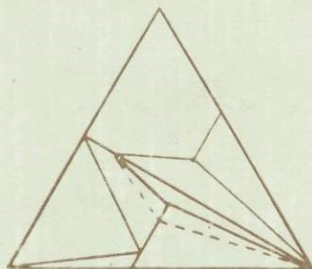

ОЧЕРКИ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ
ПЕТРОЛОГИИ





*Дмитрий Сергеевич
КОРЖИНСКИЙ
(1899–1985 гг.)*

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ МИНЕРАЛОГИИ

ОЧЕРКИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ ПЕТРОЛОГИИ

Выпуск XIV

*Памяти академика
Д.С. КОРЖИНСКОГО*

Ответственные редакторы
В.А. ЖАРИКОВ, В.В. ФЕДЬКИН

18461



МОСКВА «НАУКА»

1987



Очерки физико-химической петрологии. Вып. XIV: Памяти академика Д.С. Коржинского. М.: Наука, 1987.

Результаты экспериментальных и теоретических исследований обобщены в русле главных научных направлений, выдвинутых академиком Д.С. Коржинским. Рассмотрен широкий круг вопросов флюидно-магматического взаимодействия, метамагматизма, метаморфизма, метасоматизма и гидротермального минералообразования. Приведены данные по развитию теоретических идей Д.С. Коржинского, их экспериментальному воплощению и практической интерпретации.

Книга предназначена для геологов, петрологов, геохимиков, минералогов, специалистов в области физико-химической геохимии и гидротермального рудообразования.

Рецензенты:

член-кор. *И.Д. Рябчиков*,
д-р геол.-минерал. наук *К.И. Шмулович*

ПАМЯТИ АКАДЕМИКА ДМИТРИЯ СЕРГЕЕВИЧА КОРЖИНСКОГО

В 1989 г. академику Дмитрию Сергеевичу Коржинскому исполнилось бы девяносто лет. 17 ноября 1985 г. его не стало. Ушел из жизни выдающийся ученый современности, обогативший геологию научными трудами первостепенного значения, трудами, которые определили развитие многих разделов наук о Земле на многие годы. Светлой памяти Дмитрия Сергеевича Коржинского посвящают этот труд его ученики.

Д.С. Коржинский родился 13 сентября 1899 г. в Петербурге в семье известного ученого-ботаника академика С.И. Коржинского. Отец умер рано (в 1900 г.), и Дмитрия Сергеевича воспитывала мать — Ольга Михайловна, женщина образованная, умная, чуткая и своеобразная. Она глубоко чувствовала неординарность природы маленького Мити и отправила его в школу только в пятый класс. Дмитрий Сергеевич вспоминал, что очень переживал это: "Все ходят в школу, а я позанимаюсь часа два и "балбесничаю" весь день, но мама говорила, что если с раннего детства много учить, то станешь тупым, лучше если ты все узнаешь, когда начнешь соображать". Семья Коржинских нуждалась, и с 16 лет Дмитрий Сергеевич зарабатывал уроками, а после окончания реального училища служил десятником на изыскании трассы Северо-Уральской железной дороги.

В 1920 г., проходя службу в рядах Красной армии, Дмитрий Сергеевич сдал экстерном экзамены за первый курс и в 1921 г. был принят на геолого-разведочный факультет Горного института в Петрограде. Не обошлось в учебе и без некоторых курьезов. Учебников не хватало, ответы на некоторые вопросы приходилось "придумывать" самому. Рассказывая профессору физики про осмотическое давление, Дмитрий Сергеевич привел его в изумление. После долгих раздумий профессор сказал: "Не знаю, кто Вам это объяснил, но осмотическое давление Вы понимаете лучше, чем мы, специалисты".

С 1921 г. началась и геологическая деятельность Д.С. Коржинского — каждое лето он участвует в экспедициях Геологического комитета, зимой занят на подсобных работах в Геолкоме, а когда приходится туго — подрабатывает грузчиком в порту.

