принять основность всех эвтектических расплавов в данной системе постоянной. Тогда можно нанести на одну шкалу изменения основности за счет N_{Cl}^L для расплавов с разным соотношением эвтектических компонентов.

Таким же образом можно было бы найти относительное изменение pO при растворении HCl и в расплавах с другим соотношением Q/Or , имеющих некоторую отличную, «собственную» активность O^{2-} .

Однако нас в первую очередь интересует, каким образом изменение основности расплава за счет растворения в нем активного вполне подвижного компонента связано с изменением состава эвтектики в отношении инертных компонентов. Поэтому обратим внимание на одну характерную закономерность. При добавлении кислоты HCl основность расплава, естественно, должна уменьшиться, но при этом эвтектика обогащается более основным компонентом — ортоклазом. В равновесии с раствором NH_4OH кварц-ортоклазовая эвтектика, наоборот, смещается в сторону кварца [9, 10]. Аналогичный характер по данным, собранным И. Куширо [17], имеют смещения и других бинарных эвтектик.

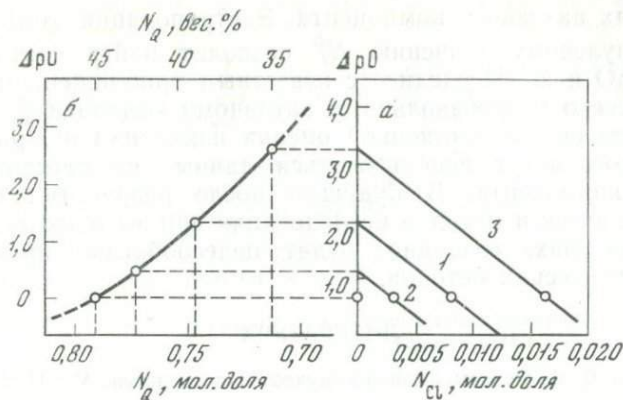


Рис. 5. Зависимость основности расплава от концентрации Cl (а) и от валового состава расплава (б)

Это иллюстрируется на рис. 5, где линия 1 соответствует составу $Q_{39}Or_{61}$ (та же, что на рис. 4), а линии 2 и 3 — $Q_{42,5}Or_{57,5}$ и $Q_{35}Or_{65}$ соответственно. Линии 2 и 3 проведены параллельно линии 1 [та же реакция взаимодействия (9)] через точки, взятые на линии постоянной эвтектической основности и отвечающие N_{Cl}^L в эвтектиках кварц + ортоклаз, равновесных во флюидах различной концентрации. Пересечение этих линий с осью ординат ($N_{Cl}^L = 0$) выявляет соответствующие пары значений ΔpO и N_Q на линии эвтектик. Это позволяет построить для данной системы график зависимости $N_Q - \Delta pO$, связывающий изменение pO от добавления активного вполне подвижного компонента с изменением N_Q (см. рис. 5, б). Здесь в скрытом виде отражено и изменение температуры эвтектики от ΔpO (или от $\mu_{\text{впк}}$). Логично предположить, что влияние ΔpO на температуру эвтектики уже не будет зависеть от вида активного компонента, но должно определяться соотношением энтропийных характеристик эвтектических компонентов фаз. Тогда такой график позволяет находить изменение состава эвтектики $Q + Or$ в зависимости от изменения содержания в расплаве любого летучего, если его растворение может быть описано как реакция кислотно-основного взаимодействия.

Предположение о независимости основности эвтектического расплава от вида и концентрации активного вполне подвижного компонента дает возможность целесообразно планировать эксперимент для количественной оценки смещений эвтектик в результате кислотно-основного взаимодействия. Для этого нужно иметь параметры эвтектики в отсутствие активного вполне подвижного компонента j (E_1) и при некоторой его концентрации в расплаве (E_2). Затем необходимо получить данные по изменению pO расплава состава эвтектики E_2 при различных кон-

центрациях активного компонента. Экстраполяция этой зависимости к нулевому значению N_j^L позволит найти соответствие между ΔpO и N_i . Последнее с известным приближением может быть отнесено к произвольному активному компоненту. Что касается метода количественной оценки изменения pO расплава, то для этого могут использоваться данные по растворимости летучего компонента. В будущем, после разработки соответствующих ячеек и методик исследования при высоких давлениях и температурах, очевидно, будет целесообразно применение электрохимических методов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Жариков В. А.* Основы физико-химической петрологии. М.: Изд-во МГУ, 1976.
2. *Иванов И. П.* Экспериментальное изучение открытых систем с вполне подвижными компонентами, моделирующих минеральные равновесия при метаморфизме и метасоматизме.— В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1975. Вып. V.
3. *Коржинский Д. С.* Кислотно-основное взаимодействие компонентов в силикатных расплавах и направление котектических линий.— ДАН СССР, 1959, 128, № 2.
4. *Коржинский Д. С.* Кислотность-щелочность при магматических процессах.— В кн.: Доклады советских геологов на Международном геологическом конгрессе, XXI сессия. Киев: Изд-во АН УССР, 1960.
5. *Коржинский Д. С.* Вывод термодинамических потенциалов открытых систем с внешне задаваемыми кислотностью и восстановленностью.— В кн.: Проблемы геохимии. М.: Наука, 1965.
6. *Коржинский Д. С.* Кислотно-основное взаимодействие в расплавах.— В кн.: Исследование природного и технического минералообразования. М.: Наука, 1966.
7. *Коржинский Д. С.* Теоретические основы анализа парагенезисов минералов. М.: Наука, 1973.
8. *Кузнецов А. Д., Эпельбаум М. Б.* Изменение эвтектических отношений в системе кварц+ортоклаз в зависимости от различной кислотности равновесного флюида.— ДАН СССР, 1975, 223, № 1.
9. *Кузнецов А. Д., Эпельбаум М. Б.* Экспериментальное изучение эффекта кислотно-основного взаимодействия в кислых расплавах. I. Методика и результаты изучения эвтектики кварц+ортоклаз при различной кислотности равновесного флюида.— В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1977. Вып. VI.
10. *Кузнецов А. Д., Эпельбаум М. Б.* Экспериментальное изучение эффекта кислотно-основного взаимодействия в кислых расплавах. II. Влияние кислотности равновесного флюида на смещение эвтектик кварц+ортоклаз и кварц+ортоклаз+биотит.— В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1978. Вып. VIII.
11. *Мельник Ю. П.* Термодинамические константы для анализа условий образования железных руд. Киев: Наукова думка, 1972.
12. *Перчук Л. Л.* Эффект кислотно-основного взаимодействия компонентов в системе згирин—геденбергит—диопсид.— ДАН СССР, 1962, 147, № 6.
13. *Рябчиков И. Д.* Термодинамика флюидной фазы гранитоидных магм. М.: Наука, 1975.
14. *Рябчиков И. Д., Когарко Л. Н.* Влияние замены анионов на кислотность магматического расплава.— Геохимия, 1963, № 3.
15. *Эпельбаум М. Б.* Изменение основности и некоторые структурные особенности кислых водосодержащих расплавов.— В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1974. Вып. IV.

16. *Kilinc I. A., Burnham C. W.* Partitioning of chlorine between a silicate melt and co-existing aqueous phase from 2 to 8 kilobars.— *Econ. Geol.*, 1972, 67, N 2.
17. *Kushiro I.* On the nature of silicate melt and its significance in magma genesis: regularities in the shift of the liquidus boundaries involving olivine, pyroxene, and silica minerals.— *Amer. J. Sci.*, 1975, 275, 411—431.
18. *Scholze H., Mulfinger H., Franz H.* Bestimmung der physikalischen und chemischen Löslichkeit von Gasen in Glasschmelzen (He und H₂O).— In: *Advances in glass technology*. New York, 1962.
19. *Shaw H. R.* The four-phase curve sanidine — quartz — liquid — gas between 500 and 4000 bars.— *Amer. Miner.*, 1963, 48, N 7—8.
20. *Tuttle O. F., England J. L.* Preliminary report on the system SiO₂—H₂O.— *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 1955, 66, 149—152.

*Институт экспериментальной минералогии АН СССР,
Черноголовка*

РАВНОВЕСНЫЕ И НЕРАВНОВЕСНЫЕ ТИПЫ ГРАНИТНЫХ ПОРОД В СВЯЗИ С ИЗУЧЕНИЕМ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПНОГО ВОДОРОДА

И. Курода, Т. Сузуоки, С. Матсуо

ВВЕДЕНИЕ

Ранее было показано [6, 7, 11; неопубликованные данные], что гранитные породы могут быть подразделены на равновесные и неравновесные в зависимости от характера распределения водорода между сосуществующими биотитом и амфиболом. В породах равновесного типа отношения D/H в сосуществующих биотите и амфиболе согласуются с экспериментальными данными Т. Сузуоки и С. Эпштейна [12], тогда как для неравновесного типа значения D/H этих минералов обнаруживают расхождение с результатами эксперимента. Согласно Т. Сузуоки и С. Эпштейну [12], коэффициент распределения D/H между водным силикатом (слюда и амфибол) и водой можно выразить следующим образом:

$$10^3 \ln \alpha_{M-W} = -22,4 \cdot 10^6 T^{-2} + 28,2 + (2X_{Al} - 4X_{Mg} - 68X_{Fe}), \quad (1)$$

где α_{M-W} — (D/H)_{минерал} / (D/H)_{вода}; T, °K — температура равновесия, X — атомная доля катионов в шестерной координации.

В условиях равновесия биотит и амфибол можно рассматривать как один минерал.

Уравнение (1), полученное в результате обменных опытов с использованием гидротермальной методики, справедливо для диапазона температур 400—850° С. Установлено, что изотопное равновесие между биотитом и амфиболом, с одной стороны, и сосуществующей водой — с другой, ведет к установлению равновесия также между биотитом и амфиболом. Коэффициент распределения отношения D/H для условия равновесия между биотитом и амфиболом выражается с помощью уравнения (1):

$$10^3 \ln \alpha_{bi-ho} = (2X_{Al} - 4X_{Mg} - 68X_{Fe})_{bi} - (2X_{Al} - 4X_{Mg} - 68X_{Fe})_{ho}, \quad (2)$$

где $\alpha_{bi-ho} = (D/H)_{\text{биотит}} / (D/H)_{\text{амфибол}}$.

В большинстве случаев X_{Al} является величиной, пренебрежимо малой как для биотита, так и для амфибола, поэтому можно допустить $X_{Mg} = 1 - X_{Fe}$. В этом случае уравнение (2) может быть представлено как¹:

$$\delta D_{bi} - \delta D_{ho} \simeq 64[(X_{Fe})_{ho} - (X_{Fe})_{bi}]. \quad (3)$$

Из этого уравнения следует, что наклон кривой биотит — амфибол на графике $\delta D - X_{Fe}$ равен —64 при установлении изотопного равновесия для данной температуры. Кривая, построенная по уравнению (3), обозначена пунктирной линией на рис. 1.

Наклон кривой биотит — амфибол на графике $\delta D - X_{Fe}$, равный —64, означает, что эти минералы находятся в изотопном равновесии. Это позволяет рассчитать величину δD для пары биотит — амфибол при $X_{Fe} = 0$. Используя уравнение (1) и исключая X_{Al} , получим:

$$\delta D_{\text{минерал}}^0 - \delta D_{\text{вода}} \simeq 22,4 \cdot 10^6 T^{-2} + 24,2. \quad (4)$$

В этом выражении $\delta D_{\text{минерал}}$ обозначает величину δD пары биотит — амфибол, экстраполированную² для $X_{Fe} = 0$ (или $X_{Mg} = 1$). Уравнение (4) позволяет оценить температуру равновесия биотит — амфибол по значению δD сосуществующей с этими минералами воды, или, наоборот, можно рассчитать δD воды, если температура равновесия известна по другим данным. Однако этот вывод справедлив лишь в тех случаях, когда количество сосуществующей воды значительно превышает количество воды в водосодержащих минералах.

¹ δD_{bi} определяется как $[(D/H)_{bi} / (D/H)_{\text{SMOW}} - 1] \cdot 10^3$. Следовательно, $10^3 \ln \alpha_{bi-ho} \approx \delta D_{bi} - \delta D_{ho}$, когда $[10^3 \delta D]$ значительно меньше единицы.

² $\delta D_{bi}^0 = \delta D_{ho}^0$, если пара минералов биотит — амфибол находится в изотопном равновесии.

Кривые, соответствующие биотиту и амфиболу в породах не-равновесного типа, проходят почти перпендикулярно оси X_{Fe} на графике $\delta D - X_{Fe}$ (см. рис. 4).

ВОДА В ГРАНИТНОЙ МАГМЕ

Со времени известной экспериментальной работы Р. Горансона [4] появился целый ряд исследований [12—14 и др.], посвященных оценке содержания воды в расплавах в зависимости от температуры и давления и ее роли при кристаллизации гранитных и близких по составу к гранитному расплавам. К. У. Барнем [1] считает, что при давлении около 10 кбар, которое эквивалентно давлению у основания коры, возникает обширная зона несмеси-мости между водонасыщенным гранитным расплавом, содержащим 20% воды, и водным флюидом, в котором растворено около 10% силикатного материала. Следовательно, в условиях высоких температур и давлений вода в гранитной магме может растворяться в гранитном расплаве и входить в состав водного флюида, растворяющего небольшое количество силикатов. Т. Сузуоки и С. Эпштейн выполняли эксперименты в автоклавах при давлении 1 кбар и температурах 400—800°С. Был измерен коэффициент распределения изотопов водорода между чистой водой и водосодержащими минералами при большом избытке воды по сравнению с водными минералами.

Коэффициенты распределения изотопов водорода между водосодержащим минералом и растворенной водой, с одной стороны, и тем же минералом и водным флюидом — с другой, должны иметь различные значения. Т. Сузуоки и С. Эпштейн [12] экспериментально определили величину α , являющуюся произведением α_2 и α_1 (рис. 2). Если в магме присутствует водный флюид, то по уравнению (3) можно установить, находятся ли два водосодержащих силиката в состоянии изотопного равновесия. С другой стороны, если водный флюид отсутствует, то изотопное распределение должно контролироваться величиной α_2 , для которой нет соответствующих данных по температуре, давлению и свойствам. Относительно α_1 предварительные данные экспериментов по системе альбитовый расплав — вода при высоких температурах и давлениях показали, что содержание дейтерия в растворенной воде выше, чем в водном флюиде, однако в системе кварцевый расплав — вода наблюдается обратная ситуация, т. е. содержание дейтерия в растворенной воде понижено (неопубликованные данные). Полученные результаты указывают на сильную зависимость α_1 от химического состава расплава. Следовательно, α_2 также должна зависеть от химического состава расплава, поскольку $\alpha_2 = \alpha/\alpha_1$.

РАВНОВЕСНЫЙ ТИП ПОРОД

Для этого типа пород можно рассчитать значения δD водного флюида, находящегося в равновесии с биотитом и амфиболом, при условии, что температура равновесия известна или может быть оценена.

