

И. Д. РЯБЧИКОВ

ТЕРМОДИНАМИКА
ФЛЮИДНОЙ
ФАЗЫ
ГРАНИТОИДНЫХ
МАГМ



ИЗДАТЕЛЬСТВО
«НАУКА»

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ,
ПЕТРОГРАФИИ, МИНЕРАЛОГИИ И ГЕОХИМИИ

И. Д. РЯБЧИКОВ

ТЕРМОДИНАМИКА
ФЛЮИДНОЙ
ФАЗЫ
ГРАНИТОИДНЫХ
МАГМ

18412



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

Москва 1975



Термодинамика флюидной фазы гранитоидных магм. Рябчиков И.Д. Изд-во "Наука", 1975, 1-000

В монографии представлены результаты экспериментальных и теоретических исследований фазовых равновесий в силикатных системах с водой и дополнительными солевыми и летучими компонентами, а также распределения ряда рудных металлов между фазами подобных систем. На основе полученной физико-химической информации показаны термодинамические параметры процессов обособления магматических флюидов, их состав и особенности эволюции в ходе становления гранитоидных массивов малых и средних глубин; дана оценка рудогенерирующей способности кислых магм в отношении халькофильных металлов. Установлен различный характер фазовых взаимоотношений на стадии ретроградной дистилляции в зависимости от глубин кристаллизации гранитных расплавов; доказана достаточность магматического источника для формирования гидротермальных месторождений.

Книга рассчитана на геохимиков, минералогов, петрографов, геологов и других специалистов, изучающих генезис рудных месторождений.

Таблиц 22, иллюстраций 73, библиогр. 287 назв.

Ответственный редактор

доктор геолого-минералогических наук профессор

В.В. Лапин

ВВЕДЕНИЕ

Условия возникновения гидротермальных рудообразующих растворов определяются равновесиями типа флюид + магма или флюид + кристаллическая горная порода. В связи с этим физико-химические параметры, при которых осуществляются эти равновесия, и состав участвующих в них растворов представляют огромный интерес для теории рудогенеза. Вопрос о механизме возникновения минералообразующих растворов и об источниках рудного вещества продолжает служить предметом острых дискуссий. Решение этих актуальных, но сложных проблем должно осуществляться при помощи комплекса различных методов; во многом оно зависит от получения новых геологических фактов. Экспериментальное изучение минеральных систем и термодинамический анализ минералого-геохимического материала могут внести серьезный вклад в выяснение этих вопросов, так как они позволяют наложить определенные ограничения на те или иные геологические гипотезы.

Природные глубинные объекты, в которых осуществляется взаимодействие водного флюида с конденсированными фазами, эквивалентны многокомпонентным силикатным системам с несколькими летучими компонентами. Экспериментальное изучение одновременного взаимодействия нескольких концентрационных параметров при варьирующей температуре и давлении представляет непосильную по своему объему задачу. Единственным целесообразным подходом в данном случае является экспериментальное изучение частных систем с последующим теоретическим синтезом полученных результатов. При этом нередко обнаруживается, что уже известные физико-химические методы могут быть приложены к сложным природным системам только после серьезной модификации.

В данной работе анализируются преимущественно кислые магматические системы. Следует однако отметить, что поскольку в подавляющем большинстве случаев речь идет о равновесных состояниях, а равновесия типа раствор-порода не зависят от предыстории рассматриваемых систем, то описываемые методы оказываются в равной степени применимыми как к случаю обмена веществом между магматической породой и ювенильным флюидом, так и к случаям контакта интрузива с захороненными водами метеорного происхождения или к взаимодействию поровых вод с метаморфизованными осадками. В то же время, на отдельных примерах термодинамический анализ позволяет обнаружить принципиальные различия между магматогенными и метаморфогенными системами.

Для развития теории магматогенного рудообразования чрезвычайно важно привести количественную оценку следующих факторов: 1) общей массы флюидной фазы, остающейся после завершения кристаллизации магматического очага; 2) состава флюида в отношении преобладающих летучих компонентов; 3) количества рудных компонентов, которое может быть вынесено из интрузива этой флюидной фазой.

Основная цель работы — оценка рудогенерирующей способности кислых магм. В качестве главного источника информации использовались полученные нами экспериментальные и расчетные данные по равновесиям в минеральных системах с участием различных летучих и рудных компонентов.

Следует отметить, что породы гранитоидного семейства характеризуются чрезвычайно широким диапазоном термодинамических условий образования. Рассмотрение всех фациальных разновидностей гранитов выходит за рамки нашей работы. Мы ограничимся сопоставлением полученной физико-химической информации с геохимическими характеристиками типично интрузивных мезоабиссальных и гипабиссальных биотитовых гранитов, с которыми связано подавляющее большинство гидротермальных плутогенных месторождений.

В основу настоящей работы положены исследования, проводившиеся автором в отделе физико-химического эксперимента ИГЕМ АН СССР в период с 1959 по 1972 гг. Большая помощь в освоении методов изучения минеральных равновесий при высоких температурах и давлениях и термодинамического анализа силикатных систем с летучими компонентами была оказана автору И.А. Островским. Ценные консультации по ряду вопросов, связанных с генезисом рудных месторождений и петрологией интрузивных пород, получены от Г.А. Соколова, Д.С. Коржинского, В.Л. Барсукова, А.А. Макарушева, М.Г. Руб, Л.Л. Перчука, Н.Н. Перцева, Д.И. Павлова и ряда других специалистов. В.Н. Волков и Е.В. Негрей предоставили данные по распределению редких и рудных компонентов в породах Раумидского плутона.

В процессе выполнения работы большую помощь оказали сотрудники Лаборатории высоких давлений ИГЕМ АН СССР Г.П. Орлова, Т.Б. Карпинская, А.С. Ефимов и В.С. Демидов. Всем перечисленным лицам автор выражает свою искреннюю признательность.

ТЕРМОДИНАМИКА ФАЗ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА В ПРИЛОЖЕНИИ К АНАЛИЗУ МИНЕРАЛЬНЫХ СИСТЕМ

Систематизация имеющегося экспериментального материала по минеральным равновесиям, расчет параметров еще не изученных равновесий и приложение физико-химических данных к природным явлениям возможно только на основе методов химической термодинамики. Приведем основные постулаты термодинамики, а затем остановимся на отдельных вопросах химической термодинамики, широко применяемых для анализа систем с летучими компонентами.

Первый закон термодинамики является индуктивно установленным принципом, согласно которому различные виды работы и тепло переходят друг в друга в строго эквивалентных соотношениях. В дифференциальной форме это может быть записано следующим образом:

$$dU = \delta Q + \sum A da, \quad (1)$$

где A — обобщенные силы, т.е. интенсивные факторы для различных типов работы;

a — обобщенные координаты, т.е. экстенсивные факторы;

δQ — бесконечно малое количество теплоты;

U — некоторая функция состояния, называемая внутренней энергией.

Бесконечно малое количество работы расширения — PdV , где P — давление; V — объем. Отсюда для данного случая $A = -P$ и $a=V$.

Если в системе изменяется число молей компонента $i(n_i)$ либо благодаря химическим реакциям, либо путем обмена вещества с внешней средой, то связанная с этим процессом химическая работа может быть представлена в дифференциальной форме в виде следующего произведения: $A da = \mu_i dn_i$. В данном случае в виде экстенсивного параметра (обобщенной координаты) выступает число молей $-n_i$, а в виде интенсивного параметра (обобщенной силы) химический потенциал μ_i . Смысл последней величины будет пояснен несколько ниже.

Таким образом, для системы, которая может обмениваться с внешней средой теплотой, испытывать с ее стороны механические воздействия и в которой возможны изменения количеств компонентов, первый закон термодинамики приобретает следующий вид:

$$dU = \delta Q - PdV + \sum_i \mu_i dn_i. \quad (2)$$

Из этого уравнения, в частности, следует, что при постоянстве объема и количеств всех компонентов ($v_i n_i = \text{const}$) $dU = \delta Q$, т.е. ве-

личина теплового эффекта любого процесса равна величине приращения внутренней энергии. При постоянстве давления и количества молей всех компонентов ($P_i, n_i = \text{const}$) величина теплового эффекта равна величине приращения энтальпии ($H \equiv U + Pv$), с участием которой первый закон термодинамики принимает следующий вид:

$$dH = \delta Q + VdP + \sum_i \mu_i dn_i. \quad (3)$$

Второй закон термодинамики устанавливает критерий, позволяющий отличить процессы, могущие протекать самопроизвольно (необратимые), от процессов, которые могут идти только под воздействием внешней среды. Промежуточными между этими двумя классами являются обратимые или равновесные процессы. Согласно второму закону термодинамики существует функция состояния, называемая энтропией (S), для которой в системе, обменивающейся с внешней средой только теплом, выполняются следующие неравенства: $dS > \delta Q/T$ - в случае необратимых процессов; $dS < \delta Q/T$ - в случае процессов, которые не могут идти самопроизвольно.

Для обратимых или равновесных процессов $dS = \delta Q/T$, т.е. изменение энтропии целиком определяется тепловым обменом. Отсюда следует, что в изолированной системе (т.е. не обменивающейся ни теплом, ни веществом с внешней средой) максимум энтропии является критерием равновесия.

С помощью приведенных выше неравенств можно показать, что самопроизвольный поток тепла возможен только от более горячего тела к более холодному. Рассмотрим изолированную систему, разделенную на две подсистемы (1 и 2) с температурами T_1, T_2 . Допустим, что малое количество теплоты δQ передается из подсистемы 1 в подсистему 2. При этом изменение энтропии в первой подсистеме составит $dS_1 = -\delta Q/T_1$, а во второй: $dS_2 = \delta Q/T_2$.
Общее изменение энтропии в системе

$$dS = dS_1 + dS_2 = \delta Q \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \frac{\delta Q}{T_1 T_2} (T_1 - T_2).$$

Отсюда следует, что для необратимого процесса $T_1 > T_2$, так как $dS > 0$, а для обратимого $T_1 = T_2$, т.е. равенство температур в различных частях системы является необходимым условием теплового равновесия.

Для выяснения условий равновесного распределения компонентов запишем следующее неравенство, вытекающее из формул (1)-(3):

$$dS > \frac{dU}{T} + \frac{P}{T} dV - \sum_i \frac{\mu_i}{T} dn_i, \quad (4)$$

где знак равенства относится к случаям обратимых процессов и равновесного состояния, а знак "больше" - к случаю самопроизвольных необратимых процессов.

Рассмотрим вновь изолированную систему, состоящую из двух подсистем 1 и 2, температуры которых равны, но химические потенциалы компонента i имеют различные значения $\mu_i^{(1)}$ и $\mu_i^{(2)}$. Допустим, что dn_i молей компонента i переходят из подсистемы 1 в подсистему 2. Согласно выражению (4),

$$dS_1 = \frac{dU_1}{T} + \frac{P}{T} dV_1 + \frac{\mu_i}{T} dn_i; \quad (1)$$

$$dS_2 = \frac{dU_2}{T} + \frac{P}{T} dV_2 - \frac{\mu_i^{(2)}}{T} dn_i.$$

Из условия изолированности системы в целом вытекает, что

$$dU = dU_1 + dU_2 = 0; \quad dV = dV_1 + dV_2 = 0,$$

откуда следует

$$dS = dS_1 + dS_2 = \frac{dn_i}{T} (\mu_i^{(1)} - \mu_i^{(2)}).$$

Таким образом, из условия $dS > 0$ для необратимого процесса имеем $\mu_i^{(1)} > \mu_i^{(2)}$, т.е. самопроизвольный поток компонента возможен только из участков с более высоким химическим потенциалом этого компонента в участки с более низкими значениями μ_i . Для случая равновесия $dS = 0$ и $\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)}$, т.е. в условиях равновесия химические потенциалы должны быть равны во всех частях системы.

Неравенство (4) может быть также записано в форме

$$dU \leq TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i. \quad (5)$$

Знак равенства относится здесь к случаям обратимых процессов и равновесного состояния, а знак "меньше" - к случаю самопроизвольных необратимых процессов.

Из неравенства (5) следует, что при постоянных S, V, n_i минимум внутренней энергии служит критерием равновесия.

При постоянных P, T и n_i критерием равновесия является минимум функции $G = U + PV - TS$, дифференциал которой определяется неравенством, вытекающим из (5)

$$dG \leq -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i. \quad (6)$$

Функция G называется свободной энергией Гиббса или свободной энтальпией. Мы будем преимущественно пользоваться вторым названием.

P , T и количествах всех других компонентов называются парциальными молярными величинами. В частности, из уравнения (7) следует, что химический потенциал является парциальной молярной свободной энтальпией. Уравнения (11) и (12) показывают, что изменение химического потенциала в зависимости от температуры или давления определяется соответственно величинами парциальной молярной энтропии $\bar{S}_i = \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_k, k \neq i}$ и парциального молярного объема

$$\bar{V}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_k, k \neq i},$$

$$\text{т.е.} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{P, n_k} = -\bar{S}_i \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, n_k} = \bar{V}_i.$$

Как было показано выше, химический потенциал выравнивается в различных участках равновесной системы и, следовательно, подобно температуре или давлению является величиной интенсивной, т.е. при постоянных P , T и составе системы химические потенциалы всех компонентов имеют вполне определенные значения и не зависят от общей массы системы.

Последнее обстоятельство позволяет найти чрезвычайно простую связь между свободной энтальпией системы и химическими потенциалами всех слагающих ее компонентов. Для этого проинтегрируем равенство (6) при постоянных температуре, давлении и составе (т.е. $n_i/n_k = \text{const}$) системы от $n_i = 0$ до конечных значений количеств молей компонентов. Это отвечает возрастанию массы системы от бесконечно малой величины до конечного значения путем прибавления всех компонентов в одной и той же пропорции, т.е. при постоянном составе. Химические потенциалы остаются при этом постоянными, откуда

$$G = \sum_i \int_0^{n_i} \mu_i dn_i = \sum_i \mu_i \int_0^{n_i} dn_i = \sum_i \mu_i n_i. \quad (14)$$

Дифференцируя выражение (14) при предположении варьируемых P , T и составе, получаем

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i + \sum_i n_i d\mu_i, \quad (15)$$

откуда, принимая во внимание равенство (6), имеем

$$SdT - VdP + \sum_i n_i d\mu_i = 0. \quad (16)$$

Разделив выражение (16) на общее число молей компонентов в системе ($\sum_i n_i$), получим

$$S^m dT - V^m dP + \sum_i X_i d\mu_i = 0, \quad (17)$$

где $S^m = \frac{S}{\sum_i n_i}$ и $V^m = \frac{V}{\sum_i n_i}$ - интегральные молярные энтропия и объем,

а X_i - мольные доли компонентов.

Уравнение (17) имеет большое значение в термодинамике многокомпонентных систем, так как позволяет в самом общем виде выразить изменения интенсивных параметров через комбинации экстенсивных величин. Частным случаем уравнения (17) при $P, T = \text{const}$ является уравнение Гиббса-Дюгема:

$$\sum_i X_i d\mu_i = 0. \quad (18)$$

С помощью этого уравнения можно вывести соотношение между интегральной молярной свободной энтальпией и химическим потенциалом с производными не по числам молей, а по мольным долям. Для этого продифференцируем уравнение (14) по мольной доле компонента 1 при постоянных температуре, давлении и отношениях между мольными долями всех остальных компонентов

$$\left(\frac{\partial G^m}{\partial X_1} \right)_{T, P, X_i/X_k} = \sum_i X_i \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial X_1} \right) + \mu_1 + \sum_{i \neq 1} \mu_i \left(\frac{\partial X_i}{\partial X_1} \right). \quad (19)$$

$i \neq k \neq 1$ $i \neq 1$

Из уравнения (18) следует, что первый член в правой части выражения (19) равен нулю. Нетрудно также показать, что

$$\left(\frac{\partial X_i}{\partial X_1} \right)_{X_k/X_l} = - \frac{X_i}{1 - X_1} \quad k \neq l \neq 1$$

Подставим это выражение в третий член правой части уравнения (19)

$$\sum_i \mu_i \left(\frac{\partial X_i}{\partial X_1} \right) = \sum_i \frac{-\mu_i X_i}{1 - X_1} = \frac{\sum_{i \neq 1} (-\mu_i X_i)}{1 - X_1}.$$

$i \neq 1$

Учитывая, что, согласно уравнению (14)

$$\sum_{i \neq 1} (-\mu_i X_i) = X_1 \mu_1 - G^m,$$

получаем

$$\sum_{i \neq 1} \mu_i \left(\frac{\partial X_i}{\partial X_1} \right) = \frac{X_1 \mu_1 - G^m}{1 - X_1}.$$

Подставляя это выражение в уравнение (19) и преобразуя его, приходим к формуле

$$\mu_1 = G^m + (1 - X_1) \left(\frac{\partial G^m}{\partial X_1} \right)_{T, P, X_i/X_k} \quad (20)$$

$k \neq 1; i \neq 1$

Дифференцируя уравнение (20) по температуре, давлению и другим интенсивным параметрам, можно найти аналогичные соотношения, позволяющие находить парциальные молярные величины из интегральных с помощью производных по мольным долям, например,

$$\bar{V}_1 = V^m + (1 - X_1) \left(\frac{\partial V^m}{\partial X_1} \right)_{T, P, X_i/X_k} \quad (21)$$

$i \neq 1; k \neq 1$

Подобные уравнения чрезвычайно важны в практическом отношении, так как состав систем задается, как правило, с помощью не абсолютных количеств компонентов, а их относительных концентраций. Графический смысл уравнений типа (20) и (21) для бинарных систем состоит в том, что касательная к графику зависимости интегральной молярной величины от мольной доли в данной точке отсекает на координатных осях чистых компонентов отрезки, равные соответствующим парциальным молярным величинам (рис. 1).

Таким образом, если нам известны величины свободной энтальпии или внутренней энергии, энтропии и объем различных фаз как функция состава, можно рассчитать химические потенциалы всех компонентов в зависимости от состава и на этой основе судить о фазовом состоянии системы и распределении компонентов между различными фазами. К сожалению, абсолютные значения внутренней энергии принципиально невозможно ни определить экспериментально, ни рассчитать — эта величина известна нам только с точностью до постоянной. Вследствие этого мы не можем оперировать и абсолютными значениями энтальпии, свободной энтальпии и химического потенциала. Единственными фундаментальными экстенсивными параметрами химической термодинамики, измеримыми в абсолютных величинах, являются объем и энтропия. Возможно однако

измерить (а в отдельных случаях рассчитать) изменение внутренней энергии или энтальпии в ходе различных фазовых превращений — плавления, дистилляции, образования твердых растворов или соединений из отдельных компонентов. Иными словами, можно определить изменение всех термодинамических функций при переходе системы из одного состояния в другое, т.е. найти их относительные значения. Если рассматривать переход системы из одного и того

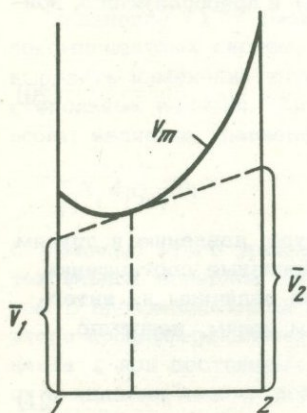


Рис. 1. Графическое изображение взаимоотношений между интегральным (V_m) и парциальным (V_1 и V_2) мольными объемами

же исходного (стандартного) состояния в другие состояния и измерять при этом приращения свободных энтальпий (назовем их относительными свободными энтальпиями), то эти функции вследствие однозначности выбора стандартного состояния, будут принимать наименьшие значения одновременно с полной свободной энтальпией (не известной нам по абсолютной величине).

Таким образом, относительные свободные энтальпии при одинаковом стандартном состоянии могут быть использованы для выяснения устойчивости тех или иных фазовых ассоциаций в зависимости от состава и интенсивных параметров системы. Производные относительной свободной энтальпии по количествам компонентов называются относительными химическими потенциалами. Поскольку

$$G^M = G - G^0, \quad (22)$$

где G^M — относительная свободная энтальпия, G^0 — свободная энтальпия системы в стандартном состоянии, G — свободная энтальпия системы в рассматриваемом состоянии, то

$$\mu_i^M = \left(\frac{\partial G^M}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_k} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right) - \left(\frac{\partial G^0}{\partial n_i} \right) = \mu_i - \mu_i^0. \quad (23)$$

$k \neq i$

Здесь μ_i^M – относительный химический потенциал i -того компонента, μ_i^0 – химический потенциал i -того компонента в стандартном состоянии, μ_i – химический потенциал i -того компонента в рассматриваемой системе. В случае однозначного выбора стандартного состояния при фиксированных температуре и давлении μ_i^0

является величиной постоянной и относительный химический потенциал подобно μ_i выравнивается в различных фазах равновесной системы, вследствие чего значения μ_i^M могут быть использованы для решения задач о межфазовом распределении компонентов.

Следует отметить, что все уравнения (6) – (21), выведенные из рассмотрения свойств свободной энтальпии, остаются справедливыми и для относительной свободной энтальпии при условии замены в них химических потенциалов на относительные химические потенциалы, объемов – на относительные объемы, энтропий – на относительные энтропии и т.д. Несложное доказательство этого положения, состоящее в почленном дифференцировании уравнения типа (6) и т.д., мы опускаем.

Относительные химические потенциалы компонентов в газовой фазе и надкритических флюидах

Термодинамические свойства флюидных фаз существенно варьируют при изменении давления, поэтому при выборе стандартного состояния целесообразно фиксировать этот параметр и сравнивать с одним и тем же стандартным состоянием реальные системы, находящиеся при различных давлениях.

Общепринятой мерой относительного химического потенциала в этом случае является летучесть (f_i), определяемая следующим выражением:

$$RT \ln f_i = \mu_i^M = \mu_{i(P,T)} - \mu_{i(P=1;T)}^{\ominus} \quad (24)$$

где $\mu_{i(P=1;T)}^{\ominus}$ – химический потенциал чистого газа i при $P=1$ и рассматриваемой температуре (давление обычно измеряется в барах, атмосферах или кгс/см²)¹; f_i – летучесть компонента i ; $\mu_{i(P,T)}$ – химический потенциал компонента i в рассматриваемой системе.

¹ Дополнительным ограничением, вводимым в определение летучести, является реализация законов идеальных газов при стандартных условиях ($PV^m=RT$). При повышенных температурах, характеризующих эндогенные процессы, и давления 1 бар это условие выполняется для всех геологически важных летучих компонентов.

Для однокомпонентного газа

$$RT \left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_T = \bar{V}_i = V^m.$$

Интегрируя это выражение от $P=1$ до P и принимая во внимание, что при $P=1$ $RT \ln f_i = 0$ (так как при этом состоянии системы совпадает со стандартным, т.е. $\mu_i(P, T) = \mu_i^{\ominus}(P=1; T)$), получаем

$$RT \ln f_i = \int_1^P V^m dP. \quad (25)$$

Таким образом, относительные химические потенциалы однокомпонентных систем могут быть достаточно просто вычислены из экспериментальных данных по P - V^m - T соотношениям. Наиболее полная сводка рассчитанных относительных химических потенциалов для воды приводится в монографии А.А. Маракушева (1968), Бернэма и др. (Burnham et al., 1969), для CO_2 - в работе Карпова и др. (1968), для H_2 - в статье Пресналла (Presnall, 1969), а также Шоу и Уонза (Shaw, Wones, 1964). Для идеального газа, подчиняющегося уравнению Клайперона-Менделеева ($PV^m = RT$) имеем

$$RT \ln f_i = \int_1^P \frac{RT}{P} dP = RT \int_1^P \frac{dP}{P} = RT \ln P,$$

откуда $f_i = P$. Для реальных газов при высоких давлениях f_i заметно отличается от P .

Для многокомпонентной флюидной фазы уравнение (24) можно переписать в следующем виде:

$$\begin{aligned} RT \ln f_i &= (\mu_i(P, T) - \mu_i^0(P, T)) + (\mu_i^0(P, T) - \mu_i^{\ominus}(P=1; T)) = \\ &= RT \ln a_i + RT \ln f_i^0, \end{aligned} \quad (26)$$

где $\mu_i^0(P, T)$ - химический потенциал чистого компонента при тех же температуре и давлении, что и рассматриваемая система, a_i - активность компонента i , определяемая формулой

$$RT \ln a_i = \mu_i(P, T) - \mu_i^0(P, T), \quad (27)$$

т.е. a_i - является мерой относительного химического потенциала при стандартном состоянии "чистое вещество" при данных P и T ;

f_i^0 - летучесть чистого компонента i при тех же P и T ; что и рассматриваемый флюидный раствор.

Из уравнения (26) следует, что

$$a_i = f_i / f_i^0 \quad (28)$$

Для идеальных растворов $a_i = X_i$ (где X_i - мольная доля i); если $a_i > X_i$, мы говорим о положительных отклонениях от идеальности, если же $a_i < X_i$ - отклонения от идеальности отрицательны.

Идеальные газы всегда смешиваются по законам идеальных растворов. Реальные газы в зависимости от свойств слагающих их компонентов могут образовывать как идеальные растворы, так и растворы с положительными или отрицательными отклонениями от идеальности. Гринвуд (Greenwood, 1961) исследовал систему H_2O -Ag и нашел, что при давлениях свыше 200 бар и температуре 500°C смешение компонентов характеризуется заметными положительными отклонениями от идеальности. Флюиды системы H_2O - CO_2 при давлениях, не превышающих 3 кбар, и температурах магматического процесса достаточно близки к идеальным растворам (о чем будет сказано ниже).

Исследования Барнса и Эрнста (Barnes, Ernst, 1963) позволили установить, что при повышении температуры до 600°C отношение $f_{H_2O} / f_{H_2O}^0$ во флюидах системы H_2O -NaOH приближается к мольной доле воды. Этими же авторами высказано предположение, что вследствие уменьшения степени диссоциации солевых компонентов в условиях высоких температур и давлений флюиды систем соль - вода начинают приближаться к идеальным растворам. Летучести и активности компонентов при повышенных P и T в имеющей большое значение для понимания эндогенных процессов системе $NaCl$ - H_2O рассмотрены в главе 7.

Летучести компонентов флюидных растворов могут быть определены не только из анализа экспериментальных или теоретически рассчитанных данных по P - V - T - X соотношениям флюидов, но и при помощи рассмотрения констант равновесия реакций с участием буферных ассоциаций кристаллических фаз.

Применение реакций гидратации-дегидратации с участием водных силикатов для определения относительного химического потенциала воды детально рассмотрено в монографии А.А. Маракушева (1968). Летучесть двуокиси углерода определяется из рассмотрения реакций с участием карбонатов, летучесть серы - из реакций с участием сульфидов, летучесть кислорода - из реакций между окислами и силикатами, включающими элементы переменной валентности. Реакции смешанного типа позволяют установить соотношения между относительными химическими потенциалами двух летучих компонентов, например, реакции с участием водных силикатов и карбонатов - между H_2O и CO_2 , а реакции с участием окислов и

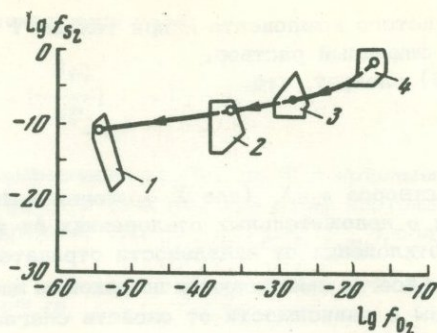


Рис. 2. Сводная диаграмма соотношений $\lg f_{S_2} - \lg f_{O_2}$ для гидротермальных рудных месторождений по данным расчетов Х.Д. Холланда (Holland, 1965)

- 1 - $t = 100^\circ\text{C}$, $f_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ атм; 2 - $t = 250^\circ\text{C}$, $f_{\text{H}_2\text{O}} = 40$ атм;
 3 - $t = 400^\circ\text{C}$, $f_{\text{H}_2\text{O}} = 200$ атм; 4 - $t = 600^\circ\text{C}$, $f_{\text{H}_2\text{O}} = 750$ атм

сульфидов - между O_2 и S_2 . Расчеты подобных равновесий проводились многими исследователями для выяснения пределов летучести компонентов во флюидной фазе, равновесной при различных температурах с ассоциациями минералов (Barton, 1959; Barnes, Kullerud, 1961; Holland, 1965). Наиболее последовательно такие вычисления провел Холланд (Holland, 1965). Сводная диаграмма в координатах $f_{O_1} - f_{S_2}$ из этой работы приведена на рис. 2.

Относительные химические потенциалы в жидких фазах

Все жидкости характеризуются незначительными сжимаемостями и поэтому их физические свойства и термодинамические характеристики меняются в зависимости от давления в гораздо меньшей степени, чем аналогичные характеристики газов. Вследствие этого стандартные состояния для относительных термодинамических функций жидкостей и в особенности расплавов целесообразно выбирать при давлении, характеризующем ту или иную рассматриваемую систему. При таком рассмотрении основное внимание исследователя концентрируется на свободной энтальпии смешения при образовании раствора заданного состава, а в качестве меры относительных химических потенциалов используются активности компонентов, формальное определение которых уже приводилось (27).

При расчете активностей компонентов фаз переменного состава обычно учитывают отклонение данного раствора от идеальности с помощью коэффициентов активности, определяемых выражением:

$$\gamma_i = \frac{a_i}{X_i} \quad (29)$$

Из уравнений (27) и (29) вытекает следующая формула:

$$\begin{aligned} RT \ln \gamma_i &= RT \ln a_i - RT \ln X_i = \\ &= \mu_i^M - RT \ln X_i = \mu_i - \mu_i^0 - RT \ln X_i = \mu_i^E. \end{aligned} \quad (30)$$

Здесь величина μ_i^E , являющаяся разностью химических потенциалов компонента i в данном растворе и в воображаемом идеальном растворе того же состава, носит название избыточного химического потенциала. Соответствующая интегральная молярная величина, носящая название интегральной молярной избыточной свободной энтальпии, находится из следующего выражения, получаемого по аналогии с уравнением (14):

$$\begin{aligned} G^E &= RT \sum_i X_i \ln \gamma_i = \sum_i X_i \mu_i^E = \sum_i X_i \mu_i - \\ &- \sum_i X_i \mu_i^0 - RT \sum_i X_i \ln X_i = G^m - G^{m0} - RT \sum_i X_i \ln X_i, \end{aligned} \quad (31)$$

где G^m - интегральная молярная свободная энтальпия данного раствора; G^{m0} - интегральная молярная свободная энтальпия системы того же состава, при том же T и P , но в стандартном состоянии; в качестве стандартного состояния для жидкого раствора или многокомпонентного расплава в большинстве случаев мы будем выбирать механическую смесь нескольких жидких фаз, каждая из которых состоит из какого-либо одного компонента, входящего в рассматриваемую систему. Величины $\mu_i^E = RT \ln \gamma_i$ связаны с G^E соотношениями типа (20)

$$\mu_1^E = RT \ln \gamma_1 = G^E + (1 - X_1) \left(\frac{\partial G^E}{\partial X_1} \right)_{T, P, X_i / X_k} \quad (32)$$

$k \neq 1; i \neq 1$

Кроме того, так же как и для относительных термодинамических величин, для избыточного химического потенциала и избыточной свободной энтальпии выполняются соотношения типа (6)-(20), выведенные из рассмотрения свойств свободной энтальпии. При этом значения энтропий в соответствующих формулах следует заменить на избыточные энтропии (S^E), определяемые в случае интегральных молярных величин, как

$$S^E = S^M + R \sum_i X_i \ln X_i, \quad (33)$$



а в случае парциальных молярных величин, как

$$\bar{S}_i^E = \bar{S}_i^M + R \ln X_i. \quad (34)$$

Избыточные же объемы и энтальпии равны соответствующим относительным величинам.

Для бинарной системы интегральные молярные избыточные свободные энтальпии могут быть представлены в виде симметричных степенных рядов следующего типа (Margules, 1895):

$$G^E = Q X_1 X_2; \quad (35)$$

$$G^E = Q_{12} X_1^2 X_2 + Q_{21} X_1 X_2^2; \quad (36)$$

$$G^E = Q_{12} X_1^3 X_2 + Q_{11} X_1^2 X_2^2 + Q_{21} X_1 X_2^3, \quad (37)$$

где Q, Q_{12}, Q_{21} — величины постоянные при данных T и P . Чем больше членов в подобных рядах, тем более точно они могут описать свойства реальных систем.

Избыточные химические потенциалы, отвечающие уравнениям (35) — (37), выражаются соответственно:

$$\mu_1^E = RT \ln \gamma_1 = Q X_2^2; \quad (38)$$

$$\mu_2^E = RT \ln \gamma_2 = Q X_1^2; \quad (39)$$

$$\mu_1^E = RT \ln \gamma_1 = (2Q_{12} - Q_{21}) X_2^3 + (2Q_{21} - 2Q_{12}) X_2^2; \quad (40)$$

$$\mu_2^E = RT \ln \gamma_2 = (2Q_{21} - Q_{12}) X_1^3 + (2Q_{12} - 2Q_{21}) X_1^2; \quad (41)$$

$$\mu_1^E = RT \ln \gamma_1 = 3(Q_{12} + Q_{21} - Q) X_2^4 + 2(2Q - 3Q_{12} - Q_{21}) X_2^3 + \quad (42)$$

$$+ (3Q_{12} - Q) X_2^2;$$

$$\mu_2^E = RT \ln \gamma_2 = 3(Q_{21} + Q_{12} - Q) X_1^4 + 2(2Q - 3Q_{21} - Q_{12}) X_1^3 + \quad (43)$$

$$+ (3Q_{21} - Q) X_1^2.$$

Обобщение уравнений типа (37) для систем с общим анионом и произвольным числом катионов или для систем с общим катио-

ном и произвольным числом анионов дает следующее выражение (Рябчиков, 1965; стр. 54, 55):

$$G^E = \sum_{\substack{i,k \\ i \neq k}} Q_{ki} X_i X_k^2 + \sum_{\substack{i,k,l \\ i \neq k \neq l}} Q_{ikl} X_i X_k X_l \quad (44)$$

где коэффициенты Q_{ki} характеризуют взаимодействие компонентов в граничных бинарных, а Q_{ikl} - в граничных тройных системах. Парциальная молярная избыточная свободная энтальпия i -того компонента выражается в этом случае в виде уравнения

$$G_i^E = RT \ln \gamma_i = 2 \sum_{\substack{k \\ k \neq i}} Q_{ik} X_i X_k + \sum_{k \neq i} Q_{ki} X_k^2 - \\ - 2 \sum_{\substack{k,l \\ k \neq l}} Q_{kl} X_k^2 X_l + \sum_{\substack{k,l \\ k \neq l \neq i}} Q_{ikl} X_k X_l - 2 \sum_{\substack{h,k,l \\ k \neq k \neq l}} Q_{hkl} X_h X_k X_l \quad (45)$$

Уравнения подобного типа могут быть использованы для приближенного описания коэффициентов активности в "сухих" силикатных расплавах, т.е. в расплавах, содержащих единственный простой анион O^{2-} .

Растворение летучих компонентов в силикатных расплавах приводит к появлению дополнительных анионов в их составе OH^- , F^- , CO_3^{2-} и т.д. (Рябчиков, Когарко, 1963). Вследствие этого силикатные расплавы с летучими компонентами должны рассматриваться как взаимные системы с несколькими анионами и несколькими катионами. Обобщение уравнений типа (44) - (45) для таких систем было дано нами ранее (Рябчиков, 1967_а). В простейшем случае, когда катионный состав системы силикат-летучий фиксирован, ее в первом приближении можно рассматривать как систему с общим катионом и несколькими анионами, к которой применимы уравнения (35) - (45). Этот прием использован в одном из последующих разделов для термодинамических расчетов в псевдобинарной системе гранит-вода.

Активности компонентов в смешанных кристаллах

Для аналитического выражения концентрационной зависимости активностей компонентов твердых растворов было предложено несколько методов, включая "квазихимическую" модель Гутенхейма (Green, 1970) и учет распределения катионов между структурно неэквивалентными позициями (Matsui, Banno, 1965; Crover, Orville, 1967; Navrotsky, 1971), но для расчетов равновесий с участием минералов переменного состава с учетом погрешностей имеющихся экспериментальных данных, как правило, вполне дос-

таточным приближением являются приведенные выше уравнения Маргулеса.

В большинстве случаев активности компонентов смешанных кристаллов находятся путем термодинамической обработки данных по фазовым равновесиям в системах с участием исследуемых твердых растворов. Так, если в рассматриваемой системе изучена кривая распада твердых растворов, то данные по составам двух сосуществующих при различных значениях температуры фаз могут быть подставлены в уравнения, вытекающие из равенства активностей обоих компонентов в этих фазах

$$X_1^I \gamma_1^I = X_1^{II} \gamma_1^{II} \quad \text{и} \quad X_2^I \gamma_2^I = X_2^{II} \gamma_2^{II}$$

где индексы 1 и 2 относятся к компонентам, а I и II - к двум различным фазам. Выражения для коэффициентов активности (γ_1 и γ_2) раскрываются из уравнений типа (40) и (41), а затем совместное решение двух уравнений позволяет рассчитать параметры Q_{12} и Q_{21} и вычислить активности во всем интервале концентраций.

Если нам известны состав и температура критической точки на кривой распада твердого раствора, то коэффициенты двухпараметрического уравнения Маргулеса [уравнения (40) и (41)] могут быть найдены на основании приложения необходимого и достаточного условия критической точки (Prigogine, Defay, 1954)

$$\frac{d\mu_1}{dX_1} = \frac{d^2\mu_1}{dX_1^2} = 0. \quad (46)$$

Химический потенциал компонента 1, согласно уравнениям (40) и (41), может быть представлен как

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln X_1 + A_1 (1 - X_1)^2 + B_1 (1 - X_1)^3, \quad (47)$$

где

$$A_1 = 2Q_{12} - Q_{21} \quad \text{и} \quad B_1 = 2Q_{21} - 2Q_{12}.$$

Подставляя уравнение (47) в выражение (46) и решая получающуюся систему, находим

$$A_1 = RT^{\text{крит}} \frac{3X_1^{\text{крит}} - 1}{2(1 - X_1^{\text{крит}})(X_1^{\text{крит}})^2}; \quad (48)$$

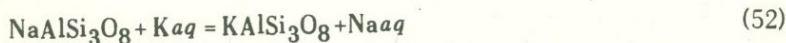
$$B_1 = RT^{\text{крит}} \frac{1 - 2X_1^{\text{крит}}}{3(X_1^{\text{крит}})^2(1 - X_1^{\text{крит}})^2}; \quad (49)$$

$$Q_{12} = RT^{\text{крит}} \frac{10X_1^{\text{крит}} - 9(X_1^{\text{крит}})^2 - 2}{6(1 - X_1^{\text{крит}})(X_1^{\text{крит}})^2}; \quad (50)$$

$$Q_{21} = RT^{\text{крит}} \frac{8X_1^{\text{крит}} - 9(X_1^{\text{крит}})^2 - 1}{6(1 - X_1^{\text{крит}})(X_1^{\text{крит}})^2}. \quad (51)$$

Описаны также методы вычисления коэффициентов уравнений Маргулеса путем термодинамической обработки кривых ликвидуса и солидуса в системах со смешанными кристаллами (Рябчиков, 1956).

Чрезвычайно информативными с точки зрения термодинамики твердых растворов являются результаты экспериментального изучения распределения компонентов между смешанными кристаллами и флюидной фазой. Как правило, компоненты, проявляющие изоморфизм в кристаллических соединениях, смешиваются во флюидных фазах по законам идеальных растворов, тем более, если рассматриваемые компоненты присутствуют во флюиде в небольших концентрациях. В связи с этим константу равновесия обменной реакции типа



можно записать в следующем виде:

$$K_{52} = \frac{X_1^S \gamma_1^S X_2^{aq}}{X_2^S \gamma_2^S X_1^{aq}} = \frac{\gamma_1^S}{\gamma_2^S} K_X,$$

где индекс 1 относится к калиевым компонентам, индекс 2 - к натриевым, индекс S - к твердым фазам, индекс aq к флюиду;

$$K_X = \frac{X_1^S X_2^{aq}}{X_2^S X_1^{aq}} - \text{концентрационное отношение.}$$

Из приведенного выше выражения следует, что $\gamma_2^S = \gamma_1^S \frac{K_X}{K_{52}}$. Откуда

логарифмируя и дифференцируя при $P, T = \text{const}$, получаем

$$d \lg \gamma_2^S = d \lg \gamma_1^S + d \lg K_X. \quad (53)$$

Подставляя это выражение в уравнение Гиббса-Дюгема для твердого раствора

$$X_1^S d \lg \gamma_1^S + X_2^S d \lg \gamma_2^S = 0,$$

имеем

$$X_1^S d \lg \gamma_1^S + X_2^S d \lg \gamma_1^S + X_2^S d \lg K_X = d \lg \gamma_1^S + X_2^S d \lg K_X = 0,$$

$$\text{откуда } d \lg \gamma_1^S = - X_2^S d \lg K_X,$$

или после интегрирования от $X_1^S = 1$ (с учетом $\gamma_1^S = 1$ при $X_1^S = 1$) до данного значения X_1^S , получаем

$$\lg \gamma_1^S = - \int_{X_1^S=1}^{X_1^S} (1 - X_1^S) d \lg K_X. \quad (54)$$

По аналогии для γ_2^S имеем следующую формулу:

$$\lg \gamma_2^S = \int_{X_2^S=1}^{X_2^S} (1 - X_2^S) d \lg K_X. \quad (55)$$

Мольные доли компонентов в кристалле и во флюиде, а следовательно, и величины K_X могут быть взяты из соответствующих экспериментальных данных (для полевых шпатов - Orville, 1963; Iiyama, 1966), а величины γ_1^S и γ_2^S могут быть найдены с помощью графического интегрирования (рис. 3).

Если при данной температуре имеется интервал распада твердого раствора, то интегрирование с помощью уравнений типа (54) и (55) ведется вначале до границ двухфазной области:

$$\lg \gamma_1^{SII} = - \int_{X_1^S=1}^{X_1^{SII}} (1 - X_1^S) d \lg K_X; \quad (56)$$

$$\lg \gamma_2^{SI} = \int_{X_2^S=1}^{X_2^{SI}} (1 - X_2^S) d \lg K_X, \quad (57)$$

где индексы I и II относятся к границам области распада твердых растворов. Затем расчет ведется по уравнениям, вытекающим из равенства активностей обоих компонентов в сосуществующих кристаллических фазах:

$$\gamma_1^{SI} = \gamma_1^{SII} \frac{X_1^{SII}}{X_1^{SI}}; \quad (58)$$

$$\gamma_2^{SII} = \gamma_2^{SI} \frac{X_2^{SI}}{X_2^{SII}}, \quad (59)$$

после чего интегрирование продолжается в следующих пределах:

$$\lg \gamma_1^S = \lg \gamma_1^{SI} - \int_{X_1^S}^{X_1^{SI}} (1 - X_1^S) d \lg K_X; \quad (60)$$

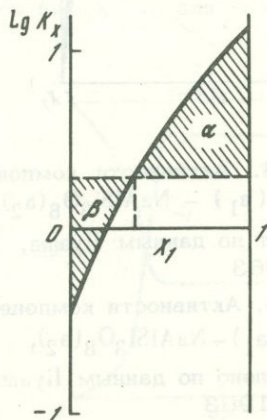
$$\lg \gamma_2^S = \lg \gamma_2^{SII} + \int_{X_2^{SII}}^{X_2^S} (1 - X_2^S) d \lg K_X. \quad (61)$$

Изложенный метод применим к обработке данных не только для равновесий типа твердый раствор+флюид, но и для ряда других типов

Рис. 3. Концентрационная зависимость величины

$$\lg K_x = \lg \frac{X_1^S X_2^{aq}}{X_2^S X_1^{aq}}$$

(где 1 - $KAlSi_3O_8$;
2 - $NaAlSi_3O_8$) для
700°C, рассчитанная
по данным Ииямы (Iiyama,
1966). Площадь α эквивалентна $\lg \gamma_1$, а площадь β - $\lg \gamma_2$



фазовых равновесий. В частности, он может быть использован для расчета коэффициентов активности компонентов серии смешанных кристаллов с помощью данных по составам твердых фаз изоморфной серии, находящейся в равновесии с интересующими нас твердыми растворами, если для второй серии смешанных кристаллов зависимость активности от концентрации уже известна. В этом случае в уравнения (54) – (61) вместо мольных долей компонентов флюида должны быть подставлены значения активностей компонентов второй серии твердых растворов.

Описанный выше метод был применен для расчета концентрационных зависимостей компонентов $KAlSi_3O_8$ и $NaAlSi_3O_8$ в щелочных полевых шпатах с использованием экспериментальных данных для ионнообменного равновесия в системе $KAlSi_3O_8 - NaAlSi_3O_8 - KCl - NaCl - H_2O$ при повышенных температурах и давлениях (Orville, 1963; Iiyama, 1966). Результаты расчетов представлены на рис. 4, 5 и 6. Как видно из графиков, для твердых растворов щелочных полевых шпатов характерны большие положительные отклонения от идеальности, усиливающиеся с понижением температуры. На рис. 4 и 5 сооставлены концентрационные зависимости активности, рассчитанные из данных Орвилля (Orville, 1963) и Ииямы (Iiyama, 1966). Совпадение вычисленных величин следует признать весьма хорошим, особенно если учесть, что опыты этих авторов были проведены при разных давлениях, различных суммарных концентрациях

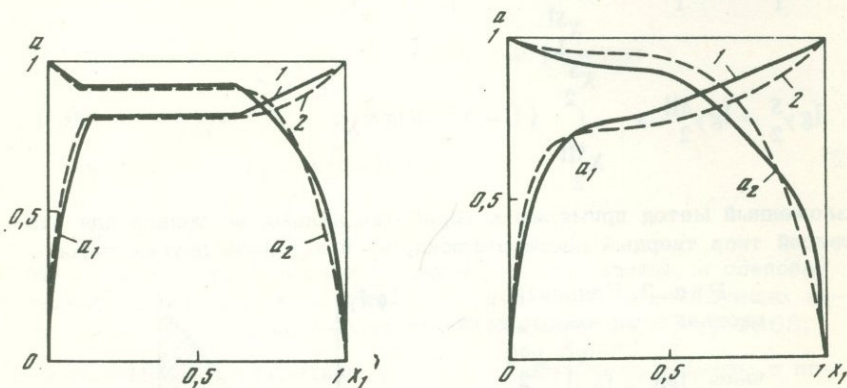


Рис. 4. Активности компонентов твердого раствора системы $KAlSi_3O_8$ (a_1) – $NaAlSi_3O_8$ (a_2), рассчитанные для $600^\circ C$

1 – расчет по данным Iiyama, 1966; 2 – расчет по данным Orville, 1963

Рис. 5. Активности компонентов твердого раствора системы $KAlSi_2O_8$ (a_1) – $NaAlSi_3O_8$ (a_2), рассчитанные для $700^\circ C$

1 – вычислено по данным Iiyama, 1966; 2 – вычислено по данным Orville, 1963

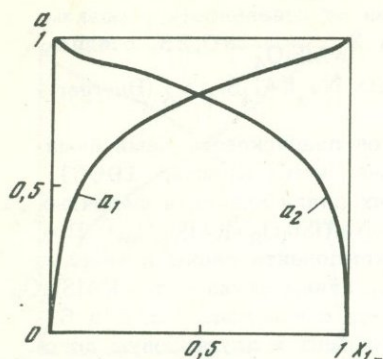


Рис. 6. Активности компонентов твердого раствора системы KAlSi_3O_8 (a_1) - $\text{NaAlSi}_3\text{O}_2$ (a_2), рассчитанные для 800°C . Вычислено по данным Iiyama, 1966

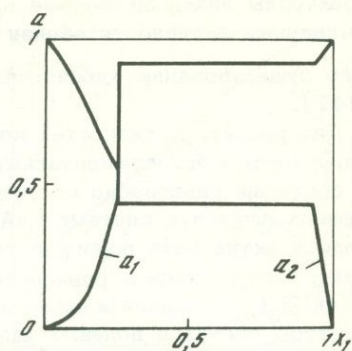


Рис. 7. Активности компонентов твердого раствора системы KAlSiO_4 (a_1) - NaAlSiO_4 (a_2) при 500°C , рассчитанные по экспериментальным данным Debron, 1965

хлоридов в водном растворе и с использованием аппаратуры различного типа.

Наши расчеты, а также результаты работ Л.Л. Перчука (1970) и Вальдбаума и Томпсона (Waldbaum, Thompson, 1968) показывают, что влиянием давления в пределах первых килобар на активности компонентов щелочных полевых шпатов можно пренебречь.

Активности компонентов нефелинового твердого раствора в системе KAlSiO_4 - NaAlSiO_4 были рассчитаны нами также с помощью уравнений (56) - (61) на основе экспериментальных данных Деброн (Debron, 1965) по ионообменным равновесиям в системе KAlSiO_4 - NaAlSiO_4 - KCl - NaCl - H_2O . Результаты этих расчетов показаны на рис. 7 и 8. Из этих графиков видно, что для нефелинов

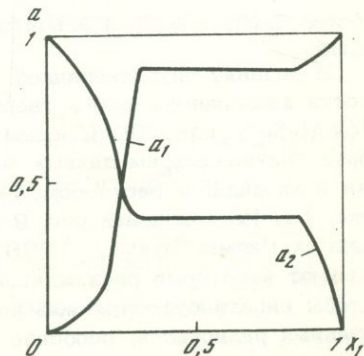


Рис. 8. Активности компонентов твердого раствора системы KAlSiO_4 (a_1) - NaAlSiO_4 (a_2) при 700°C , рассчитанные по экспериментальным данным Деброн, 1965

характерны знакопеременные отклонения от идеальности с резким изменением активности вблизи состава $X_{\text{KAlSi}_3\text{O}_8}^S = 0,25$, отвечающего существованию упорядоченной фазы $\text{Na}_3\text{KAl}_4\text{Si}_4\text{O}_{16}$ (Buerger, 1947).

Для расчета активностей компонентов плагиоклазов нами были использованы экспериментальные данные Ииямы (Iiyama, 1966) по составам равновесно сосуществующих плагиоклазов и щелочных полевых шпатов в системе $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{--NaAlSi}_3\text{O}_8\text{--KAlSi}_3\text{O}_8$. Поскольку активности одного и того же компонента равны в твердых фазах, находящихся в равновесии, — величины активностей KAlSi_3O_8 и $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ в плагиоклазах вычислялись с помощью рис. 5 и 6 с учетом составов полевых шпатов, входящих в двухфазовую ассоциацию.

Коэффициенты активности альбитового и ортоклазового компонента рассчитывались затем по формулам типа уравнения (58), а коэффициент активности анортитового компонента определялся по формуле, получающейся в результате интегрирования уравнения Гибса—Дюгема:

$$\lg \gamma_3^S = - \int \frac{X_1^S}{X_3^S} d \lg \gamma_1^S - \int \frac{X_2^S}{X_3^S} d \lg \gamma_2^S,$$

где компоненты: 1 — KAlSi_3O_8 , 2 — $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, 3 — $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$.

Полученные таким образом результаты экстраполировались к граничной системе $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{--CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ при предположении, что замена в твердом растворе плагиоклазов небольших количеств К на Na не влияет на коэффициенты активности всех компонентов или иными словами, что плагиоклазы являются идеальными разбавленными растворами в отношении ортоклазового компонента. Результаты этих расчетов для 700 и 800°C показаны на рис. 9–12. Рассмотрение этих диаграмм показывает, что смешанные кристаллы плагиоклазов характеризуются умеренно положительными отклонениями от идеальности, причем температурная зависимость активностей анортитового и альбитового компонентов выражена довольно слабо.

В недавно опубликованной работе Орвиля (Orville, 1972) активности компонентов серии твердых растворов системы $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{--CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ при 700°C и давлении 2 кбар были рассчитаны на основе полученных им данных по обмену Na и Ca между плагиоклазами и хлоридным раствором. Результаты этих расчетов приведены на рис. 13. Из сравнения рис. 9 и 13 видно, что расчеты на основе данных Ииямы (Iiyama, 1966) и Орвиля (Orville, 1972) обнаруживают некоторые расхождения. Они, однако, не настолько велики, чтобы внести существенные коррективы в расчеты констант минеральных равновесий, особенно с учетом погрешностей эксперимен-

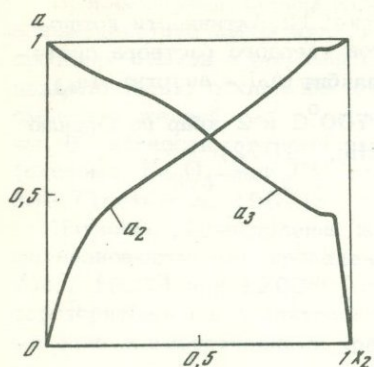


Рис. 9. Активности компонентов твердого раствора системы $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8(a_2) - \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8(a_3)$ при 700°C , рассчитанные по экспериментальным данным Iiyama, 1966

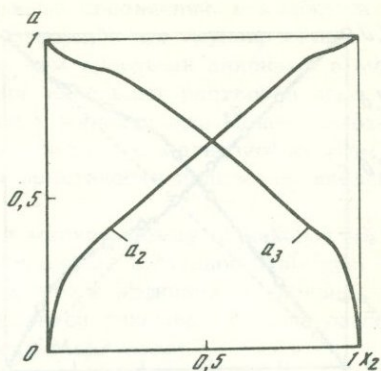


Рис. 10. Активности компонентов твердого раствора системы $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8(a_2) - \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8(a_3)$ при 800°C , рассчитанные по экспериментальным данным Iiyama, 1966

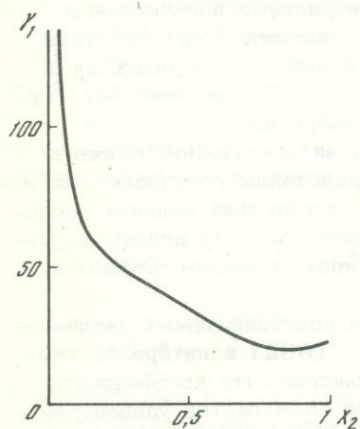


Рис. 11. Коэффициенты активности микропримеси $\text{KAlSi}_3\text{O}_8(\gamma_1)$ при 700°C в плагиоклазах в зависимости от их состава $X_2 = X_{\text{NaAlSi}_3\text{O}_8}$

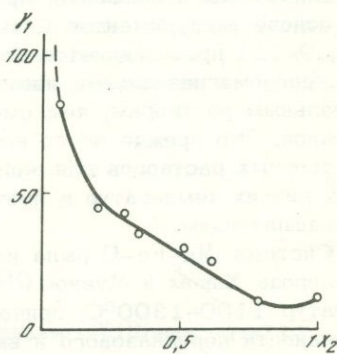


Рис. 12. Коэффициенты активности микропримеси $\text{KAlSi}_3\text{O}_8(\gamma_1)$ при 800°C в плагиоклазах в зависимости от их состава $X_2 = X_{\text{NaAlSi}_3\text{O}_8}$

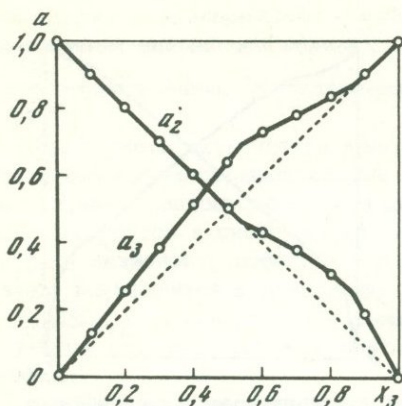


Рис. 13. Активности компонентов твердого раствора системы альбит (a_2) – анортит (a_3) при 700°C и 2 кбар по Орвиллю (Orville, 1972)

тально определенных свободных энтальпий образования силикатов. По-видимому, основной причиной этих различий является использование данных по калийсодержащей системе в случае опытов Ииямы и бескальевой в опытах Орвилля. Учитывая низкую взаимную смешимость анортитового и ортоклазового компонентов, следует ожидать, что в первом случае активности анортитового минала в кислых плагиоклазах будут выше. Это действительно подтверждается сравнением рис. 9 и 13. Поскольку минеральные парагенезисы кислых изверженных пород характеризуются высокими активностями ортоклазового компонента, приложение к ним рассчитанных нами на основе экспериментов Ииямы (Iiyama, 1966) активностей (см. рис. 9–12) представляется более целесообразным.

Железомagneзиальные изоморфные серии значительно ближе к идеальным растворам, чем смешанные кристаллы светлоцветных минералов. Это прежде всего вытекает из отсутствия явления распада твердых растворов для железомagneзиальных фаз вплоть до самых низких температур в противоположность полевым шпатам и фельдшпатоидам.

Система Mg-Fe-O была изучена при контролируемых давлениях кислорода Ханом и Муаном (Hahn, Muam, 1962) в интервале температур $1100\text{--}1300^\circ\text{C}$, причем было найдено, что коэффициенты активности периклазового и вюститового компонентов удовлетворительно описываются однопараметрическим уравнением Маргулеса [см. уравнения (38) и (39)]:

$$\lg \gamma_{\text{FeO}} = 0,51 (1 - X_{\text{FeO}})^2; \quad (62)$$

$$\lg \gamma_{\text{MgO}} = 0,51 (1 - X_{\text{MgO}})^2, \quad (63)$$

причем активности MgO и FeO практически не зависят от температуры. Данные ряда других авторов также обнаруживают умеренные положительные отклонения от идеальности и в общем близки к результатам Хана и Муана.

В изоморфных сериях более сложных соединений, в которых взаимодействие ионов Mg^{2+} и Fe^{2+} буферизуется группировками соседних атомов в большей степени, чем простыми анионами в магнезиовюститатах, отклонения от законов идеальных растворов при смешении железистых и магнезиальных минералов еще менее заметны. В частности, твердый раствор магнетита с магнезиоферритом (система $Fe_3O_4-MgF_2O_4$) является практически полностью идеальным (Третьяков, 1967).

Изучение распределения железа и магния между оливинами и магнезиовюститатами, проведенное Нафцигером и Муаном (Nafziger, Muam, 1967) при $1200^\circ C$, показало, что коэффициенты активности форстеритового и фаялитового компонентов описываются следующими однопараметрическими уравнениями Маргулеса:

$$\lg \gamma_{FeSi_{0,5}O_2} = 0,16 (1 - X_{FeSi_{0,5}O_2})^2; \quad (64)$$

$$\lg \gamma_{MgSi_{0,5}O_2} = 0,16 (1 - X_{MgSi_{0,5}O_2})^2. \quad (65)$$

Последующие исследования Китаёмы и Катсуры (Kitayama, Katsura, 1968) подтвердили этот результат.

Изучение распределения железа и магния между оливинами и пироксенами серии энстатит-ферросиллит привело Нафцигера и Муана (Nafziger, Muam, 1967) к выводу, что указанные пироксены являются идеальным твердым раствором. Китаёма и Катасура (Kitayama, Katsura, 1968) получили практически идентичные результаты, но интерпретировали их как положительные отклонения от идеальности, описываемые уравнениями

$$\lg \gamma_{FeSiO_3} = 0,22 (1 - X_{FeSiO_3})^2; \quad (66)$$

$$\lg \gamma_{MgSiO_3} = 0,22 (1 - X_{MgSiO_3})^2. \quad (67)$$

К аналогичным выводам пришел и Уилльямс (Williams, 1971).

Активности компонентов смешанных кристаллов $FeSiO_3-MgSiO_3$ обсуждались многими авторами с теоретических позиций (Grover, Orville, 1967; Matsui, Banno, 1965). Указывая на наличие в ромбических пироксенах двух энергетически неэквивалентных структурных положений октаэдрических катионов, эти исследователи пришли к выводу, что указанные минералы должны характеризоваться заметными отрицательными отклонениями от идеальности.

Навротски (Navrotsky, 1971) показала ошибочность этих выводов, не учитывающих компенсацию энтропийного эффекта внутрифазной катионно-обменной реакции теплотой этого процесса, в результате чего отрицательные отклонения от идеальности должны

быть небольшими и могут перекрываться эффектом "попарного" взаимодействия соседних катионов, приводящего к незначительным по- ложительным отклонениям от законов идеальных растворов.

Уонз и Эйгстер (Wones, Eugster, 1965), изучив устойчивость биотитов серии флогопит-аннит, пришли к заключению, что эти сме- шанные кристаллы характеризуются умеренными отрицательными отклонениями от идеальности. Этот вывод был скорректирован А.А. Маракушевым (1968), показавшим, что Эйгстер и Уонз ис- пользовали в своих расчетах неверные единичные мольные коли- чества флогопитового и аннитового компонентов, в результате че- го оцененные ими отклонения от идеальности оказались слишком завышенными.

Таким образом, можно отметить, что отклонения от идеальности железомagneзиальных изоморфных серий невелики, и при расчетах минеральных равновесий они будут перекрываться ошибками опре- делений теплот образования минералов и других термохимических данных. Вследствие этого практически можно принять, что желе- зистые и магнезиальные миналы минеральных фаз образуют иде- альные твердые растворы. Это заключение подтверждается в част- ности тем, что изотермы распределения железа и магния между природными минералами в большинстве случаев не отличаются от теоретических кривых, вычисленных при предположении идеальности равновесных фаз (Перчук, 1970).

Большое значение для термодинамических расчетов важных для геологии минеральных равновесий имеет значение активностей ком- понентов твердых растворов на основе магнетита.

Шпинелеподобные соединения переходных металлов (включая магнетит) представляют большой интерес с точки зрения техноло- гии ферритов; термохимические свойства их изучены достаточно подробно. Выше уже отмечалось, что твердые растворы магнетита и магнезиоферрита весьма близки к идеальным. Активности магне- титового и ульвошпинелевого компонентов в системе $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{TiO}_4$ были изучены при 1000°C (Шепеткин и др., 1969). Было найдено, что данная система характеризуется положительными отклонениями от идеального поведения, причем эти отклонения меньше в области средних концентраций, чем в области крайних значений мольных долей: так, при $X_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 0,7$, $a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 1$, а при $X_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 0,3-0,6$;

$$a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} \approx X_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$$

Исследования ряда авторов показывают, что твердые растворы серии магнетит-франклинит ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$) характеризуются за- метными положительными отклонениями от идеальности (Третьяков, 1967; Benner, Kenworthy, 1966). Обработка данных Ю.К. Третьяко- ва (1967) по значениям активностей Fe_3O_4 в смешанных кристал- лах рассматриваемой серии, находящихся в равновесии с продукта- ми их восстановления, позволяет представить величины $\gamma_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ в

виде уравнения типа (42):

$$\lg \gamma_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 4,70 X_{\text{ZnFe}_2\text{O}_4}^4 - 6,75 X_{\text{ZnFe}_2\text{O}_4}^3 + 3,14 X_{\text{ZnFe}_2\text{O}_4}^2, \quad (68)$$

где

$$3(Q_{12} + Q_{21} - Q) = 4,70; 2(2Q - 3Q_{12} - Q_{21}) = -6,75; 3Q_{12} - Q = 3,14.$$

Расчет параметров уравнения типа (43) дает следующее выражение:

$$\lg \gamma_{\text{ZnFe}_2\text{O}_4} = 4,70 X_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^4 - 5,81 X_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^3 + 2,42 X_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^2, \quad (69)$$

где

$$3(Q_{21} + Q_{12} - Q) = 4,70; 2(2Q - 3Q_{21} - Q_{12}) = -5,81; 3Q_{21} - Q = 2,42.$$

При $X_{\text{ZnFe}_2\text{O}_4} \rightarrow 0$ $\gamma_{\text{ZnFe}_2\text{O}_4} = 20$ и почти не зависит от температуры.

Беннер и Кенворти (Benner, Kenworthy, 1966) рассчитали активности Fe_3O_4 и ZnFe_2O_4 на основе полученных ими экспериментальных данных и, используя метод графической экстраполяции в область низких содержаний цинкового компонента в магнетите, пришли к выводу о приблизительно двукратном увеличении коэффициента активности ZnFe_2O_4 при изменении его мольной доли от 0,01 до 0,005. Это противоречит результатам наших опытов (см. выше), показывающих, что законы идеальных разбавленных растворов (т.е. постоянство коэффициентов активности) применимы к смешанным кристаллам Fe_3O_4 - ZnFe_2O_4 от $X_{\text{ZnFe}_2\text{O}_4} \rightarrow 0$ и по крайней мере до $X_{\text{ZnFe}_2\text{O}_4} = 0,01$. Поскольку вопрос о границах приложимости законов идеальных разбавленных растворов к фазам системы Fe_3O_4 - ZnFe_2O_4 важен для рассмотрения равновесий с природными магнетитами, содержащими, как правило, следы цинка, целесообразно рассмотреть его более детально.

Графическая обработка экспериментальных данных по летучестям кислорода в зависимости от состава фаз в системе Fe-Zn-O, проведенная Беннером и Кенворти (Benner, Kenworthy, 1966), достаточно субъективна, и для более корректной экстраполяции их экспериментальных данных мы аппроксимировали полученные этими авторами коэффициенты активности Fe_3O_4 в серии Fe_3O_4 - ZnFe_2O_4 с помощью трехпараметрического уравнения Маргулеса [см. выражения (42) - (43)]:

$$\lg \gamma_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^{1100^\circ\text{C}} = 2,5 X_{\text{ZnFe}_2\text{O}_4}^4 - 4,4 X_{\text{ZnFe}_2\text{O}_4}^3 + 2,4 X_{\text{ZnFe}_2\text{O}_4}^2, \quad (70)$$

откуда с помощью уравнения Гиббса-Дюгема находим

$$\lg \gamma_{\text{ZnFe}_2\text{O}_4}^{1100^\circ\text{C}} + 2,5 X_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^4 - 2,3 X_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^3 + 0,8 X_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^2 \quad (71)$$

С помощью уравнения (71) получаем 1100°C для бесконечно разбавленного раствора ($X_{\text{ZnFe}_2\text{O}_4} = 0$) $\gamma_{\text{ZnFe}_2\text{O}_4} = 10$, а для $X_{\text{ZnFe}_2\text{O}_4} = 0,01$ $\gamma_{\text{ZnFe}_2\text{O}_4} = 9$. Близкие результаты получаются и для других температур. Таким образом, коэффициенты активности феррита цинка при изменении его мольной доли от 0,01 до 0 меняются не вдвое, как полагали Беннер и Кенворти, а всего на 10%, что согласуется с результатами наших опытов.

Обработка аналогичным методом экспериментальных данных, приведенных в монографии Ю.Д. Третьякова (1967), дает для интервала температур $800-1100^\circ\text{C}$ значение коэффициента активности феррита цинка в бесконечно разбавленном растворе, равное 20, что превышает в два раза величину, вычисленную по данным Беннера и Кенворти. Учитывая неизбежные при экстраполяции неопределенности и различие методик в работах русских и американских исследователей, согласие между приведенными выше вычисленными значениями $\gamma_{\text{ZnFe}_2\text{O}_4}$ следует признать удовлетворительным.

Кроме системы $\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{ZnFe}_2\text{O}_4$, в термодинамическом отношении охарактеризованы твердые растворы магнетита с ферритами целого ряда других рудных металлов (Co, Cu, Ni, Mn и др. - Третьяков, 1967). Эти данные представляют существенный интерес для оценки относительных химических потенциалов рудных компонентов в минеральных парагенезисах изверженных и метаморфических пород, так как магнетит, содержащий микропримеси тяжелых металлов, является весьма распространенным аксессуарным минералом.

АКТИВНОСТИ ПЕТРОГЕННЫХ КОМПОНЕНТОВ В ИЗВЕРЖЕННЫХ ГОРНЫХ ПОРОДАХ

При расчете активностей окисных компонентов в многофазной системе со смешанными кристаллами необходимо вначале оценить активности конечных членов твердых растворов в каждой из фаз переменного состава, а затем, используя константы равновесий с участием этих минералов и окисных компонентов, можно вычислить активность последних.

Имеющиеся в нашем распоряжении термодинамические данные позволяют провести расчет активностей всех главных компонентов основных и ультраосновных изверженных пород, состоящих из оливина, двух пироксенов и плагиоклаза. Рассмотрим в качестве примера минеральный парагенезис одного из образцов (ВН-6) из расщепленной интрузии Бельхельви в Шотландии (Wadsworth et al., 1966).

Состав оливина из этого парагенезиса отвечает $Fe_{0,83}$, откуда с помощью уравнения (64) и (65) находим $a_{MgSi_{0,5}O_2} = 0,84$, $a_{FeSi_{0,5}O_2} = 0,22$; состав ромбического пироксена отвечает $En_{82,5}$, что согласно уравнениям (66) и (67) дает $a_{MgSiO_3} = 0,84$; $a_{FeSiO_3} = 0,25$; состав моноклинного пироксена¹ отвечает $Di_{0,855}$, откуда, допуская идеальность твердого раствора, получаем $a_{CaMgSi_2O_6} = 0,855$; состав плагиоклаза отвечает $An_{75,4} Ab_{23,7} Or_{0,9}$, откуда для 1000°К (727°С) с помощью рис.9 и 10 находим $a_{CaAl_2Si_2O_8} = 0,86$; $a_{NaAlSi_3O_8} = 0,39$; $a_{KAlSi_3O_8} = 0,42$.

¹ Поскольку состав моноклинного пироксена (C_{px}) для образца ВН-6 в работе Уодсуорта, Стюарта и Ротштейна не приведен, мы рассчитали его, учитывая состав ромбического пироксена (O_{px}) и принимая во внимание, что для образцов ВН-2 и ВН-8 из того же интрузива, отношение $Mg^{O_{px}} / Fe^{C_{px}} / Fe^{O_{px}} = Mg^{C_{px}}$ близко к 0,8.

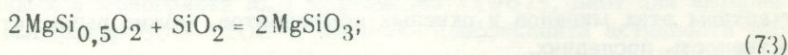
Активность MgO находим из константы реакции¹



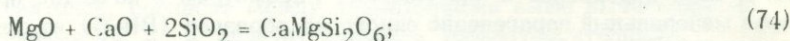
$$K_{72}^{1000^\circ\text{K}} = 0,0356 = \frac{a_{\text{MgO}} a_{\text{MgSiO}_3}}{a_{\text{MgSi}_{0,5}\text{O}_2}^2},$$

откуда с учетом приведенных выше значений a_{MgSiO_3} и $a_{\text{MgSi}_{0,5}\text{O}_2}$ получаем $a_{\text{MgO}} = 0,03$ (при 1000°K).