Горный институт в Петрограде был одним из главнейших центров геологической науки России и славился плеядой выдающихся ученых и профессоров. Непосредственными учителями Д.С. Коржинского были В.Н. Лодочников и А.Н. Заварицкий. На последних курсах учебы в институте Д.С. Коржинский выполнил свои первые научные работы, затрагивающие тонкие вопросы методики исследования минералов на Федоровском столике (опубликованы позднее — в 1929 г.). В этих работах сразу проявилась глубина природы исследователя: предложенные Д.С. Коржинским методические приемы вошли теперь во все учебники по кристаллооптике и федоровскому методу. Примечательным и пророческим оказалось суждение известного профессора Горного института А.К. Болдырева о студенте Коржинском: "Удивляюсь, как человек с математическими способностями может заниматься такими вещами, как геология. Впрочем, из этого может получиться что-нибудь интересное".

Касаясь как-то выбора своей профессии, Дмитрий Сергеевич сказал: "Конечно, было тут и дело случая. Горный институт находился ближе к тому месту, где я служил (нередко на зачеты приходилось ходить в "самоволку" — через окно казармы). Иногда потом я подумывал, не поменять ли институт, но я так любил скакать на лошади, лазать

по кручам, продираться сквозь дебри, такую радость жизни испытывал от этого... И настораживали порядок, благочинность, какая-то ортодоксальность на кафедрах физики и химии в ту пору..."

В 1925 г. (за год до окончания Горного института) Д.С. Коржинский поступает на работу в Геологический комитет (потом ЦНИГРИ, сейчас ВСЕГЕИ), работает младшим геологом, затем старшим геологом, а с 1932 по 1937 г. — заведующим петрографической секцией (сменив на этом посту В.Н. Лодочникова). С энтузиазмом и энергией занимается Д.С. Коржинский сначала геологической съемкой в Казахстане (1926—1928 гг.) и в Восточной Сибири (1929—1932 гг.), а затем детальными петрологическими исследованиями в Восточной Сибири (1932—1937 гг.). Наверное, в этот период, смолоду, были заложены удивительно глубокие основы его геологических и петрологических знаний. В 50-е годы и позднее существовало устойчивое мнение о Д.С. Коржинском как крупном теоретике, приверженце абстрактных теоретических построений. В этом, конечно, есть правда — Д.С. Коржинскому принадлежат наиболее выдающиеся теоретические достижения в области наук о веществе Земли. Но эти достижения не дедукция, а результат глубокого понимания и обобщения открытых им эмпирических природных закономерностей. А уровень абстракции в теоретических схемах показывает, насколько хорошо Дмитрий Сергеевич отдавал себе отчет в существовании процесса и предложенной теоретической модели. Он был удивительно строг в своих построениях и не мог заменить, например, в схеме зональности фазу "А" на какой-нибудь подходящий минерал, поскольку это вносило второстепенные, но важные дополнения, не учтенные моделью (хотя этого бы никто тогда и не заметил и оно, действительно, имеет второстепенное значение). Д.С. Коржинский был, несомненно, лучшим петрографом-микроскопистом. Когда попытки определить минерал под микроскопом при помощи справочников ни к чему не приводили, оставался один путь — показать шлиф Дмитрию Сергеевичу. Он очень любил смотреть шлифы (и делал это всю жизнь). Наверное, они отвечали ему тем же и рассказывали ему одному что-то свое, сокровенное. Откуда же иначе он так хорошо понимал что, когда и как с ними произошло.

В.Н. Лодочников, большой знаток микроскопии, человек категоричных и острых суждений, неодобрительно относясь к теоретическим занятиям Дмитрия Сергеевича, говорил: "Был в России один петрограф — Митька Коржинский, и тот в физико-химию подался".

В те годы, как, впрочем, и всю жизнь, Д.С. Коржинский работает очень много: утром, быстрым шагом или вприпрыжку (трусцой — как теперь говорят) спешил он на работу на Васильевский остров, в Геолком, работал до двух часов, потом домой, обедал, иногда спал и с четырех до десяти-одиннадцати вечера снова в Геолкоме. С утра серьезная работа — статьи, потом шлифы, заседания, вечером много читал — специальные, иностранные, философские статьи, книги, текущие дела. Такой распорядок он сохранил на всю жизнь — изменилось только время пребывания на службе. Но на работу и домой — всегда пешком, вплоть до глубокой старости. По дороге стихи для себя читает, анекдоты рассказывает или сочиняет их.