В качестве образца были взяты гранитные породы мелового периода из горного массива Китаками [6] (рис. 3). Установлено, что для пород южной части района Китаками характерен узкий диапазон значений δD^0 в биотитах и амфиболах; породы с низким содержанием SiO_2 показывают высокие значения δD^0 , тогда как высоким содержаниям SiO_2 соответствуют низкие значения δD^0 . Принято считать, что породы с повышенным содержанием SiO_2 кристаллизуются при более низкой температуре. Приняв температуру кристаллизации 800 и 550°С соответственно для пород с низким и высоким содержанием SiO_2 и используя уравнение (4), получим значения δD водного флюида в диапазоне от -29 до -37% .

Результаты исследований позволяют отнести японские граниты мелового и третичного периодов, за исключением пояса Риоке, к равновесному типу. Альпийские третичные граниты массива Бергель¹ также являются равновесными (неопубликованные данные).

По нашим данным, δD водных флюидов в этих гранитах равновесного типа составляют от -20 до -100% . Все массивы из района Китаками обнаруживают близкие значения δD , но иногда наблюдаются довольно большие расхождения даже в пределах одного пояса. Следует отметить, однако, что в пределах одной интрузии значения δD , как правило, близки.

НЕРАВНОВЕСНЫЙ ТИП ПОРОД

Величина отношения D/H между сосуществующими биотитами и амфиболами (рис. 4) из гранитного массива Рапакиви (Финляндия) указывает на отсутствие равновесия между этими минералами². Обнаружены большие различия между значениями δD в амфиболах и биотитах, причем в амфиболах δD ниже, чем в биотитах. Биотиты и амфиболы имеют близкую железистость, хотя в породах равновесного типа величина X_{Fe} в амфиболах обычно ниже на 0,1, чем в биотитах.

Сосуществующие флогопит и рихтерит из слюдяных нодулей южноафриканских кимберлитов также относятся к неравновесному типу [8]. Сюда же могут быть отнесены флогопит и амфибол из шведского алноита³ (неопубликованные данные).

¹ Образцы любезно предоставлены проф. А. Моттана из Болонского университета, Италия.

² Эти данные будут опубликованы совместно с Т. Ямада и К. Фудзимото.

³ Образец любезно предоставлен докт. Б. Ронге из Геологического института, Гетеборг, Швеция.

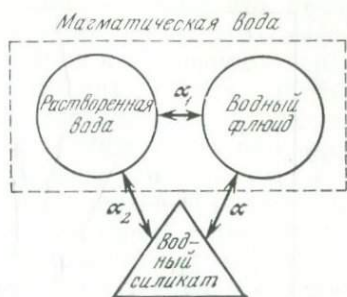
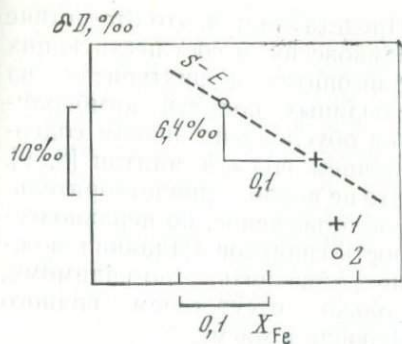


Рис. 1. График зависимости δD от X_{Fe} для биотита (1) и амфибола (2). Наклон пунктирной линии S—E соответствует расчетам по уравнению (3)

Рис. 2. Соотношения коэффициентов распределения в магме. Коэффициент распределения, рассчитанный Сузуоки—Эпштейном, соответствует $\alpha = \alpha_1 \cdot \alpha_2$

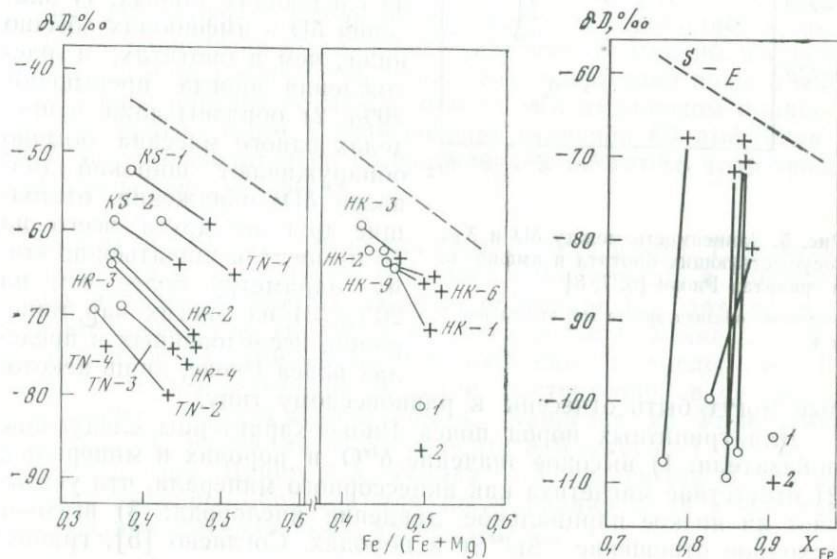


Рис. 3. Зависимость между δD и X_{Fe} для амфибола (1) и биотита (2) из гранитного массива южной части горного района Китаками [6]

Рис. 4. Зависимость между δD и X_{Fe} сосуществующих амфибола (1) и биотита (2) в гранитах Рапакиви (Финляндия, неопубликованные данные)

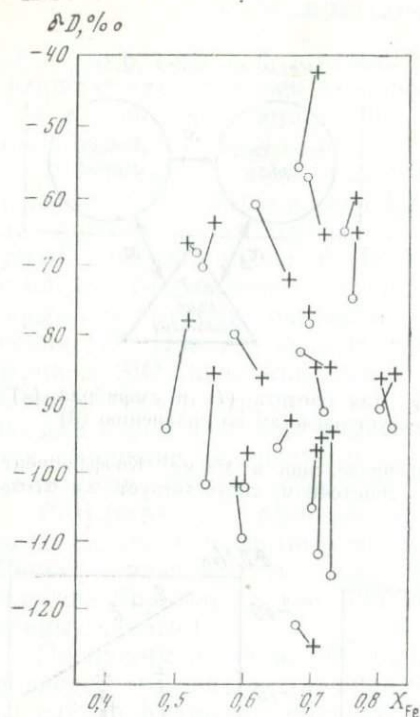


Рис. 5. Зависимость между δD и X_{Fe} сосуществующих биотита и амфибола в гранитах Риоке [6, 7, 8]

Условные обозначения те же, что на рис. 3 и 4

рые могут быть отнесены к равновесному типу.

Для гранитных пород пояса Риоке характерны следующие показатели: 1) высокое значение $\delta^{18}O$ в породах и минералах; 2) отсутствие магнетита как акцессорного минерала, что указывает на низкое парциальное давление кислорода; 3) высокое исходное отношение $^{87}Sr/^{86}Sr$ в породах. Согласно [5], гранитная магма пояса Риоке заполняла слои метаморфические пелит-псаммитовые породы и активно взаимодействовала с ними. Высокие значения $\delta^{18}O$ и высокое первоначальное отношение $^{87}Sr/^{86}Sr$ в гранитных породах отражают высокие значения этих величин в осадочных породах, а наличие карбонатного материала в последних способствует созданию существенно восстановительных условий в гранитной магме.

Объяснить это состояние нарушенного равновесия можно на основании следующих посылок: 1) исходная магма до ассимиляции осадочных пород была недосыщена водой, распределен-

Представляется, что отсутствие равновесия в сосуществующих флогопитах и рихтеритах из слюдяных нодулей кимберлитов обусловлено низким содержанием воды в мантии [8, 9]. Это не вполне удовлетворительное объяснение, но неравновесность гранитов Рапакиви можно объяснить, по-видимому, только отсутствием водного флюида в магме.

На основании характеристик отношения D/H сосуществующие биотиты и амфиболы в гранитах Риоке следует отнести к неравновесному типу (рис. 5). Этот вывод основан на следующих данных: 1) значения δD в амфиболах обычно ниже, чем в биотитах, и расхождения иногда превышают 20‰; 2) образцы даже в пределах одного массива обычно обнаруживают широкий диапазон δD : обнажения, отстоящие друг от друга всего на 10 м, могут различаться по этому параметру более чем на 20‰; 3) из многих пар минералов, исследованных в пределах пояса Риоке, лишь некото-

ной в ней равномерно; 2) значение δD исходной магматической воды было низким и оставляло от -80 до -90% , что, по-видимому, близко к содержанию воды в мантии [3, 9]; 3) амфибол по сравнению с биотитом более устойчив к повторному перераспределению изотопов водорода на поздних стадиях кристаллизации. Отсюда может быть сделан следующий вывод: некоторое количество амфибола и биотита кристаллизовалось при участии воды с низким значением δD и в условиях, равновесных с исходной магмой, образованной в верхней мантии (нижняя часть рис. 5). Затем магма, содержащая некоторое количество кристаллов, внедрялась в кору, и при этом часть магмы реагировала с окружающими породами. Величина δD воды в осадочных пелит-псаммитовых образованиях должна быть довольно высокой (выше -50%) вследствие большого количества хлорсодержащих минералов, кристаллизовавшихся в присутствии первичной морской воды в период диагенеза. После завершения процесса ассимиляции величина δD магматической воды, вероятно, повысилась. В такой обстановке происходила непрерывная кристаллизация водосодержащих силикатов с повышенным значением δD , а ранее образованные минералы стремились к достижению равновесия в этих новых условиях. Возможно, что вследствие низкой температуры и низкого содержания воды в магме изотопное равновесие между биотитом и амфиболом полностью достигнуто не было. Следовательно, величина δD амфибола изменяется незначительно по сравнению с биотитом, что приводит к нарушению равновесия.

Авторы выражают признательность К. Фудзимото, Т. Кинугава, Т. Кубота и А. Окубо за оказанную ими помощь в лабораторных и полевых работах. Особую благодарность авторы выражают профессору И. Харья из Университета Хоккайдо за его участие в экспериментальном изучении распределения D/H между водным флюидом и водой, растворенной в силикатных расплавах. Авторы благодарны С. Канисава из Университета Тохоку, Н. Мураками из Университета Ямагуши, Т. Ямада из Университета Шиншу и Х. Танака из Университета Ямагата за предоставление образцов для исследования и за критические замечания, высказанные в адрес статьи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Burnham C. W. Hydrothermal Fluid at the Magmatic Stage: Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits/Ed. by H. L. Barnes. New York: Holt, Rinehart and Winston, 1967, p. 34—76.
2. Burnham C. W., Davis N. F. The role of H_2O in silicate melts: 1. P—V—T relations in the system $MaAlSi_3O_8—H_2O$ to 10 kilobars and $1000^\circ C$.— Amer. J. Sci., 1971, 270, 54—79.
3. Craig H., Lupton J. E. Primordial neon, helium and hydrogen in oceanic basalts.— Earth and Planet. Sci. Lett., 1976, 31, 369—385.

4. *Goranson R. W.* Silicate water systems: phase equilibria in the $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{—H}_2\text{O}$ and $\text{KAlSi}_3\text{O}_8\text{—H}_2\text{O}$ systems at high temperature and pressures.— *Amer. J. Sci.* 5th ser., 1938, 35-A, 71—79.
5. *Honma H.* Genetic relationship between the Hiroshima and Ryoke granites as indicated by some geochemical evidences.— *Pap. Inst. Term. Spring. Res. Okayama Univ.*, 1976, N 45, 33—46.
6. *Kuroda Y., Suzuoki T., Matsuo S., Kanisawa S.* D/H fractionation of coexisting biotite and hornblende in some granitic masses.— *J. Jap. Assoc. Mineral., Petrol. and Econ. Geol.*, 1974, 69, 95—102.
7. *Kuroda Y., Suzuoki T., Matsuo S., Kanisawa S.* D/H fractionation of coexisting biotite and hornblende in some granitic masses. A supplement.— *J. Jap. Assoc. Mineral., Petrol. and Econ. Geol.*, 1975, 70, 352—362.
8. *Kuroda Y., Suzuoki T., Matsuo S., Aoki K.* D/H ratios of the coexisting phlogopite and richterite from mica nodules and a peridotite in the South African kimberlites.— *Contribs Mineral. and Petrol.*, 1975, 52, 315—318.
9. *Kuroda Y., Suzuoki T., Matsuo S.* Hydrogen isotope composition of deep-seated water.— *Contribs Mineral. and Petrol.*, 1977, 60, 311—315.
10. *Kuroda Y., Fujimoto K., Suzuoki T., Matsuo S.* D/H ratios of hydrous silicates from the metamorphic and granitic rocks in the Iga — Ueno and Komagane districts of the Ryoke belt.— *J. Geol. Soc. Jap.*, 1977, 83, 353—357.
11. *Kuroda Y., Suzuoki T., Matsuo S. et al.* D/H ratios of biotites and hornblendes from some granitic rocks in the Chigoku district, Southwest Japan.— *J. Geol. Soc. Jap.*, 1977, 83.
12. *Suzuoki T., Epstein S.* Hydrogen fractionation between OH-bearing silicate minerals and water.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 1976, 40, 1229—1240.
13. *Tuttle O. F., Bowen N. L.* Origin of granite in the light of experimental studies in the system $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{—KAlSi}_3\text{O}_8\text{—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$.— *Geol. Soc. Amer. Mem.*, 1958, 74, 1—154.
14. *Wyllie P. J., Huang W. L., Stern C. R., Maaloe S.* Granitic magmas: possible and impossible sources, water contents, and crystallization sequences.— *Can. J. Sci.*, 1976, 13, 1007—1019.

Университет Шинсю, Геологический факультет,
Япония

Метеорологическое агентство, Отдел изучения моря,
Токио, Япония

Токийский технологический институт, Химический факультет,
Токио, Япония

ПОВЕДЕНИЕ КАЛИЯ И СОПУТСТВУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПРОЦЕССАХ ГЛУБИННОГО АНАТЕКСИСА

И. Д. Рябчиков

Работы Д. С. Коржинского, подчеркивавшего особую роль щелочей при формировании магматических пород [2], стимулировали развитие исследований по геохимии калия и натрия в глубинных процессах. Однако, несмотря на огромный фактический материал, в поведении щелочных элементов еще много неясного. Например, не выяснены причины, приводящие к значительным вариациям концентраций калия в магмах определенного типа

(в частности, в базальтах и андезитах) при несущественных изменениях содержаний других петрогенных элементов. В настоящей работе проводится анализ магматических равновесий с участием калиевых минералов, которые должны сопровождаться интенсивным межфазовым разделением калия, сопутствующих ему малых элементов, а также некоторых летучих и рудных компонентов.

Изучение магматических комплексов, приуроченных к зоне перехода от континентов к океану, позволило обнаружить в них характерную петро- и геохимическую зональность, в частности возрастание содержания калия, а также увеличение концентраций рубидия, стронция, бария и рост Rb/K отношений в направлении от океана к матерiku [5, 8, 7, 10, 17]. В ряде случаев в пределах островных дуг намечается корреляция между содержаниями указанных элементов и глубиной зоны Беньюфа — Заварицкого. Аналогичные тенденции характерны и для возрастных рядов магматических пород: с переходом к более молодым членам магматических серий при равной кремнекислотности пород наблюдается повышение концентраций калия и сопутствующих элементов [10].