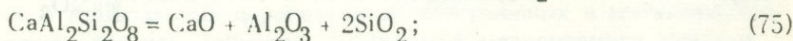
Аналогичным образом из констант равновесия следующих реакций рассчитываются активности других окисных компонентов



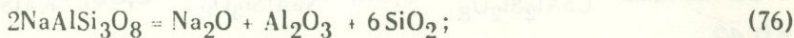
$$K_{73}^{1000^\circ\text{K}} = 0,467; \quad a_{\text{SiO}_2} = 0,467;$$



$$K_{74}^{1000^\circ\text{K}} = 3,43 \cdot 10^{-8}; \quad a_{\text{CaO}} = \frac{3,43 \cdot 10^{-8} a_{\text{CaMgSi}_2\text{O}_6}}{a_{\text{MgO}} a_{\text{SiO}_2}^2} = 4,4 \cdot 10^{-6};$$

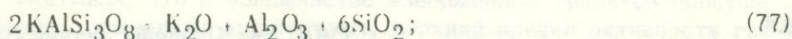


$$K_{75}^{1000^\circ\text{K}} = 6,89 \cdot 10^{-7}; \quad a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{6,89 \cdot 10^{-7} a_{\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8}}{a_{\text{CaO}} a_{\text{SiO}_2}^2} = 0,62;$$

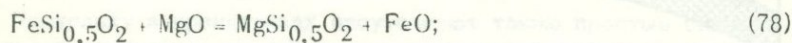


$$K_{76}^{1000^\circ\text{K}} = 1,77 \cdot 10^{-18}; \quad a_{\text{Na}_2\text{O}} = \frac{1,77 \cdot 10^{-18} a_{\text{NaAlSi}_3\text{O}_8}^2}{a_{\text{Al}_2\text{O}_3} a_{\text{SiO}_2}^6} = 4,2 \cdot 10^{-17};$$

¹ Для этих и всех последующих расчетов в данном разделе использовался справочник Роби и Вальдбаума (Robie, Waldbaum, 1968).



$$K_{77}^{1000^\circ\text{K}} = 4,1 \cdot 10^{-25}; \quad a_{\text{K}_2\text{O}} = \frac{4,1 \cdot 10^{-25} a^2_{\text{KAlSi}_3\text{O}_8}}{a_{\text{Al}_2\text{O}_3} a^6_{\text{SiO}_2}} = 1,025 \cdot 10^{-23};$$

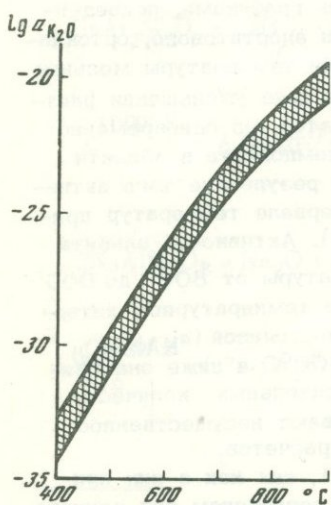
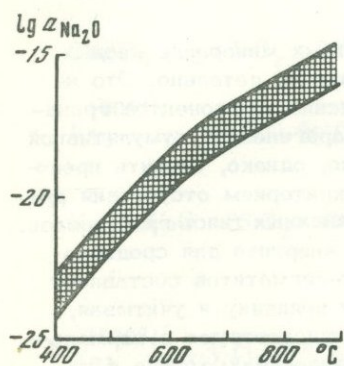
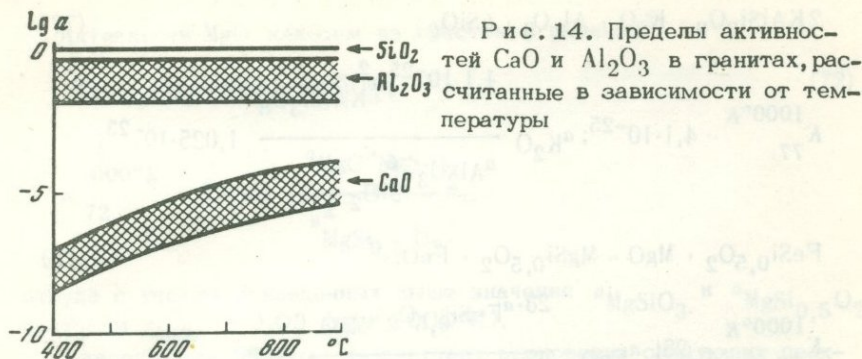


$$K_{78}^{1000^\circ\text{K}} = 28; \quad a_{\text{FeO}} = \frac{28 \cdot a_{\text{FeSi}_{0,5}\text{O}_2} a_{\text{MgO}}}{a_{\text{MgSi}_{0,5}\text{O}_2}} = 0,22.$$

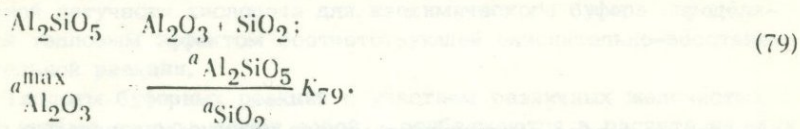
Термодинамические свойства темноцветных минералов кислых пород изучены в настоящее время недостаточно детально. Это не позволяет рассчитать активности всех окисных компонентов гранитоидов, как это было сделано выше для парагенезиса кумулятивной породы оливин-толеитового состава. Можно, однако, оценить пределы интересующих нас величин, пользуясь критерием отсутствия ряда фаз в парагенезисах наиболее распространенных типов гранитоидов.

Отношение альбита к сумме альбита и анортита для среднего состава плагиоклаза из гранитов и гранит-пегматитов составляет 0,13 (Чирвинский, 1953). Используя эту величину и учитывая, что щелочной полевои шпат и плагиоклаз присутствуют в нормальных гранитах приблизительно в равных количествах, можно с помощью диаграмм Ииямы (Iiyama, 1966) оценить составы сосуществующих полевых шпатов, а затем, пользуясь графиками, приведенными на рис. 9-12, определить активности анортитового, ортоклазового и альбитового минералов. При снижении температуры мольная доля анортита в плагиоклазе падает (вследствие уменьшения растворимости альбита в щелочном полевои шпате), но одновременно возрастает коэффициент активности этого компонента в области кислых плагиоклазов (см. рис. 9 и 10), в результате чего активность $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ остается в широком интервале температур приблизительно постоянной ($a_{\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8} \approx 0,6$). Активность альбита незначительно растет при снижении температуры от 800° до 600° (от 0,8 до 0,9), а активность ортоклаза в температурном интервале $800-600^\circ$ остается приблизительно постоянной ($a_{\text{KAlSi}_3\text{O}_8} \approx 0,85$), а при снижении температуры до 400°C и ниже она приближается к 1. Небольшие вариации относительных количеств $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ и KAlSi_3O_8 оказывают несущественное влияние на результаты описываемых ниже расчетов.

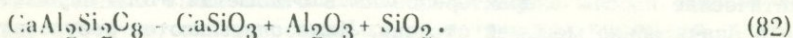
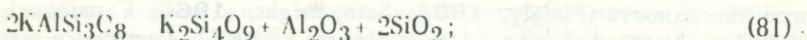
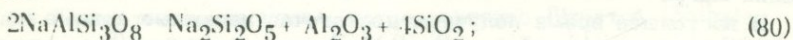
Активность SiO_2 в гранитоидах равна 1, так как в них присутствует кварц, являющийся стандартным состоянием для данного компонента.



Учитывая, что в большинстве изверженных гранитов простые силикаты алюминия отсутствуют, верхний предел активности глинозема можно определить, рассчитывая константу равновесия реакции:



Поскольку в гранитоидах отсутствуют также простые силикаты щелочей и кальция, нижний предел активности глинозема определяется из рассмотрения констант равновесия следующих реакций (с учетом приведенных выше активностей полевошпатовых компонентов):



Наиболее строгое ограничение для $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\min}$ задается константой равновесия последней реакции. Интервал возможных значений активности глинозема в гранитоидах в зависимости от температуры с учетом рассчитанных значений $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\max}$ (из K79) и $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\min}$ (из K82) показан на рис. 14.

Используя граничные значения активности глинозема, рассчитываем из констант реакций (75)–(77) предельные величины a_{CaO} , $a_{\text{Na}_2\text{O}}$ и $a_{\text{K}_2\text{O}}$ для минеральных парагенезисов гранитоидов, причем максимальным значениям $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ отвечают минимальные активности окислов щелочей и кальция, и наоборот. Результаты этих расчетов приведены на рис. 15, 16.

Сравнение рассчитанных активностей компонентов гранита и оливинового толеита показывает, что несмотря на значительно более низкие содержания щелочей в базитах по сравнению с кислыми изверженными породами, $a_{\text{Na}_2\text{O}}$ и $a_{\text{K}_2\text{O}}$ в основных породах приближается к верхнему пределу этих величин для гранитоидов. Этот вывод согласуется с нередко наблюдаемым появлением на контакте основных пород и гранитоидов подщелоченных разностей последних (Жариков, 1969).

ЛЕТУЧЕСТИ КИСЛОРОДА В ЭНДОГЕННЫХ ПРОЦЕССАХ

Режим кислорода контролирует многие важные минеральные равновесия с участием воды, серы и ряда других летучих, а также рудных компонентов. В связи с этим оценки летучести O_2 на магматической стадии оказываются необходимыми для выяснения пределов валового состава флюидов, отделяющихся в ходе кристаллизации магм.

В настоящее время получены достаточно надежные данные по парциальным давлениям кислорода в лавах, изливающихся на земную поверхность (Fudaly, 1965; Sato, Wright, 1966; Carmichael, Nicholls, 1967; Anderson, 1968; Shibata, 1967). Глубинные магматические породы охарактеризованы в отношении этого параметра в значительно меньшей степени. Ниже описываются результаты термодинамического анализа минеральных парагенезисов интрузивных пород, позволяющие оценить пределы летучести кислорода в ходе их формирования. Полученные данные сопоставлены с имеющимся материалом для вулканических пород и гидротермальных месторождений.

В условиях эндогенных процессов свободный кислород составляет ничтожную долю в числе других компонентов газовых смесей, вследствие чего величины летучести кислорода регулируются буферными равновесиями с участием элементов переменной валентности. Наиболее вероятными буферными смесями являются двух- и трехвалентное железо в составе расплавов или различных кристаллических фаз (Kennedy, 1948; Fudaly, 1965; Anderson, 1968) либо смеси воды с заметными количествами свободного водорода (Островский, 1956; Hamilton, Anderson, 1967; Presnall, 1966).

Остановимся вначале на поведении летучести кислорода в закрытых системах. Для выяснения зависимости летучести кислорода, контролируемой буферной смесью постоянного состава, от температуры рассмотрим равновесие типа



При постоянном соотношении между активностями или летучестями компонентов MeO и Me , согласно законам химической термодинамики, должно выполняться соотношение

$$\frac{d \ln f_{O_2}^{1/2}}{d 1/T} = - \frac{\Delta H_{83}^0}{R} \quad (84)$$

(где f_{O_2} - равновесная летучесть кислорода, T - абсолютная температура, ΔH_{83}^0 - тепловой эффект реакции (83) между компонентами в стандартных состояниях), т.е. скорость изменения равновесной летучести кислорода для изохимического буфера определяется тепловым эффектом соответствующей окислительно-восстановительной реакции.

Теплоты буферных реакций с участием различных железистых фаз весьма сходны между собой и приближаются в расчете на один грамм-атом кислорода к 60 ккал. Так, для ассоциации кварц-фаялит - магнетит $\Delta H^0 = 62,5$ ккал, для буфера гематит-магнетит $\Delta H^0 = 57$ ккал, для буфера железо-вюстит $\Delta H^0 = 62$ ккал, для буфера кварц-фаялит-железо $\Delta H^0 = 66,7$ ккал (Eugster, Wones, 1962), для расплава системы Fe-O при $Fe^{3+}/Fe^{2+} = 0,125$ $\Delta H^0 = 67$ ккал, а для базальтового расплава, исследованного Шибатой (Shibata, 1967), $\Delta H^0 = 64$ ккал при $Fe^{3+}/Fe^{2+} = 1,33$ (Anderson, 1968). Для буфера никель+окись никеля, часто используемого в экспериментальных исследованиях, значение $\Delta H^0 = 56,6$ ккал также близко к приведенным выше величинам (Eugster, Wones, 1962). Оценка составов биотитов, синтезированных при летучестях кислорода, контролируемых одним из следующих буферов: кварц-фаялит-магнетит; никель-окись никеля; гематит-магнетит - показала, что при постоянной общей железистости биотита и одном и том же кислородном буфере отношение Fe^{3+}/Fe^{2+} не обнаруживает заметных изменений в широких температурных интервалах (Wones, Eugster, 1965). Отсюда должно следовать, что значение теплоты буферной реакции с участием миналов биотита также близко к 60 ккал. К этой величине приближается также теплота буферной реакции с участием воды и водорода - $\Delta H^0 = 58,9$ ккал (Kubaschewski, Evans, 1958).

Из рассмотрения рис. 17, на который нанесены данные по оценкам температур и летучестей кислорода для различных изверженных горных пород и гидротермальных месторождений, можно сделать вывод, что точки для природных объектов концентрируются в зоне, субпараллельной линии для буфера кварц-фаялит-магнетит, что согласуется с экспериментальными и термохимическими данными как для буферных ассоциаций фемических минералов постоянной железистости, так и для буферных смесей H_2O+H_2 . Таким образом, общая картина напоминает поведение изохимической буферной системы. Детальное рассмотрение режима кислорода в ходе формирования отдельных геологических объектов обнаруживает отклонения от указанной закономерности, что может быть связано либо с изменением железистости минералов буферного парагенезиса (вследствие кристаллизационной или иной дифференциации), либо с селективной потерей водорода из системы, либо с ассимиляцией материала осадочного происхождения.

Оценки летучестей кислорода для излившихся магм основного состава, выполненные различными методами, в большинстве случаев

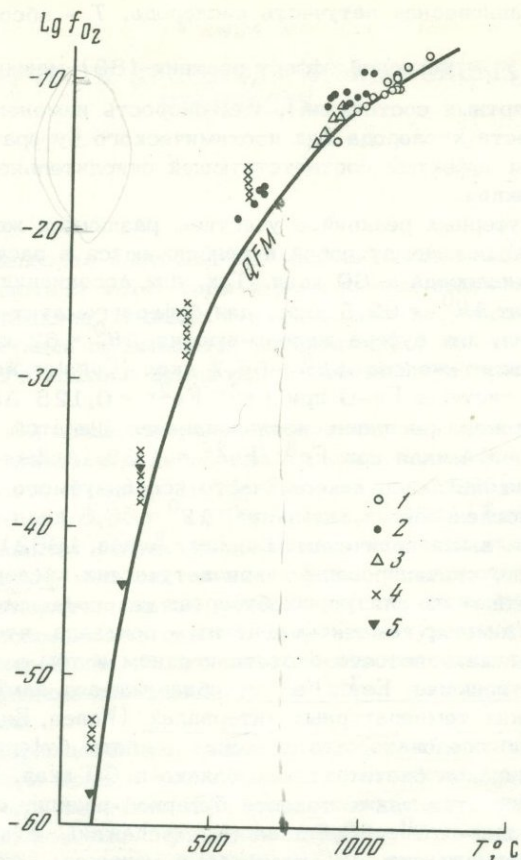


Рис. 17. Зависимость летучести кислорода от температуры для различных геологических объектов:

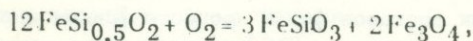
1 - основные породы (Fudali, 1965; Anderson, 1968; Carmichael, Nicholls, 1967; 2 - кислые породы с биотитом (Buddington, Lindsley, 1964; Carmichael, 1967); 3 - кислые породы без биотита, но с пироксеном (Carmichael, 1967); 4 - гидротермальные рудные месторождения (Holland, 1965; Besson, 1969); 5 - месторождения типа "куроко" (Sato, 1970)

дают значения, близкие к буферу кварц-фаялит-магнетит (см. рис. 17).

Поведение летучести кислорода в процессе становления единой основной магмы удобно рассмотреть на примере детально изученного Скергаардского массива. Отношение Fe^{3+}/Fe^{2+} в исходной магме Скергаарда составляет 0,141 (Wager, Brown, 1967) температура ее ликвидуса близка к 1230° (Tilley, Yoder, Schairer, 1963)

откуда на основании экспериментальных результатов П. Редера, Р. Эмсли и Шибаты (Roeder, Emslie, 1970; Shibata, 1967) получаем $\lg f_{O_2} = -9,07$, что на 0,56 ниже $\lg f_{O_2}$ для буфера кварц-фаялит-магнетит. К моменту начала кристаллизации кумулятивного титаномагнетита (с содержанием магнетитовой молекулы $\sim 40\%$, Vincent et al., 1957) железистость магмы составляла приблизительно $\frac{Fe}{Fe + Mg} = 0,52$ (Wager, Brown, 1967), что отвечает температуре кристаллизации сухого расплава $1150^\circ C$ (Tilley, Yoder, Schairer, 1963).

Наряду с титаномагнетитом в этот момент из магмы выделяются оливин ($Fe_{0,45}$) и близкий к точке инверсии пижонит ($\frac{Fe}{Fe + Mg} = 0,41$) (Wager, Brown, 1967). В этом случае летучесть кислорода можно оценить из рассмотрения реакции



равновесная летучесть кислорода (в барах) для которой рассчитывается с учетом термодинамических данных, суммированных в работе Уильямса (Williams, 1971):

$$\lg f_{O_2} = -\frac{22822}{T} + 7,08 + 6 \lg a_{FeSiO_3} + 2 \lg a_{Fe_3O_4} - 12 \lg a_{FeSi_{0,5}O_2}. \quad (85)$$

Приведенные выше данные (см. главу 1) позволяют найти активности компонентов $FeSiO_3$, $FeSi_{0,5}O_2$ и Fe_3O_4 с использованием их мольных долей ($a_{FeSiO_3} = 0,49$; $a_{FeSi_{0,5}O_2} = 0,50$; $a_{Fe_3O_4} = 0,4$) в связи с чем из уравнения (85) при $1150^\circ C$ получаем $\lg f_{O_2} = -8,0$, что на 1,1 превышает соответствующую величину для буфера кварц-фаялит-магнетит.

На самых поздних стадиях кристаллизации скергаардской магмы осуществлялось равновесие практически чистого фаялита, кварца и титаномагнетита (при кристаллизации гранофирового мезостазиса и ферродиоритах). Температура этого равновесия была, по-видимому, близка к $900-950^\circ C$, что отвечает гранитному солидусу при почти полном отсутствии воды (незначительная роль воды в Скергаардском массиве подтверждается крайне ограниченным масштабом поздних изменений с образованием гидратированных минералов). Летучесть кислорода оценивается в этом случае на основе соответствующей зависимости для кварц-фаялит-магнетитового буфера (Wones, Gilbert, 1968) с поправкой на отклонение состава магнетитовой фазы от конечного минерала Fe_3O_4 . Учитывая, что состав

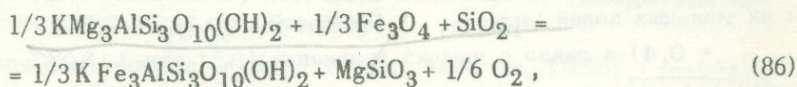
титаномагнетита мало изменяется в разрезе Скергаардского интрузива (Vincent et al., 1957), принимаем как и в предыдущем случае $a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 0,4$, откуда для 950°C $\lg f_{\text{O}_2} = -12,86$, что на 0,8 ниже $\lg f_{\text{O}_2}$ для буфера кварц-фаялит-магнетит.

Резюмируя, можно отметить, что в исходной скергаардской магме летучесть кислорода была заметно ниже соответствующей величины для буфера кварц-фаялит-магнетит, затем в результате преимущественного захвата ионов Fe^{2+} по сравнению с Fe^{3+} кристаллизующимися оливинами и пироксенами кислородный потенциал магмы относительно возрос, f_{O_2} стала превышать ее значение для буфера кварц-фаялит-магнетит, а после начала кристаллизации магнетита интенсивный захват им трехвалентного железа привел к быстрому падению летучести кислорода, и величина f_{O_2} на самых поздних стадиях затвердевания силикатной жидкости опять стала ниже значений f_{O_2} для буфера кварц-фаялит-магнетит.

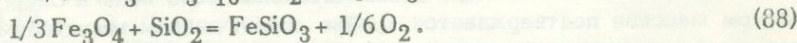
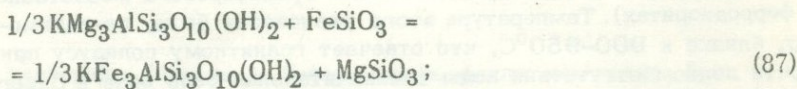
Таким образом, изменения составов фаз в процессе фракционной кристаллизации основной магмы ведут к отклонению температурной зависимости летучести кислорода от простых функций, характерных для изохимических кислородных буферов. Следует однако отметить, что в рассмотренном выше примере вычисленные летучести кислорода отклоняются от соответствующей зависимости для буфера кварц-фаялит-магнетит не более, чем на 1,5 единицы.

Переходя к кислым изверженным породам, можно отметить, что для наиболее распространенных биотитовых гранитов нижний предел f_{O_2} можно оценить, исходя из обычной ассоциации биотита с акцессорным магнетитом.

На рис. 18 (кривая 1) показаны летучести кислорода, отвечающие равновесию



с участием биотита с железистостью 0,5, магнетита, кварца и ромбического пироксена. Эту реакцию можно представить как сумму двух следующих равновесий:



Данные по корреляции составов, сосуществующих при различных температурах биотитов и ортопироксенов, необходимые для расчета активностей миналов пироксена, были заимствованы из монографии

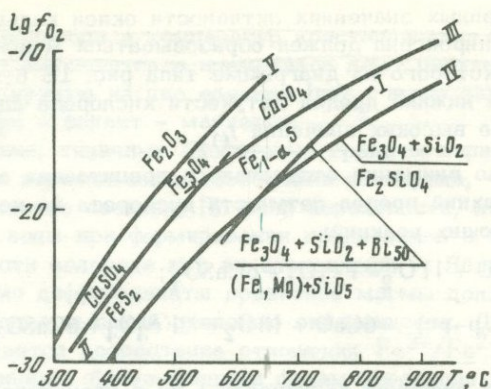


Рис. 18. Температурные зависимости летучести кислорода для минеральных равновесий, лимитирующих f_{O_2} в биотитовых гранитах с аксессуарным магнетитом

I — f_{O_2} для реакции (86) при железистости биотита, равной 50%;
 II — f_{O_2} для реакции (89); III — f_{O_2} для реакции (90); IV — f_{O_2} для реакции с участием кварца, магнетита и фаялита; V — f_{O_2} для реакции с участием магнетита и гематита

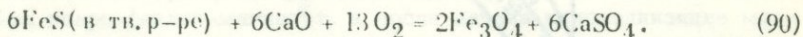
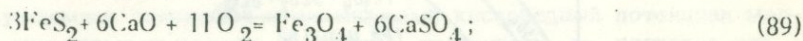
Л.Л.Перчука (1970), а расчет констант равновесия (88) с учетом соответствующих значений a_{FeSiO_3} приводился с использованием термохимической информации, сведенной в работе Л.Дж. Уильямса (Williams, 1971). Сравнение f_{O_2} , отвечающих реакции (86) (рис. 18, кривая I), с летучестями кислорода буфера кварц-фаялит-магнетит (рис. 18, кривая IV) показывает, что при температурах выше 700°C при парциальных давлениях кислорода, превышающих

более чем на порядок $f_{O_2}^{QFM}$ одним из продуктов дегидратации биотита

50%-ной железистости является магнетит, а при более низких летучестях кислорода в результате частичного разложения биотита возникает ромбический пироксен. В подавляющем большинстве случаев в биотитовых гранитах присутствует аксессуарный магнетит, а пироксены встречаются лишь в виде исключения. Железистость биотитов в гранитоидах в общем варьирует в широких пределах и нередко снижается до значения 0,5. Приведенные расчеты равновесий с биотитом такой железистости показывают, что при магматических температурах летучести кислорода, характерные для обычных биотитовых гранитов, должны более чем на порядок превышать f_{O_2} для буфера кварц-фаялит-магнетит ($f_{O_2}^{QFM}$).

При повышенных значениях активности окиси кальция вместо ромбического пироксена должен образовываться моноклинный, поле устойчивости которого на диаграмме типа рис. 18 будет еще шире. В этом случае нижний предел летучести кислорода сдвинется в сторону еще более высоких значений f_{O_2} .

Принимая во внимание отсутствие в гранитоидах ангидрита, можно оценить верхний предел летучести кислорода из константы равновесия следующих реакций:



Минимальное значение активности CaO в гранитоидах (см. главу 2) лимитируется ассоциацией силиката алюминия, плагиоклаза и кварца. Расчеты равновесных f_{O_2} из констант равновесий (89) и (90) при таких величинах a_{CaO} приведены на рис. 18 (кривые II и III). Поскольку сульфиды железа являются обычными акцессорными минералами гранитоидов, эти значения f_{O_2} , приблизительно на четыре порядка превышающие $f_{O_2}^{QFM}$, но более низкие, чем парциальные давления кислорода равновесия магнетит - гематит (кривая V) можно принять за максимальные для кислых изверженных пород.

Суммируя данные по верхнему и нижнему пределам парциального давления кислорода для биотитовых гранитов с акцессорным магнетитом, можно заключить, что величины f_{O_2} при формировании этих пород должны отвечать интервалу значений от $10^4 f_{O_2}^{QFM}$ до f_{O_2} .

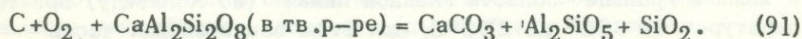
Этот вывод хорошо подтверждается сопоставлением состава биотитов из ряда гранитных батолитов с составом искусственных слюд ряда флогопит-аннит, синтезированных Уонзом и Эйгстером (Wones, Eugster, 1965) в условиях различных парциальных давлений кислорода. На треугольных диаграммах в координатах $Mg^{2+}-Fe^{2+}-F^{3+}$ точки для природных биотитов занимают половину поля между линиями буферов гематит-магнетит и никель-окись никеля, примыкающую к последней линии (Dodge, Smith, Mays, 1969, Putman, Alfors, 1969, Dodge, Ross, 1971), т.е. формирование этих массивов происходило при летучестях кислорода близких, но несколько превышающих таковые для буфера Ni-NiO (приблизительно на порядок выше $f_{O_2}^{QFM}$).

Близкие результаты получаются и для кислых эффузивов с фенокристаллами биотита и амфибола. Многочисленные оценки парциаль-

ных давлений кислорода и температур кристаллизации по составам сосуществующих магнетитов и ильменитов дают результаты, укладываемые на кривую на две единицы $\lg f_{O_2}$ выше зависимости для буфера кварц – фаялит – магнетит.

Таким образом, типичные биотитовые граниты характеризуются более высокими парциальными давлениями кислорода, чем большинство магм основного состава. По всей вероятности, это связано с большей ролью воды при формировании гранитоидов и с селективной потерей части водорода при их становлении¹. Если это так, то более поздние дифференциаты гранитной магмы должны характеризоваться более высокой степенью окисленности. Действительно, нередко наблюдается возрастание отношения Fe^{3+}/Fe^{2+} в составе биотитов от ранних к более поздним фазам внедрения многофазных гранитных плутонов. В частности, увеличение этого отношения имеет место от биотитов из гранитов второй фазы к третьей фазе внедрения Мяо-Чанского магматического комплекса в Приморье (Руб и др., 1962).

Наряду с относительно окисленными биотитовыми гранитами, встречаются разновидности гранитоидов, характеризующиеся значительно более восстановительными условиями образования. Так, в некоторых гранитоидах встречается акцессорный графит, но отсутствует кальцит (Ляхович, 1967). Учитывая, что минимальное значение активности окиси кальция в гранитоидах отвечает ассоциации плагиоклаз+силикат алюминия+кварц (см. выше), можно рассчитать верхний предел f_{O_2} из константы реакции



Принимая во внимание, что при 700°C активность анортитового компонента в гранитах близка к 0,6, и условно считая ее такой же при более низких температурах, получаем, что в интервале 700–100°C в гранитоидах с акцессорным графитом должны быть ниже значений f_{O_2} для буфера Ni–NiO². (Термохимические константы минералов, участвующих в реакции (91) были взяты из работы Robie, Waldbaum, 1968).

Альмандинсодержащие граниты также должны характеризоваться восстановительными условиями образования, так как верхний предел f_{O_2} устойчивости альмандина близок к летучести кислорода буфера кварц–фаялит–магнетит (Hsu, 1968).

¹ Водород в отличие от воды и большинства других газообразных компонентов достаточно легко диффундирует даже сквозь кристаллические решетки ряда металлов.

² Летучесть кислорода для буфера Ni–NiO приблизительно на один порядок выше $f_{O_2}^{QFM}$.

Чарнокиты также, по-видимому, в большинстве случаев относятся к чрезвычайно восстановленным разновидностям гранитоидов. Термодинамические расчеты показывают, что для каждой данной температуры и давления существует минимальное значение, ниже которого биотит не может быть устойчив и замещается пироксеном, что связано с понижением летучести воды вследствие ее разложения с образованием заметных количеств водорода. Корреляция пониженного потенциала воды с резко восстановительными условиями среды в метаморфических процессах подчеркивалась в работе А.А. Макашова и Л.Л. Перчука (1971).

Таким образом, среди гранитоидов встречаются разновидности, резко различающиеся по степени окисленности, но для наиболее распространенного типа – биотитовых гранитов, связь гидротермальных месторождений с которыми нередко проявляется достаточно отчетливо, характерен довольно узкий интервал летучестей кислорода – приблизительно от $10 f_{O_2}^{OFM}$ до $10000 f_{O_2}^{QFM}$ (где $f_{O_2}^{QFM}$ – равновесная летучесть кислорода для буфера кварц-фаялит-магнетит)

Кроме летучестей кислорода магматических пород, на рис. 17 приведены также интервалы значений f_{O_2} и отдельные значения этих величин, полученные с помощью термохимических расчетов для минеральных парагенезисов гидротермальных месторождений (Holland, 1965, Besson, 1969, Sato, 1970). Как видно из этого графика, кривая $lg f_{O_2} - T$ для буфера кварц-фаялит-магнетит близка к нижней границе "области главной линии" (по Холланду) при температурах от 600° до $250^{\circ}C$, при этом значительная часть интервалов, допустимых для минеральных парагенезисов рудных месторождений, перекрывается с зоной, ограниченной кривой для буфера кварц-фаялит-магнетит и линией, лежащей на три единицы $lg f_{O_2}$ выше этой кривой. При $100^{\circ}C$ имеет место более заметное отклонение летучести кислорода "области главной линии" в сторону более высоких значений, хотя оценка для месторождений типа "куроко" (Sato, 1970) дает точку, попадающую на единицу логарифма летучести выше кривой для $f_{O_2}^{QFM}$. Относительное повышение летучести кислорода в рудных парагенезисах можно рассматривать как продолжение уже отмеченной тенденции, выявляемой при сравнении основных и кислых магматических пород. Причиной этого повышения может служить как селективная потеря водорода, которая должна быть проявлена для гидротермальных месторождений значительно сильнее, чем для гранитоидов, (так как вода является преобладающим компонентом рудообразующей среды), так и ассимиляция окисленных гипергенных минералов (сульфаты, гематит) или участие в рудогенезе вод поверхностного происхождения (Чухров, 1964).

ОТНОСИТЕЛЬНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ И КОНЦЕНТРАЦИИ ВОДЫ В МАГМАТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

Оценка концентраций воды в магмах имеет большое значение для последующих расчетов количеств выделяемых ими ювенильных растворов и концентраций различных (в том числе рудных) компонентов в этих растворах. Здесь мы встречаемся с вполне очевидными трудностями, так как содержания воды (и других летучих компонентов), фиксируемые в изверженных породах, могут не отвечать ее концентрации в исходном расплаве, вследствие возможной потери газовой фазы.

Единого критерия для выяснения значений концентраций и летучесть воды в магмах в настоящее время не существует, вследствие чего нам придется прибегнуть к сопоставлению информации, вытекающей из целого ряда косвенных признаков, к числу которых относятся: содержание воды в неизмененных разностях вулканических пород различного химизма, устойчивость водных минералов в области ликвидуса систем силикаты-вода, анализ возможного поведения воды в ходе фракционной кристаллизации силикатных расплавов и сопоставление данных по геологической термометрии с ликвидусными соотношениями в силикатных системах с независимыми вариациями равновесного давления воды и общего давления.

Термодинамика ликвидусных взаимоотношений в системах силикат-вода при независимых вариациях P_{H_2O} и $P_{общ}$.

В принципе поведение системы силикат-вода, состоящей из кристаллов и расплава, может быть описано с помощью дифференциальных уравнений, выводимых из уравнения Гиббса-Дюгема и условия равенства химического потенциала силикатного компонента (обозначим его A) в кристаллах и жидкой фазе. Например, характеризуя химический потенциал воды ее летучестью (f_{H_2O}) получаем следующее выражение:

$$\begin{aligned} & [X_{H_2O} (\bar{S}_{H_2O}^L - S_{H_2O}^0) + X_A (\bar{S}_A^L - S_A^S)] dT - \\ & - [X_{H_2O} \bar{V}_{H_2O}^L - X_A (\bar{V}_A^L - V_A^S)] dP + \end{aligned} \quad (92)$$

$$X_{H_2O} d(RT \ln f_{H_2O}) = 0,$$

откуда

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right) f_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{X_{\text{H}_2\text{O}}(\bar{s}_{\text{H}_2\text{O}}^L - s_{\text{H}_2\text{O}}^0 + R \ln f_{\text{H}_2\text{O}}) + (\bar{s}_A^L - s_A^S) X_A}{X_{\text{H}_2\text{O}} \bar{v}_{\text{H}_2\text{O}}^L + X_A (\bar{v}_A^L - v_A^S)}; \quad (93)$$

$$\left(\frac{\partial \ln f_{\text{H}_2\text{O}}}{\partial P}\right)_T = \frac{\bar{v}_{\text{H}_2\text{O}}^L + \frac{X_A}{X_{\text{H}_2\text{O}}} (\bar{v}_A^L - v_A^S) \bar{v}_{\text{H}_2\text{O}}^L + \frac{1 - X_{\text{H}_2\text{O}}}{X_{\text{H}_2\text{O}}} \Delta v_A^{\text{пл}}}{RT} = \frac{1 - X_{\text{H}_2\text{O}}}{RT}, \quad (94)$$

где X_A и $X_{\text{H}_2\text{O}}$ - мольные доли в расплаве; \bar{s}_A^L и $\bar{s}_{\text{H}_2\text{O}}^L$ - парциальные молярные энтропии компонентов расплава; s_A^S - молярная энтропия кристаллов; индексы при v (объем) имеют тот же смысл, что и для энтропии; $\Delta v_A^{\text{пл}}$ - объемный эффект плавления силиката; $s_{\text{H}_2\text{O}}^0$ - молярная энтропия водяного пара при $P=1$ бар и рассматриваемой температуре.

При условии выбора в качестве независимого параметра равновесного давления водяного пара - $P_{\text{H}_2\text{O}}$ (давления в системе, состоящей из чистой воды, при T и $f_{\text{H}_2\text{O}}$, одинаковых с рассматриваемой системой) аналогичным образом выводятся следующие соотношения:

$$\begin{aligned} & [X_{\text{H}_2\text{O}}(\bar{s}_{\text{H}_2\text{O}}^L - s_{\text{H}_2\text{O}}^G) - X_A(\bar{s}_A^L - s_A^S)] dT - \\ & - [X_{\text{H}_2\text{O}} \bar{v}_{\text{H}_2\text{O}}^L + X_A (\bar{v}_A^L - v_A^S)] dP + X_{\text{H}_2\text{O}} v_{\text{H}_2\text{O}}^G dP_{\text{H}_2\text{O}} = 0; \quad (95) \end{aligned}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{P_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{X_{\text{H}_2\text{O}}(\bar{s}_{\text{H}_2\text{O}}^L - s_{\text{H}_2\text{O}}^G) + X_A(\bar{s}_A^L - s_A^S)}{X_{\text{H}_2\text{O}} \bar{v}_{\text{H}_2\text{O}}^L + X_A (\bar{v}_A^L - v_A^S)}, \quad (96)$$

где $s_{\text{H}_2\text{O}}^G$ и $v_{\text{H}_2\text{O}}^G$ - молярная энтропия и объем чистого водяного пара при $P_{\text{общ}} = P_{\text{H}_2\text{O}}$ и рассматриваемой температуре.

Уравнения (96) в принципе аналогичны уравнениям, выведенным Томпсоном (Thompson, 1959), модифицированным в приложении к рассматриваемому случаю.

Вблизи линии плавления силиката в присутствии водяного пара ($P_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{общ}}$) уравнение (96) можно переписать следующим образом:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{P_{\text{H}_2\text{O}}=\text{const}} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{P_{\text{H}_2\text{O}}=P_{\text{общ}}} \frac{X_{\text{H}_2\text{O}}(\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}}^L - V_{\text{H}_2\text{O}}^G) + X_A(\bar{V}_A^L - V_A^S)}{X_{\text{H}_2\text{O}}\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}}^L + (\bar{V}_A^L - V_A^S)X_A} =$$

$$= \frac{X_{\text{H}_2\text{O}}(\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}}^L - V_{\text{H}_2\text{O}}^G) + X_A \Delta V_A^{\text{пл}}}{X_{\text{H}_2\text{O}}\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}}^L + X_A \Delta V_A^{\text{пл}}} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{P_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{общ.}}} \quad (97)$$

Диаграмма ликвидуса системы гранит—вода при $P_{\text{H}_2\text{O}} \leq P_{\text{общ}}$

Непосредственное применение уравнений (96) и (97) к системе гранит—вода затруднено из-за отсутствия удовлетворительных данных по объемному эффекту плавления "сухого" гранита и вследствие ненадежности определения наклона линии плавления гранита при $P_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{общ}}$ графическим способом. Поэтому более целесообразной представляется такая последовательность расчетов: вначале с помощью обработки экспериментальных данных по растворимости воды в гранитном расплаве при различных P и T , а также из P - T координат кривой плавления гранита в присутствии водяного пара найти термодинамические функции, описывающие поведение системы гранит—вода, а затем на их основе рассчитать параметры равновесий в этой системе при $P_{\text{H}_2\text{O}} < P_{\text{общ}}$.

Экспериментальные результаты для системы гранит—вода по данным ряда авторов сведены в табл. 1. Хорошая взаимная согласованность сравниваемых величин позволяет с достаточной уверенностью использовать их в качестве исходных данных для термодинамических расчетов.

Изотермы растворимости при $P_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{общ}}$ можно представить в виде зависимостей $f_{\text{H}_2\text{O}} - X_{\text{H}_2\text{O}}$, которые затем могут быть пересчитаны к постоянному общему давлению с помощью интегральной формы уравнения

$$\left(\frac{\partial \ln f_{\text{H}_2\text{O}}}{\partial P}\right)_{T, X_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}}^L}{RT} \quad (98)$$

Таблица 1

Температура, давление и содержание воды в силикатном расплаве для равновесий кристаллы + расплав + пар в системе гранит - вода по данным различных авторов.

P, кбар	T°,C			вес.%	
	1	2	3	4	5
1	710	725	4,7	4,4	4,2
2	675	685	6,75	6,35	6,4
3	655	665	8,3	8,1	8,3
4	640	640	10,75	10,6	11,1
10	620	615	-	17,1	19,8
15	605	605	-	-	-

Примечание. При составлении таблицы были использованы следующие литературные источники.

1. Merrill, Robertson, Wyllie, 1970; гранит - H_2O ;
2. Merrill, Robertson, Wyllie, 1970; альбит - ортоклаз - кварц - H_2O ;
3. Изотерма растворимости (1100°C) для гранита G-1 (Hamilton, Anderson, 1967), пересчитанная к температурам кривой плавления при $P_{H_2O} = P_{общ}$ в соответствии с температурным градиентом 0,3 вес.% на 100°C, вытекающим из изобары растворимости ($P_{H_2O} = P_{общ} = 3$ кбар) для эльджуртинского гранита (Островский, Орлова, 1968);
Близкие значения температурного градиента растворимости найдены и для изобары $P_{H_2O} = P_{общ} = 1$ кбар (Goranson, 1931; Burnham, Jahns, 1962);
4. Burnham, 1967;
5. Burnham; Jahns, 1962.

Подобные пересчеты были выполнены для изотерм 700, 800 и 900°C при предположении, что парциальные мольные объемы воды в расплавах систем гранит-вода и альбит-вода идентичны. Величины для системы альбит-вода были взяты из работы Бернэма и Дэвиса (Burnham, Davies, 1970).

Полученные зависимости $X_{H_2O} - f_{H_2O}$ при постоянных P и T могут быть использованы для расчетов термодинамических функций водно-гранитных расплавов, отвечающих различным структурным моделям.

Если допустить, что анионы O^{2-} и молекулы H_2O являются структурно-эквивалентными единицами расплава (модель Вассербурга - Wasserburg, 1957), то растворение воды будет происходить по следующей схеме:



а константа равновесия (94) примет вид

$$K_{99} = \frac{a_{H_2O}^L}{f_{H_2O}}. \quad (100)$$

Полагая, что активность воды в расплаве может быть описана однопараметрическим уравнением Маргулеса [см. уравнение (38)]:

$$RT \ln a_{H_2O}^L = Q (1 - X_{H_2O})^2, \quad (101)$$

(где $Q = \text{const}$ при постоянных P и T) формулу (100) можно преобразовать так

$$\lg \frac{f_{H_2O}}{X_{H_2O}} = -\lg K_{99} + (1 - X_{H_2O})^2 Q, \quad (102)$$

при $X_{H_2O} = \frac{n_{H_2O}}{n_{H_2O} + n_{O^{2-}}}$, где n_{H_2O} - количество молей растворенной воды, $n_{O^{2-}}$ - количество грамм-ионов кислорода в расплаве. В случае соответствия уравнения (102) экспериментальным данным меж-

ду величинами $\lg \frac{f_{H_2O}}{X_{H_2O}}$ и $(1 - X_{H_2O})^2$ должна существовать линейная зависимость, из параметров которой могут быть найдены величины Q и K_{99} .

Из рис. 19 видно, что рассчитанные из экспериментальных данных величины $\lg \frac{f_{H_2O}}{X_{H_2O}}$ дают незакономерный разброс около некоторого среднего значения и, по-видимому, в оптимальном варианте могут быть аппроксимированы прямой $Q \approx 0$, что отвечает случаю идеальных растворов.

Рассмотрим теперь другую структурную модель - распределение по анионным позициям расплава групп OH^- и анионов O^{2-} (Kurkjian,

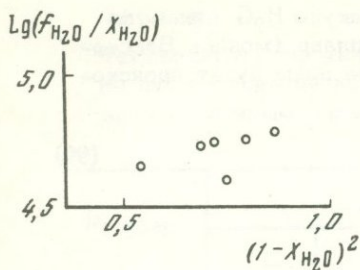


Рис. 19. Рассчитанная по экспериментальным данным (табл.1) зависимость между величинами $\lg f_{H_2O} \cdot X_{H_2O}$ и $(1 - X_{H_2O})^2$ для системы гранит-вода при 800°C и 10 кбар

Russel, 1958, Рябчиков, Когарко, 1963). В этом случае растворение воды в силикатном расплаве может быть описано следующей схемой



$$K_{103} = \frac{(a_{OH^-}^L)^2}{a_{O^{2-}}^L \cdot f_{H_2O}} \quad (104)$$

Полагая, как и в предыдущем случае, приложимость уравнений типа (101) после подстановки их в выражение (104) и преобразований получим

$$\lg \frac{(1 - X_{OH^-}) f_{H_2O}}{X_{OH^-}^2} = -\lg K_{103} + Q[(2 - X_{OH^-})^2 - 2], \quad (105)$$

Нанесение величин $\lg \frac{(1 - X_{OH^-}) f_{H_2O}}{X_{OH^-}^2}$ и $[(2 - X_{OH^-})^2 - 2]$ на график дает точки, хорошо укладывающиеся на прямую линию, параметры которой позволяют оценить $Q = 0,7$ (рис. 20). Аналогичные расчеты для других температур дают то же самое значение для коэффициента Q . Это означает, что отклонение поведения водно-гранитных расплавов от идеальности связано с энтропийным (структурным), а не энергетическим фактором.

Для выяснения, какая из двух рассмотренных структурных моделей лучше согласуется с имеющимися экспериментальными данными, используем информацию по Р-Т координатам равновесий кристаллы + расплав + пар. Из условия равенства химических потенциалов негидратированного силикатного компонента в расплаве и в кристаллах для указанного выше равновесия можно записать

$$-RT \ln a_{O^{2-}} = \Delta G_A^{пл} = \Delta U_A^{пл} - T \Delta S_A^{пл} + P \Delta V_A^{пл}, \quad (106)$$

где $\lg a_{O^{2-}} = \lg(1 - X_{H_2O}) + Q X_{H_2O}^2$ для первой модели,

и $\lg a_{O^{2-}} = \lg(1 - X_{OH^-}) + Q X_{OH^-}^2$ — для второй.

Полагая, что величины $\Delta U_A^{пл}$, $\Delta S_A^{пл}$ и $\Delta V_A^{пл}$ остаются приблизительно постоянными в рассматриваемом интервале температур и давлений и подставляя $\Delta U_A^{пл} = T_A^{пл} \Delta S_A^{пл}$ после преобразований получаем:

$$- \frac{RT \ln a_{O^{2-}}}{P} = \Delta S_A^{пл} \frac{T_A^{пл} - T}{P} + \Delta V_A^{пл}, \quad (107)$$

где $T_A^{пл} = 950^\circ\text{C}$.

На рис. 21 показаны зависимости между величинами $-\frac{RT \ln a_{O^{2-}}}{P}$ и $\frac{T_A^{пл} - T}{P}$, пересчитанными из экспериментально определенных $T-P-X_{H_2O}$ координат для равновесий кристаллы + расплав + пар с учетом обеих рассмотренных выше структурных моделей. Из параметров полученных прямых следует, что для первой модели

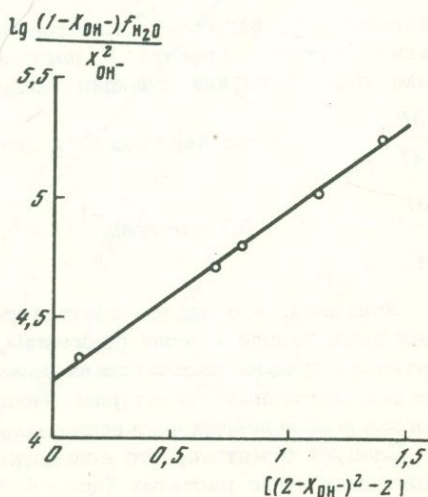


Рис. 20. Рассчитанная по экспериментальным данным (табл. 1) зависимость между величинами $\lg \frac{(1 - X_{OH^-}) f_{H_2O}}{X_{OH^-}^2}$ и $[(2 - X_{OH^-})^2 - 2]$ для системы гранит-вода при 700°C и 10 кбар

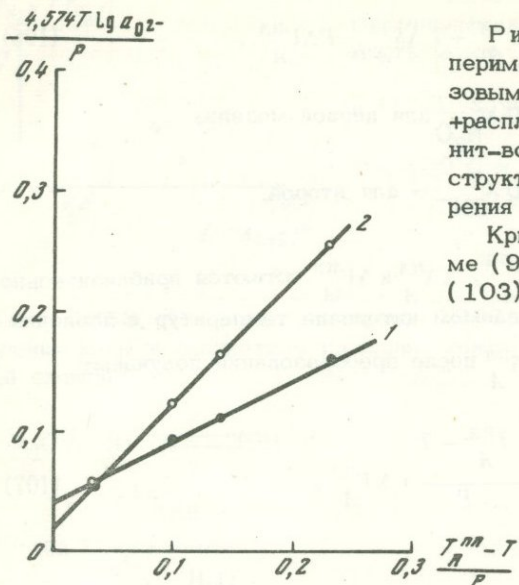


Рис. 21. Обработка экспериментальных данных по фазовым равновесиям кристаллы+расплав+пар в системе гранит-вода на основе двух структурных моделей растворения воды в расплаве

Кривая 1 - отвечает схеме (99), кривая 2 - схеме (103)

$\Delta S_A^{пл} = 0,52 \text{ кал} \cdot \text{град}^{-1} / \text{O}^{2-}$ и $\Delta V_A^{пл} = 1,67 \text{ см}^3 / \text{O}^{2-}$, а для второй модели (распределение O^{2-} и OH^- по анионным позициям)

$\Delta S_A^{пл} = 1,03 \text{ кал} \cdot \text{град}^{-1} / \text{O}^{2-}$ и $\Delta V_A^{пл} = 0,88 \text{ см}^3 / \text{O}^{2-}$.

Для первого случая вычисленный наклон кривой "сухого" плавления гранита $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{P_{\text{H}_2\text{O}}=0} = \frac{\Delta S_A^{пл}}{\Delta V_A^{пл}} = 13 \text{ бар} \cdot \text{град}^{-1}$, а для

второго - $50 \text{ бар} \cdot \text{град}^{-1}$. Достоверные данные по P - T кривой плавления "сухого" гранита в настоящее время отсутствуют, однако для эвтектики санидин+кварц в пределах первых килобар

$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{P_{\text{H}_2\text{O}}} = 63 \text{ бар} \cdot \text{град}^{-1}$, а для эвтектики альбит+кварц

$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{P_{\text{H}_2\text{O}}} = 69 \text{ бар} \cdot \text{град}^{-1}$ (Luth, 1969).

Учитывая, что наклон соответствующей кривой для гранита должен быть близок к этим величинам, можно прийти к выводу о значительно лучшем соответствии экспериментальным данным второй из рассмотренных структурных моделей, которая и будет использована в дальнейших расчетах.

Следует отметить, что вследствие принятия ряда допущений в описанных выше расчетах (предположение о равенстве парциаль-

ных объемов воды в водно-гранитном и водно-альбитовом расплавах, пренебрежение вариациями $\Delta V_A^{пл}$, $\Delta S_A^{пл}$, а также соотношений силикатных компонентов в гранитной эвтектике в зависимости от температуры и давления) полученные величины $\Delta S_A^{пл}$ и $\Delta V_A^{пл}$ следует рассматривать лишь как эффективные оценки. Однако хорошее соответствие пересчитанных экспериментальных данных ожидаемым линейным зависимостям (см. рис. 20 и 21, кривая 2) показывает, что рассчитанные параметры позволяют весьма точно описать имеющийся фактический материал и небольшая экстраполяция (в пределах первых килобар) в сторону от экспериментально изученной кривой плавления гранита в присутствии водного флюида, проведенная с использованием этих параметров, вряд ли приведет к существенным ошибкам.

На рис. 22 показана P - T проекция кривой плавления гранита при $P_{H_2O} = P_{общ}$ (точечная линия), построенная по данным, сведенным в табл. 1. На эту же диаграмму нанесены изоконцентраты по-

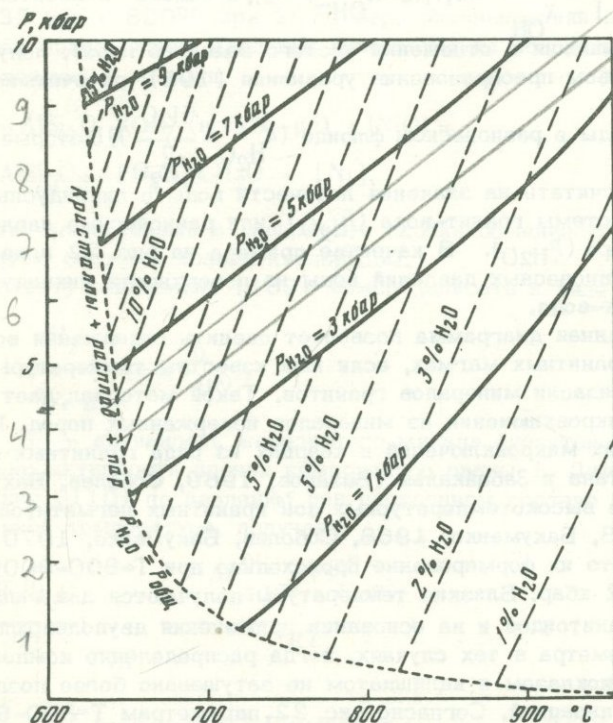


Рис. 22. Рассчитанная P - T диаграмма системы гранит-вода при независимых вариациях $P_{общ}$ и P_{H_2O}

верхности ликвидуса системы гранит-вода (пунктирные линии), рассчитанные из уравнения (107) при $\Delta S_A^{пл} = 1,03 \text{ кал} \cdot \text{град}^{-1} / \text{O}^{2-}$

$$\Delta V_A^{пл} = 0,88 \text{ см}^3 / \text{O}^{2-} \text{ и } \lg a_{\text{O}^{2-}} = \lg(1 - X_{\text{OH}^-}) + 0,7 X_{\text{OH}^-}^2.$$

Как видно, пересечения этих линий с кривой начала плавления гранита при $P_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{общ}}$ дают содержания воды вдоль последней, очень хорошо согласующиеся с данными табл. 1.

Из сопоставления концентраций воды на поверхности ликвидуса рассматриваемой системы и растворимости H_2O при $P_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{общ}}$ с помощью уравнения

$$\lg \frac{f_{\text{H}_2\text{O}}}{f_{\text{H}_2\text{O}}^0} = \phi - \phi^0, \quad (108)$$

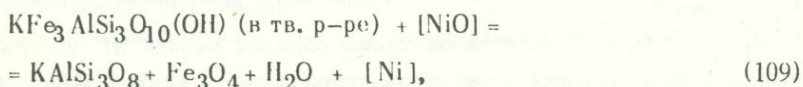
где $\phi = \lg \frac{X_{\text{OH}^-}^2}{1 - X_{\text{OH}^-}} + 0,7[(2 - X_{\text{OH}^-})^2 - 2]$, а индекс⁰ относится к состоянию насыщения в отношении чистого водяного пара), получаемого посредством преобразования уравнения (105), рассчитываем активности воды в равновесном флюиде ($a_{\text{H}_2\text{O}}^G = \frac{f_{\text{H}_2\text{O}}}{f_{\text{H}_2\text{O}}^0}$), которые затем можно пересчитать на значения летучести воды в ликвидусных равновесиях системы гранит-вода ($f_{\text{H}_2\text{O}}$) или равновесные давления водяного пара ($P_{\text{H}_2\text{O}}$). В качестве примера на рис. 22 показаны изолинии равновесных давлений воды на поверхности ликвидуса системы гранит-вода.

Рассчитанная диаграмма позволяет оценить содержания воды в исходных гранитных магмах, если нам известны температуры начала кристаллизации минералов гранитов. Такой материал дает нам изучение микровключений из минералов изверженных пород. Изучение флюидных микровключений в кварцах из ряда гранитных массивов Казахстана и Забайкалья (Базаров, 1969, Соболев, Бакуменко, 1970) и из высокотемпературных зон гранитных пегматитов (Базаров, 1968, Бакуменко, 1968, Соболев, Бакуменко, 1970) показывает, что их формирование происходило при $T=800-900^\circ\text{C}$ и $P_{\text{общ}} = 1-2$ кбар. Близкие температуры получаются для гипабиссальных гранитоидов и на основании применения двуполеверхшатового геотермометра в тех случаях, когда распределение компонентов между плагиоклазом и калишпатом не затушено более поздней перекристаллизацией. Согласно рис. 22, параметрам $T=800-900^\circ\text{C}$ и $P_{\text{общ}} = 1-2$ кбар отвечают содержания H_2O в исходной магме 1-3 вес.% и значения $P_{\text{H}_2\text{O}} = 0,25-0,75$ кбар. Таким образом, полученные оценки отвечают расплавам, недосыщенным в отношении

чистого водяного пара при указанных параметрах (концентрации насыщения – 4–6 вес.% H_2O).

Независимая информация относительно исходных содержаний воды в кислых магмах может быть получена путем расчета поля стабильности биотита в ликвидусной области системы гранит–вода.

Устойчивость биотитов зависит от многих факторов, среди которых наряду с температурой, $P_{общ}$ и P_{H_2O} большое влияние оказывает железистость биотита и летучесть кислорода. Выше было показано (см. главу 3), что для биотитовых гранитов нижний предел летучести кислорода приблизительно на порядок превышает величину f_{O_2} для буфера кварц–фаялит–магнетит, что достаточно близко к парциальному давлению кислорода буфера никель–бунзенит, использованного в экспериментальной работе Уонза и Эйгстера (Wones and Eugster, 1965) по определению поля устойчивости твердых растворов биотита. В связи с этим, оценим предел устойчивости биотита с железистостью 50% при f_{O_2} , определяемой буфером Ni–NiO в присутствии калиевого полевого шпата, магнетита и водяного пара. Из данных Уонза и Эйгстера (Wones, Eugster, 1965) получаем две точки для рассматриваемой нами зависимости: 780°C при 1035 бар и 820°C при 2070 бар. Экстраполяция этих данных в область более низких давлений проводится на основании рассмотрения следующей реакции:



где фазы, заключенные в квадратные скобки обмениваются с остальной частью системы только кислородом.

Константу равновесия (109) можно записать в виде

$$RT \ln \frac{f_{H_2O}}{a_{FeBi}} = -\Delta G_{109}^0, \quad (110)$$

где a_{FeBi} – активность железистого минала биотитового твердого раствора; активности прочих компонентов равны 1. Дифференцируя уравнение (110) по давлению при постоянном составе биотита и постоянной температуре, получаем

$$\left(\frac{\partial \ln f_{H_2O}}{\partial P} \right)_{T, X} = \frac{-\Delta V_{S109}^0 + \bar{V}_{FeBi}^E}{RT},$$

где \bar{V}_{FeBi}^E – избыточный парциальный молярный объем железистого минала биотита, ΔV_{S109}^0 – приращение объемов твердых фаз, уча-

ствующих в реакции (109). Пренебрегая величиной \bar{V}_{FeBi}^E , что вполне оправдано для серии флогопит-аннит (Wones, 1963), имеем

$$\left(\frac{\partial \ln f_{H_2O}}{\partial P}\right)_{T, X} = -\frac{\Delta V_{S109}^0}{RT}. \quad (111)$$

Уравнение (111) использовалось для пересчета равновесных значений f_{H_2O} , получаемых из экспериментальных данных, к условиям постоянного общего давления. Далее значения

$$RT \ln f_{H_2O} = -\Delta G_{109}^0 + RT \ln a_{FeBi} (P_{общ} = \text{const})$$

подвергаются линейной интерполяции и экстраполяции, поскольку и ΔG_{104}^0

и $RT \ln a_{FeBi}$ являются при постоянном составе приблизительно линейными функциями температуры. В дальнейшем для ряда фиксированных значений температур проводится совместное решение уравнения (111) и зависимости f_{H_2O} от P_{H_2O} (при $P_{H_2O} = P_{общ}$), и выясняются P - T координаты равновесия (109)

при $X_{FeBi} = 0,5$. Рассчитанная таким образом кривая AI изображена на рис. 23. Точка пересечения этой линии с кривой начала плавления гранита BC (точка I) отвечает пределу устойчивости биотита 50%-ной железистости вдоль гранитного солидуса при $P_{H_2O} = P_{общ}$. В области существования гранитного расплава продолжение линии AI (рис. 23-крест-пунктирная кривая) отвечает метастабильному лучу равновесия (109), так как при наличии гранитной эвтектики в этой области должен отсутствовать либо калиевый полевой шпат, либо водяной пар.

В поле устойчивости гранитных расплавов проходит линия ID , отвечающая пределу устойчивости биотита данной железистости в присутствии калиевого полевого шпата, плагиоклазов, кварца, биотита, магнетита и недосыщенного водой расплава. Эта линия была получена как геометрическое место точек пересечения P - T кривых сосуществования гранитного расплава с полевыми шпатами и кварцем при $P_{H_2O} = \text{const}$ (см. рис. 22) и P - T проекций предела устойчивости биотита данной железистости при $P_{H_2O} = \text{const}$, вычисленных с помощью уравнений (111) при $\Delta V_{S109}^0 = \text{const}$.

Расчет рассмотренных равновесий проводился на основе экспериментальных данных Уонза и Эйгстера (Wones, Eugster, 1965), полученных для сечения флогопит-аннит. Рассмотрим, какое влияние могут оказать дополнительные вариации состава слюд на устойчи-

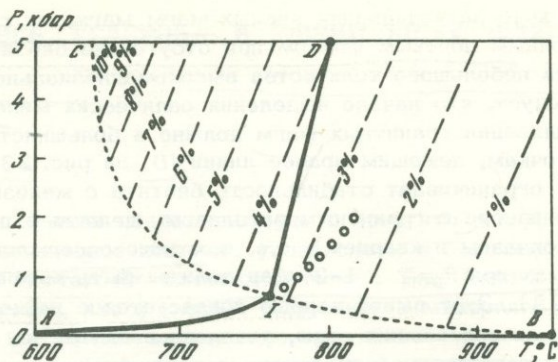


Рис. 23. Кривые устойчивости биотита 50%-ной железистости серии флогопит – аннит при давлении кислорода буфера Ni–NiO в присутствии избытка водяного пара (линия AI) и в присутствии гранитного расплава, недосыщенного водой, но находящегося в равновесии с кристаллами кварца и полевых шпатов (линия DI)

вость биотита данной железистости. По данным Резерфорда (Rutherford, 1969), при наличии в системе натрия в присутствии двух щелочных полевых шпатов при f_{O_2} , определяемой буфером Ni–NiO, и давлении 2 кбар, предел устойчивости аннита понижается на 35° . С другой стороны, природные биотиты из кислых пород содержат, как правило, заметные количества фтора, причем отношение F^-/F^-+OH^- в них чаще всего составляет 0,1–0,15 (Маракушев, Тарарин, 1965). Ориентировочные расчеты, основанные на предположении идеальности смещения F^- и OH^- биотитов, показывают, что устойчивость биотита с отношением $F^-/F^-+OH^-=0,15$ при 2 кбар повышается по сравнению с чистым гидроксил-биотитом примерно на 15° . Повышение глиноземистости биотитов способствует расширению полей стабильности этих минералов (до 15° при 2 кбар и f_{O_2} , задаваемой буфером кварц-фаялит-магнетит (Rutherford, 1969). Наличие Ti также, по-видимому, приводит к некоторой стабилизации биотитов. Таким образом, действие различных дополнительных компонентов в первом приближении компенсирует друг друга, и данные по устойчивости биотитов в разрезе флогопит-аннит могут быть с незначительной погрешностью ($\sim \pm 20^\circ$) перенесены на устойчивость биотитов в природных гранитоидах.

Петрографическими исследованиями установлено, что магнетит во многих случаях является одним из первых минералов, кристаллизующихся в ходе остывания кислых магм (Шипулин, 1957, Carmichael, 1967) в то время как биотит, по мнению большинства исследователей, выделялся из гранитоидных расплавов в последнюю очередь. Таким образом, на протяжении некоторого отрезка

времени в ходе затвердевания кислых магм магнетит сосуществовал с щелочным полевым шпатом при отсутствии биотита или в присутствии небольшого количества высокомагнезиального биотита. Отсюда следует, что начало выделения силикатных минералов в ходе кристаллизации гранитных магм должно в большинстве случаев отвечать точкам, лежащим правее линии ID на рис. 23 (так как эта кривая ограничивает стабильность биотита с железистостью 50% в равновесии с гранитным расплавом, щелочным полевым шпатом, плагиоклазом и кварцем), т.е. исходные содержания воды в таких магмах при $P_{\text{общ}} = 1-2$ кбар должны быть менее 3,5 вес.% (см. рис. 23). Этот вывод хорошо согласуется с найденными ранее пределами содержания воды, устанавливаемыми на основании сравнения термометрических данных с рассчитанными равновесиями для случаев $P_{\text{H}_2\text{O}} < P_{\text{общ}}$ (1-3%). Близкие значения получаются и из анализов неизмененных разностей кислых вулканических стекол - 1-2% (Luth, 1968). Это подтверждается и данными А.А. Беуса (1972), согласно которым кларк воды в риолитах составляет 1,1 вес.%.

Таким образом, независимые источники информации позволяют заключить, что наиболее вероятные исходные содержания воды в кислых магмах, давших начало типично интрузивным мезоабиссальным и гипабиссальным гранитам отвечают 2 ± 1 вес.%. Это значение и будет принято для расчета баланса других летучих и рудных компонентов в последующих главах настоящей работы.

ДВУОКИСЬ УГЛЕРОДА В ЮВЕНИЛЬНЫХ ФЛЮИДАХ

Целый ряд фактов свидетельствует о том, что в глубинных зонах Земли равновесное давление углекислоты в большинстве случаев достигает достаточно высоких значений. Так, Реддер (Roedder, 1965) установил, что флюидные включения в минералах нодулей из базальта (материала несомненно мантийного происхождения) заполнены сильно сжатой, практически чистой углекислотой. Здесь же можно упомянуть такие факты, как тесную ассоциацию кимберлитов с карбонатитами, наличие в кимберлитах самородного углерода (алмаза) при относительно повышенной летучести кислорода (Benson, 1967).

Общая тенденция к возрастанию химического потенциала CO_2 в земной коре с глубиной была установлена Д.С. Коржинским (1940). Изучение газово-жидких включений в минералах из глубинных областей ультраметаморфизма показывает наличие в них больших количеств углекислоты (Долгов и др., 1967). Физико-химический анализ природных парагенезисов позволил установить заметное сужение полей стабильности водных минералов в регионально метаморфизованных породах по сравнению с экспериментальными данными, полученными в условиях избытка воды, откуда следует, что процессы метаморфизма протекали при равновесном давлении водяного пара, существенно более низком, чем общее давление, что логично объяснить разбавлением воды в природных системах другим наиболее распространенным летучим компонентом — углекислотой (Маракушев, 1965, 1968, Соболев и др., 1970). Отсутствие в мраморах портландита и признаков плавления даже в пределах самых глубинных фаций метаморфизма в сопоставлении с экспериментальными данными для системы $\text{CaO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ (Yllie, Tuttle, 1960), показывает, что поровый флюид соответствующих пород характеризовался мольной долей CO_2 , составляющей не менее 0,5.

Информация относительно участия углекислоты в процессах становления изверженных пород носит довольно ограниченный характер. В принципе верхние пределы равновесного давления можно получить из рассмотрения реакций $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$; $\text{CaO} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3$. Активность CaO и летучесть кислорода подставляются в константы этих равновесий в пределах, определяемых устойчивостью минеральных парагенезисов рассматриваемых типов изверженных пород (см. гл. 2 и 3). Поскольку в типичных интрузивных гранитах первичные кальцит и графит, как правило, отсутствуют, то, принимая во вни-

мание, что при 700°C $\lg a_{\text{CaO}}$ для гранитов не превышает 4,7 (см. рис. 14), а $\lg f_{\text{O}_2} > -16$ (см. рис. 18), из рассмотрения констант приведенных выше равновесий получаем для этой температуры верхние пределы $f_{\text{CO}_2} = 42$ кбар и 2 кбар соответственно. Давления чистого газа CO_2 , отвечающие этим значениям летучестей, заметно превышают давления литостатической нагрузки на глубинах формирования многих гранитных интрузивов, в связи с чем приходится констатировать, что расчеты равновесий с участием углеродсодержащих фаз и сопоставление их с минеральными парагенезисами изверженных пород свидетельствуют о практически полном переходе соединений углерода в газовую фазу на магматической и ранней постмагматической стадиях, но не дают определенной информации относительно величин летучести CO_2 в кислом магматическом процессе. Более перспективным для выяснения режима CO_2 в ходе становления интрузивных тел является парагенетический анализ минеральных ассоциаций – контактово-метасоматических образований с участием карбонатов и силикатов (Перцев, Шмулович, 1971, 1972; Иоффе, Перцев, 1972), а также рассмотрение путей кристаллизации в системах силикат – $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$, к которому мы и перейдем ниже.

Экспериментальные исследования показывают, что замена воды на углекислоту в силикатных системах с летучими компонентами приводит к заметному повышению температур солидуса. Так, при мольной доле CO_2 , равной 0,5, в условиях избытка флюидной фазы плавление альбита при 10 кбар начинается на 155°C выше, чем в системе альбит – вода (Millholen et al., 1971). Близкие соотношения наблюдаются в системах нефелиновый сиенит – $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ (Millholen, 1971), базальт – $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ (Holloway, Burnham, 1972) и андезит – $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ (Eggler, Burnham, 1973). Система гранит – $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$, по-видимому, будет вести себя аналогичным образом, что подтверждается качественными экспериментами Уайли и Таттла (Wyllie, Tuttle, 1959). Эти данные свидетельствуют о весьма низкой растворимости CO_2 в расплавах горных пород¹, вследствие чего добавка этого компонента к системе породообразующий силикат – вода приводит к снижению равновесного давления воды при заданном общем давлении и ликвидусные соотношения в системах породообразующий силикат – $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ могут быть выяснены в рамках диаграмм $P_{\text{H}_2\text{O}} - P_{\text{общ}} - T$.

Действительно, сопоставление экспериментальных точек, характеризующих начало плавления альбита в присутствии флюида с рав-

¹ Это подтверждается также выполненными в последнее время прямыми измерениями растворимости CO_2 в силикатных расплавах (Кадик и др., 1972, Орлова, 1973).

ными мольными долями компонентов (Millhollen et al., 1971) с рассчитанной P - T проекцией ликвидуса системы альбит-вода при $P_{\text{H}_2\text{O}} \leq P_{\text{общ}}$ (методика расчета аналогична описанной выше для системы гранит-вода, см. рис. 22) показывает, что в температурном интервале $900^\circ - 50^\circ\text{C}$ коэффициент активности воды во флюиде состава $\text{H}_2\text{O} + (\text{CO}_2 (1:1))$ следующим образом зависит от давления $P = 2$ кбар, $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}^G = 1,1$, $P = 3$ кбар, $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}^G = 1,3$, $P = 10$ кбар $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}^G = 1,4$. Таким образом, при 2 кбар мы имеем практически идеальное смешение компонентов газовой фазы, а при повышении давления наблюдаются положительные отклонения от закона Рауля, хотя даже при 10 кбар отклонения от идеальности сравнительно невелики.