Итоги исследований периода 1929—1937 гг. весьма значительны в региональном, практическом и теоретическом аспектах. Отметим только самые главные результаты. Сделанное им расчленение архея Алданского щита и поныне лежит в основе шкалы докембрия Восточной Сибири. Исследования флогопитовых и лазуритовых месторождений Прибайкалья привели к разработке новой — контактово-реакционной теории их образования и выявлению общих закономерностей флогопитовой минерализации в древних толщах. На этой основе Д.С. Коржинским была предсказана флогопитоносность новой Алданской провинции, где впоследствии были открыты крупные месторождения флогопита.

В эти годы Д.С. Коржинским разработан метод парагенетического анализа минеральных фаций, вскрыты общие закономерности ассоциаций минералов в породах архея Восточной Сибири, выявлены главные тенденции изменения состава сосуществующих минералов в зависимости от степени и параметров метаморфизма, разработана общая

концепция минеральных фаций и минеральных фаций глубинности в частности. "Эти мысли (концепцию минеральных фаций), — написал в 1934 г. крупнейший западный петролог П. Эскола, — Коржинский развил так далеко, что мы еще не в состоянии за ним следовать" [Дмитрий Сергеевич Коржинский: Материалы к биобиблиографии ученых СССР. М.: Изд-во АН СССР, 1959. С. 8].

Действительно, почти 20 лет спустя, начиная с 50-х годов, метод минеральных фаций получит широкое развитие: исследования закономерностей состава сосуществующих минералов стали основой геотермометрии минеральных и особенно метаморфических фаций; разнообразные экспериментальные исследования минеральных равновесий и распределения компонентов между минералами позволили "прокалибровать" T - P условия и флюидный режим образования многих метаморфических фаций. В предлагаемом сборнике несколько статей (В.И. Фонарева и А.А. Графчикова, Л.Я. Арановича, К.И. Шмуловича и В.В. Федькина, частично В.Л. Русинова) посвящены развитию концепции минеральных фаций, излагается современный подход к определению параметров и условий метаморфизма.

В 1937 г. академик А.Е. Ферсман (говорят, что он любил "селекционировать" таланты) приглашает Д.С. Коржинского в Москву в Ломоносовский институт геохимии и минералогии АН СССР. Дмитрий Сергеевич за три с небольшим месяца пишет и в феврале 1938 г. блестяще защищает докторскую диссертацию — свою знаменитую работу "Факторы минеральных равновесий и минералогические фации глубинности" (опубликована в 1940 г. [11]), в которой впервые в мировой литературе последовательно были рассмотрены факторы и изложена концепция фаций метаморфизма.

Важную помощь в формировании новой общей концепции метаморфизма, вероятно, сыграл и курс лекций по этой дисциплине, который Д.С. Коржинский читал в Ленинградском горном институте (ученая степень кандидата геолого-минералогических наук была присуждена Д.С. Коржинскому без защиты диссертации в 1937 г.). Кроме упомянутой работы [11], результаты исследований по докембрию Восточной Сибири, его сплюснутости, по теории метаморфизма опубликованы в четырех монографиях [2, 3, 17, 21] и ряде статей [1, 5–10, 12].

С 1938 г. Д.С. Коржинский работает в Ломоносовском институте геохимии и минералогии АН СССР, который затем вошел в состав Института геологических наук (ИГН) АН СССР, в должности старшего научного сотрудника. В 1955 г. ИГН АН СССР был разделен на два института и в одном из них — в Институте геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии АН СССР в должности заведующего отделом метаморфизма и метасоматизма Д.С. Коржинский проработал 30 лет, до конца своей жизни.

Со второй половины 1938 г. Д.С. Коржинский приступает к изучению скарновых месторождений Урала (1938–1945 гг.), Средней Азии (1946–1950 гг.) и Якутии (1950–1955 гг.). Особенно детально изучал Д.С. Коржинский Турьинские скарновые месторождения меди [25], на которых он работал несколько военных лет. Новая теория контактово-реакционного образования скарнов [14, 18, 22, 25], выявление ряда общих физико-химических и геологических закономерностей послемагматических процессов [16, 20, 21, 23, 25, 28] явились важными результатами исследований Д.С. Коржинского в этот период. Разнообразные аспекты геологии, минералогии и петрологии скарновых месторождений, физико-химические (теоретические и экспериментальные) исследования процессов образования и оруденения скарнов получают глубокое и разностороннее развитие в работах учеников Д.С. Коржинского, обеспечивая лидерство в этом направлении в мировой науке. Один из интересных вопросов, поднятых Д.С. Коржинским, — о десиликации при прогрессивном контактовом метасоматизме — обсуждается ниже в статье Н.Н. Перцева.