Важно также подчеркнуть, что, по данным многих исследователей [3, 1, 11], рост калиевости кислых и средних магм коррелируется с повышением их редкометалльной рудоносности. В связи с этим физико-химическое истолкование указанных закономерностей должно стимулировать совершенствование критерия потенциальной рудоносности магматических систем.

Одна из возможных причин закономерных вариаций содержаний окиси калия в магматических сериях была детально рассмотрена в статье Б. Марша и И. Кармайкла [13]. Эти авторы указывают, что повышение давления, происходящее при погружении базальтового субстрата в подкорковые зоны Земли, должно приводить к разложению альбитового и анортитового компонентов полевошпатовой фазы с переходом их в миналы клинопироксена (жадеит и молекула Чермака) и граната (гроссулар). В результате будет происходить резкое обогащение полевошпатовой фазы санидиновым компонентом, устойчивым вплоть до очень высоких давлений [4], и освобождение части кремнезема, который реагирует с оливином, образуя ортопироксен, что в конечном итоге может привести к появлению фаз свободной SiO_2 . Поэтому селективное плавление базальтового субстрата на глубинах свыше 100 км должно вызывать образование насыщенных кремнеземом и обогащенных калием магм.

Приведенная схема удовлетворительно объясняет корреляцию содержаний калия с глубиной зарождения магм, но она не согласуется с наблюдаемыми вариациями концентраций малых элементов в магматических сериях. Действительно, поскольку коэффициенты сокристаллизации $D_{\text{Rb/K}}$ и $D_{\text{Ba/K}}$ (где $D_{\text{Rb/K}} =$

$\left. \begin{matrix} = (Rb/K)^{Tb} \\ (Rb/K)^{Ж} \end{matrix} \right\}$ сильно возрастают при переходе от плагиноклазов к

калиевому полевоému шпату [9, 18], по мере погружения зоны селективного плавления на фоне общего увеличения содержания калия в силикатном расплаве отношения Rb/K, Ba/K должны падать. На самом деле наблюдаются обратные соотношения.

Наряду с этим следует принять во внимание, что в присутствии воды и ферромагнезиальных силикатов при температурах солидуса базальтового субстрата в области высоких давлений калиевый полевой шпат должен замещаться флогопитом. В связи с этим представляется целесообразным рассмотреть влияние присутствия флогопита на протекание глубинного анатексиса, а также на поведение петрогенных, летучих и малых компонентов в ходе подобных процессов.

В условиях высоких давлений водяного пара флогопит начинает плавиться при гораздо более высоких температурах, чем санидин. Например, при $P_{H_2O} = 10$ кбар начало плавления флогопита наблюдается при 1040°C [14], а санидина — при 840°C [20]. При дальнейшем повышении давления воды эти различия становятся еще более существенными. Отсюда можно заключить, что при достаточно высоких давлениях поля кристаллизации флогопита в водно-силикатных системах должны быть шире, чем поля санидина. Действительно, рассмотрение фазовых диаграмм ряда силикатных систем позволяет заключить, что котектические взаимоотношения санидина с диопсидом, форстеритом, фаялитом, анортитом и шпинелью достигаются при содержании компонента $KAlSi_3O_8$ более 90 вес.%. С другой стороны, согласно экспериментальным данным Б. Мисена и А. Бетчера [16], расплав, состав которого близок к андезиту, содержит в присутствии большого количества флогопита при $P_{H_2O} = 15$ кбар и $T = 1025-1150^\circ\text{C}$ всего 0,1—0,6 вес.% K_2O . Сопоставляя все эти результаты, мы можем построить полуколичественную диаграмму, отражающую взаимоотношения между полями кристаллизации флогопита и санидина (см. рисунок). Эта диаграмма схематически изображает проекцию сечения ликвидуса многокомпонентной системы $CaO-MgO-KAlO_2-SiO_2-H_2O$ поверхностью, вдоль которой активность MgO буферруется присутствием определенных минеральных ассоциаций (например, энстатит + кристаллический кремнезем или энстатит + форстерит), на плоскость санидин — диопсид — вода. С известной степенью приближения подобная диаграмма может быть использована для описания фазовых взаимоотношений в более сложной системе, в которой часть магния замещается на железо, имеется натрий (главным образом в качестве жадеитового минала моноклинного пироксена), в пироксен входит молекула Чермака и присутствует гранат в качестве отдельной минеральной фазы.

линий, соединяющих фигуративную точку валового состава системы (точка X) с точкой состава жидкости (точка E_1) и точками, отвечающими составам диопсида (Di) и флогопита (Ph) (см. рисунок). При дальнейшем повышении температуры состав жидкости, равновесной одновременно с диопсидом и флогопитом, будет смещаться вдоль линии E_1P вплоть до точки N, при достижении которой будут израсходованы последние кристаллы флогопита. На отрезке E_1N происходит (см. рисунок) непрерывное возрастание содержания калия в жидкой фазе в ходе прогрессирующего плавления. При дальнейшем нагревании системы состав расплава будет изменяться от точки N к точке X, и концентрации в нем калия начнут уменьшаться. Рассмотренный путь частичного плавления отвечает варианту полного установления равновесия жидкой фазы с остающимися кристаллами. В случае же фракционного плавления, т. е. немедленного удаления выплавляемой жидкости из сферы установления равновесия с кристаллическими минералами, состав первых порций выделяющийся жидкости, как и в ходе равновесного процесса, должен отвечать точке E_1 (см. рисунок). После исчезновения водного флюида наступит перерыв в образовании расплава, и лишь после повышения температуры на определенную величину вновь начнется плавление с образованием жидкой фазы, отвечающей точке P. На этой стадии опять произойдет температурная остановка, расплав будет сохранять состав, отвечающий точке P, вплоть до израсходования кристаллов флогопита. При дальнейшем повышении температуры опять наступит перерыв в плавлении твердых фаз, а затем появится новая жидкая фаза с низким содержанием K_2O . Таким образом, в ходе фракционного плавления концентрации калия в последовательно выплавляемых порциях расплава проходят через еще более резко выраженный максимум, чем в случае равновесного процесса, поскольку точка P характеризуется гораздо более высокими содержаниями K_2O , чем E_1 .

Итак, можно заключить, что вопреки общепринятым взглядам на калий как на «некогерентный» или «несовместимый» компонент [6] на начальных стадиях плавления базитового или гипербазитового субстрата в присутствии воды концентрации его в расплаве должны заметно возрастать, и лишь при дальнейшем прогрессивном развитии процесса они пройдут через максимум и начнут снижаться. Аналогичным образом будут вести себя другие компоненты, главным концентратором которых является биотит. К ним в первую очередь относятся рубидий и другие редкие щелочи, барий и фтор. Поскольку коэффициенты распределения рубидия и бария между биотитом и силикатным расплавом выше, чем коэффициент распределения калия [18, 9], возрастание содержаний указанных микрокомпонентов в расплаве в процессе анатексиса флогопитсодержащего исходного субстрата должно происходить более быстрыми тем-

тами, чем увеличение концентрации калия. Действительно, как указывалось выше, имеющийся геохимический материал показывает, что в пределах островных дуг и окраинных зон континентов прослеживается тенденция к увеличению отношений Rb/K и Ba/K параллельно росту абсолютных содержаний калия в магматических породах [10].

Приведенные выше соображения позволяют выдвинуть гипотезу о том, что возрастание содержаний калия и сопутствующих элементов во времени и в пространстве (в направлении от океана к континенту) обусловлено увеличением степени плавления субстрата, главным концентратором указанных элементов в котором является биотит. При этом в ходе прогрессивного плавления в более поздних порциях магмы должны относительно возрастать содержания компонентов с высокими значениями коэффициентов распределения, входящих не только в биотит, но и в другие кристаллические фазы. В частности, при увеличении степени плавления следует ожидать роста отношений Mg/Fe, поскольку железо всегда обогащает расплав в большей степени, чем магний, относительно сосуществующих с магмой кристаллических фаз. Этот вывод, вытекающий из предложенной гипотезы, находится в согласии со снижением степени обогащения железом богатых калием пород в районах островных дуг [10].

Основываясь на рассмотренной схеме, можно предсказать, что параллельно увеличению в расплаве содержаний калия в ходе прогрессивного плавления исходного субстрата должны возрастать концентрации в магме ряда летучих и рудных компонентов (F, Sn), концентрирующихся в биотите. Это может явиться одной из главных причин металлогенической специализации богатых калием магм в отношении ряда редких металлов, отмечаемой многими геологами [3, 1, 11]. Общность путей миграции калия, олова и фтора в магматическом процессе как отражение равновесий с участием биотита подчеркивалась нами ранее [19].

Одним из следствий селективного плавления базитового субстрата в пределах поля устойчивости флогопита должна быть определенная эволюция состава летучих компонентов, растворенных в последовательно возникающих порциях магматического расплава. Из рассмотрения приведенной диаграммы следует, что в самом начале процесса должны возникать расплавы с высокими содержаниями воды (точка E_1), а затем по мере повышения температуры и увеличения степени плавления содержания воды в магмах должны снижаться (при изменении состава жидкой фазы от точки E_1 в направлении к точке P). В то же время, как указывалось выше, пока в остаточном субстрате присутствует флогопит, концентрация фтора в выплавляемых магмах должна возрастать. Таким образом, начальный этап селективного плавления базитового субстрата должен характе-

ризваться резким повышением отношения F/H_2O в силикатном расплаве.

Можно предположить, что при кристаллизации более ранних (высоководных) и относительно более поздних (более сухих) порций магмы они будут существенно различными. В первом случае следует ожидать выделения значительных количеств амфибола при затвердении магматического расплава в условиях умеренных глубин, а во втором — роль амфибола должна быть более ограниченной. Учитывая, что структура амфибола благоприятна для вхождения в нее фтора и многих других компонентов, для высоководных и низкокалиевых магматических серий должно наблюдаться обеднение остаточного расплава рудными металлами в ходе кристаллизационной дифференциации, а для низководных и высококалиевых магм тенденция может быть обратной. Таким образом, различия в режиме летучих компонентов исходных магм, определяемые условиями их генерации, также могут оказать существенное влияние на металлогенические характеристики продуктов их эволюции.

Таким образом, имеющиеся экспериментальные данные свидетельствуют о значительно более широких полях устойчивости флогопита в водно-силикатных системах по сравнению с калиевым полевым шпатом. Следовательно, на начальных стадиях селективного плавления содержания калия могут находиться в обратной зависимости от равновесного давления воды в системе, в связи с чем при глубинном анатексисе водосодержащего базальтового субстрата вначале должны появляться водонасыщенные низкокалиевые расплавы, а затем по мере разбавления магмы силикатными компонентами содержание воды в ней падает, а концентрация калия растет. Аналогичным образом будут вести себя другие элементы, концентрирующиеся в биотите, в частности фтор и некоторые рудные компоненты. Увеличение в более поздних, обогащенных калием расплавах содержаний ряда рудных компонентов и фтора, являющегося их переносчиком, объясняет повышенную рудогенерирующую способность этих магм.

Приведенные соображения о параллелизме в поведении калия, фтора и ряда рудных элементов применимы не только к селективному плавлению базальтового вещества, но и к другим процессам, включающим взаимодействие биотита с силикатным расплавом, в частности к генерации кислых магм за счет палингенеза метаосадочных толщ. Можно ожидать, что на начальных стадиях плавления метапелитовых пород, протекающих в условиях относительно низких температур и повышенных давлений воды, обеспечивающих значительную устойчивость биотита, будут возникать низкокалиевые магмы типа плагиогранитов, обедненные фтором, оловом и рядом других рудных компонентов, а при дальнейшем повышении температуры плавление бу-

дет происходить с параллельным разложением биотита, в результате чего содержания калия, фтора и рудных металлов в расплаве возрастут. Возможно, гранитные расплавы, с которыми связано редкометалльное оруденение, появляются в ходе дальнейшей эволюции подобных низководных и высокофтористых магм, возникающих на поздних стадиях анатексиса пород континентальной коры.

Предложенная в данной работе модель вынужденно схематична. Отсутствие необходимой физико-химической информации препятствует более детальному рассмотрению процессов, ведущих к формированию андезитовых магм. Весьма вероятно, что эти процессы, в отличие от рассмотренного выше механизма, многостадийны. Однако и в ходе многостадийных процессов участие биотита в магматических равновесиях может объяснить специфику поведения рудных и летучих компонентов, индикаторами которой являются калий и сопутствующие ему малые элементы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Барсуков В. Л. Основные черты геохимии олова. М.: Наука, 1973.
2. Коржинский Д. С. Принцип подвижности щелочей при магматических явлениях.— В кн.: Академику Д. С. Белянкину к 70-летию со дня рождения. М.: Изд-во АН СССР, 1946.
3. Руб М. Г. Проблема рудоносности гранитоидов.— В кн.: Актуальные вопросы современной петрологии. М.: Наука, 1974.
4. Ahrens T. I., Liu H. P. A shock-induced phase change in orthoclase.— *J. Geophys. Res.*, 1973, 78, 1274.
5. Dickinson W. R., Hatherton T. Andesitic volcanism and seismicity around the Pacific.— *Science*, 1967, 157, 801—803.
6. Green D. H., Ringwood A. E. The genesis of basaltic magmas.— *Contribs Mineral. and Petrol.*, 1967, 15, 103—190.
7. Hatherton T. The geophysical significance of calc-alkaline andesites in New Zealand.— *N. Z. J. Geol. and Geophys.*, 1969, 12, 436.
8. Hatherton T., Dickinson W. R. The relationship between andesitic volcanism and seismicity in Indonesia, the Lesser Antilles, and other island arcs.— *J. Geophys. Res.*, 1968, 74, 5301.
9. Higuchi H., Nagasawa H. Partition of trace elements between rock-forming minerals and the host volcanic rocks.— *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 1969, 7, N 3.
10. Jakes P., White A. J. R. Major and trace element abundances in volcanic rocks of orogenic areas.— *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 1972, 83, N 1.
11. Kesler S. E., Issigonis M. J., Van Loon J. C. An evaluation of the use of halogen and water abundances in efforts to distinguish mineralized and barren intrusive rocks.— *J. Geochem. Explor.*, 1975, 4, N 2.
12. Lambert I. B., Wyllie P. J. Melting in the deep crust and upper mantle and the nature of the low velocity layer.— *Phys. Earth and Planet. Inter.*, 1970, 3, 316—322.
13. Marsh B. D., Carmichael I. S. E. Benioff zone magmatism.— *J. Geophys. Res.*, 1974, 79, N 8.
14. Modreski P. J., Boettcher A. L. The stability of phlogopite+enstate at high pressures: a model for micas in the interior of the Earth.— *Amer. J. Sci.*, 1972, 272, 852—869.
15. Moore S. G. Water content of basalt erupted on the ocean floor.— *Contribs Mineral. and Petrol.*, 1970, 28, N 4.