Другим способом установления термодинамических свойств смесей $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ при высоких температурах и давлениях является сопоставление растворимости воды в силикатных расплавах в присутствии чистого водяного пара и флюидов $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$. Экспериментальные данные такого рода, заимствованные из работ Г.П. Орловой и А.С. Ефимова (1973) и Г.П. Орловой (1973) для системы упрощенный гранит (тройной минимум в системе кварц-альбит-ортоклаз-вода) - $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ приведены в табл. 2. В этой же таблице

Таблица 2

Данные по растворимости воды и углекислоты в расплаве минимума плавкости системы кварц-альбит-ортоклаза (Орлова, Ефимов, 1973) и результаты расчетов активности воды в газовой фазе по уравнению (108)

№ опыта	Давление, кбар	$X_{\text{H}_2\text{O}}^G = \frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2}$ (во флюиде)	Содержание H_2O в стекле, вес. %	Содержание CO_2 в стекле, вес. %	Растворимость H_2O в расплаве при $P_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{общ}}$	$a_{\text{H}_2\text{O}}^G = \frac{f_{\text{H}_2\text{O}}}{f_{\text{H}_2\text{O}}^0}$	$\gamma_{\text{H}_2\text{O}}^G = \frac{X_{\text{H}_2\text{O}}^G}{a_{\text{H}_2\text{O}}^G}$
33НС	1,1	0,54	2,4	0,2	3,5	0,57	1,1
34НС	3,9	0,5	$3,8 \pm 0,2$	0,6	6,5	0,54	1,08
38НС	3,0	0,6	3,4	0,5	5,8	0,51	0,85*
39НС	4,0	0,74	5,0	0,6	6,3	0,77	1,05
48НС	3,2	0,6	3,6	-	5,9	0,55	0,92*

* Условия проведения опытов позволяют допустить небольшое занижение величин растворимости H_2O при $P_{\text{H}_2\text{O}} < P_{\text{общ}}$ в опытах 38НС и 48НС.

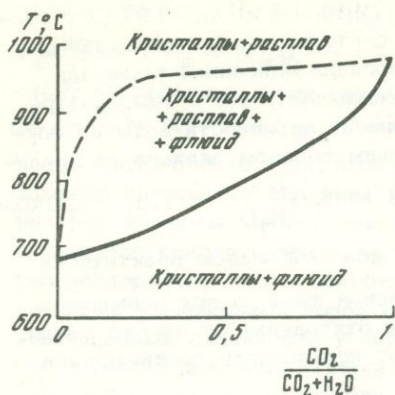


Рис. 24. Изобарическая проекция равновесий с участием кристаллических силикатов системы гранит - $H_2O - CO_2$ на плоскость температура - отношение $CO_2/H_2O + CO_2$ при $P = 2$ кбар

помещены результаты расчетов величин активности воды в газовой фазе ($a_{H_2O}^G$), выполненные с помощью уравнения (103) с учетом данных колонок 4 и 6. Как видно, активности и мольные доли воды в газовой фазе при температуре $1000^\circ C$ и давлениях 1-4 кбар достаточно близки, причем $\chi_{H_2O}^G$ незначительно отличаются от единицы, что в общем неплохо согласуется с результатами термодинамической обработки данных по солидусным равновесиям в системе альбит - $H_2O - CO_2$ (см. выше). Это еще раз подтверждает вывод о почти идеальном поведении флюидов при температурах и давлениях, характеризующих условия формирования типичных интрузивных гранитоидов.

С учетом вывода об идеальности флюидного раствора при высоких температурах вплоть до давлений порядка 3 кбар нами была рассчитана изобарическая проекция солидуса системы гранит - $H_2O - CO_2$ при $P = 2$ кбар в координатах температура - соотношение летучих компонентов (рис. 24). Основой для построения этой диаграммы послужили полученные выше расчетные данные для системы гранит - вода при $P_{H_2O} \leq P_{общ}$ (см. рис. 22) и результаты определений содержания CO_2 в силикатных расплавах, равновесных с флюидом $H_2O + CO_2$ (см. табл. 2, а также работу Кадика и др., 1972).

Для сравнения рассчитанной изобарической проекции с условиями формирования реальных гранитов необходимо оценить отношение CO_2/H_2O в исходных магмах. Среднее содержание углерода в кислых изверженных породах близко к 0,022 (Виноградов, 1962). Учитывая, что при летучестях кислорода, характерных для гранитоидов, преобладающей формой углерода при магматических пара-

метрах должна быть CO_2^1 и что содержания практически нефиксируемых кристаллическими минералами изверженных пород летучих компонентов (Cl, As и др.) в кислых вулканических стеклах в 3-4 раза выше, чем в гранитах, при принятой оценке содержания воды в исходной магме 2 вес.% (см. предыдущую главу) мольное отношение $\text{CO}_2 / (\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O})$ в системе можно оценить как 0,05. Используя кларки воды (0,5 вес.% - Беус, 1972) и углерода (0,022 вес.% - Виноградов, 1962) в гранитах можно оценить среднее содержание двуокиси углерода во флюидных включениях, захваченных минералами кислых изверженных пород. Учитывая, что приблизительно 0,2 вес.% H_2O гранитов приходится на структурную воду гидратированных минералов (биотиты, амфиболы), можно заключить, что в среднем 0,3 вес.% H_2O входит в состав микровключений.

Полагая далее, что преобладающая часть углерода гранитов содержится в виде CO_2 во флюидных включениях, мольную долю этого компонента в них можно оценить как 0,1. Таким образом, в соответствии с полученными оценками средняя мольная доля углекислоты в сумме всех летучих компонентов магматических систем, по-видимому, близка к 0,05-0,1.

Как видно из рис. 24, при валовом отношении в расплаве CO_2

$\frac{\text{CO}_2}{\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}} = 0,05$ кристаллизация гранитной магмы начнется при

температуре на ниже 830°C , так как при этой температуре должно осуществляться равновесие эвтектоидного расплава, кристаллических минералов и флюида с мольной долей CO_2 , равной 0,7. Таким образом, уже на начальной стадии магматической кристаллизации, а возможно еще и в докристаллизационный период, большая часть двуокиси углерода в магматической системе входит в состав обособленной флюидной фазы в отличие от воды, которая присутствует в это время преимущественно в растворенном состоя-

¹ Расчет констант равновесий реакций $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 = \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CO}_2 = \text{CO} + 1/2\text{O}_2$ показал, что при 727°C , $P_{\text{H}_2\text{O}} = 2$ кбар и $f_{\text{O}_2} = 10^{-15,7}$ ($f_{\text{O}_2} = 10 f_{\text{O}_2}^{\text{QFM}}$) $f_{\text{CH}_4} / f_{\text{CO}_2} = 10^{-4,2}$ и $f_{\text{CO}} / f_{\text{CO}_2} = 10^{-2,4}$. Как было показано в главе 3, летучести кислорода, на порядок превышающие f_{O_2} для буфера кварц-фаялит-магнетит, приблизительно отвечают нижней границе f_{O_2} для биотитовых гранитов, т.е. как правило для кислых интрузивных пород отношения $f_{\text{CH}_4} / f_{\text{CO}_2}$ и $f_{\text{CO}} / f_{\text{CO}_2}$ еще ниже, и присутствием всех иных форм углерода в газовой фазе на магматической стадии, за исключением CO_2 , можно пренебречь.

нии в магме. В связи с этим для раннемагматической стадии должны быть характерны высокие значения химического потенциала CO_2 и относительно пониженные величины f_{H_2O} .

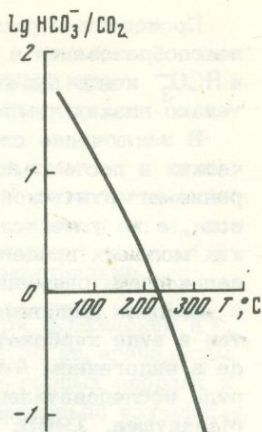
Этот вывод хорошо согласуется с результатами изучения газожидких включений в кварцах из гранитов Казахстана и Забайкалья (Соболев, Бакуменко, 1970), которые уже обсуждались в предыдущей главе в связи с оценкой содержаний H_2O в исходных гранитных магмах. Действительно, температуры гомогенизации этих включений отвечают интервалу 800–900°C, что с одной стороны, определяет нижний температурный предел для начала кристаллизации кварца из магмы, а с другой стороны, свидетельствует о наличии при этих параметрах газовой фазы, мольная доля воды в которой оценивается из сопоставления с рис. 22 и 24 как 0,5–0,25. Полагая, что преобладающим компонентом в числе инертных добавок, снижавших P_{H_2O} была углекислота, можно прийти к выводу, что мольная доля CO_2 в газовой фазе равновесной с магмой в начальный момент ее кристаллизации была, по-видимому, не менее 0,5.

С дальнейшим ходом процесса кристаллизации и одновременной дистилляции газовой фазы из магмы вода, первоначально растворенная в магме, будет постепенно переходить во флюид, в связи с чем содержание CO_2 в нем должно падать, и к концу процесса кристаллизации мольная доля CO_2 в газе будет приближаться к валовому отношению $CO_2/(CO_2+H_2O)$ в системе ($\sim 0,05-0,1$), а равновесное давление воды – к общему давлению.

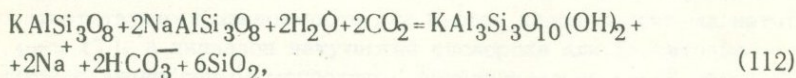
Таким образом, рассмотрение путей кристаллизации в системе гранит – H_2O-CO_2 обнаруживает существенные изменения концентрации двуокиси углерода в магматическом флюиде – от величины свыше 50 мольн.% на раннемагматическом этапе до нескольких мольных процентов на позднемагматической и постмагматической стадиях. Подобный характер эволюции состава магматического флюида, вытекающий из рассчитанной диаграммы состояния системы гранит – H_2O-CO_2 , хорошо согласуется с анализами газовой составляющей микровключений, в минералах гранитоидов (Arming, Pressinger, 1968, Вертушков, Соколов, 1972), а также с результатами анализа парагенезисов магнезиальных скарнов, являющихся экзоконтактовыми образованиями гранитных интрузивов малых глубин (Иоффе, Перцев, 1972).

При высоких температурах роль двуокиси углерода, несмотря на ее высокое содержание в магматическом флюиде, сводится к пассивному разбавлению, снижающему равновесное давление воды. Это следует с достаточной определенностью из установленной выше идеальности системы H_2O+CO_2 при параметрах магматических процессов, так как идеальный газовый раствор должен быть молекулярной смесью, в которой отсутствуют какие-либо другие окисленные формы углерода, за исключением молекул CO_2 . При сниже-

Рис. 25. Температурная зависимость мольного отношения $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_2$ в жидком водном растворе, равновесном с альбитом, микроклином и мусковитом



нии температуры непосредственное участие углекислоты в природных реакциях увеличивается. Это можно, в частности, проследить на примере равновесия



отражающего взаимодействие водно-углекислого раствора с минеральной ассоциацией мусковитсодержащего гранита. Температурная зависимость отношения содержаний бикарбонат-иона к CO_2 в жидкой фазе, рассчитанная¹ из константы равновесия реакции (112) и константы Генри CO_2 , представлена на рис. 25. Из рассмотрения этой диаграммы видно, что при температурах выше 200°C CO_2

является по-прежнему преобладающим соединением четырехвалентного углерода в водном растворе, равновесном с гранитом, и лишь при охлаждении системы ниже 200°C равновесие (112) сдвигается вправо, CO_2 начинает играть заметную роль в выщелачивании сильных оснований, а HCO_3^- становится одним из ведущих компонентов водного раствора.

Реальность подобных процессов подтверждается, в частности, изучением условий формирования минеральных вод типа азотных акратотерм (Албагачиева, 1965) и экзогенных процессов, ведущих к образованию содовых озер (Крайнов, 1966). В обоих случаях взаимодействие метеорных вод, содержащих углекислоту с гранитами при температурах значительно ниже 200°C , ведет к появлению в растворе заметных количеств бикарбонатов и карбонатов щелочных металлов.

¹ Термохимические данные для расчетов заимствованы из справочников (Robie, Waldbaum, 1968, Наумов, Рыженко, Ходаковский, 1971).

Проведенные расчеты свидетельствуют также о том, что комплексобразование в гидротермальных растворах с участием CO_3^{2-} и HCO_3^- ионов будет иметь заметное значение лишь при относительно низких температурах.

В заключение следует подчеркнуть, что хотя в позднемагматических и постмагматических флюидах, в отличие от газовой фазы раннемагматической стадии, преобладающим компонентом является вода, а не углекислота, средние содержания CO_2 (порядка нескольких мольных процентов) в них все еще достаточно высоки, и при дальнейшем снижении температуры углекислота может участвовать в реакциях карбонатизации и, вероятно, в переносе ряда компонентов в виде карбонатных комплексов. Важная роль двуокиси углерода в эндогенном минералообразовании подчеркивалась в работах ряда исследователей (Коржинский, 1940; Garrels, Richter, 1955; Маракушев, 1965; Тугаринов, Наумов, 1972; Наумов, Ходаковский, 1972; Перцев, Шмулович, 1972).

РЕЖИМ СЕРЫ В ПОЗДНЕМАГМАТИЧЕСКИХ И ПОСТМАГМАТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

Летучести серы во флюидах, равновесных с гранитоидами

Для вычисления изменения летучести серы при охлаждении и кристаллизации магм можно сопоставить данные по парагенезисам сульфидных и окисных минералов в изверженных горных породах и кларки серы в них с рассчитанными и экспериментально изученными диаграммами состояния окисно-сульфидных систем.

Минеральные равновесия с участием сульфидов в значительной мере зависят от режима кислорода в системе. В главе 3 было показано, что вариации f_{O_2} в зависимости от температуры для большинства эндогенных геологических объектов происходят параллельно соответствующей зависимости для буфера кварц-фаялит-магнетит (см. рис. 17), а диапазон летучестей кислорода для биотитовых гранитов с аксессуарным магнетитом приблизительно оценивается

величинами от $10f_{O_2}^{QFM}$ до $10^4 f_{O_2}^{QFM}$ (где $f_{O_2}^{QFM}$ — равновесная летучесть кислорода для буфера кварц-фаялит-магнетит). В связи с этим целесообразно использовать этот буфер в качестве реперного, и для анализа процессов минералообразования строить сечения фазовых диаграмм при f_{O_2} , изменяющихся с температурой параллельно соответствующей линии для буфера кварц-фаялит-магнетит:

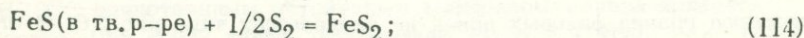
$$f_{O_2} = f_{O_2}^{QFM}; \quad f_{O_2} = 10 f_{O_2}^{QFM}; \quad f_{O_2} = 100 f_{O_2}^{QFM}; \quad f_{O_2} = 1000 f_{O_2}^{QFM}. \quad \text{Этот}$$

метод и используется нами в дальнейшем.

На рис. 26 показаны подобные сечения в координатах $\lg f_{S_2} - T$ для системы Fe-S-O. На диаграммах выделяются поля устойчивости магнетита, пирита и пирротина. Для расчетов использовались термодимические данные, табулированные в работе Роби и Вальдбаума (Robie, Waldbaum, 1968), а также результаты экспериментального изучения равновесия пирит-пирротин (Toulmin, Barton, 1964). Граница полей пирита и магнетита рассчитывалась из константы равновесия



пирита и пирротина



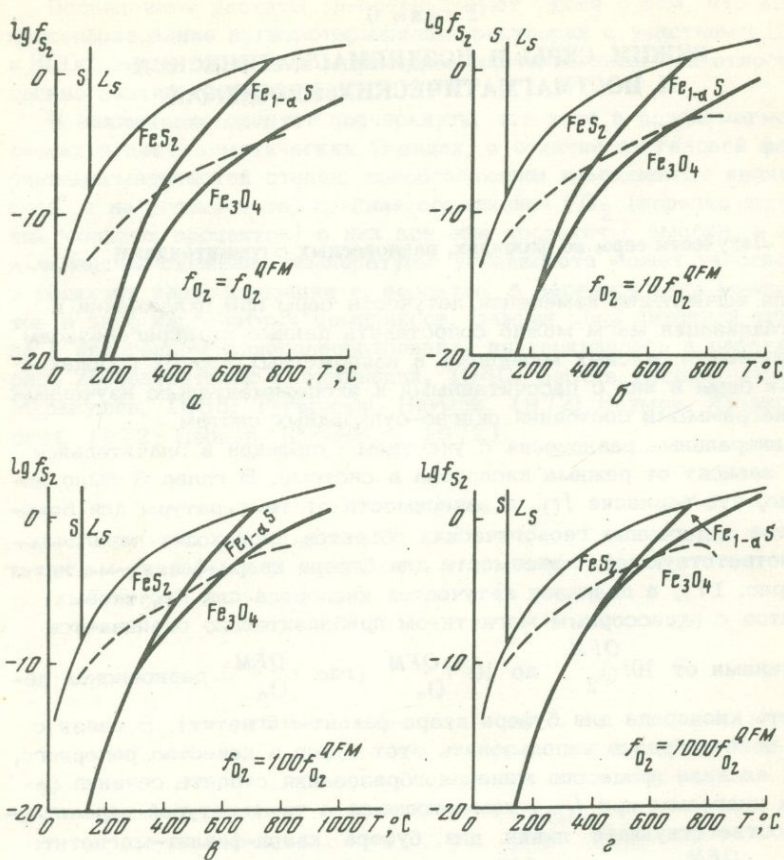
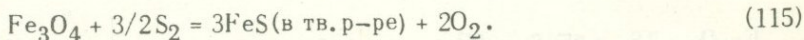


Рис. 26. Сечения диаграммы состояния системы $Fe-S-O$ в координатах $\lg f_{S_2} - T$ при различных зависимостях f_{O_2} от температуры; $Fe_{1-\alpha}S$ - пирротин, FeS_2 - пирит, Fe_3O_4 - магнетит; S - кристаллическая сера; L_S - жидкая сера; $f_{O_2}^{QFM}$ - равновесная летучесть кислорода буфера кварц - фаялит - магнетит. Пунктирные линии отвечают условиям $P_{H_2O} = 1$ кбар, $X_{\Sigma S} = 0,01$

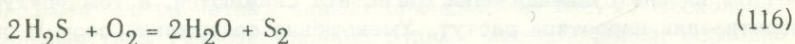
пирротина и магнетита



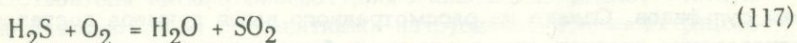
Если в изверженной породе присутствуют в качестве аксессуарных минералов магнетит и один из сульфидов железа, то летучесть серы можно найти (при заданных T и f_{O_2}) непосредственно по положению границ фазовых полей на диаграммах типа рис. 26. В случае же, когда минералы серы при данных термодинамических па-

раметрах неустойчивы, соединения серы распределяются между силикатным расплавом и флюидной фазой (на раннемагматической стадии) или целиком входят в состав флюида (на позднемагматической и постмагматической стадиях). Среднее содержание серы в кислых изверженных породах составляет 0,04 вес.% (Виноградов, 1962), а наиболее вероятное содержание воды в исходном расплаве биотитовых гранитов составляет, как показано в главе 4, ~ 2 вес.%. Основываясь на этих данных, суммарную мольную долю соединений серы в позднемагматическом флюиде гранитоидов при условии отсутствия сульфидов можно оценить как $X_{\Sigma S} = 0,01$. На диаграммах рис. 26 показаны зависимости f_{S_2} от температуры при

$X_{\Sigma S} = 0,01$ и $P_{H_2O} = 1$ кбар, рассчитанные из констант равновесий



и



с учетом коэффициентов летучести H_2S и SO_2 , полученных по методу Б.Н. Рыженко и В.П. Волкова (1971), данных по летучестям водяного пара, опубликованных К. Бернэмом и др. (Burnham et al., 1969), и допущения, что смесь H_2O+H_2S при магматических температурах и давлении 1 кбар является идеальным раствором. При температурах 300–100°C летучести H_2S при $X_{\Sigma S} = 0,01$ рассчитывались с учетом экспериментальных данных Т.Н. Козинцевой (1965) по распределению H_2S между водными растворами и паром.

В интервале температур 300–600°C расчетные точки, полученные для высокотемпературного (600–850°C) и низкотемпературного (100–300°C) интервалов произвольно соединялись плавной линией. В результате проведенных вычислений установлено, что при летучестях кислорода от $f_{O_2}^{QFM}$ до $10^3 f_{O_2}^{QFM}$ H_2S является преоблада-

ющей формой сернистых соединений как в газовой фазе, так и в жидких кислых или нейтральных растворах и только при $f_{O_2} = 10^3 f_{O_2}^{QFM}$ и температурах свыше 700°C преобладающим соединением серы в водном флюиде становится SO_2 .

Рассмотрим с помощью рис. 26 последовательность процессов, протекающих в ходе остывания системы при $X_{\Sigma S} = 0,01$ $P_{H_2O} = 1$ кбар, $f_{O_2} = 100 f_{O_2}^{QFM}$. При температуре силикатного солидуса гранита (720°C при $P_{H_2O} = 1$ кбар, Tuttle, Bowen, 1958) и ниже вплоть до 630°C единственным устойчивым минералом железа является магнетит. При 630°C линия, отвечающая $P_{H_2O} = 1$ кбар, $X_{\Sigma S} = 0,01$,

пересекает границу полей магнетита и пирротина, вследствие чего должна начаться реакция замещения магнетита пирротинном, часть серы перейдет в твердую фазу и летучесть H_2S во флюиде снизится. При дальнейшем охлаждении рассматриваемой системы произойдет отклонение зависимости $f_{S_2}-T$ от изолинии $X_{\Sigma S} = 0,01$, а летучесть серы будет изменяться по границе полей магнетита и пирротина. При $320^\circ C$ достигается граница полей пирротина и пирита. Ниже этой температуры пирротин при $f_{O_2} = 100 f_{O_2}^{QFM}$ неустойчив

и должен разлагаться с образованием пирита и магнетита, а при дальнейшем охлаждении изменение летучести серы следует вдоль границы фазовых полей пирита и магнетита.

Вследствие вариаций параметров процесса, температуры начала появления отдельных фаз могут изменяться. С ростом f_{O_2} температуры начала сульфидизации магнетита снижаются, а температуры пиритизации пирротина растут. Уменьшение содержания серы в системе также приводит к заметному снижению температур образования сульфидов. Однако из рассмотренного выше примера достаточно определено следует, что в типичных биотитовых гранитах первично-магматическим рудным минералом железа в большинстве случаев может быть только магнетит, а сульфиды должны возникать в ходе аутометаморфизма.

При относительно пониженном потенциале кислорода линия, отвечающая $X_{\Sigma S} = 0,01$, и граница полей пирита и пирротина в области магматических температур сближаются, в связи с чем не исключено появление небольшого количества пирротина на магматической стадии, но преобладающая часть серы все же и в этом случае при температурах порядка $700^\circ C$ будет находиться во флюиде и лишь при охлаждении системы ниже температур $500-400^\circ C$ содержание серы в равновесной водной фазе упадет более, чем на порядок, т.е. большая часть серы окажется фиксированной в виде сульфидов.

Этот вывод подтверждается петрографическим изучением гранитоидов и связанных с ними рудопроявлений. Целый ряд признаков свидетельствует о том, что магнетит может выделяться на самых ранних стадиях кристаллизации гранитной магмы (Шипулин, 1957; Carmichael, 1967; Ляхович, 1968; Вахрушев, 1973). Согласно В.А. Вахрушеву (1973) первично-магматические сульфиды в гранитоидах очень редки, а пирит встречается лишь в виде вторичного минерала, развивающегося по микротрещинам или замещающего метасоматически другие железистые фазы. Более позднее формирование пирита и пирротина по сравнению с магнетитом отчетливо выявляется и на примере контактово-метасоматических образований, связанных с гранитоидами.

Таким образом, проведенные оценки летучести серы и кислорода в гранитоидах, основанные на минералогических и геохимических критериях, позволяют наметить ход минералообразования, согласующийся с наиболее часто наблюдаемыми взаимоотношениями

между аксессуарными рудными минералами. При этом летучесть соединений серы во флюидной фазе, остающейся после затвердевания гранитной магмы, рассчитанная на основании кларковых содержания этого элемента в породах, оказывается достаточной для формирования сульфидов на постмагматической стадии без заимствования серы из внемагматических источников.

Режим серы при формировании гидротермальных месторождений

Х.Д. Холланд (Holland, 1965) рассмотрел минеральные равновесия с участием парагенезисов низко-, средне- и высокотемпературных гидротермальных месторождений и оценил для них возможные пределы колебаний летучести серы и ее соединений. Сводная диаграмма его расчетных данных приведена на рис. 2. Поскольку отдельные типы гидротермальных рудных месторождений, особенно представители высокотемпературного класса, проявляют четкую генетическую связь с гранитными интрузиями, состав их рудообразующих растворов должен хорошо отражать химизм магматических и постмагматических флюидов, отделяющихся от гранитоидов. Приведенные в предыдущем разделе оценки летучестей серы для наиболее типичных случаев биотитовых гранитов с аксессуарным магнетитом неплохо увязываются с результатами расчетов Х.Д. Холланда для парагенезисов гидротермальных месторождений. Так, для 600°C Х.Д. Холланд дает интервал $\lg f_{\text{S}_2}$ от -1 до -4 (Holland, 1965). По нашим данным, летучесть серы в гранитоидах при этой температуре должна отвечать условиям стабильности ассоциации пирротин + магнетит или в более окислительной обстановке приблизительно удовлетворять условию $X_{\Sigma\text{S}} = 0,01$. В интервале значений f_{O_2} от $10 f_{\text{O}_2}^{\text{QFM}}$ до $10^3 f_{\text{O}_2}^{\text{QFM}}$ (наиболее вероятный интервал для биотитовых гранитов, как показано в главе 3) $\lg f_{\text{S}_2}$ может колебаться в пределах от $-2,5$ до -5 , что хорошо согласуется с результатами Х.Д. Холланда.

Таким образом, на основании термодинамических расчетов намечается определенная преемственность химизма растворов, равновесных с остывающими гранитоидами, и рудообразующих растворов гидротермальных месторождений.

СОЕДИНЕНИЯ ХЛОРА В ПОЗДНЕМАГМАТИЧЕСКОМ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИИ

Хлор — типичный солеобразующий анион, участвующий в природных процессах либо в виде солей сильных оснований (Na, K, Ca), либо в виде соляной кислоты. Образование в эндогенных условиях собственных минералов хлора (скаполит, содалит, дашкесанит) наблюдается весьма редко и не играет существенной роли в геохимическом балансе данного элемента.

Высококонцентрированные хлоридные растворы обладают строением, отличным от структуры чистой воды, и характеризуются в гидротермальных условиях повышенной растворяющей способностью в отношении многих труднорастворимых веществ. В связи с этим представляет интерес рассмотрение возможности переноса рудного вещества флюидами с высоким содержанием хлористых солей.

Фазовые равновесия в системах силикат—NaCl

Высокотемпературные минеральные равновесия, удовлетворительно описываемые в рамках систем силикат—хлорид, реализуются в природе, по-видимому, относительно редко. К ним приближаются случаи контактового взаимодействия изверженных пород со слоями эвалоритов (Павлов, Рябчиков, 1968). В то же время разрезы силикат—NaCl являются граничными для более общих систем, характеризующих взаимодействие силикатов с водно-солевыми растворами, и заслуживают в связи с этим детального изучения.

Отличительной особенностью большинства систем силикат—хлорид является ярко выраженная несмесимость силикатных и хлоридных расплавов. В системе $\text{SiO}_2\text{—NaCl}$ была найдена почти полная несмесимость двух жидких фаз (Котлова и др., 1960). В дальнейшем нами было найдено, что поле расслоения в жидком состоянии протягивается от этого граничного разреза далеко в глубь системы $\text{Na}_2\text{O—SiO}_2\text{—NaCl}$ (Рябчиков, 1963). Даже такое щелочное соединение, как дисиликат натрия, аналоги которого в природе отсутствуют, образует несмешивающуюся жидкость с хлористым натрием (рис. 27) и лишь при дальнейшем повышении щелочности силикатного расплава поле расслоения в жидком состоянии исчезает (рис. 28).

Прибавление к системе $\text{Na}_2\text{O—SiO}_2\text{—NaCl}$ окиси алюминия приводит к резкому сокращению взаимной смесимости силикатного и солевого расплавов. Это, в частности, относится к разрезам системы

$\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{NaCl}$, имитирующим составы естественных силикатных магм: эвтектика альбит+кварц- NaCl , эвтектика альбит+нефелин - NaCl (Рябчиков, 1963), альбит - NaCl (Рябчиков, 1961; Koster van Groos, Wyllie, 1969; Делицин Мелентьев, 1968; Когарко, Рябчиков, 1969), нефелин - NaCl (Когарко, Рябчиков, 1969).

В частности, в разрезе альбит-галит силикатный расплав в равновесии с хлоридным содержит при температурах $1100-1200^\circ\text{C}$ 2,5-3% NaCl , а растворимость силикатов в хлоридном расплаве ниже предела чувствительности обычных методов анализа (Рябчиков, 1963; Koster van Groos, Wyllie, 1969; Делицин, Мелентьев, 1968).

Температура монотектического равновесия $L_{\text{Sil}} = L_{\text{Chl}} + \text{Ab}$ в разрезе альбит-галит была определена экспериментально как $1090 \pm 20^\circ\text{C}$ (Когарко, Рябчиков, 1969). Эти данные были использованы для построения соответствующей диаграммы состояния (рис. 29).

Интересно сравнить результаты опытов по определению величины понижения температуры плавления альбита в присутствии галитового расплава с результатами термодинамических расчетов. Из обобщенного уравнения Шредера

$$-RT \ln X_{\text{Ab}} \gamma_{\text{Ab}} = \Delta H_{\text{Ab}}^{\text{пл}} \left(1 - \frac{T}{T_{\text{Ab}}^{\text{пл}}}\right) \quad (118)$$

получаем

$$\Delta T = T_{\text{Ab}}^{\text{пл}} - T = - \frac{R (T_{\text{Ab}}^{\text{пл}})^2}{\Delta H_{\text{Ab}}^{\text{пл}}} \ln X_{\text{Ab}} \gamma_{\text{Ab}}, \quad (119)$$

где X_{Ab} - мольная доля альбитового компонента в расплаве; γ_{Ab} - его коэффициент активности; $\Delta H_{\text{Ab}}^{\text{пл}}$ - мольная теплота плавления альбита; $T_{\text{Ab}}^{\text{пл}}$ - температура плавления чистого альбита (1391°K); T - температура рассматриваемого равновесия; R - газовая постоянная. Величину γ_{Ab} можно оценить, пользуясь уравнениями Маргулеса (40). Для этого представим логарифм коэффициента активности NaCl в виде следующего выражения:

$$\frac{\ln \gamma_{\text{NaCl}}}{X_{\text{Ab}}^2} = \frac{1}{2} A + \frac{1}{3} B X_{\text{Ab}}, \quad (120)$$

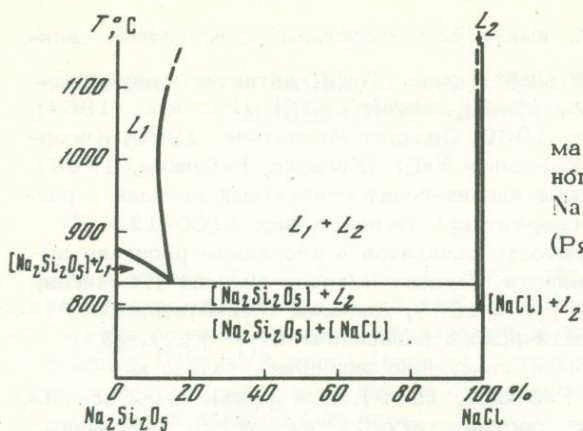


Рис. 27. Диаграмма состояния бинарного разреза $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5\text{-NaCl}$ (Рябчиков, 1963)

Рис. 28. Изотермическое сечение при 1100°C тройной системы $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-NaCl}$. (Поля кристаллических фаз не показаны)

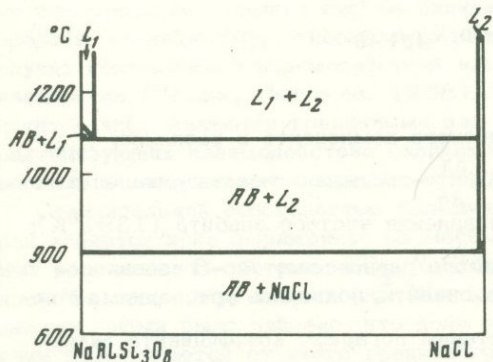
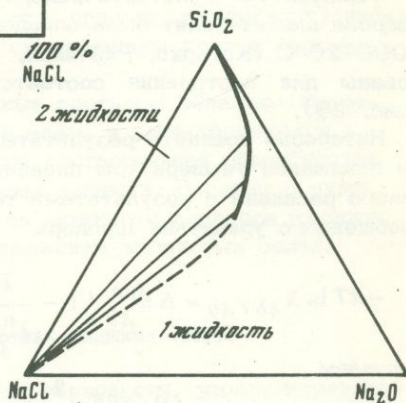


Рис. 29. Диаграмма состояния бинарного разреза альбит-галит (Когарко, Рябчиков, 1969). (В области составов, богатых NaCl , масштаб для наглядности нарушен)

откуда с помощью уравнений (40) и (41) получаем

$$\frac{\ln y_{Ab}}{X_{\text{NaCl}}^2} = \frac{1}{2}(A + B) - \frac{1}{3}B X_{\text{NaCl}} \quad (121)$$

Моноэвтектическое равновесие в рассматриваемой системе включает кристаллы альбита, силикатный расплав и почти чистый расплав

хлористого натрия, откуда следует, что $X_{\text{NaCl}}\gamma_{\text{NaCl}}=1$ или $\ln X_{\text{NaCl}}=-\ln \gamma_{\text{NaCl}}$. Подставляя это выражение в (120) и учитывая, что $X_{\text{Ab}}=1$, получаем

$$\frac{\ln X_{\text{NaCl}}}{X_{\text{Ab}}^2} = \frac{1}{2}A + \frac{1}{3}B. \quad (122)$$

Учитывая, что для системы альбит-NaCl, характеризующейся весьма широкой областью расслоения в жидком состоянии, и A и B должны быть положительны, получаем

$$-\frac{\ln X_{\text{NaCl}}}{X_{\text{Ab}}^2} = \frac{1}{2}A + \frac{1}{3}B < \frac{1}{2}(A+B). \quad (123)$$

Поскольку $X_{\text{NaCl}} \ll 1$, вторым членом в уравнении (121) можно пренебречь, после подстановки в него неравенства (123) получаем

$$\ln \gamma_{\text{Ab}} > -\frac{X_{\text{NaCl}}^2}{X_{\text{Ab}}^2} \ln X_{\text{NaCl}}. \quad (124)$$

Подставляя неравенство (124) в уравнение (119) окончательно имеем

$$\Delta T \lesssim -\frac{R(T_{\text{Ab}}^{\text{пл}})^2 \left[\ln X_{\text{Ab}} - \frac{X_{\text{NaCl}}^2}{X_{\text{Ab}}^2} \ln X_{\text{NaCl}} \right]}{\Delta H_{\text{Ab}}^{\text{пл}}}. \quad (125)$$

Принимая концентрацию NaCl в силикатном расплаве из монотектического равновесия равной 3 вес.%, подставляя в формулу (125)

$\Delta H_{\text{Ab}}^{\text{пл}} = 13150$ кал/моль, получаем для единичных формульных количеств $\text{Na}_{0,25}\text{Al}_{0,25}\text{Si}_{0,75}\text{O}_2$ и NaCl (что отвечает приблизительно равным мольным объемам обоих компонентов) $\Delta T \lesssim 31^\circ$, а для единичных формульных количеств $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ и NaCl: $\Delta T \lesssim 28^\circ$. Эти расчеты в первом приближении согласуются с результатами закалочных опытов $\Delta T \approx 30^\circ$ (Когарко, Рябчиков, 1963).

Аналогичные расчеты, проведенные для разреза (эвтектика альбит+тридимит) - NaCl, также показывают, что в присутствии хло-

ридного расплава температура плавления силикатов понижается не более, чем на 30° . При этом использовалась такая же величина растворимости хлористого натрия в силикатном расплаве, что и для разреза альбит-галит (3 вес.%). Точное значение растворимости хлорида в эвтектике альбит-тридимит неизвестно, так как высокая вязкость силикатного расплава затрудняет достижение равновесия в данном разрезе.

Кроме работы с синтетическими силикатными системами, мы попытались также оценить размеры областей расслоения в жидком состоянии в смесях естественных горных пород с NaCl . Для этого были использованы образцы долерита из трапповой интрузии, нефелинового сиенита (луяврита) и средняя проба гранитного пегматита, близкого по составу к тройному минимуму в системе кварц-альбит-ортоклаз. Смесь силикатной породы (0,75 г) с хлористым натрием (10 г) помещалась в корундовый тигель и выдерживалась от 6 до 100 ч при температуре 1300°C . Для предотвращения улетучивания хлоридов тигель с навеской накрывался другим корундовым тиглем и помещался в третий более крупный тигель, который засыпался доверху окисью алюминия. С целью доказательства установления равновесия проводились две параллельные плавки: в одном случае тонкоистертый порошок силикатной породы смешивался перед плавкой с хлористым натрием посредством истирания в фарфоровой ступке в течение одного часа, а в другом — хлористый натрий насыпался в тигель поверх предварительно проплавленного слоя силикатного стекла. В первом случае возможно завышение содержания хлора в силикатном слое вследствие захвата силикатным расплавом капелек хлоридной жидкости в ходе расслоения из перемешанной массы; во втором — равновесие достигалось посредством диффузии NaCl от поверхности раздела внутрь силикатного расплава, а при недостаточно длительной выдержке имелась возможность занижения концентрации хлора в силикатной жидкости. Анализы стекол параллельных плавок дали в случае диабазового и луювритового расплавов содержания хлора, совпадающие в пределах $\pm 0,05$ – $1,02\%$ и $1,00\%$ (диабаз), $0,9\%$ и $0,8\%$ (луяврит). Для расплава гранитного пегматита полученное значение растворимости хлоридов щелочей составляет $0,3 \pm 0,05\% \text{ Cl}$.

Термодинамические свойства расплавов системы $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ при высоких температурах и давлениях

Термодинамические свойства высококонцентрированных жидких растворов системы $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ могут быть получены на основе обработки данных по составам равновесных фаз вдоль трехфазовой кривой галит+жидкость+пар (Keevil, 1942; Sourirajan, Kennedy, 1962). Поскольку в данном равновесии присутствует кристаллический галит, активность NaCl в жидкой фазе (стандартное состояние — чистый расплав хлористого натрия) определяется из следую-

щего выражения:

$$RT \ln a_{\text{NaCl}}^L = -\Delta G_{\text{NaCl}}^{\text{пл}}, \quad (126)$$

где $\Delta G_{\text{NaCl}}^{\text{пл}}$ — свободная энтальпия плавления чистого галита при данных температуре и давлении. Зависимость свободной энтальпии плавления галита вдоль трехфазовой кривой можно найти из формулы

$$\Delta G_{\text{NaCl}}^{\text{пл}} = -\Delta S_{\text{NaCl}}^{\text{пл}*} (T - T^*) - \left(\int_{T^*}^T \frac{\Delta c_p^{\text{пл}}}{T} dT \right) (T - T^*) + P \Delta V_{\text{NaCl}}^{\text{пл}}, \quad (127)$$

где $\Delta S_{\text{NaCl}}^{\text{пл}*}$ — энтропия плавления при одной атмосфере и температуре плавления чистых кристаллов галита ($T^* = 1074^\circ\text{К}$); $\Delta c_p^{\text{пл}}$ — изменение теплоемкости при плавлении; $\Delta V_{\text{NaCl}}^{\text{пл}}$ — изменение объема при плавлении. Подставляя $\Delta S_{\text{NaCl}}^{\text{пл}*} = 6,27$ кал/град-моль, $T^* = 1074^\circ\text{К}$, $c_p^{\text{ТВ}} = 10,98 + 3,90 \cdot 10^{-3} T$ кал/град-моль, $c_p^{\text{ж}} = 16,0$ кал/град-моль; $\Delta V_{\text{NaCl}}^{\text{пл}} = 0,149$ кал/бар-моль (Kubaschewski, Evans, 1958, Robie, Waldbaum, 1968, Clark, 1959) получаем

$$\Delta G_{\text{NaCl}}^{\text{пл}} = [6,27 + 5,02 \ln \frac{T}{1074} - 3,9 \cdot 10^{-3} (T - 1074)] (T - 1074) + P \cdot 0,149. \quad (128)$$

Рассчитывая a_{NaCl}^L для различных температур и давлений вдоль трехфазовой кривой по уравнению (126) и обрабатывая результаты на основе уравнений Маргулеса, находим, что поведение активности NaCl в водно-солевых расплавах рассматриваемой системы хорошо описывается следующим уравнением:

$$RT \ln a_{\text{NaCl}}^L = RT \ln x_{\text{NaCl}}^L - (1 - x_{\text{NaCl}}^L)^2 3920 + 2760 (1 - x_{\text{NaCl}}^L)^2. \quad (129)$$

Сравнение величин $RT \ln \gamma_{\text{NaCl}}^L = RT \ln \frac{a_{\text{NaCl}}^L}{X_{\text{NaCl}}^L}$, вычисленных из уравнения (129) и из понижения точки плавления NaCl вдоль трехфазовой кривой, приводится на рис. 30.

Уравнение (129) предполагает равенство нулю избыточной энтропии в жидких фазах системы NaCl-H₂O. Учитывая это, можно рассчитать проекции изоконцентрат ликвидуса галита в P-T координатах в системе NaCl-H₂O выше трехфазовой кривой. Для этой цели рассмотрим уравнение равенства химических потенциалов в твердой и жидкой фазах $\mu_{\text{NaCl}}^S = \mu_{\text{NaCl}}^L$.

Дифференцируя при постоянном составе расплава, получаем

$$-S_{\text{NaCl}}^S dT + V_{\text{NaCl}}^S dP = -\bar{S}_{\text{NaCl}}^L dT + \bar{V}_{\text{NaCl}}^L dP,$$

или с учетом подчинения энтропии жидкой фазы законам регулярных растворов $\bar{S}_{\text{NaCl}}^L = S_{\text{NaCl}}^{OL} - R \ln X_{\text{NaCl}}^L$ (где S_{NaCl}^{OL} - мольная энтропия чистого расплава NaCl при данных условиях) и, полагая отсутствие избыточного объема смешения ($\bar{V}_{\text{NaCl}}^L = V_{\text{NaCl}}^{OL}$), получаем

$$-S_{\text{NaCl}}^S dT + V_{\text{NaCl}}^S dP = -(S_{\text{NaCl}}^{OL} - R \ln X_{\text{NaCl}}^L) dT + V_{\text{NaCl}}^{OL} dP,$$

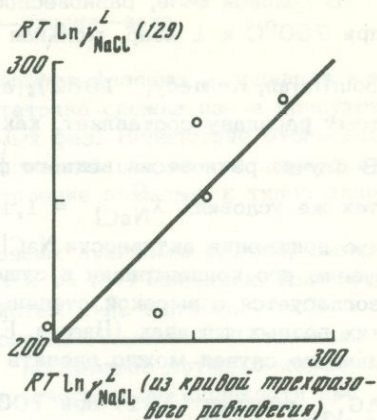
откуда после преобразования находим

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{X_{\text{NaCl}}^L} &= \text{const} = \frac{\Delta S_{\text{NaCl}}^{\text{пл}} - R \ln X_{\text{NaCl}}^L}{\Delta V_{\text{NaCl}}^{\text{пл}}} = \\ &= \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{X_{\text{NaCl}}^L=1} = -\frac{R \ln X_{\text{NaCl}}^L}{\Delta V_{\text{NaCl}}^{\text{пл}}}. \end{aligned} \quad (130)$$

Изоконцентраты поверхности ликвидуса системы NaCl-H₂O, рассчитанные с помощью уравнения (130), изображены на рис. 31. Построенные на основе этой диаграммы изобарические сечения будут использованы ниже, при рассмотрении фазовых равновесий с участием галита, силикатов и воды.

Результаты проведенных расчетов могут быть использованы также для оценки летучести хлористого натрия в газовой фазе NaCl-H₂O при докритических для данной системы давлениях. Так, при 700°C и 1 кбар газовая фаза с $X_{\text{NaCl}}^G = 0,013$ находится в

Рис. 30. Проверка при-
ложимости уравнения (129)
к системе NaCl-H₂O



равновесии с жидкостью $X_{\text{NaCl}}^L = 0,3-0,45$ (Sourirajan, Kennedy, 1962), что отвечает $a_{\text{NaCl}}^L = 0,35-0,5$ или $f_{\text{NaCl}} = 1,10 \cdot 10^{-10} - 1,5 \cdot 10^{-10}$ бар. В то же время из данных Уэллмана (Wellman, 1970), по термодинамическим свойствам паровой фазы системы NaCl-H₂O, полученным на основе экспериментального изучения реакции разложения содалита, вытекает, что летучесть хлористого натрия в этих условиях равна $f_{\text{NaCl}} = 5 \cdot 10^{-14}$ бар. Таким образом, данные Уэллмана резко расходятся с результатами термодинамической обработки данных по фазовым равновесиям в системе NaCl-H₂O, что, по-видимому, связано с методическими трудностями применения метода росы (использованного Уэллманом) к системам, содержащим NaCl.

Для дополнительной проверки применимости полученных термодинамических данных к минеральным равновесиям, рассчитаем свободные энтальпии реакции

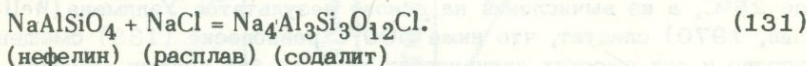
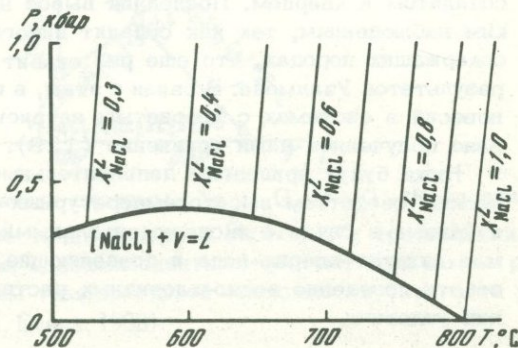


Рис. 31. P-T диаграмма системы NaCl-H₂O с рассчитанными изоконцентраторами поверхности ликвидуса галита

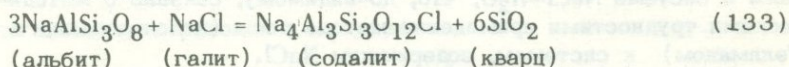


В газовой фазе, равновесной с жидкостью системы $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ при 700°C и 1 кбар, мольная доля NaCl составляет $X_{\text{NaCl}}^G = 0,0127$ (Sourirajan, Kennedy, 1962), а активность NaCl по отношению к чистому расплаву составляет, как показано выше, $a_{\text{NaCl}}^L = 0,35-0,5$.

В случае равновесия водного флюида с нефелином и содалитом при тех же условиях $X_{\text{NaCl}}^G = 1,1 \cdot 10^{-3}$ (Wellman, 1970). Полагая, что понижение активности NaCl происходит пропорционально уменьшению его концентрации в существенно водной газовой фазе, что согласуется с высокой степенью ассоциации солей в надкритических водных флюидах (Barnes, Ernst, 1963) величину a_{NaCl} для данного случая можно оценить как $3 \cdot 10^{-2} - 4 \cdot 10^{-2}$, откуда ΔG_{131}^0 реакции (131) при 700°C равна -6410 ± 340 кал. При $1390 \pm 10^\circ\text{C}$ содалит может находиться в равновесии с карнегитом и расплавом хлористого натрия, откуда свободная энтальпия реакции (131), с участием карнегита равна нулю, а при замене карнегита на нефелин с учетом свободной энтальпии этого полиморфного превращения $\Delta G_{131}^0 = -50$ кал. Проводя линейную интерполяцию и экстраполяцию между значениями $\Delta G_{131(700^\circ\text{C})}^0 = -6410$ кал и $\Delta G_{131(1390^\circ\text{C})}^0 = -50$ кал получаем $\Delta G_{131}^0 = -15377 + 9,22T$.

(132)

Расчет свободной энтальпии реакции



с использованием уравнения (132) и табулированных термодинамических данных (Robie, Waldbaum, 1968) показывает, что это равновесие сдвинуто в левую сторону при всех температурах вплоть до 25°C , а из вычислений на основе результатов Уэллмана (Wellman, 1970) следует, что ниже 500°C равновесие (133) смещено вправо и при высоких активностях NaCl альбит должен замещаться содалитом и кварцем. Последний вывод не отвечает минералогическим наблюдениям, так как содалит никогда не встречается в кварц-содержащих породах, что еще раз ставит под сомнение правильность результатов Уэллмана. В связи с этим, в последующих расчетах равновесий в системах с хлористым натрием и водой будет использовано полученное нами уравнение (129).

Ниже будут приведены дополнительные данные по термодинамическим свойствам высокотемпературных флюидов хлорид-вода, полученные в связи с экспериментальными исследованиями в системах силикат-хлорид-вода и позволяющие, в частности, охарактеризовать поведение водно-хлоридных растворов в надкритических для них условиях.

риантные линии, в равновесиях которых участвуют те же фазы, что и в инвариантных точках рассмотренной выше бинарной системы. Если эти моновариантные линии пересекаются, появляется пятифазная инвариантная точка, в которой сосуществуют две жидких фазы, кристаллы силиката, галит и газ. Из этой инвариантной точки должны выходить еще три моновариантные линии. Взаимное соотношение

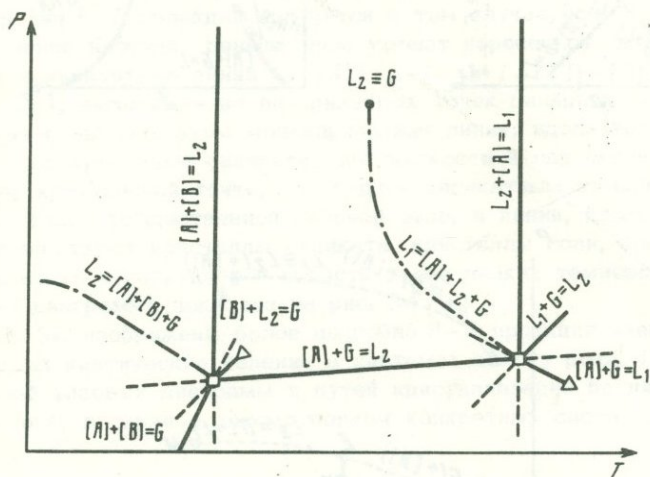


Рис. 34. P - T диаграмма системы силикат (A) - соль (B) - вода, в которой отсутствует пятифазная инвариантная точка $[A]+[B]+L_1+L_2+G$

Обозначения те же, что и для рис. 33, $L_2 \equiv G$ - критическая точка на моновариантной линии, в которой газовая фаза и водно-хлоридная жидкость становятся тождественными.

Продолжение подписи 33.

Условные обозначения: $[A]$ - кристаллы силиката, $[B]$ - кристаллы соли, L_1 - жидкая фаза, обогащенная силикатным компонентом, L_2 - жидкая фаза, обогащенная соевым компонентом, G - газовая фаза. Треугольниками обозначены инвариантные точки однокомпонентных систем, квадратами - инвариантные точки бинарной системы $A-B$, а звездочкой - инвариантная точка тройной системы. Сплошными линиями обозначены стабильные лучи моновариантных линий бинарной системы $A-B$, пунктирами - их метастабильные лучи. Штрих-пунктирные линии - стабильные лучи неинвариантных линий тройной системы $A-B-H_2O$; точечные линии - их метастабильные лучи

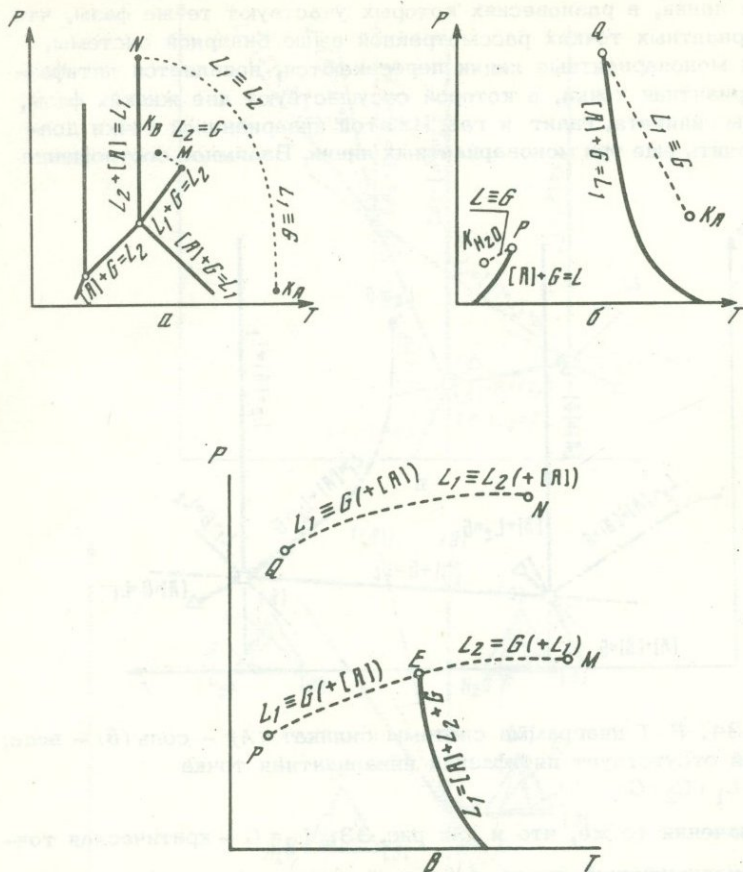


Рис. 35. Расположение критических точек и критических кривых системы силикат (A) – соль (B) – вода (b) и граничных систем силикат (A) – соль (B) (a) (35) и силикат (A) – вода (б) (35) на P–T плоскости. K_A, K_B, K_{H_2O} – критические точки соответствующих однокомпонентных систем; N и M – конечные критические точки бинарной системы силикат – соль; P и Q – конечные критические точки системы силикат – вода; точечные линии – критические кривые, знак \equiv стоит между символами фаз, между которыми вдоль критической кривой исчезает различие; в скобках указаны дополнительные фазы, присутствие которых делает критическую кривую моновариантной; E – конечная критическая точка тройной системы, в которой газ (G) становится тождественным жидкой фазе, бедной силикатным компонентом (L_2) в присутствии кристаллов силиката ([A]) и силиката расплава (L_1)

моновариантных линий тройной системы на P - T плоскости между собой и с моновариантными линиями граничной бинарной системы могут быть выяснены на основе концентрационных схем с помощью правил Скрейнмакера (1948) и предложенного нами приема (Рябчиков, 1965_B). Более подробно подобные построения были рассмотрены нами раньше (Рябчиков, 1969). На рис. 33 показана одна из возможных P - T схем системы силикат - $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ при условии наличия пятифазной инвариантной точки.

Другой тип P - T проекции получится в том случае, если критические явления наступят раньше, чем успеют пересечься четырехфазные моновариантные линии $L_1 + [A] + L_2 + G$ и $L_2 + [A] + [B] + G$ (см. рис. 33), выходящие из инвариантных точек бинарной системы силикат-соль. При этом моновариантная линия, вдоль которой сосуществуют кристаллы силиката, две жидкости и газ окончится в конечной критической точке, где бедная силикатным компонентом жидкость станет тождественной газовой фазе, а линия, вдоль которой сосуществуют кристаллы силиката, кристаллы соли, богатая солью жидкость и газ, уйдет в область более низких температур. Такая P - T диаграмма показана на рис. 34.

На рис. 35 изображены более подробно P - T проекции элементов, описывающих критические явления в системах такого рода. Построение сечений фазовых диаграмм и путей кристаллизации по ним будет дано ниже в связи с рассмотрением конкретных систем.

Система $\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$

Экспериментальное изучение фазовых равновесий в системе $\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ (Рябчиков, 1969) показало, что ее P - T диаграмма принадлежит к первому из описанных выше типов, т.е. на ней присутствует пятифазная инвариантная точка, отвечающая равновесию газа, силикатного расплава, солевой жидкости, твердого галита и кристаллического дисиликата натрия (рис. 36).

Для выяснения последовательности фазовых переходов в рассматриваемой системе при изменении температуры и давления можно воспользоваться методом построения серии изобарически-изотермических концентрационных диаграмм. Одно из таких сечений изображено в качественной форме на рис. 37. Оно относится к сектору P - T диаграммы, заключенному между моновариантными линиями

$$L_2 = [\text{NaCl}] + G + L_1 \text{ и } [\text{NaCl}] + L_1 = L_2 + [\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5].$$

Здесь L_1 - силикатный расплав; L_2 - хлоридная жидкость; G - газ; квадратные скобки обозначают твердые фазы. Более удобным является построение изобарически политермических перспективных проекций на плоскость $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ (ось составов) - температура. При этом оказывается возможным изобразить только проекции по-

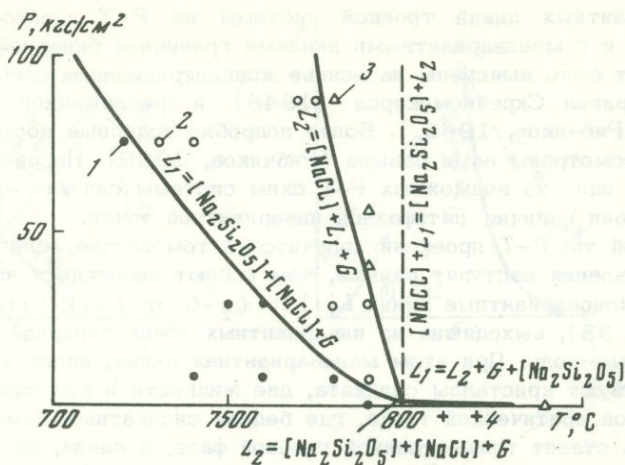


Рис. 36. P - T диаграмма системы $\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$, построенная по полученным нами экспериментальным данным; $[\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5]$ и $[\text{NaCl}]$ – кристаллы дисиликата натрия и хлористого натрия; L_1 – силикатный расплав; L_2 – хлоридноводный расплав; G – газовая фаза

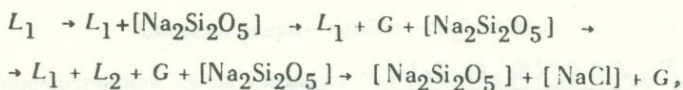
1 – экспериментальные точки, отвечающие фазовой ассоциации

$[\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5] + [\text{NaCl}] + G$; 2 – $L_1 + [\text{NaCl}] + G$; 3 – $L_1 + L_2 + G$;

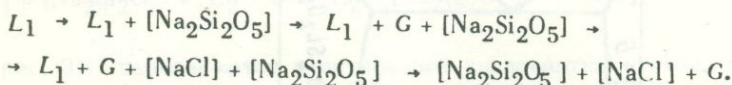
4 – $[\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5] + L_2 + G$

лей устойчивости фазовых ассоциаций, содержащих кристаллический силикат, но именно такие равновесия и представляют наибольший интерес с точки зрения геологических интерпретаций. Объединение нескольких таких проекций на изобарической диаграмме с вертикальной осью температур позволяет изобразить взаимоотношения между фазовыми полями в виде плоской диаграммы, геометрически весьма схожей с фазовыми диаграммами для бинарных систем. На рис. 38 показаны две таких схематических изобарически-политермических проекций, одна из которых относится к давлению ниже инвариантной точки, а другая к давлению более высокому, чем в инвариантной точке.

Как видно, эти две изобарно-политермические проекции, относящиеся к разным давлениям, существенно отличаются друг от друга, и, следовательно, пути кристаллизации одного и того же расплава в рассматриваемой системе при разных давлениях будут различными. Например, последовательность смены фазовых ассоциаций при изобарическом охлаждении первоначально гомогенного силикатного расплава с соотношением компонентов $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \gg \text{H}_2\text{O} > \text{NaCl}$ при давлении ниже, чем в инвариантной точке, будет иметь следующий вид:



а при давлении выше, чем в инвариантной точке, эта последовательность будет иной:

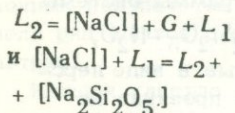


Эти пути кристаллизации показывают, что в ходе изобарической кристаллизации при давлении ниже пятифазной инвариантной точки происходит отделение от силикатного расплава водно-солевой жидкости с последующей ее раскристаллизацией и образованием кристаллического галита, а при изобарической кристаллизации расплава того же состава при давлении выше инвариантной точки отделения водно-хлоридной жидкости не произойдет и кристаллы галита будут выпадать непосредственно из силикатного расплава.

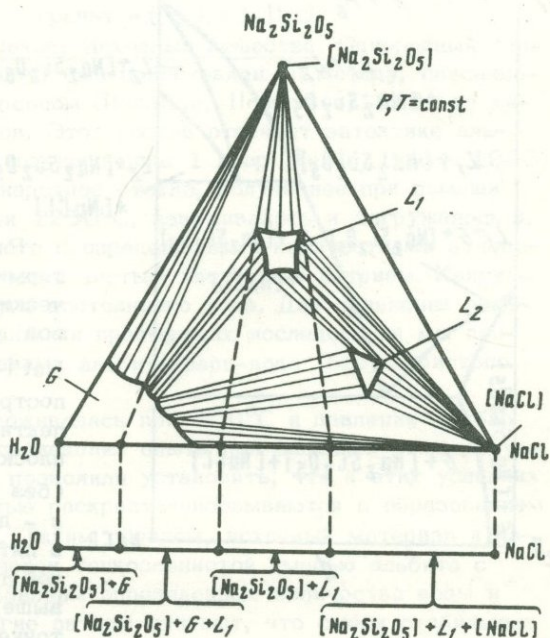
Аналогичное изменение хода кристаллизации в зависимости от давления, по-видимому, характерно для ряда других систем, имеющих большое геологическое значение и, в частности, для некоторых систем силикат-сульфид-вода.

Рис. 37. Схематическая концентрационная диаграмма изобарически-изотермического сечения системы

$NaCl-Na_2Si_2O_5-H_2O$, относящаяся к участку $P-T$ диаграммы между моновариантными линиями



(см. рис. 36). Показан метод получения перспективных проекций фазовых полей с участием силиката на ось $NaCl-H_2O$



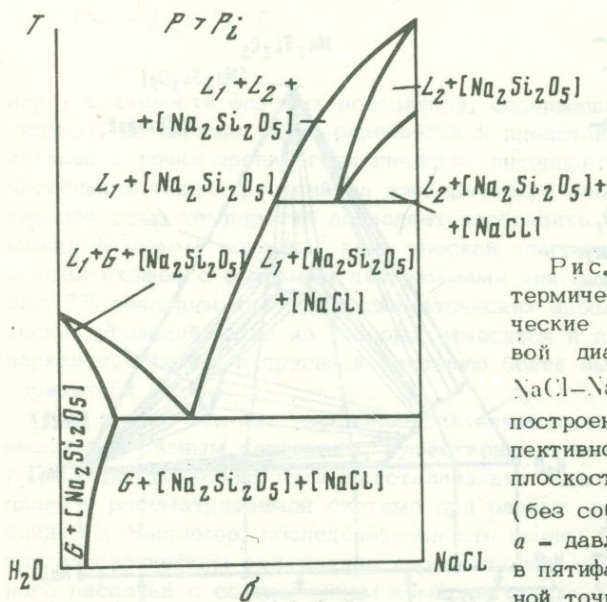
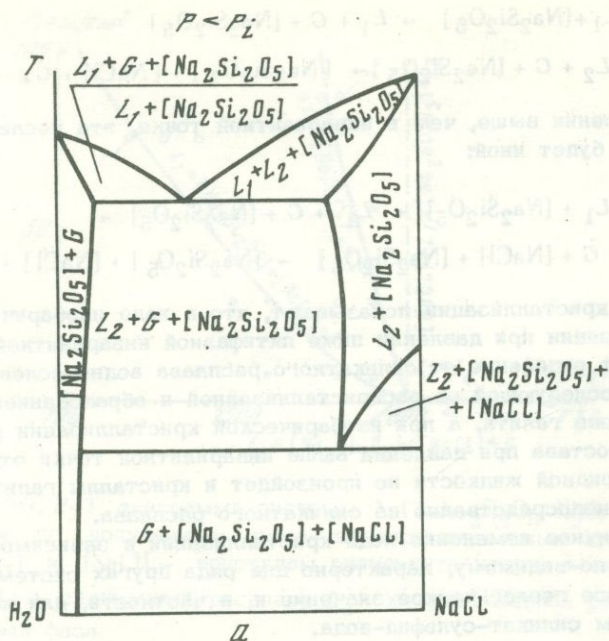


Рис. 38. Поли-термические изобарические сечения фазовой диаграммы системы $\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$, построенные в виде перспективной проекции на плоскость $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-T$ (без соблюдения масштаба) a - давление ниже, чем в пятифазной инвариантной точке, b - давление выше, чем в этой же точке

Система кварц—альбит—галит—вода

Рассмотренная выше система $\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ отличается необычайно низкой температурой плавления силикатного компонента (875°C). Вследствие этого инвариантные линии

$$L_1 = [\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5] + L_2 + G \text{ и } L_2 = [\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5] + [\text{NaCl}] + G$$

(см. рис. 36) пересекаются в пятифазной инвариантной точке, т.е. эта система относится к первому из двух выделенных выше типов тройных систем с несмесимостью в жидком состоянии. Все породообразующие силикаты имеют гораздо более высокие температуры плавления, поэтому пересечение указанных выше моновариантных линий на $P-T$ диаграммах систем породообразующий силикат - $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ и появление инвариантной точки маловероятно. Моновариантные линии типа $L_1 + L_2 + [A] + G$ (где $[A]$ - кристаллические силикаты) должны заканчиваться в этом случае в конечных критических точках, в которых газовая фаза становится тождественной водно-солевой жидкости, т.е. $P-T$ диаграммы этих систем должны относиться ко второму из выделенных типов.

Для получения более детальных сведений по системе породообразующий силикат - $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ мы провели эксперименты в системе альбит-кварц - $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ при $P=1000 \text{ кгс/см}^2$ (Рябчиков, Хамилтон, 1971). Разрез (эвтектика альбит-кварц) + $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ в этой системе, по-видимому, с достаточной степенью приближения имитирует поведение системы гранит - $(\text{Na},\text{K})\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$.

Экспериментальный метод. Исходные вещества. Однородный гель состава $\text{Ab}_{59}\text{Qz}_{41}$ (по весу) был приготовлен по методу, описанному Хамилтоном и Хендерсоном (Hamilton, Henderson, 1968) из химически чистых реактивов. Этот состав отвечает эвтектике альбит-кварц при давлении водяного пара 1 кбар (Tuttle, Bowen, 1958). Силикатный гель или однородное стекло, полученное при помощи плавления этого геля при 1250°C , взвешивалось и загружалось в платиновые капсулы вместе с определенными количествами деионизированной воды и химически чистым хлористым натрием. Капсулы затем заваривались в дуге постоянного тока. Для сравнения полученных результатов с данными предыдущих исследований мы провели ряд опытов с составами альбит-кварц-вода (без хлористого натрия).

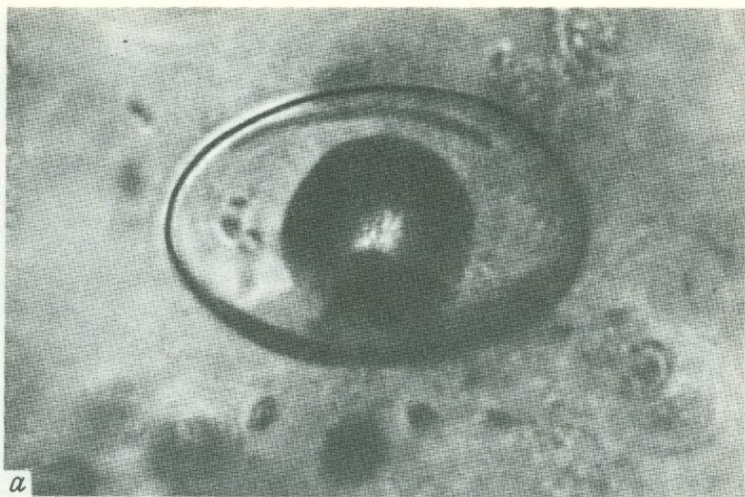
Каждая капсула выдерживалась при 700°C и давлении 1 кбар в течение 10-20 ч до проведения опыта при заданной температуре. Предварительные опыты позволили установить, что в этих условиях и гели и стекла полностью раскристаллизовываются с образованием смеси альбита и кварца. Таким образом, исходный материал в наших опытах был представлен тонкозернистой смесью альбита с кварцем, к которым добавлены определенные количества воды и хлористого натрия. Многие авторы считают, что смеси стабильных

кристаллических фаз следует предпочесть в качестве исходных материалов при изучении фазовых равновесий стеклам и гелям (Fyfe, 1960). Мы также установили, что использование гелей и стекол в качестве исходных веществ для рассматриваемой системы приводит к несогласующимся между собой результатам, а температура эвтектики в системе альбит-кварц при давлении водяного пара 1 кбар получается равной $770-780^{\circ}\text{C}$, что на $20-30^{\circ}$ ниже ранее опубликованного значения (Tuttle, Bowen, 1958), даже если продолжительность опытов составляла 7-10 дней. При использовании раскристаллизованной смеси в качестве исходного вещества получаем температуру эвтектики альбит-кварц при давлении водяного пара 1 кбар, равную $803 \pm 5^{\circ}\text{C}$, что согласуется с ранее опубликованными значениями (Tuttle, Bowen, 1958), и результаты различных экспериментов находятся в этом случае во взаимном согласии.

Аппаратура. Для проведения большинства экспериментов использовались бомбы с холодным затвором (Tuttle, 1949). Температуры измерялись хромель-алюмелевыми термодарами, армированными инконелем, которые помещались в специальные отверстия, просверленные в бомбах так, чтобы горячие слои находились на уровне образцов. Была проведена серия контрольных опытов для сравнения показаний этих внешних термодар с показаниями термодар, расположенных во внутреннем канале бомбы на месте образца. Во всех случаях различие показаний не выходило за пределы 5° (в интервале $800-900^{\circ}\text{C}$). Было также показано, что в присутствии воды при давлении 1 кбар показания внутренней термодары не изменяются (в сравнении с сухими условиями при атмосферном давлении). Предполагается, что точность измерения температур отвечает $\pm 5^{\circ}$. Все эксперименты проводились при давлении водяного пара 1 кбар (согласно нашим оценкам, отклонения давления от этой величины не превышали $\pm 5\%$).

Фазы и их диагностика. Диагностика фаз в закаленных продуктах проводилась главным образом с помощью поляризационного микроскопа. В отдельных случаях приходилось прибегать к помощи рентгеновской дифрактометрии. Оптические и рентгенометрические данные для кристаллических силикатов в продуктах наших опытов в точности соответствуют эталонным данным для кварца и высокоальбита. Силикатные расплавы в изучаемой системе легко закаливаются в стекле с коэффициентом светопреломления $\sim 1,480$.