16. *Mysen B. O., Boettcher A. L.* Melting of hydrous mantle: II. Geochemistry of crystals and liquids formed by anatexis of mantle peridotite at high pressures and high temperatures as a function of controlled activities of water, hydrogen, and carbon dioxide.—*J. Petrol.*, 1975, 16, pt. 3, 549—593.
17. *Nielson D. R., Stoiber R. E.* Relationship of potassium content in andesitic lavas and depth to the seismic zone.—*J. Geophys. Res.*, 1973, 78, 6887.
18. *Philpotts J. A., Schneitzler C. C.* Phenocryst-matrix partition coefficients for K, Rb, Sr and Ba, with application to anorthosite and basalt genesis.—*Geochim. et cosmochim. acta*, 1970, 34, N 3.
19. *Ryabchikov I. D., Durasova N. A., Barsukov V. L.* The role of volatiles in the mobilization of tin from granitic magmas.—In: *Metallization Associated with Acid Magmatism*. Praha: UUG, 1974, vol. 1.
20. *Yoder H. S., Upton B. G.* Diopside — sanidine—H₂O at 5 and 10 kilobars.—*Carnegie Inst. Wash. Yearbook*, 1971, 70, 108—112.

*Институт геологии рудных месторождений,
петрографии, минералогии и геохимии АН СССР,
Москва*



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ФЛЮИДНО-МАГМАТИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

М. Б. Эпельбаум

Д. С. Коржинский в ряде работ обращается к флюидно-магматическому взаимодействию как к одному из главных факторов, обуславливающих химический и фазовый состав формируемых магматических пород [4, 5, 8—12]. Естественно, что с появлением этих работ, хорошо объясняющих геологические наблюдения, возникли новые задачи в области экспериментального изучения магматических процессов: изучение формы переноса растворов через магму, выяснение физической формы осуществления термодинамической подвижности и причин дифференциальной подвижности компонентов в магматических процессах. Кроме того, для количественной оценки предсказываемых теорией явлений необходимо экспериментальное моделирование: эффекта кислотно-основного взаимодействия в открытых системах (изучение влияния кислотности флюида на смещение эвтектик); метамагматических процессов, в частности, изучение изменения с температурой кислотной агрессивности флюида.

Весь комплекс вопросов, касающихся взаимодействия магм со сквозьмагматическими растворами, можно разделить на две группы. Одна группа — это явления, связанные с распределением компонентов между сосуществующими магмой и флюидом, со способностью флюида растворяться в магме и растворять в себе компоненты магмы. Это, в частности, кислотно-основное взаимодействие магмы с флюидом, выражающееся в изменении коэффициентов активности компонентов магмы и в «выщелачи-

вании» или избирательном растворении ее компонентов. Явления эти могут быть экспериментально смоделированы. Для этого достаточно добиться равновесия при $P-T$ условиях эксперимента. Другая группа вопросов, касающихся режима компонентов и механизма сквозьмагматических растворов, связана с кинетическими процессами. Режим компонентов в открытой системе зависит от соотношения скорости процесса (кристаллизации) и скорости привноса или выноса компонента. Ведущее значение в привносе-выносе имеет существование флюидной фазы, благодаря перемещению которой происходит миграция компонентов. Таким образом, эта группа вопросов связана с транспортными процессами в магматической камере, с потоками флюида через магму, с динамикой массообмена между флюидом и магмой и т. д. Моделирование этих процессов затруднено из-за невозможности корректного учета масштабного фактора. Поэтому представлялось целесообразным изучение свойств, лимитирующих транспортные процессы в магматической камере и позволяющих расчетным путем описать динамику взаимодействия расплав — флюид.

СКВОЗЬМАГМАТИЧЕСКИЕ РАСТВОРЫ И МЕХАНИЗМ РЕГУЛИРОВАНИЯ РЕЖИМА КОМПОНЕНТОВ В МАГМАТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

Д. С. Коржинский первоначально предполагал, что потоки раствора имеют диффузионный характер, и в этом случае «магма служит проводником для потоков восходящих сквозьмагматических растворов, очевидно в силу того, что диффузия через расплав может совершаться быстрее, чем просачивание через поры твердых пород» [5, с. 67]. Позже [6] обсуждалась возможность инфильтрационного потока пузырьков и струй, поскольку именно инфильтрационный поток может привести к выравниванию состава магмы и хорошо объясняет закономерности гранитизации. В 1960 г. Д. С. Коржинский приходит к определенному выводу об инфильтрационном характере процессов [9]. Проведенные в лаборатории расплавов ИЭМ АН СССР исследования, в частности измерения коэффициентов диффузии (табл. 1) различных компонентов в водно-альбитовом расплаве [1, 25, 26], подтвердили это заключение. Условия T , P , N_{H_2O} этих опытов были таковы, что вязкость водно-альбитового расплава близка к вязкости гранитов в окололиквидусной области, и потому эти результаты могут использоваться применительно к гранитным магмам. Заметим в связи с этим, что определенные Г. Р. Шоу [30] значения D_{H_2O} в обсидиане оказались близки нашим данным. Привлекает внимание, что хотя значения D_{H_2O} и D_{R_2O} на 2—4 порядка выше, чем других компонентов, однако они не так велики, чтобы можно было диффузией объяснить проникновение этих компонентов в масштабах магматических тел. Так, зона диффу-

Таблица 1. Коэффициенты диффузии различных окислов в водно-альбитовом расплаве (при ~1,8 вес. % H₂O)

Диффундирующий окисел	Источник диффундирующего компонента	D, см ² /сек		
		1000° C	1050	1100° C
SiO ₂	Кварц	1,12·10 ⁻¹⁰	1,5·10 ⁻¹⁰	2,5·10 ⁻¹⁰
SiO ₂	Кордиерит	8,0·10 ⁻¹⁰	—	—
Al ₂ O ₃	Корунд	≤10 ⁻¹³	≤10 ⁻¹³	≤10 ⁻¹³
Al ₂ O ₃	Анортит	2,5·10 ⁻¹¹	—	4,4·10 ⁻¹⁰
Al ₂ O ₃	Нефелин	1,35·10 ⁻⁹	—	—
Al ₂ O ₃	Кордиерит	1,1·10 ⁻⁹	—	—
CaO	Волластонит	1,35·10 ⁻⁸	—	2,03·10 ⁻⁸
CaO	Анортит	2,5·10 ⁻¹¹	—	4,4·10 ⁻¹⁰
MgO	Энстатит	2,5·10 ⁻⁹	—	1,8·10 ⁻⁸
MgO	Кордиерит	1,0·10 ⁻⁸	—	—
FeO	Фаялит	7,8·10 ⁻⁹	—	1,88·10 ⁻⁸
K ⁺ —Na ⁺	Расплав <i>Ab</i> + <i>Or</i>	6,0·10 ⁻⁷	1,7·10 ⁻⁶	—
Na ₂ O	Нефелин	1,35·10 ⁻⁹	—	—
H ₂ O	H ₂ O	9,14·10 ⁻⁷	1,28·10 ⁻⁶	1,6·10 ⁻⁶

зии (*l*) этих компонентов за 1000 лет составит всего

$$l = \sqrt{Dt} = \sqrt{10^{-6} \cdot 1000 \cdot 3,15 \cdot 10^7} = 177 \text{ см} = 1,77 \text{ м}$$

(56 м за 1 млн. лет). Сами по себе эти величины очень малы и не могут объяснять транспорт через магму наблюдаемых больших количеств воды. Кроме того, при различии коэффициентов диффузии щелочей со щелочноземельными элементами на 2 порядка и с двуокисью кремния — на 4 порядка мощности зон проникновения компонентов должны различаться соответственно на 1 и 2 порядка, т. е. должны быть также достаточно заметны.

При изучении диффузионного растворения сложных минералов выявлена способность совместного перемещения щелочей с глиноземом (с алюмосиликатным каркасом). Так, при растворении в водно-альбитовом расплаве нефелина наблюдается стехиометрическое перемещение Na₂O, Al₂O₃, SiO₂. Аналогичным образом ведут себя компоненты при растворении анортита. В результате в таких композициях коэффициенты диффузии окислов R₂O и RO становятся еще меньше, так как их перемещение в расплаве лимитируется перемещением других частиц (Si, Al), более прочно связанных с кислородным каркасом расплава¹.

¹ Следует заметить, что эти данные по диффузии являются одним из немногих прямых доказательств существования в расплаве определенных соединений — минералов. Изучение диффузионного распределения компонентов, очевидно, может служить действенным средством для изучения структуры расплава.

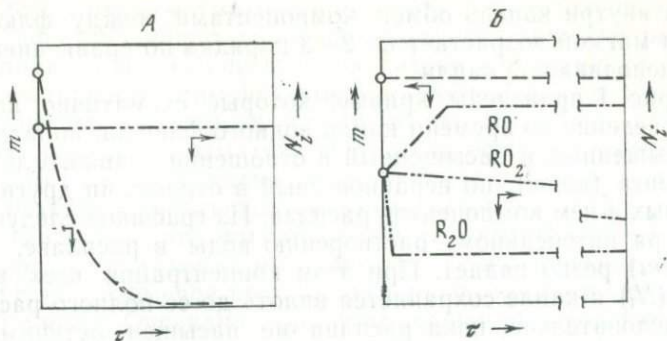


Рис. 1. Схематичные графики изменения массы капли и концентрации в ней компонентов при движении капли в ненасыщенной (А) и насыщенной летучим магме (Б)

По-видимому, щелочные окислы сверх соотношения $R_2O/Al_2O_3=1$ должны быть более подвижны в расплаве. Возможно, что их подвижность будет близка к подвижности H_2O .

Все изложенное заставляет сделать вывод о невозможности перемещения флюидов через магму с помощью одного лишь механизма молекулярной диффузии¹. Надо заметить также, что при диффузионном перемещении компонентов должно происходить непрерывное изменение их валовой концентрации в направлении градиента химического потенциала. Однако этого в природе не наблюдается: магматические тела удивительно однородны по химическому и фазовому составу. Остается предположить, что флюид, несущий ряд компонентов, перемещается через магму в виде самостоятельной фазы, осуществляя таким образом инфильтрационный поток. Д. С. Коржинский [6] отмечал, что инфильтрационная гипотеза дает хорошее объяснение закономерностям гранитизации, поэтому «...для наглядности можем представлять себе сквозьмагматические растворы в виде потока пузырей, хотя вероятно в большинстве случаев настоящие пузыри в глубинной магме отсутствуют» [6, с. 230].

Нами на основе анализа условий взаимодействия флюида с расплавом (при предположении струй глубинного флюида, проникающих через подошву в камеру) была показана неизбежность образования капель флюидной фазы [22, 23]. Исходя из ранее изученных физических свойств расплавов [17, 24, 26], были оценены вероятные размеры капель (менее 0,6 см), найдены характеристики поведения капель в насыщенной и ненасыщенной летучим компонентом магме. При этом учтен эффект движения капель. Благодаря обновлению поверхности и конвекции

¹ В этой работе не ставится задача обсуждения всех транспортных явлений в магме. Поэтому не рассматривается роль конвекции.

флюида внутри капле обмен компонентами между флюидной фазой и магмой возрастает на 2—3 порядка по сравнению с обменом неподвижной капли.

На рис. 1 приведены кривые, которые схематично показывают поведение во времени капли водного флюида, попадающей в ненасыщенный и насыщенный в отношении главного летучего компонента (воды), но неравновесный в отношении других растворенных в нем компонентов расплав. Из графиков следует, что благодаря интенсивному растворению воды в расплаве, масса капли (m) резко падает. При этом концентрация всех компонентов (N_i) в капле сохраняется вплоть до ее полного растворения. Следовательно, пока расплав не насыщен летучим, осуществляется **только привнос** всех растворенных во флюиде компонентов. При движении капли в насыщенном расплаве картина противоположная: при почти неизменной массе капли в ней быстро устанавливается равновесие с расплавом по наиболее подвижным компонентам (типа R_2O), на 1 порядок больше времени требуется для равновесия по RO -компонентам, и на 2 порядка — для RO_2 -компонентов. При этом может идти как привнос, так и вынос компонентов. Установление равновесия по щелочам для гранитного расплава при $800^\circ C$ и $P_{H_2O} = 1$ кбар происходит при перемещении пузыря всего на 50 мм. Таким образом, можно говорить о практической равновесности флюида и расплава в отношении щелочей на любом горизонте магматического очага.

Насыщение всего объема расплава летучими компонентами (в частности H_2O) происходит достаточно быстро. Из-за активного растворения при движении капли и конвективных потоков расплав быстро насыщается летучими в соответствии с их парциальными давлениями. Попадание же флюида в расплав, насыщенный летучими компонентами, вообще исключает какие-либо другие формы существования и перемещения этого раствора, кроме формы капель. Перемещение флюида в магме осуществляется легче, чем во вмещающей породе, в результате чего магма становится проводником и коллектором для флюидной фазы.

Очевидно, что в пористой среде должно быть преодолено сопротивление движению в капиллярах, которое тем больше, чем больше их длина и меньше сечение. Для перемещения же флюида через слой жидкости должны быть преодолены лишь силы поверхностного натяжения при образовании капли. Дальнейший подъем капель идет с постоянной скоростью, обусловленной гидродинамическими свойствами среды и капли. Сопротивление жидкой среды движению капли не зависит от длины пути, сохраняется постоянным (при $\eta = \text{const}$). Легко показать, что оно меньше, чем сопротивление капиллярно-пористой породы. Вследствие этой разницы магма и становится коллектором глубинного флюида. К магматическому очагу как к участку с меньшим сопротивлением устремляется флюид из вмещающих пород. Чем

больше размеры магматического очага, тем в большей степени он становится собирателем и проводником флюидных растворов.

Однако в магматических породах не наблюдаются пустоты, соответствующие этим флюидным каплям. Здесь следует указать на несколько возможных причин. В первую очередь надо иметь в виду, что сквозьмагматические потоки особенно широко развиты в прогрессивную магматическую стадию. Кроме того, из расчета размеров капель по условиям гидродинамической устойчивости следует, что максимальный их диаметр — от долей миллиметра до нескольких миллиметров. Таким образом, они меньше средних размеров кристаллов или, по крайней мере, соизмеримы с ними. Очевидно, при кристаллизации породы конфигурация таких сфер будет искажаться границами растущих кристаллов, а оставшийся объем, вероятно, заполняется кристаллами того же состава, так как выделяющийся раствор насыщен компонентами магмы. В дальнейшем может происходить перекристаллизация и укрупнение кристаллов, подобно тому, как это описано А. Н. Заварицким применительно к пегматитам [3]. Этим может быть вызвано отсутствие в структуре магматических пород пустот или других сферических образований, которые можно было бы отнести за счет выполнения объема бывших капель.