О наличии в условиях экспериментов несиликатных флюидных фаз - водяного пара и хлоридной жидкости можно судить на основании изучения микровключений в закаленных силикатных стеклах. Включения, отвечающие захваченной хлоридной жидкости, заполнены при комнатной температуре небольшими кубиками галита, насыщенным водным раствором и газовыми пузырьками, в то время как включения, образованные в результате захвата газовой фазы, заполнены при комнатной температуре ненасыщенным водным раствором и более крупным газовым пузырьком.



а

Рис. 39. Два типа микровключений: водный раствор+газ (а) и насыщенный раствор+галит+газ (б) в закаленном стекле, полученном в результате опыта 165 (805°C , 1 кбар, $\text{NaCl}/(\text{H}_2\text{O}+\text{NaCl}) = 0,06$)



б

В опытах при температурах выше силикатного солидуса с составами, характеризующимися отношением $\text{NaCl}/(\text{NaCl}+\text{H}_2\text{O}) = 0,06$ (по весу), силикатные стекла в продуктах закалки всегда имели оба типа включений (рис. 39). Согласно визуальной оценке относительных объемов фаз, заполняющих включения с галитом, состав

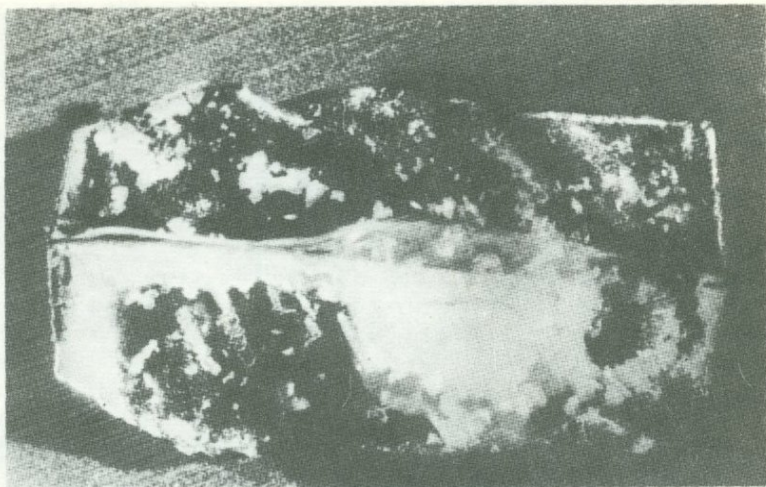


Рис. 40. Дендритовидные агрегаты галита в продуктах опыта 21 (820°C , 1 кбар, $\text{NaCl}/(\text{NaCl}+\text{H}_2\text{O}) = 0,56$)

хлоридной жидкости, равновесной с газом и силикатным расплавом, должен лежать в интервале 60–90% NaCl. Сходные результаты получались и в опытах с другими значениями отношений $\text{NaCl}/(\text{NaCl}+\text{H}_2\text{O})$.

Составы с отношением $\text{NaCl}/(\text{NaCl}+\text{H}_2\text{O})$, попадающим в интервал 0,06–0,25, содержали в закаленном стекле два типа микровключений (что указывает на существование двух несиликатных флюидных фаз), в то время как вне силикатной бульки находился только однородный раствор хлористого натрия. Это очевидно связано с гомогенизацией при охлаждении смеси хлоридной жидкости и паровой фазы вне силикатной бульки. Описанные взаимоотношения находятся в полном согласии с данными Сурираяна и Кеннеди (Sourirajan, Kennedy, 1962) по системе $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$, согласно которым взаимная растворимость двух флюидных фаз в этой системе повышается при изобарическом охлаждении. Те же самые фазы в случае, если они захватываются стеклом, оказываются отделенными друг от друга и гомогенизация при охлаждении не имеет места.

В случае закалки составов с отношением $\text{NaCl}/(\text{NaCl}+\text{H}_2\text{O})$ выше 0,25 вне силикатной бульки содержится насыщенный раствор и некоторое количество кристаллов галита. Форма зерен галита варьирует в зависимости от величины отношения $\text{NaCl}/(\text{NaCl}+\text{H}_2\text{O})$ в смеси: при $0,3 < \text{NaCl}/(\text{NaCl}+\text{H}_2\text{O}) < 0,5$ галит образует крупные (1–2 мм) правильные кубики, при $0,5 < \text{NaCl}/(\text{NaCl}+\text{H}_2\text{O}) < 0,6$ формируются дендритовые агрегаты (рис. 40), а при $\text{NaCl}/(\text{NaCl}+\text{H}_2\text{O}) > 0,6$ получают поликристаллические агрегаты, состоящие из зерен неправильной формы. При закалке получается картина, типичная для систем

с несмешивающимися жидкостями: плоские капли силикатного стекла окруженные влажным поликристаллическим галитом, причем границы между этими двумя частями абсолютно резкие. Агрегаты галита из этих опытов содержат небольшие (несколько микрон в диаметре) шарики изотропного материала с показателем преломления ниже стекла. Их появление возможно связано с выделением при закалке силикатного материала, первоначально растворенного в водно-хлоридной жидкости.

Растворимость воды в силикатных расплавах. Для изучения растворимости воды в силикатных расплавах рассматриваемой системы в платиновые ампулы загружались определенные количества воды и водного раствора хлористого натрия и грубозернистая фракция стекла состава $Ab_{59}Qz_{41}$. Заваренные ампулы выдерживались в течение суток при температуре $1050^{\circ}C$ и давлении 1 кбар, а затем температура снижалась до $850^{\circ}C$ (при 1 кбар) и опыт продолжался в этих условиях в течение 10 дней, после чего производилась закалка. После опыта капсулы очищались, промывались в растворе соляной кислоты, высушивались и взвешивались. Затем в стенке капсулы делалось отверстие и вся вода, не вошедшая в состав стекла, удалялась посредством нагревания в сушильном шкафу, а вес ее определялся по разности. Количество воды, вошедшей в стекло, определялось сравнением массы воды, не вошедшей в стекло, с массой воды, загруженной в капсулу до опыта. Стекла, извлеченные из капсул после опытов, были прозрачными и совершенно не содержали пузырьков. Проведение нескольких опытов, согласно описанной выше методике, позволило установить, что растворимость чистой воды в силикатном расплаве $Ab_{59}Qz_{41}$ при $850^{\circ}C$ и 1 кбар составляет 5,6% (по весу), а в случае 3% раствора $NaCl$ растворимость воды в тех же условиях составляет 5,1%.

Экспериментальные результаты. Параметры закалочных опытов и интерпретация их результатов даются в табл. 3. По этим данным и по результатам определенной растворимости воды в силикатных расплавах построены изотермически-изобарические фазовые диаграммы для ряда температур, представленные на рис. 41. При этом построении состав эвтектики альбит-кварц ($Ab_{59}Qz_{41}$ при $P_{H_2O} = 1$ кбар) условно рассматривался как единый компонент, а смесь альбита с кварцем — как одна фаза.

Из этих диаграмм видно, что при $850^{\circ}C$ имеются два фазовых треугольника: кристаллы силикатов ($AbQz$) + силикатный расплав (L_{Sil}) + хлоридный расплав (L_{Chl}) и $L_{Sil} + L_{Chl} + V$ (V — пар). При $810^{\circ}C$ присутствуют те же фазовые треугольники, но эта температура несколько ниже точки плавления галита при $P=1$ кбар ($824^{\circ}C$ — Clark, 1959). Вследствие этого на изобарическом сечении $810^{\circ}C$ показан узкий фазовый треугольник Hlt (галит) + $+AbQz + L_{Chl}$. При $795^{\circ}C$ силикатная жидкость отсутствует и фазовые треугольники $AbQz + L_{Sil} + L_{Chl}$ являются одним фазовым треугольником $AbQz + L_{Chl} + V$.

Таблица 3

Результаты опытов в системе $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-SiO}_2\text{-NaCl-H}_2\text{O}$ при давлении 1 кбар

№ опы-та	Тем-пе-ра-тура, °С	Продол-жительность опытов, ч	Состав смеси, вес. %			NaCl/H ₂ O + NaCl в смеси (по весу)	Фазовый состав продуктов закалки	Интерпретация результатов
			Ab ₅₉ Qz ₄₁	NaCl	H ₂ O			
1	2	3	4	5	6	7	8	9
111	795	70	75	0	25	0	Альбит, кварц, избыток раствора	Ab + Qz + V
112	795	70	76,44	0,47	23,09	0,02	То же	То же
113	795	70	74,21	1,07	25,72	0,04	"	"
114	795	70	74,38	2,05	23,57	0,08	"	"
159	800	50	75	0	25	0	Альбит, кварц, стекло, избыток раствора	Ab + Qz + L _{Sil} ⁺ + V
160	800	50	76,53	0,70	22,77	0,03	Альбит, кварц, стекло, избыток раствора. Включения в стекле одного типа: L + V	То же
161	800	50	71,72	1,70	26,58	0,06	Альбит, кварц, стекло, избыток раствора. Включения в стекле двух типов: L + V и L + V + Hlt	Ab + Qz + L _{Sil} ⁺ + L _{Sil} + V
162	800	50	70,00	7,5	22,5	0,25	То же	То же
163	805	50	75	0	25	0	Стекло, избыток раствора. Кристаллы отсутствуют. Включения одного типа: L + V	L _{Sil} + V

164	805	50	74,63	0,76	24,61	0,03	То же	То же
165	805	50	71,83	1,69	26,48	0,06	Стекло и небольшое количество кристаллов ($Ab+Qz$). Избыток раствора. Включения в стекле двух типов: $L+V+Hlt$ и $L+V$	$L_{Sil} + Ab + Qz + V + L_{Chl}$
166	805	60	74,24	6,44	19,32	0,25	То же	То же
102	810	80	75	0	25	0	Стекло и избыток раствора. Кристаллы отсутствуют. Включения одного типа: $L+V$	$L_{Sil} + V$
103	810	80	74,09	1,55	24,36	0,06	Стекло и избыток раствора. Включения $L+V+Hlt$. Кристаллы отсутствуют	$L_{Sil} + V + L_{Chl}$
104	810	80	70,65	4,40	24,95	0,15	То же	То же
105	810	80	62,69	9,33	27,98	0,25	Стекло. Кристаллы отсутствуют. Избыток раствора. Включения двух типов: $L+V+Hlt$ и $L+V$	"
115	810	240	33,69	33,69	32,62	0,51	Стекло, галит и избыток раствора. Включения в стекле $L+V+Hlt$	"
117	810	240	39,90	39,90	20,20	0,66	То же	То же
118	810	240	41,71	41,71	16,58	0,72	Стекло (~20%), кристаллы силикатов ($Ab+Qz$), галит и избыток раствора	$L_{Sil} + Ab + Qz + L_{Chl}$
139	810	50	42,02	42,02	15,96	0,72	Стекло, галит, избыток раствора. Включения в стекле $L+V+Hlt$	$L_{Sil} + L_{Chl} (+V?)$

Таблица 3 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7	8	9
140	810	50	41,66	41,66	16,70	0,71	Альбит, кварц, галит, избыток раствора. Стекло отсутствует	$Ab+Qz+L_{Chl}$
142	810	50	44,64	44,64	10,71	0,81	То же	То же
151	810	100	17,62	52,88	29,50	0,64	Стекло, галит, избыток раствора.	$L_{Sil}+L_{Chl}(+V?)$
152	810	100	19,22	57,68	23,10	0,71	Альбит, кварц, галит, избыток раствора. Стекло отсутствует	$Ab+Qz+L_{Chl}$
153	810	100	20,49	61,48	18,03	0,77	То же	То же
8	820	45	75	0	25	0	Стекло и избыток раствора. Кристаллы отсутствуют. Включения $L+V$	$L_{Sil} + V$
9	820	45	67,70	6,10	26,20	0,19	Стекло и избыток раствора. Кристаллы отсутствуют. Включения двух типов: $L+V+Hlt$ и $L+V$	$L_{Sil} + L_{Chl} + V$
106	820	70	78,24	5,44	16,32	0,25	То же	То же
10	820	45	55,70	16,60	27,40	0,38	Стекло, галит и избыток раствора. Включения в стекле $L+V+Hlt$	"
107	820	70	57,37	17,12	16,50	0,39	Стекло, галит и избыток раствора. Включения в стекле двух типов: $L+V$ и $L+V+Hlt$	"
20	820	70	62,10	18,90	19,00	0,50	Стекло, галит и избыток раствора. Включения в стекле $L+V+Hlt$	"

22	820	70	41,20	41,20	17,60	0,70	То же	То же
109	820	70	41,85	41,85	16,30	0,72	Альбит, кварц, галит, избыток раствора. Стекло отсутствует	$Ab+Qz+L_{Chl}$
23	820	70	45,60	45,60	8,80	0,84	То же	То же
83	850	15	69,60	7,60	22,80	0,25	Стекло, избыток раствора. Кристаллы отсутствуют. Включения двух типов: $L+V$ и $L+V+L_{Chl}$	$L_{Sil}+L_{Chl}+V$
28	850	90	39,50	39,50	21,00	0,65	Стекло, галит, избыток раствора. Включения в стекле $L+V+Hlt$	$L_{Sil}+L_{Chl}(+V?)$
131	850	100	41,98	41,98	16,04	0,72	То же	То же
132	850	100	44,00	44,00	12,00	0,79	Стекло (~50%), альбит, кварц, галит, избыток раствора	$L_{Sil}+Ab+Qz+L_{Chl}$
30	850	100	47,17	47,17	5,66	0,89	Альбит, кварц, галит, избыток раствора. Стекло отсутствует	$Ab+Qz+L_{Chl}$
134	850	100	48,96	48,96	2,07	0,96	То же	То же
147	850	50	19,10	57,30	23,40	0,71	Стекло, галит, избыток раствора. Включения в стекле $L+V+Hlt$	$L_{Sil}+L_{Chl}(+V?)$
148	850	50	20,20	60,50	19,30	0,76	То же	То же
149	850	50	21,40	64,40	14,20	0,82	Стекло, альбит, кварц, галит, избыток раствора	$L_{Sil}+Ab+Qz+L_{Chl}$
150	850	50	22,70	68,20	9,10	0,88	Альбит, кварц, галит, избыток раствора. Стекло отсутствует	$Ab+Qz+L_{Chl}$

Условные обозначения: Ab - альбит; Qz - кварц; Hlt - галит; L_{Sil} - силикатный расплав; L_{Chl} - хлоридный расплав; L - жидкий раствор в микровключениях; V - водяной пар

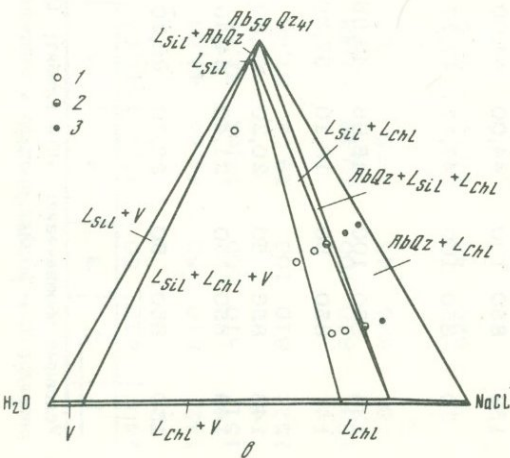
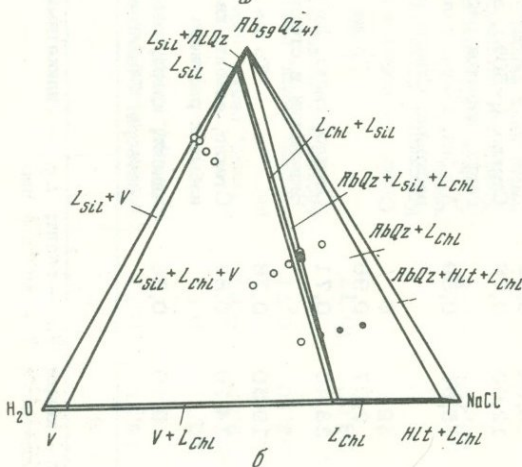
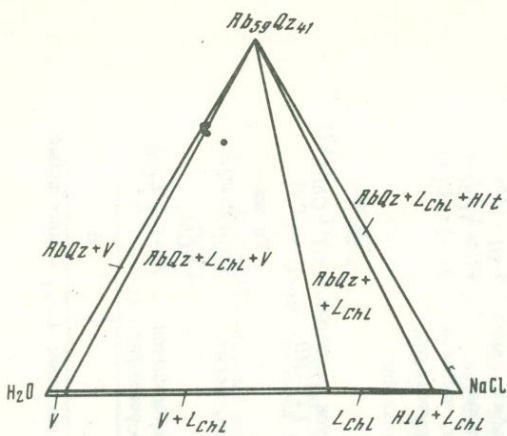


Рис. 41. Изотермически-изобарические сечения при различных температурах и давлении 1 кбар для системы

$Ab_{59}Qz_{41}-NaCl-H_2O$

а - 795°C; б - 810°C;

в - 850°C

1 - силикатный расплав+одна или две несиликатные флюидные фазы; 2 - силикатный расплав+альбит+кварц+одна или две несиликатные флюидные фазы; 3 - альбит+кварц+одна или две несиликатные флюидные фазы; Ab - альбит, Qz - кварц, L_{Sil} - силикатный расплав, L_{chl} - хлоридный расплав, V - газ, Hll - галит

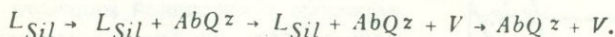
Сравнивая изобарически-изотермические сечения для 810° и 795°С (рис 41) можно отметить, что в присутствии несиликатных флюидных фаз с очень широким диапазоном отношений $\text{NaCl}/(\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O})$ (от 0 до $\sim 0,7$) плавление силикатов происходит в очень узком температурном интервале ($\sim 15^\circ$). Этот факт указывает на стабильность при промежуточном значении температуры из этого интервала и при $P=1$ кбар моновариантной ассоциации, включающей кристаллические силикаты, силикатный расплав, водно-хлоридную жидкость и пар ($L_{\text{Sil}} + L_{\text{Chl}} = \text{AbQz} + V$). Присутствие двух последних фаз согласуется с наличием двух типов микровключений в закаленных стеклах из наших опытов (см. выше). Наличие поля устойчивости мариалита ($\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_9\text{O}_{24}\text{Cl}$) могло бы сильно усложнить фазовую диаграмму рассматриваемой системы. Эта фаза, однако, не была обнаружена в продуктах наших опытов, что находится в согласии с данными Орвиля (Orville, 1970), показавшего, что мариалит нестабилен по отношению к альбиту и галиту.

Изобарически-изотермические диаграммы, показанные на рис. 41, и дополнительные данные, представленные в табл. 3, могут быть использованы для построения политермической изобарической перспективной проекции фазовых полей, включающих альбит и кварц, на плоскость $T - (\text{NaCl} - \text{H}_2\text{O})$. Подобная диаграмма для давления 1 кбар показана на рис. 42. Принцип построения аналогичных проекций был уже рассмотрен в предыдущем разделе (см. рис. 37).

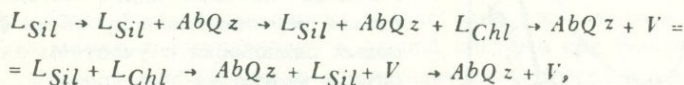
Граница поля $\text{AbQz} + \text{Hlt} + L_{\text{Chl}}$ на изобарически-политермической диаграмме (см. рис. 42) изображена при предположении, что в присутствии альбита и кварца ликвидус галита остается таким же, как и в системе $\text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$, а изобарическое сечение поверхности ликвидуса хлорида натрия при $P=1$ кбар нанесено с использованием рассчитанной нами диаграммы, показанной на рис. 31.

С помощью рис. 42 можно проследить последовательности фазовых ассоциаций, сменяющих друг друга при обратимом изобарическом охлаждении первоначально гомогенного силикатного расплава.

Для расплавов с отношениями $\text{NaCl}/(\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O})$ меньшими, чем в точке А, последовательность смены фазовых ассоциаций будет иметь следующий вид:

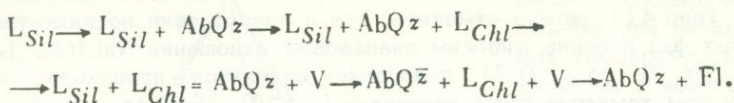


В случае расплавов с значениями отношений, промежуточными между точками А и В, последовательность будет иной:



а для расплавов с отношениями $\text{NaCl}/(\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O})$, промежуточными между точками В и С, мы получим следующую

последовательность:



Из рассмотрения диаграммы, представленной на рис. 42, видно, что две несилкатные флюидные фазы могут сосуществовать при температуре силикатного солидуса и давлении 1 кбар в интервале значений $NaCl/NaCl + H_2O$ отношений от $0,05 \pm 0,03$ до $0,75 \pm 0,10$. С понижением температуры взаимная растворимость этих фаз увеличивается, и в определенный момент наступает полная гомогенизация с образованием единой флюидной фазы. Увеличение давления действует в том же направлении.

Для выявления влияния давления на многофазные равновесия в рассматриваемой системе можно построить полуколичественную $P-T$ диаграмму. Эта задача облегчается тем, что согласно нашим экспериментам температура моновариантного равновесия $L_{Sil} + L_{Chl} = AbQz + V$ ($805 \pm 5^\circ C$ при 1 кбар) практически совпадает с температурой моновариантного равновесия $AbQz + V = L_{Sil}$ ($803 \pm 5^\circ C$ при 1 кбар) в граничной системе без $NaCl$. С другой стороны, термодинамические расчеты, описанные выше, показывают, что в граничной системе альбит-кварц-галит (в отсутствии H_2O) температуры силикатного солидуса в присутствии хлоридного расплава и без него различаются не более, чем на 20° .

Принимая это во внимание, можно со значительной степенью приближения нанести на $P-T$ диаграмму моновариантную линию $L_{Sil} + L_{Chl} = AbQz + V$ (рис. 43) при тех же координатах, что и моновариантная линия $Ab + Qz + V(H_2O) = L_{Sil}$ (заимствовано из работы Tuttle, Bowen, 1958).

С другой стороны, можно предположить, что небольшие количества силикатных компонентов, растворенные в хлоридной жидкости и газовой фазе, не будут изменять заметным образом взаимную сме-

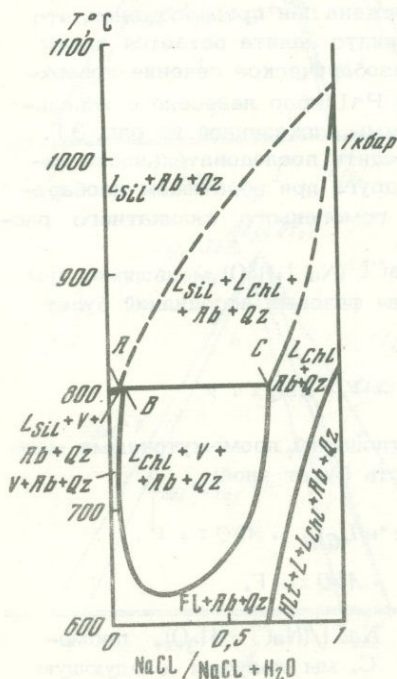


Рис. 42. Изобарически-политермическая перспективная проекция фазовых равновесий с участием альбита и кварца на плоскость $(NaCl - H_2O) - T (P = 1 \text{ кбар})$. Обозначения те же, что и на рис. 41

Рис. 43. Полуколичественная P - T диаграмма для системы $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ - SiO_2 - NaCl - H_2O

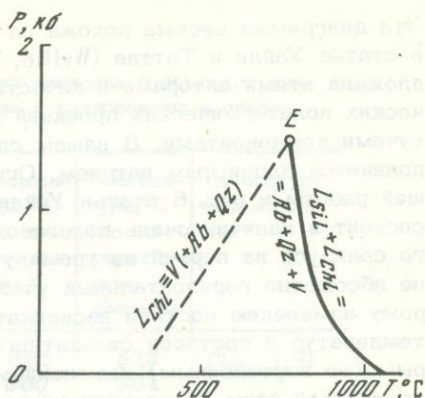
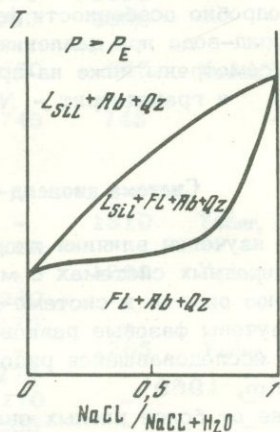


Рис. 44. Схематическая изобарически-политермическая проекция для рассматриваемой системы типа рис. 42 для давления выше критической конечной точки монвариантного равновесия $Ab + Qz + V = L_{SiL} + L_{Chl}$ (см. рис. 43)



симость этих фаз. Вследствие этого мы можем показать на P - T диаграмме критическую кривую, вдоль которой хлоридная жидкость и пар становятся идентичными в присутствии кристаллических силикатов, при тех же координатах, что и критическая кривая для граничной системы NaCl - H_2O (Sourirajan, Kennedy, 1962). Пересечение этой критической кривой с монвариантной линией дает нам критическую конечную точку (E), которая расположена при 770°C и 1430 бар (см. рис. 43).

При давлениях более низких, чем в этой конечной критической точке, два несиликатных флюида могут сосуществовать при температурах силикатного солидуса и изобарические политемические проекции будут иметь качественно такой же вид, как и на рис. 43. При более высоких давлениях только одна несиликатная флюидная фаза может присутствовать в данной системе при температурах солидуса, а изобарические политемические перспективные проекции равновесий, включающих альбит и кварц на плоскость T - (NaCl - H_2O), должны принадлежать к типу, показанному на рис. 44.

Эта диаграмма весьма похожа на диаграмму (рис. 6), помещенную в статье Уайли и Таттла (Wyllie, Tuttle, 1960), которая была предложена этими авторами в качестве одного из вариантов изобарических политермических проекций для тройных систем с двумя летучими компонентами. В нашем случае роль второго летучего выполняется хлористым натрием. Основное различие рис. 44 настоящей работы и рис. 6 статьи Уайли и Таттла (Wyllie, Tuttle, 1960) состоит в наличии очень пологого участка на проекции силикатного солидуса на первой из упомянутых диаграмм. Это пологий, но не абсолютно горизонтальный участок соответствует очень быстрому изменению состава несиликатного флюида в узком диапазоне температур и составов силикатного расплава, что связано с быстрым (но постепенным) изменением свойств несиликатного флюида от газовой фазы до хлоридного расплава.

Более подробно особенности фазовых равновесий в системах силикат-хлорид-вода при давлениях выше критической конечной точки будут рассмотрены ниже на примере систем гранит - NaCl - KCl - H₂O и гранодиорит - NaCl - KCl - H₂O.

Система диопсид-галит-вода

С целью изучения влияния хлоридов на фазовые взаимоотношения в водно-силикатных системах с минералами основного состава мы провели серию опытов в системе диопсид - NaCl-H₂O. Для сравнения были изучены фазовые равновесия в граничной системе диопсид-вода, ранее исследованной рядом других авторов (Yoder, 1965, 1966, Kushiro, 1969).

В отличие от более кислых силикатов диопсид почти не перегревается при плавлении. В связи с этим, плавление его можно регистрировать с помощью дифференциального термического анализа, что имеет определенные преимущества перед закалочным методом, так как в этом случае оказывается возможным получить за один опыт точки на кривой плавления сразу при нескольких давлениях.

Нами был разработан метод дифференциального термического анализа, позволяющий регистрировать фазовые превращения в веществах, помещаемых внутрь запаянной платиновой ампулы, при высоких давлениях газовой фазы в аппарате с внутренним нагревателем. Конструкция аппарата высокого давления описана в работе Г.С. Каца и И.Д. Рябчикова (1968). Часть опытов была проведена в бомбе конструкции И.А. Островского (1968).

В корундовую трубку платиновой печи сопротивления помещались две запаянные платиновые ампулы - одна с исследуемым веществом, другая с эталоном (в качестве эталона использовались кварц и NaCl). К стенкам ампул приваривались термоэлектроды Pt-Pt₉₀Rh₁₀ термопар, другие концы которых соединялись с конусами электроввода. Затем печь, смонтированная на электровводе, помещалась в бомбу высокого давления. Показания дифференциаль-

Таблица 4

Эксперименты по изучению плавления диопсида с помощью дифференциального термического анализа и калибровочные опыты

№ п/п	Вид фазового превращения	Давление, кбар	Температура, °С (по нашим данным)	Температура, °С (по литературным данным)	Литературный источник
1	Плавление NaCl	3,1	865	872	Clark, 1959
2	То же	7,1	960	962	"
3	"	11,2	1030	1030	"
4	"	15,3	1090	1095	"
5	Полиморфный переход α - β - кварц	3,1	660	665	Yoder, 1950
6	То же	6,7	745	743	"
7	Плавление $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ в присутствии водяного пара	2	-	1310	Yoder, 1966
8	То же	4	1280	-	-
9	"	5	-	1295	Yoder, 1965
10	"	7,2	1280	-	-
11	"	8,7	1275	-	-
12	"	10	-	1265	Yoder, 1965
13	"	11,2	1275	-	-
14	"	12,5	1270	-	-
15	"	15,7	1265	-	-
16	"	16,9	1260	-	-
17	"	20	-	1240	Kushiro, 1969

ной термодары записывались с помощью фотоэлектрического усилителя Ф-18 и электронного самопишущего потенциометра ЭПП-09. В ампулы запаивалось 30-40 мг вещества. При повышении давления чувствительность метода понижается, но остается достаточной для регистрации α - β перехода в кварце.

Установка была предварительно проградуирована по точкам плавления NaCl и α - β перехода в кварце. Полученные результаты приведены в табл. 4 (№ 1-6). Из этих данных видно, что расхождения результатов наших опытов с экспериментами других авторов не превышают 10° , т.е. находятся в пределах ошибки наших температурных измерений.

Описанный метод был применен для исследования p - T проекции моновариантной реакции диопсид + водяной пар + расплав.

Для опытов использовались синтетический диопсид, пригото-

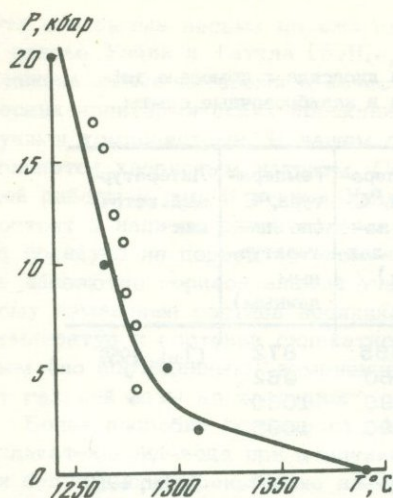


Рис. 45. P - T проекция моновариантной кривой диопсид+расплав+водный флюид по данным наших (треугольных) и опубликованных в литературе (квадраты - Yoder, 1965; 1967; Kushiro, 1969) экспериментов

ленный из химически чистых реактивов, и дважды дистиллированная вода, которые запаивались в ампулу в пропорции 79% $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, 21% H_2O . Были записаны кривые нагревания и охлаждения для семи различных давлений (скорость изменения температуры составляла $20-30^\circ$ в мин) (табл. 4, 8, 9, 10, 13-16) приведены температуры пиков термических эффектов на кривых нагревания. Наиболее тщательно термоаналитические измерения были проведены при давлении 4 кбар. Полученное при этом давлении значение температуры плавления диопсида в присутствии водяного пара оказалось равным 1280°C (табл. 4), что совпало с результатами наших закалочных экспериментов (табл. 5, № 1, 6, 8).

При более высоких давлениях все измерения температур плавления были проведены за один цикл, и результаты их представляются нам несколько завышенными. Тем не менее эти данные достаточно определенно свидетельствуют о незначительном понижении температуры плавления диопсида при возрастании давления водяного пара в интервале 5-17 кбар. Все результаты, полученные нами с помощью дифференциального термического анализа под давлением, укладываются на одну плавную кривую с данными других авторов (рис. 45), отклонения отдельных точек от которой не превышают 15° , т.е. фактически находятся в пределах точности наших температурных измерений.

После добавления хлористого натрия к смесям диопсид-вода мы не смогли получить четких эффектов плавления на кривых дифференциального термического анализа. Возможно это связано с заметными отклонениями составов сосуществующих фаз в сечении $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6-\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ от соответствующей концентрационной плоскости, что приводит к отклонению характера плавления диопсида

Таблица 5

Результаты закалочных опытов в разрезе $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6\text{-NaCl-H}_2\text{O}$
при давлении 4 кбар

№ опыта	Температура, °C	Продолжительность опыта, (ч)	Состав смеси			NaCl/ (H ₂ O+ +NaCl) в смеси (по весу)	Фазовый состав продуктов закалки	Интерпретация результатов
			Di	NaCl	H ₂ O			
1	1220	1	80	0	20	0	Изометричные кристаллы диопсида. Избыток раствора.	Di + V
2	1220	1	80	3	17	0,26	То же	Di + Fl
3	1220	1	80	12	8	0,6	Изометричные кристаллы диопсида, галит, игольчатый минерал, избыток раствора	Di + Fl(?)
4	1250	1	80	3	17	0,26	Дендритовидные агрегаты диопсида с большим количеством флюидных включений и отдельные изометричные прозрачные кристаллы. Избыток раствора. Игольчатый минерал	Di + L _{SiI} + Fl(?)
5	1250	1	80	12	8	0,6	Дендритовидные агрегаты диопсида, замутненные большим количеством мелких флюидных включений. Галит. Игольчатый минерал. Избыток раствора	L _{SiI} + Fl(?)
6	1270	1	80	0	20	0	Изометричные прозрачные кристаллы диопсида. Избыток раствора.	Di + V
7	1270	1	80	3	17	0,26	Дендритовидные агрегаты диопсида, сильно замутненные обильными флюидными включениями. Избыток раствора	L _{SiI} + Fl(?)
8	1290	1	80	0	20	0	Дендритовидные спунно-волокнистые и радиально-лучистые агрегаты диопсида. Избыток раствора	L _{SiI} + V
9	1290	1	80	12	8	0,6	Дендритовидные агрегаты диопсида, сильно замутненные обильными флюидными включениями. Галит. Игольчатый минерал. Избыток раствора	L _{SiI} + Fl(?)

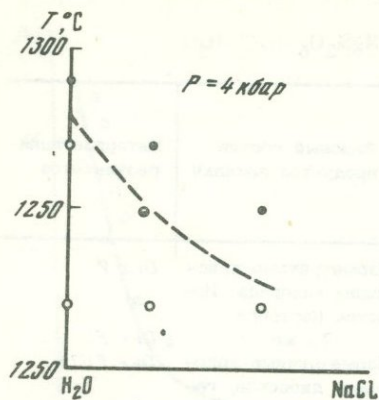


Рис. 46. Кривая начала плавления диоксида в системе диоксид-галлит-вода в зависимости от соотношения компонентов $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$. Незачерненные кружки отвечают экспериментам, в которых плавление диоксида не наблюдалось, а зачерненные — опытам с признаками плавления диоксида

от условий моновариантной реакции. В связи с этим нами были поставлены закалочные опыты в разрезе $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6-\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$, результаты которых сведены в табл. 5.

Силикатный расплав в данной системе не закаливается в стекло, а раскристаллизовывается с образованием характерных дендритных агрегатов, наличие которых в продуктах опытов и использовалось в качестве критерия присутствия силикатной жидкости при параметрах эксперимента. Диоксид, присутствовавший в ходе опытов в виде твердой фазы, перекристаллизуется с образованием изометричных зерен.

Как видно из таблицы, увеличение отношения $\text{NaCl}/(\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O})$ приводит к систематическому снижению температур плавления диоксида в интервале значений этого отношения от 0 до 0,6 от 1280°C до 1230°C (рис. 46). Возможно, что это связано главным образом с обменным взаимодействием катионов между хлористым натрием и диоксидовым компонентом с образованием расплавов, более легкоплавких, чем в граничной системе $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6-\text{H}_2\text{O}$. Нетройное поведение разреза $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6-\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ подтверждается также присутствием в продуктах опытов с высокими валовыми содержаниями NaCl дополнительной неидентифицированной фазы (слабо двупреломляющие игольчатые кристаллы).

Определенных выводов о наличии одной или двух несиликатных флюидных фаз в проведенных в данном разрезе опытах по характеру флюидных включений в кристаллах первичного и закалочного диоксида сделать не удалось. В связи с этим характер изобарического сечения при 4 кбар в рассматриваемой системе и путей кристаллизации в ней остается неясными. Основное заключение из проделанных опытов состоит в том, что при наличии даже весьма концентрированных хлоридных растворов температуры плавления основных порообразующих силикатов мало отличаются от точек плавления в граничных системах силикат-вода.

Система альбит—галит—вода была изучена ранее Костером ван Гроосом и Уайли (Koster van Groos, Wyllie, 1969) при давлении 1 кбар. Эти авторы отмечают, что температуры плавления альбита в присутствии H_2O и $NaCl$ при увеличении отношения $NaCl/(NaCl + H_2O)$ проходят через минимум, в присутствии небольших количеств хлорида наблюдается почти трехкратное возрастание растворимости воды в альбитовом расплаве по сравнению с граничной системой альбит—вода и что расслоение несиликатного флюида на газ и жидкость при температурах солидуса не имеет места.

Проведенные нами опыты¹ (табл. 6) показали, что от прибавления небольших количеств $NaCl$ температура начала плавления альбита в присутствии водного флюида начинает снижаться. С другой стороны, изучение флюидных микровключений в закаленных стеклах показывает, что уже при значении отношения $NaCl/(NaCl + H_2O) = 0,08$ мы попадаем в область сосуществования газа и водно-солевой жидкости, равновесных с водно-альбитовым расплавом, а растворимость воды в альбитовом стекле в опытах с 6%-ным раствором $NaCl$ при $P=1$ кбар и $T=960^\circ$ оказалась равной 5,3% H_2O , что практически неотличимо в пределах погрешностей эксперимента от растворимости воды в силикатном расплаве в системе альбит—вода (5,7% H_2O при 1 кбар и $905^\circ C$; Орлова, 1971). Эти результаты хорошо согласуются с нашими данными для системы альбит—кварц—галит—вода (см. выше) и не подтверждают выводов Костера ван Грооса и Уайли, что по-видимому, связано с рядом методических ошибок в работе указанных авторов. В связи с этим представляется весьма желательным повторное детальное изучение ликвидусных соотношений в системе альбит—галит—вода.

Мы провели также серию закалочных опытов в системе гранит— $NaCl$ — H_2O ². Полученные предварительные результаты показывают, что прибавление $NaCl$ к системе гранит—вода заметно повышает температуры начала плавления силикатов (табл. 7). Возможно, что наблюдаемое возрастание температур начала плавления гранита с повышением отношения $NaCl/(NaCl + H_2O)$ обусловлено обменом калием и натрием между водно-солевыми флюидными фазами и силикатным расплавом, в результате чего состав последнего начинает

¹ Методика экспериментов приведена при описании фазовых равновесий в системе альбит—кварц—галит—вода.

² Эксперименты проводились с образцом гранита из массива Ак-Чатау (Центр.Казахстан), помещаемого в смеси с различными количествами $NaCl$ и H_2O в заваренные платиновые ампулы. Ампулы помещались в автоклавы, конструкция которых описана И.А.Островским (1956). Давление рассчитывалось по степени наполнения автоклава.

Таблица 6

Результаты закалочных опытов в системе $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-NaCl-H}_2\text{O}$ при давлении 1 кбар

№ опыта	Температура, °C	Продолжительность опыта, ч	Состав смеси, вес. %			NaCl	Фазовый состав продуктов закалки	Интерпретация результатов
			$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	NaCl	H_2O	$\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$ (по весу)		
9Д	870	120	80	0	20	0	Альбит. Стекло отсутствует. Избыток воды	$Ab + V$
10Д	870	120	80	19,4	0,6	0,03	Альбит. Следы стекла (~1%). Избыток раствора	То же
11Д	870	120	80	18,8	1,2	0,06	То же	"
12Д	870	120	80	18,4	1,6	0,08	"	$Ab + V(+L_{Chl}?)$
5Д	880	120	80	0	20	0	Альбит. Стекло отсутствует. Избыток воды	$Ab + V$
6Д	880	120	80	19,4	0,6	0,03	Альбит + 5% стекла. Избыток раствора	$Ab + L_{Sil} + V$
7Д	880	120	80	18,8	1,2	0,06	То же	То же
8Д	880	120	80	18,4	1,6	0,08	"	$Ab + L_{Sil} + V(+L_{Chl}?)$
1Д	890	120	80	0	20	0	Альбит. Стекло отсутствует. Избыток воды	$Ab + V$

2Д	890	120	80	19,4	0,6	0,03	Альбит + 30-50% стекла. Избыток раствора	$Ab + L_{Sil} + V$
3Д	890	120	80	18,8	1,2	0,06	То же	То же
4Д	890	120	80	18,4	1,6	0,08	"	$Ab + L_{Sil} + V (+L_{Chl}?)$
155	895	100	80	0	20	0	Альбит. Стекло отсутствует. Избыток воды	$Ab + V$
158	895	100	80	18,4	1,6	0,08	Стекло. Альбит отсутствует. Избыток раствора. Включения в стекле - $L + V + Hlt$	$L_{Sil} + L_{Chl} + V$
143	900	48	80	0	20	0	Альбит + стекло. Избыток воды	$Ab + L_{Sil} + V$
144	900	48	80	19,6	0,4	0,02	Альбит + стекло. Избыток раствора	То же
145	900	48	80	19,4	0,6	0,03	Альбит + стекло. Избыток раствора. Включения в стекле: $L + V$	"
146	900	48	80	19,2	0,8	0,04	Стекло. Альбит отсутствует. Включения в стекле $L + V$	$L_{Sil} + V$
135	905	73	80	0	20	0	Стекло. Альбит отсутствует. Избыток раствора. Включения $L + V$	То же
136	905	73	80	19,6	0,4	0,02	То же	"
137	905	73	80	19,4	0,6	0,03	"	"
138	905	73	80	19,2	0,8	0,04	"	"

Примечание. Условные обозначения те же, что и в табл. 3.

Таблица 7

Результаты закалочных опытов в системе гранит-NaCl-H₂O при давлении 1 кбар

№ опыта	Температура, °C	Продолжительность опыта, ч	Состав смеси, вес. %			NaCl	Фазовый состав продуктов закалки	Интерпретация результатов
			Гранит	NaCl	H ₂ O	H ₂ O+NaCl (по весу)		
97A	720	10	30	0	70	0	Кристаллы полевого шпата и кварца. Стекло не найдено	[A] + V
11A	730	10	30	0	70	0	Кристаллы полевого шпата, кварца и стекло	[A] + L _{Sil} + V
106A	740	10	30	0	70	0	То же	То же
118A	750	10	30	0	70	0	"	"
122A	770	10	30	0	70	0	70% стекла и 30% кристаллов кварца и полевого шпата	"
98A	720	10	40	3	57	0,05	Полевой шпат и кварц. Стекло не найдено	[A] + V
113A	730	10	20	4	76	0,05	Полевой шпат, кварц и стекло	[A] + L _{Sil} + V
101A	740	10	40	3	57	0,05	То же	То же
119A	770	10	25	3,75	71,25	0,05	80% стекла и 20% кристаллов кварца и полевого шпата	"
99A	720	10	25	7,5	67,5	0,1	Полевой шпат и кварц. Стекло не найдено	[A] + V + (L _{Chl} ?)
114A	730	10	25	7,5	67,5	0,1	Полевой шпат. Стекло не найдено	То же

103A	740	10	25	7,5	67,5	0,1	Полевой шпат, кварц и стекло	[A] + L _{Sil} + + V (+L _{Chl} ?)
120A	750	10	25	7,5	67,5	0,1	То же	То же
123A	770	10	25	7,5	67,5	0,1	"	"
115A	750	10	20	12	68	0,15	Кристаллы полевого шпата и кварца. Стекло не найдено	[A] + V (+L _{Chl} ?)
124A	770	10	20	12	68	0,15	Стекло, полевой шпат, кварц	[A] + L _{Sil} + + V (+L _{Chl} ?)
100A	720	10	30	14	56	0,2	Полевой шпат и кварц. Стекло не найдено	[A] + V (+L _{Chl} ?)
116A	730	10	25	15	60	0,2	То же	То же
104A	740	10	25	15	60	0,2	"	"
121A	750	10	20	16	64	0,2	"	"
126A	760	9	20	16	64	0,2	"	"
125A	770	10	25	15	60	0,2	Стекло (~50%), полевой шпат и кварц	[A] + L _{Sil} + + V (+L _{Chl} ?)
130A	775	14	20	16	64	0,2	То же	То же
127A	760	9	15	34	51	0,4	Полевой шпат, кварц и галит. Стекло не найдено	[A] + L _{Chl} (+V?)
131A	775	14	15	34	51	0,4	То же	То же
128A	775	14	10	54	36	0,6	"	"

Примечание. А - кристаллические силикаты; остальные условные обозначения те же, что и в табл. 3

заметно отклоняться от положения тройного минимума в системе альбит-ортоклаз-кварц, и он становится более тугоплавким.

Следует отметить, что недостаточная длительность наших предварительных опытов со смесями гранит+галит+вода (около 10 ч) не позволяет делать на их основании достаточно уверенных выводов, так как истинное равновесие в ходе этих экспериментов, по-видимому, не достигалось. Тем не менее сравнительно небольшое изменение температуры силикатного солидуса (не более 50°) при повышении общей минерализации водно-солевых флюидов вплоть до 20% представляется достаточно определенным. В этом отношении концентрационное сечение гранит-NaCl-H₂ ведет себя так же, как и другие описанные выше системы типа силикат-галит-вода.

Поставленные нами закалочные эксперименты¹ со смесями доперит-галит-вода показали, что добавление хлористого натрия к разрезам базальт-вода приводит к небольшому понижению как температуры силикатного солидуса, так и температур полного растворения плагиоклаза в силикатном расплаве. Как и в случае разреза диопсид-галит-вода, это, по-видимому, связано с катионным обменом между силикатами и NaCl, приводящим к возникновению более щелочных и, следовательно, более легкоплавких силикатных расплавов.

Таким образом, концентрационные сечения типа силикат-галит-вода, в которых роль силикатного компонента выполняют природные магматические породы, представляют собой псевдотройные разрезы. Изменение температур плавления силикатов в них по сравнению с граничными системами силикат-вода отражает не только эффект введения хлора, но и влияние изменения катионного состава силикатов в сторону обогащения их натрием, причем последний из этих двух факторов может преобладать. Для выяснения изменения силикатного солидуса при увеличении содержания хлора при постоянном катионном составе необходимо экспериментальное изучение многокомпонентных разрезов силикат-хлорид-вода с несколькими хлоридными компонентами. Примеры подобных исследований, требующих наряду с постановкой закалочных экспериментов тщательного анализа синтезируемых фаз на ряд компонентов, приводятся в следующем разделе.

В общем, из полученных экспериментальных данных можно заключить, что даже значительное увеличение концентраций солей в водно-хлоридных флюидах систем с естественными магматическими породами так же, как и в системах с синтетическими минералами, приводит к сравнительно небольшому изменению температур плавления силикатов.

¹Опыты проводились с доперитом из траппового силла, застывшего в солях. При экспериментах использовалась бомба конструкции И.А.Островского (1962).

Равновесия в системах гранит — NaCl—KCl—H₂O и гранодиорит—NaCl—KCl—H₂O при давлении 2 кбар

Важной особенностью фазовых равновесий в системе альбит-кварц-галит-вода (бескальевый гранит-хлориды-вода) при давлении 1 кбар является одновременное сосуществование при параметрах силикатного солидуса двух несмешивающихся водно-солевых фаз. Как уже указывалось, такой характер фазовых взаимоотношений возможен лишь при давлениях ниже критической конечной точки на моновариантной линии кристаллические силикаты + силикатный расплав + водный пар + водно-солевая жидкость. Оценка этого предельного давления для системы альбит-кварц-галит-вода составляет 1,6 кбар (см. рис. 43), а для системы гранит-хлориды-вода аналогичное построение дает давление критической конечной точки, равное 1,3 кбар. Таким образом, при давлениях свыше ~1,5 кбар в воде кристаллизации кислых силикатных расплавов, содержащих хлориды и воду, должно происходить отделение единого водно-солевого флюида, состав которого постепенно изменяется с течением процесса.

Для выявления особенностей путей кристаллизации в подобных системах при давлениях выше критической конечной точки нами была поставлена серия экспериментов по изучению равновесий в системах гранит — NaCl—KCl—H₂O и гранодиорит — NaCl—KCl—H₂O при давлении 2 кбар.

Методика эксперимента. Для опытов по установлению состава растворов, равновесных с кислыми изверженными породами, использовался образец гранодиорита VP-2 из батолита Сьерра-Невада, Южн. Калифорния, США (Dodge et al., 1968, 1969), к которому с целью ускорения достижения равновесия раствора с темнокрасными минералами добавлялось 5% биотита и 5% роговой обманки, выделенных из этой же породы, а также образец средней пробы пегматита Спрус-Пайн (Burnham, 1967), состав которого весьма близок к тройному минимуму гранитной системы. Химические анализы этих материалов приведены в табл. 8.

Исходные растворы для опытов готовились из дистиллированной воды и химически чистых реактивов, включавших KCl, NaCl, HCl и металлический Zn.

Взвешенные количества порошков горных пород или искусственных шихт и солевых растворов известного состава герметически заваривались в золотых капсулах диаметром 5 мм и длиной 25 мм, впоследствии помещенных в реактор высокого давления.

Использовались сосуды высокого давления с внутренним нагревателем и сжатым аргоном в качестве среды, передающей давление (Burnham et al., 1969). Золотые капсулы (в количестве до 21) вставлялись в отверстия инконелевого блока, помещаемого в зону равномерного распределения температуры в нагревателе. Температура измерялась тремя хромель-алюмелевыми бронированными термопарами, также вмонтированными в специальные отверстия в

Таблица 8

Химические анализы пород и минералов, использованных в экспериментах (в вес. %)

Компоненты	Характеристика образцов				
	Гранодиорит ВР-2	Амфибол из образца ВР-2	Биотит из образца ВР-2	90% гранодиорита ВР-2 +5% амфибола +5% биотита	Пегматиты Спрус-Пайн
SiO ₂	64,91	47,11	37,38	62,64	73,79
Al ₂ O ₃	16,33	6,90	14,93	15,78	15,11
TiO ₂	0,59	1,11	2,69	0,72	0,05
Fe ₂ O ₃	1,56	4,45	3,26	1,78	0,26
FeO	2,47	12,40	16,47	3,66	0,16
MnO	0,09	0,73	0,44	0,13	0,05
MgO	1,48	11,76	10,86	2,46	0,07
CaO	3,81	11,76	0,67	4,04	0,97
Na ₂ O	3,51	0,97	0,27	3,21	4,71
K ₂ O	4,10	0,67	8,78	4,16	4,02
Li ₂ O	-	-	-	-	0,01
H ₂ O ⁺	0,44	1,85	3,28	0,64	0,39
H ₂ O ⁻	0,06	0,02	0,22	0,06	0,07
CO ₂	0,01	-	-	0,01	0,02
Cl	0,02	0,11	0,13	0,03	-
F	0,06	0,23	0,53	0,08	0,01
P ₂ O ₅	0,19	-	-	0,17	0,01
O=F,Cl	0,03	0,13	0,25	0,03	-
Всего	99,52	99,84	99,28	99,43	99,70
Литературный источник	Dodge et al., 1968	Dodge et al., 1968	Dodge et al., 1969	-	Burnham, 1967

блоке, а давление измерялось манганиновым манометром. Парциальное давление водорода в системе задавалось независимо посредством диффузии его через серебро-палладиевую мембрану (Shaw, 1963) и измерялось манометром типа трубки Бурдона. Все эксперименты проводились при общем давлении $2 \pm 0,05$ кбар, а давление водорода устанавливалось близким к P_{H_2} буфера кварц-фаялит-магнетит-вода. Оцениваемые точности измерения температуры и давления водорода составляли $\pm 5^\circ\text{C}$ и ± 1 бар соответственно.

Основным методом диагностики фаз в закаленных продуктах опытов было изучение их с помощью поляризационного микроскопа. В отдельных случаях для контроля использовалась рентгеновская дифрактометрия. В продуктах опытов с породами были обнаружены кварц, щелочной полевой шпат, плагиоклаз, биотит, роговая обманка, стекло (закаленный расплав), магнетит и ряд других акцессорных минералов гранитоидов.

Извлекаемые после опытов из аппарата высокого давления капсулы тщательно очишались, взвешивались, помещались в бюксы с известным количеством дистиллированной воды, прокальвались иглой в нескольких местах, после чего бюксы с водой и капсулами помещались на 30 мин в ультразвуковую мешалку. В результате этой операции раствор внутри ампулы и дистиллированная вода в бюксе тщательно смешивались, что было проверено контрольными холостыми опытами. Разбавленный раствор из бюкса отфильтровывался и анализировался методом атомной абсорбции на Na, K, Ca, Fe, Zn на приборе Перкин-Элмер АА-303. Кроме того, в ряде случаев эти растворы анализировались на хлор с помощью электродов, чувствительных к ионам Cl^- , а их pH измерялся на pH-метре со стеклянными электродами.

Было установлено, что резко преобладающими компонентами растворов, извлекаемых из капсул, являются KCl и NaCl, и что практически весь хлор после опытов остается в водной фазе. В связи с этим отношение общей суммарной моляльности хлоридов в исходном растворе, загружаемом в капсулу, к сумме моляльностей калия и натрия в разбавленной пробе раствора, извлеченного из капсулы после опыта, принималось в качестве величины фактора разбавления, т.е. для установления истинного состава раствора, прореагировавшего с минеральными фазами, концентрации всех элементов, определенные в разбавленном растворе, умножались на эту величину.

В ряде опытов с гранодиоритом, наряду с соевым раствором, в процессе обработки в ультразвуковой мешалке из капсул вымывались образовавшиеся при закалке или после вскрытия капсулы хлопьевидные окислы железа, оставшиеся на фильтре. Эти гидроокислы растворялись в соляной кислоте и анализировались отдельно. Результаты анализов учитывались при вычислении состава водно-солевых растворов, равновесных с твердыми фазами или силикатным расплавом.

Результаты экспериментов и их обсуждение. Параметры опытов, фазовый состав продуктов закалки и результаты анализов ряда синтезированных фаз приведены в табл. 9, 10.

Микрозондовые анализы закаленных стекол, полученных в результате экспериментов в системах гранодиорит- NaCl - KCl - H_2O и гранит- NaCl - KCl - H_2O (табл. 9, опыт 4-7, табл. 10, опыты 4-23, 4-24, 4-25), позволяют построить кривую распределения хлора между водно-хлоридными растворами и равновесными с ними кислыми силикатными расплавами при 800°C и 2 кбар, представленную

Таблица 9. Результаты экспериментов в системе гранодиорит* - NaCl-KCl-H₂O

№ опыта	T, C	P, H ₂ бар	Продолжительность опыта, ч	Фазовый состав продуктов закалки	Состав исходного моль/кг р-ра		
					NaCl	KCl	CaCl ₂
5-15	600	15	120	Кварц, калишпат, плагиоклаз, биотит, амфибол, магнетит. Стекло отсутствует	2	2	0
2-3	700	21	120	Кварц, калишпат, плагиоклаз, биотит, роговая обманка, стекло	0,5	0,5	0
2-5	700	21	220	То же	1	1	0
2-7	700	21	220	"	2	2	0
2-9	700	21	220	"	0,5	0,5	0
2-11	700	21	220	"	2	2	0
2-12	700	21	220	Кварц, калишпат, плагиоклаз, моноклинный пироксен, амфибол. Стекло отсутствует	4,1	4,1	0
1-1	750	21	190	Калишпат, плагиоклаз биотит, амфибол, стекло	0,5	0,5	0
1-4	750	21	190	То же	1	1	0
1-6	750	21	190	"	2	2	0
1-8	750	21	190	Калишпат, плагиоклаз, биотит, стекло	0,5	0,5	0
8-15	750	24	190	Калишпат, плагиоклаз, биотит, стекло	0,5	0,5	0
8-14	750	24	100	То же	2	2	0
8-12	750	24	100	Плагиоклаз, калишпат, амфибол, моноклинный пироксен. Стекло и биотит отсутствуют	4,82	4,82	0
4-7	800	14	190	Плагиоклаз, биотит, роговая обманка, стекло	2	2	0
7-9	800	24	170	То же	0,5	0,5	0
7-10	800	24	170	"	2	2	0
9-1	800	26	140	"	0,5	0,5	0,12
9-2	800	26	140	"	2	2	0,12

* В экспериментах использовался образец гранодиорита ВР-2 из батолита Сьерра-Невада (Калифорния, США) с добавками 5% амфибола и 5% биотита, выделенных

при давлении 2 кбар

раствора,		Состав раствора после опыта, моль/кг р-ра						Примечание
ZnCl ₂	рН	Na	K	Ca	Fe	Zn	Cl	
0,15	1,45	2,45	1,22	0,10	0,23	0,14	н.о.*	В смеси минералов после опыта определено: Na=0,80 моль/кг, K =1,30 моль/кг, Ca=0,70 моль/кг, Fe=0,80 моль/кг, Zn=0,007 моль/кг
0	2	0,64	0,36	0,01	0,07	н.о.	н.о.	
0	2	1,34	0,62	0,04	0,14	н.о.	н.о.	
0	2	2,44	1,40	0,16	0,37	н.о.	н.о.	
0,015	2,1	0,64	0,35	0,01	0,07	0,006	н.о.	
0	1,5	2,72	1,28	н.о.	0,42	н.о.	н.о.	
0	-	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	
0	2	0,57	0,43	0,04	0,14	н.о.	н.о.	
0	2	1,11	0,87	0,11	0,18	н.о.	н.о.	
0	2	2,44	1,48	0,08	0,25	н.о.	н.о.	
0,015	2,1	0,56	0,44	0,003	0,09	н.о.	н.о.	
0,015	2,1	0,45	0,45	0,0032	0,09	0,011	н.о.	
0,15	1,45	2,1	1,55	0,05	0,3	0,145	н.о.	
0,076	-	4,76	4,65	0,04	0,21	0,07	н.о.	
0,15	1,45	1,81	1,70	0,115	0,36	0,11	4,3	Анализ стекла: Na=1,11 моль/кг, K =1,28 моль/кг, Ca=0,2 моль/кг, Cl=0,08 моль/кг
0,015	2,1	0,48	0,40	0,007	0,13	0,008	н.о.	
0,15	1,45	1,82	1,72	0,07	0,39	0,145	н.о.	
0,015	2,1	0,45	0,46	0,011	0,22	0,012	н.о.	В системе присутствует избыток хлор гидроксилата То же
0,15	1,45	1,71	1,84	0,13	0,44	0,14	н.о.	

из той же породы (см. табл. 8).

** н.о. - не определялось.

Таблица 10

Результаты опытов в системе гранит* - $KCl-NaCl-H_2O$ при давлении 2 кбар

№ опыта	T°, C	P H ₂ , бар	Продолжительность опыта, ч	Фазовый состав продуктов закалки	Состав исходного раствора, моль/кг р-ра					Состав водного раствора после опыта, моль/кг р-ра			
					NaCl	KCl	CaCl ₂	ZnCl ₂	pH	Na	K	Ca	Fe
8-16	750	24	100	Преобладает стекло. Присутствует полевой шпат	2	2	0	0,15	1,45	2,21	1,72	0,03	0,012
8-13	750	24	100	Кварц и полевой шпат. Стекло отсутствует	4,9	4,9	0	0,073	-	5,22	4,50	0,08	0,003
4-23	800	14	190	Стекло. Кристаллы отсутствуют	1	1	0	0,03	2,1	1,22	0,77	0,03	0,006
4-24	800	14	190	То же	2	2	0	0,15	1,45	2,25	1,66	0,09	0,01
4-25	800	14	190	Кварц, полевой шпат, стекло	5,5	5,5	0	0,056	-	5,68	5,22	0,09	0,012
9-4	800	26	140	Стекла, единичные зерна кварца и полевого шпата. Присутствует апатит	2	2	0,3	0,15	1,45	2,28	1,69	0,3	0,027

Таблица 10 (продолжение)

№ опыта	T, °C	P, H ₂ , бар	Продолжительность опыта, ч	Фазовый состав продуктов закалки	Состав водного раствора после опыта, моль/кг р-ра		Состав стекла, моль/кг						Примечание
					Zn	Cl	Na	K	Ca	Fe	Zn	Cl	
					8-16	750	24	100	Преобладает стекло. Присутствует полевой шпат	0,149	н.о.	н.о.	
8-13	750	24	100	Кварц и полевой шпат. Стекло отсутствует	0,07	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	
4-23	800	14	190	Стекло. Кристаллы отсутствуют	0,03	2,3	1,22	1,05	0,07	0,014	0,0008	0,034	
4-24	800	14	190	То же	0,15	4,4	1,28	1,19	0,045	н.о.	н.о.	0,068	
4-25	800	14	190	Кварц, полевой шпат, стекло	0,05	н.о.	0,804	1,48	0	н.о.	н.о.	0,073	
9-4	800	26	140	Стекла, единичные зерна кварца и полевого шпата. Присутствует апатит	0,14	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	В растворе после опыта $I_g(K^+ + KCl) / (H^+ + HCl) = 1,6$. К шихте добавлен избыток хлорапатита

* Для проведения экспериментов использовался образец пегматита Спрус-Пайн (см. табл. 8).

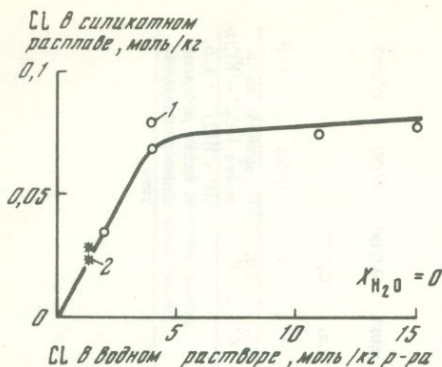


Рис. 47. Распределение хлора между водно-хлоридными растворами и силикатными расплавами гранитного состава при 800°C и 2 кбар по экспериментальным данным

1 — экспериментальные данные автора, 2 — экспериментальные данные (Kiline, Burnham, 1972)

на рис. 47. Рассмотрение этой диаграммы показывает, что в интервале концентраций хлоридов в водном флюиде от 0 до 4 моль/кг содержание хлора в равновесном силикатном расплаве весьма низко и находится в линейной зависимости от концентрации его в водной фазе, а в области более высоких концентраций хлоридов в водно-солевом растворе эта закономерность нарушается, и концентрации хлора в силикатных расплавах, равновесных с водно-хлоридными флюидами, содержащими от 4 до 11 моль/кг этого компонента, практически неразличимы в пределах ошибки микросондовых определений (табл. 10 опыты 4-24, 4-25).

Поскольку абсолютные концентрации хлора в исследованных силикатных расплавах чрезвычайно низки, к ним несомненно должны быть применимы законы идеальных разбавленных растворов, т.е. при фиксированных соотношениях между всеми остальными компонентами активности хлоридов в системе оказываются прямо пропорциональными содержаниям хлора в силикатной жидкости. В связи с этим можно заключить, что при 800°C и 2 кбар в интервале концентраций хлоридов в водно-солевой фазе от 0 до 4 моль/кг коэффициент активности хлоридов остается приблизительно постоянным (так как активность пропорциональна концентрации), т.е. мы имеем дело с идеальным разбавленным раствором, близким по термодинамическим характеристикам к чистой водной фазе при тех же параметрах. Затем следует область концентраций (4 моль/кг Cl и выше), в пределах которой характер флюида постепенно меняется от водного раствора до солевого расплава при почти постоянных активностях солевого компонента и H_2O , а при дальнейшем увеличении содержаний хлоридов мы имеем водно-солевые фазы, близкие по термодинамическим свойствам к солевому расплаву. При возрастании концентрации солей в области фаз с термодинамическими характеристиками жидких солей активность хлоридов будет увеличиваться, стремясь к 1, а активность воды будет падать, приближаясь к нулю, в связи с чем концентрации воды в равновесном гранитном расплаве будут уменьшаться от 6 вес.% до 0, что дол-

жно, по-видимому, вызывать уменьшение растворимости хлора в силикатном расплаве. Этот фактор и возрастание активности хлоридов в системе очевидно взаимно компенсируют друг друга, вследствие чего концентрации хлоридов в силикатном расплаве продолжают оставаться приблизительно постоянными вплоть до граничной безводной силикатно-хлоридной системы (см. рис. 47).

Основываясь на заключении о постепенном изменении характера водно-солевого флюида в зависимости от его состава при надкритических для данной системы параметрах (800°C и 2 кбар) и полагая, что активность солевого компонента в интервале составов, примыкающих к безводной части системы, описываются уравнением (129), выведенным для высокотемпературных жидких фаз системы $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$, можно предложить следующую полуколичественную диаграмму концентрационных зависимостей компонентов водно-солевой фазы (рис. 48,б).

Диаграмма плавкости системы гранит-хлориды-вода, отвечающая подобной зависимости активности от концентрации, изображена в виде изобарической проекции на плоскость температура - соотношение водно-солевых компонентов на рис. 49. Нижняя кривая на этой диаграмме является линией начала плавления силикатных минералов в системе гранит - $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{H}_2\text{O}$ в зависимости от мольной доли H_2O в водно-солевой фазе. Она рассчитана на основе сопоставления зависимости $a_{\text{H}_2\text{O}} = f(X_{\text{H}_2\text{O}})$ (рис. 48,б), концентрационной диаграммы ликвидуса системы гранит-вода при $P_{\text{H}_2\text{O}} \leq P_{\text{общ}}$ (см.рис. 22) и уравнения (108), связывающего летучесть воды с ее концентрацией в гранитном расплаве. На рис. 49 отражены также соотношения воды и хлоридов в силикатных расплавах, равновесных с кристаллическими фазами и водно-солевыми растворами при различных температурах, но постоянном общем давлении 2 кбар (см. рис. 49, верхняя кривая), рассчитанные с учетом растворимости воды в гранитных расплавах (Burnham, Jahns, 1962, Островский, Орлова, 1968), а также с учетом экспериментальных результатов по распределению хлора между водно-солевыми флюидами и кислыми силикатными жидкостями (настоящая работа; Kilinc, Burnham, 1972). Следует отметить, что в низкотемпературной части кривой зависимости температуры начала плавления гранита от состава водно-солевого раствора имеется чрезвычайно пологий участок, отвечающий переходной области, в которой свойства водно-хлоридного флюида меняются от надкритического водяного пара до солевого расплава (см.рис.49, нижняя кривая). В этом интервале составов весьма заметное изменение соотношений воды и хлоридов в водно-солевом растворе сопровождается очень незначительным изменением температуры силикатного солидуса и состава силикатной жидкости.

Отношения K/Na в хлоридных растворах, равновесных с гранодiorитом, имеют тенденцию к уменьшению с падением темпера-

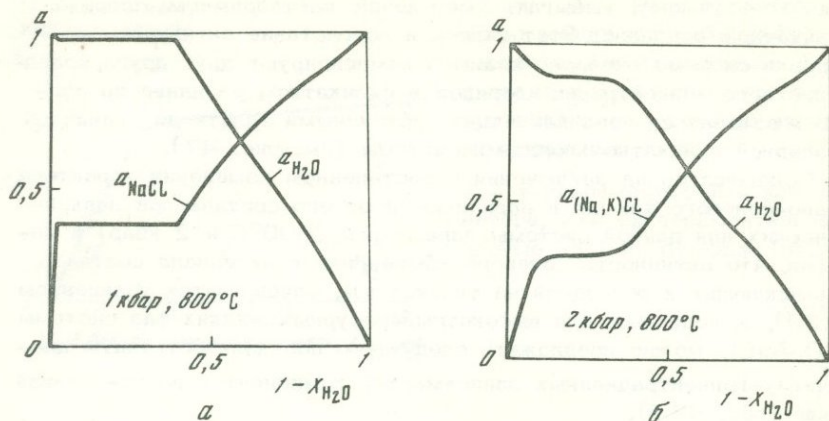


Рис. 48. Активности компонентов системы щелочные хлориды – вода при 800°С

а – система $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ при $P=1$ кбар. Рассчитано по уравнению (129) для области жидких растворов с учетом граничных составов поля сосуществования пара и водносолевой жидкости по экспериментальным данным для системы кварц–альбит–галит–вода (см. рис. 41 и 42); б – система $\text{Na}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$ при $P=2$ кбар

Расчитано из данных по распределению хлора между силикатными расплавами и водно–хлоридными флюидами (см. рис. 47). В области составов с высокими концентрациями хлоридов допускается применимость уравнения (129). Коэффициент активности хлоридов в существенно водных растворах пересчитан из данных, представленных на рис. 48, а, с учетом экстраполированных парциальных мольных объемов NaCl из работы Л.Н. Хетчикова и Л.А. Самойлович (1973).

Стандартные состояния для хлоридов и воды – безводный расплав и чистый водный флюид соответственно (при 800°С и давлении 1 или 2 кбар). Активности H_2O рассчитаны с помощью уравнения Гиббса–Дюгема

туры, как это можно видеть из рассмотрения рис. 50. Это согласуется с экспериментальными данными по ионообменным равновесиям между раствором и полевыми шпатами (Orville, 1963; Iiyama, 1966), а также между раствором и горными породами (Ellis, Mahon, 1964), полученными при более низких параметрах. Концентрационные отношения (K/Na) флюид: (K/Na) расплав = $D_{\text{K/Na}}$ (коэффициенты разделения), характеризующие распределение щелочей между кислым силикатным расплавом и хлоридными растворами, составляют для растворов с концентрацией Cl не более 4 моль/кг $0,73 \pm 0,06$, что согласуется с результатами Гаммона и др. (Gammon et al., 1969). При концентрации хлора

в растворе 11 моль/кг $D_{K/Na} = 0,5$, что, по-видимому, связано с изменением свойств флюидной фазы от водного раствора к солевому расплаву. Согласно данным Гаммона и др. (Gammon et al., 1969), величина $D_{K/Na}$ остается практически постоянной в широком интервале температур и давлений. Учитывая это и сопоставляя приведенное выше значение $D_{K/Na} = 0,73$ с результатами работ Таттла и Боуэна (Tuttle, Bowen, 1958), получаем отношения K/Na в хлоридных растворах, равновесных с фазовыми ассоциациями в точках минимумов плавкости в системе альбит-ортоклаз-кварц-вода при 725°C , $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ кбар и 685°C , $P_{\text{H}_2\text{O}} = 2$ кбар, равные 0,55 и 0,47 соответственно. Эти значения заметно выше K/Na отношений, которые могут быть вычислены из сопоставления данных Орвилля (Orville, 1963) и Ииямы (Iiyama, 1966) с составами полевошпатовых фаз, лежащих на линии минимумов плавкости гранитной системы ($K/Na = 0,24$ для 725°C , $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ кбар и $K/Na = 0,34$ для 685°C , $P_{\text{H}_2\text{O}} = 2$ кбар). Эти расхождения, по-видимому, связаны с заметным повышением кислотности хлоридных флюидов при переходе от "сиенитовой" системы $\text{KAlSi}_3\text{O}_8 - \text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{KCl} - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ в опытах Орвилля и Ииямы к гораздо менее основным фазовым ассоциациям, отвечающим "гранитному" минимуму плавкости системы $\text{KAlSi}_3\text{O}_8 - \text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{SiO}_2 - \text{KCl} - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ в опытах Гаммона и др. и в настоящей работе. Наблюдаемое обогащение водного флюида калием относительно натрия при повышении кислотности водного раствора согласуется с принципом кислотно-основного взаимодействия Д.С. Коржинского.

В связи с изложенным, полученное нами экспериментальное значение отношения K/Na в опыте с гранитным материалом (табл. 10, опыт 4-23) и рассчитанные отношения K/Na в водных растворах, равновесных с ассоциациями минимумов плавкости гранитной системы, могут быть использованы для характеристики состава хлоридных флюидов, сосуществующих с гранитами в области магматических температур. Экспериментально определенное значение отношения K/Na в хлоридном растворе, равновесном с фазовой ассоциацией, включающей калишпат, альбит и кварц, равное 0,32, при значительно более низкой температуре (450°C) можно найти в работе Альтхауса и Иоханнеса (Althaus, Johannes, 1969). В еще более низкотемпературных условиях подобное равновесие достигнуто в "природном эксперименте" - в рассолах гидротермальной системы Салтон-Си ($K/Na = 0,17-0,18$), с которыми при 320°C устойчива фазовая ассоциация калишпат+альбит+кварц+эпидот (Helgeson, 1968). Все перечисленные точки укладываются на одну плавную кривую в координатах $K/Na = T^{\circ}\text{C}$ (рис. 51), которая будет использована в одной из последующих глав для палеотермометрических оценок.

Повышение количества кальция в системе, а следовательно, и возрастание концентрации анортита в плагиоклазе приводит к уве-

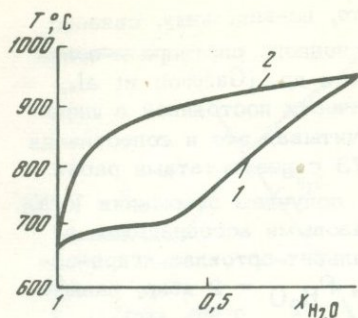


Рис. 49. Сплесные равновесия в системе гранит - NaCl-KCl-H₂O при P_{общ} = 2 кбар.

1 - зависимость температур начала плавления силикатных минералов от мольной доли воды в водно-солевом флюиде; 2 - мольное отношение H₂O/(H₂O + Cl) в силикатных расплавах, равновесных при различных температурах с кристаллическими фазами гранита и водно-солевыми растворами

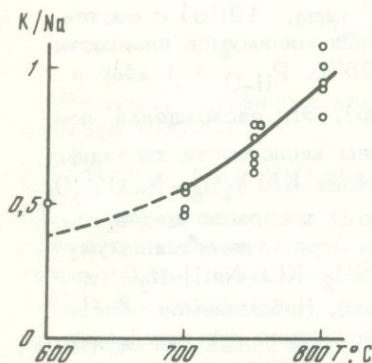


Рис. 50. K/Na мольные отношения в водно-хлоридных растворах, равновесных с гранодиоритом, в зависимости от температуры при постоянном давлении 2 кбар по экспериментальным данным (см. табл. 9)

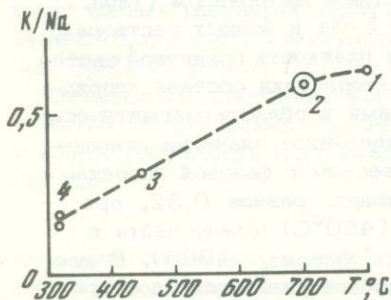


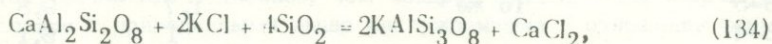
Рис. 51. Температурная зависимость атомных отношений K/Na в водно-хлоридных растворах, равновесных с породами гранитного состава

1 - опыт 4-23 (см. табл. 10); 2 - рассчитанное отношение K/Na в растворе, равновесном с гранитом при температуре сплесуса; 3 - Althaus, Johannes, 1969; 4 - точки для природной гидротермальной системы Салтон-Си (Helgeson, 1968)

лично отношения K/Na как в равновесном расплаве (Platen, 1965, James, Hamilton, 1969), так и в водном флюиде (Iiyama, 1966). Это согласуется и с повышением отношения в водном флюиде при 800°C при переходе от гранита к гранодиориту (см. табл. 9 и 10).

Как показано Орвиллом (Orville, 1972), равновесное распределение кальция достигается гораздо быстрее, если реакция идет в сторону связывания его кристаллическими фазами, чем в обратном направлении. В связи с этим следует отметить, что содержания кальция в хлоридных растворах, равновесных с гранодиоритом, были установлены нами достаточно надежно лишь при 800°С для растворов с концентрацией хлора 1 моль/кг ($Ca = 0,01$ моль/кг) и для растворов с содержанием хлора 4 моль/кг ($Ca = 0,1$ моль/кг), так как лишь в этих условиях равновесное распределение кальция было достигнуто с двух сторон — с исходными растворами, не содержащими кальция, и с растворами, к которым первоначально был добавлен избыток $CaCl_2$, по сравнению с равновесной его концентрацией (см. табл. 9). При этой и более низких температурах содержания Ca в растворах, прореагировавших с гранодиоритом, значительно ниже концентраций K и Na .

Отношение K/Ca уменьшается в серии опытов при 800°С от одномоляльных к четырехмоляльным хлоридным растворам приблизительно в 2,5 раза, в то время, как если бы ионно-обменное равновесие между K и Ca описывалось схемой



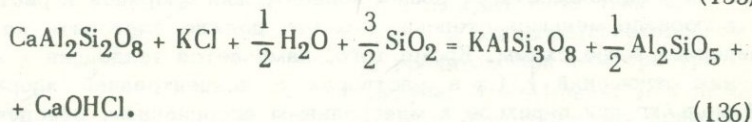
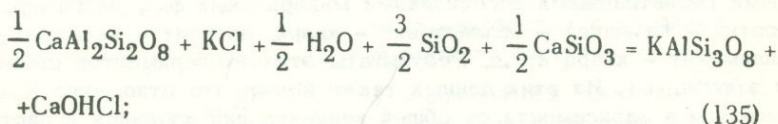
то при приблизительно постоянных активностях ортоклазового и анортитового компонентов это отношение должно было бы уменьшиться в 4 раза. Мы провели также серию опытов по изучению отношения K/Ca в хлоридных растворах, равновесных с более простыми безнатриевыми ассоциациями минеральных фаз, например, анортит — калишпат — волластонит — кварц, анортит — калишпат — силлиманит — кварц и т.д. Результаты этих экспериментов сведены в табл. 11. Из этих данных также видно, что отношения K/Ca меняются в зависимости от общей концентрации хлоридов в растворе в гораздо меньшей степени, чем это должно следовать из приведенной выше схемы. Кроме того, намечается тенденция к возрастанию отношений K/Ca в растворах с концентрацией хлора ~ 4 моль/кг при переходе к минеральным ассоциациям, обеспечивающим более высокие летучести HCl (от ассоциации анортит + калишпат + волластонит + кварц к ассоциациям анортит + калишпат + силлиманит + кварц и анортит + калишпат + топаз + флюорит + кварц), что также не согласуется с протеканием обменной реакции по схеме (134), которая предполагает независимость обмена Ca и K от присутствия фаз, не участвующих в этой реакции. Все это позволяет предположить, что $CaCl_2$ в водных растворах при давлении 2 кбар и температурах 700–800° частично гидролизован. Так, например, если допустить, что реакция гидролиза протекает точно наполовину, т.е. преобладающей формой кальция в растворе является соединение $CaOHCl$, то реакции обмена с участием

Таблица 11

Отношения К/Са в хлоридных растворах, равновесных с различными ассоциациями кристаллических фаз при 750°C и 2 кбар (продолжительность всех экспериментов - 100 ч)

№ опыта	Кристаллические фазы, сосуществующие с раствором	Суммарная концентрация хлоридов в растворе	Мольное отношение К/Са в растворе после опыта
8-1	Калишпат, анортит, волластонит, кварц	4	4,2
8-10	То же	3,5	4,8
8-2	"	2,3	8,1
8-3	"	1,25	10,5
8-6	Калишпат, анортит, силлиманит, кварц	4	7,4
8-5	То же	1,7	9,8
8-4	"	1	9,1
8-11	Калишпат, анортит, топаз, флюорит, кварц	3,5	7

фаз, буферизирующих отношение, будут выглядеть следующим образом:

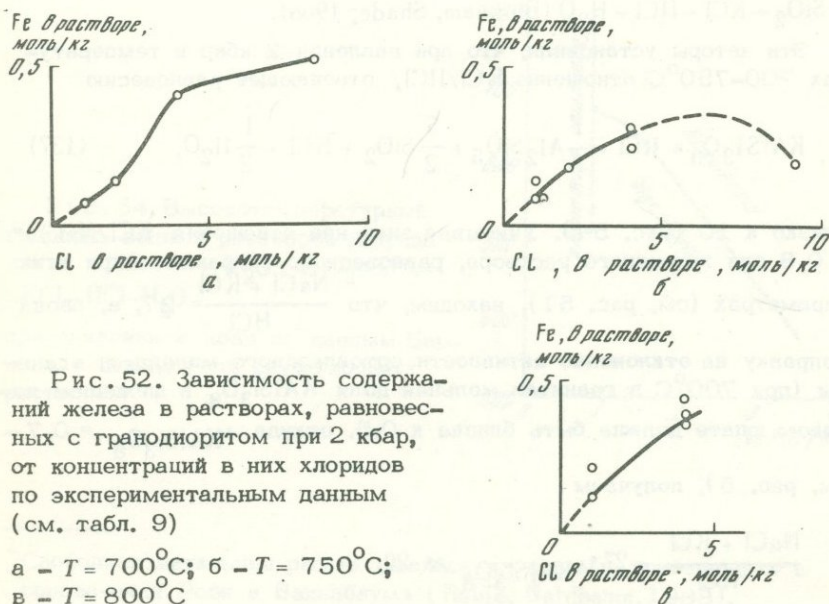


В этом случае отношения К/Са не должны зависеть от общей концентрации хлоридов в растворе, но будут меняться при замене в минеральной ассоциации волластонита на силлиманит, так как константы равновесий (135) и (136) различны.

В действительности, однако, наблюдается некоторое изменение отношения К/Са в зависимости от общей концентрации в растворе хлоридов, но не в такой степени, как это должно следовать из схемы (134). Это показывает, что гидролиз CaCl_2 в водном флюиде при параметрах магматических процессов имеет место, но отношение Cl^-/OH^- , связанных с Са, остается несколько большим единицы.

Имеющиеся в нашем распоряжении данные не позволяют установить влияния температуры на концентрации кальция в хлоридных растворах, равновесных с гранодиоритом. Опубликованные экспериментальные результаты (Zumham, 1966, Althaus, Johannes, 1969), а также расчеты тепловых эффектов ионообменных равновесий с участием кальция и щелочей показывают, что понижение температуры должно способствовать переходу кальция в гидротермальные растворы. В связи с этим отношения K/Ca могут, по-видимому, явиться чувствительным индикатором температуры равновесия между раствором и породой.

Данные, представленные в табл. 9, показывают, что железо является одним из главных компонентов хлоридных растворов, равновесных с гранодиоритом при параметрах магматического процесса. Содержания железа в водном флюиде растут с увеличением суммарной концентрации хлоридов (рис. 52). Если преобладающей формой железа в водном флюиде был $FeCl_2$, то изменение содержания железа в растворе должно было бы происходить пропорционально квадрату концентрации хлора. На самом деле, как показывает рис. 52, содержания железа в растворах, равновесных с гранодиоритом, меняются медленнее, чем квадрат концентрации хлора. По аналогии с приведенными выше рассуждениями в отношении форм нахождения кальция в растворе можно заключить, что хлорид железа, как и хлорид кальция в водном флюиде при 2 кбар и 600 - 800°C частично гидролизован.



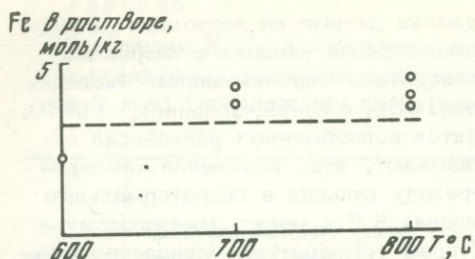


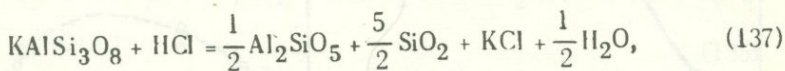
Рис. 53. Содержания железа в четырехмоляльных хлоридных растворах, равновесных с гранодиоритом при 2 кбар, в зависимости от температуры (по экспериментальным данным, см. табл. 9)

На рис. 53 показаны содержания железа в водных растворах с концентрацией хлора 4 моль/кг, прореагировавших с гранодиоритом при различных температурах.

Из рассмотрения этого графика следует, что в интервале 600–800°C концентрации железа в растворах, равновесных с гранодиоритом, не зависят от температуры в пределах точности наших экспериментов.

Измерения pH растворов, извлекавшихся из капсул после закалки (табл. 10, опыты 8–16, 9–4), показали, что величина $\lg \frac{KCl + NaCl}{HCl}$ в высокотемпературном флюиде, равновесном с гранитом, составляет 2–2,5. Представляет интерес сравнение этих значений с оценками аналогичных величин, которые можно получить, используя экспериментальные данные Бернэма и Шэйда по высокотемпературным гидролизным равновесиям в системе $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - KCl - HCl - H_2O$ (Burnham, Shade, 1966).

Эти авторы установили, что при давлении 2 кбар и температурах 700–750°C отношение KCl/HCl , отвечающее равновесию

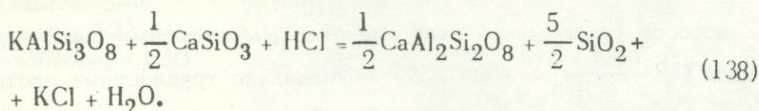


близко к 10 (рис. 54). Учитывая значение отношения $KCl/NaCl = 0,6$ для хлоридного раствора, равновесного с гранитом при этих параметрах (см. рис. 51), находим, что $\frac{NaCl + KCl}{HCl} = 27$, а, вводя

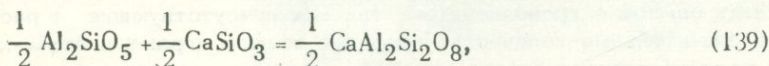
поправку на отклонение активности ортоклазового минала от единицы (при 700°C в гранитах мольная доля $KAlSi_3O_8$ в щелочном полевым шпате должна быть близка к 0,5, откуда $a_{KAlSi_3O_8} = 0,7$ — см. рис. 5), получаем

$$\frac{NaCl + KCl}{HCl} = 27 \cdot a_{KAlSi_3O_8} \approx 20.$$

Присутствие силиката алюминия задает верхний предел кислотности гранитоидных магм (см. главу 2). Нижний предел отвечает появлению волластонита среди кристаллических минералов кислых пород. В этом случае вместо равновесия (137) мы будем иметь



Отношение KCl/HCl для 2 кбар и 700°C для безнатриевой системы можно рассчитать, вводя поправку к $\text{KCl}/\text{HCl} = 10$ для силлиманитового равновесия с учетом ΔG реакции¹



являющейся разностью между реакциями (138) и (137), откуда KCl/HCl для волластонитового равновесия составляет 28. Вводя как и в предыдущем случае поправки на присутствие натрия в водном флюиде ($\text{KCl}/\text{NaCl} = 0,6$) и на отклонения активностей ортоклазового и анортитового компонентов от единицы ($a_{\text{KAlSi}_3\text{O}_8} = 0,7$; $a_{\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8} = 0,4$, см. главу 2), окончательно для вол-

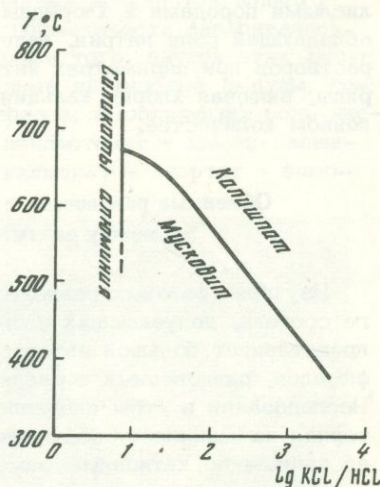


Рис. 54. Высокотемпературный гидролиз водных растворов хлорида калия в системе $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{KCl}-\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$ при давлении 2 кбар по данным Бернэма и Шэйда (для двумольальных растворов)

¹ Свободная энтальпия рассчитывалась из данных, приведенных в справочнике Роби и Вальдбаума (Robie, Waldbaum, 1968).

ластонитовой границы находим $\text{NaCl} + \text{KCl}/\text{HCl} = 90$. Таким образом, гидролиз хлоридов щелочей в водных флюидах, равновесных с гранитоидами различной щелочности можно охарактеризовать следующим неравенством: $1,3 < \lg \frac{\text{NaCl} + \text{KCl}}{\text{HCl}} < 2$.

Некоторое расхождение этих оценок с результатами наших измерений ($\lg \frac{\text{NaCl} + \text{KCl}}{\text{HCl}} = 2 - 2,5$) обусловлено трудностями экстраполяции данных по кислотностям растворов достаточно сложного состава, охлажденных до комнатной температуры, к условиям высоких температур и давлений. Неопределенности, присущие подобным экстраполяциям, возрастают еще больше при попытке интерпретировать измерения pH растворов, извлекаемых из капсул после закалки опытов с гранодиоритом, так как присутствующие в растворе значительные количества хлоридов железа играют в этом случае роль кислотного буфера, свойства которого при высоких температурах и давлениях нам неизвестны.

В связи со сказанным выше, для характеристики степени гидролизованности хлоридов в магматических флюидах гранитоидов в дальнейшем мы будем пользоваться оценками отношений $\frac{\text{KCl} + \text{NaCl}}{\text{HCl}}$, основанными на экспериментальных данных Бернэма и Шейда для более простой системы.

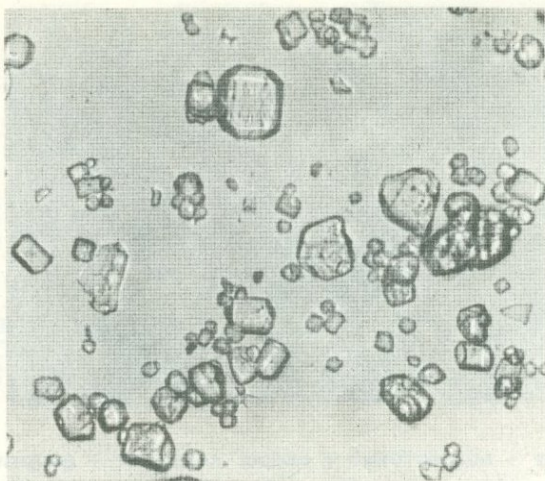
Резюмируя, можно отметить, что полученный экспериментальный материал по высокотемпературным обменным равновесиям между кислыми породами и хлоридными флюидами свидетельствует о преобладающей роли натрия, калия и железа среди катионов подобных растворов при параметрах интрузивного процесса. Все другие хлориды, включая хлорид кальция и HCl, присутствуют в резко подчиненном количестве.

Обменные равновесия с участием галоидных соединений между апатитом и водным флюидом

Изучение фазовых равновесий с участием минералов переменного состава, допускающих изоморфные замещения в анионной части, представляет большой интерес для выяснения состава эндогенных флюидов, равновесных с различными минеральными парагенезисами. Исследования в этом направлении только начаты, и фактический материал по анионному изоморфизму в минералах значительно уступает данным по катионным замещениям.

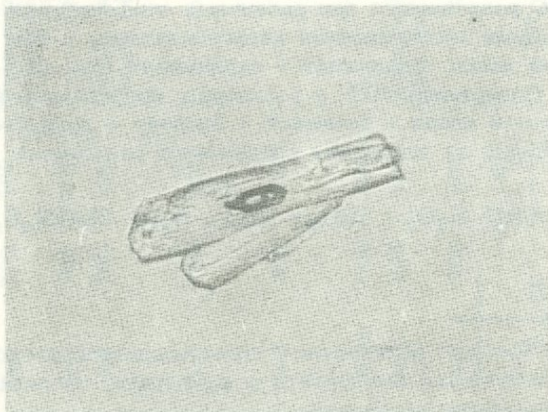
Весьма перспективным с этой точки зрения является изучение равновесий с апатитом, который встречается в качестве акцессорного минерала в самых разнообразных породах и месторождениях. При наличии соответствующих экспериментальных данных составы акцессорных апатитов могут быть использованы для оценок летучесть галоидных соединений в магматических системах.

Рис. 55. Изометричные кристаллы хлор-гидроксил-апатита из продуктов опыта 6-4 (см. табл. 12). Без анализатора, $\times 150$



Для получения необходимой экспериментальной информации мы провели серию опытов по выращиванию апатита в присутствии водного флюида заданного химизма с последующим анализом кристаллических фаз. С этой целью из реактивов $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, карбоната калиша, а также концентрированной соляной и плавиковой кислот были синтезированы исходные шихты, отвечающие по составу хлор- и фтор-апатиту. Эти вещества и определенные количества водного раствора KCl известной концентрации герметически заваривались в золотых или платиновых ампулах. Кроме того, внутрь этих ампул помещались более мелкие перфорированные платиновые ампулы, содержащие смесь кристаллических минералов, выполняющих роль кислотного буфера: калишпат + анортит + волластонит + кварц; калишпат + силлиманит + анортит + кварц; калишпат + анортит + флюо-

Рис. 56. Удлиненный кристалл хлор-гидроксил-апатита с газово-жидким включением в форме отрицательного кристалла из продуктов опыта 6-4 (см. табл. 12). Без анализатора, $\times 150$



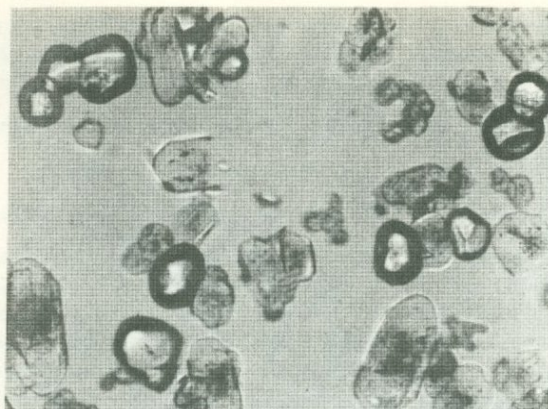


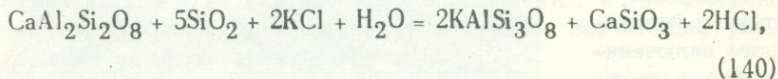
Рис. 57. Кристаллы фтор-апатита и округлые зерна флюорита в продуктах опыта 6-6 (см. табл. 12). Без анализатора, $\times 150$

рит + волластонит + кварц; калишпат + анортит + флюорит + топаз + кварц.

Ампулы помещались внутрь печи аппарата с высоким газовым давлением и внутренним нагревателем и выдерживались при 2 кбар и 600–800°C в течение нескольких суток, после чего производилась закалка, затем ампулы вскрывались, а синтезированные кристаллы апатита (см. рис. 55–57) анализировались на хлор, а в отдельных случаях и на фтор с помощью электронного микроанализатора. Извлекаемые из ампул растворы анализировались на калий, кальций и натрий¹ методом атомной адсорбции, и для ряда опытов на хлор с помощью ионно-селективного электрода. Результаты проведенных экспериментов суммированы в табл. 12.

Содержания HCl в водных растворах, реагировавших в наших экспериментах с буферными ассоциациями, включающими кварц, калишпат и силлиманит, оценивались на основе известной концентрации KCl в растворе и с учетом опытов Бернэма и Шэйда (Burnham, Shade, 1966), определивших отношение KCl/HCl в водных флюидах, равновесных при различных температурах и давлениях с различными минеральными парагенезисами, в том числе и с ассоциацией кварц + калишпат + силлиманит (см. рис. 54).

Содержания HCl в растворах, прореагировавших с буферной ассоциацией кварц + калишпат + анортит + волластонит, могут быть найдены из константы следующего равновесия



¹ Небольшие количества натрия вводились в систему в виде примеси альбитового компонента в калишпате, входившем в буферную минеральную ассоциацию.

Таблица 12

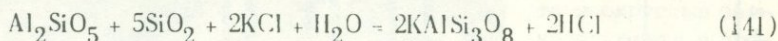
Результаты опытов по изучению распределения хлора между апатитами и водно-хлоридными растворами при давлении 2 кбар

№ опыта	T°, C	Время выдержки, ч	Буферная ассоциация минералов	KCl в водном растворе, моль/кг	Мольная доля хлор-apatитового минала	Примечание
6-1	700	100	Волластонит + анортит + калишпат + кварц	3,5	0,87	$D_{Cl/OH}^* = 3 \cdot 10^{-4}$
6-2	700	100	То же	1,8	0,40	$D_{Cl/OH} = 2 \cdot 10^{-3}$
6-4	700	100	Силлиманит + анортит + калишпат + кварц	4,9	0,85	$D_{Cl/OH} = 2 \cdot 10^{-3}$
6-5	700	100	То же	1,9	0,76	$D_{Cl/OH} = 1 \cdot 10^{-3}$
6-6	700	100	Топаз + калишпат + анортит + кварц + флюорит	3,6	0,015	$D_{Cl/F}^{**} = 300$; оптические измерения и анализы на фтор указывают на чистый фтор-apatит
6-7	700	100	То же	1,3	0,006	$D_{Cl/F} = 230$; оптические измерения и анализы на фтор указывают на чистый фтор-apatит
5-8	600	120	"	2,9	0,014	Оптические измерения и анализы на фтор указывают на чистый фтор-apatит
4-28	800	190	"	3	0,015	То же
4-27	800	190	Волластонит + кварц + флюорит	0	0	"
6-9	700	100	То же	0	0	"

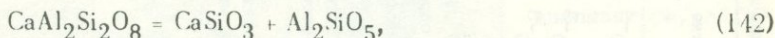
$$*D_{Cl/OH} = \frac{X_{HCl}^{Fl} X_{OH}^{Ap}}{X_{H_2O}^{Fl} X_{Cl}^{Ap}}$$

$$**D_{Cl/F} = \frac{X_{HCl}^{Fl} X_F^{Ap}}{X_{HF}^{Fl} X_{Cl}^{Ap}}$$

экспериментальные данные для которого отсутствуют, но которое может быть представлено как сумма следующих двух реакций:



и

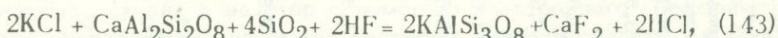


откуда

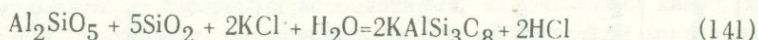
$$\begin{aligned} \Delta G_{140}^{\circ} / 4,575T &= -\lg K_{140} = \Delta G_{141}^{\circ} / 4,575T + \Delta G_{142}^{\circ} / 4,575T = \\ &= -\lg K_{141} + \Delta G_{142}^{\circ} / 4,575T. \end{aligned}$$

Концентрационное отношение KCl/HCl , выводимое из константы реакции (141), равно при 700°C и 2 кбар согласно Шэйду и Бернэму 10, а величина $\Delta G_{142}^{\circ} / 4,575T = -0,89$, откуда отношение KCl/HCl для буферного равновесия с волластонитом оценивается при 2 кбар и 700°C как 28.

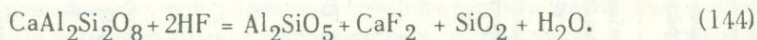
Аналогичным образом равновесие



константа которого позволяет найти отношения HF/HCl в хлоридных растворах, сосуществующих с флюоритсодержащими буферами, может быть представлено как сумма реакций



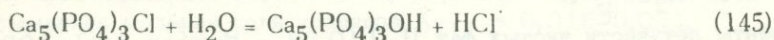
и



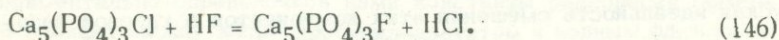
Используя данные Шэйда и Бернэма для равновесия (141) и вычисляя термодинамически константу равновесия (141)¹ находим, что при 700°C и 2 кбар отношение HCl/HF в хлоридном растворе, сосуществующем с минеральной ассоциацией, включающей флюорит, калишпат, анортит и кварц, прямо пропорционально мольной доле KCl с коэффициентом пропорциональности ~ 55 .

¹ Для этих расчетов использовались термохимические данные из справочников Роби и Вальдбаума (Robie, Waldbaum, 1968) и Г.Б.Наумова, Б.Н.Рыженко и И.Л.Ходаковского (1971).

С помощью этих данных рассчитаны коэффициенты разделения $D_{Cl/Oh}$ и $D_{Cl/F}$, являющиеся концентрационными отношениями следующих обменных реакций:



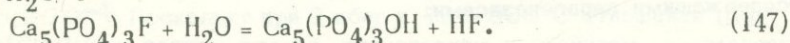
и



Эти величины приведены в табл. 12, откуда видно, что $D_{Cl/Oh}$ в среднем равно $1,5 \cdot 10^{-3}$, а $D_{Cl/F} = 2,7 \cdot 10^2$ (при 700° и 2 кбар).

Разделив $D_{Cl/Oh}$ на $D_{Cl/F}$ получаем $D_{F/Oh} = \frac{X_{HF}^{Fl} X_{OH}^{Ap}}{X_{H_2O}^{Fl} X_F^{Ap}}$

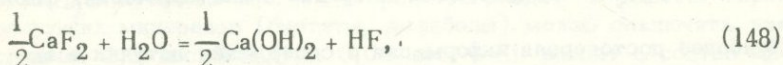
$= 5,7 \cdot 10^{-6}$, отвечающей обменной реакции



Измеренные величины $D_{Cl/Oh}$ заметно варьируют (табл. 12, опыты 6-1, 6-2, 6-4, 6-5), что связано с известными трудностями в достижении равновесия. Вследствие этого оценка коэффициентов активности компонентов твердых растворов апатита при современном уровне знаний оказывается невозможной, в связи с чем в первом приближении приходится считать апатит идеальным раствором, т.е. принимать независимость коэффициентов разделения от его состава.

Корректность этого допущения можно проверить, рассчитав величину $D_{F/Oh}$ из независимых данных. Так, согласно результатам экспериментов Биггэра (Biggar, 1967), при температурах $665-675^\circ C$ и давлении 1 кбар апатит, равновесный с флюоритом и порландитом, характеризуется составом $Ca_5(PO_4)_3F_{0,4}(OH)_{0,6}$.

Летучесть HF в паровой фазе можно рассчитать для этого случая из константы реакции



откуда для $700^\circ C$ получаем $\lg f_{HF}/f_{H_2O} = -4,65$. Далее, принимая во внимание состав апатита $Ca_5(PO_4)_3F_{0,4}(OH)_{0,6}$, находим

величину $\lg \frac{f_{HF}^{X_{OH}^{Ap}}}{f_{H_2O}^{X_F^{Ap}}} = -4,83$, пересчет которой от $P = 1$ кбар

и $P = 2$ кбар (при $700^\circ C$) с учетом различий мольных объемов гидроксил- и фтор-apatита дает практически такое же зна-

чение: $\lg \frac{f_{\text{HF}} \cdot X_{\text{OH}}^{\text{Ap}}}{f_{\text{H}_2\text{O}} \cdot X_{\text{F}}^{\text{Ap}}} = -4,84$. Подставляя в это выражение коэффициенты летучести чистых фаз H_2O (0,68 - Burnham et al., 1968) и HF (2,01 - Munoz and Eugster, 1969) при 700° и 2 кбар и допуская идеальность смешения этих компонентов в газовой фазе, окончательно получаем $D_{\text{F}/\text{OH}} = X_{\text{HF}}^{\text{Fl}} X_{\text{OH}}^{\text{Ap}} / X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{Fl}} X_{\text{F}}^{\text{Ap}} = 4,9 \cdot 10^{-6}$, что неплохо согласуется с величиной, рассчитанной на основании результатов наших опытов: $D_{\text{F}/\text{OH}} = 5,7 \cdot 10^{-6}$.

Таким образом, полученные экспериментальные данные могут быть использованы для оценки порядка величин концентраций соединений хлора и фтора в глубинных флюидах, равновесных с апатитсодержащими парагенезисами.

Приложение экспериментальных и расчетных данных по системам с хлоридами к анализу природных процессов

Экспериментально полученные величины коэффициентов распределения хлора между гранитным расплавом и водным флюидом (0,02 и менее, см. рис. 47), а также биотитом и водным флюидом ($\sim 0,03$)¹ весьма низки, что позволяет отнести хлор к элементам, практически полностью экстрагируемым водной фазой на позднемагматической стадии.

Комбинированный коэффициент распределения хлора между суммой кристаллических минералов и силикатным расплавом гранитов также характеризуется весьма низким значением, откуда можно заключить, что в ходе кристаллизации кислых магм хлор наряду с водой незначительно фиксируется выделяющимися твердыми фазами, в связи с чем отношение $\text{Cl}/\text{H}_2\text{O}$ в исходной магме должно определять среднюю концентрацию хлоридов в магматических флюидах.

Наиболее достоверная информация о содержании летучих в исходных магмах может быть, по-видимому, получена в результате анализа неизмененных вулканических стекол. Среднее содержание хлора в риолитах составляет 0,055 вес.% (Yoshida et al., 1971),

¹ Это значение коэффициента распределения хлора между биотитом и водным флюидом было рассчитано с использованием экспериментальных данных по равновесиям апатитов и водно-хлоридных растворов (см. предыдущий раздел) с учетом составов сосуществующих биотитов и апатитов из кислых магматических пород (Stormer, Carmichael, 1971).

откуда с учетом наиболее вероятных концентраций воды в исходных гранитных магмах (1–2 вес.%, см. главу 4) можно заключить, что среднее содержание хлоридов в флюидной фазе, возникающей в ходе кристаллизации кислых магм, составляет 0,8–1,5 моль/кг (суммарная мольная доля хлоридов $X_{\Sigma Cl} = 0,015–0,03$).

Близкое значение получается и в результате сопоставления экспериментально определенной нами константы равновесия обменной реакции между хлор-гидроксил-апатитом и водным флюидом с содержанием хлора в аксессуарных апатитах из интрузивных гранитоидов. Средний состав аксессуарных апатитов из гранитоидов вулканоплутонических ассоциаций, по И.Н.Бушлякову (1972), отвечает отношению $Cl/OH = 0,35$, откуда с учетом $D_{Cl/OH} = 1,5 \cdot 10^{-3}$ (см. предыдущий раздел) мольную долю HCl в равновесном водном флюиде при $700^{\circ}C$ и 2 кбар можно оценить как $X_{HCl}^{Fl} = 5,2 \cdot 10^{-4}$. Поскольку при 2 кбар и $700–800^{\circ}C$ отношение $(NaCl + KCl)/HCl$ в водном флюиде, равновесном с гранитом, составляет 20–100, значению $X_{HCl}^{Fl} = 5,2 \cdot 10^{-4}$ отвечает суммарная мольная доля хлоридов $X_{\Sigma Cl} = 0,01–0,05$.

Полученные выше оценки достаточно хорошо согласуются с расчетами усредненного состава ювенильных растворов, поступающих в верхние оболочки Земли, выполненные на основе принципа геохимического баланса ($X_{\Sigma Cl} = 0,01$ – Rubey, 1951).

Изучение состава газовой-жидких включений из эндогенных минералов также дает подобные результаты. Так, согласно Реддеру (Roedder, 1967) наиболее обычные концентрации хлоридов в флюидных включениях из гидротермальных месторождений близки к 1 моль/кг ($X_{\Sigma Cl} \approx 0,02$). Используя кларки воды (0,5 вес. % – Беус, 1972) и хлора (0,024 вес. % – Виноградов, 1962) в интрузивных гранитах, можно оценить среднее содержание хлористых соединений во флюидных микровключениях, захваченных минералами кислых изверженных пород. Учитывая, что приблизительно 0,2 вес. % H_2O и 0,005 вес. % Cl гранитов входит в решетки породообразующих минералов (биотиты, амфиболы), можно заключить, что в среднем 0,3 вес. % H_2O и 0,02 вес. % Cl входит в состав микровключений. Это дает мольную долю хлоридов в растворе $X_{\Sigma Cl} = 0,03$.

Таким образом, самые разнообразные источники информации позволяют оценить среднюю мольную долю хлоридов в сумме всех летучих компонентов кислых магматических систем как $X_{\Sigma Cl} = 0,02 \pm 0,01$.

Проведенные нами экспериментальные исследования показали, что системы породообразующий силикат – хлориды – вода характеризуются фазовыми диаграммами с моновариантными линиями кристаллы силикатов + силикатный расплав + водно-солевая жидкость + газ, заканчивающимися в критических конечных точках, в кото-

рых газ и водно-солевая жидкость становятся идентичными. Давление критической конечной точки для системы гранит - хлориды - вода приблизительно оценивается как 1,5 кбар, что отвечает литостатической нагрузке на глубине ~ 5 км. При кристаллизации кислых магм на больших глубинах выделяется единый водно-солевой флюид, а в случае меньших глубин возможно сосуществование двух несмешивающихся несиликатных флюидов, с резко различными концентрациями солевых компонентов.

Реальность подобного процесса подтверждается изучением фазовых равновесий в системе альбит - кварц - галит - вода (бескальциевый гранит - хлорид - вода) при давлении 1 кбар. Как показывает рассмотрение изобарических путей кристаллизации в этой системе (см. рис. 43), при валовых мольных отношениях $Cl/(Cl+H_2O)$ более высоких, чем в точке А, в ходе кристаллизации силикатного расплава наступает такой момент, когда с силикатным расплавом и кристаллами сосуществуют два несиликатных флюида - существенно водный газ ($X_{\Sigma Cl} = 0,02$) и концентрированная воднохлоридная жидкость ($X_{\Sigma Cl} = 0,4$). С учетом коэффициентов распределения хлора между гранитным расплавом и водным флюидом, полученных Килинком и Бернэмом (Kilinc and Burnham, 1972), и в настоящей работе отношение $Cl/(Cl+H_2O)$ в точке А (см. рис. 42) можно оценить как 0,005, что значительно ниже средних валовых отношений $Cl/(Cl+H_2O)$ в гранитных магмах ($0,02 \pm 0,01$, см. выше). Таким образом, при давлении 1 кбар кислые магматические системы попадают в область гетерогенизации несиликатного флюида. Это давление отвечает литостатической нагрузке на глубине ~ 3 км, а с понижением давления область сосуществования двух водно-солевых флюидов расширяется. Поэтому в ходе охлаждения очагов гранитной магмы на глубине 3 км и менее на определенной стадии обязательно имеет место сосуществование водного газа и концентрированной водно-хлоридной жидкости. Обе эти фазы могут играть определенную роль в экстрагировании из материнских пород и переносе рудного вещества, а их последовательное взаимодействие с вмещающими породами объясняет некоторые закономерности процессов окологрудного изменения.

Принимая во внимание наличие отдельной водно-солевой жидкости или близость системы к насыщению в отношении этой фазы, можно оценить летучесть HCl на позднемагматической стадии формирования гранитоидных массивов на глубинах 3 км (при 1 кбар). С этой целью воспользуемся значением активности $NaCl$ в водно-солевой жидкости системы $H_2O-NaCl$, равновесной с газом при $700^\circ C$ и 1 кбар (т.е. при условиях, близких к солидусу системы гранит-вода), которая равна 0,35-0,5. В водно-солевой жидкости, равновесной с гранитом, часть натрия замещается на калий. Ориентировочные расчеты показывают, что активность $NaCl$ при этом должна уменьшиться приблизительно на $1/5$, т.е. $a_{NaCl} = 0,35 \pm$

$\pm 0,06$. Пределы активности окиси натрия в минеральных парагенезисах гранитоидов были оценены выше (см. рис. 15) как $3,2 \cdot 10^{-18} < a_{\text{Na}_2\text{O}} < 1,1 \cdot 10^{-16}$ (для температуры $727^\circ\text{C} = 1000^\circ\text{K}$). Используя эти величины, нетрудно рассчитать летучесть хлористого водорода в равновесии с гранитной магмой при $T = 1000^\circ\text{K}$ и $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ кбар из константы равновесия следующей реакции.



$$K(1000^\circ\text{K}) = \frac{f_{\text{HCl}}^2 a_{\text{Na}_2\text{O}}}{f_{\text{H}_2\text{O}}^2 a_{\text{NaCl}}},$$

откуда $0,4 \text{ бар} < f_{\text{HCl}} < 5 \text{ бар}$ (термохимические данные были взяты из Robie, Waldbaum, 1968, значение летучести воды заимствовано из Bumham et al., 1968). При допущении идеальности газового раствора, что при рассматриваемых параметрах является достаточно удовлетворительным приближением (Holland, 1965, Krauskopf, 1964), получаем, что мольная доля HCl в магматическом газе гранитоидов должна попадать в интервал значений $0,0004-0,005$. Мольная доля суммы NaCl+KCl в газовой фазе в этих условиях равна $0,017$ (что отвечает содержанию NaCl в газовой фазе системы NaCl-H₂O в указанных условиях по данным Soufirajan, Kennedy, 1962). Таким образом, преобладающей формой переноса хлора в магматической газовой фазе в глубинных условиях должны быть хлориды щелочных металлов, а не HCl.

Водный раствор с рассчитанными значениями мольной доли ($0,0004-0,005$) после охлаждения до комнатной температуры должен иметь значения pH в интервале $0,6-1,6$. Этот вывод из проведенных расчетов удовлетворительно согласуется с результатами описанных выше экспериментов со смесями гранит - NaCl-H₂O. Значения pH хлоридных растворов, находившихся в контакте с гранитом при температурах $720-770^\circ\text{C}$ и давлении 1 кбар, измеренные после закалки образцов при помощи индикаторной бумаги, попадали в интервал $0-1$. Растворы, извлекаемые из ампул после опытов в системе альбит-кварц-галит-вода, в случае преобладания при температурах эксперимента газовой фазы над водно-солевой жидкостью также характеризовались кислой реакцией. Так, в опытах с составами, характеризующимися весовым отношением $\text{NaCl}/\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} = 0,06$, проведенных при температурах $800-820^\circ\text{C}$ и давлении 1 кбар, растворы после охлаждения имели $\text{pH} \approx 3$. С понижением кислотности силикатного расплава значения pH равновесных хлоридных растворов быстро растут: растворы, извлекаемые из ампул после опытов при температурах $870-810^\circ\text{C}$ и дав-

лении 1 кбар в системе альбит-галит-вода, близки к нейтральным. Это является экспериментальным подтверждением вывода, сделанного ранее на основе термодинамических расчетов (Когарко, Рябчиков, 1961; Kogarko, Ryabchikov, 1970).

Проведенные расчеты показывают, что при давлении 1 кбар отношение $(\text{NaCl} + \text{KCl})/\text{HCl}$ в водном флюиде, равновесном с кристаллизующейся гранитной магмой, попадает в интервал 4-50. При более высоком давлении, равном 2 кбар, это отношение возрастает до 20-100, а при более низких давлениях величина $(\text{NaCl} + \text{KCl})/\text{HCl}$ резко падает и в вулканических газах преобладающей формой переноса хлора являются не хлориды щелочей, а HCl (White, Waring, 1963). Таким образом, давление оказывает существенное влияние на гидролиз хлоридов в магматическом паре.

При температуре силикатного солидуса выделившиеся из магмы газ и водно-солевая жидкость находятся в равновесии друг с другом и с твердофазной ассоциацией магматической породы. Последующее снижение температуры вызывает сдвиг этого равновесия (Рябчиков, 19676), причем оно может смещаться по-разному для случая хлоридной жидкости и газа при условии, что эти фазы оказываются изолированными друг от друга. Определенные количества хлористого водорода, возникающие, как показано выше, за счет частичного гидролиза хлоридов щелочей, будут предпочтительно входить в газовую фазу, а не в водно-солевую жидкость, вследствие высокой летучести этого компонента. Данные, представленные на рис. 58, подтверждают этот вывод. На этой диаграмме показаны значения pH хлоридных растворов, извлеченных из платиновых ампул после закалки опытов в системе альбит - кварц - галит - вода, в зависимости от отношений $\text{NaCl}/(\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O})$ в загружаемых составах. Эта кривая начинается с нейтральных значений pH для граничной системы силикат-вода, затем значения pH быстро падают вследствие возрастания в системе количества NaCl, доступного для гидролиза, а после достижения минимума они начинают расти, приближаясь к нейтральным pH при высоких значе-

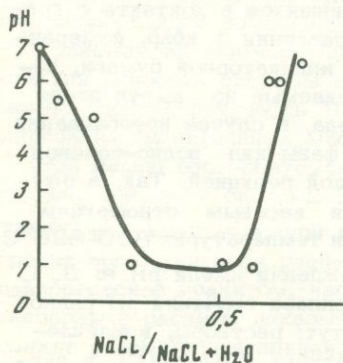


Рис. 58. Зависимость pH растворов, извлекаемых после опытов из ампул, от отношений $\text{NaCl}/\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$ в исходных смесях ($P = 1$ кбар, $T = 810^\circ\text{C}$)

ниях отношения $\text{NaCl}/(\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O})$. Последнее обстоятельство связано, по-видимому, с увеличением массы хлоридной жидкости относительно количества газовой фазы, причем относительная растворимость в первой из упомянутых фаз значительно выше, чем во второй, вследствие чего при возрастании количества хлоридной жидкости по сравнению с газом выход HCl за счет гидролиза хлористого натрия падает.

Газовая фаза, обладая более низкой плотностью и вязкостью по отношению к хлоридной жидкости, должна достигать в первую очередь более холодных участков природной системы. Таким образом, первые порции постмагматических растворов, сформировавшиеся в основном за счет газовой фазы, должны, как показано выше, содержать заметные количества HCl и после конденсации или уплотнения, связанного с охлаждением, они должны будут выщелачивать сильные основания из боковых пород. Более поздние растворы будут включать в свой состав большие количества хлоридной жидкости, вследствие чего их кислотность будет ниже, и по достижении зон, подвергшихся кислотному выщелачиванию, действие этих более поздних растворов возможно приведет к фиксации сильных оснований, что характерно для многих природных объектов (Коржинский, 1960). Таким образом, полученные нами экспериментальные данные показывают, что вариации состава водно-солевых флюидов, отделяющихся на поздних стадиях кристаллизации магмы, могут явиться одной из главных причин изменения во времени характера околорудных метасоматических процессов. Этот вывод однако не отрицает действия других факторов — неоднократного изменения давления на постмагматической стадии, участия вод метеорного происхождения (Чухров, 1964) фильтрационного эффекта (Коржинский, 1960, Жариков, Алехин, 1971) и т.д.

Рассматривались особенности фазовых равновесий с участием водно-солевых флюидов при кристаллизации кислых магм на глубинах до 5 км ($P < 1,5$ кбар). На больших глубинах, как это показано на примере экспериментально изученных фазовых равновесий в системах гранит — $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{H}_2\text{O}$ и гранодиорит — $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{H}_2\text{O}$ при давлении 2 кбар, раздельное сосуществование двух несилкатных флюидов невозможно. В этом случае в ходе ретроградной дистилляции выделяется единая водносолевая фаза, состав которой постепенно изменяется к концу процесса.

Так, если исходная, кристаллизующаяся при давлении 2 кбар магма, характеризуется величиной отношения $\text{Cl}/(\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}) = 0,015$, то после выделения 70% от общей массы системы безводных кристаллических фаз концентрация воды в остаточном расплаве возрастает до границы насыщения его водным флюидом, а содержание хлора параллельно повысится до 0,18 вес. % ($\sim 0,05$ моль/кг), то концентрация хлоридов в первой порции выделяющегося водного флюида должна составить ~ 3 моль/кг, т.е. $X_{\Sigma\text{Cl}} = 0,06$ (см. рис. 47 и 49). При том же содержании хлора в исходной магме, но несколь-

ко меньшему содержанию воды концентрация хлоридов во флюиде в начале процесса ретроградного кипения магмы будет еще выше. При дальнейшем течении процесса остаточная магма начнет обедняться хлором вследствие интенсивной мобилизации его во флюид и, если водный раствор остается в сфере установления равновесия с другими фазами магматической системы, то концентрация хлоридов в нем к концу процесса кристаллизации будет стремиться к значению, определяемому валовым отношением Cl/H_2O в системе ($\sim 0,8$ моль/кг хлоридов в случае 2 вес. % H_2O и 0,055 вес. % Cl в исходной магме), а при фракционном отделении водного флюида концентрации солей в нем будут снижаться еще быстрее.

Существенные изменения общей концентрации хлоридов в водном флюиде в ходе его отделения от кристаллизующейся магмы подтверждаются наличием широких вариаций содержаний солевых компонентов в микровключениях из минералов гранитоидов и месторождений, генетически связанных с кислыми интрузиями (Sawkins, 1964, Лесняк, 1965, Roedder, Coombs, 1967, Kelley, Tumeaure, 1970, Sawkins, Rye, 1970, Roedder, 1971, Sillitoe, Sawkins, 1971).

Рассматривая роль хлоридов в интрузивных системах в целом, можно отметить, что они оказывают чрезвычайно незначительное влияние на условия кристаллизации породообразующих минералов на магматической стадии. Действительно, добавление хлоридов к системе гранит-вода вплоть до весьма высоких их концентраций не изменяет существенным образом ни температуры начала плавления силикатов, ни растворимости воды в силикатном расплаве. Это обусловлено удалением избытка хлоридов в отдельную фазу — водно-солевую жидкость при давлениях менее 1,5 кбар или связано с резко выраженной неидеальностью водно-хлоридных флюидов при более высоких давлениях (см. рис. 48, 49). Несмотря на пассивную роль хлоридов в петрогенезисе интрузивных пород, они оказывают значительное влияние на интенсивность экстрагирования и переноса рудных компонентов магматическим флюидом. Эти вопросы будут рассмотрены в одной из последующих глав.

УЧАСТИЕ ФТОРА В ПРОЦЕССАХ МАГМАТИЧЕСКОЙ
ДИСТИЛЛЯЦИИ

При отделении газовой фазы на поздней стадии кристаллизации магматических очагов фтор, в отличие от хлора, преимущественно остается в силикатном расплаве и фиксируется кристаллизующимися минералами, а не уходит в водный флюид. Это подтверждается экспериментальными данными (Burnham, 1967, Munoz, Eugster, 1969, настоящая работа), изучением микровключений в минералах изверженных пород (Roedder, Coombs, 1967) и сравнением средних содержаний фтора и хлора в интрузивных породах и их вулканических аналогах. Так, среднее содержание фтора в гранитах составляет 0,08 вес. % (Виноградов, 1962) — 0,09 вес. % (Taylor, 1964), что достаточно близко к кларку этого элемента в риолитовых породах — 0,07 вес. % (Yoshida et al., 1971), в то время как для хлора содержания в кислых вулканических стеклах заметно выше, чем в гранитах, что связано с интенсивной мобилизацией хлора при кристаллизации магм.

Содержание фторидов в водном флюиде, равновесном с гранитоидами, характеризующимися кларковыми количествами рассматриваемого элемента, можно оценить, используя полученные нами экспериментальные данные по обменному равновесию фтор-гидроксил-апатитов с водной фазой, приведенные в предыдущей главе.

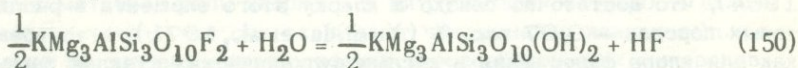
Среднее отношение F/OH в акцессорных апатитах из гранитоидов вулканоплутонических ассоциаций, рассчитанное по данным И.Н. Бушлякова (1972), составляет 8,65, откуда с учетом $D_{F/OH} = 5 \cdot 10^{-6}$ (см. предыдущую главу) мольную долю HF в магматическом флюиде при $700^\circ C$ и 2 кбар можно оценить как $X_{HF} = 4,5 \cdot 10^{-5}$.

С целью установления соотношений между количествами фтористого водорода и других фторидов в высокотемпературном водном флюиде мы провели опыт по установлению равновесия в системе флюорит + топаз + анортит + калишпат + вода¹. Анализ раствора после опыта, выполненный с помощью метода атомной адсорбции, дал мольную долю калия $X_K = 7,5 \cdot 10^{-4}$ и мольную долю кальция $X_{Ca} = 3 \cdot 10^{-5}$, в то время как оцененная мольная доля HF (см.

¹ Смесь перечисленных минералов и дистиллированной воды герметически заваривалась в золотой ампуле и выдерживалась в аппарате с внутренним нагревателем при $700^\circ C$, 2 кбар в течение 100 ч (табл. 13, опыт 6-8 В).

ниже) составляет $X_{HF} = 10^{-3}$. Таким образом, в отличие от хлора, для которого при параметрах интрузивного процесса хлориды щелочей являются резко преобладающей формой в водном флюиде, мольное отношение фторидов щелочей к фтористому водороду при тех же параметрах близко к единице. В связи с этим, учитывая рассчитанные выше значения мольной доли HF, общее содержание фтористых соединений в водном флюиде, равновесном с гранитом, содержащим кларковые количества фтора, можно оценить как $X_{\Sigma F^-} = 10^{-4}$.

Независимая оценка содержания фтористых соединений в магматическом газе гранитоидов может быть получена путем сравнения состава биотитов из кислых пород с результатами опытов Муноца и Эйгстера (Munoz, Eugster, 1969). Эти авторы изучили равновесие фторсодержащего флогопита с водным флюидом, летучесть HF в котором регулировалась различными фторидными буферами. Наиболее надежные результаты были получены, по-видимому, в опытах с кварц-волластонит-флюоритовым буфером, на основании которых коэффициент разделения F^- и OH^- , отвечающий обменной реакции

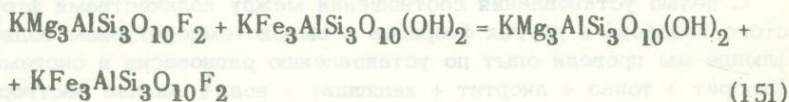


при $700^\circ C$ и 2 кбар, равен

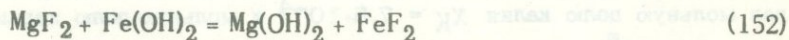
$$\frac{D^{Phl}}{F/OH} = X_{HF}^{Fl} \frac{X^{Phl}}{OH} / X_{H_2O}^{Fl} \frac{X^{Phl}}{F} = 7,35 \cdot 10^{-5}.$$

Учитывая, что мольная доля фтористого минала в биотитах из гранитоидов составляет в среднем 0,1–0,15 (Маракушев, Тарарин, 1965), из приведенной выше величины $\frac{D^{Phl}}{F/OH}$ можно рассчитать, что при $700^\circ C$ и 2 кбар мольная доля HF в газовой фазе составит $8,2 \cdot 10^{-6}$ – $1,4 \cdot 10^{-5}$.

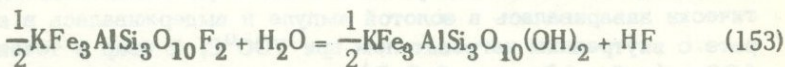
Если ввести поправку на замену части магния в составе биотита на железо при предположении, что свободные энтальпии реакций



и



приблизительно совпадают, то для чистого железистого члена серии флогопит-аннит коэффициент разделения, отвечающий обменной реакции



будет равен $D_{F/OH}^{Ann} = 4,9 \cdot 10^{-3}$, а для биотитов промежуточной железистости $X_{Fe}^{Bi} = \frac{Fe}{Fe+Mg}$ коэффициенты разделения могут быть оценены из следующего выражения:

$$\lg D_{F/OH}^{Bi} = X_{Fe}^{Bi} \lg D_{F/OH}^{Ann} + (1 - X_{Fe}^{Bi}) \lg D_{F/OH}^{Phl} \quad (154)$$

С учетом этого соотношения для биотита с $Fe/(Fe+Mg) = 0,75$ (наиболее обычная железистость биотитов из биотитовых гранитов) и $F/(F+OH) = 0,1-0,15$, рассчитанная мольная доля HF в водном флюиде составляет $2 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-4}$. Это в 4-6 раз превышает X_{HF} , рассчитанную с учетом состава аксессуарных апатитов, но принимая во внимание большую неопределенность, вносимую допущением о равенстве свободных энтальпий реакций (151) и (152) можно заключить, что лучшего согласия между этими величинами ожидать трудно. Оценки содержаний фтористых соединений в высокотемпературных флюидах на основе экспериментальных и геохимических данных для апатитов являются гораздо более надежными, чем аналогичные расчеты с учетом ограниченных данных, имеющих для биотитов.

В результате проведенных сопоставлений экспериментальных данных с составами фторсодержащих минералов и термодинамических расчетов достаточно определенно выявляется, что содержание фтористых соединений в водном флюиде, равновесном с гранитом, характеризующимся кларковыми количествами галогенов, на 2-3 порядка ниже концентрации хлоридов в этой же фазе. В то же время следует отметить, что активности фторидов в изверженных породах могут сильно варьировать вследствие интенсивного накопления фтора в остаточном расплаве в ходе магматической кристаллизации, что связано с низкими значениями комбинированного коэффициента распределения фтора между силикатным расплавом и суммой выделяющихся из него кристаллических фаз¹. В связи с этим на поздних стадиях консолидации магматических систем, развитие которых протекало по пути фракционной кристаллизации, содержание фтора в газовой фазе будет гораздо более высоким, чем в магматическом флюиде слабо дифференцированных гранитов, характеризующихся кларковыми количествами рассматриваемого элемента. Магматическая природа высокофтористых разностей кислых

¹ Оценка комбинированного коэффициента фтора, выполненная нами на основе сопоставления вариаций содержаний F и Rb в гранитах Тасмании (для этой цели были использованы данные Groves, 1972) дает $K_F^{comb} = 0-0,05$ (методика подобных расчетов описана в главе 10).

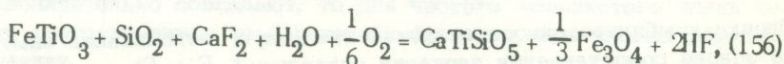
пород подтверждается открытием в последние годы и эффузивных и субвулканических аналогов (Руб, 1969; Коваленко и др., 1971; Коваленко, 1973).

Нередко в гранитоидах с повышенным потенциалом фтора появляется аксессуарный флюорит. Сосуществующий с ним аксессуарный апатит является практически чистым фтор-апатитом, что следует как из наших экспериментов (табл. 12, опыты 6-7, 5-8, 4-28, 4-27, 6-9), так и из геохимических данных, в связи с чем состав апатита из таких парагенезисов теряет свою информативность. Пределы летучести HF могут быть в этих случаях оценены из рассмотрения равновесия



Подставляемые в константу этой реакции пределы активности окиси кальция в минеральных парагенезисах гранитоидов, из которых верхний отвечает появлению волластонита, а нижний - силиката алюминия, задаются для 700°C следующим неравенством: $-6,3 < \lg a_{\text{CaO}} < -4,7$ (см. рис. 14), откуда пределы летучести HF при 700°C и $P_{\text{H}_2\text{O}} = 2$ кбар могут быть оценены¹ как $-0,15 < \lg f_{\text{HF}} < -0,50$, а для мольной доли должно выполняться следующее неравенство $2 \cdot 10^{-4} < X_{\text{HF}} < 8 \cdot 10^{-4}$. Реальный интервал содержаний HF в водных флюидах, равновесных с флюоритсодержащими гранитоидами, должен быть еще уже, так как с одной стороны волластонит в магматических породах отсутствует, а встречается лишь в известковых скарнах на контактах кислых интрузивов с карбонатами, а с другой стороны, верхний рассчитанный предел концентраций HF отвечает равновесию с силикатом алюминия, кварцем и флюоритом. Эта фазовая ассоциация, как показывают наши экспериментальные данные (см. ниже), является метастабильной, и силикат алюминия в ней должен замещаться топазом.

Для расчета летучестей HF, характеризующих флюоритсодержащие граниты, можно использовать данные по парагенезисам аксессуарных минералов в подобных породах. Как известно, по ассоциациям аксессуарных минералов гранитоиды разделяются на два типа: ильменит-монацитовый и сфен-ортитовый. Встречаются и промежуточные разности, например, соктуйские граниты в Забайкалье (Иванова, 1972). В них одновременно присутствуют магнетит, ильменит, сфен и флюорит. Между этими фазами и компонентами водного флюида можно записать следующую реакцию:

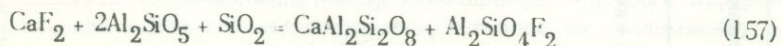


¹Расчеты проводились на основе данных, приведенных в работах Роби и Вальдбаума (Robie, Waldbaum, 1968) и Г.Б.Наумова, Б.Н.Рыженко, И.Л.Ходаковского (1971).

расчет¹ константы равновесия которой позволяет оценить f_{HF} при 700°C и $P_{\text{H}_2\text{O}} = 2$ кбар как 1,87 бар, и $X_{\text{HF}} = 5 \cdot 10^{-4}$. Летучесть кислорода при этом принималась на две единицы логарифма более высокой, чем равновесная f_{O_2} буфера кварц-фаялит-магнетит (типичная f_{O_2} для биотитовых гранитов - см. главу 3). Отметим, что вариации парциального давления кислорода мало сказываются на величине равновесной f_{HF} , так как стехиометрический коэффициент при O_2 в уравнении реакции (156) весьма низок.

Рассматривая возможные смещения равновесия (156) при отсутствии той или иной кристаллической фазы, можно заключить, что при 700°C и $P_{\text{H}_2\text{O}} = 2$ кбар флюоритсодержащие сфен-ортиновые граниты будут характеризоваться f_{HF} ниже 2 бар, а ильменит-монашитовые гранитоиды с флюоритом, но без сфена, которые слагают большинство кислых вольфрамоносных и оловоносных интрузивов в Забайкалье (Иванова, 1972), будут при тех же условиях генерировать более высокие содержания HF в магматическом флюиде.

С целью характеристики магматических систем с максимальными активностями фтористых соединений мы поставили ряд опытов по изучению направления протекания реакции.



при параметрах интрузивного процесса ($P = 2$ кбар, $T = 700-800^\circ\text{C}$). С этой целью фазовые ассоциации, включающие флюорит, силлиманит и кварц, герметически заваривались с водой или растворами хлористого калия в платиновых капсулах и выдерживались в течение длительного времени при заданных параметрах в аппарате газового давления с внутренним нагревателем, после чего производилась закалка и микроскопическое изучение закаленных фаз. Параметры и результаты этих экспериментов приведены в табл. 13. Во всех случаях отмечалось исчезновение силлиманита и появление топаза (резко обогащенного фтористым миналом по оптическим данным), который по большей части образует псевдоморфозы по силлиманиту, что однозначно доказывает смещение реакции (157) при $P = 2$ кбар и $T = 700-800^\circ\text{C}$ в правую сторону, т.е. свидетельствует о неустойчивости ассоциаций флюорита с силикатом алюминия.

¹ Вычисления проводились с использованием термодинамических данных, табулированных в справочниках Роби и Вальдбаума (Robie, Waldbaum, 1968) и Г.Б.Наумова, Б.Н.Рыженко и Н.Л.Ходаковского (1971).

Таблица 13 Результаты опытов по изучению стабильности фазовых ассоциаций, включающих силлиманит и флюорит при давлении 2 кбар

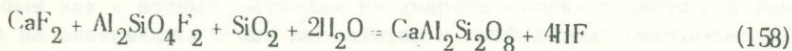
№ опыта	T, °C	Время выдержки, ч	Фазовый состав исходного материала	Состав исходного раствора	Фазовый состав продуктов закалки
6-8B	700	100	Силлиманит + калишпат + кварц + анортит + флюорит	H ₂ O*	Топаз + калишпат + кварц + анортит + флюорит + реликты силлиманита**
6-7B	700	100	То же	Одномо- ляльный КСI	Топаз + калишпат + кварц + анортит + флюорит + следы мусковита
6-8B	700	100	"	Четырех- моляльный КСI	То же
8-11B	750	100	"	"	Топаз + калишпат + кварц + анортит + флюорит + следы стекла
4-26B	800	190	"	H ₂ O*	Топаз + анортит + стекло
4-28B	800	190	"	Трехмо- ляльный КСI	То же

*К исходной шихте добавлялась дистиллированная вода.

**В растворе после опыта найдено 0,04 моль/кг К и 0,0015 моль/кг Са.

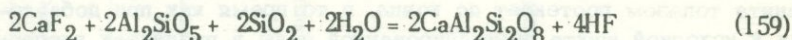
В опытах с добавлением хлоридных растворов замещение силлиманита топазом протекает до конца, в то время как при добавлении к исходной шихте дистиллированной воды в продуктах экспериментов отмечались реликты силиката алюминия (табл. 13, опыт 6–8). Таким образом, реакция (157) в присутствии хлоридов протекает значительно быстрее¹. Тем не менее направление этой реакции в сторону замещения силлиманита топазом устанавливается во всех случаях достаточно определенно. При температуре 700°C в продуктах закалки опытов 6–7 В и 6–8 В (табл. 13) отмечается небольшое количество мусковита. Параметры этих опытов (700°C при $P_{H_2O} = 2$ кбар) лежат вне поля устойчивости гидроксил-мусковита в ассоциации с кварцем (Althaus et al., 1970), что свидетельствует о замещении части гидроксила в мусковите на фтор, ведущем к расширению поля стабильности этой фазы.

Муноц и Эйгстер (Munoz, Eugster, 1969) предложили применять для контроля активности фтористых соединений в гидротермальных экспериментах силлиманит-калишпат-анортит-кварц-флюоритовый буфер, который они использовали для изучения равновесий с участием флогопита при $P_{H_2O} = 2$ кбар и температуре 700°C. Приведенные выше наши экспериментальные данные несомненно показывают, что в этих опытах Муноца и Эйгстера силлиманит должен был переходить в топаз, и в действительности летучесть HF контролировалась топаз-калишпат-анортит-кварц-флюоритовым буфером. Образование в этих случаях псевдоморфоз топаза по силлиманиту и высокие показатели светопреломления обоих минералов приводят к тому, что при невнимательном изучении иммерсионных препаратов продуктов опытов топаз может быть ошибочно принят за силлиманит. Попытка рассчитать ΔG_{157}^0 реакции (157) из сравнения экспериментальных результатов Муноца и Эйгстера с волластонитовым и "силлиманитовым" (а на самом деле топазовым) буферами дает положительное значение, хотя из наших экспериментов следует, что равновесие реакции (157) смещено вправо, то есть $\Delta G_{157}^0 < 0$. По-видимому, это расхождение связано с неточностью экспериментальных данных Муноца и Эйгстера, и ΔG_{157}^0 на самом деле характеризуется небольшим отрицательным значением. Принимая во внимание, что реакция (157) является разностью между равновесиями топазового:



¹ Это, по-видимому, связано с заметным возрастанием растворимости фторидов в высокотемпературной водной фазе при увеличении в ней содержания хлористых солей щелочных металлов, устанавливаемым экспериментами ряда авторов (Аникин, Шушканов, 1963, Равич, Валяшко, 1965, Strübel, 1965).

и метастабильного силлиманитового:



буферов, можно заключить, что константы равновесий (158) и (159) отличаются незначительно, и для характеристики летучести HF в газовой фазе, равновесной с топазсодержащими¹ гранитоидами, можно использовать рассчитанные выше данные для метастабильной силлиманит-флюоритовой ассоциации, т.е. для 700°C и 2 кбар принять $f_{\text{HF}} = 0,5$, $X_{\text{HF}} \approx 10^{-3}$, а суммарную мольную долю фтористых соединений в водном флюиде можно оценить как $X_{\Sigma\text{F}} = n \cdot 10^{-3} - 10^{-2}$.

На основе полученных экспериментальных и расчетных данных можно заключить, что на позднемагматической и постмагматической стадиях становления нормальных биотитовых гранитов в водный флюид переходит менее 1% от всей массы заключенного в них фтора. Для сравнения укажем, что для хлора, мобилизуемого в газовую фазу в тех же условиях, эта величина составляет приблизительно 90%. Таким образом, в отличие от воды, двуокиси углерода, хлоридов и других главнейших компонентов магматического флюида, фтор преимущественно фиксируется силикатным расплавом и кристаллическими фазами кислых магматических систем.

В то же время следует отметить, что активности фторидов в гранитоидах могут сильно варьировать. Так, в природных системах с предельно высоким потенциалом фтора (при наличии в минеральных парагенезисах флюорита и топаза) концентрации фторидов в магматическом флюиде приближаются к 1 мольн. %. Магматическая газовая фаза обычных гранитов, характеризующихся кларковыми количествами фтора, содержит $\sim 10^{-2}$ мольн. % фтористых соединений. Понижение температуры вызывает при прочих равных условиях, уменьшение концентраций фторидов во флюиде вследствие смещения равновесий буферных реакций с участием фторосодержащих минералов.

¹ Топаз иногда встречается в гранитах в качестве аксессуарного минерала, но он более характерен для некоторых типов гранитных пегматитов и грейзенов.

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ УСЛОВИЯ РАВНОВЕСИЙ
ВОДНЫХ ФЛЮИДОВ С ГРАНИТОИДАМИ

Состав магматических флюидов (и в частности содержание в них рудных компонентов) весьма чувствителен к изменениям температуры. В связи с этим информация относительно нижнего температурного предела установления равновесия водных флюидов с конденсированными фазами (расплавом или кристаллическими минералами) магматических систем имеет большое значение для интерпретации экспериментальных данных и проведения термодинамических расчетов, направленных на выяснение количества рудных компонентов, мобилизуемых гидротермальными растворами из интрузивных пород.