Очевидно, что режим тех или иных компонентов в магматическом процессе связан с наличием сквозьмагматического раствора, способного растворять и транспортировать компоненты, подобно тому, как режим компонентов при метасоматозе обусловлен наличием порового раствора и растворимостью в нем различных кристаллических фаз. Однако магматические системы обладают определенной спецификой, благодаря чему и другие механизмы могут привести к фазовым отношениям, которые описываются в рамках термодинамики открытых систем с ВПК.

Так, например, при кристаллизации магмы выделяются в виде флюидной фазы летучие составляющие, насыщенные силикатами. При охлаждении и кристаллизации образуется, кроме твердых фаз, водно-силикатно-солевая жидкость (раствор-расплав), в состав которой, вероятно, входят и силикаты щелочей. В условиях закрытой системы при охлаждении из нее образовались бы кристаллические фазы в соответствии с правилом фаз Гиббса. В открытой системе, где раствор-расплав вследствие возможного «отжатия» удаляется (остатки его наблюдаются в минералах в виде включений), в месте формирования интрузии остается одна лишь силикатная часть «системы». Если остановиться на рассмотрении системы при температурах около солидуса силикатной части, то сосуществующая флюидная фаза (многокомпонентный раствор) может рассматриваться как избыточная. Благодаря этому сокращается число виртуальных инертных компонентов.

Представляется, что на режим щелочей в магматических процессах может оказывать влияние еще и структурно-химический

Таблица 2. Растворимость в водном флюиде силикатов и алюмосиликатов щелочей по [16] и [27])

Система	P_{H_2O} , кбар	T , °C	Равновесная фаза	Состав флюида		Состав расплава	
				растворенный силикат, вес. %	весовое отношение компонентов $R_2O:Al_2O_3:SiO_2$	H_2O в расплаве, вес. %	весовое отношение компонентов $R_2O:Al_2O_3:SiO_2$
$K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$	3	965	$L + G$	1,48	11,5:12,2:76,3	—	16,9:18,4:64,7
$K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$	5	900	$L + G$	4,52	16,6:17,2:66,2	—	16,9:18,4:64,7
$K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$	3	905	$L + G$	2,02	4,0:4,4:91,6	—	12,67:13,8:73,53
$K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$	5,5	855	$L + G$	4,94	12,4:10,9:76,7	—	12,67:13,8:73,53
$Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$	7	750	$L + G$	5,7	12,8:19,7:67,6	—	10,8:19,4:68,8
					$R_2O:SiO_2$		
$Na_2O-SiO_2-H_2O$	1,0	400	$Q + L + G$	5	32:68	27	25:75
$Na_2O-SiO_2-H_2O$	2,5	400	$Q + L + G$	23	27:73	35	24:76
$Na_2O-SiO_2-H_2O$	1	400	$Na_2O \cdot 2SiO_2 + L + G$	9,3	58:42	29,2	37,6:62,4
$Na_2O-SiO_2-H_2O$	2,5	400	$Na_2O \cdot 2SiO_2 + L + G$	19,4	62:38	34,0	33,9:66,1
$Na_2O-SiO_2-H_2O$	1	400	$Na_2O \cdot SiO_2 + L + G$	14	62:38	33,3	42,3:57,7
$Na_2O-SiO_2-H_2O$	2,5	400	$Na_2O \cdot SiO_2 + L + G$	39	50,3:49,7	42,7	46,8:53,2

фактор. Щелочи в природных расплавах при умеренных давлениях (до 10 кбар) связываются в каркасные алюмосиликаты. Это положение щелочей в структуре расплава очень прочное. Так, например, согласно данным [27], состав водной фазы в равновесии с расплавом KAlSi_3O_8 показывает, что общее количество растворенного вещества сравнительно невелико (1,5—7 вес. % в интервале 3—6 кбар) и что соотношение между компонентами хотя и нарушено, но не сильно. Близкая картина наблюдается и при анализе водной фазы, находящейся в равновесии с расплавом альбита и с жидкостью состава 75 вес. % KAlSi_3O_8 и 25 вес. % SiO_2 . При этом нет значительного преимущества в растворении щелочей по сравнению с другими компонентами. Как уже упоминалось, при диффузии в расплаве щелочи вместе с Al перемещаются в стехиометрических отношениях, что также указывает на их прочную связь с каркасом. В то же время «свободные щелочи» (сверх отношения $\text{R}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=1$), вероятно, вымываются легко. Это следует из исследований тройной системы, проведенных Дж. В. Мореем и Дж. М. Хессельгессером [16]. Для сравнения в табл. 2 приведены растворимости в водном флюиде силикатов щелочей и алюмосиликатов при некоторых значениях давления H_2O (по [16] и [27]). Из табл. 2 следует, что растворимость силикатов натрия значительно выше, чем алюмосиликатов. Так, при 2,5 кбар (400°C) во флюиде содержится 20—40 вес. % силиката натрия, тогда как при 3 кбар (900°C) — всего 1,5—2 вес. % алюмосиликата. Кроме того, в газе (по сравнению с равновесным расплавом) отношение $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ заметно сдвигается в пользу Na_2O .

Кстати, на роль Al_2O_3 указывал Д. С. Коржинский [4], отмечая, что содержание K_2O не является независимым, а должно быть эквивалентно содержанию Al_2O_3 , как это нужно для образования ортоклаза. Итак, щелочные окислы стоят несколько особняком среди прочих окислов, так как имеют две сильно отличающиеся по свойствам минеральные формы: силикаты щелочей и алюмосиликаты щелочей. Эта особенность щелочных компонентов также может обуславливать их режим в магматических процессах.

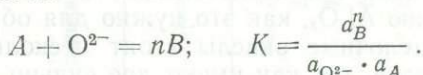
Таким образом, несколько факторов могут приводить магматическую систему к равновесию, описываемому как равновесие системы с ВПК. Однако во всех этих случаях причинами дифференциальной термодинамической подвижности являются гетерофазность системы (наличие перемещающейся флюидной фазы), существование реакционных взаимоотношений между флюидом и расплавом и способность флюидной фазы покинуть зону реакции.

КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МАГМЫ С ФЛЮИДОМ

Д. С. Коржинский [8, 10] выдвинул гипотезу кислотно-основного взаимодействия компонентов в расплавах. Изменение активности компонентов при растворении в расплаве оснований или кислот приводит к смещению эвтектик и котектик в силикатных системах. Это продемонстрировано автором гипотезы на примере различных диаграмм плавкости силикатных систем. Затем Д. С. Коржинский перенес эти положения на открытые системы с летучими компонентами и сделал вывод, что «изменение щелочности расплава вследствие изменения концентрации добавочных компонентов (в частности, подвижных и летучих компонентов) может коренным образом изменить эвтектические соотношения главных компонентов расплава» [8, с. 386]. Действительно, анализ смещения эвтектик в системах под давлением летучих показывает, что вода играет роль чаще всего слабой кислоты. Присутствие CO_2 также повышает кислотность силикатных расплавов [19].

Оказалось возможным количественно оценить изменение кислотности расплава по мере растворения в нем летучего компонента [20, 21]. Ниже приведена общая схема расчета и демонстрируются как пример частные случаи для системы с CO_2 и H_2O .

Расчет основан на том, что кислородные ионы расплава, активность которых является мерой его основности, участвуют в реакции растворения таких газов, как CO_2 , SO_3 , H_2O и др. Запишем в общем виде реакцию и константу реакции растворения газа A :



Для растворения при любом давлении (P) должно соблюдаться равенство:

$$K_p \cdot a_{\text{O}^{2-}} = \frac{da_B^n}{da_A}.$$

Последняя зависимость может быть выражена как функция $da_B/d a_A$. Заменяя активность компонента A его летучестью ($a_A = P_A \cdot f_A$) и полагая коэффициент активности ионной формы этого компонента (B) в расплаве равным 1, находим:

$$a_{\text{O}^{2-}} = \frac{dC_B^n}{K \cdot d(P_A \cdot f_A)} = \frac{n \cdot C_B^{n-1}}{K} \cdot \frac{dC_B}{d(P_A \cdot f_A)}.$$

Таким образом, активность кислородных ионов (основность расплава) может быть выражена через растворимость летучего

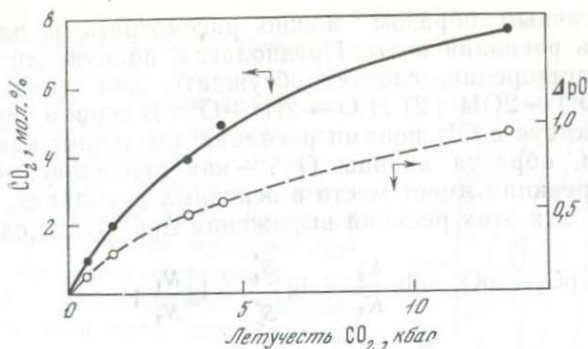


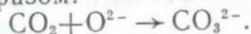
Рис. 2. Изменение растворимости CO₂ и основности расплава K₂O·4SiO₂ в зависимости от летучести CO₂. Пояснения в тексте

компонента. Величину $dC_B/d(P_A \cdot f_A)$ можно назвать дифференциальной растворимостью (обозначим ее S'), так как она дает приращение растворимости при изменении летучести компонента на единицу. Тогда

$$a_{O^{2-}} = \frac{n \cdot C_B^{n-1}}{K} \cdot S';$$

$$pO = -\lg a_{O^{2-}} = \lg K - \lg(n \cdot C_B^{n-1}) - \lg S'.$$

В качестве примера рассмотрим изменение основности (ΔpO) расплава состава K₂O·4SiO₂ при растворении в нем CO₂. Данные по растворимости CO₂ в этом расплаве взяты из работы [27]. Реакция растворения может быть представлена следующим образом:



Тогда:

$$\Delta pO = pO_2 - pO_1 = \lg a_{O^{2-}, P_1} = \lg a_{O^{2-}, P_2} =$$

$$= \lg \frac{S'_{P_1}}{S'_{P_2}} + \lg \frac{K_{P_2}}{K_{P_1}}.$$

Здесь P_1 и P_2 относятся к расплавам при двух различных давлениях CO₂. На рис. 2 представлены зависимости растворимости CO₂ в расплаве от летучести (коэффициенты летучести взяты из работы [18]) и изменение при этом основности расплава. При расчете вторым слагаемым пренебрегли, предположив в первом приближении независимость K от давления. S' определяли графически дифференцированием. Как и следовало ожидать, основность расплава по мере растворения CO₂ снижается, причем при изменении P_{CO_2} от 0,5 до 4 кбар ΔpO почти достигает единицы.

Аналогичным образом можно рассмотреть и влияние на основность расплава воды. Предполагая полную диссоциацию ее при растворении, следует обсуждать два типа реакций: 1) $\text{H}_2\text{O} + \text{O}^{2-} \rightarrow 2\text{OH}^-$; 2) $\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}^+ + \text{O}^{2-}$. В первом случае вода, взаимодействуя с O^{2-} ионами расплава, выступает как кислота, во втором, образуя анионы O^{2-} , — как основание. Очевидно, один тип реакции имеет место в основных расплавах, другой — в кислых. Для этих реакций выражения $\Delta p\text{O}$ будут следующие:

$$\Delta p\text{O} = p\text{O}_2 - p\text{O}_1 = \lg \frac{K_2}{K_1} + \lg \frac{S_1'}{S_2'} + \lg \frac{N_1}{N_2};$$

$$\Delta p\text{O} = \lg \frac{K_1}{K_2} + \lg \frac{S_2'}{S_1'} + \lg \frac{N_2}{N_1}.$$

Здесь дополнительный член $\lg \frac{N_2}{N_1}$ вызван тем, что при взаимодействии воды с расплавом образуются две частицы (2H^+ или 2OH^-). Сопоставление смещения эвтектик и хода изменения основности позволило выбрать тип реакции растворения воды в кислых расплавах (реакция 2) и посчитать, применяя выбранную реакцию, изменения $p\text{O}$ в зависимости от $T-P$ условий. На рис. 3 приведены результаты расчета в виде изолиний основности. В общем направление линий близко к вертикали, т. е. температура оказывает слабое влияние, а давление H_2O сильно влияет на основность расплава гранита. Снижение давления H_2O (подъем магмы) ведет к сбросу воды и росту основности расплава ($\Delta p\text{O}$ снижается), например по линии солидуса гранита вплоть до $P_{\text{H}_2\text{O}} = 400$ атм, что хорошо совпадает с данными О. Тагла и Н. Боуэна [32] по смещению котектического минимума от $P_{\text{H}_2\text{O}}$.

Таким образом, при рассмотрении растворения как реакции кислотно-основного взаимодействия экспериментальные данные по растворимости летучих позволяют количественно оценить относительное изменение кислотности расплава.

Большой интерес представляет прямое моделирование открытой системы с летучими компонентами, где регулируемая извне кислотность раствора влияла бы (в изобарических условиях) на котектические отношения силикатной системы. При этом интересна именно количественная оценка такого влияния. Моделирование в закрытых (сухих) системах, по-видимому, имеет ограниченный интерес, так как качественный анализ смещения котектик на диаграммах плавкости уже был проведен Д. С. Коржинским (что собственно и привело к открытию эффекта кислотно-основного взаимодействия). Что же касается количественного определения кислотности в подобных системах, то таких данных практически нет. Поэтому, например, работы И. Куши-

ро [29, 30], проведенные в последние годы, дополнительно иллюстрируют влияние кислых и основных добавок на кристаллизацию в системах, имеющих петрологическое значение, но не вносят ничего нового с точки зрения количественного изучения этого явления. Более целесообразной представлялась экспериментальная модель, где кислотность расплава регулируется кислотностью сосуществующего раствора. Последняя изменяется в опытах за счет компонентов, мало растворимых в расплаве и практически не входящих в твердые фазы. Такие работы были проведены А. Д. Кузнецовым и М. Б. Эпельбаумом [13—15] в системе $Q-Or-Bi$. Было количественно определено смещение эвтектики $Q-Or$ в зависимости от концентрации HCl в растворе (соотношение навеска : раствор = 0,2). Результаты приведены в табл. 3. Нельзя не обратить внимание на то, что в расплаве растворяется очень ограниченное количество HCl . Тем не менее оно приводит к весьма ощутимому эффекту по сдвигу эвтектики. Растворение основания NH_4OH приводит к сравнительно слабому, но явному сдвигу в противоположную сторону. Очевидно, при регулировании кислотности флюида сильными щелочами сдвиг эвтектики был бы соразмерим по абсолютной величине со сдвигом от HCl . Величина смещения эвтектики, таким образом, действительно значима. Изменение кислотности расплава, которое привело к такому смещению, может быть оценено по растворимости HCl . Если предположить, что идет реакция $O^{2-} + 2HCl \rightarrow H_2O + 2Cl^-$, то ΔpO распла-

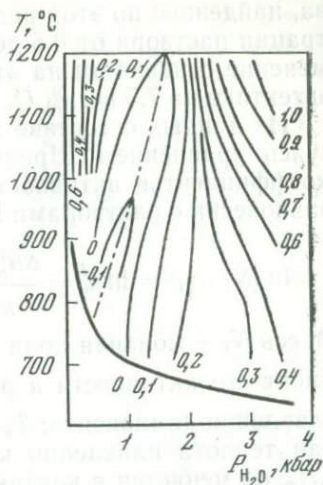


Рис. 3. Изменение основности насыщенного водой гранитного расплава в зависимости от P_{H_2O} и T . Цифры у изолиний основности — значения pO по отношению к расплаву при $800^\circ C$ и 1 кбар

Таблица 3. Смещение эвтектики $Q-Or$ в зависимости от кислотности исходного раствора

Состав исходного раствора	Температура эвтектики (± 5), $^\circ C$	Содержание Q в эвтектике ($\pm 1,25$), вес. %	Содержание Cl в эвтектическом расплаве, вес. %
H_2O	795	45	—
0,5 н. HCl	775	42,5	0,146
3 н. HCl	768	39	0,21
6 н. HCl	760	35	0,486
13,3 н. NH_4OH	815	46,25	—

ва, найденное по этой реакции, например при изменении концентрации раствора от 0,5 до 6 н. HCl, окажется равным $\sim 1,5$. Изменение основности на эту величину вызывает смещение $Q-Or$ эвтектики на 7,5 вес. % Q .

Из данных о составе и температуре эвтектики $Q-Or$, пользуясь уравнением Шредера, найдем относительное изменение коэффициентов активности Q и Or в расплаве, находящемся в равновесии с растворами HCl разных концентраций:

$$\ln(N_i \cdot \gamma_i) = \ln a_e^i = \frac{\Delta H_m^i (T_e - T_m^i)}{R \cdot T_e \cdot T_m^i}.$$

Здесь N_i — мольная доля компонента i в эвтектике; γ_i — коэффициент его активности в расплаве эвтектики; T_m^i — температура плавления компонента; T_e — температура эвтектики; ΔH_m^i — мольная теплота плавления компонента. Отсюда, предполагая, что ΔH_m не меняется в контакте с H_2O и раствором HCl, взяв отношение логарифмов активности компонентов в эвтектике при двух различных флюидах (индексы 1 и 2) и принимая условно γ_1^i за единицу, получаем для γ_2^i выражение:

$$\ln \gamma_2^i = \frac{\left(\frac{1}{T_{m_2}^i} - \frac{1}{T_{e_2}}\right) \cdot \ln N_1^i - \left(\frac{1}{T_{m_1}^i} - \frac{1}{T_{e_1}}\right) \cdot \ln N_2^i}{\frac{1}{T_{m_1}^i} - \frac{1}{T_{e_1}}}.$$

На рис. 4 приведено относительное изменение коэффициентов активности Q и Or в зависимости от концентрации (молярности) исходного раствора HCl. Этот график наглядно демонстрирует изменение коэффициентов активности главных компонентов расплава при растворении в нем HCl, т. е. показывает, что механизм кислотно-основного взаимодействия компонентов заключается именно в изменении их коэффициентов активности при введении в расплав дополнительного компонента.

Рассмотренное выше изменение эвтектических соотношений (в изобарической системе) основано на способности расплава при взаимодействии с флюидом растворять некоторые его компоненты. Однако следует остановиться и на явлениях, связанных со способностью компонентов расплава растворяться во флюиде. Так, согласно Д. С. Коржинскому, предполагается, что при снижении температуры повышается кислотная агрессивность растворов, в результате чего расплав может терять основные компоненты и состав его за счет этого может отклоняться от состава эвтектики. Именно этим, по-видимому, обусловлено образование лейкократовых гранитов [11, 12].

Повышение кислотной агрессивности при конденсации кислого флюида совершенно понятно. Однако предположение об

аналогичном изменении агрессивности флюида и в закритической области при повышении его плотности с понижением температуры требовало экспериментального подтверждения. Совместно с Т. П. Саловой, Г. А. Ахмеджановой и В. И. Тихомировой мы провели опыты по выяснению состава флюида, равновесного с расплавом состава $0,2\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,05\text{K}_2\text{O} \cdot 1,0\text{SiO}_2$. Исходный флюид — 0,5 н. водный раствор HCl , общее давление 1 кбар. Результаты некоторых, достаточно характерных опытов приведены в табл. 4. Они показывают, что, действительно, при понижении температуры способность флюида растворять основные компоненты расплава возросла. Эти предварительные результаты, полученные на простой модельной системе, подтвердили предположение Д. С. Коржинского, и, следовательно, изучение системы флюид — расплав с позиций кислотной агрессивности флюидов может дать новые интересные результаты.

Таким образом, проведенные экспериментальные исследования подтверждают большое значение флюидно-магматического взаимодействия в формировании магматических пород. Благодаря гетерофазности магматической системы и взаимодействию расплава с флюидом магматическая система ведет себя как открытая система с вполне подвижным поведением воды и щелочей. Физическая подвижность компонентов обусловлена «промывкой» расплава каплями флюидной фазы, собирателем и проводником которой является магна. Кислотно-основное взаимодействие в значительной мере определяет химический и фазовый состав магматической породы. Эксперименты показывают,

Таблица 4. Влияние температуры на кислотную агрессивность солянокислого флюида (для сравнения приведены аналогичные опыты с водой)

Исходный раствор	Температура опыта, °С	Общее содержание во флюиде растворившихся компонентов, вес. %	Молярные соотношения компонентов во флюиде $\text{Na}_2\text{O}:\text{K}_2\text{O}:\text{SiO}_2$
0,5 н. HCl	600	1,907	1,15:0,398:1,0
0,5 н. HCl	700	2,736	0,522:0,162:1,0
H_2O	600	0,635	0,359:0,076:1,0
H_2O	700	0,837	0,300:0,056:1,0

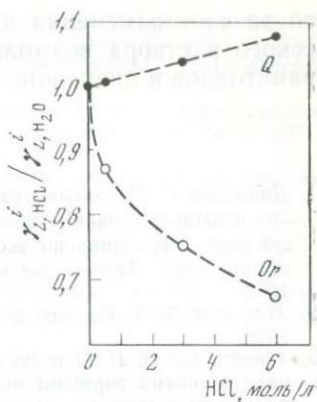


Рис. 4. Относительное изменение коэффициентов активности кварца и ортоклаза в эвтектическом расплаве в зависимости от концентрации HCl во флюиде

что за счет изменения кислотности-щелочности сквозьмагматического раствора возможно изменение эвтектического состава гранитоидов в диапазоне порядка 10 вес. % кварца.

ЛИТЕРАТУРА

1. Данилова С. Г., Эпельбаум М. Б., Ступакова Г. Д. Исследование диффузии воды в водноальбитовом расплаве при $P_{H_2O} = 1000$ атм.— В кн.: IX Всесоюзное совещание по экспериментальной и технической минералогии и петрографии: Тезисы докладов. Иркутск: Ин-т геохимии СО АН СССР, 1973.
2. Жариков В. А. Основы физико-химической петрологии. М.: Изд-во МГУ, 1976.
3. Заверицкий А. Н. О пегматитах как образованиях, промежуточных между изверженными горными породами и рудными жилами.— В кн.: Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях. М.: Изд-во АН СССР, 1955.
4. Коржинский Д. С. Принцип подвижности щелочей при магматических явлениях.— В кн.: Академику Д. С. Белянкину к 70-летию со дня рождения. М.: Изд-во АН СССР, 1946.
5. Коржинский Д. С. Гранитизация как магматическое замещение.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1952, № 2.
6. Коржинский Д. С. Проблемы петрографии магматических пород, связанные с сквозьмагматическими растворами и гранитизацией.— В кн.: Магматизм и связь с ним полезных ископаемых. М.: Изд-во АН СССР, 1955.
7. Коржинский Д. С. Зависимость активности компонентов от кислотности раствора и последовательность реакций при постмагматических процессах.— Геохимия, 1956, № 7.
8. Коржинский Д. С. Кислотно-основное взаимодействие компонентов в силикатных расплавах и направление котектических линий.— ДАН СССР, 1959, 128, № 2.
9. Коржинский Д. С. Кислотность-щелочность при магматических процессах.— В кн.: Доклады советских геологов на Международном геологическом конгрессе, XXI сессия. Киев: Изд-во АН УССР, 1960.
10. Коржинский Д. С. Кислотно-основное взаимодействие компонентов в расплавах.— В кн.: Исследование природного и технического минералообразования. М.: Наука, 1966.
11. Коржинский Д. С. Трансмагматические потоки растворов подкорового происхождения и их роль в магматизме и метаморфизме.— В кн.: Доклады советских геологов. Международный геологический конгресс, XXIII сессия. М.: Наука, 1968.
12. Коржинский Д. С. Метамагматические процессы.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1973, № 12.
13. Кузнецов А. Д., Эпельбаум М. Б. Изменение эвтектических отношений в системе кварц—ортоклаз в зависимости от различной кислотности флюида.— ДАН СССР, 1975, 223, № 1.
14. Кузнецов А. Д., Эпельбаум М. Б. Экспериментальное изучение эффекта кислотно-основного взаимодействия в кислых расплавах. I. Методика и результаты изучения эвтектики $Q-Or$ при различной кислотности равновесного флюида.— В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1977. Вып. VI.
15. Кузнецов А. Д., Эпельбаум М. Б. Экспериментальное изучение эффекта кислотно-основного взаимодействия в кислых расплавах. II. Исследование эвтектических отношений в системе $Q-Or-Bi$.— В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1978. Вып. VIII.
16. Моррей Дж. В., Хессельгессер Дж. М. Система $H_2O-Na_2O-SiO_2$ при температуре 400°С.— В кн.: Экспериментальные исследования в области петрографии и рудообразования. М.: ИЛ, 1954.

17. Персиков Э. С. Экспериментальное исследование вязкости водонасыщенного гранитного расплава при высоких температурах и давлениях.— В кн.: Проблемы физики процессов магматизма и рудообразования. Новосибирск: Наука, 1976.
18. Рыженко Б. Н., Волков В. П. Коэффициенты летучести индивидуальных газов в широком диапазоне температур и давлений.— Геохимия, 1971, № 7.
19. Рябчиков И. Д., Козарко Л. Н. Влияние замены анионов на кислотность магматического расплава.— Геохимия, 1963, № 3.
20. Эпельбаум М. Б. Изменение основности силикатных расплавов благодаря растворению в них воды при высоких давлениях.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1973, № 8.
21. Эпельбаум М. Б. Изменение основности и некоторые структурные особенности кислых водусодержащих расплавов.— В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1974. Вып. IV.
22. Эпельбаум М. Б. Транспорт флюида через магму и взаимодействие его при этом с расплавом.— В кн.: Флюидный режим земной коры и верхней мантии. Иркутск: ИЗК СО АН СССР, 1977.
23. Эпельбаум М. Б. О массообмене между магматическим расплавом и пузырями флюидной фазы.— В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1978. Вып. VIII.
24. Эпельбаум М. Б., Салова Т. П. О поверхностном натяжении на границе силикатный расплав — водный флюид.— В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1977. Вып. VI.
25. Эпельбаум М. Б., Чехмир А. С., Лютов В. С. Коэффициенты диффузии SiO_2 , MgO , CaO в водно-альбитовом расплаве при 500 атм и 1000—110°С.— ДАН СССР, 1976, 231, № 4.
26. Эпельбаум М. Б., Чехмир А. С., Лютов В. С. Диффузионное распределение компонентов в водно-альбитовом расплаве при ассимиляции минералов.— Геохимия, 1977, № 11.
27. Feile S. P., Roy D. M. Solubilities of Ar, N_2 , CO_2 and He in glasses at pressures to 10 kbar.— J. Amer. Ceram. Soc., 1966, 49, N 12.
28. Handbook of Physical Constants/Revised edition S. Clark. New Haven, 1966.
29. Kushiro I. Regularities in the shift of liquidus boundaries in silicate systems and their significance in magma genesis.—Carnegie Inst. Wash. Yearbook, 1973, 72.
30. Kushiro I. On the nature of silicate melt and its significance in magma genesis: regularities in the shift of the liquidus boundaries involving olivine, pyroxene, and silica minerals.— Amer. J. Sci., 1975, 275.
31. Shaw H. R. Diffusion of H_2O in granite liquids. Geochemical transport and kinetic.—Carnegie Inst. Wash. Yearbook, 1974.
32. Tuttle O. F., Bowen N. L. Origin of granite in the light of experimental studies in the system $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ — KAlSi_3O_8 — SiO_2 — H_2O .— Geol. Soc. Amer. Mem., 1958, 71.

Институт экспериментальной минералогии АН СССР,
Черноголовка

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
ФАЗОВЫЕ СООТНОШЕНИЯ Na-ПИРОКСЕНОВ В ГОЛУБЫХ СЛАНЦАХ И ЭКЛОГИТАХ ФРАНЦИСКАНСКОЙ ФОРМАЦИИ КАЛИФОРНИИ (США) Браун Э. Г.	7
ЗОНАЛЬНОСТЬ ПРОГРЕССИВНОГО МЕТАМОРФИЗМА ЧАРО- ТОККИНСКОГО ЖЕЛЕЗОРУДНОГО ПОЛЯ (ЮГО-ЗАПАДНАЯ ЯКУТИЯ) Глаголев А. А.	20
ГРАНИЦЫ ФАЦИИ И СУБФАЦИИ ПОРОД, БЕДНЫХ СаО, ПО ДАННЫМ ГРАНАТ-БИОТИТОВОЙ ТЕРМО- И БАРОМЕТРИИ Глебовицкий В. А., Другова Г. М.	34
ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОСТИ РАСТВОРА НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА МЕЖДУ ПИРОКСЕНОМ И ГРАНАТОМ (ПО ЭКСПЕ- РИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ) Жариков В. А., Аксюк А. М., Коржинский М. А.	46
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ЩЕЛОЧНЫХ ПОЛЕВЫХ ШПАТОВ ОРТОКЛАЗОВОЙ СЕРИИ Зырянов В. Н.	60
ЭКСТРЕМАЛЬНЫЕ ВАЛЕНТНЫЕ СОСТОЯНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Маракушев А. А.	82
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДОВ ТЕРМОДИНАМИКИ В ГЕОТЕР- МОМЕТРИИ И ГЕОБАРОМЕТРИИ ПЕРИДОТИТОВ Ньютон Р. С.	103
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ РЕЖИМ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО МЕТАМОРФИЗМА (НА ПРИМЕРЕ МЕТАБАЗИТОВ) Плюснина Л. П.	117
✓ КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ РАСТВОРЫ ПИРОКСЕНА И ГРАНАТА Саксена С. К.	131
ЗАМЕЩЕНИЕ ЧЕРМАҚА И РЕАКЦИИ В ПЕЛИТОВЫХ СЛАН- ЦАХ Томпсон Дж. Б.	146

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АССОЦИИ ОРТОПИРОКСЕН + ОЛИВИН + КВАРЦ	159
Фонарев В. И., Корольков Г. Я., Докина Т. Н.	
ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ПОЗИЦИЯ И ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЗДНЕЮРСКОГО (АМУДЖИКАНСКОГО) ИНТРУЗИВНОГО КОМПЛЕКСА В ОЛЕКМИНСКОМ СТАНОВИКЕ (СЕВЕРО-ВОСТОЧНОЕ ЗАБАЙКАЛЬЕ)	171
Гаврикова С. Н., Орлов В. Н., Рачков В. С., Гонгальский Б. И.	
СЛЕДЫ ДЕЙСТВИЯ ТРАНСМАГМАТИЧЕСКИХ ФЛЮИДОВ В ТРАППОВЫХ ИНТРУЗИВАХ ТАЛНАХА	188
Зотов И. А.	
О ПРЕДЕЛАХ МАГМАТИЧЕСКОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ГРАНИТНЫХ ПЕГМАТИТОВ	204
Соболев В. С., Бакуменко И. Т.	
ОНГОНИТОВЫЕ МАГМЫ, ПРОБЛЕМЫ ИХ ОБРАЗОВАНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ	224
Коваленко В. И., Коваленко Н. И.	
О КОЛИЧЕСТВЕННОЙ ОЦЕНКЕ ЭФФЕКТА КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В РАСПЛАВАХ	242
Кузнецов А. Д., Эпельбаум М. Б.	
РАВНОВЕСНЫЕ И НЕРАВНОВЕСНЫЕ ТИПЫ ГРАНИТНЫХ ПОРОД В СВЯЗИ С ИЗУЧЕНИЕМ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПНОГО ВОДОРОДА	255
Журоа И., Сузуоки Т., Матсуо С.	
ПОВЕДЕНИЕ КАЛИЯ И СОПУТСТВУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПРОЦЕССАХ ГЛУБИННОГО АНАТЕКСИСА	262
Рябчиков И. Д.	
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ФЛЮИДНО-МАГМАТИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ	270
Эпельбаум М. Б.	