Рассмотрение путей кристаллизации в системе гранит - H_2O - $-CO_2$ (см. главу 5) и данные по гомогенизации газовой-жидких включений из минералов гранитов (Соболев, Бакуменко, 1970) показывают, что флюидная фаза присутствует в кислых магмах при температурах не ниже $800-900^{\circ}C$, т.е. в самом начале процесса кристаллизации или еще в докристаллизационный период. Имеется однако целый ряд фактов, свидетельствующих о том, что значительная масса магматического флюида остается в пределах интрузива вплоть до окончания кристаллизации магмы и при дальнейшем охлаждении системы ниже силикатного солидуса.

Одним из источников информации относительно температурных условий равновесий флюидов с гранитоидами являются анализы растворов из газовой-жидких включений в породообразующих минералах. В ряде работ показано, что отношение K/Na в хлоридных растворах, равновесных с изохимической ассоциацией конденсированных фаз, заметно падает при снижении температуры (Orville, 1963; Iiyama, 1966; Ellis, Mahon, 1964; настоящая работа, глава 7). При температурах магматической кристаллизации гранитоидов (700° и выше) атомное отношение калия к натрию в сосуществующих с ними флюидах должно быть не ниже 0,5 (см. рис. 50, 51), в то время как в водных вытяжках из кварцев многих гранитов, а также из залегающих в них пегматитов и грейзеновых месторождений это отношение снижается до величин порядка 0,3-0,2, а иногда - менее 0,1 (Захарченко, 1972, Иванова, 1972, Говоров и др., 1972), что свидетельствует об установлении равновесия водной фазы с породой гранитоидного состава при температурах $600-500^{\circ}C$ и ниже (рис. 51). Водные вытяжки из тех же образцов характеризуются значительно более низкими величинами K/Ca отношений (во многих случаях $K/Ca < 1$), чем хлоридные растворы, равновесные при $700-800^{\circ}C$ и 2 кбар с гранодиоритом (см. табл. 9) и даже

с анортитсодержащими фазовыми ассоциациями (см. табл. 11). Анализ экспериментальных данных Альтхауса и Йоханнеса (Althaus, Johannes, 1969) показывает, что обменные реакции между твердыми фазами и флюидом с участием калия и кальция являются еще более чувствительными температурными индикаторами, чем равновесия, включающие обмен калия и натрия, в связи с чем данные по отношениям в водных вытяжках из кварцев гранитов и связанных с ними пегматитов и грейзенов можно также использовать в качестве доказательства сравнительно низких температур взаимодействия ювенильных флюидов с кристаллическими минералами.

Оценки температур равновесия двух полевых шпатов в типичных интрузивных гранитах с учетом распределения альбитового компонента (метод Т.Барта) в большинстве случаев укладываются в диапазон 500–600°C (Рябчиков, 1965, Александров, 1968). Поскольку активный перенос вещества между зернами силикатов невозможен при таких температурах без участия водного флюида, эти термометрические данные также свидетельствуют о взаимодействии раствора с минералами после полной раскристаллизации магмы.

В работе Г.Б.Ферштатера (1973) приводятся дополнительные данные по геотермометрии на основе анализа сосуществующих минералов, доказывающие интенсивное протекание реакций между кристаллическими фазами гранитоидов при температурах постмагматической стадии.

Рассмотрение равновесий с участием акцессорных сульфидов позволяет судить о температурных условиях аутометаморфических процессов в кислых изверженных породах. Пирит, являющийся достаточно обычным акцессорным минералом гранитов, характеризуется верхним температурным пределом образования $\sim 760^\circ\text{C}$. При этой температуре пирит может находиться в равновесии с пирротином только в присутствии расплава чистой серы ($< 0,1\% \text{Fe}$). Природные магматические системы характеризуются гораздо более низкими летучестями S_2 , в связи с чем пирит должен появляться в них лишь при значительно более низких температурах, чем 760°C . С учетом оцененной нами исходной мольной доли H_2S в магматическом флюиде ($X_{\text{H}_2\text{S}} \approx 0,01$, см. главу 6) и сечений фазовой диаграммы системы Fe-S-O (рис. 26) верхний температурный предел появления пирита в гранитоидах можно оценить как $\sim 600^\circ\text{C}$.

Следует также отметить, что в газовой-жидких включениях из минералов различных месторождений, связанных с гранитами, суммарное содержание соединений серы ($X_{\Sigma\text{S}} \approx 0,001$, Roedder, 1967) в подавляющем большинстве случаев на порядок ниже полученной нами оценки средней мольной доли H_2S ($X_{\text{H}_2\text{S}} = 0,01$) в водном флюиде на позднемагматической стадии. Полагая, что это различие связано с фиксацией части серы в акцессорных пирите и пирротине, температуру удаления флюида из межзернового пространства материнской породы можно ориентировочно оценить с помощью рис. 26 как 400°C .

Формирование целого ряда вторичных силикатов, характерных для гранитоидов (хлорит, мусковит), является еще одним доказательством взаимодействия водного флюида с кристаллическими фазами при температурах ниже солидуса.

Перечисленные выше геотермометрические данные согласуются также с физико-механическими расчетами М.А.Осипова (1966) и А.А.Пэка (1968), показавших, что основная масса пузырьков выделившегося из магмы водного флюида не может покинуть интрузивную камеру вплоть до окончания магматической кристаллизации.

Таким образом, использование разнообразных критериев показывает, что флюидная фаза присутствует в межзерновом пространстве кислых интрузивных пород вплоть до температур, значительно более низких, чем силикатный солидус магматических систем. Отсюда вытекает, что несмотря на широкие вариации состава флюида на магматическом этапе, связанные с неодинаковой растворимостью различных летучих в гранитном расплаве (см. главы 5 и 7), на позднемагматической и постмагматической стадиях, когда вода, CO_2 , хлориды и H_2S практически полностью переходят во флюид, состав его начинает определяться средними соотношениями этих компонентов в системе ($X_{\text{CO}_2} = 0,05-0,1$; $X_{\text{Cl}} = 0,015-0,03$; $X_{\text{H}_2\text{S}} = 0,01$).

При дальнейшем охлаждении породы, если ее рассматривать в рамках закрытой системы, содержания CO_2 и хлоридов в водной фазе остаются на прежнем уровне, а концентрации соединений серы (и фтора) падают в соответствии с изменением констант буферных равновесий с участием этих компонентов. В связи со сказанным выше, оценку количеств рудных металлов, переходящих в водный раствор в ходе эволюции гранитных систем, следует вести с учетом присутствия кристаллических минералов в фазовых ассоциациях с участием флюидов. Проведение подобных оценок в рамках равновесий силикатных расплавов с флюидом без кристаллических минералов, выполненное, например, Холландом (Holland, 1972) для шинка, представляется методически неверным.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РУДНЫХ КОМПОНЕНТОВ МЕЖДУ ФАЗАМИ МАГМАТИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Большинство рудных компонентов присутствуют в изверженных горных породах в качестве изоморфных примесей. Аксессуарные рудные минералы (за исключением магнетита и ильменита), даже если они и встречаются в породе, обнаруживают признаки формирования на весьма поздней стадии и поэтому на протяжении преобладающей части процесса кристаллизации магмы рудные компоненты могут рассматриваться в качестве микропримесей. Исключение составляют — хром в сериях основных и ультраосновных пород, а также железо, и, по-видимому, титан в большинстве изверженных пород.

В связи с этим возможные пути концентрирования и мобилизации рудных компонентов в интрузивном процессе будут рассмотрены в данном разделе в свете теории поведения изоморфных примесей при фазовых переходах.

Принципы термодинамического анализа поведения изоморфных примесей при кристаллизации магм

Принципы термодинамического подхода к анализу распределения макро- и микрокомпонентов между равновесными фазами одинаковы, но в случае элементов-примесей описание этого распределения существенно упрощается вследствие того, что изменения концентраций микрокомпонентов практически не оказывают воздействия на коэффициенты активности всех компонентов, входящих в рассматриваемые фазы, включая сами микрокомпоненты. В результате для термодинамического анализа распределения данного микрокомпонента между фазами физико-химической системы нет необходимости рассматривать полную диаграмму состояния с участием микропримеси в качестве полноправного компонента — для этого достаточно иметь диаграмму состояния системы из одних макрокомпонентов и коэффициенты распределения микрокомпонента. Под коэффициентами распределения понимаются отношения концентраций рассматриваемого компонента в двух равновесных фазах. Эти величины в общем случае являются функциями температуры, давления и концентраций всех макрокомпонентов в рассматриваемых фазах.

Важное значение для петрологии изверженных пород имеет выяснение величин коэффициентов распределения микрокомпонентов между магмой и минералами или магмой и другой флюидной фазой.

Информация относительно коэффициентов распределения элементов-примесей для пар минерал-магма доступна нам из нескольких источников, к числу которых относятся:

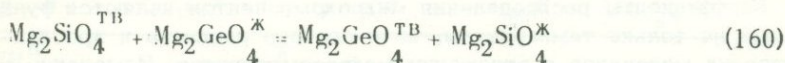
а) непосредственные эксперименты при высоких температурах и давлениях; данные такого рода пока весьма немногочисленны (например, Masuda and Kushiro, 1969);

б) анализы вкрапленников и основной массы вулканических пород (например, Harris, 1954, Higuchi, Nagasawa, 1969, Berlin, Henderson, 1969, Philpotts, Schnetzler, 1970, Schnetzler, Philpotts, 1970, Ляхович, 1972);

в) данные по степени накопления или обеднения микрокомпонентов более поздних продуктов фракционной кристаллизации по сравнению с ранними (Wager, Mitchell, 1951, Storm, Holland, 1957, Рябчиков, 1961);

г) данные по диаграммам плавкости бинарных систем типа микрокомпонент - макрокомпонент (Shaw, 1953, Рябчиков, 1962, 1965).

В последнем случае необходимо учитывать различия ряда параметров между искусственными и природными системами и, в первую очередь, разницу температур кристаллизации минералов (в многокомпонентных природных системах температуры ликвидуса, как правило, значительно ниже, чем в их упрощенных аналогах). Рассмотрим, например, как должно зависеть от температуры разделение Ge и Si в ходе кристаллизации оливинов из силикатных расплавов. Как показывают данные по диаграмме плавкости бинарной системы $Mg_2SiO_4 - Mg_2GeO_4$ (Ringwood, 1956), при температуре плавления чистого форстерита (1890°C) коэффициент распределения германия меньше коэффициента распределения кремния, т.е. германий должен обогащать остаточный расплав. Из константы равновесия следующей обменной реакции:



можно получить выражение для отношения коэффициентов распределения Ge и Si (коэффициент сокристаллизации $D_{Ge/Si} = K_{Ge}/K_{Si}$):

$$RT \ln D_{Ge/Si} = \Delta G_{Mg_2GeO_4}^{пл} - \Delta G_{Mg_2SiO_4}^{пл} + RT \ln \frac{\gamma_{Mg_2SiO_4}^S \gamma_{Mg_2GeO_4}^L}{\gamma_{Mg_2SiO_4}^L \gamma_{Mg_2GeO_4}^S}, \quad (161)$$

где γ - коэффициенты активности, а $\Delta G^{пл}$ - свободные энергии плавления компонентов. Учитывая, что Ge и Si являются достаточно близкими кристаллохимическими аналогами и полагая, что значения коэффициентов активности приблизительно компенсируют друг друга,

получаем

$$\ln D_{\text{Ge/Si}} = \frac{\Delta G_{\text{Mg}_2\text{GeO}_4}^{\text{пл}} - \Delta G_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4}^{\text{пл}}}{RT} \quad (162)$$

Дифференцируя это выражение по температуре, имеем

$$\left(\frac{\partial \ln D_{\text{Ge/Si}}}{\partial T} \right) = \frac{-\Delta H_{\text{Mg}_2\text{GeO}_4}^{\text{пл}} + \Delta H_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4}^{\text{пл}}}{RT^2} \quad (163)$$

где $\Delta H^{\text{пл}}$ — теплоты плавления.

Все известные в настоящее время теплоты плавления германатов значительно выше теплот плавления изоструктурных с ними силикатов, что согласуется с более ионным характером связи Ge—O по сравнению с Si—O и следовательно с более заметными структурными перестройками при переходе германатов в расплав по сравнению с силикатами. Отсюда вытекает, что с падением температуры $D_{\text{Ge/Si}}$ растет и при переходе от точки плавления форстерита

к температурному интервалу кристаллизации базальтов эта величина может пройти через 1, что и имеет место на самом деле, так как вкрапленники оливина в эффузивах характеризуются более высокими значениями отношения Ge/Si, чем стекло или основная масса этих пород (Harris, 1954). Аналогичное изменение характера разделения изоморфных компонентов при варьировании температуры характерно для целого ряда других пар элементов: Ni—Mg и Mn—Mg для оливинов, Ga—Al в полевых шпатах и т.д.

Коэффициенты распределения микрокомпонентов являются функциями не только температуры, но и состава расплава и кристаллических минералов в отношении макрокомпонентов. Изменение состава расплава от гранита к нефелиновому сиениту может привести при прочих равных условиях к изменению отношения коэффициентов распределения для таких близких изоморфных аналогов как Rb и Cs в 1,5–2 раза (Рябчиков, 1963). Влияние состава смешанных кристаллов на отношения коэффициентов распределения можно проследить на примере пары Rb—K для случая равновесия плагиоклаз—силикатный расплав. По данным Филпоттса и Шнетцлера (Philpotts, Schnetzler, 1970) при переходе состава плагиоклазовых вкрапленников в основных эффузивах от An_{97} до An_{50} изменяется на порядок (от 2,5 до 0,18). Изменение железистости темноцветных минералов также оказывает заметное воздействие на разделение многих пар изоморфных компонентов между фенокристаллами и основной массой эффузивов. Таким образом, из сказанного выше следует вывод, что состав смешанных кристаллов в большей мере контролирует разделение изоморфных компонентов при кристаллизации, чем состав силикатного расплава. Надо, однако, иметь в

виду, что вкрапленники большей натриевости или железистости в вулканических породах находились в равновесии с расплавом при более низкой температуре, чем фенокристы более высокой кальциево-сти или магнезиальности, и наблюдаемая закономерность в изменениях отношений коэффициентов распределения отражает как вариации состава смешанных кристаллов, так и температуры. Проследить влияние первого из перечисленных факторов в чистом виде пока не удастся.

Теория баланса масс в приложении к поведению примесей рудных металлов в ходе фазовых переходов в природных системах

Учитывая, что коэффициенты распределения микрокомпонентов сильно зависят от температуры и состава фаз, т.е. от параметров, которые в ходе кристаллизации в многокомпонентных природных системах могут заметно варьировать, рассмотрение изменения концентраций микропримесей в зависимости от степени закристаллизованности системы для геохимических целей должно проводиться с учетом переменных коэффициентов распределения. В этом случае приложимо следующее достаточно общее дифференциальное уравнение, выводимое на основании рассмотрения баланса массы микрокомпонента при изменении количеств фаз, находящихся во взаимном равновесии (Рябчиков, 1962):

$$\frac{d \ln c^A}{dM^B} = \frac{1 - \sum_i \frac{dM_i^B}{dM^B} K_i - \sum_i \frac{dK_i}{dM^B} M_i^E - \frac{dM^T}{dM^B} + \frac{1}{c^A} \frac{dm^T}{dM^B}}{\sum_i K_i M_i^E + M^A} \quad (164)$$

где c^A — концентрация микрокомпонента в фазе, расходуемой в ходе фазового перехода (в случае кристаллизации магмы это силикатный расплав); M^A — масса фазы A ; c_i^B , M_i^B и $K_i = \frac{c_i^B}{c^A}$ — концентрация микрокомпонента, масса и коэффициент распределения для i -той растущей фазы (это могут быть кристаллические минералы, выпадающие из магмы, дистиллируемый газ или выделяющаяся вторая несмешивающаяся жидкость); M_i^E — масса части i -той растущей фазы, находящейся в равновесии с фазой A ; $M^B = \sum_i M_i^B$ — общая масса растущих фаз в данный момент; M^T и m^T — общая масса системы и общая масса в ней микрокомпонента.

Частные случаи уравнения (164) более перспективны с точки зрения приложения к анализу проведения микрокомпонентов в при-

родных процессах. Например, для фракционной кристаллизации в закрытой системе ($dm^T = dm^T = 0$; $M_i^E = 0$) это выражение приобретает следующий вид:

$$\frac{d \ln c^A}{dM^B} = \frac{1 - K^C}{M^A}, \quad (165)$$

или после интегрирования

$$\ln c_{\text{Сотв}}^B = \ln c^0 K^C + \int_0^{M^B} \frac{1 - K^C}{M^T - M^B} dM^B, \quad (166)$$

где $K^C = \sum_i \frac{dM^B}{dM^B} K_i^C$ — комбинированный (средневзвешенный) коэффициент распределения; $c_{\text{Сотв}}^B = \sum_i c_i^B \frac{dM_i^B}{dM^B}$ — средневзвешенная концентрация микрокомпонента в фазах, выделяющихся из A в данный момент (при отсутствии газовой фазы или второй жидкости эта величина отвечает среднему содержанию микрокомпонента в образце породы, являющейся продуктом фракционной кристаллизации); c^0 — концентрация микрокомпонента в фазе A до начала фазового перехода (например, в исходной магме до начала ее кристаллизации).

При постоянном значении K^C выражение (166) принимает форму уравнения Рэля-Мак-Фи (Rayleigh, 1896, McFee, 1947)

$$c^A = c^0 \left(1 - \frac{M^B}{M^T}\right)^{K^C - 1}; \quad (167)$$

$$c_{\text{Сотв}}^B = c^0 K^C \left(1 - \frac{M^B}{M^T}\right)^{K^C - 1} \quad (168)$$

При условии отделения второй флюидной фазы (газа или второй жидкости) с полностью равновесным распределением микрокомпонента между расходуемым расплавом и вторым флюидом при одновременном фракционном обособлении растущих кристаллов уравнение (164) принимает следующий вид:

$$\lg c^{\text{Fl}} = \lg K^{\text{Fl}} c^0 + \left(\frac{1 - r^{\text{Fl}}}{1 - r^{\text{Fl}} K^{\text{Fl}}} K^{\text{S}} - 1 \right) \lg [r^{\text{Fl}} K^{\text{Fl}} + (1 - r^{\text{Fl}}) \frac{M^A}{M^T}], \quad (169)$$

где c^{Fl} — концентрация микрокомпонента в выделяющемся флюиде;
 $K^{Fl} = \frac{c^{Fl}}{c^A}$ — коэффициент распределения для второй флюидной фазы;

K^S — комбинированный коэффициент распределения для твердых фаз; r^{Fl} и $1-r^{Fl}$ — величины, показывающие, в каких пропорциях флюид и кристаллические фазы выделяются из расплава. Уравнение

(169) выведено при предположении, что величины K^{Fl} , K^S , r^{Fl} являются постоянными. В частном случае $K^{Fl} r^{Fl} = 1$ в уравнение (169) входит неопределенность типа $\infty \times 0$, раскрытие которой дает следующее выражение:

$$(\ln c^{Fl})_{K^{Fl} r^{Fl} = 1} = -\ln K^{Fl} c^0 + (1-r^{Fl}) K^S \left(\frac{M^A}{M^T} - 1 \right). \quad (170)$$

В реальных условиях вследствие неполного выравнивания концентраций микрокомпонентов в расходуемом расплаве вблизи растущих кристаллов возникает диффузионная зона, обогащенная (при $K < 1$) или обедненная (при $K > 1$) элементом-примесью. Равновесие в отношении микрокомпонента устанавливается между кристаллом и этой диффузионной зоной. В уравнения (164) — (170) в этом случае могут быть подставлены эффективные коэффициенты распределения, являющиеся отношениями концентраций микрокомпонентов на поверхности растущих кристаллов и в основной массе расплава (вне диффузионных ореолов). Эффективные коэффициенты распределения всегда ближе к единице, чем равновесные, то есть при наличии диффузионных ореолов в расходуемом расплаве разделение изоморфных компонентов происходит менее сильно, чем при полном выравнивании состава жидкой фазы во всех точках. В ряде работ предлагаются уравнения, связывающие эффективные и равновесные коэффициенты распределения (Wagner, 1954, Burton et al., 1953, Мелихов, 1960).

Другим обстоятельством, осложняющим анализ поведения микрокомпонентов в природных системах, является захват некоторого количества интерстициальной жидкости между растущими кристаллами. В этом случае приложимы все приведенные выше уравнения при условии, что интерстициальная жидкость формально рассматривается как одна из выделяющихся фаз с коэффициентом распределения, равным единице (Greenland, 1970).

Выше рассматривались случаи фракционной кристаллизации, т.е. наличия равновесия лишь между поверхностным слоем кристаллов и расплавом и отсутствия обмена между внутренними частями кристаллов и жидкой фазой. В случае вовлечения всей массы выделявшихся кристаллов в зону установления равновесия для системы с

расплавом и выделяющейся второй флюидной фазой могут быть выведены следующие уравнения:

$$c^A = \frac{c^O}{(K^{Fl}-1) \frac{M^{Fl}}{M^T} + (K^S-1) \frac{M^S}{M^T} + 1}; \quad (171)$$

$$c^{Fl} = \frac{c^O K^{Fl}}{(K^{Fl}-1) \frac{M^{Fl}}{M^T} + (K^S-1) \frac{M^S}{M^T} + 1}, \quad (172)$$

где M^{Fl} — масса флюида, выделившегося к данному моменту; M^S — масса кристаллов, выпавших к данному моменту из расплава. При выводе уравнения (171) — (172), как и для уравнения (169), предполагалось, что между всей массой второй флюидной фазы и расходуемым расплавом все время достигается равновесие.

Анализ уравнений (165) — (170) показывает, что при постоянных коэффициентах распределения и пропорциях выделения фаз концентрации микрокомпонента во всех фазах либо монотонно возрастают (при $K^C < 1$), либо монотонно убывают (при $K^C > 1$) к концу процесса кристаллизации. В случае переменных коэффициентов распределения и (или) меняющихся пропорций, в которых фазы выделяются из расплава, возникает возможность прохождения концентраций микрокомпонента в течение процесса кристаллизации через максимум или минимум.

Фракционная кристаллизация основной магмы может происходить в весьма широком температурном интервале (для Скергаарда $> 260^\circ$, Tilley, Yoder, Schairer, 1963) при сильно варьирующем составе расплава и породообразующих силикатов, при изменяющихся пропорциях выделения минералов из расплава, причем в определенные моменты эволюции системы рост некоторых фаз прекращается, а другие, наоборот, начинают выделяться из расплава. В этих условиях комбинированные коэффициенты распределения будут сильно варьировать, и концентрации ряда компонентов могут проходить через экстремумы. Анхизвтектические гранитные магмы кристаллизуются при меньших вариациях термодинамических параметров, что обуславливает относительное постоянство комбинированных коэффициентов распределения и должно приводить к монотонному поведению микропримесей. Обзор данных по распределению малых элементов в расплавах основных интрузивах и в многофазных гранитных массивах подтверждает сделанное выше заключение. Например, в Скергаардском интрузиве концентрации целого ряда микрокомпонентов (V, Cu, Ag, Sr и др.) в зависимости от степени закристаллизованности проходят через максимумы (Wager, Mitchell, 1951, Wager, Brown, 1967). Для каждого конкретного микрокомпонента это мо-

жет быть связано с различными причинами, так, V в малой степени входит в силикатные минералы, но сильно захватывается титаномагнетитом, вследствие чего его комбинированный коэффициент распределения меньше 1 до начала выделения титаномагнетита, а затем резко возрастает и становится больше 1; медь и серебро незначительно входят в силикатные и окисные минералы, но резко захватываются несмешивающимся сульфидным расплавом, начинающим выделяться на некоторой промежуточной стадии эволюции магматического резервуара; стронций преимущественно входит в плагиоклазы ($K > 1$) и в меньшей степени в моноклинные пироксены ($K < 1$), причем с понижением основности плагиоклазов коэффициент распределения Sr для них возрастает, вследствие чего комбинированный коэффициент распределения растет к концу процесса, а содержания Sr. проходят через максимум (Berlin, Henderson, 1968). В многофазных гранитных интрузивах содержания ряда элементов непрерывно растут, от ранних фаз к более поздним (Be, Sn, Rb, Y, Yb, Ta— $K^C < 1$) содержания других компонентов непрерывно убывают (Ti, V, Cr, Sr, Ba— $K^C > 1$) и наконец для некоторых элементов—примесей наблюдается незакономерный разброс концентраций около среднего значения (Ga, Ge, Mo — $K^C \approx 1$).

Оценки комбинированных коэффициентов распределения рудных элементов в кислых магматических системах

Для полуколичественной оценки величин эффективных комбинированных коэффициентов распределения микрокомпонентов, характерных для условий кристаллизации кислых магм, нами были использованы данные по распределению малых элементов в Раумидском массиве, Юго-Западный Памир (Волков, Негрей, 1970), а также данные по геохимии микрокомпонентов в ряде других кислых интрузивов.

Рассматривая распределение нескольких элементов в продуктах кристаллизации единой исходной магмы, можно использовать корреляционные связи между парами элементов для установления соотношений между комбинированными коэффициентами распределения этих компонентов.

Решая совместно выражения типа уравнения (167), записанные для двух различных компонентов (компонент 1 и компонент 2), и

элиминируя входящие в них величины $\frac{M^B}{M^T}$, после преобразований для случая фракционной кристаллизации получаем

$$\lg c_1^A = a \lg c_2^A + \beta, \quad (173)$$

$$\text{где } a = \frac{K_1^C - 1}{K_2^C - 1}; \beta = \frac{\lg c_1^0}{K_1^C - 1} - \frac{\lg c_2^0}{K_1^C - 1}.$$

Для средневзвешенных концентраций двух компонентов в кристаллических продуктах фракционной дифференциации аналогичным образом выводится следующее уравнение:

$$\lg c_1^B = a \lg c_2^B + \beta, \quad (174)$$

где

$$a = \frac{K_1^C - 1}{K_2^C - 1};$$

$$\beta = \lg K_1^C c_1^0 - \frac{K_1^C - 1}{K_1^C - 1} \lg c_2^0 K_2^C.$$

При допущении постоянства коэффициентов распределения величины a и β в уравнениях (173) и (174) должны быть также постоянными.

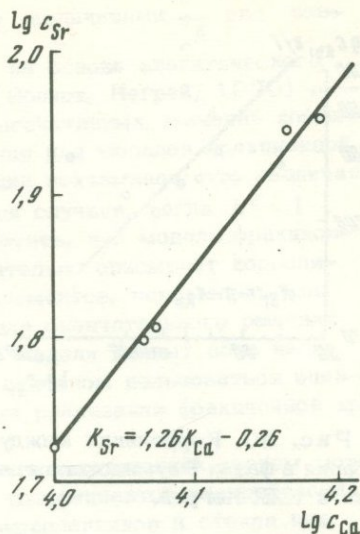
Таким образом, по наклону графиков в координатах логарифмов содержаний двух различных компонентов в комагматических сериях изверженных горных пород могут быть найдены величины a , а взаимосвязь K_1^C и K_2^C определится следующими формулами:

$$K_1^C = a K_2^C + (1 - a); \quad (175)$$

$$K_2^C = \frac{1}{a} K_1^C + \frac{a - 1}{a}. \quad (176)$$

Этот графический метод одинаково применим как к случаю, когда вариации содержаний рассеянных элементов в изверженных породах отражают их накопление или обеднение в твердых продуктах фракционной кристаллизации (кумулятивные породы), так и к случаю, когда различные интрузивные фазы сложного плутона отвечают инъекциям отдельных порций жидкой фазы, поступающим из кристаллизующегося питающего очага (многократные интрузии). Иными словами, выяснение весьма дискуссионного вопроса о соответствии изменения состава магматических пород вариациям содержаний компонентов в расплаве или в смеси выделяющихся кристаллов не является обязательным для описанного метода оценки соотношений между эффективными комбинированными коэффициентами распределения элементов-примесей.

Рис. 59. Корреляция между содержаниями стронция и кальция в фазах Раумидского гранитного массива в логарифмических координатах по данным В.Н. Волкова и Е.В. Негрей



На рис. 59 показана зависимость между логарифмами содержаниями стронция и кальция в различных интрузивных фазах Раумидского гранитного массива (Волков, Негрей, 1970). Из наклона этого графика, согласно уравнениям (173) – (176) находим

$$K_{Sr}^C = 1,26 K_{Ca}^C - 0,26.$$

Аналогичные корреляционные диаграммы для других пар элементов показаны на рис. 60–63. В результате этих построений определяются взаимозависимости между K^C для целого ряда компонентов.

Проведенные расчеты основывались на модели кристаллизации, идущей по пути максимального фракционирования. Чтобы оценить влияние частичной реакции между остаточным расплавом и ранее выпавшими твердыми фазами, проведем обработку тех же самых исходных данных при предположении полностью равновесной кристаллизации.

Для этого случая из уравнений типа (171), записанных для компонента 1 и 2 при $M^{[1]} = 0$, выводится следующее соотношение:

$$\frac{c_1^0}{c_1^A} = a \frac{c_2^0}{c_2^A} + \beta, \quad (177)$$

где

$$a = \frac{K_1^C - 1}{K_2^C - 1}; \quad \beta = \frac{K_2^C - K_1^C}{K_2^C - 1}.$$

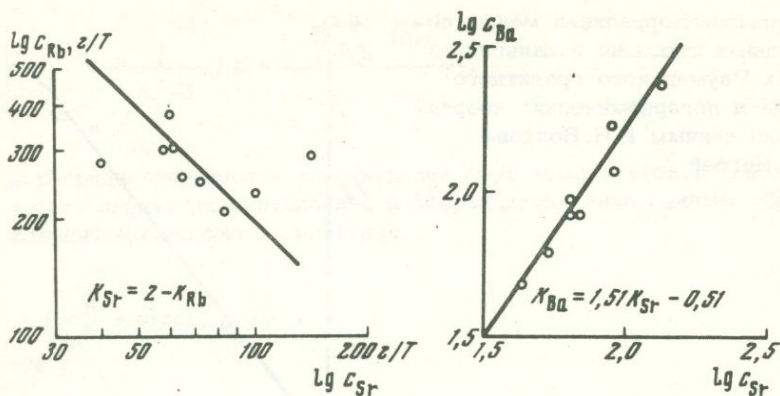


Рис. 60. Корреляция между логарифмами содержаний стронция и бария в фазах Раумидского гранитного массива по данным В.Н. Волкова и Е.В. Негрей.

Рис. 61. Корреляция между логарифмами содержаний стронция и рубидия в фазах Раумидского гранитного массива по данным В.Н. Волкова и Е.В. Негрей.

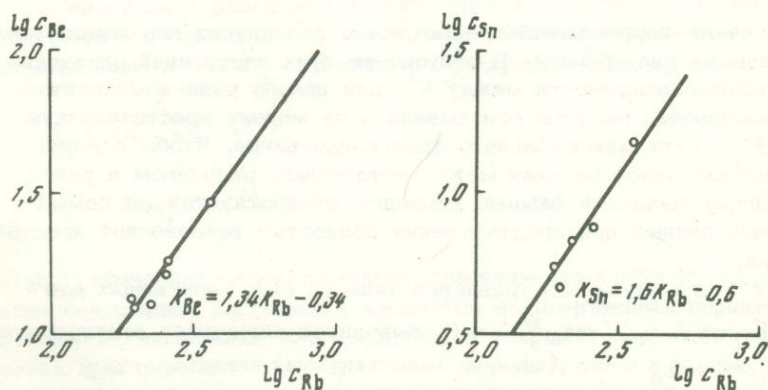


Рис. 62. Корреляция между логарифмами содержаний рубидия и бериллия в фазах Раумидского гранитного массива по данным В.Н. Волкова и Е.В. Негрей.

Рис. 63. Корреляция между логарифмами содержания рубидия и олова в фазах Раумидского гранитного массива по данным В.Н. Волкова и Е.В. Негрей.

Корреляционные диаграммы между величинами $\frac{c^0}{c^A}$ для различных пар компонентов, построенные на основе аналитического материала для Раумидского массива (Волков, Негрей, 1970) приведены на рис. 64-65¹. Сравнение рассчитанных значений комбинированных коэффициентов распределения для моделей фракционной и полностью равновесной кристаллизации показывает, что различия в общем не очень велики, особенно для случаев, когда $K^e > 1$ (см. табл. 15). При этом можно отметить, что модель фракционной кристаллизации более удовлетворительно описывает корреляционные связи между содержаниями элементов, чем модель полностью равновесного процесса, хотя для окончательного решения вопроса о применимости той или иной модели данных пока недостаточно. В дальнейшем мы будем в основном пользоваться оценками, проведенными при предположении реализации фракционной кристаллизации.

Для ряда микрокомпонентов кислых магматических систем можно провести оценки комбинированных коэффициентов распределения, исходя из опубликованных анализов вкрапленников и стекла или основной массы вулканических пород. Использование этих данных совместно с полученными в настоящей работе уравнениями корреляционной связи K^c для различных элементов позволяет найти комбинированные коэффициенты распределения для достаточно широкого круга компонентов, включая и некоторые рудные металлы. Наиболее достоверные аналитические результаты по межфазовому разделению в кислых вулканитах имеются в настоящее время для рубидия. Из данных, приведенных в табл. 14, можно заключить, что $D_{Rb/K}^{Ksp-L}$ колеблется в пределах 0,25 - 0,45; $D_{Rb/K}^{Bi-L} = 0,6 - 1,1$

$D_{Rb/K}^{Plg-L} = 0,2-0,4$, причем отношения $\frac{D_{Rb/K}^{Bi-L}}{D_{Rb/K}^{Ksp-L}}$ и $\frac{D_{Rb/K}^{Plg-L}}{D_{Rb/K}^{Ksp-L}}$ весьма

близки к величинам $D_{Rb/K}^{Bi-Ksp}$ и $D_{Rb/K}^{Plg-Ksp}$, полученным для сосуществующих минералов интрузивных гранитов и к экспериментально определенным значениям $D_{Rb/K}$ для пары флогопит-санидин (Beswick, Eugster, 1968), что подчеркивает внутреннюю согласованность используемых нами исходных данных.

¹ Расчеты на основе модели полностью равновесной кристаллизации проводились только для интрузивных фаз второго этапа внедрения Раумидского массива (IV, V и VI фазы - Волков, Негрей, 1970), причем за c^0 принимались содержания компонентов в породах IV фазы.

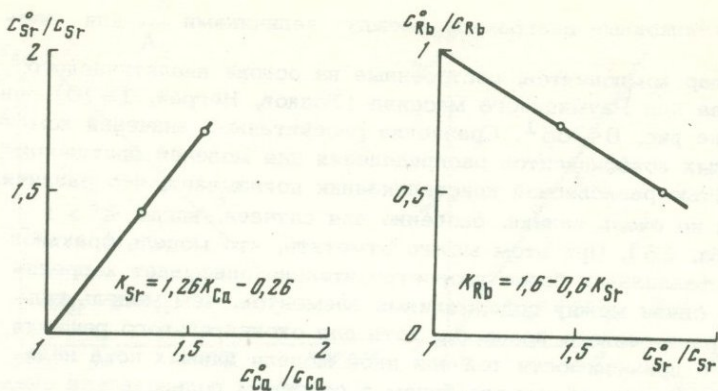


Рис. 64. Зависимость между c_{Ca}^0/c_{Ca} и c_{Sr}^0/c_{Sr} для интрузивных фаз второго этапа внедрения Раумидского гранитного массива. c^0 — относится к четвертой интрузивной фазе. Построено по данным В.Н. Волкова и Е.В. Негрей

Рис. 65. Зависимость между c_{Sr}^0/c_{Sr} и c_{Rb}^0/c_{Rb} для интрузивных фаз второго этапа внедрения Раумидского гранитного массива. c^0 — относится к четвертой интрузивной фазе. Построено по данным В.Н. Волкова и Е.В. Негрей

Вычисляя комбинированный коэффициент сокристаллизации по формуле

$$D_{Rb/K}^{сов} = \frac{K_{Rb}^c}{K^c}$$

$$= \frac{D_{Rb/K}^{Bi-L} c_{rBi}^{Bi} + D_{Rb/K}^{Ksp-L} c_{rKsp}^{Ksp} + D_{Rb/K}^{Plg-L} c_{rPlg}^{Plg}}{c_{rBi}^{Bi} + c_{rKsp}^{Ksp} + c_{rPlg}^{Plg}}; \quad (178)$$

(где r — пропорции выделения минералов из расплава, причем

$$r_{Ksp} \approx r_{Plg} \approx 0,3; \quad r_{Bi} \approx 0,05; \quad c_K^{Ksp} \approx 10\%; \quad c_K^{Bi} \approx 7\%; \quad c_K^{Plg} \approx 0,6\%)$$

получаем для него интервал значений 0,3–0,5. Поскольку комбинированный коэффициент распределения калия (и других макрокомпонентов) при кристаллизации анхизвтектических гранитных магм дол-

Таблица 14

Данные по распределению рубидия и калия между различными фазами кислых магматических систем

Величина	Пределы колебаний	Число изученных минеральных парагенезисов	Среднее значение	Литературный источник
$D_{Rb/K}^{Ksp-L}$	0,16-0,30	14	0,25	Noble, Hedge, 1970
То же	-	1	0,45	Philpotts, Schnetzler, 1970
$D_{Rb/K}^{Bi-L}$	0,6-1,15	3	0,9	То же
То же	-	1	0,9	Higuchi, Nagasawa, 1971
"	-	1	0,6	Ляхович, 1972
$D_{Rb/K}^{Plg-L}$	0,21-0,41	2	0,3	Nagasawa, Schnetzler, 1971
$D_{Rb/K}^{Si/Ksp}$	1,69-4,35	-	3,15	Dodge et al., 1970
То же	-	-	3*	Beswick, Eugster, 1968
"	1,83-4,39	5	2,8	Pirani, Simboli, 1963
"	2,83-3,57	6	3,16	Ragland et al., 1968
$D_{Rb/K}^{Plg-Ksp}$	-	1	0,9	Pirani, Simboli, 1963

Принятые обозначения: Ksp - калишпат; Bi - биотит; Plg - плагиоклаз; L - кислый силикатный расплав.

*Экспериментальные данные для пары флогопит-санидин при 700-800°C.

жен быть близок к единице, то $K_{Rb}^C \approx D_{Rb/K}^{comb} = 0,3-0,5$. Используя далее соотношения между комбинированными коэффициентами распределения для нескольких пар компонентов, оценки которых получены с помощью рис. 59-65 и других аналогичных диаграмм, можно рассчитать граничные значения комбинированных коэффициентов распределения для различных компонентов магмы Раумид-

ского массива, отвечающих интервалу значений $K_{Rb}^c = 0,3-0,5$.

Результаты этих расчетов сведены в табл. 15.

В качестве контроля комбинированные коэффициенты распределения стронция и бария для случая кристаллизации гранитных магм оценивались с учетом анализов вкрапленников и основной массы эффузивов, приведенных в работах ряда авторов (Kottinga, Noble, 1971, Philpotts, Schnetzler, 1970, Higuchi, Nagasawa, 1969).

Таблица 15

Эффективные комбинированные коэффициенты распределения, рассчитанные из данных по распределению ряда элементов по фазам Раумидского гранитного массива (Ю.З.Памир)

Элементы	Комбинированные коэффициенты распределения, рассчитанные для модели фракционной кристаллизации	Комбинированные коэффициенты распределения, рассчитанные для модели полностью равновесной кристаллизации
Ca	1,25-1,55	1,6 -1,95
Sr	1,5 -1,7	1,8 -2,2
Ba	1,75-2,1	2 -2,5
Ti	1,5 -1,7	1,8 -2,15
V	1,8 -2,1	2,15-2,75
Cr	1,3 -1,5	?
Th	1,35-1,5	1,55-1,8
Rb	0,3 -0,5	0,3 -0,5
Li	0,05-0,3	0,02-0,3
Sn	0 -0,2	0,15-0,4
Be	0,05-0,3	0,25-0,5
Nb	0,15-0,4	0,15-0,4
Y	0,3 -0,5	0,3 -0,5
Yb	0,3 -0,5	?
W	0 -0,2	?
Pb	0,55-0,65	?
Zn	1	1

Для обоих компонентов величины K^C близки к 2, что неплохо согласуется с результатами наших расчетов ($K^C_{Sr} = 1,5-1,7$; $K^C_{Ba} = 1,75-2,1$, см. табл. 15).

Как показывают данные, приведенные в табл. 15, комбинированные коэффициенты распределения для таких "гранитофильных" рудных компонентов, как олово и вольфрам, заметно меньше единицы. Очень близкий результат получается для олова и на основе расчета корреляционных связей Sn и Rb в оловоносных гранитах батолита Блу-Тир (Тасмания, Groves, 1972) и в биотитах из этих гранитов ($K^C_{Sn} = 0-0,25$ при предположении, что $K^C_{Rb} = 0,3-0,5$).

Оценка K^C_{Sn} из данных В.В.Ляховича (1972б) по распределению элементов между вкрапленниками и стеклом андезитовой породы дает гораздо более высокое значение этой величины. Следует однако отметить, что коэффициенты распределения олова для кварца и плагиоклаза, приведенные в работе В.В.Ляховича, представляются сильно завышенными. Они противоречат данным других исследователей по распределению олова между минералами гранитоидов (Некрасов, 1966, Иванова, 1972). Если величину коэффициента распределения олова для биотита принять, согласно данным В.В.Ляховича (1972б), равной 1,2, а коэффициенты распределения для кварца и полевых шпатов вывести из этого значения с учетом данных Г.Ф.Ивановой (1972) по межфазовому распределению олова в гранитоидах ($K^C_{Sn}^{Z-L} \approx 0,1$; $K^C_{Sn}^{Plg-L} \approx 0,03$; $K^C_{Sn}^{Ksp-L} \approx 0,03$), то комбинированный коэффициент распределения для олова можно оценить, как $\sim 0,1$, что хорошо согласуется с результатами наших расчетов по методу корреляции содержаний Sn и Rb в последовательных дифференциатах единой гранитной магмы.

Для свинца на основании рассчитанных корреляционных связей с рубидием в Сусамырском батолите по данным Л.В.Таусона (1961) и в гранитах plutонической группы Урала по данным Г.Б.Ферштатера и др. (1969) интервал значений комбинированного коэффициента распределения оценивается как 0,4-0,6 (при предположении $K^C_{Rb} = 0,3-0,5$), что хорошо согласуется с данными для Раумидского массива (табл. 15).

Содержания цинка несколько уменьшаются от ранних дифференциатов Раумидского массива к более поздним (Гаврилов и др., 1972) однако параллельно уменьшение относительных количеств цветных минералов, в результате чего отношение $Zn/(Fe + Mg)$ остается приблизительно постоянным. Это дает основание заключить, что при кристаллизации строго эвтектических гранитных магм комбинированный коэффициент распределения цинка будет приближаться к единице. Еще более заметно выраженное параллельное падение содержаний цинка и фемических составляющих от более ранних инт-

Таблица 16

Коэффициенты разделения цинка и железа между расплавами и различными минералами изверженных и метаморфических пород

Фазы	$D_{Zn/Fe} =$ $= K_{Zn}/K_{Fe}$	Литературный источник
Оливин-ортопироксен	1	Matsui, Banno, 1970
Клинопироксен-ортопироксен	0,85-0,9	То же
Гранат-клинопироксен	0,25-0,1	"
Хлоритоид-хлорит	0,75	"
Оливин-базальтовый расплав	0,9	Gunn, 1971
Биотит-кислый расплав	0,95	Ляхович, 1972
Ортопироксен-расплав	0,9	Вычислено из предыдущих данных
Клинопироксен-расплав	0,8	То же
Гранат-расплав	0,1-0,2	"

рузивных фаз к более поздним наблюдается в Сусамырском батолите (Таусон, 1961).

Особенно хорошо проявлены корреляционные связи цинка с железом, а для пары магний-цинк в Раумидском гранитном массиве они выражены значительно слабее. Это характерно и для других интрузивных комплексов (Kato, 1970; Мельниченко, Могаровский, 1971). Эта особенность геохимии цинка в интрузивном процессе объясняется близостью коэффициентов разделения Zn и Fe к единице при распределении их между различными фазами силикатных систем (см. табл. 16). Таким образом, данные по коэффициентам распределения цинка и железа свидетельствуют о тесной кристаллохимической связи обоих элементов в большинстве порообразующих минералов и в силикатных расплавах. Ниже будут приведены экспериментальные результаты, показывающие идентичность форм вхождения Zn и Fe в высокотемпературные водные флюиды.

Принципы анализа распределения рудных микрокомпонентов в процессе ретроградной магматической дистилляции

Как указывалось в главах 5 и 9, газовая фаза появляется еще на ранних стадиях эволюции кислых магматических систем, однако вначале ее преобладающим компонентом является двуокись углерода. Характер водно-солевого флюида, обладающего высокой экстра-

гирующей способностью по отношению к рудным компонентам, магматический газ приобретает уже к концу процесса затвердевания силикатного расплава. В связи с этим математическое описание поведения рудных компонентов в процессе магматической дистилляции можно провести в рамках бинарной системы летучий - нелетучий, ретроградное кипение в которой протекает при фиксированной температуре. Во всяком случае ограниченность имеющейся информации относительно коэффициентов распределения рудных элементов в минеральных системах делает использование более сложных моделей нецелесообразным.

Как следует из уравнений (168) и (171), для описания поведения микрокомпонентов в ходе выделения газовой фазы из кристаллизующегося расплава необходимо знать не только комбинированные коэффициенты распределения для кристаллических минералов (K^F),

но и коэффициенты распределения для флюида (K^S). Особый интерес для теории рудогенеза представляет расчет содержаний компонента в магматическом флюиде после окончания кристаллизации расплава. Рассмотрим решение этой задачи для случая, когда кристаллизация протекает по фракционному пути, а выделяющаяся флюидная фаза все время находится в сфере установления равновесия с остаточным расплавом. Допустим, что содержание воды в исходной магме составляет $c_{H_2O}^0$ (под "водой" мы в данном случае будем понимать всю сумму летучих компонентов, переходящих в газовую фазу).

Предположим также, что вода не входит в кристаллизующиеся минералы, так как учет захвата части воды кристаллическими фазами не представляет особых трудностей. В рамках перечисленных выше допущений пропорция выделения флюидной фазы (r^{Fl}) равна растворимости "воды" (т.е. всей суммы летучих компонентов) в расплаве в состоянии насыщения флюидом, а доля расплава, остающаяся к моменту начала отделения флюида, равна $\frac{c_{H_2O}^0}{r^{Fl}}$.

Концентрация микрокомпонента в расплаве в этот момент согласно уравнению (167) равна

$$lgc^A = lgc^0 + (K^S - 1) lg \frac{c_{H_2O}^0}{r^{Fl}} . \quad (179)$$

Представляя правую часть уравнения (179) вместо lgc^0 в уравнение (169) и приравнявая $M^A = 0$, после преобразований получаем следующее выражение, относящееся к моменту полного из-

расходования расплава (конец кристаллизации - k_{*k}):

$$\left(\lg \frac{c^{Fl}}{c^0} \right)_{k_{*k}} = K^S \left[\frac{1-r^{Fl}}{1-r^{Fl} K^{Fl}} \lg K^{Fl} + \left(\frac{1-r^{Fl}}{1-r^{Fl} K^{Fl}} - 1 \right) \lg r^{Fl} \right] + (K^S - 1) \lg c_{H_2O}^0 \quad (180)$$

В частном случае, когда $r^{Fl} K^{Fl} = 1$ из уравнения (170) аналогичным образом выводится следующее соотношение:

$$\left(\ln \frac{c^{Fl}}{c^0} \right)_{K^{Fl} r^{Fl} = 1}^{k_{*k}} = K^S (r^{Fl} - 1 - \ln r^{Fl}) + (K^S - 1) \ln c_{H_2O}^0 \quad (181)$$

Согласно уравнениям (180) и (181) отношение концентрации микрокомпонента во флюиде после завершения кристаллизации к его концентрации в исходном расплаве зависит от четырех параметров: K^S , K^{Fl} , r^{Fl} и $c_{H_2O}^0$. Результаты расчетов величин c^{Fl}/c^0 с по-

мощью уравнений (180) и (181) при различных соотношениях этих четырех величин сведены в табл. 17.

В табл. 18 приводятся рассчитанные количества микрокомпонентов, выносимые из 100 км³ гранита во флюидную фазу в зависимости от тех же параметров при содержании элемента-примеси в исходной магме $c^0 = 1$ г/т. Увеличение объема интрузива или исходной концентрации микрокомпонента вызывает пропорциональное возрастание его выхода во флюид.

Рассмотрение табл. 17 и 18 показывает, что в случае фракционной кристаллизации важнейшим параметром, от которого зависит эффективность выноса данного микрокомпонента во флюидную фазу, является комбинированный коэффициент распределения для кристаллических минералов (K^S). При значениях K^S , существенно меньших единицы (вплоть до $K^S = 0,2$), наблюдается значительный выход микрокомпонента во флюид даже при малой экстракционной способности последнего (при $K^{Fl} = 0,001$). Как видно из табл. 15, к таким элементам могут относиться олово, вольфрам и бериллий. Если $K^S \approx 1$, то эффективность выноса микрокомпонента флюидом главным образом определяется величиной K^{Fl} и существенно зависит от содержания летучих в исходной магме ($c_{H_2O}^0$). Примером такого микрокомпонента, по-видимому, явля-

ется цинк. При комбинированном коэффициенте распределения для кристаллических фаз, значительно превышающем единицу, микрокомпонент почти полностью захватывается твердыми фазами в ходе фракционной кристаллизации, и выход его во флюид оказывается незначительным даже при достаточно высоких значениях K^{Fl} . К таким компонентам, как показывает табл. 15, относятся в частности Sr и Ba. Эти элементы совершенно не характерны для высокотемпературных месторождений, локализованных в гранитоидах.

Выше были рассмотрены случаи кристаллизации, протекающей по пути максимального фракционирования. В реальных условиях, по-видимому, всегда в какой-то степени осуществляется взаимодействие остаточного расплава и флюидной фазы с частью ранее выделившихся кристаллов. Чтобы оценить влияние этого фактора, рассмотрим решение задачи о выходе микрокомпонента во флюидную фазу, после завершения кристаллизации для другого крайнего случая, когда вся масса ранее выпавших кристаллов остается в сфере установления равновесия с расплавом и водным флюидом. Учитывая, что после израсходования расплава $M^{Fl} + M^S = M^T$ и что $M^{Fl}/M^T = c_{H_2O}^0$

из уравнения (172) после преобразований получаем

$$\frac{c^{Fl}}{c^0} = \frac{K^{Fl}}{c_{H_2O}^0 (K^{Fl} - K^S) + K^S} \quad (182)$$

Результаты расчетов по этой формуле c^{Fl}/c^0 и массы микрокомпонента, перешедшей во флюид после окончания равновесной кристаллизации 100 км³ гранитной магмы при $c^0 = 1$ г/т, в зависимости от K^S , K^{Fl} и $c_{H_2O}^0$ представлены в табл. 19 и 20.

Сравнение этих таблиц с табл. 16 и 17 показывает, что в отличие от фракционной кристаллизации при равновесной кристаллизации эффективность выноса микрокомпонента флюидной фазой в равной степени определяется как величиной K^S , так и K^{Fl} . При прочих равных условиях масса микрокомпонента, перешедшего во флюид после израсходования магмы, должна быть в полностью равновесной системе приблизительно пропорциональна отношению K^{Fl}/K^S и величине $c_{H_2O}^0$. Эффективность выноса микрокомпонента флюидом

в случае равновесной кристаллизации не столь велика при $K^S < 1$, как при фракционной кристаллизации, а при $K^S > 1$ выход микрокомпонента в водный раствор снижается не так заметно при полном достижении равновесия по сравнению с системами, в которых

Таблица 17

Отношение концентраций микрокомпонента в магматическом флюиде после окончания кристаллизации расплава к концентрации его в исходной магме (c^{Fl}/c^O), рассчитанные для случая фракционной кристаллизации

K^S	K^{Fl}	0,01			0,01		
	$c^O_{H_2O}$	0,05	0,1	0,2	0,05	0,1	0,2
0,01	1%	90	90	91	92	92	92
	2%	45	45	45	46	46	46
	5%	18	18	19	19	19	19
0,2	1%	11	12	14	17	18	20
	2%	6,4	6,9	8,1	9,8	10	12
	5%	3	3,3	3,9	4,7	5	5,6
1	1%	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$5,5 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$3,4 \cdot 10^{-2}$
	2%	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$5,5 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$3,4 \cdot 10^{-2}$
	5%	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$5,5 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$3,4 \cdot 10^{-2}$
5	1%	$1,3 \cdot 10^{-22}$	10^{-21}	$5 \cdot 10^{-20}$	$6 \cdot 10^{-18}$	$3,1 \cdot 10^{-17}$	$4,7 \cdot 10^{-16}$
	2%	$2 \cdot 10^{-21}$	$1,6 \cdot 10^{-20}$	$8 \cdot 10^{-19}$	$9,6 \cdot 10^{-17}$	$4,9 \cdot 10^{-15}$	$7,5 \cdot 10^{-15}$
	5%	$7,9 \cdot 10^{-20}$	$6,3 \cdot 10^{-19}$	$3,1 \cdot 10^{-17}$	$3,8 \cdot 10^{-15}$	$1,9 \cdot 10^{-14}$	$2,9 \cdot 10^{-13}$

Таблица 17 (продолжение)

K^S	K^{Fl}	1			5		
	r^{Fl}	0,05	0,1	0,2	0,05	0,1	0,2
	$c_{H_2O}^0$						
0,01	1%	95	95	95	97	96	96
	2%	48	48	48	48	48	48
	5%	19	19	19	20	20	20
0,2	1%	40	40	40	51	49	47
	2%	23	23	23	29	28	27
	5%	11	11	11	14	13	13
1	1%	1	1	1	3,4	2,8	2,8
	2%	1	1	1	3,4	2,8	2,2
	5%	1	1	1	3,4	2,8	2,2
5	1%	10^{-8}	10^{-8}	10^{-8}	$4,7 \cdot 10^{-6}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$5,8 \cdot 10^{-7}$
	2%	$1,6 \cdot 10^{-7}$	$1,6 \cdot 10^{-7}$	$7,5 \cdot 10^{-7}$	$7,5 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$	$9,2 \cdot 10^{-6}$
	5%	$6,3 \cdot 10^{-6}$	$6,3 \cdot 10^{-6}$	$6,3 \cdot 10^{-6}$	$2,9 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$3,6 \cdot 10^{-4}$

Примечание. K^S — комбинированный коэффициент распределения для твердых фаз; K^{Fl} — коэффициент распределения для флюида; $c_{H_2O}^0$ — концентрация летучих в исходном расплаве; r^{Fl} — пропорция выделения флюидной фазы при одновременной кристаллизации расплава. Предполагается, что летучие компоненты не захватываются кристаллизующимися минералами.

Таблица 18

Общее количество микрокомпонента (в тоннах),* перешедшее во флюид после завершения фракционной кристаллизации

K^S	K^{Fl} r, Fl $c_{H_2O}^o$	0,001			0,01		
		0,05	0,1	0,2	0,05	0,1	0,2
0,01	1%	$2,4 \cdot 10^5$	$1,4 \cdot 10^5$	$2,53 \cdot 10^5$	$2,46 \cdot 10^5$	$2,46 \cdot 10^5$	$2,46 \cdot 10^5$
	2%	$2,4 \cdot 10^5$	$2,4 \cdot 10^5$	$2,43 \cdot 10^5$	$2,46 \cdot 10^5$	$2,46 \cdot 10^5$	$2,46 \cdot 10^5$
	5%	$2,4 \cdot 10^5$	$2,4 \cdot 10^5$	$2,43 \cdot 10^5$	$2,54 \cdot 10^5$	$2,54 \cdot 10^5$	$2,54 \cdot 10^5$
0,2	1%	$2,9 \cdot 10^4$	$3,2 \cdot 10^4$	$3,7 \cdot 10^4$	$4,5 \cdot 10^4$	$4,8 \cdot 10^4$	$5,3 \cdot 10^4$
	2%	$3,4 \cdot 10^4$	$3,7 \cdot 10^4$	$4,3 \cdot 10^4$	$5,2 \cdot 10^4$	$5,3 \cdot 10^4$	$6,4 \cdot 10^4$
	5%	$4 \cdot 10^4$	$4,4 \cdot 10^4$	$5,2 \cdot 10^4$	$6,3 \cdot 10^4$	$6,7 \cdot 10^4$	$7,5 \cdot 10^4$
1	1%	4,3	6,7	14,7	37	53	91
	2%	8,6	13,4	29	74	106	182
	5%	21	33	74	185	265	455
5	1%	$3,5 \cdot 10^{-19}$	$2,7 \cdot 10^{-18}$	$1,34 \cdot 10^{-16}$	$1,6 \cdot 10^{-14}$	$8,3 \cdot 10^{-14}$	$1,23 \cdot 10^{-12}$
	2%	$1,1 \cdot 10^{-17}$	$8,5 \cdot 10^{-17}$	$4,3 \cdot 10^{-15}$	$5,1 \cdot 10^{-13}$	$2,6 \cdot 10^{-12}$	$4 \cdot 10^{-11}$
	5%	$9,5 \cdot 10^{-16}$	$8,4 \cdot 10^{-15}$	$4,1 \cdot 10^{-13}$	$5,1 \cdot 10^{-11}$	$2,5 \cdot 10^{-10}$	$3,9 \cdot 10^{-9}$

Таблица 18 (продолжение)

K^S	K^{Fl}	1			5		
	r^{Fl}	0,05	0,1	0,2	0,05	0,1	0,2
	$c^0_{H_2O}$						
0,01	1%	$2,54 \cdot 10^5$	$2,54 \cdot 10^5$	$2,54 \cdot 10^5$	$2,6 \cdot 10^5$	$2,56 \cdot 10^5$	$2,56 \cdot 10^5$
	2%	$2,56 \cdot 10^5$	$2,56 \cdot 10^5$	$2,56 \cdot 10^5$	$2,56 \cdot 10^5$	$2,56 \cdot 10^5$	$2,56 \cdot 10^5$
	5%	$2,54 \cdot 10^5$	$2,54 \cdot 10^5$	$2,54 \cdot 10^5$	$2,66 \cdot 10^5$	$2,66 \cdot 10^5$	$2,66 \cdot 10^5$
0,2	1%	$1,07 \cdot 10^5$	$1,07 \cdot 10^5$	$1,07 \cdot 10^5$	$1,36 \cdot 10^5$	$1,31 \cdot 10^5$	$1,26 \cdot 10^5$
	2%	$1,23 \cdot 10^5$	$1,23 \cdot 10^5$	$1,23 \cdot 10^5$	$1,5 \cdot 10^5$	$1,5 \cdot 10^5$	$1,45 \cdot 10^5$
	5%	$1,47 \cdot 10^5$	$1,47 \cdot 10^5$	$1,47 \cdot 10^5$	$1,87 \cdot 10^5$	$1,73 \cdot 10^5$	$1,72 \cdot 10^5$
1	1%	$2,7 \cdot 10^3$	$2,7 \cdot 10^3$	$2,7 \cdot 10^3$	$9,1 \cdot 10^3$	$7,5 \cdot 10^3$	$5,9 \cdot 10^3$
	2%	$5,3 \cdot 10^3$	$5,3 \cdot 10^3$	$5,3 \cdot 10^3$	$1,8 \cdot 10^4$	$1,5 \cdot 10^4$	$1,2 \cdot 10^4$
	5%	$1,33 \cdot 10^4$	$1,33 \cdot 10^4$	$1,33 \cdot 10^4$	$4,5 \cdot 10^4$	$3,7 \cdot 10^4$	$3,4 \cdot 10^4$
5	1%	$2,7 \cdot 10^{-5}$	$2,7 \cdot 10^{-5}$	$2,7 \cdot 10^{-5}$	$1,26 \cdot 10^{-3}$	$4,8 \cdot 10^{-3}$	$1,55 \cdot 10^{-4}$
	2%	$3,7 \cdot 10^{-4}$	$8,7 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-3}$	0,15	0,15	$4,9 \cdot 10^{-2}$
	5%	$8,3 \cdot 10^{-2}$	$8,3 \cdot 10^{-2}$	$8,3 \cdot 10^{-2}$	3,9	15	4,8

Примечание. Масса микрокомпонента во флюиде рассчитана в зависимости от комбинированного коэффициента распределения для твердых фаз (K^S), коэффициента распределения для флюида (K^{Fl}), концентрации летучих в исходном расплаве ($c^0_{H_2O}$) и пропорции выделения флюидной фазы (r^{Fl}). Концентрация микрокомпонента в исходном расплаве

$c^0 = 1 \text{ г/г}$, а общая масса системы эквивалентна 100 км^3 гранита, откуда общая масса микрокомпонента в системе равна $2,67 \cdot 10^5 \text{ т}$. Предполагается, что летучие компоненты не захватываются кристаллизующимися минералами.

Таблица 19

Отношения концентраций микрокомпонента в магматическом флюиде после окончания кристаллизации расплава и концентрации его в исходной магма (c^{Fl}/c^0), рассчитанное для равновесной системы

K^S	K^{Fl}	0,001	0,01	1	5
	$c^0_{H_2O}$				
0,01	0,01	0,1	1	50	83
	0,02	0,102	1	33	45
	0,05	0,105	1	17	19
0,2	0,01	0,005	0,05	5	20
	0,02	0,0051	0,051	5	17
	0,05	0,0053	0,056	4,9	11
1	0,01	0,001	0,01	1	4,8
	0,02	0,001	0,01	1	4,6
	0,05	0,00105	0,0105	1	4,2
5	0,01	0,0002	0,002	0,202	1
	0,02	0,0002	0,002	0,204	1
	0,05	0,00021	0,0021	0,208	1

Примечание. K^S - комбинированный коэффициент распределения твердых фаз, K^{Fl} - коэффициент распределения для флюида, $c^0_{H_2O}$ - концентрация летучих в исходном расплаве. Предполагается, что летучие компоненты не захватываются кристаллизующимися минералами.

Таблица 20

Общее количество микрокомпонента (в тоннах), перешедшее во флюид после завершения равновесной кристаллизации

K^{Fl}	K^S	0,001	0,01	1	5
	$c^0_{H_2O}$				
0,01	1%	267	2670	$1,33 \cdot 10^5$	$2,22 \cdot 10^5$
	2%	544	5340	$1,76 \cdot 10^5$	$2,4 \cdot 10^5$
	5%	1400	13350	$2,27 \cdot 10^5$	$2,54 \cdot 10^5$

Таблица 20 (продолжение)

K^{Fl}	K^{Fl}	0,001	0,01	1	5
	$c^0_{H_2O}$				
0,2	1%	13	133	13350	53400
	2%	27	270	26700	90700
	5%	71	750	65500	147000
1	1%	2,67	26,7	2670	12800
	2%	5,84	53,4	5340	24500
	5%	14	140	13350	56000
5	1%	0,53	5,34	540	2670
	2%	1,07	10,7	1090	5340
	5%	2,8	28	2780	13350

Примечание. Масса микрокомпонента во флюиде рассчитана в зависимости от комбинированного коэффициента распределения для твердых фаз (K^S), коэффициента распределения для флюида (K^{Fl}) и концентрации летучих в исходном расплаве ($c^0_{H_2O}$). Концентрация микрокомпонента в исходном расплаве $c^0 = 1$ г/т, откуда общая масса микрокомпонента в системе равна $2,67 \cdot 10^5$ т. Предполагается, что летучие компоненты не захватываются кристаллизующимися минералами.

имело место фракционирование твердых фаз. Ниже мы используем экспериментальные и расчетные данные для оценок содержаний ряда рудных компонентов в водно-солевых флюидах, находящихся в равновесии с магматическими породами в условиях высоких температур и давлений.

Переход рудных компонентов в водно-солевые флюиды кислых интрузивных систем

Железо. Экспериментальные данные по распределению железа между веществом гранодиорита и водно-хлоридными флюидами при $600-800^\circ\text{C}$ и 2 кбар были приведены выше в табл. 9 и на рис. 52 и 53 (см. главу 7). Было показано, что хлоридные растворы, равновесные при высоких температурах с кислыми изверженными породами, способны экстрагировать из ферромагнезиальных минералов значительные количества железа.

Кроме того, в табл. 21 представлены результаты определения содержаний железа в хлоридных растворах, прореагировавших при 600–800°C и 2 кбар с магнетитами (методика экспериментов приведена ниже). Обращает на себя внимание резкое возрастание растворимости магнетита с уменьшением исходных значений pH хлоридных растворов (табл. 21, опыты 5–2, 5–3, 5–20, 9–5, 9–6). Отсюда следует, что при температурах 600–800°C летучесть HCl является главным фактором, определяющим переход железа в водный раствор. С другой стороны, если степень гидролиза хлоридов в системе контролируется изохимическими буферными ассоциациями конденсированных фаз (сюда относится изученная нами система гранодиорит–хлориды–вода и большинство эндогенных природных объектов), то летучесть HCl будет пропорциональна активностям хлоридов щелочей и, следовательно, степень экстракции железа из кристаллических фаз окажется функцией общей концентрации хлоридов в растворе. Это согласуется с полученными нами данными, показывающими, что содержание железа в водном флюиде, равновесном с гранодиоритом, изменяется приблизительно пропорционально суммарной концентрации хлоридов (табл. 9, рис. 52).

Кроме того, из определяющей роли HCl в процессе экстракции Fe магматическим флюидом следует, что при замене буферной ассоциации конденсированных фаз на более кислотную, выход железа в водный флюид при равных содержаниях хлоридов будет возрастать. Это подтверждается сравнением концентраций железа в трехмолярных хлоридных растворах, реагировавших при 800°C с гранодиоритом (~ 1,5 вес. %, см. рис. 52) и с более основной породой – долеритом (0,6–0,7 вес. % Fe – Павлов, Рябчиков, 1970).

Полученные нами предварительные экспериментальные данные показывают, что присутствие в минеральных системах фтора и CO₂ существенного влияния на переход железа в водно–хлоридные флюиды не оказывает (табл. 21, опыт 4–19). Это согласуется и с результатами других исследователей (Althaus, Johannes, 1969). Принимая это во внимание, на основании наших экспериментальных данных по системе гранодиорит–хлориды–вода можно получить достаточно обоснованные оценки общего количества железа, переходящего в водный флюид в ходе кристаллизации кислых магм. Проведение подобных расчетов облегчается установленной нами приблизительной пропорциональностью содержаний хлора и железа в водной фазе при параметрах интрузивного процесса (~ 5 г Fe на 1 моль Cl). Учитывая это, можно заключить, что после окончания кристаллизации гранитного штока средней величины (объем – 100 км³) с содержанием 0,055 вес. % Cl в исходной магме (кларк хлора в кислых стекловатых породах – Yoshida et al., 1971) в гидротермальные растворы переходит ~ 20 млн. т Fe. Этого количества достаточно для формирования промышленного месторождения. С другой стороны масса железа, мобилизуемая в ювенильный флюид, составляет всего 0,2% от общего количества этого металла, содержащегося в интрузивной породе, в связи с чем можно заключить,

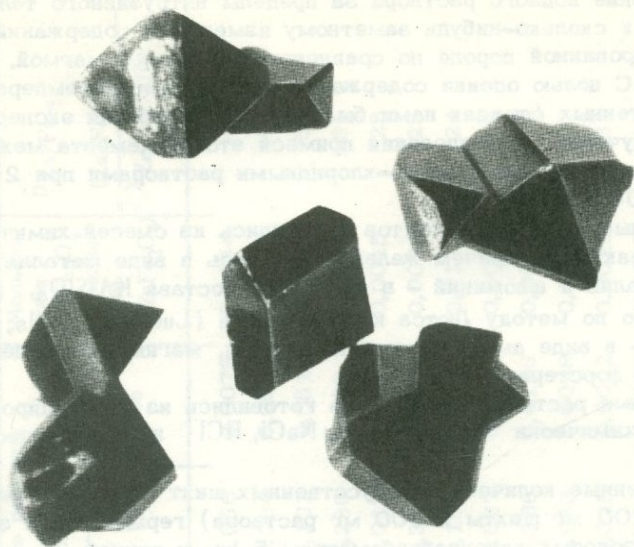


Рис. 66. Кристаллы магнетита, синтезированные в опыте 9-6 (см. табл. 21). Увеличение $\times 36$

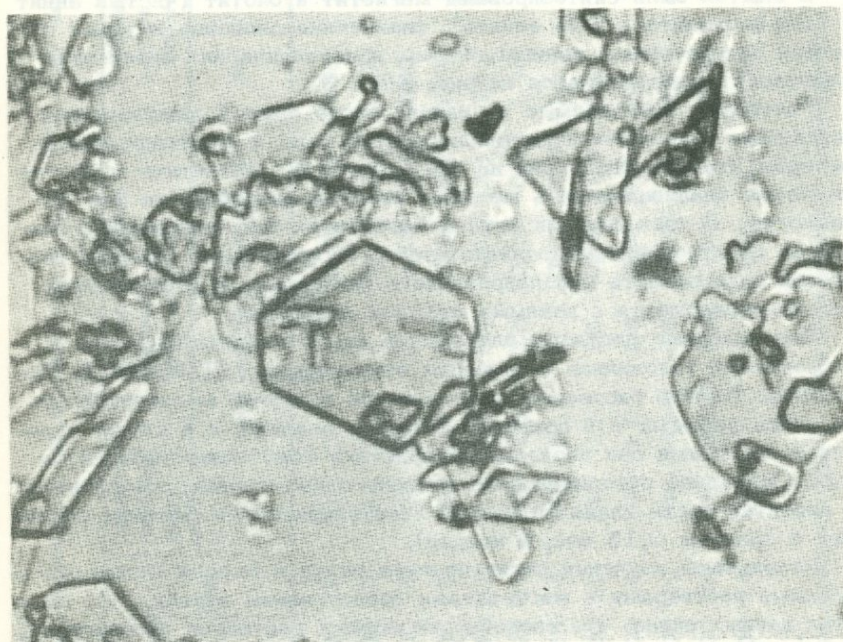


Рис. 67. Кристаллы биотита (50% флогопита + 50% аннита), синтезированные в опыте 4-29 (см. табл. 22). Без анализатора, $\times 1000$

что удаление водного раствора за пределы интрузивного тела не приведет к сколько-нибудь заметному изменению содержания Fe в консолидированной породе по сравнению с исходной магмой.

Цинк. С целью оценки содержания цинка в высокотемпературных эндогенных флюидах нами была поставлена серия экспериментов по изучению распределения примеси этого элемента между биотитами, магнетитами и водно-хлоридными растворами при 2 кбар и 600–800°C.

Исходные шихты для опытов готовились из смесей химически чистых реактивов, причем железо вводилось в виде металла и Fe₂O₃, калий и алюминий – в виде геля состава KAlSiO₄, приготовленного по методу Лютса и Ингамеллса (Luth, Ingamells, 1965), кремний – в виде аморфной кремнекислоты, магний – в виде синтетического форстерита.

Исходные растворы для опытов готовились из дистиллированной воды и химически чистых KCl, NaCl, HCl и металлического цинка.

Взвешенные количества искусственных шихт и солевых растворов (~100 мг шихты и 100 мг раствора) герметически заваривались в золотых капсулах диаметром 5 мм и длиной 25 мм и помещались в реактор высокого газового давления с внутренним нагревателем.

В опытах были синтезированы магнетит и биотит (чистый аннит и 50% флогопита + 50% аннита), физические свойства которых отвечали литературным данным. Формы кристаллических зерен этих минералов иллюстрируются на рис. 66 и 67.

Растворы, извлекаемые из капсул после опытов, разбавлялись известным количеством дистиллированной воды и анализировались методом атомной адсорбции на Fe, Zn, Na и K. Магнетиты и биотиты также анализировались методом атомной адсорбции на эти же элементы. В трех случаях цинк в магнетитах был определен с помощью электронного микроанализатора. Микросондные анализы показали однородность синтезированного материала, и удовлетворительно согласуются с данными атомной адсорбции.

Все исходные растворы для опытов как с магнетитами, так и с биотитами готовились с мольным отношением KCl/NaCl = 1. Отношения K/Na в растворах после опытов в случае магнетитов оставались равными 1 в пределах точности анализа, а в случае опытов с биотитами они несколько возрастали (см. ниже, табл. 21 и 22). Последнее обстоятельство связано с изоморфным замещением в биотитах части калия на натрий (синтезированные биотиты содержат в среднем 0,15 вес. % натрия).

Результаты изучения распределения цинка и железа между хлоридными растворами и магнетитами представлены в табл. 21. Из этих данных видно, что способность водных растворов экстрагировать из магнетитов цинк, так же как и в случае железа, возрастает с увеличением кислотности, причем содержания во флюидах обоих элементов изменяются при вариациях pH исходных растворов

Таблица 21

Результаты опытов в системе магнетит - $KCl - NaCl - H_2O$ со следами цинка при давлении 2 кбар

№ опыта	T°, C	P H ₂ , бар	Продолжительность опыта, ч	Состав исходного раствора, моль/кг р-ра				Состав водного раствора после опыта, моль/кг р-ра				Мольная доля ZnFe ₂ O ₄ в магнетите (X _{ZnFe₂O₄})	D _{Zn/Fe} = $\frac{(Zn/Fe)^{aq}}{X_{ZnFe_2O_4}/Fe_3O_4}$
				NaCl	KCl	ZnCl ₂	pH	Na	K	Fe	Zn		
5-1	600	15	120	1	1	0,03	2,1	0,98	1,02	0,056	0,0079	0,0034	42
5-2	600	15	120	2	2	0,015	1,48	2,05	1,95	0,034	0,0027	0,0017	47
5-3	600	15	120	2	2	0,15	1,45	2,00	2,01	0,101	0,051	0,0099	51
5-20	600	15	120	1,5	1,5	0,03	0,2	1,52	1,48	0,236	0,023	0,0019	51
2-13	700	21	220	0,5	0,5	0,015	2,1	0,51	0,49	0,0132	0,0006	0,0015	28
6-11	700	21	100	1,5	1,5	0,03	0,2	1,48	1,52	0,33	0,016	0,0020	25
3-10	750	14	100	2	2	0,15	1,45	2	2	0,15	0,039	0,011	24
9-5	800	26	140	1,5	1,5	0,03	1,9	1,5	1,5	0,087	0,0067	0,0058	13
9-6	800	26	140	1,5	1,5	0,03	0,2	1,5	1,5	0,366	0,0186	0,0031	16
9-14	800	26	140	4,32	4,32	0,016	-	4,3	4,4	0,033	0,0048	0,0053	27
9-15	800	26	140	5,32	5,32	0,011	-	5,25	5,4	0,025	0,0022	0,0028	31
4-19*	800	14	190	1	1	0,03	2,1	0,98	1,02	0,094	0,0043	0,0030	15

* В системе присутствует HF, летучесть которого контролируется буфером геденбергит + магнетит + кварц + флюорит.

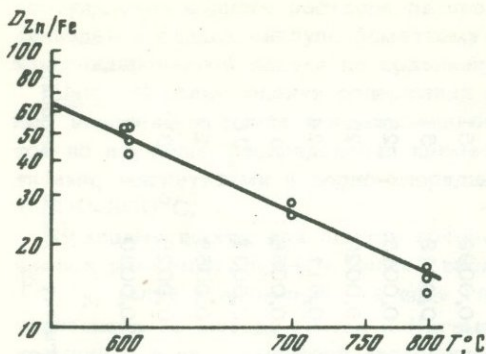
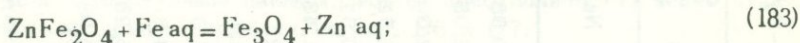


Рис. 68. Зависимость коэффициентов разделения цинка и железа ($D_{Zn/Fe}$) между магнетитом и водно-хлоридными растворами от температуры при давлении 2 кбар в координатах $\lg D_{Zn/Fe}^{-1}/T^{\circ}K$ (по экспериментальным данным, см. табл. 21)

при прочих равных условиях пропорционально друг другу (табл. 21, опыты 5-2, 5-3, 5-60, 9-5, 9-6). Отсюда вытекает, что в температурном интервале наших опытов летучесть HCl является доминирующим фактором, определяющим интенсивность перехода в водный флюид не только железа, но и цинка.

Для сравнения поведения цинка и железа в ходе процессов с участием магматических флюидов удобно воспользоваться величинами коэффициентов разделения ($D_{Zn/Fe}$), определяемыми как концентрационные отношения следующей обменной реакции:



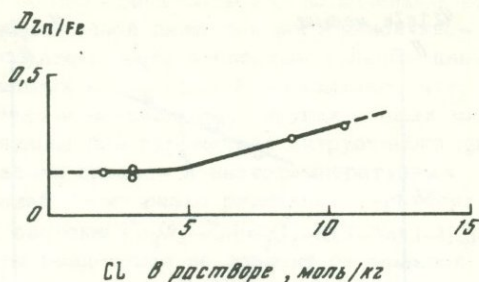
$$D_{Zn/Fe} = (X_{Zn}^{aq} / X_{Fe}^{aq}) : (X_{ZnFe_2O_4}^{Mt} / X_{Fe_3O_4}^{Mt})^1$$

Коэффициенты разделения, вычисленные из наших экспериментальных данных, приведены в табл. 21, откуда видно, что они несколько понижаются с ростом температуры (рис. 68), но практически не зависят от общей концентрации хлоридов в водном растворе вплоть до 4 моль/кг Cl, от pH исходного раствора и от введения в систему фтора (ср. опыты 9-5, 9-6, 4-19). При переходе к высокотемпературным растворам с содержаниями хлора свыше 4 моль/кг, отвечающим по своим свойствам солевым расплавам, а не водным флюидам, величины коэффициента разделения несколько возрастают (см. табл. 21, опыты 9-5, 9-6, 9-14, 9-15 и рис. 69).

Отсутствие сколько-нибудь заметной зависимости коэффициентов разделения $D_{Zn/Fe}$ от состава флюидов свидетельствует об идентичности форм вхождения цинка и железа в водно-хлоридные раст-

¹ X — мольные доли компонентов, индекс aq относится к хлоридно-водному раствору, а индекс Mt — к кристаллам магнетита.

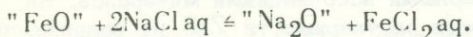
Рис. 69. Зависимость коэффициентов разделения цинка и железа ($D_{Zn/Fe}$) между водными растворами и магнетитами от содержания хлоридов во флюиде при 800°C и 2 кбар (по экспериментальным данным, см. табл. 21)



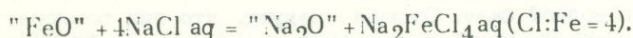
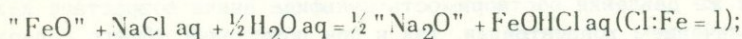
воры при температурах 600–800°C. В главе 7 было показано, что изменение концентрации Fe во флюидах, равновесных с гранодиоритом, происходит гораздо медленнее, чем вариации квадрата суммарной концентрации хлоридов¹ (см. рис. 52), откуда следует, что железо присутствует в высокотемпературных водно-хлоридных растворах либо в виде комплексных ионов, либо, что более вероятно, в свете данных о высокой степени ассоциированности ионов в надкритических флюидах (Fragisk, 1956), в виде молекулярных частиц с отношением Cl:Fe, приблизительно равным (или меньшим) единице. В соответствии со сказанным выше для цинка при этих условиях также должны быть характерны частицы с Cl:Zn < 1.

С другой стороны, в ряде работ показано, что многие рудные элементы, в том числе цинк, входят в гидротермальные хлоридные растворы преимущественно в виде комплексных анионов с отношением Cl:Zn > 2, например, $ZnCl_2^{2-}$ (Овчинников, Шляпников, 1966; Овчинников, Челишев, 1969; Овчинников, Челишев, Наджарян, 1972;

¹ Пропорциональность выхода железа в водную фазу квадрату концентрации хлоридов вытекает из гипотезы о преобладании в растворе простого хлорида железа, что отвечает следующей схеме:



При более низком отношении Cl:Fe в железосодержащих ионах или молекулах, вариации содержаний Fe происходят медленнее, а при Cl:Fe > 2 — быстрее, чем квадрат концентрации хлоридов, о чем можно судить из рассмотрения констант равновесия следующих реакций:



Активности FeO и Na₂O в этих реакциях буферизуются ассоциациями конденсированных фаз системы.

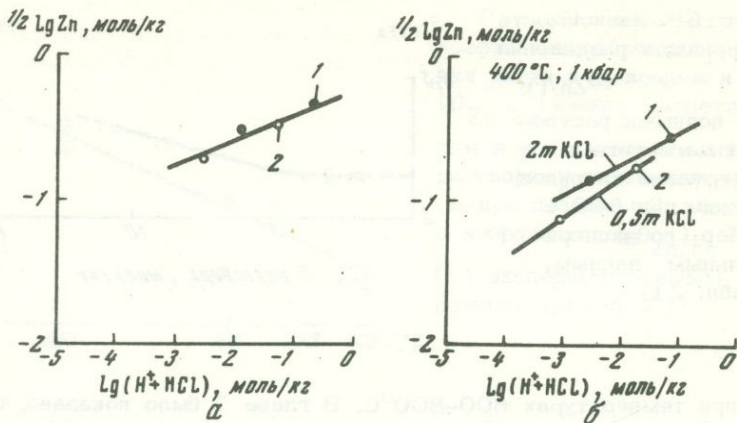


Рис. 70. Зависимости растворимости сфалерита в хлоридных растворах в зависимости от содержания в них HCl при различных температурах, построенные по данным (Hemley et al., 1967; Hemley, 1959)

1 - опыты с суммарной концентрацией хлоридов в растворе 2 моль/кг; 2 - опыты с суммарной концентрацией хлоридов в растворе с 0,5 моль/кг; а - 500°С, 1 кбар; б - 400°С, 1 кбар

Бугельский и др., 1969; Tsutsue, Holland, 1966). Поскольку эти данные, обнаруживающие образование полиаддендных комплексов рудных металлов, получены при температурах ниже 300°С, а наши результаты относятся к температурам, превышающим 600°С, напрашивается вывод о том, что в диапазоне температур 300–600°С происходят кардинальные изменения форм вхождения Zn и Fe в водно-хлоридные флюиды. Это заключение подтверждается обработкой экспериментальных данных Хемли и его сотрудников (Hemley et al., 1967) по растворимости сфалерита при 300–500°С и P = 1 кбар в растворах хлористого калия, степень гидролиза которого контролировалась различными буферными ассоциациями минералов. На рис. 70 показаны зависимости растворимости ZnS от содержаний HCl в водной фазе, построенные нами по данным Хемли и др. (Hemley et al., 1967). Как видно из этих диаграмм, при 500°С (P = 1 кбар) концентрации цинка в растворах, равновесных со сфалеритом, являются однозначной функцией содержания в них HCl и практически не зависят от общей концентрации хлоридов. При 400° и том же давлении растворимость сульфида цинка возрастает как с увеличением концентрации, так и при повышении общего содержания хлоридов в водной фазе. Отсюда следует, что при температурах 500°С и выше цинк связан в молекулы, отношение Cl:Zn в которых, насколько можно судить из наклона линии на рис. 70, меньше 1. При более низких температурах происходит, по-видимому, образование хлор-ацидокомплексов цинка с отношением Cl:Zn > 1, в

результате чего растворимость сфалерита растет с повышением концентраций хлоридов щелочных металлов даже при постоянной кислотности растворов. Таким образом, наши экспериментальные данные и результаты опубликованных исследований показывают, что формы вхождения цинка, железа и по-видимому, других рудных металлов в водно-хлоридные флюиды при параметрах интрузивного процесса и в условиях формирования средне- и низкотемпературных гидротермальных месторождений носят резко различный характер. Результаты наших опытов в системе $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZnFe}_2\text{O}_4\text{-KCl-NaCl-HCl-H}_2\text{O}$ показывают, что коэффициенты разделения не зависят от мольной доли ZnFe_2O_4 в интервале $X_{\text{ZnFe}_2\text{O}_4}$ от 0,002 до 0,01 (см.

табл. 21, опыты 5-1, 5-2, 5-3, 5-20). Это свидетельствует о приложимости законов идеальных разбавленных растворов (обобщенный закон Генри) к системе $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ от бесконечно низких концентраций цинкового компонента и, по крайней мере, вплоть до $X_{\text{ZnFe}_2\text{O}_4} = 0,01$.

Вопросы термодинамики твердых растворов системы $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_3\text{O}_4$ подробно рассмотрены в главе 1, где выполнимость закона Генри до концентраций феррита цинка порядка $X_{\text{ZnFe}_2\text{O}_4} = 0,01$ была доказана посредством математической обработки экспериментальных данных других авторов.

Полученные нами экспериментальные значения коэффициентов разделения $D_{\text{Zn/Fe}}$ для системы магнетит-флюид можно сравнить с термодинамически вычисленными величинами. Комбинируя данные по растворимости сфалерита при повышенных температурах в концентрированных (~ 4 моль/кг) растворах хлористого натрия (Laudise et al., 1965) и данные по распределению железа между сфалеритами и хлоридными растворами (~ 3 моль/кг) (Анфилогов, Чернышев и др., 1968), можно найти концентрационные отношения следующей обменной реакции:



экстраполяция которых к 600°C дает величину $(\text{Zn}^{\text{Sph}}/\text{Fe}^{\text{Sph}})$: $(\text{Zn}^{aq}/\text{Fe}^{aq}) = 34,3$. Вводя в это выражение экспериментально полученное значение коэффициента активности FeS в сфалерите (Barton, Toulmin, 1966) для 600°C и 1 кбар получаем

$$(a_{\text{ZnS}}/a_{\text{FeS}}) : (\text{Zn}^{aq}/\text{Fe}^{aq}) = 12,3,$$

где активности FeS и ZnS определены по отношению к стандартным состояниям чистый FeS (троилит) и чистый (безжелезистый) сфалерит соответственно.

Последняя величина связана следующим образом с константой равновесия реакции (184)

$$(a_{\text{ZnS}}/a_{\text{FeS}}) : (\gamma_{\text{Zn}}^{aq}/\gamma_{\text{Fe}}^{aq}) = K_{184} \frac{\gamma_{\text{Zn}}^{aq}}{\gamma_{\text{Fe}}^{aq}} = 12,3,$$

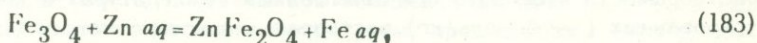
и соответственно стандартная свободная энергия реакции (184) равна

$$-RT \ln K_{184} = \Delta G_{184}^0 = -4,30 \text{ ккал} + RT \ln \frac{\gamma_{\text{Zn}}^{aq}}{\gamma_{\text{Fe}}^{aq}} \quad (184a)$$

Вычисляя из опубликованных в литературе термодимических данных (Третьяков, 1967, Карлов и др., 1968, Kubaschewski, Evans, 1958, Robie, Waldbaum, 1968) стандартную свободную энергию твердофазной реакции



$\Delta G_{185}^0 = 4,59$ ккал/моль (600°C , 1 кбар) и прибавляя ее к выражению (184a), получаем стандартную свободную энергию интересующей нас обменной реакции



$$\Delta G_{183}^0 = 0,23 \text{ ккал} + RT \ln \frac{\gamma_{\text{Zn}}^{aq}}{\gamma_{\text{Fe}}^{aq}} \quad (186)$$

Вычисляя из ΔG_{183}^0 константу реакции (183)

$$\Delta G_{183}^0 = -RT \ln K_{183} = -RT \ln \frac{a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} a_{\text{Zn}}^{aq}}{a_{\text{ZnFe}_2\text{O}_4} a_{\text{Fe}}^{aq}}$$

$$= 0,23 \text{ ккал} + RT \ln \frac{\gamma_{\text{Zn}}^{aq}}{\gamma_{\text{Fe}}^{aq}}$$

(откуда $K_{183} = 1,14 \frac{\gamma_{\text{Zn}}^{aq}}{\gamma_{\text{Fe}}^{aq}}$) и вводя в нее коэффициенты активно-

сти участвующих в этой реакции компонентов, после преобразований получаем коэффициент разделения

$$D_{\text{Zn/Fe}}^{(600^\circ\text{C})} = \frac{X_{\text{Zn}}^{aq} X_{\text{Fe}_3\text{O}_4}}{X_{\text{Fe}}^{aq} X_{\text{ZnFe}_2\text{O}_4}} = 23.$$

При этом $\gamma_{\text{ZnFe}_2\text{O}_4}$ принималось равным 20, как это было рассчитано из данных, приведенных Ю.Д.Третьяковым для случая бесконечно разбавленного твердого раствора феррита цинка в магнетите (см. главу 1).

Таким образом, вычисленная величина коэффициента разделения отличается в два раза от экспериментально найденных для той же температуры значений (табл. 21 опыты 5-1, 5-2, 5-3, 5-20).

Данные по распределению цинка и железа между биотитами серии флогопит-аннит и хлоридными растворами приведены в табл. 22, а зависимость коэффициентов разделения $D_{\text{Zn/Fe}}$ от температуры иллюстрируется на рис. 71. Как видно, характер температурной зависимости, а также величины коэффициентов разделения весьма близки к $D_{\text{Zn/Fe}}$ для системы магнетит-хлоридные растворы (см. рис. 68 и 71).

Коэффициенты разделения ($D_{\text{Zn/Fe}}$) для систем магнетит-хлоридный раствор и биотит-хлоридный раствор были использованы для расчетов величин коэффициентов распределения цинка между магнетитом и биотитом ($K_{\text{Zn}}^{\text{Mt-Bi}} = X_{\text{Zn}}^{\text{Mt}}/X_{\text{Zn}}^{\text{Bi}}$), результаты которых показаны на рис. 72.

Величины коэффициентов распределения цинка между этими кристаллическими фазами мало зависят от температуры, но являются функцией железистости биотита: чем более магнезиальный биотит сосуществует с магнетитом, тем более заметно относительное обогащение магнетита цинком.

Как уже отмечалось в главе 9, магматический флюид в большинстве случаев остается в контакте с интрузивной породой вплоть до температур конца кристаллизации силикатного расплава и при дальнейшем охлаждении системы в течение постмагматической стадии. В связи с этим, полученные нами экспериментальные данные по распределению цинка между кристаллическими минералами и водно-хлоридным раствором позволяют получить более обоснованные оценки содержания цинка в минералообразующем флюиде, чем данные Х.Холланда (Holland, 1972) по распределению того же компонента между водным раствором и силикатным расплавом.

Для проведения подобных оценок необходима информация о содержании цинка в биотитах или акцессорных магнетитах гранитоидов. Данные такого рода имеются в настоящее время в большом количестве (Ляхович, Овчинников, 1970; Kato, 1970, Blaxland, 1971, Таусон, 1961, Яценко, 1969, Ежков и др., 1972). Сог-

Таблица 22

Результаты опытов в системе флогопит-аннит - $KCl-NaCl-H_2O$

№ опыта	T°, C	P H ₂ , бар	Продолжительность опыта, ч	Состав исходного раствора, моль/кг р-ра			
				NaCl	KCl	ZnCl ₂	pH
5-12	600	15	120	2	2	0,15	1,45
5-13	600	15	120	2	2	0,15	1,45
8-101	750	24	100	1,5	1,5	0,03	1,9
9-8	800	26	140	1,5	1,5	0,03	1,9
4-29	800	14	190	2	2	0,15	1,45

ласно данным В.В.Ляховича и Л.Н.Овчинникова (1970) в гранитах, классифицируемых ими как "интрузивные палингенные", среднее содержание цинка в биотитах составляет 0,0492%, а в магнетитах - 0,0229%, в то время как в гранитах, предположительно связанных с габброидами, биотиты содержат в среднем 0,0232%, а магнетиты - 0,0260% цинка. Условия образования гранитов габбро-гранитной формации отвечают небольшим глубинам и высоким скоростям охлаждения, в связи с чем количество магнетита в них возрастает, содержание биотита падает, а магнезиальность биотита увеличивается по сравнению с более глубинными фациями гранитоидов (Штейнберг и др., 1971). Отсюда следует, что возрастание коэффициен-

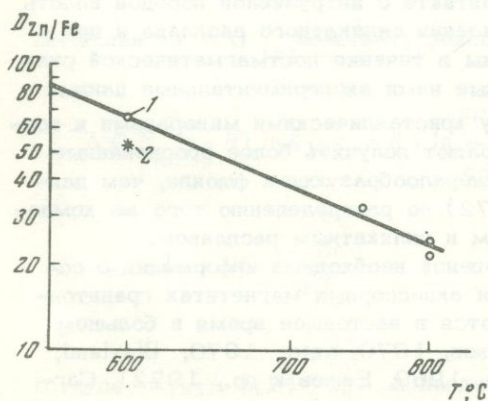


Рис. 71. Зависимость коэффициентов разделения цинка и железа ($D_{Zn/Fe}$) между водно-хлоридными растворами и биотитами серии флогопит-аннит при давлении 2 кбар от температуры в координатах $\lg D_{Zn/Fe} - 1/T^{\circ}K$ (по экспериментальным данным, см. табл. 22)
1 - точки для биотитов состава аннит 50%+флогопит - 50% (мольн.); 2 - точка для чистого аннита

со следами цинка при давлении 2 кбар

Состав водного раствора после опыта, моль/кг р-ра				$\frac{Fe}{Fe+Mg}$	$\frac{Zn}{Fe+Mg}$	$D_{Zn/Fe} = \frac{(Zn/Fe)^{aq}}{(Zn/Fe)^{Bi}}$
Na	K	Fe	Zn	(атомн.) в биотите	(атомн.) в биотите	
1,9	2,1	0,073	0,046	1	0,012	53
1,84	2,16	0,026	0,03	0,5	0,009	65
1,33	1,67	0,035	0,0044	0,5	0,002	32
1,40	1,60	0,045	0,0045	0,5	0,0023	22
1,80	2,20	0,046	0,0263	0,5	0,011	25

та распределения K_{Zn}^{Bi-Mt} при переходе от "интрузивных палингеновых" гранитов к гранитам, связанным с габброидами, вытекающее из данных В.В.Ляховича и Л.Н.Овчинникова (1970), согласуется с установленной нами экспериментально общей тенденцией к относительному обогащению цинком магнетитов, ассоциирующих с более магниезальными биотитами, хотя абсолютные величины коэффициентов распределения цинка между биотитами и магнетитами гранитов несколько отличаются от экспериментально найденных значений (см. рис. 72). Это обстоятельство связано, по-видимому, с различием составов синтезированных нами (серия флогопит-аннит) и природных биотитов, содержащих значительные количества истонитового

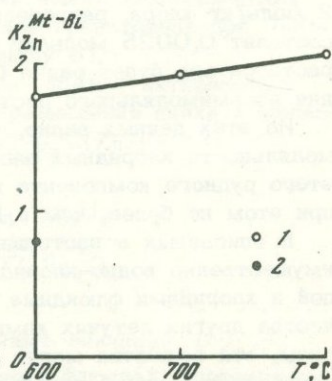


Рис. 72. Зависимость коэффициентов распределения цинка между магнетитами и биотитами ($K_{Zn}^{Mt-Bi} = \frac{Zn^{Mt}}{Zn^{Bi}}$) от температуры

при давлении 2 кбар

1 - точки для биотитов состава

50 мольн.% флогопит+50 мольн.% аннит;

2 - точка для чистого аннита

и сидерофиллитового компонентов (Маракушев, Тарарин, 1965). Поскольку составы магнетитов в продуктах наших опытов и акцессорных магнетитов из интрузивных гранитов практически идентичны (в обоих случаях резко преобладающим компонентом является Fe_3O_4) для оценки содержаний цинка в магматическом флюиде целесообразнее использовать результаты опытов с магнетитами.

Рассмотрение литературных данных показывает, что в большинстве случаев содержания цинка в акцессорных магнетитах из гранитов близки к 0,02%, что отвечает мольной доле ZnFe_2O_4 , равной $7 \cdot 10^{-4}$. Концентрации такого порядка относятся, как было показано выше, к области идеальных разбавленных растворов феррита цинка в магнетите и, следовательно, распределение цинка между фазами изверженных пород должно подчиняться закону распределения Нернста.

Как было показано выше, коэффициенты разделения цинка и железа между водно-хлоридным флюидом и магнетитами ($D_{\text{Zn}/\text{Fe}}$) практически не зависят от концентраций в растворе хлоридов в интервале 1–4 моль/кг. При 700°C $D_{\text{Zn}/\text{Fe}} = 26$ (см. рис. 68) откуда следует, что при мольной доле ZnFe_2O_4 , равной $7 \cdot 10^{-4}$, мольное отношение Zn/Fe во флюиде составит 0,02. Принимая во внимание, что одномоляльный хлоридный раствор содержит в равновесии с гранодиоритом при 700°C и 2 кбар 0,07 моль/кг железа (0,4 вес.%, см. рис. 52), концентрацию цинка в нем можно оценить как 0,0013 моль/кг (0,009 вес. %).

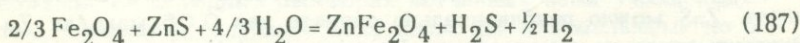
Как отмечалось в главе 7, содержание хлоридов в водном растворе ~ 1 моль/кг отвечает наиболее вероятному среднему значению этой величины для магматического флюида гранитоидов, но в различные моменты процесса отделения флюидной фазы концентрации хлоридов в ней могут существенно варьировать, в связи с чем необходимо рассмотреть влияние этого фактора на выход в водный раствор цинка. При тех же условиях, что и в рассмотренном выше примере (700°C , 2 кбар, $X_{\text{ZnFe}_2\text{O}_4} = 7 \cdot 10^{-4}$), в растворе с 2 моль/кг хлора, равновесном с гранодиоритом, концентрация цинка составит 0,0025 моль/кг (0,016 вес. %), для четырехмоляльного раствора она будет равна 0,007 моль/кг Zn ($\sim 0,05$ вес. %), а для восьмимольного раствора — $\sim 0,02$ моль/кг Zn (0,016 вес. %).

Из этих данных видно, что хотя концентрации цинка с ростом молярности хлоридных растворов заметно увеличиваются, выход этого рудного компонента в расчете на один моль хлора меняется при этом не более, чем в два раза.

В описанных в настоящей работе опытах использовались преимущественно водно-хлоридные растворы. В природе наряду с водой и хлоридами флюидные фазы могут содержать заметные количества других летучих компонентов — CO_2 , H_2S и т.д. С одной стороны, эти вещества могут выступать в виде дополнительных комплексообразователей переходных металлов, в связи с чем выход

рудных компонентов в магматический флюид окажется еще большим, чем в изученных нами упрощенных системах. С другой стороны, в серосодержащих системах имеется возможность осаждения сфалерита при взаимодействии магматического флюида с породообразующими и акцессорными минералами гранитоидов, в связи с чем выход цинка в водный раствор будет лимитироваться величиной растворимости ZnS . В связи с этим целесообразно рассмотреть условия стабильности акцессорного сфалерита в минеральных парагенезисах гранитоидов.

Полученные нами экспериментальные данные по распределению цинка и железа между магнетитами и водно-хлоридными флюидами могут быть использованы для оценки растворимости сфалерита в растворах аналогичного состава при $P_{H_2O}-P_{H_2}-T$ условиях экспериментов. Для этого рассчитаем константу равновесия реакции



$$K_{187} = \frac{a_{ZnFe_2O_4} f_{H_2S} f_{H_2}^{1/3}}{a_{Fe_3O_4}^{2/3} a_{ZnS} f_{H_2O}^{4/3}}$$

и, подставив значения f_{H_2O} , f_{H_2} и f_{H_2S} ($a_{Fe_3O_4}$ и a_{ZnS} полагаем равными единице), оценим величину $a_{ZnFe_2O_4}$ в магнетите, равновесном со сфалеритом. Данные по $P-T$ зависимостям летучестей H_2O , H_2 и H_2S были заимствованы из литературы (Burnham et al., 1969, Presnall, 1969, Рыженко, Волков, 1971). Кроме того, допускалось, что смесь H_2O , H_2S и H_2 при 2 кбар и $600-700^\circ C$ является идеальным раствором. Значения P_{H_2O} (2000 бар) и P_{H_2} выбирались в соответствии с параметрами наших экспериментов, а мольная доля H_2S в магматическом газе гранитоидов при $700-600^\circ C$ принималась равной 0,01 (см. главу 6).

Далее подставляем вычисленную таким образом активность $ZnFe_2O_4$ в выражение для коэффициента разделения цинка и железа в системе магнетит - водный флюид $D_{Zn/Fe} = (Zn/Fe)^{aq}$:

$$: \frac{X_{ZnFe_2O_4}}{X_{Fe_3O_4}} = (Zn/Fe)^{aq} : \frac{a_{ZnFe_2O_4} \gamma_{Fe_3O_4}}{a_{Fe_3O_4} \gamma_{ZnFe_2O_4}}$$

и, используя экспериментально определенные значения $D_{Zn/Fe}$ (табл. 21), содержания железа в хлоридных флюидах, прореагиро-

вавших с гранодиоритом (табл. 9) и аналитические выражения для $\gamma_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ и $\gamma_{\text{ZnFe}_2\text{O}_4}$ [см. главу 1, уравнения (68) и (69)], оцениваем концентрации цинка в четырехмоляльных хлоридных растворах, равновесных со сфалеритом при 600°C — 0,011 моль/кг, (0,075 вес. %), а при 700°C — 0,026 моль/кг (0,17 вес. %). В одномоляльном хлоридном растворе при 700°C в присутствии сфалерита в минеральном парагенезисе гранитной породы содержание цинка должно составить 0,005 моль/кг (0,032 вес. %). Для сравнения укажем, что аналогичный расчет растворимости сфалерита при условии равных моляльностей цинка и серы в водном флюиде (полагая, что вся сера присутствует в виде H_2S) дает для 700°C и одномоляльного хлоридного раствора 0,05 моль/кг цинка (0,35 вес. %) для 700°C и четырехмоляльного хлоридного раствора — 0,12 моль/кг цинка (0,8 вес. %), а для 600°C и четырехмоляльного хлоридного раствора — 0,08 моль/кг цинка (0,5 вес. %), откуда для двухмоляльного хлоридного раствора и 600°C растворимость ZnS можно приблизительно оценить как 0,05 моль/кг Zn. Экспериментально определенная Хемли и др. (Hemley et al., 1967) растворимость сфалерита в двухмоляльном растворе хлористого калия, равновесном с буферной ассоциацией мусковит + калишпат + кварц, составляет 0,15 моль/кг цинка. Учитывая, что эта буферная ассоциация обеспечивает при равном содержании в растворе хлоридов щелочей летучесть HCl приблизительно на порядок более высокую, чем рассмотренный в нашем примере минеральный парагенезис гранодиорита, и что такие различия f_{HCl} приводят к изменению растворимости сфалерита приблизительно в 2 раза (см. рис. 70), растворимость ZnS в двухмоляльном хлоридном растворе, равновесном с гранодиоритом, может быть ориентировочно оценена из данных Хемли и его сотрудников (Hemley et al., 1967) как 0,07 моль/кг цинка, что удовлетворительно согласуется с величиной, рассчитанной с использованием наших экспериментальных данных (0,05 моль/кг цинка).

Таким образом, концентрации цинка в одномоляльном хлоридном растворе, равновесном при 700°C с породообразующими минералами гранита и акцессорным магнетитом, содержащим кларковые количества Zn (0,001 моль/кг цинка во флюиде), значительно ниже растворимости сфалерита при мольной доле H_2S , равной 0,01 (0,005 моль/кг цинка) и тем более ниже растворимости сфалерита при условии равных моляльностей цинка и серы во флюиде (0,05 моль/кг Zn), откуда следует, что появление сфалерита в качестве первичного акцессорного минерала гранитоидов при температуре $600\text{--}700^\circ$ невозможно. Расчеты показывают, что при дальнейшем снижении температуры с учетом убывания мольной доли H_2S в магматическом флюиде за счет формирования сульфидов железа (см. главу 6) сфалерит продолжает быть неустойчивым в равновесии с акцессорным магнетитом с 0,02 вес. % Zn вплоть до температур земной поверхности.

Таким образом, появление сфалерита в гранитах при равновесном охлаждении системы минералы + флюид оказывается невозможным, т.е. содержания цинка в магматическом флюиде, рассчитанные с учетом состава акцессорного магнетита, не лимитируются величиной растворимости ZnS .

С другой стороны, расчеты показывают, что при постоянном значении мольной доли H_2S , равном 0,01, сфалерит может появиться в качестве одного из продуктов сульфидизации акцессорного магнетита при температурах ниже $400-500^{\circ}C$, в связи с чем оказывается вероятным формирование наложенного акцессорного сфалерита при относительно быстром перемещении флюида из более горячей части интрузива в более холодную.

Принимая во внимание сказанное выше относительно возможного влияния дополнительных летучих составляющих на выход цинка в магматический флюид и нестабильность акцессорного сфалерита в равновесных магматических системах, можно прийти к выводу, что содержания Zn в водных растворах изученных нами упрощенных систем силикат - хлорид - вода являются минимальными по отношению к действительным концентрациям рудных элементов во флюидной фазе природных магматических систем.

Если допустить, что весь хлор, первоначально входивший в состав гранитной магмы, после ее кристаллизации выделяется в одномолекулярный хлоридный раствор, что отвечает средней оценке концентрации хлоридов в магматическом флюиде (см. главу 7), то при содержании хлора в исходном расплаве 0,055 вес. % (кларк хлора в кислых вулканических стеклах) от гранитного массива объемом 100 км^3 должно отделиться $4 \cdot 10^9$ тонн водно-хлоридного флюида. Опираясь на оценки содержаний цинка ($\sim 0,01$ вес.%) во флюидной фазе такого состава, равновесной с гранодиоритом при $700^{\circ}C$ и 2 кбар, можно рассчитать, что после затвердевания кислого интрузива указанного размера в водный флюид перейдет ~ 500000 т цинка. Учет вариаций концентраций хлоридов в водной фазе не внесет в эту оценку сколько-нибудь существенной поправки. При благоприятных условиях фиксация таких количеств металла должна привести к формированию довольно крупных рудных месторождений.

С другой стороны, рассчитанное количество цинка, мобилизуемого в водный флюид после кристаллизации магматического очага составляет всего 3% от общей массы цинка, содержащегося в рассматриваемом объеме гранита. Отсюда следует, что потеря магматической системой водного флюида не должна вызывать заметное снижение содержания цинка в кристаллическом граните по сравнению с исходной магмой.

Таким образом, для мобилизации значительных количеств цинка от кристаллизующейся гранитной магмы нет необходимости предполагать специализацию исходного расплава на цинк, хлор или другие анионогенные компоненты; для протекания подобных процессов вполне достаточно кларковых количеств этих элементов. В то же

время цинк, перешедший в раствор, составляет незначительную часть от общей его массы в интрузиве. В связи с этим ни положительной, ни отрицательной корреляции рудоносности интрузий с содержаниями цинка и, по-видимому, других халькофильных металлов в изверженных породах ожидать не следует. Этот вывод в общем согласуется с обзором доступных геологических фактов (Овчинников, 1967, Krauskopf, 1967, Blaxland, 1971, Баратов и др., 1972).

Приведенные выше расчеты содержания цинка в магматическом флюиде основаны на предположении установления равновесия между водным раствором и всей массой интрузивной породы. Более вероятно, однако, что кристаллизация магм протекает по фракционному пути, т.е. силикатный расплав и водно-солевые флюиды взаимодействуют только с внешними частями породообразующих минералов. Приведенные в настоящей главе данные показывают, что комбинированный коэффициент распределения цинка между кристаллическими минералами и гранитной магмой близок единице. В связи с этим как равновесная, так и фракционная кристаллизация приведет к равномерному распределению цинка в объеме минеральных зерен, т.е. фракционирование кристаллов на магматической стадии не окажет влияния на выход цинка в водную фазу. Действие этого фактора в случае комбинированного коэффициента распределения, отличающегося от единицы, мы рассмотрим ниже на примере свинца.

Необходимо отметить, что поскольку предварительное фракционирование твердых фаз при их выделении из магмы не является необходимой предпосылкой мобилизации значительных масс цинка в водно-хлоридные флюиды, предлагаемая модель, основанная на полученных нами экспериментальных данных, приложима не только к магматическим системам, но и к случаям взаимодействия захороненных хлоридных вод с метаморфизованными осадками в условиях повышенных температур и давлений. Поскольку ферромагнезиальные минералы метаморфических пород и, в частности, биотиты, характеризуются содержаниями цинка, близкими к концентрациям этого элемента в цветных минералах изверженных пород (Маракушев, 1965), равновесные с ними в глубинных условиях хлоридные растворы могут явиться потенциально рудоносными флюидами. Примером, когда воды немагматического происхождения экстрагируют при повышенных температурах заметные количества цинка при взаимодействии с минералами обломочных осадочных пород, являются гидротермальные рассолы, изливающиеся из скважин, пробуренных в районе озера Салтон-Си, Калифорния, США (White et al., 1963) и на полуострове Челекен, Туркменская ССР (Лебедев, Никитина, 1968).

Вмещающими породами для гидротермальных рассолов Салтон-Си служат метаморфизованные глинистые сланцы и аркозовые алевролиты. Детальные геохимические характеристики этих пород отсутствуют, но в первом приближении можно допустить, что отношение активностей цинка и железа в них близко к аналогичной ве-

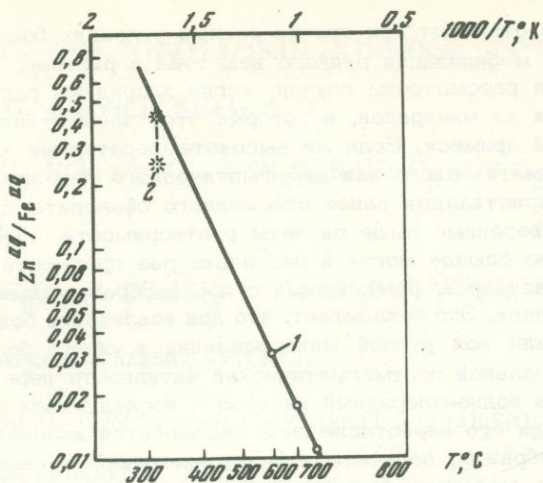


Рис. 73. Зависимость отношения Zn/Fe в водном растворе, равновесном с магнетитом, содержащим 0,02 вес.% Zn (кларк цинка в аксессуарном магнетите гранитов) от температуры в координатах $\lg(Zn/Fe)^{aq} - 1/T^{\circ}K$ в сравнении с данными для рассолов гидротермальной системы Салтон-Си
 1 - величины $(Zn/Fe)^{aq}$, рассчитанные из наших экспериментальных данных для системы $(Fe, Zn)Fe_2O_4-NaCl-KCl-HCl-H_2O$ (см. табл. 21 и рис. 68) при предположении, что $X_{ZnFe_2O_4} = 0,0007$ (0,02 вес.% Zn); 2 - точки для гидротермальной системы Салтон-Си (Helgeson, 1968)

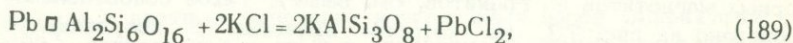
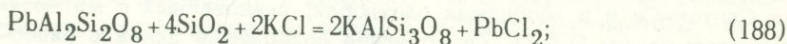
личине для гранитоидов с кларковыми содержаниями цинка. Для проверки этого предположения сравним отношения Zn/Fe в рассолах Салтон-Си и в хлоридных растворах, равновесных с магнетитом, содержащим 0,02% Zn (среднее содержание цинка в аксессуарных магнетитах из гранитов, см. выше). Такое сопоставление проведено на рис. 73, на котором нанесены в координатах $\lg(Zn/Fe)^{aq} - 1/T^{\circ}K$: величины, рассчитанные из наших экспериментальных данных для системы $ZnFe_2O_4-Fe_3O_4-KCl-NaCl-HCl-H_2O$ и отношения Zn/Fe в гидротермальных рассолах Салтон-Си, которые контактировали на глубине с вмещающими породами при температуре $320^{\circ}C$ (Helgeson, 1968). Из этого графика видно, что точки для рассолов Салтон-Си ложатся довольно близко к кривой линейной экстраполяции наших экспериментальных данных в область низких температур. Таким образом, гипотеза о равновесии хлоридных рассолов Салтон-Си с железомagneзиальными минералами, содержащими кларковые количества цинка, согласуется с результатами наших опытов.

Из данных, приведенных на рис. 73 следует, что при фиксированном составе твердых фаз снижение температуры приводит к увеличению отношения Zn/Fe в равновесном гидротермальном хлоридном растворе, т.е. месторождения цинка с меньшими содержа-

ниями железа отвечают при прочих равных условиях более низким температурам мобилизации рудного вещества в раствор.

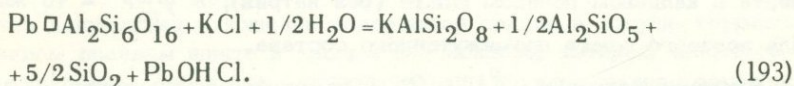
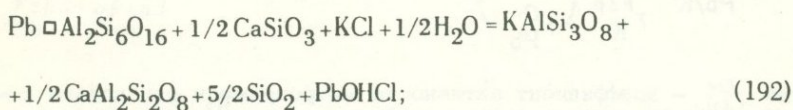
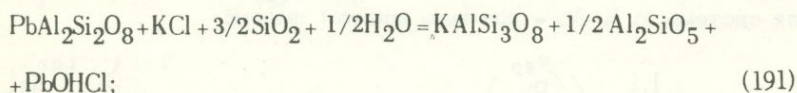
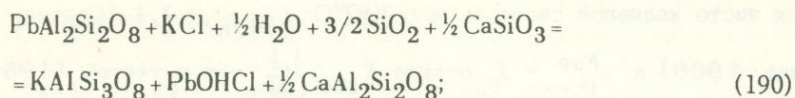
Выше были рассмотрены случаи, когда хлоридные растворы экстрагируют цинк из минералов, в которые этот элемент входит в виде изоморфной примеси. Если же высокотемпературные хлоридные растворы магматического или немагматического генезиса приходят в контакт с кристаллами ранее отложенного сфалерита, то как показывают приведенные выше расчеты растворимости ZnS , концентрации цинка во флюиде могут в несколько раз превысить его содержание в растворах, равновесных с породообразующими минералами гранитоидов. Это показывает, что при вовлечении более древних рудных тел или зон рудной минерализации в сферу более молодой гидротермальной постмагматической активности переход рудного вещества в водно-хлоридный раствор с последующим более концентрированным его переотложением оказывается вполне возможным. Таким образом, полученные физико-химические данные позволяют наметить механизм формирования богатых регенерированных рудных тел.

Свинец. Экспериментальные данные по распределению микропримеси свинца между калиевыми полевыми шпатами и сильно разбавленными водными растворами хлорида калия в условиях высоких температур и давлений были получены Н.Г.Сретенской (1966). Предполагается, что свинец входит в калиевые полевые шпаты либо по схеме "свинцового анортита" ($PbAl_2Si_2O_8$), либо замещая два атома калия с образованием одной катионной вакансии ($Pb\Box Al_6Si_2O_{16}$). Допуская, что свинец входит в высокотемпературные водно-хлоридные флюиды в виде молекул $PbCl_2$, обменные реакции с участием приведенных выше минералов и компонентов водной фазы можно записать следующим образом:



где \Box — катионная вакансия.

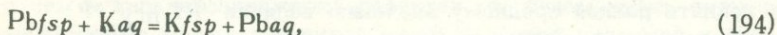
В обоих случаях из форм констант реакций следует, что коэффициент распределения микроколичеств свинца между полевым шпатом и флюидом должен изменяться пропорционально квадрату концентрации хлорида щелочного металла в водной фазе. Однако обработка экспериментальных данных Н.Г.Сретенской (1966) показывает, что этот коэффициент распределения изменяется пропорционально первой степени концентрации хлорида калия в растворе. Это, по-видимому, связано с частичным гидролизом $PbCl_2$ при высоких температурах, что может быть проиллюстрировано на примере обменных реакций с участием гипотетических молекул гидроксихлорида $PbOHCl$ и буферных ассоциаций минералов, контролирующих отношение KCl/HCl :



Константы всех этих гипотетических равновесий связывают содержания свинца и KCl в растворе прямой пропорциональной зависимостью. Таким образом, имеющиеся экспериментальные данные показывают, что свинец, так же как и цинк и железо (см. выше), по всей вероятности, входит в высокотемпературные водно-хлоридные флюиды в частично гидролизованной форме.

Экстраполируя данные Н.Г.Сретенской (1966) для 700°C к одномолярному раствору хлористого калия, находим $K^{Ksp-Fe} \approx 3$.

Учитывая кларк свинца в гранитах 0,002 вес. % (Виноградов, 1962) и данные по распределению этого элемента между сосуществующими минералами гранитоидов (Таусон, 1961, Ферштатер и др., 1969), среднее содержание свинца в калиевых полевых шпатах из этих пород можно оценить как 0,0045 вес. %, откуда концентрация свинца в одномолярном хлоридном растворе, равновесном с гранитом при 700°C , равна $\sim 0,0015$ вес. % (с учетом $K^{Ksp-Fe} = 3$). Эти расчеты проводились для упрощенной безнатриевой системы. Попробуем ввести поправки, связанные с присутствием натрия. С этой целью представим реакции (190) - (193) опуская фазы, буферизирующие кислотность, в виде следующей упрощенной схемы:



где *fsp* - полевой шпат, а *aq* - водная фаза. Константа этой реакции следующим образом связана с коэффициентом разделения свинца и калия ($D_{\text{Pb/K}}$):

$$K_{194} = \frac{a_{\text{K}}^{Fsp} a_{\text{Pb}}^{aq}}{a_{\text{Pb}}^{Fsp} a_{\text{K}}^{aq}} = \frac{X_{\text{Pb}}^{aq} X_{\text{K}}^{Fsp} \gamma_{\text{K}}^{Fsp}}{X_{\text{K}}^{aq} X_{\text{Pb}}^{Fsp} \gamma_{\text{Pb}}^{Fsp}} = D_{\text{Pb/K}} \frac{\gamma_{\text{K}}^{Fsp}}{\gamma_{\text{Pb}}^{Fsp}}. \quad (195)$$

Для чисто калиевой системы при 700°C $D_{\text{Pb}/\text{K}} = 1,1$ (Сретенская, 1966) и $\gamma_{\text{K}}^{\text{Fsp}} = 1$, откуда $K_{194} = \frac{1,1}{\gamma_{\text{Pb}}^{\text{Or}}}$ или с учетом (195) для системы с $\text{K}-\text{Na}$ - полевым шпатом имеем:

$$D_{\text{Pb}/\text{K}} = \frac{1,1}{\gamma_{\text{K}}^{\text{Fsp}}} \left(\frac{\gamma_{\text{Pb}}^{\text{Fsp}}}{\gamma_{\text{Pb}}^{\text{Or}}} \right), \quad (196)$$

где $\gamma_{\text{Pb}}^{\text{Or}}$ - коэффициент активности микропримеси свинцового компонента в калиевом полевым шпате (без натрия), а $\gamma_{\text{Pb}}^{\text{Fsp}}$ - то же для полевого шпата промежуточного состава.

Вариации величины $\gamma_{\text{Pb}}^{\text{Fsp}}/\gamma_{\text{Pb}}^{\text{Or}}$ с изменением отношения K/Na в полевым шпате можно ориентировочно рассчитать в приближении теории регулярных растворов. Распространение уравнений типа (38) и (39) на случай тройной системы, дает

$$\begin{aligned} RT \ln \gamma_{\text{Pb}}^{\text{Fsp}} &= Q_{\text{Pb}-\text{K}}(1 - X_{\text{Pb}}^{\text{Fsp}}) X_{\text{K}}^{\text{Fsp}} + Q_{\text{Pb}-\text{Na}}(1 - X_{\text{Pb}}^{\text{Fsp}}) X_{\text{Na}}^{\text{Fsp}} - \\ &- Q_{\text{K}-\text{Na}} X_{\text{K}}^{\text{Fsp}} X_{\text{Na}}^{\text{Fsp}}, \text{ откуда при } X_{\text{Pb}}^{\text{Fsp}} \rightarrow 0 \\ RT \ln \gamma_{\text{Pb}}^{\text{Fsp}} &= Q_{\text{Pb}-\text{K}} X_{\text{K}}^{\text{Fsp}} + Q_{\text{Pb}-\text{Na}} X_{\text{Na}}^{\text{Fsp}} - Q_{\text{K}-\text{Na}} X_{\text{K}}^{\text{Fsp}} X_{\text{Na}}^{\text{Fsp}}. \end{aligned} \quad (197)$$

Из уравнений (38) и (39) можно найти, что

$$Q_{\text{Pb}-\text{K}} = RT \ln \gamma_{\text{Pb}}^{\text{Or}} \quad (\text{при } X_{\text{Na}}^{\text{Fsp}} = X_{\text{Pb}}^{\text{Fsp}} = 0);$$

$$Q_{\text{Pb}-\text{Na}} = RT \ln \gamma_{\text{Pb}}^{\text{Ab}} \quad (\text{при } X_{\text{K}}^{\text{Fsp}} = X_{\text{Pb}}^{\text{Fsp}} = 0),$$

а величину $Q_{\text{K}-\text{Na}} X_{\text{Na}}^{\text{Fsp}} X_{\text{K}}^{\text{Fsp}}$ для полевого шпата с $\text{K}/\text{Na} = 1$ можно принять равной среднему значению величин $RT \ln \gamma_{\text{Na}}^{\text{Fsp}}$ и $RT \ln \gamma_{\text{K}}^{\text{Fsp}}$ при $X_{\text{Na}}^{\text{Fsp}} = X_{\text{K}}^{\text{Fsp}} = 0,5$, которые можно найти из рис. 5. Преобразуя уравнение (197) с учетом этих данных, получаем

$$\lg \frac{\gamma_{\text{Pb}}^{\text{Fsp}}}{\gamma_{\text{Pb}}^{\text{Or}}} = X_{\text{Na}}^{\text{Fsp}} \lg \frac{\gamma_{\text{Pb}}^{\text{Ab}}}{\gamma_{\text{Pb}}^{\text{Or}}} - \frac{Q_{\text{K}-\text{Na}}}{4,575 T} X_{\text{K}}^{\text{Fsp}} X_{\text{Na}}^{\text{Fsp}}. \quad (198)$$

При равновесии двух полевых шпатов 1 и 2:

$$a_{\text{Pb}}^{Fsp1} = a_{\text{Pb}}^{Fsp2} ; \quad X_{\text{Pb}}^{Fsp1} \gamma_{\text{Pb}}^{Fsp1} = X_{\text{Pb}}^{Fsp2} \gamma_{\text{Pb}}^{Fsp2} ;$$

$$\frac{\gamma_{\text{Pb}}^{Fsp1}}{\gamma_{\text{Pb}}^{Fsp2}} = \frac{X_{\text{Pb}}^{Fsp2}}{X_{\text{Pb}}^{Fsp1}},$$

т.е. величину $\gamma_{\text{Pb}}^{Ab}/\gamma_{\text{Pb}}^{Or}$ можно приблизительно оценить из геохимических данных как отношение содержания свинца в сосуществующих калиевом полевоом шпате и кислом плагиоклазе, которое, например, для уральских гранитов плутонической группы равно, согласно Г.Б.Ферштатеру и др. (1969), 2-3. Величина $\frac{Q_{\text{K-Na}}}{4,575}$ с учетом диаграмм, приведенных на рис. 5, равна $0,9 \pm 0,2$, откуда для случая $X_{\text{K}}^{Fsp} = X_{\text{Na}}^{Fsp} = 0,5$ $\gamma_{\text{Pb}}^{Fsp}/\gamma_{\text{Pb}}^{Or} = 1 \pm 0,2$. Подставляя эту величину $\gamma_{\text{Pb}}^{Fsp}/\gamma_{\text{Pb}}^{Or}$, а также значение $\gamma_{\text{K}}^{Fsp} = 1,50 \pm 0,05$ (см.рис.5) в уравнение (196), оцениваем $D_{\text{Pb/K}}$ для щелочного полевого шпата с $\text{K/Na} = 1$, как $0,75 \pm 0,15$. Гомогенизированный при 700°C полевоый шпат бескальциевого гранита будет иметь примерно такое же отношение K/Na , а содержание свинца в нем при кларке Pb в границе $0,002$ вес. % (Виноградов, 1962) можно приблизительно оценить как $0,003$ вес. % Pb . Учитывая, что отношение K/Na в водном флюиде, равновесном с таким гранитом при 700°C , равно $\sim 0,6$ (см. рис. 51), для раствора с суммарной концентрацией хлоридов 1 моль/кг содержание свинца можно оценить как $0,0005 \pm 0,0001$ вес. % (при $D_{\text{Pb/K}}^{Fsp} = 0,75 \pm 0,15$ и $0,003$ вес. % Pb в полевоом шпате). Введение в систему кальция приведет к снижению активности альбитового компонента и, как следствие, к увеличению содержания калия в щелочном полевоом шпате и водном растворе (см. Iiyama, 1966; настоящая работа, глава 7), в связи с чем в кальцийсодержащих гранитах мы будем иметь ситуацию, промежуточную между границной чисто калиевой системой и бескальциевым гранитом с $\text{K/Na} = 1$, т.е. концентрации свинца в одномолярном хлоридном растворе, равновесном с кислой породой, содержащей кларковое количество этого элемента, должны укладываться в интервал $0,001 \pm 0,0005$ вес. %. Это в 7-20 раз ниже, чем оцененное нами содержание цинка в магматическом флюиде при тех же условиях.

При падении температур ниже 500°C взаимная растворимость альбитового и ортоклазового компонентов уменьшается настолько,

что их взаимодействием в составе щелочного полевого шпата можно пренебречь. В этом случае для расчетов можно использовать $D_{Pb/K}$, полученные для чисто калиевой системы (Сретенская, 1966) и вводить поправку только на отклонение отношения $K/(K+Na)$ в растворе от единицы. Значения $D_{Pb/K}$ с понижением температуры увеличиваются, но отношения K/Na при этом падают и содержания свинца в растворе при охлаждении изохимической системы варьируют не очень сильно. Так, для $300^{\circ}C$ из экстраполированных данных Н.Г.Сретенской (1966) и значения $K/(K+Na) = 0,13$ (см. рис. 51), содержание свинца в одномолярном хлоридном растворе, равновесном с гранитом, включающим калиевый полевой шпат с 0,0045 вес. % Pb, можно оценить как $\sim 0,003$ вес. %. Это в 2-6 раз больше, чем дают приведенные выше расчеты при $700^{\circ}C$. Для раствора с концентрацией KCl, близкой к гидротермальному рассолу системы Салтон-Си ($\sim 0,4$ моль/кг, Helgeson, 1968), содержание свинца при $300^{\circ}C$ (что приблизительно отвечает температуре растворов в центре системы Салтон-Си) составляет 0,009 вес. %. Эта оценка хорошо согласуется с действительно наблюдаемой концентрацией - 0,008 вес. % (Helgeson, 1968). Таким образом, сопоставление рассчитанных концентраций свинца с результатами анализов гидротермальных рассолов Салтон-Си показывает, что их катионный состав, по-видимому, формировался в результате установления равновесия с минеральной ассоциацией, активности рудных компонентов которой близки к соответствующим характеристикам нормальных гранитов. Выше мы пришли к такому же выводу на основе сравнения Zn/Fe отношения в водах Салтон-Си с результатами наших экспериментов (см. рис. 73).

Остановимся далее на особенностях поведения свинца в ходе магматической дистилляции в системах с фракционной кристаллизацией силикатного расплава. Проведенные выше вычисления комбинированного коэффициента распределения свинца для суммы всех кристаллических минералов, выделяющихся из гранитной магмы,

дают значения $K_{Pb}^C = 0,5 - 0,7$ (см. табл. 15). Кроме того, расчеты концентрации свинца в одномолярном хлоридном растворе ($0,001 \pm 0,005$ вес. %), равновесном при $700^{\circ}C$ с гранитом, содержащим 0,002 вес. % Pb (кларк свинца в гранитах), позволяют оценить величину отношения Pb во флюиде/ Pb в породе = $0,25 - 0,75$, перемножая которое на K_{Pb}^C получаем $K_{Pb}^{Fl} = 0,125 - 0,5$. Прини-

мая для дальнейших расчетов $K_{Pb}^S = 0,7$; $K_{Pb}^{Fl} = 0,5$;

$C_{Pb}^0 = 0,002$ вес. %; $C_{H_2O}^0 = 2$ вес. %; $r^{Fl} = 0,05$, по формуле (180) находим концентрацию свинца во флюиде после окончания фракционной кристаллизации магмы, которая оказывается равной 0,0065 вес. % Pb. Это приблизительно в четыре раза выше зна-

чения, полученного для модели равновесной кристаллизации при прочих равных условиях. Таким образом, фракционирование породобразующих минералов на стадии магматической кристаллизации интенсифицирует выход свинца в водный флюид. Для других компонентов с еще более низкими значениями комбинированных коэффициентов распределения (W , S_n , Ve , см. табл. 15) влияние этого эффекта должно быть еще более заметным.

Медь. С целью оценки содержания меди в водно-солевых флюидах, равновесных с интрузивными породами, нами была поставлена серия опытов по изучению распределения этого элемента между магнетитами и растворами хлоридов щелочей варьирующей кислотности при 700°C и 2 кбар. Методика этих экспериментов аналогична описанной выше для системы $(\text{Fe}, \text{Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-KCl-NaCl-HCl-H}_2\text{O}$.

Медь в ходе опытов почти количественно извлекалась из растворов и шихты стенками ампул вследствие образования твердых растворов с золотом. В связи с этим результаты описываемых опытов следует считать предварительными.

Коэффициент распределения меди ($K_{\text{Cu}}^{\text{Fl-Mt}}$) между магнетитом и четырехмоляльным хлоридным раствором ($\text{K/Na} = 1$), летучесть HCl в котором была близка к соответствующей характеристике для флюида, равновесного с гранодиоритом, был определен при 700°C и 2 кбар как $K_{\text{Cu}}^{\text{Fl-Mt}} = 0,125$. При содержании меди в магнетите 0,008 вес. % (что обычно для аксессуарных магнетитов из гранитоидов, см. например, Ежков и др., 1972) мы получим концентрацию Cu в водной фазе, равную 0,001 вес. %, что отвечает отношению Cl/Cu в растворе приблизительно $1,4 \cdot 10^4$. При содержании хлора в исходной магме 0,055 вес. % (кларк хлора в кислых вулканитах, Yoshida et al., 1971) это даст в расчете на площадь 1 км^2 при вертикальной протяженности интрузивного тела 5 км (типичная мощность мезоабиссальных гранитных plutonov) ~ 500 т меди. Пелисонье (Pélissonier, 1968) рассчитал плотности минерализации (общие запасы рудного района, деленные на его площадь) для ряда медно-рудных районов мира, величины которых колеблются от 250 до 35000 т/км². Как видно, сделанная на основании наших экспериментов оценка (500 т/км²) близка к нижнему пределу этого интервала. Как уже указывалось, полученные для меди экспериментальные данные носят предварительный характер и не исключено, что определенная нами величина $K_{\text{Cu}}^{\text{Fl-Mt}}$ является заниженной, а рудогенерирующая способность очагов кислой магмы в отношении меди выше приведенной оценки. Во всяком случае даже эти заниженные результаты отвечают переходу в магматической флюид количеств меди, сопоставимых с запасами некоторых промышленных месторождений.

Золото. Количественные данные относительно содержания золота в водно-солевых флюидах, равновесных с гранитоидами, в нашем

распоряжении пока отсутствуют. Тем не менее проведенные нами эксперименты позволяют сделать некоторые качественные выводы. В опытах с апатитами (см. главу 7) мы использовали золотые ампулы, в которые помещались исходная шихта, водный раствор и перфорированная платиновая ампула меньшего диаметра с буферной ассоциацией минералов. При наличии хлоридных растворов золото из внешней капсулы интенсивно переносилось и отлагалось на поверхности платиновой ампулы, а при отсутствии хлоридов переноса золота не наблюдалось. Введение фтора в систему влеот до максимальных летучестей HF, контролируемых буфером флюорит + топаз + калишпат + анортит + кварц, не приводит к заметной интенсификации переноса золота.

Таким образом, золото, подобно другим халькофильным элементам, рассматриваемым в настоящей работе, проявляет повышенную подвижность в водной фазе при параметрах интрузивного процесса (600–800°C при 2 кбар в наших опытах), причем хлоридная форма переноса является для него преобладающей.

Общие выводы об условиях выноса рудных компонентов магматическими флюидами

Экспериментальные и расчетные материалы, приведенные в настоящей работе, позволяют заключить, что растворы с содержанием аниогенных компонентов, отвечающих по нашим оценкам среднему составу магматического флюида, должны экстрагировать при высоких температурах (600–800°C) из кислых изверженных пород значительные количества цинка, железа, свинца и меди. Главная форма переноса этих металлов при параметрах интрузивного процесса – хлоридная. Эти выводы, по-видимому, остаются в силе применительно не только к цинку, железу, свинцу и меди, но и к другим халькофильным элементам. В частности, значительная активизация выноса молибдена из гранитного расплава, вызванная добавлением к системе хлоридов, была показана в работе Н.И.Хитарова и др. (1967).

Выход халькофильных металлов в магматический флюид происходит приблизительно пропорционально содержанию хлора в исходной магме и активностям рудных компонентов в системе. При этом следует подчеркнуть, что активности рудных компонентов далеко не всегда пропорциональны их валовым содержаниям в интрузивной породе. Более обоснованной мерой термодинамических активностей являются концентрации интересующих нас элементов в отдельных породообразующих или акцессорных минералах или отношения содержаний рудных металлов в породах к содержаниям элементов, которые они изоморфно замещают в решетках кристаллических фаз (Zn/Fe, Pb/K и т.д.).

На примере цинка можно показать, что при максимальных содержаниях хлора, отмечаемых в некоторых кислых магмах

(до 0,8 вес. % Cl, Yoshida et al., 1971) и при повышенных концентрациях этого металла в минералах гранитоидов (до 0,065 вес. % Zn в магнетите, Kato, 1970), рудогенерирующая способность кислых изверженных пород в отношении цинка в расчете на 100 км³ составляет ~20 млн. т, что отвечает запасам весьма крупного месторождения.

Повышенные против нормальных содержания хлора, а также цинка и других халькофильных металлов не являются, однако, необходимым условием мобилизации значительных масс рудного вещества гидротермальными растворами. Приведенные выше данные показывают, что и при кларковых содержаниях хлора, а также цинка, железа, свинца и меди эти металлы переходят в водную фазу, возникающую в ходе кристаллизации кислых магм, в количествах, сравнимых с запасами промышленных месторождений. Это согласуется с заключением, к которому пришел Л.Н.Овчинников (1967) на основе обобщения обширного геологического материала, что для формирования гидротермальных плутогенных месторождений "совершенно нет необходимости, чтобы во всех случаях рудогенерирующая магма была специально обогащена соответствующими металлами, с нахождением их в количествах, заметно превышающих средние содержания в гранитоидах вообще. Проблемы металлогенической специализации гранитоидов в ее общем виде не существует".

Из полученных нами данных, однако отнюдь не следует вывод об обязательном формировании гидротермальных месторождений в ходе становления каждого гранитного плутона. Переход больших масс рудных компонентов в водный флюид является необходимым, но далеко не достаточным условием образования рудных залежей. Первостепенное значение для реализации этой возможности имеет осуществление механической мобилизации рассеянного межзернового флюида интрузивной породы в определенные структуры (шелевые структуры по Л.Н.Овчинникову, 1967), а также наличие благоприятных физико-механических (рудные экраны), геохимических (взаимодействие с породами контрастного химизма, смешение с водами экзогенного происхождения) и термодинамических (резкие градиенты температуры и давления) условий концентрированной фиксации рудного вещества.

Основное внимание в настоящей работе было уделено халькофильным металлам, для которых хлоридная форма в высокотемпературных условиях является преобладающей. Это не значит, однако, что мы принимаем эту форму транспортировки в качестве универсальной для всех рудных компонентов. Работами ряда исследователей было показано, что для олова, бериллия и других редких элементов литофильного семейства главную роль в экстрагировании и переносе гидротермальными растворами играют не хлориды, а фтористые соединения (Барсуков, 1957, Барсуков, Курильчикова, 1966, Барсуков, Волосов, 1967, Беус, Диков, 1967 и др.). Как отмечалось в главе 8, высокий потенциал фтористых соединений достигается лишь в интрузивных системах с интенсивным фракцио-

нированием порообразующих минералов на магматической стадии. Именно в этих условиях и следует ожидать переход в водный флюид значительных количеств литофильных рудных компонентов. Этому процессу способствует также то обстоятельство, что комбинированные коэффициенты распределения таких элементов, как Sn, Be и W значительно ниже единицы (см. табл. 15), т.е. их концентрации в поздних продуктах фракционной кристаллизации резко возрастают. В частности, из рассмотрения расчетных данных, представленных в табл. 18, следует, что при значении $K_{Sn}^C = 0,2$, отвечающем полученной нами оценке этой величины (см. табл. 15) в водный флюид должны переходить количества олова, сравнимые с запасами промышленных месторождений. Этот процесс протекает даже при минимальной экстрагирующей способности магматического газа в отношении этого металла: при $K_{Sn}^{Fl} = 0,001$ и $C_{Sn}^0 = 0,0003$ вес.% (кларк олова в гранитах) от 100 км^3 гранита должно отделяться приблизительно 10^5 т олова. Таким образом, фракционирование на стадии магматической кристаллизации является, по-видимому, необходимой предпосылкой формирования месторождений литофильных рудных металлов¹ откуда вытекает, что связь их с внемагматическими источниками сомнительна.

В противоположность литофильным металлам, халькофильные элементы характеризуются комбинированными коэффициентами распределения, приближающимися к единице. В связи с этим для перехода халькофильных металлов в водную фазу фракционирование минералов при их выделении из расплава не имеет решающего значения. Мобилизация значительных масс рудных компонентов халькофильного семейства может происходить в случае полного установления равновесия водного флюида с минералами как в магматических системах, так и при взаимодействии пластовых хлоридных вод с метаморфизующими осадочными породами в условиях повышенных температур и давлений.

¹ Это согласуется с одним из геохимических критериев потенциальной рудоносности гранитоидов на подобные металлы, в соответствии с которым наиболее перспективны на редкометальное оруденение кислые интрузивные комплексы с резким накоплением рудных компонентов от более ранних дифференциатов к более поздним (Руб, Коптев-Дворников, 1970).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные экспериментальные и теоретические исследования позволили построить физико-химическую модель возникновения и эволюции магматических флюидов кислых изверженных пород. В рамках этой модели был решен ряд важных вопросов, касающихся источников рудного вещества гидротермальных месторождений.

Основной метод, использованный в настоящей работе, состоит в экспериментальном и теоретическом изучении путей сопряженной кристаллизации и дистилляции в силикатных системах с несколькими летучими компонентами и рассмотрении поведения примесей рудных элементов в ходе подобных процессов.

Геологическая интерпретация полученных экспериментальных результатов и разработанных теоретических методов проводилась на основе приложения их к случаю формирования биотитовых гранитов с усредненными геохимическими характеристиками и, в частности, с кларковыми содержаниями всех интересующих нас компонентов. Главный вывод, полученный в результате подобных сопоставлений, состоит в том, что кислые магмы со средними содержаниями рудных и летучих компонентов могут явиться потенциальными источниками халькофильных металлов в гидротермальных месторождениях.

В некоторых случаях несомненно будут наблюдаться определенные отклонения от рассмотренных гипотетических систем с усредненными геохимическими характеристиками. Следует однако отметить, что разработанные в настоящей работе методы позволяют при наличии необходимой информации количественно охарактеризовать условия перехода рудных компонентов в магматический флюид для конкретных геологических объектов, что представляет собой одну из задач будущих исследований.

Как уже указывалось, магматические процессы рассматриваются в настоящей работе как равновесия в силикатных системах с несколькими летучими компонентами. Поскольку вода резко преобладает в среднем составе магматических флюидов, решение вопросов о количестве раствора, отделяющегося от магмы, о концентрации в нем главных летучих компонентов и о способности этого раствора переносить рудное вещество невозможно без проведения оценок исходного содержания воды в первичных магмах. С этой целью в настоящей работе были предложены новые методы термодинамического анализа систем силикат - вода при независимых вариациях P_{H_2O} и $P_{общ}$. Кроме того, фазовые диаграммы подобных систем предоставили в наше распоряжение основу для термодинамической интерпретации ликвидусных взаимоотношений в силикатных системах с водой и дополнительными летучими компонентами.