Фазовые соотношения Na-пироксенов в голубых сланцах и эклогитах Францисканской формации Калифорнии (США). Браун Э. Г.—В кн.: Проблемы физико-химической петрологии. Т. I. М.: Наука, 1979 г.

Фазовые соотношения в Na-пироксене из Францисканской формации Калифорнии (США) представлены на тройной диаграмме, в координатах компонентов крайних членов Ca—Na-пироксенового твердого раствора: $Ca(Fe^{2+}, Mg)$, $NaFe^{2+}$, $NaAl$. Составы фаз в породах низкой ступени метаморфизма спроецированы на диаграмме из поля составов кварц + хлорит + лавсонит + флюид, а в породах высокой ступени метаморфизма — из поля составов кварц + богатый альмандином гранат + эпидот + флюид. Изученные пироксены ограничены двумя небольшими полями на диаграмме вблизи жадента и омфацита. Пироксены с высоким содержанием эгирина ($>20\%$ *Ac*), диопсидовый пироксен ($>55\%$ *Di* + *He*) и жадентовые омфациты (45—70% *Id*) неустойчивы по сравнению с другими минеральными ассоциациями в этих породах. Сравнение ассоциаций в хлорит-лавсонитовых породах из различных частей Францисканской формации позволяет предположить, что в условиях низкой ступени метаморфизма омфацит образуется в результате реакции: арагонит + Na-амфибол + (альбит или пумпеллиит) = омфацит + H_2O + CO_2 .

Наличие жид и метасоматических тел указывает на присутствие флюидной фазы во время метаморфизма, а существование омфацита в породах низкой ступени метаморфизма с минералами, устойчивыми только при высоких значениях P_{H_2O} , свидетельствует о высоком содержании воды во флюиде. Данные анализа изотопов кислорода и распределения FeO/MgO определяют температуру образования эклогитов на 100—200° выше, чем голубых сланцев. Минералогическая связь эклогитов с голубыми сланцами низкой ступени метаморфизма фиксируется реакциями перехода лавсонита в эпидот и хлорита в гранат. Отсутствие флюида или низкие значения $\chi_{H_2O}^f$ не являются обязательным условием устойчивости эклогитов при давлениях и температурах земной коры. Табл. 3. Библ. 33 назв. Илл. 3.

УДК 552.163 : 552.181

Зональность прогрессивного метаморфизма Чаро-Токкинского железорудного поля (Юго-Западная Якутия). Глаголев А. А.—В кн.: Проблемы физико-химической петрологии. Т. I. М.: Наука, 1979 г.

Чаро-Токкинское железорудное поле сложено докембрийским комплексом метаморфизованных осадочно-вулканогенных пород, среди которых залегают слои железистых кварцитов. Последние образуют несколько месторождений бедных железных руд, обогатимость которых зависит от степени метаморфизма. По парагенетическим ассоциациям минералов метapelитов, переслаивающихся с железистыми кварцитами, установлен характер метаморфизма и выделены температурные фации. Метаморфизм относится к типу умеренных давлений, имеет прогрессивный характер и проявлен в ставролитовой, биотит-мусковит-гнейсовой и силлиманит-биотит-ортоклазовой фациях (в системе фаций С. П. Кориковского), которые соответствуют эпидот-амфиболитовой, низкой и высокой амфиболитовой фациям в более общепринятых системах. Установлено пространственное распределение температурных фаций: в середине северной части железорудного поля расположена зона низкотемпературной, ставролитовой фации, а в краевых частях поля — более высокотемпературные зоны. Выявленная метаморфическая зональность хорошо согласуется с синклинальным строением железорудного поля и разmeshением проявлений гранитного магматизма. Табл. 5. Библ. 6 назв. Илл. 5.

УДК 552.16

Границы фаций и субфаций пород, бедных CaO , по данным гранат-биотитовой термо- и барометрии. Глебовицкий В. А., Другова Г. М.—В кн.: Проблемы физико-химической петрологии. Т. I. М.: Наука, 1979 г.

Достоверность линий метаморфических реакций на петрогенетической диаграмме $P-T$ анализируется с помощью термометрического метода. Гранат-биотитовый минералогический термометр, предложенный Л. Л. Перчуком и основанный на изучении равновесного распределения железа и магния между этими минералами, был выбран для калибровки петрогенетической схемы и усовершенствован для парагенезисов с кордиеритом. В результате получены зависимости температуры и давления от распределения железа, магния и алюминия между минералами для различных участков $P-T$ диаграммы. Проведена проверка полученных данных с помощью исследований мусковитовых и силлиманит-калиевошпатных парагенезисов хорошо изученных метаморфических комплексов. Табл. 6. Библ. 15 назв. Илл. 2.

Влияние кислотности раствора на распределение железа между пироксеном и гранатом (по экспериментальным данным). Жариков В. А., Аксюк А. М., Коржинский М. А.—В кн.: Проблемы физико-химической петрологии. Т. I. М.: Наука, 1979 г.

Обменная реакция распределения железа между пироксеном и гранатом может быть представлена в виде: $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 + \text{Ca}_{1-x}\text{AlSi}_{1-x}\text{O}_6 + \text{Al}(\text{OH})_3 + \text{H}^+ + e^- = \text{CaFeSi}_2\text{O}_6 + \text{Ca}_{1-x}\text{AlSi}_{1-x}\text{O}_6 + \text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$. Несмотря на то, что пока нет возможности определить истинные значения pH растворов и растворимости минералов при высоких параметрах и эти значения определялись в закалочных растворах экспериментов, результаты многочисленных опытов при 600°С и главным образом при 700°С и 1000 бар с различными растворами, с минеральными буферами, в том числе кислородными (никель-бунзенитовым и кварц-магнетит-фаялитовым), показали закономерную зависимость состава сосуществующих фаз от кислотности раствора — главного параметра, определяющего это распределение. При 700°С и 1000 бар (раствор $\text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$, кварц-магнетит-фаялитовый буфер) коэффициент распределения железа между пироксеном и гранатом меняется с кислотностью закалочного раствора в соответствии с уравнением:

$$\lg K_p = 2,17 - 0,8 (\pm 0,03) \left(\text{pH} + \lg \frac{C_{\text{Al}}}{C_{\text{Mg}}} \right),$$

причем опыты показали, что влияние отношения концентраций алюминия и магния в растворе на коэффициент распределения незначительно. Табл. 2. Библ. 6 назв. Илл. 11.

УДК 541.12.017

Экспериментальное изучение щелочных полевых шпатов ортоклазовой серии. Зырянов В. Н.—В кн.: Проблемы физико-химической петрологии. Т. I. М.: Наука, 1979 г.

Представлены результаты экспериментального изучения обменных реакций щелочного полевого шпата ортоклазовой серии с растворами силикатов, карбонатов и хлоридов калия и натрия при 400, 500, 600, 700°С и 1000 кг/см². По экспериментальным данным рассчитаны концентрационные зависимости избыточных объемов, интегральных свободных энергий смещения и активностей компонентов твердого раствора. Определены условия стабильности ортоклазовой серии в природных объектах. Табл. 11. Библ. 39 назв. Илл. 13.

УДК 550.4(031)+541.57

Экстремальные валентные состояния химических элементов. Маракушев А. А.—В кн.: Проблемы физико-химической петрологии. Т. I. М.: Наука, 1979 г.

На основе данных по введенным Д. С. Коржинским средним потенциалам ионизации элементов рассчитывается их электросродство и устанавливаются экстремальные валентные состояния. Они отражают три скоординированные системы, две из которых отвечают минимумам средних потенциалов ионизации (наиболее стабильные состояния), третья система соответствует их максимумам (нестабильные окислительные состояния). Система экстремальных состояний элементов, охватывающая максимальные и минимальные их позиции, раскрывает новые возможности теоретического расчета непосредственных свойств химических элементов различной валентности. Табл. 5. Библ. 10 назв. Илл. 3.

УДК 541.12.017 : 541.121/123

Использование методов термодинамики в геотермометрии и геобарометрии перидотитов. Ньютоун Р. С.—В кн.: Проблемы физико-химической петрологии. Т. I. М.: Наука, 1979 г.

Минералогическая геотермо- и барометрия существенно пополнилась данными калориметрических измерений, выводами теории твердых растворов и расчетами химических активностей пироксенового и гранатового комплексов по фазовым равновесиям. Основной вклад термохимии заключается в организации и систематизации экспериментального материала, в создании независимой основы для сравнения разных наблюдений, а также в применении экспериментальных данных для экспериментально изученных простых систем в многокомпонентных, прямое исследование которых сопряжено с большими трудностями.

Установлено, что содержание Al_2O_3 в энстатите, находящемся в равновесии с форстеритом и шпинелью, нельзя использовать в качестве геобарометра, но его можно рассматривать как потенциальный геотермометр. В соответствии с этим термометром, калиброванным по экспериментальным данным и термодинамиче-

ским расчетам, некоторые шпинелевые лерцолиты из слабо метаморфизованных массивов имеют температуру кристаллизации около 1000°C .

По содержанию $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ в диопсиде очень удобно определять температуру перидотитов. Калориметрические измерения в сечении $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6 - \text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ позволяют сопоставлять различные экспериментальные данные. В соответствии с предлагаемой температурной шкалой, температура диопсида в алмазоносном перидотитовом нodule из южноафриканской кимберлитовой трубки равна 1100°C . Библ. 59 назв. Илл. 2.

УДК 549+549.07+553+541.02

Термодинамический режим низкотемпературного метаморфизма (на примере метабазитов). П л ю с н и а Л. П.—В кн.: Проблемы физико-химической петрологии. Т. I. М.: Наука, 1979 г.

Приведены результаты экспериментального изучения полей устойчивости лондонита, пренита, пумпеллинита и ассоциации доизита и тремолита в водно-углекислом флюиде. Изучение реакции $Pr = Ka + Mont$ и $Pr + Tr = Ka + Xl + Kc$ в смеси $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ + раствор NaCl позволило получить выводы о снижении равновесных значений X_{CO_2} во флюиде с солевыми добавками. На диаграмме $T - X_{\text{CO}_2}$, построенной на основании этих данных, выделены границы цеолитовой, пренит-пумпеллитовой и зеленосланцевой фаций с обсуждением их пределов по температуре, давлению и X_{CO_2} . Согласно вертикальной зональности и полученным полям устойчивости пренита и пумпеллинита, предложено разделение пренит-пумпеллитовой фации на три субфации: пренитовую, пренит-пумпеллитовую и пумпеллит-актинолитовую. Предложено проведение нижней границы зеленосланцевой фации при повышенных значениях $X_{\text{CO}_2} > 0.05$ за пределами устойчивости пумпеллитовых ассоциаций, по эндопитовой изограде. Кварц-серцит-хлорит-карбонатные породы, занимающие на диаграмме $T - X_{\text{CO}_2}$ большое поле в диапазоне низких температур ($200 - 300^{\circ}\text{C}$) и повышенных значений X_{CO_2} , выделены в качестве самостоятельной серцит-хлорит-карбонатной фации, соответствующей глинисто-карбонатной фации Д. Кумбса. Табл. 1. Библ. 46 назв. Илл. 6.

УДК 541.12.017 : 541.121/123

Кристаллические растворы пироксена и граната. С а к с е н а С. К.—В кн.: Проблемы физико-химической петрологии. Т. I. М.: Наука, 1979 г.

Рассмотрены зависимости между активностью компонентов и составом безгликозиемистых орто- и клинопироксенов; представлены новые данные по твердым растворам граната. Установлено, что бинарный раствор пироп — гроссуляр описывается моделью асимметричных растворов с параметрами обменной энергии в уравнении Маргулиса, составляющими соответственно $W_{Pyr-Gr} = 3840$ и $W_{Gr-Pyr} = 2340$ кал/моль. Эти данные, рассчитанные по составам сосуществующих граната и ортопироксена, очень близки к экспериментальным оценкам.

На основе комбинации данных по составам сосуществующих природных гранатов и клинопироксенов с термодинамическими константами конечных членов твердых растворов рассчитана энтропия пироба при 1000°K , равная 194 ± 2.8 э. Составы сосуществующих граната и плаггиоклаза указывают на то, что чарнокиты Швеции образовались при давлении 5 ± 4.0 кбар. Табл. 5. Библ. 38 назв.

УДК 549+549.07+553+541.02

Замещение Чермака и реакции в пелитовых сланцах. Т о м п с о н Дж. Б.—В кн.: Проблемы физико-химической петрологии. Т. I. М.: Наука, 1979 г.

Составы многих распространенных минералов в пелитовых сланцах могут варьировать в результате замещения AlAl на MgSi или AlAl на FeSi и наоборот. Предлагается простой метод определения полной стехиометрии реакций между такими минералами. Суть метода заключается в выборе одного неизоморфного компонента в каждом минерале и отнесении всех возможных изменений за счет изоморфных компонентов MgFe_{-1} и FeSiAl_{-2} . Этот метод позволяет довольно легко установить реакции, в результате которых изменяются модалные соотношения минералов, входящих в состав ассоциации, а также вывести уравнения этих реакций. Кроме того, во многом облегчается понимание вариаций содержания Al в хлоридах и изменения содержания фенгитового (или селадонитового) компонента в диоктаэдрической слюде в зависимости от степени метаморфизма. Табл. I. Библ. 13 назв. Илл. 10.

Экспериментальное исследование ассоциации ортопироксен+оливин+кварц. Фонарев В. И., Корольков Г. Я., Докина Т. Н.—В кн.: Проблемы физико-химической петрологии. Т. I. М.: Наука, 1979 г.

В гидротермальных условиях экспериментально исследовано поле стабильности минеральной ассоциации ортопироксен + оливин + кварц при давлениях 3000, 5000, 7000 и 9000 кг/см², температуре 750—850° С и летучести кислорода, соответствующей кварц-фаялит-магнетитовому буферу. Установлено, что повышение давления приводит к заметному увеличению железистости ортопироксенов и оливинов в этой ассоциации. Влияние температуры на железистость сосуществующих *Orx* и *OI* менее существенно. Так, при $T=750^\circ\text{C}$ увеличение давления на 1000 кг/см² приводит к росту железистости *Orx* и *OI* соответственно на 3 и 2 мол.%, а изменение температуры на 50° С смещает железистость *Orx* и *OI* на 1 мол.%. Полученные зависимости использованы для оценки давлений при метаморфизме пород различных районов. Табл. 3. Библ. 18 назв. Илл. 5.

УДК 553.3.4.1.1

Геологическая позиция и геохимические особенности позднерусского (амуджиканского) интрузивного комплекса в Олекминском Становике (Северо-Восточное Забайкалье). Гаврикова С. Н., Орлов В. Н., Рачков В. С., Гонгалский Б. И.—В кн.: Проблемы физико-химической петрологии. Т. I. М.: Наука, 1979 г.

В процессе мезозойской активизации Олекминского Становика формируется трещинный гранитоидный магматизм повышенной щелочнометальности, причем по мере внедрения все более кремнекислых фаз щелочнометальность непрерывно возрастает. Как следствие этого наблюдается увеличение железистости темпоцетов и количества магнетита в более поздних внедрениях. Последующая дайковая серия отличается также повышенной щелочнометальностью, а для ее образования предполагается участие двух магм: базальтовой и гранитоидной. Установлено усложнение режима щелочей при развитии послемагматических процессов. Табл. 3. Библ. 9 назв. Илл. 5.

УДК 552.11+111+112; 552.322.91

Следы действия трансмагматических флюидов в траптовых интрузивах Талнаха. Зотов И. А.—В кн.: Проблемы физико-химической петрологии. Т. I. М.: Наука, 1979 г.

Приведена характеристика разных типов траптовых интрузивов, наиболее широкоразвитых в рудных узлах северо-западной части Восточно-Сибирской платформы. На этой основе сделан вывод о формировании сульфидоносных интрузивов из магм, пересыщенных летучими. При этом в становлении и эволюции интрузивов, продуктивных на сульфидные руды, принимали участие потоки трансмагматических флюидов. В рамках этой концепции получают объяснение основные типоморфные особенности продуктивных интрузивов: становление массивов, взаимоотношение с вмещающими породами, вертикальная и продольная зональность массивов, образование и распределение ликвационной сульфидной вкрапленности в интрузивах. Библ. 25 назв. Илл. 2.

УДК 549.2

О пределах магматической кристаллизации при формировании гранитных пегматитов. Соболев В. С., Бакуменко И. Т.—В кн.: Проблемы физико-химической петрологии. Т. I. М.: Наука, 1979 г.

Для выявления пределов и параметров магматического этапа кристаллизации гранитных пегматитов и выяснения взаимосвязей между процессами гранито- и пегматитообразования изучались включения минералообразующих растворов и расплавы в кварце пегматитов и гранитов. Обнаружение и изучение расплавленных включений в раннем пегматитовом кварце дографических и графических агрегатов однозначно подтвердило известные гипотезы об их магматическом происхождении. По температурам гомогенизации расплавленных включений показано, что температуры магматической кристаллизации этих агрегатов в разных типах пегматитов неодинаковы. Наиболее высоки (850—820° С) они у мигматит-пегматитов, связанных с анатексисом в условиях гранулитовой фации метаморфизма. Наиболее низкотемпературные (часто ниже 600° С) пегматиты связаны с остаточными расплавами, образующимися при кристаллизационной дифференциации гранитных массивов. Количество воды и других летучих, растворенных в пегматитовых расплавах, варьирует, причем в ряде случаев отмечено кипение этих расплавов при высоком водном давлении.

Магматический этап кристаллизации гранитных пегматитов доказан и для пегматитовых агрегатов и мелкоблочковых агрегатов (560—540° С). Вопрос о происхождении полевошпатовой зоны и кварцевого ядра пока остается дискуссионным, так же как вопросы о происхождении раннего мусковита, альбита, о выщелачивании ранних алюмофторидов и галогенидов и др. Табл. 3. Библ. 41 назв.

УДК 553.521(517)

Онгонитовые магмы, проблемы их образования и кристаллизации. Коваленко В. И., Коваленко Н. И.— В кн.: Проблемы физико-химической петрологии. Т. I. М.: Наука, 1979 г.

Подведены итоги детальных петрологических, геохимических и экспериментальных исследований онгонитов, являющихся субвулканическими аналогами редкометалльных литий-фтористых гранитов. На основе анализа минеральных парагенезисов онгонитов показаны подкисленный дегазифицированный характер их магм и кристаллизация в условиях расширенного поля кварца. Моделирующие эксперименты по плавлению и кристаллизации онгонитов доказывают значительную роль кислотных соединений фтора при образовании и кристаллизации онгонитовых магм. Растворимость фтора в онгонитовых магмах достигает 3—4 вес. % и $P_{\text{общ}} = 1000$ атм и зависит от кремнекислотности расплава. В области насыщения онгонитовой магмы фтором фугитивность HF в равновесном с ней флюиде достигает 8—16 бар. По-видимому, онгонитовые магмы образовались при наибольшей активности кислотных соединений фтора, известной в природе. Фтор в онгонитах активно влияет не только на порядок кристаллизации минералов и состав онгонитовых магм, но и на величины коэффициентов распределения редких элементов между кристаллами и расплавами, расплавами и флюидами. Онгонитовые магмы могли возникнуть в результате глубокой кристаллизационной дифференциации гранитной магмы в условиях повышенной активности HF при участии процессов метаматематизма. Библ. 39 назв. Илл. 6.

УДК 552.111

О количественной оценке эффекта кислотно-основного взаимодействия в расплавах. Кузнецов А. Д., Эпельбаум М. Б.— В кн.: Проблемы физико-химической петрологии. Т. I. М.: Наука, 1979 г.

Разработана модель для количественного описания смещения состава и температуры эвтектики открытой системы в результате кислотно-основного взаимодействия расплава с впадне подвижными компонентами. Исходным экспериментальным материалом служат результаты изучения авторами эвтектических отношений в системе $Q + Or$ при разных концентрациях HCl во флюиде. Использование уравнений Шредера с выделением числа избыточного химического потенциала компонента, обусловленного растворением в расплаве и влиянием активного ВПК, позволило описать экспериментальные данные в виде численных уравнений, пригодных для интерполяции и экстраполяции данных по параметрам эвтектики. Сделана попытка найти зависимость смещения эвтектики от обобщенной характеристики основности расплава (ΔpO), т. е. независимо от конкретного вида активного компонента. Высказано предположение о постоянстве основности эвтектических расплавов любой системы при различных значениях химического потенциала активных компонентов. На этой основе в данной системе построена общая зависимость изменения N_Q от ΔpO . Проведенные расчеты позволяют предложить рациональную методику изучения кислотно-основного взаимодействия в произвольной системе. Табл. 4. Библ. 20 назв. Илл. 5.

УДК 552.113 : 553.216

Равновесные и неравновесные типы гранитных пород в связи с изучением распределения изотопного водорода. Курода И., Сузуоки Т., Матсуо С.— В кн.: Проблемы физико-химической петрологии. Т. I. М.: Наука, 1979 г.

В гранитных магмах вода может присутствовать в двух видах: вода, растворенная в силикатном расплаве, и водный флюид, который растворяет небольшое количество силиката. На основании δD значений сосуществующих в граните биотита и амфибола выделены равновесные и неравновесные типы пород. Показано, что для пород равновесного типа в отдельных случаях может быть определено δD водного флюида в магме. Обсуждаются причины образования минералов неравновесного типа. Делается вывод, что водный флюид не может присутствовать в исходной магме. Гранитные породы пояса Рюкю (Япония) относятся к неравновесному типу. Рассмотрен генезис этих пород. Библ. 14 назв. Илл. 5.

УДК 552.111.

Поведение калия и сопутствующих элементов в процессах глубинного анатексиса. Рябчиков И. Д.— В кн.: Проблемы физико-химической петрологии. Т. I. М.: Наука, 1979 г.

Обобщение данных по фазовым равновесиям в водно-силикатных системах с участием минералов калия показывает, что в условиях высоких давлений при снижении летучести воды котектические линии для равновесий с участием флогопита смещаются в область составов с возрастающими концентрациями калия. Выдвинута гипотеза, объясняющая закономерное увеличение содержаний калия, рубидия и бария в магматических сериях областей перехода от океана к континенту возрастанием степени плавления базитового субстрата в присутствии биогита. В этом случае параллельно содержаниям калия должны увеличиваться концентрации других элементов, концентрирующихся в биотите, в частности фтора и ряда рудных металлов. Последнее заключение согласуется с наблюдаемой повышенной рудоносностью богатых калием магм. Библ. 20 назв. Илл. 1.

УДК 552.113; 553.216

Экспериментальное изучение флюидно-магматического взаимодействия. Эпельбаум М. Б.— В кн.: Проблемы физико-химической петрологии. Т. I. М.: Наука, 1979 г.

На основе экспериментального определения и анализа коэффициентов диффузии разных компонентов показано, что молекулярной диффузией не могут объясняться транспорт флюида через магму и вполне подвижное поведение щелочей и воды в магматических процессах. Флюид перемещается через магму в виде капель раствора. Этим обеспечивается активный массообмен между раствором и расплавом, быстрое насыщение расплава по летучему компоненту. Дифференциальная подвижность компонентов обусловлена наличием перемещающейся флюидной фазы, существованием реакционных соотношений между флюидом и расплавом и способностью флюида быть «отжатым» из зоны реакции. Экспериментально оценены масштабы кислотно-основного взаимодействия между расплавом и раствором. Кислотность-щелочность сквозьмагматического раствора может регулировать состав гранитоидов в пределах ~ 10 вес. % и более кварца. Показано, что кислотная агрессивность раствора растет при повышении температуры. Флюидно-магматическое взаимодействие является одним из важнейших факторов, обуславливающих химических и фазовый состав магматической породы. Табл. 4. Библ. 32 назв. Илл. 4.

ПРОБЛЕМЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ ПЕТРОЛОГИИ

Том I



Утверждено к печати
Институтом экспериментальной минералогии



Редактор
Федоровский В. С.

Редактор издательства
Николаева Т. А.

Художественный редактор
С. А. Литвак

Технические редакторы
И. Н. Жмуркина, Е. Н. Евтянова

Корректоры
М. М. Баранова, В. С. Федечкина



ИБ № 16096

Сдано в набор 04.05.79.

Подписано к печати 07.08.79.

Т-13635. Формат 60×90^{1/16}.

Бумага типографская № 1.

Гарнитура литературная.

Печать высокая.

Усл. печ. л. 19,11. Уч.-изд. л. 20,4.

Тираж 1150 экз. Тип. зак. 4572.

Цена 3 р. 20 к.

Издательство «Наука»,

117864 ГСП-7, Москва, В-485, Профсоюзная ул., 90

2-я типография издательства «Наука»,
121099, Москва, Г-99, Шубинский пер., 10



В ИЗДАТЕЛЬСТВЕ «НАУКА»
ГОТОВЯТСЯ К ИЗДАНИЮ КНИГИ:

МАРАКУШЕВ А. А.
ПЕТРОГЕНЕЗИС И РУДООБРАЗОВАНИЕ (геохимические аспекты)

1979. 20 л. 3 р. 40 к.

В монографии выводится расширенный вариант периодической системы элементов, охватывающий всевозможные их окислительные состояния. На основе этой системы дается геохимическая систематика элементов, определяющая их поведение в процессах петрогенезиса и рудообразования. Обосновывается подразделение элементов на петрогенные и рудогенные и прослеживаются связи между магматизмом, метаморфизмом и рудообразованием, выделяются главные серии магматических пород и типы метаморфизма, которые рассматриваются в плане их металлогенической специализации. Обосновываются новые представления о генезисе серий изверженных пород в связи с процессами магматического замещения ультраосновных пород (щелочные серии) и силлических пород (кислотные серии).



ЛУННЫЙ ГРУНТ ИЗ МОРЯ КРИЗИСОВ

1980. 35 л. 5 р. 30 к.

Сборник содержит статьи советских и зарубежных авторов, посвященные исследованию колонки лунного грунта, доставленного советской автоматической станцией «Луна-24» из Моря Кризисов. Дана характеристика физических и химических свойств образца, его литологии, минералогии, петрографии, приводится стратификационное строение всей колонки ядра. Большое внимание уделено определению возраста реголита в целом и отдельных частей магматических пород.

ГЕОЛОГИЯ И МАГМАТИЗМ МОНГОЛИИ

1979. 22 л. 3 р. 80 к.

В книге подведены итоги 10-летних геологических и палеонтологических работ советских и монгольских ученых на территории МНР. Впервые публикуется карта магматических формаций МНР и объяснительная записка к ней. Рассматриваются важнейшие аспекты становления континентальной коры в различных структурно-формационных зонах МНР, роль магматизма, характерные черты металлогении. На основе закономерностей размещения магматических формаций на территории МНР рассмотрены перспективы поисков месторождений эндогенных полезных ископаемых.

ЗАКАЗЫ ПРОСИМ НАПРАВЛЯТЬ ПО ОДНОМУ ИЗ ПЕРЕЧИСЛЕННЫХ АДРЕСОВ МАГАЗИНА «КНИГА — ПОЧТОЙ» «АКАДЕМКНИГА»:

- | | | | |
|--------|--|--------|---|
| 480091 | Алма-Ата, 91, ул. Фурманова, 91/97; | 630090 | Новосибирск, 90, Академгородок, Морской проспект, 22; |
| 370005 | Баку, 5, ул. Джапаридзе, 13; | 620151 | Свердловск, ул. Мамина-Сибиряка, 137; |
| 734001 | Душанбе, проспект Ленина, 95; | 700187 | Ташкент, ул. Дружбы народов, 6; |
| 252030 | Киев, ул. Пирогова, 4; | 450059 | Уфа, 59, ул. Р. Зорге, 10; |
| 443002 | Куйбышев, проспект Ленина, 2; | 720001 | Фрунзе, бульвар Дзержинского, 42; |
| 197110 | Ленинград, П-110, Петрозаводская ул., 7; | 310003 | Харьков, Уфимский пер., 4/6. |
| 220012 | Минск, Ленинский проспект, 72; | | |
| 117192 | Москва, В-192, Мичуринский проспект, 12; | | |

18508