В частности, сопоставление данных по палеотермометрии гранитоидов с термодинамически рассчитанной нами диаграммой ликвидуса системы гранит - вода при $P_{общ.} > P_{H_2O}$ показывает, что гранитные магмы, интродуцируемые в верхние структурные этажи земной

коры, представлены относительно сухими силикатными расплавами, среднее содержание воды в которых укладывается в интервал 1–3 вес. %. Близкие результаты получаются и на основе анализа поля устойчивости биотита в рамках системы гранит – вода, а также из данных по содержаниям воды в неизменных разностях кислых вулканических стекол. Другие физико-химические параметры формирования кислых вулканитов и, в частности, оцененные для них парциальные давления кислорода также близки к соответствующим характеристикам их интрузивных аналогов. Эти данные, а также геологические взаимоотношения между разнофациальными породами в вулканоплутонических комплексах свидетельствуют о геохимической идентичности кислых силикатных расплавов, изливавшихся на поверхность и кристаллизовавшихся в условиях малых и средних глубин, что позволяет принять кларки летучих компонентов в кислых стекловатых породах за их средние содержания в исходных магмах, давших начало гранитным плутонам. Средние концентрации в магматическом газе аниогенных компонентов, незначительно захватываемых решетками породообразующих минералов, могут быть оценены путем сопоставления их кларков в вулканических породах с принятым средним содержанием воды в исходных гранитных магмах (~2 вес. %), а для компонентов, в значительной степени фиксируемых твердыми фазами, содержания в магматическом флюиде оцениваются с использованием экспериментально определенных или термодинамически вычисленных констант равновесия обменных реакций с участием компонентов газовой фазы и минералов переменного состава.

К числу компонентов, переходящих на позднемагматической стадии практически полностью во флюид, относятся соединения углерода, хлора и серы.

При летучестях кислорода, характерных для интрузивных гранитов, преобладающей формой соединений углерода в газовой фазе является CO_2 , средняя мольная доля которой в магматическом флюиде, оцениваемая из кларков C и H_2O в кислых изверженных и эффузивных породах, составляет 0,05–0,1. Рассмотрение путей кристаллизации фигуративных точек с такими значениями валового отношения ($\text{CO}_2/(\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2)$) в рамках системы гранит – $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$, диаграмма ликвидуса которой была рассчитана с помощью разработанного нами метода, показывает, что в кислых магматических системах температуры начала кристаллизации эвтектоидного расплава были не ниже 800–850°C, флюидная фаза появляется на самых ранних стадиях процесса магматической кристаллизации или еще в докристаллизационный период, в составе раннемагматического флюида преобладает CO_2 ($X_{\text{CO}_2} > 0,5$), а с дальнейшим ходом процесса кристаллизации и одновременной дистилляции газа из магмы мольная доля CO_2 во флюиде падает вследствие перехода в него воды, растворенной на раннемагматической стадии в силикатном расплаве, и в позднемагматических и постмагматических флю-

идах мольная доля CO_2 приближается к валовому отношению $\text{CO}_2/(\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2)$ в системе ($X_{\text{CO}_2} = 0,05-0,1$). Эти выводы хорошо согласуются с материалом по газовой-жидким включениям в минералах гранитоидов.

Экспериментально полученные нами коэффициенты распределения хлора между гранитным расплавом и водным флюидом (0,02 и менее) и биотитом и водным флюидом ($\sim 0,03$) весьма низки, что позволяет отнести хлор к элементам, практически полностью экстрагируемым водной фазой на позднемагматической стадии. С учетом кларков Cl и H_2O в кислых магматических породах средняя мольная доля хлоридов, в отделяющихся от них флюидах, оценивается как 0,015-0,03.

Близкие оценки суммарной концентрации хлоридов в магматической газовой фазе получаются и в результате сопоставления экспериментально определенной нами константы равновесия обменной реакции между хлор-гидроксил-апатитом и водным флюидом со средним составом аксессуарных апатитов из интрузивных гранитоидов.

Преобладающими соединениями хлора в магматических флюидах при параметрах интрузивного процесса являются, согласно проведенным экспериментам, хлориды щелочей и в несколько меньшей степени хлористые соединения железа. Хлориды других петрогенных металлов и HCl присутствуют в резко подчиненном количестве. В отличие от глубинных флюидов главной формой переноса хлора в вулканических газах является HCl.

Проведенные нами экспериментальные исследования показали, что системы порообразующий силикат - хлориды - вода характеризуются фазовыми диаграммами с моновариантными линиями кристаллы силикатов + силикатный расплав + водно-солевая жидкость + газ, заканчивающимися в критических конечных точках, в которых газ и водно-солевая жидкость становятся идентичными. Альтернативный тип фазовой диаграммы с пятифазной инвариантной точкой найден нами только для значительно более щелочной по сравнению с природными магмами системы $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$. Давление критической конечной точки для системы гранит-хлориды-вода приблизительно оценивается как 1,5 кбар, что согласуется и с полученными нами экспериментальными данными. Изучение фазовых равновесий в системе альбит-кварц-галит-вода (бескальевый гранит - хлорид - вода) при $P = 1$ кбар показало наличие широкого поля сосуществования двух несмешивающихся флюидов (существенно водного газа и концентрированной водно-хлоридной жидкости) на солидусе, причем фигуративные точки с валовыми отношениями $\text{Cl}/(\text{H}_2\text{O}+\text{Cl}) = 0,015-0,03$, характерными для исходных гранитных магм, попадают при этом давлении в поле гетерогенизации несиликатных флюидов, т.е. в ходе охлаждения очагов гранитной магмы на глубине 3 км (что отвечает давлению литостатической нагрузки 1 кбар) и менее на определенной стадии обязательно имеет место сосуществование двух несмешивающихся вод-

но-хлоридных флюидов – существенно водного газа ($X_{Cl} \leq 0,02$) и концентрированной водно-хлоридной жидкости ($X_{Cl} \geq 0,4$). Обе фазы играют определенную роль в экстрагировании из материнских пород и переносе рудного вещества, а их последовательное взаимодействие с более холодными участками вмещающих пород объясняет некоторые закономерности процессов окологрудного изменения.

На глубинах более 5 км (что отвечает давлениям литостатической нагрузки выше критической конечной точки – 1,5 кбар), как показано нами на примере экспериментально изученных фазовых равновесий в системах гранит – NaCl–KCl–H₂O и гранодиорит – NaCl–KCl–H₂O при P = 2 кбар, раздельное сосуществование двух несиликатных флюидов невозможно. В этом случае в ходе процесса ретроградной дистилляции выделяется единая водно-солевая фаза, мольная доля хлоридов в которой на ранних стадиях достигает значение 0,06 и выше, а к концу процесса она постепенно снижается за счет выделения во флюид воды, первоначально растворенной в силикатной магме, и на заключительных стадиях магматической кристаллизации приближается к исходному значению отношения Cl/(H₂O+Cl) в магме (0,015–0,03).

Добавление хлоридов к системе гранит–вода вплоть до весьма высоких их содержаний оказывает незначительное влияние как на температуры начала плавления силикатов, так и на растворимость воды в силикатном расплаве. Это обусловлено выделением избытка хлоридов в отдельную фазу – водно-солевую жидкость (при P < 1,5 кбар) или связано с резко выраженной неидеальностью водно-хлоридных флюидов (при более высоких давлениях).

Термодинамические расчеты, учитывающие интервал летучесть кислорода, характерных для биотитовых гранитов, а также кларки серы и воды в кислых магмах, показывают, что при температурах конца магматической кристаллизации ($\sim 700^{\circ}\text{C}$) сульфиды в минеральных парагенезисах интрузивных гранитов неустойчивы, в связи с чем практически вся сера системы переходит во флюид в виде H₂S, средняя мольная доля которой оценивается как $X_{H_2S} = 0,01$.

При охлаждении уже закристаллизованной породы до температур $\sim 600^{\circ}\text{C}$ и ниже происходит образование аксессуарных сульфидов железа, и содержание серы во флюиде начинает уменьшаться, контролируясь буферными реакциями с участием этих минералов.

Фтор, в отличие от хлора и других галогенов, преимущественно остается в конденсированных фазах магматических систем (в силикатном расплаве и в кристаллических минералах – биотите, амфиболе, флюорите, апатите), а в водный флюид он входит в незначительной степени. Содержание фторидов в водном флюиде, равновесном с гранитоидами, характеризующимися кларковыми количествами рассматриваемого элемента, оцениваются на основании полученных нами экспериментальных результатов по обменному равновесию фтор–гидроксил–apatитов с водной фазой и расчетных данных для обменного равновесия биотитов с водным паром с учетом содержа-

ния фтора в биотитах и акцессорных апатитах из биотитовых гранитов. Суммарная мольная доля фтористых соединений, определяемая с помощью этих критериев, составляет при 700°C $p \cdot 10^{-5}$ — $p \cdot 10^{-4}$, что на 2–3 порядка ниже концентраций хлоридов в магматическом флюиде при близких кларках этих элементов в кислых изверженных породах. В процессе фракционной кристаллизации магмы происходит интенсивное накопление фтора в остаточном расплаве, в результате чего химический потенциал фтористых соединений может заметно возрасти. Предельные концентрации фторидов в магматическом флюиде гранитоидов, оцененные из рассмотрения константы равновесия с участием флюорита и топаза при 700°C отвечают $X_{\Sigma\text{F}} = p \cdot 10^{-3}$. Таким образом, максимальные содержания фтора в магматическом флюиде гранитов при температурах конца магматической кристаллизации приближаются к средней концентрации хлора в этой фазе. С понижением температуры концентрации фтористых соединений в магматическом газе уменьшаются в соответствии с изменением констант равновесия буферных реакций с участием фторсодержащих минералов.

Подытоживая результаты расчетов, основанных на рассмотрении буферных равновесий и кларков летучих компонентов в кислых породах, можно заключить, что преобладающими соединениями в среднем составе магматических флюидов гранитоидов в глубинных условиях являются вода, двуокись углерода ($X_{\text{CO}_2} = 0,05-0,1$), хлориды щелочей ($X_{\Sigma\text{Cl}} = 0,015-0,3$) и сероводород ($X_{\text{H}_2\text{S}} \approx 0,01$).

Содержания фторидов достигают в отдельных случаях величин такого же порядка.

Вследствие неодинаковой растворимости различных летучих компонентов в силикатном расплаве содержания их в газовой фазе на магматическом этапе могут сильно варьировать. Однако целый ряд геотермометрических критериев свидетельствует об установлении равновесия между большей частью магматического флюида и минералами кислых изверженных пород на постмагматической стадии вплоть до температур порядка $600-500^{\circ}\text{C}$ и возможно ниже. Это означает, что выделяющийся в ходе кристаллизации флюид преимущественно остается в межзерновом пространстве интрузивной породы вплоть до указанных температур, и к моменту полного израсходования магмы концентрации воды, углекислоты, хлоридов и сероводорода, практически целиком переходящих в газовую фазу, должны быть близки к приведенным выше средним оценкам. При дальнейшем охлаждении системы концентрации серы и фтора во флюиде падают в соответствии с изменением констант буферных равновесий с участием этих компонентов.

Проведенные нами эксперименты показали, что растворы с содержаниями аниогенных компонентов, отвечающими среднему оцененному составу магматического флюида, должны экстрагировать при высоких температурах ($600-800^{\circ}\text{C}$) заметные количества рудных компонентов даже из кислых изверженных пород с кларковыми

содержаниями рудных металлов. Главным фактором, определяющим интенсивность перехода железа и халькофильных металлов в водную фазу, является содержание в ней HCl зависящее при фиксированном химизме магматической системы от суммарной концентрации хлоридов во флюиде.

Содержание железа в водном флюиде с мольной долей хлоридов 0,02 (одномолярный хлоридный раствор), равновесном с гранодиоритом при давлении 2 кбар и температурах 600–800°C, составляет 0,5 вес. %, откуда следует, что после окончания кристаллизации гранитного штока средней величины (100 км³) с кларковым содержанием хлора в исходной магме (0,055 вес. % Cl) в гидротермальных растворах переходит приблизительно 20 млн. т железа. Этого количества достаточно для формирования промышленных месторождений.

Экспериментальное определение коэффициентов разделения цинка и железа между кристаллическими минералами и флюидами продемонстрировало идентичность форм вхождения обоих элементов в водно-хлоридные растворы при температурах свыше 600°C. Используя экспериментальные данные по равновесному распределению цинка между фазами минеральных систем и средние содержания этого металла в породообразующих и аксессуарных минералах кислых изверженных пород, концентрации цинка в одномолярном хлоридном флюиде, равновесном с гранитом при 700°C и 2 кбар, можно оценить как 0,01 вес. %. Учитывая это значение, можно рассчитать, что при кристаллизации интрузивного штока объемом 100 км³ с исходным содержанием хлора 0,055 вес. % в водный флюид переходит 0,5 млн. т цинка, что, как и в случае железа, отвечает запасам промышленного месторождения.

Наряду с цинком повышенную подвижность в хлоридных растворах, равновесных с гранитоидами при параметрах интрузивного процесса, проявляют другие халькофильные металлы и, в частности, медь, свинец и золото. Добавление в систему фтора и CO₂ мало влияет на выход этих компонентов в водный флюид.

Таким образом, на основании полученных экспериментальных данных можно заключить, что отделение водно-хлоридных растворов от кристаллизующихся кислых магм сопровождается мобилизацией халькофильных металлов в количествах, достаточных для формирования промышленных гидротермальных месторождений. Для реализации этого процесса нет необходимости предполагать специализацию исходных магм на рудные компоненты и хлор: кларковые количества этих элементов обеспечивают переход в водный флюид промышленных запасов металлов. Отсюда, однако, не следует вывод об обязательном формировании гидротермальных месторождений в ходе становления каждого гранитного плутона. Главное значение для осуществления этой возможности имеет наличие геохимических, температурных и физико-механических условий, благоприятных для концентрированной фиксации рудного вещества. Показательными в этом отношении являются примеры природных гидротермальных систем (Челекен, Туркменская ССР; Салтон-Си, Кали-

форния, дно Красного моря), в пределах которых горячие хлоридные растворы, несущие огромные массы рудных металлов, существуют в течение длительного времени, не образуя сколько-нибудь заметных рудных тел.

Приложение полученных нами экспериментальных данных к случаям взаимодействия при повышенных температурах и давлениях пластовых хлоридных вод с метаморфизируемыми осадками, содержащими кларковые количества рудных компонентов, показывают, что и в этих условиях в водно-хлоридный раствор должны переходить большие количества халькофильных элементов.

Для олова, бериллия и других литофильных редких элементов в отличие от халькофильных металлов, преобладающей формой экстрагирования и переноса являются, по-видимому, фтористые соединения. Поскольку повышенные содержания фторидов в водном флюиде характерны лишь для кислых магматических систем, претерпевших интенсивное фракционирование твердых фаз на стадии магматической кристаллизации, именно в этих условиях следует ожидать мобилизацию значительных количеств литофильных рудных металлов в гидротермальные флюиды. Этому же способствует накопление рудных компонентов литофильного семейства, для которых, согласно нашим данным, обычны низкие значения комбинированных коэффициентов распределения в более поздних продуктах фракционной кристаллизации силикатных расплавов. Учитывая эти обстоятельства, следует признать, что для рудных элементов, мобилизация и перенос которых осуществляется преимущественно в форме фтористых соединений, экзогенные источники вряд ли имеют существенное значение.

В заключение отметим, что в настоящей работе количественно рассмотрен процесс перехода рудных компонентов в водную фазу, возникавшую в ходе кристаллизации кислой магмы. Этим однако отнюдь не исчерпывается проблема генезиса гидротермальных месторождений. К другим важным вопросам теории рудогенеза относится рассмотрение механической мобилизации рудоносных флюидов, гидродинамика течения их сквозь пористо-трещиноватые среды, физико-химические и механические причины отложения рудного вещества и пути гидротермальной дифференциации. В будущем представляется необходимой постановка исследований в этих направлениях с учетом полученных данных по закономерностям явлений ретроградной дистилляции магмы поведения рудных элементов в ходе этого процесса.

Следует также отметить, что в настоящей работе мы в основном ограничились рассмотрением магматических процессов в "чистом виде". Однако в конкретной геологической обстановке важное значение нередко приобретает взаимодействие магмы и ювенильных флюидов с окружающими метасадочными породами, смешение флюидов ювенильного и метеорного генезиса и другие аналогичные явления. В связи с этим построение количественной модели миграции рудных и летучих компонентов во вмещающих интрузивные очаги комплексах пород является одной из важнейших задач будущих исследований.

ЛИТЕРАТУРА

- Албагачиева В.А. Условия формирования источников типа акратотерм в Северном Забайкалье. М., "Недра", 1965.
- Александров А.Л. Геотермометр Барта - петрохимические методы расчета полевошпатовых фаз. - Геохимия, 1968, № 7.
- Аникин И.Н., Шушканов А.Д. Определение растворимости флюорита в водных растворах электролитов. - Кристаллография, 1963, т. 7, № 1.
- Анфилогов В.Н., Чернышев Л.В., Абрамов В.А. и др. Распределение железа между сульфидами цинка и водными растворами хлоридов при высоких температурах и давлениях. - Геохимия, 1968, № 6.
- Базаров Л.Ш. О возможном термобарометрическом значении высокотемпературных первичных включений жидкостей и газов в минералах гранитов. - В сб. "Минералогическая термометрия и барометрия", т. 1, М., "Наука" 1968.
- Базаров Л.Ш. Изменение физико-химических условий в процессе формирования пегматитов Центрального Казахстана. - В сб. "Минералогическая термометрия и барометрия", т. 1, М., "Наука", 1968.
- Бакуменко И.Г. О процессах образования высокотемпературных зон в пегматитах. - В сб. "Минералогическая термометрия и барометрия", т. 1, М., "Наука", 1968.
- Баратов Р.Б., Могаровский В.В., Мельниченко А.К. К геохимии свинца и цинка в гранитоидах (на примере Гиссарского плутона в Южном Тянь-Шане). - В сб. "Очерки современной геохимии и аналитической химии", М., "Наука", 1972.
- Барсуков В.Л. К геохимии олова. - Геохимия, 1957, № 1.
- Барсуков В.Л., Курильчикова Г.А. О формах переноса олова в гидротермальных растворах. - Геохимия, 1966, № 8.
- Барсуков В.Л., Волосов А.Г. Геохимический метод прогноза оруденения на глубину и обнаружения слепых рудных тел на сульфидно-касситеритовых месторождениях. - Геохимия, 1967, № 11.
- Беус А.А. Геохимия литосферы. М., "Недра", 1972.
- Беус А.А., Диков Ю.П. Геохимия бериллия в процессах эндогенного минералообразования (на основе гидротермального эксперимента). М., "Недра", 1967.
- Бугельский Ю.Ю., Лебедев Л.М., Никитина И.Б. и др. Некоторые данные о формах миграции свинца и цинка в природных рассолах Челекена. - Докл. АН СССР, 1969, т. 184, № 5.
- Бушляков И.Н. Фтор и хлор в биотитах и амфиболах как индикаторы условий формирования гранитоидов. Ежегодн. Ин-та геологии и геохимии Уральского н.д. АН СССР, 1971, Свердловск, 1972.
- Вахрушев В.А. Рудные минералы изверженных пород и их значение при петрологических исследованиях. Новосибирск, "Наука", 1973.
- Вертушков Г.Н., Соколов Ю.А. Определение состава минералообразующих растворов по газово-жидким включениям в кварце. - Труды Свердловск. горн. ин-та, 1972, вып. 86.

- Виноградов А.П. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры. - Геохимия, 1962, № 6.
- Гаврилин Р.Д., Волков В.Н., Негрей Е.В. и др. Первичное распределение свинца и цинка в вертикальном разрезе верхней части гранитного интрузива. - Геохимия, 1972, № 8.
- Говоров И.Н., Степанов Т.Н., Фатьянов И.И. и др. Геохимические типы рудоносных гидротерм Дальнего Востока (по данным изучения газожидких включений в минералах). - В сб. "Рудообразующая среда по включениям в минералах". М., "Наука", 1972.
- Долгов Ю.А., Макагон В., Соболев В.С. Жидкие включения в дистене из метаморфических пород и пегматитов Мамского района (Северо-Восточное Забайкалье). - Докл. АН СССР, 1967, т. 175, № 2.
- Дурасова Н.А. Изучение коэффициентов распределения олова и свинца в системе $\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ (магматические расплавы). - Геохимия, 1969, № 6.
- Ежков Ю.Б., Козырев В.В., Левченко И.В. Редкие элементы интрузивных пород. - В сб. "Редкие элементы и аксессуарные минералы в интрузивных комплексах Среднего Тянь-Шаня", Ташкент, "Фан", 1972.
- Жариков В.А. Режим компонентов в расплавах и магматическое замещение. - В сб. "Проблемы петрологии и генетической минералогии", т. 1. М., "Наука", 1969.
- Жариков В.А., Алехин Ю.В. Фильтрационный эффект как причина эволюции состава гидротермальных растворов. I Международный геохимический конгресс. Тезисы докладов. М., ГЕОХИ АН СССР, 1971.
- Захарченко А.И. Фазовое состояние и состав последовательных выделений магматогенных флюидов, связанных с гранитами, и их роль в минерало- и рудообразовании (на основании изучения отвердевших и газожидких включений). - В сб. "Рудообразующая среда по включениям в минералах". М., "Наука", 1972.
- Иваненко В.В., Памфилова Л.А. О растворимости сфалерита в водных растворах хлористого натрия при повышенных температурах. - В сб. "Экспериментальные исследования природного и технического минералообразования". М., "Наука", 1971.
- Иванова Г.Ф. Геохимические условия образования вольфрамитовых месторождений. М., "Наука", 1972.
- Иоффе Л.И., Перцев Н.Н. Оценка $P_{\text{CO}_2}-T$ условий образования магнезиальных скарнов малых глубин по магнезиальности кальцитов. - Геология рудных месторождений, 1972, № 4.
- Кадик А.А., Луканин О.А., Лебедев Е.Б. и др. Совместная растворимость воды и углекислоты в расплавах гранитного и базальтового состава при высоких давлениях. - Геохимия, 1972, № 12.
- Карпов И.К., Кашик С.А. Новые значения $Z_p-Z_{p=1}$ для CO_2 (г) в интервале 20-1000°C, 10-600 бар. - Геология рудных месторождений, 1968, № 1.
- Карпов И.К., Кашик С.А., Пампура В.Д. Константы веществ для термодинамических расчетов в геохимии и петрологии. М., "Наука", 1968.
- Кац Г.С., Рябчиков И.Д. Аппарат для исследования минеральных равновесий при давлениях газа до 20 кбар и температурах до 1500°C. - Изв. АН СССР, серия геол., 1968, № 5.
- Коваленко В.И. Распределение фтора в дайке топазсодержащего кварцевого кератофира (онгонита) и предполагаемая растворимость фтора в гранитных расплавах. - Геохимия, 1973, № 1.

- Коваленко В.И., Кузьмин М.И., Антипин В.С. и др. Топазосодержащий кварцевый кератофир (онгонит) – новая разновидность субвулканических жильных магматических пород. – Докл. АН СССР, 1971, т. 199, № 2.
- Когарко Л.Н., Рябчиков И.Д. Содержание галоидных соединений в газовой фазе в зависимости от химизма магматического расплава. – Геохимия, 1961, № 12.
- Когарко Л.Н., Рябчиков И.Д. Особенности дифференциации богатых летучими щелочных магм. – Геохимия, 1969, № 12.
- Козинцева Т.Н. Растворимость сероводорода в воде и солевых растворах при повышенных температурах. – В сб. "Геохимические исследования в области повышенных давлений и температур". М., "Наука", 1965.
- Коржинский Д.С. Факторы минеральных равновесий и минералогические фации глубинности. – Труды ИГН АН СССР, вып. 12, сер. петрографич. 1940, № 5.
- Коржинский Д.С. Кислотность–щелочность, как главный фактор в магматических и постмагматических процессах. – В сб. "Магматизм и его связь с рудообразованием". М., Госгеолтехиздат, 1960.
- Коржинский Д.С. Поведение воды при магматических и постмагматических процессах. – Геология рудных месторождений, 1962, № 5.
- Котлова А.Г., Ольшанский Я.И., Цветков А.И. Некоторые закономерности расслоения в двойных силикатных и боратных системах. – Труды ИГЕМ АН СССР, вып. 2, 1960.
- Крайнов С.Р. О накоплении и осаждении вольфрама при испарительной концентрации вод некоторых щелочных озер Средней Азии. – Докл. АН СССР, 1966, т. 168, № 4.
- Лебедев Л.М., Никитина И.Б. Особенности химического состава и рудоносность гидротерм Челекена. – Докл. АН СССР, 1968, т. 183, № 9.
- Лесняк В.Ф. Некоторые данные о стадийности рудообразования и агрегатном состоянии растворов, выявленные по включениям в минералах. – В сб. "Минералогическая термометрия и барометрия". М., "Наука", 1965.
- Ляхович В.В. Акцессорные минералы в гранитоидах Советского Союза. М., "Наука", 1967.
- Ляхович В.В. Акцессорные минералы. Их генезис, состав, классификация и индикаторные признаки. М., "Наука", 1968.
- Ляхович В.В. Редкие элементы в породообразующих минералах гранитоидов. М., "Недра", 1972.
- Ляхович В.В. Распределение редких элементов между порфиристыми вкрапленниками и стекловатой основной массой витроандезита. – Геохимия, 1972, № 10.
- Ляхович В.В., Овчинников Л.Н. Некоторые черты геохимии гранитоидов и их рудоносность. – В сб. "Геохимические критерии потенциальной рудоносности гранитоидов". Иркутск, Ин-т геохимии СО АН СССР, 1970.
- Маракушев А.А. Проблемы минеральных фаций метаморфических и метасоматических горных пород. М., "Наука", 1965.
- Маракушев А.А. Термодинамика метаморфической гидратации минералов. М., "Наука", 1968.
- Маракушев А.А., Перчук Л.Л. Происхождение и эволюция трансмагматических и метаморфических флюидов. I Международный геохимический конгресс. Тезисы докладов. М., ГЕОХИ АН СССР, 1971.
- Маракушев А.А., Тарарин И.А. О минералогических критериях щелочности гранитоидов. – Изв. АН СССР, сер. геол., 1965, № 3.
- Мелентьев Б.Н., Делицин Л.М., Мелентьев Г.Б. Сосуществование двух жидких фаз при высоких температурах. Система фтористый литий – альбитовое стекло. – Докл. АН СССР, 1967, т. 175, № 1.

- Мелихов И.В. Сокристаллизация микропримеси с растущими кристаллами. — Радиохимия, 1960, т. 3, № 5.
- Мельниченко А.К., Могоаровский В.В. Распределение свинца и цинка в гранитоидах Южного Гиссара (Центральный Таджикистан). — В сб. "Минералогия, геохимия и генезис рудных месторождений Таджикистана", Душанбе, "Доним", 1971.
- Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин. М., Атомиздат, 1971.
- Наумов Г.Б., Ходаковский И.Л. Термодинамический анализ факторов образования минералов гидротермальных месторождений. — Геохимия, 1972, № 12, 1561-1568.
- Некрасов И.Я. Геохимия олова и редких элементов Верхояно-Чукотской складчатой области. М., "Наука", 1966.
- Ниггли П. Магма и ее продукты. М., Госгеолиздат, 1946.
- Овчинников Л.Н. Механизм и термодинамические условия магматогенного рудообразования. — Геология рудных месторождений. 1967, т. 9, № 5.
- Овчинников Л.Н., Челишев Н.Ф. О влиянии комплексобразования на характер распределения компонентов между сосуществующими фазами. — В сб. "Очерки физико-химической петрологии", т.1. М., "Наука", 1969.
- Овчинников Л.Н., Челишев Н.Ф., Наджарян В.Н., Возможные физико-химические факторы дифференциации металлов при рудообразовании. — В сб. "Очерки современной геохимии и аналитической химии", М., "Наука", 1972.
- Овчинников Л.Н., Шляпников Д.С. Перенос металлов в виде комплексных соединений. — В сб. "Исследование природного и технического минералообразования". М., "Наука", 1966.
- Орлова Г.П. Равновесия силикатный расплав — вода при высоких давлениях. Экспериментальное моделирование природных процессов. — Труды VIII Всесоюз. совещ. по эксперимент. и технич. минералогии и петрографии. М., "Наука", 1971.
- Орлова Г.П. К методике определения H_2O и CO_2 растворенных в силикатных расплавах под давлением (по анализам закаленных стекол). — Изв. АН СССР, сер. геол., 1973, № 9.
- Орлова Г.П., Ефимов А.С. К методике исследования равновесий в ликвидусной области силикатных систем с H_2O и CO_2 . IX Всесоюз. совещ. по эксперимент. и технич. минералогии и петрографии. Тезисы докладов. Иркутск, Ин-т геохимии СО АН СССР, 1973.
- Осипов М.А. Значение вязкости кислых гипабисальных магм для процессов отделения летучих компонентов. — Геология рудных месторождений, 1966, № 4.
- Островский И.А. Исследование по минералообразованию в некоторых силикатных расплавах под давлением водяного пара и водорода. — Труды ИГЕМ, вып. 1, 1956.
- Островский И.А. Простой изолированный электровод для работы со сжатыми газами при давлении 5000 кг/см^2 и бомба с внутренним нагревателем до 1600°C . — В сб. "Экспериментальные исследования в области глубинных процессов." М., Изд-во АН СССР, 1962.
- Островский И.А., Орлова Г.П. Об экспериментальных исследованиях равновесий при высоких давлениях. — Изв. АН СССР, сер. геол., 1968, № 9.
- Павлов Д.И., Рябчиков И.Д. Извлечение железа при взаимодействии долерита с концентрированными хлоридными растворами в условиях высоких температур и давлений. — Докл. АН СССР, 1970, т. 195, № 3.

- Перцев Н.Н., Шмулович К.И. Мольная доля CO_2 во флюиде при контактовом метаморфизме. I Международный геохимический конгресс. Тезисы докладов. М., ГЕОХИ АН СССР, 1971.
- Перцев Н.Н., Шмулович К.И. Оценка физико-химических условий контактового метаморфизма ларнит-мервинитовой фации на примере проявлений в бассейне р. Подкаменной Тунгуски. - Изв. АН СССР, сер. геол., 1972, № 6.
- Перчук Л.Л. Равновесия порообразующих минералов. М., "Наука", 1970.
- Пэк А.А. О динамике ювенильных растворов. М., "Наука", 1968.
- Равич М.И., Валяшко В.М. Растворимость фторида натрия при повышенных температурах. - Ж. неорганич. хим., 1965, т. 10, № 1.
- Руб М.Г. Флюоритсодержащие шаровые лавы как показатель богатства магмы летучими. - Изв. АН СССР, сер. геол., 1969, № 1.
- Руб М.Г., Онихимовский В.В., Бакулин Ю.И. и др. Гранитоиды Мясчанского района и связанные с ними постмагматические образования. - Труды ИГЕМ АН СССР, вып. 62, 1962.
- Руб М.Г., Коптев-Дворников В.С. Геохимические критерии потенциально-рудноносных гранитов. - В сб. "Геохимические критерии потенциальной рудоносности гранитоидов". Иркутск, Ин-т геохимии СО АН СССР, 1970.
- Рыженко Б.Н., Волков В.П. Коэффициенты летучести индивидуальных газов в широком диапазоне температур и давлений. - Геохимия, 1971, № 7.
- Рябчиков И.Д. Вычисление коэффициентов кристаллизации редких щелочных металлов для калиевых минералов в пегматитах. - Геохимия, 1961, № 10.
- Рябчиков И.Д. Термодинамическое вычисление коэффициентов распределения изоморфных примесей в силикатных системах. - Геохимия, 1962, № 8.
- Рябчиков И.Д. Поведение изоморфных примесей при кристаллизации в многокомпонентной системе. - Геохимия, 1962, № 12.
- Рябчиков И.Д. Экспериментальное изучение распределения щелочных элементов между несмешивающимися силикатными и хлоридными расплавами. - Докл. АН СССР, 1963, т. 149, № 5.
- Рябчиков И.Д. Термодинамический анализ поведения малых элементов при кристаллизации силикатных расплавов. М., "Наука", 1965 а.
- Рябчиков И.Д. Новая диаграмма для двуполевошпатового геологического термометра, построенная при помощи термодинамической обработки экспериментальных данных. - Докл. АН СССР, 1965 б, т. 165, № 3.
- Рябчиков И.Д. Новый прием построения Р-Т диаграмм вблизи точек граничных систем. - Изв. АН СССР, сер. геологич., 1965 в, № 10.
- Рябчиков И.Д. Избыточные термодинамические функции расплавов взаимных солевых систем. - Ж. физ. хим., т. 41, 1967 а, № 2.
- Рябчиков И.Д. Термодинамические расчеты направленности метасоматических процессов. - Геология рудных месторождений, 1967 б, № 6.
- Рябчиков И.Д. Условия отделения концентрированных солевых растворов в ходе кристаллизации кислых магм. - В сб. "Проблемы геологии минеральных месторождений, петрологии и минералогии" (под редакцией Ф.В. Чухрова), т. 2. М., "Наука", 1969.
- Рябчиков И.Д., Когарко Л.Н. Влияние замены анионов на кислотность магматического расплава. - Геохимия, 1963, № 3.
- Рябчиков И.Д., Хамилтон Д.Л. О возможности отделения концентрированных хлоридных растворов в ходе кристаллизации кислых магм. - Докл. АН СССР, 1971, т. 197, № 4.
- Смирнов В.И. Об источниках вещества эндогенных месторождений полезных ископаемых. - Изв. АН СССР, сер. геол., 1969, № 3.

- Соболев В.С., Бакуменко И.Т. Определение температуры и давления при образовании метаморфических минералов по включениям растворов. — В сб. "Фашии метаморфизма", под редакцией В.С. Соболева. М., "Недра", 1970.
- Скрейнмакерс Ф.А. Нонвариантные, моновариантные и дивариантные равновесия. — Изд-во ИЛ, 1948.
- Сретенская Н.Г. Экспериментальное изучение распределения рубидия, галлия и свинца в системе калиевый полевой шпат — вода. В сб. "Экспериментальные исследования в области минералогии и геохимии редких элементов". М., "Наука", 1966.
- Таусон Л.В. Геохимия редких элементов в гранитоидах. Изд-во АН СССР, 1961.
- Третьяков Ю.Д. Термодинамика ферритов. М., "Химия", 1967.
- Тугаринов А.И., Наумов В.Б. Физико-химические параметры гидротермального минералообразования. — Геохимия, 1972, № 3.
- Урусов В.С., Иванова Г.Ф., Ходаковский И.Л. Энергетические и термодинамические характеристики молибдатов и вольфраматов и связи с некоторыми чертами их геохимии. — Геохимия, 1967, № 10.
- Ферштатер Г.Б. Распределение титана и натрия между минералами гранитоидов, как геологический термометр. — Геохимия, 1973, № 1.
- Ферштатер Г.Б., Бородина Н.С., Траякова М.В. Литий, рубидий, стронций и свинец в гранитоидах Урала. — Геохимия, 1969, № 1.
- Фишман М.В., Юшкин Н.П. и др. Минералогия и типоморфизм аксессуарных минералов из изверженных горных пород Тимана и Северного Урала. М., "Наука", 1968.
- Хетчиков Л.Н., Самойлович Л.А. Экспериментальные данные о РТfX соотношениях в водно-солевых и газодиссолевых системах. IX Всесоюз. совещ. по эксперимент. и технич. минералогии и петрографии. (Тезисы докладов). Иркутск, Ин-т геохимии СО АН СССР, 1973.
- Хитаров Н.И., Арутюнян Л.А., Лебедев Е.Б. Экспериментальное исследование выноса молибдена из гранитного расплава под давлением воды до 3000 атм. — Геохимия, 1967, № 8.
- Чирвинский П.Н. Средний химический состав главных минералов изверженных, метаморфических и осадочных пород. Харьков, Изд-во Харьковско-го ун-та, 1953.
- Чухров Ф.В. О возможном влиянии вадозных вод на минерализацию некоторых гидротермальных месторождений. — Геология рудных месторождений, 1964, т. 6, № 1.
- Шипулин Ф.К. Интрузивные породы Юго-Восточного Приморья и связь с ними оруденения. — Труды ИГЕМ, вып. 8, 1957.
- Шипулин Ф.К. Об источниках веществ при эндогенном рудообразовании. — В сб. "Проблемы геологии минеральных месторождений, петрологии и минералогии", т. 1. М., "Наука", 1969.
- Штейнберг Д.С., Ферштатер Г.Б., Бородина Н.С. и др. Основные проблемы петрологии гранитоидов. — В сб. "Проблемы петрологии и геохимии гранитоидов", Свердловск. ин-т геол. и геохим. УНЦ АН СССР, 1971.
- Шепеткин А.А., Антонов В.К., Двинин В.И. и др. Фазовые равновесия при диссоциации твердых растворов ортотитанатов с ферритами и особенности их термодинамического анализа. — Ж. физ.хим., 1969, т. 53, № 12.
- Ященко Н.Я. Возможности использования состава аксессуарного и рудного магнетитов для установления генетической связи контактно-метасоматических месторождений с гранитоидами. Труды Центрально-Казахстанского геологич. упр. Мин-ва геол. Каз. ССР, вып. 3, 1969.

- Althaus E., Johannes W. Experimental metamorphism of NaCl-bearing aqueous solutions by reaction with silicates. - Amer. J. Sci., 1969, 267, N 1.
- Althaus E., Karotke E., Nitsch K.H., Winkler H.G.F. An experimental re-examination of the upper stability limit of muscovite + quartz. - Neues Jahrb. Mineral. Monatsh, 1970, H.7.
- ✓ Anderson A.T. The oxygen fugacity of alkaline basalt and related magmas, Tristan da Cunha. - Amer. J. Sci., 1968, 266, N8.
- Arming H., Presinger A. Inclusions of gases in minerals. Papers and Proc. 5th Gen. Meet. Intern. Mineral. Assoc., Cambridge, 1966, London, 1968.
- Barnes H.L., Ernst W.G. Ideality and ionization in hydrothermal fluids; the system $MgO-H_2O-NaOH$. - Amer. J. Sci., 1963, 261, N 2.
- Barnes H.L., Kullerud G. Equilibria in sulfur-containing aqueous solutions in the system Fe-S-O and their correlation during ore deposition. - Econ. Geol., 1961, 56.
- Barton P.B. jr. The chemical environment of ore-deposition and the problem of low-temperature ore transport. - In "Researches in geochemistry". N.Y., Wiley and Sons, 1959.
- Barton P.B., Toulmin P. Phase relations involving sphalerite in the Fe-Zn-S system. - Econ. Geol., 1966, 61, N 5.
- Benner R.L., Kenworthy H. Thermodynamic properties of the $ZnO-Fe_2O_3-Fe_3O_4$ system at elevated temperatures. I. Thermodynamic properties as related to the spinel structure. - Rept Invest. U.S. Bur. Mines, 1966, N 6754.
- Berlin R., Henderson C.M.B. A reinterpretation of Sr and Ca fractionation trends in plagioclases from basic rocks. - Earth Planet. Sci. Letters, 1968, 4.
- Berlin R., Henderson C.M.B. The distribution of Sr and Ba between the alkali feldspar, plagioclase and groundmass phases of porphyritic trachytes and phonolites. - Geochim. et cosmochim. acta, 1969, 33.
- Besson M. La teneur en geikiélite des ilménites des kimberlites. - Bull. Soc. franç. minéral. et cristallogr., 1967, 90, N 2.
- Besson M. Étude thermochimique des sulfures de la formation ferrière de Pierrefitte (Haute-Pyrénées). - Bull. Soc. franç. minéral. et cristallogr., 1969, N 2.
- Beswick A.E., Eugster H.P. The distribution of potassium and rubidium between sanidine and phlogopite (abstr.) Geol. Soc. America Program and Abstrs. Annual Meet., Mexico City, 1968.
- Biggar G.M. Apatite compositions and liquidus phase relations on the join $Ca(OH)_2-CaF_2-Ca_3(PO_4)_2-H_2O$. - Mineral Mag., 1967, 36, N 280.
- Blaxland A.B. Occurrence of zinc in granitic biotites. - Mineral Deposits, 1971, 6, N 4.
- Boettcher A.L., Wyllie P.J. Melting of granite with the excess water to 30 kilobars pressure. - J. Geol., 76, 1968, N 2.
- Buchner E. Die heterogenen Gleichgewichte von H.B. Rooseboom (Systeme mit zwei flüssigen Phasen), T. 2, H. 2, Braunschweig, 1918.
- Buddington A.F., Lindsley D.H. Iron-titanium oxide minerals and synthetic equivalents. - J. Petrol., 1964, 5, N 2.
- Buenger M.J. et al. The structure of nepheline. - Amer. Mineralogist, 1947, 32.
- Burnham C.W. Hydrothermal fluids at the magmatic stage. - In "Geochemistry of hydrothermal ore deposits". N.Y., Holt, Rinehart, Winston Inc., 1967.

- Burnham C.W., Davis N.F. Thermodynamic properties of water-bearing magmas. - Phys. Earth Planet. Interiors, 1970, 3.
- Burnham C.W., Holloway J.R., Davis N.F. The specific volume of water in the range 1000 to 8900 bars, 20° to 900°C. - Amer. J. Sci., 1969, Schairer Volume, 267A.
- Burnham C.W., Holloway J.R., Davis N.F. Thermodynamic properties of water to 1000°C and 10 000 bars. - Geol. Soc. America, Spec. Paper, 1969, N 132.
- Burnham C.W., Jahns R.H. Experimental studies of pegmatite genesis and the solubility of water in granite magmas. - Bull. Geol. Soc. America, 1958, 69, N 12, pt 2.
- Burnham C.W., Jahns R.H. A method for determining the solubility of water in silicate melts. - Amer. J. Sci., 1962, 260, N 10.
- Burnham C.W., Shade J.W. Hydrolysis equilibria in the system $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$. - Geol. Soc. America, Program and Abstrs. Annual Meet., 1966.
- Burton V.A., Prim R.C., Slichter W.P. The distribution of solute in crystals grown from a melt. Pt I Theoretical. - J. Chem. Phys., 1953, 21.
- Carmichael L.S.E. The iron titanium oxides of salic volcanic rocks and associated ferromagnesian silicates. - Contribs Mineral and Petrol, 1967, 14.
- ✓ Carmichael L.S.E., Nicholls J. Iron-titanium oxides and oxygen fugacities in volcanic rocks. - J. Geophys. Res., 1967, 72.
- Clark S.P. Effect of pressure on the melting points of eight alkali halides. - J. Chem. Phys., 1959, 31.
- Darken L.S., Gurry R.W. The system iron-oxygen. II. Equilibrium and thermodynamics of liquid oxide and other phases. - J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68.
- Debron G. Contribution à l'étude des réactions d'échange des ions alcalins et alcalino-terreux dans les feldspathoïdes. - Bull. Soc. franç. minéral. et cristallogr., 88.
- Dodge F.C.W., Fabbri B.P., Ross D.C. Potassium and rubidium in granitic rocks of central California. U.S. Geol. Surv., Profess. Paper., 1970, N 700-D.
- Dodge F.C.W., Papike J.J., Mays R.E. Hornblendes from granitic rocks of the Sierra Nevada batholith, California. - J. Petrol., 1968, 9, N 3.
- Dodge F.C.W., Ross D.C. Coexisting hornblendes and biotites from granitic rocks near the San Andreas fault, California. - J. Geol., 1970, 79, N 2.
- ✓ Dodge F.C.W., Smith V.C., Mays R.E. Biotites from granitic rocks of the Central Sierra Nevada batholith, California. - J. Petrol., 1969, 10, N 2.
- Eggler D., Burnham C.W. Trends of crystallization and fractionation in the system andesite - $H_2O-CO_2-O_2$ up to 10 kbars. - Bull. Geol. Soc. America, 1973, 84, N 8.
- Ellis A.J., Mahon W.A.J. Natural hydrothermal systems and experimental hot water rock interactions. - Geochim. et cosmochim. acta, 1964, 28.
- Eugster H.P., Wones D.R. Stability relations of the ferruginous biotite, annite. - J. Petrol., 1962, 3.
- Franck E.U. Hochverdichteter Wasserdampf. - Z. phys. Chem., N.F., 1956, 8.

- ✓ Fudaly R.F. Oxygen fugacities of basaltic and andesitic magmas. - Geochim. et cosmochim. acta, 1956, 29.
- Fyfe W.S. Hydrothermal synthesis and determination of equilibrium between minerals in the subsolidus region. - J. Geol., 1960, 68.
- Gammon J.B., Borsic M., Holland H.D. Potassium sodium ratios in aqueous solutions and co-existing silicate melts. - Science, 1969, 163.
- Garrels R.M., Richter D.H. Is carbon dioxide an ore-forming fluid under shallow-earth conditions? - Econ. Geol., 1955, 50, N 4.
- Goranson R.W. The solubility of water in granitic magmas. - Amer. J. Sci., 1931, 22.
- Green E.J. Predictive thermodynamic models for mineral systems. I. Quasi-chemical analysis of the halite-sylvite subsolidus. - Amer. Mineralogist, 1970, 55, N 9-10.
- Greenland L.P. An equation for trace-element distribution during magmatic crystallization. - Amer. Mineralogist, 1970, 55, N 3-4.
- Greenwood H.J. The system $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6\text{-H}_2\text{O}$ - argon total pressure and water pressure in metamorphism. - J. Geophys. Res., 1961, 66.
- Grover T.E., Orville P.M. An ideal solution model for equilibrium between co-existing single-site and double-site phases. - Trans. Amer. Geophys. Union, 1967, 48.
- Groves D.I. The geochemical evolution of tin-bearing granites in the Blue Tier batholith, Tasmania. - Econ. Geol., 1972, 67, N 4.
- Gunn B.M. Trace element partition during olivine fractionation of Hawaiian basalts. - Chem. Geol., 1971, 8, N 1.
- Hahn W.C., Muan A. Activity measurements in oxide in interval 1100-1300°C. - Trans. Metallurg. Soc. AIME, 1962, 224.
- Hamilton D.L., Anderson C.M. Effects of water and oxygen pressures on the crystallization of basaltic magmas. - In "Basalts", 1, London, Intersci. Publishers, 1967.
- Hamilton D.L., Burnham C.W., Osborn E.F. The solubility of water and effect of oxygen fugacity and water content on crystallization in mafic magmas. - J. Petrol., 1964, 5, N 1.
- Hamilton D.L., Henderson C.M.B. The preparation of silicate compositions by gelling method. - Mineral Mag., 1968, 36.
- Harris P.G. The distribution of germanium among co-existing phases of partly glassy rocks. - Geochim. et cosmochim. acta, 1954, 5, N 4.
- Helgeson H.C. Geologic and thermodynamic characteristics of the Salton Sea geothermal system. - Amer. J. Sci., 1968, 266.
- Helgeson H.C. Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures. - Amer. J. Sci., 1969, 267.
- Hemley J.J. Some mineralogical equilibria in the system $\text{K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$. - Amer. J. Sci., 1959, 257.
- Hemley J.J., Meyer C., Hodgson C.J., Thatcher A.B. Sulfide solubilities in alteration controlled systems. - Science, 1967, 158.
- Higuchi H., Nagasawa H. Partition of trace-elements between rock-forming minerals and the host volcanic rocks. - Earth Planet. Sci. Letters, 1969, 7, N 3.
- Hill R.E.M., Boettcher A.L. Water in the Earth's mantle. Melting curves of basalt-water and basalt-water-carbon dioxide. - Science, 1970, 167, N 3920.

- Holland H.D. Some applications of thermochemical data to problems of ore-deposits, II. Mineral assemblages and the composition of ore-forming fluids. - *Econ. Geol.*, 1965, 60, N 6.
- Holland H.D. Granites, solutions and base metal deposits. *Econ. Geol.*, 1972, 67, N 3.
- Holloway J.R., Burnham C. Melting relations of basalt with equilibrium water pressure less than total pressure. - *J. Petrol.*, 1972, 13, N 1.
- Hsu L.C. Selected phase relationships in the system Al-Mn-Fe-Si-O-H. - *J. Petrol.*, 1968, 9, N 1.
- Iiyama J.T. Contribution à l'étude des équilibres sub-solidus du système ternaire orthose-albite-anorthite à l'aide des réactions d'échange d'ions Na-K au contact d'une solution hydrothermale. - *Bull. Soc. franc. minéral. et cristallogr.*, 1966, 89, N 4.
- James R.S., Hamilton D.L. Phase relations in the system $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ - KAlSi_3O_8 - $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ - SiO_2 at 1 kilobar water vapour pressure. - *Contribs. Mineral. and Petrol.*, 1969, 21.
- Kato Yu. Zn contents in granitic rocks (in Japan, Engl. sum.). - *J. Japan. Assoc. Mineral, Petrol and Econ. Geologists*, 1970, 63, N 2.
- Kevevil N.B. Vapour pressure of aqueous solutions at high temperatures. - *J. Amer. Chem. Soc.*, 1942, 64, N 4.
- Kelley W.C., Turneure F.S. Mineralogy, paragenesis and geothermometry of the tin and tungsten deposits of the Eastern Andes, Bolivia. - *Econ. Geol.*, 1970, 65.
- Kennedy G.C. Equilibrium between volatiles and iron oxides in igneous rocks. - *Amer. J. Sci.*, 1948, 246.
- Kilinc I.A., Burnham C.W. Partitioning of chloride between a silicate melt and co-existing aqueous phase from 2 to 8 kilobars. - *Econ. Geol.*, 1972, 67, N 2.
- Kitayama K., Katsura T. Activity measurements in orthosilicate and metasilicate solid solution. I. Mg_2SiO_4 - Fe_2SiO_4 and MgSiO_3 - FeSiO_3 at 1204°C. - *J. Chem. Soc. Japan*, 1968, 41.
- Kogarko L.N., Ryabchikov I.D. Physico-chemical aspects of the genesis of greisen deposits. - In "Problems of hydrothermal ore deposition. The origin evolution and control of ore-forming fluids". Stuttgart, Schweizerbart, 1970.
- Korringa M.K., Noble D.C. Distribution of Sr and Ba between natural feldspar and igneous melt. - *Earth Planet. Sci. Letters*, 1971, 11, N 2.
- Kostervan Groos A.F., Wyllie P.I. Melting relationships in the system $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ - NaCl - H_2O at 1 kilobar pressure with petrological applications. - *J. Geol.*, 1969, 77.
- Krauskopf K.B. The possible role of volatile metal compounds in ore genesis. - *Econ. Geol.*, 1964, 59, N 1.
- Krauskopf K.B. Source rocks for metal-bearing fluids. - In "Geochemistry of hydrothermal ore-deposits". N.Y., Holt, Rinhart, Winston Inc., 1967.
- Kubaschewski O., Evans E.L. Metallurgical thermochemistry. London-N.Y., Pergamon Press, 1958.
- Kudo A.M., Weill D.F. An igneous plagioclase thermometer. - *Contribs. Mineral. and Petrol.*, 1970, 25, N 1.
- Kurkjian C.R., Russel L.E. Solubility of water in molten alkali silicates. - *J. Soc. Glass Technol.*, 1958, 42.

- Kushiro I. The system fosterite-diopside-silica with and without water at high pressures. - Amer. J. Sci., 1969, 267A.
- Laudise R.A., Kobb E.D., Neufville J.P. de. Hydrothermal solubility and growth of sphalerite. - Amer. Mineralogist, 1965, 50.
- Luth W.C. The system $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ - SiO_2 and KAlSi_3O_8 - SiO_2 to 20 kbar and the relationship between H_2O content, to $\text{P}_{\text{H}_2\text{O}}$ and P_{total} in granitic magmas. - Amer. J. Sci., 1969, Schairer, 267A.
- Luth W.C., Ingamells C.O. Gel preparation of starting materials for hydrothermal experimentation. - Amer. Mineralogist, 1965, 50.
- Margules M. Über die Zusammensetzung der gesättigten Dämpfe von Mischungen. - Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien, Math.-naturwiss. Kl. IIa, 1895, 104.
- Masuda A., Kushiro I. Experimental determination of partition coefficients of ten rare-earth elements and barium between clinopyroxene and liquid in the synthetic silicate system at 20 kilobar pressure. - Contribs. Mineral. and Petrol., 1969, 26, N 1.
- Matsui I., Banno S. Intracrystalline exchange equilibrium in silicate solid solution. - Proc. Japan. Acad., 1965, 41.
- Matsui I., Banno S. Partition of divalent transition metals between co-existing ferromagnesian minerals. - Chem. Geol., 1970, 5, N 4.
- McFee R.H. Foreign iron rejection in the growth of sodium chloride single crystals from the melt. - J. Chem. Phys., 1947, 15, N 12.
- Merrill E.B., Robertson J.K., Wyllie P.J. Melting reaction in the system $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ - KAlSi_3O_8 - SiO_2 - H_2O to 20 kilobars compared with results for other feldspar-quartz - H_2O and rock- H_2O system. - J. Geol., 1970, 78, N 5.
- Millhollen G.L. Melting of nepheline syenite with H_2O and $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$, and the effect of dilution of the aqueous phase on the beginning of melting. - Amer. J. Sci., 1971, 270, N 3.
- Millhollen G.L., Wyllie P.J., Burnham C.W. Melting relations of $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ to 30 kb in the presence of $\text{H}_2\text{O}:\text{CO}_2 = 50:50$ vapour. - Amer. J. Sci., 1971, 271.
- Munoz J.L., Eugster H.P. Experimental control of fluorine reactions in hydrothermal systems. - Amer. Mineralogist, 1969, 54.
- Nagasawa H., Schnetzler C.C. Partitioning of rare earth and alkaline earth elements between phenocrysts and acidic igneous magma. - Geochim. et cosmochim. acta, 1971, 35, N 9.
- Naldrett A.J. A portion of the system Fe-S-O between 900 and 1080°C and its application to sulfide ore magmas. - J. Petrol., 1969, 10, N 2.
- Nafziger R.H., Muan A. Equilibrium phase compositions and thermodynamic properties of olivines and pyroxenes in the system MgO - FeO - SiO_2 . - Amer. Mineralogist, 1967, 52, N 9-10.
- Navrotsky A. The intercrystalline cation distribution and the thermodynamics of solid solution formation in the system FeSiO_3 - MgSiO_3 . - Amer. Mineralogist, 1971, 56, N 1-2.
- Noble D.C., Hedge C.E. Distribution of rubidium between sodic sanidine and natural silicic liquid. - Contribs Mineral. and Petrol., 1970, 29, N 3.

- Nriagu J.O., Anderson G.M. Stability of the lead (II) chloride complexes at elevated temperatures. - Chem. Geol., 1971, 7, N 3.
- Orville P.M. Alkali ion exchange between vapour and feldspar phase. - Amer. J. Sci., 1963, 261.
- Orville P.M. Synthesis of scapolite solid solution and its stability field at 750°C and 4 kbar. - Trans. Amer. Geophys. Union, 1970, 51, N 4.
- Orville P.M. Plagioclase cation exchange equilibria with aqueous chloride solution: results at 700°C and 2000 bars in the presence of quartz. - Amer. J. Sci., 1972, 272.
- Pelissonier H. - In "Origin and distribution of the elements". London - N.Y., Pergamon Press, 1968.
- Philpotts J.A., Schnetzler 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.
- Pirani R., Simboli G. La genesi del granito sardo dell'altipiano di Budduso. Note di geochimica e di strutture dei principali costituenti mineralogici. II. Il plagioclasio e l'utilizzazioni dei due feldspati coesistenti quali geothermometri. - Mineral. et petrogr. acta, 1963, 9.
- Pirani R., Simboli G. La genesi del granito sardo dell'altipiano di Budduso. Note di geochimica e di struttura dei principali costituenti mineralogici. III. La biotite. - Mineral. et petrogr. acta, 1963, 9.
- Platen H.V. Experimental anatexis and genesis of migmatites. - In "Controls of metamorphism". Edinburgh - London, Oliver and Boyd, 1965.
- Presnall D.C. The join forsterite - diopside - iron oxide and its bearing on the crystallization of basaltic and ultramafic magmas. - Amer. J. Sci., 1966, 264.
- Presnall D.C. Pressure-volume-temperature measurements on hydrogen from 260° to 600°C and up to 1800 atmospheres. - J. Geophys. Res., 1969, 74, N 25.
- Prigogine I., Defay R. Chemical thermodynamics. London, Longmans Green, 1954.
- Putman W., Alfors J.T. Geochemistry and petrology of the Rocky Hill Stock, Tulare County, California. - Geol. Soc. America, Spec. Paper, 1969, N 120.
- Ragland P.C., Billings G.K., Adames J.A.S. - In "Origin and distribution of the elements". L.H. Ahrens (Ed.). London - N.Y., Pergamon Press, 1968.
- Rayleigh J.W.S. Theoretical considerations respecting the separation of gases by diffusion and similar processes. - Philos. Mag., 1896, 42.
- Ringwood A.E. The system Mg_2SiO_4 - Mg_2GeO_4 . - Amer. J. Sci., 1956, 254, N 11.
- Robie R.A., Waldbaum D.R. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15°K (25°C) and one atmosphere (1.013 bars) pressure and at higher temperatures. - Bull. U.S. Dept. Inter. Geol. Surv., 1968, N 1259.
- Roedder E. Liquid CO₂ inclusions in olivine-bearing nodules and phenocrysts from basalts. - Amer. Mineralogist, 1965, 50.
- Roedder E. Fluid inclusions as samples of ore fluids. - In "Geochemistry of hydrothermal ore-deposits". N.Y., Holt, Rinehart, Winston Inc., 1967.

- Roedder E. Fluid inclusions studies of the porphyry type ore deposits at Bingham, Utah, Butte, Montana, and Climax, Colorado. - *Econ. Geol.*, 1971, 66.
- Roedder E., Coombs D.S. Immiscibility in granitic melts, indicated by fluid inclusions in ejected granitic blocks from Ascension Island. - *J. Petrol.*, 1967, 8, N 3.
- Roedder P.L., Emslie R.F. Olivine-liquid equilibrium. - *Contribs. Mineral. and Petrol.*, 1970, 29, N 4.
- Rubey W.W. Geologic history of sea water. - *Bull. Geol. Soc. America*, 1951, 62.
- Rutherford M.J. An experimental determination of iron biotite - alkali feldspar equilibria. - *J. Petrol.*, 1969, 10, N 3.
- ✓ Sato M., Wright T.L. Oxygen fugacities directly measured in magmatic gases. - *Science*, 1966, 153.
- Sato T. Physico-chemical environments of "Kuroko" mineralization at Uchinotai deposit of Kosaka mine, Akita prefecture. - *Abstr. IMA-IAGOD 70 Meet.*, Japan, 1970.
- Sawkins F.J. Lead-zinc deposition in the light of fluid inclusion studies, Providencia Mine, Zacatecas, Mexico. - *Econ. Geol.*, 59.
- Sawkins F.J., Rye R.O. Fluid inclusion and stable isotope studies of the Casapalca silver-lead-zinc-copper deposits, Central Andes, Peru. - *Abstr. IMA-IAGOD 70 Meet.*, Japan, 1970.
- Schnetzler C.C., Philpotts J.A. Partition coefficients of rare-earth elements between igneous matrix material and rock-forming mineral phenocrysts. - *Geochim. et cosmochim. acta*, 1970, 34, N 3.
- Shaw D.M. The camouflage principle and trace-element distribution in magmatic minerals. - *J. Geol.*, 1953, 61, N 2.
- Shaw H.R. Hydrogen-water mixtures: control of hydrothermal atmospheres by hydrogen osmosis. - *Science*, 1963, 139.
- Shaw H.R., Wones D.R. Fugacity coefficients for hydrogen gas between 0° and 1000°C for pressure to 3000 atm. - *Amer. J. Sci.*, 1964, 262.
- ✓ Shibata K. The oxygen partial pressure of the magma from Mihara volcano, O-Sima, Japan. - *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1967, 40.
- Sillitoe R.H., Sawkins F.J. Geologic, mineralogic, and fluid inclusion studies relating to the origin of copper-bearing tourmaline breccia pipes, Chile. - *Econ. Geol.*, 1971, 66, N 7.
- Smirnov V.I. Sources of ore-forming material. - *Econ. Geol.*, 1968, 63, N 4.
- Sourirajan S., Kennedy G. The system H₂O-NaCl at elevated temperatures and pressures. - *Amer. J. Sci.*, 1962, 260, N 2.
- Storm T.W., Holland H.D. The distribution of nickel in Lambertville diabase. - *Geoch. et cosmochim. acta*, 1957, 11, N 4.
- Stormer J.C., Carmichael I.S.E. Fluorine-hydroxyl exchange in apatite and biotite; a potential igneous geothermometer. - *Contribs. Mineral. and Petrol.*, 1971, 31, N 2.
- Strubel G. Quantitative Untersuchungen über die hydrothermallye Löslichkeit von Fluorapat (CaF₂). - *Neues Jahrb. Mineralogie*, 1965, N 3.
- Takenouchi S., Kennedy G.C. The solubility of carbon dioxide in NaCl solutions at high temperatures and pressures. - *Amer. J. Sci.*, 1965, 263, N 5.

- Taylor S.R. Abundance of chemical elements in continental crust. - *Geochim. et cosmochim. acta*, 1964, 28.
- Thompson J.B. The thermodynamic basis for the mineral facies concept. - *Amer. J. Sci.*, 1955, 253, N 2.
- Tilley C.E., Yoder H.S., Schairer J.F. Melting relations of basalts. - *Carnegie Inst. Wash. Year Book*, 62, 1963.
- Toulmin P., Barton P.B. jr. A thermodynamic study of pyrite and pyrrhotite. - *Geochim. et cosmochim. acta*, 1964, 28, N 5.
- Treuil M., Varet J., Billhot M., Barberi F. Distribution of nickel, copper and zinc in volcanic series of Erta'Ale Ethiopia. - *Contribs. Mineral and Petrol.*, 1971, 30, N 1.
- Tsutsue A., Holland H.D. The coprecipitation of cations with CaCO_3 . III. The coprecipitation of Zn^{2+} with calcite between 50 and 250°C. - *Geochim. et cosmochim. acta*, 1966, 30, N 4.
- Tuttle O.F. Two pressure vessels for silicate-water studies. - *Bull. Geol. Soc. America*, 1949, 60.
- 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. America, Mem.* 1958, 74.
- Vincet E.A., Wright B.A., Chevallier R., Mathieu S. Heating experiments on some natural titaniferous magnetites. - *Mineral Mag.*, 1957, 31, N 239.
- Wadsworth W.J., Stewart F.H., Rothstein A.T.V. Cryptic layering in the Belhelvie Intrusion, Aberdeenshire. - *Scott. J. Geol.*, 1966, 2.
- Wager L.R., Brown G.M. Layered igneous rocks. Edinburgh, Oliver and Boyd, 1967.
- Wager L.R., Mitchell R.L. Distribution of trace-elements during strong fractionation of basic magma - a further study of the Skaergaard intrusion, E. Greenland. - *Geochim. et cosmochim. acta*, 1951, 1, N 3.
- Wagner C. Theoretical analysis of diffusion of solutes during the solidification of alloys. - *J. Metals*, 1954, 6, N 2.
- Waldbaum D.R., Thompson J.B. jr. Mixing properties of sanidine crystalline solutions. II. Calculations based on volume data. - *Amer. Mineralogist*, 1968, 53, N 11-12.
- Wasserburg G.J. The effect of H_2O in silicate systems. - *J. Geol.*, 1957, 65.
- Wedepohl K.H. Untersuchungen zur Geochemie des Bleis. - *Geochim. et cosmochim. acta*, 1956, 10, N 1-2.
- Wellman T.R. Fugacities and activity coefficients of $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ fluids at elevated temperatures and pressures. - *Amer. J. Sci.*, 1970, 269.
- White D.E. Environments of generation of some base-metal ore deposits. - *Econ. Geol.*, 1968, 63, N 4.
- White D.E., Anderson E.T., Grubbs D.K. Geothermal brine well mile-deep drill hole may tap ore-bearing magmatic water and rock undergoing metamorphism. - *Science*, 1963, 139.
- White D.E., Waring G.A. Volcanic emanations. - *U.S. Geol. Surv., Prof. Paper*, 440-K, 1963.
- Williams R.J. Reaction constants in the system Fe-MgO-SiO_2 - O_2 at 1 atm between 900°C and 1300°C; experimental results. - *Amer. J. Sci.*, 1971, 270, N 5.

- Wones D.R. Physical properties of synthetic biotites on the join phlogopite-annite. - Amer. Mineralogist, 1963, 48, N 11-12.
- Wones D.R., Eugster H. Stability of biotite; experiment, theory and application. - Amer. Mineralogist, 1965, 50, N 9.
- Wones D.R., Gilbert M.C. The fayalite - magnetite - quartz assemblage between 600° and 800°C. - Amer. J. Sci., 1969, 267A.
- Wyllie P.J., Tuttle O.F. Effect of carbon dioxide on the melting of granite and feldspars. - Amer. J. Sci., 1959, 257.
- Wyllie P.J., Tuttle O.F. Experimental investigation of silicate systems containing two volatile components. I. Geometrical considerations. - Amer. J. Sci., 1960, 258.
- Wyllie P.J., Tuttle O.F. The system $\text{CaO-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ and the origin of carbonatites. - J. Petrol., 1960, 1, N 1.
- Yoder H.S. High-low quartz inversion up to 10 000 bar. - Trans. Amer. Geophys. Union, 1950, 31.
- Yoder H.S. Diopside-anorthite-water at five and ten kilobars and its bearing on explosive volcanism. - Carnegie Inst. Wash. Year Book, 1965, N 64.
- Yoder H.S. Spilites and serpentinites. - Carnegie Inst. Wash. Year Book, 1966, N 65.
- Yoder H.S., Tilley C.E. Origine of basalt magma; an experimental studies of natural and synthetic rock systems. - J. Petrol., 1962, 3.
- Yoshida M., Takahashi K., Yonehara N., Ozawa T., Iwasaki I. The fluorine, chlorine, bromine, and iodine contents of volcanic rocks in Japan. - Bull. Chem. Soc. Japan, 1971, 44, N 7.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.	3
Глава 1. ТЕРМОДИНАМИКА ФАЗ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА В ПРИЛОЖЕНИИ К АНАЛИЗУ МИНЕРАЛЬНЫХ СИСТЕМ	5
Относительные химические потенциалы компонентов в газовой фазе и надкритических флюидах	13
Относительные химические потенциалы в жидких фазах	16
Активности компонентов в смешанных кристаллах	19
Глава 2. АКТИВНОСТИ ПЕТРОГЕННЫХ КОМПОНЕНТОВ В ИЗВЕРЖЕННЫХ ГОРНЫХ ПОРОДАХ.	33
Глава 3. ЛЕТУЧЕСТИ КИСЛОРОДА В ЭНДОГЕННЫХ ПРОЦЕССАХ	38
Глава 4. ОТНОСИТЕЛЬНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ И КОНЦЕНТРАЦИИ ВОДЫ В МАГМАТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ	47
Термодинамика ликвидусных взаимоотношений в системах силикат - вода при независимых вариациях P_{H_2O} и $P_{общ}$	47
Диаграмма ликвидуса системы гранит-вода при $P_{H_2O} < P_{общ}$	49
Глава 5. ДВУОКИСЬ УГЛЕРОДА В ЮВЕНИЛЬНЫХ ФЛЮИДАХ	61
Глава 6. РЕЖИМ СЕРЫ В ПОЗДНЕМАГМАТИЧЕСКИХ И ПОСТМАГМАТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ	69
Летучести серы во флюидах, равновесных с гранитоидами	69
Режим серы при формировании гидротермальных месторож- дений	73
Глава 7. СОЕДИНЕНИЯ ХЛОРА В ПОЗДНЕМАГМАТИЧЕСКОМ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИИ	74
Фазовые равновесия в системах силикат - NaCl.	74
Термодинамические свойства расплавов системы NaCl- H ₂ O при высоких температурах и давлениях	78
Теоретическое построение диаграмм состояния тройных систем типа силикат - хлорид - вода	83
Система NaCl-Na ₂ Si ₂ O ₅ -H ₂ O	87
Система кварц - альбит - галит - вода	91
Система диопсид - галит - вода	104
Опыты в других системах типа силикат - галит - вода	109
Равновесия в системах гранит - NaCl - KCl - H ₂ O и гра- нодиорит - NaCl - KCl - H ₂ O при давлении 2 кбар	115
Обменные равновесия с участием галоидных соединений между апатитом и водным флюидом	132

Приложение экспериментальных и расчетных данных по системам с хлоридами к анализу природных процессов . . .	138
Глава 8. УЧАСТИЕ ФТОРА В ПРОЦЕССАХ МАГМАТИЧЕСКОЙ ДИСТИЛЛЯЦИИ . . .	145
Глава 9. ТЕМПЕРАТУРНЫЕ УСЛОВИЯ РАВНОВЕСИЙ ВОДНЫХ ФЛЮИДОВ С ГРАНИТОИДАМИ	153
Глава 10. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РУДНЫХ КОМПОНЕНТОВ МЕЖДУ ФАЗАМИ МАГМАТИЧЕСКИХ СИСТЕМ	156
Принципы термодинамического анализа поведения изоморфных примесей при кристаллизации магм	156
Теория баланса масс в приложении к поведению примесей рудных металлов в ходе фазовых переходов в природных системах	159
Оценки комбинированных коэффициентов распределения рудных элементов в кислых магматических системах	163
Принципы анализа распределения рудных микрокомпонентов в процессе ретроградной магматической дистилляции	172
Переход рудных компонентов в водно-солевые флюиды кислых интрузивных систем	181
Общие выводы об условиях выноса рудных компонентов магматическими флюидами	206
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	209
ЛИТЕРАТУРА	216

Игорь Дмитриевич Рябчиков

ТЕРМОДИНАМИКА ФЛЮИДНОЙ
ФАЗЫ ГРАНИТОИДНЫХ МАГМ

Утверждено к печати Институтом
геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии
Академии наук СССР

Редактор Л.А. Николаева
Художественный редактор А.Н.Жданов
Технический редактор Г.В. Лазарева

Подписано к печати 28/2-75 г.
Т - 03057
Усл.печ.л. 14,5. Уч.-изд.л. 15,4
Формат 70x108 1/16. Бумага офс. № 1
Тираж 800 экз. Тш. зак. 1687
Цена 1р.54к.

Книга издана офсетным способом

Издательство "Наука", 103717 ГСП,
Москва, К-62, Подосенский пер., 21
1-я типография издательства "Наука".
199034, Ленинград, В-34, 9 линия, 12

Исправления и опечатки

Страница	Строка	Напечатано	Должно быть
19	4 сн.	Grover,	Grover,
		F^{3+}	Fe^{3+}
44	10 сн.		$P\Delta V_{A}^{пл}$
53	1 св.	$P\Delta U_{A}^{пл}$	$P\Delta V_{A}^{пл}$
79	Ф-ла (129)	$(1-X_{NaCl}^L)^2$ 3920	$(1-X_{NaCl}^L)^3$ 3920
80	Ф-ла (130)	$= - \frac{R \ln X_{NaCl}^L}{\Delta V_{NaCl}^{пл}}$	$- \frac{R \ln X_{NaCl}^L}{\Delta V_{NaCl}^{пл}}$
136	8 сн.	$(L41)^1$	$(144)^1$
173	14 св.	(K^F)	(K^S)
173	15 св.	(K^S)	(K^{Fl})

1 р. 54 к.

18412