Однако главнейшим — несравненным — творческим достижением Д.С. Коржинского в конце 40-х — начале 50-х годов была разработка термодинамической модели природных систем как особого типа открытых систем с вполне подвижными компонентами. Мысли о различном режиме компонентов в природных процессах как самой общей

геохимической закономерности появились в виде эмпирического обобщения у Дмитрия Сергеевича много раньше [4, 15, 19]. Однако строгое термодинамическое рассмотрение этого явления было проведено в 1949–1950 гг. [26, 27, 29, 30, 46]. Небезынтересно напомнить, что непосредственным поводом для этого послужило общее неприятие самого принципа и настоятельная рекомендация А.И. Заварицкого глубоко разработать его математически и термодинамически: "Вы обязаны это сделать, раз Вы подняли эти вопросы".

В результате – выдающиеся достижения в области наук о веществе Земли, в физической химии и термодинамике – открытие термодинамической сущности природных систем как особого типа открытых систем с вполне подвижными компонентами (ВПК). Это явилось открытием и для геологии, и для физической химии – ведь с середины прошлого века в термодинамике все было чинным и устоявшимся, и вдруг новый класс систем. Признание термодинамики систем с ВПК – как всякого принципиально нового – проходило трудно: через недоумение, непонимание и отрицание, что нашло отражение на страницах специальных журналов; через дискуссии, подчас очень острые, на заседаниях, в печати – даже в среде термодинамиков и физико-химиков. В 1949 г. на Курнаковских чтениях Д.С. Коржинским были изложены принципы термодинамики систем с ВПК [27], и лишь в 1959 г. в журнале "Геохимия" опубликовано мнение Комиссии по химической термодинамике, куда входили виднейшие наши специалисты, о том, что с позиций термодинамики системы с ВПК и их потенциалы являются законными, что же касается их приложения, нужны ли они – пусть решают геологи. Они оказались очень нужными. Было установлено, что природные процессы осуществляются в особых системах с ВПК, каких не знала классическая термодинамика, и именно потому попытки приложения методов термодинамики к природным системам были неудачными. Системы с ВПК явились фундаментом для широкого распространения методов термодинамики и физико-химического анализа в геологии. Началось это в 60-х годах, после выхода трудов учеников Д.С. Коржинского, показавших эффективность применения "метода Коржинского" для решения геологических задач. В 1959 г. Дж. Томпсон в "Research in geochemistry" опубликовал реферат работ Д.С. Коржинского по рассматриваемой проблеме как знак признания и наставления американским исследователям. В настоящее время термодинамические методы исследования природных процессов представляют один из наиболее распространенных и эффективных способов познания физико-химических закономерностей образования минералов, горных пород и руд. Основное внимание уделяется термодинамическим расчетам и термодинамическому моделированию природных систем и простейших процессов. На системы с ВПК распространяются принципы термодинамики необратимых процессов. Не разработанным оказался вопрос о парциальных величинах в системах с ВПК – рассмотрению этих важных соотношений посвящена статья В.А. Жарикова в этом сборнике.

50-е годы были удивительно продуктивными для Д.С. Коржинского. Была опубликована серия статей [30–34, 36, 37, 39, 40], а позднее монография (первое издание – в 1969 г. [75], второе, дополненное, – в 1982 г. [93]), в которых была развита теория метасоматической зональности. Теория метасоматической зональности и ее фундаментальное положение о метасоматической колонке как совокупности одновременно образованных метасоматических зон в принципе отличались от распространенных тогда генетических представлений о метасоматических процессах. Принципиально отличался и методический подход: вместо предполагаемых и расплывчатых соображений о том, как это представляется исследователю, – строгие математические модели главных типов метасоматоза с математическими и графическими следствиями, определяющими главные их свойства.

При разработке теории метасоматической зональности Д.С. Коржинским особенно четко и обдуманно был применен один из главных методов физической геохимии – метод теоретического физико-химического моделирования, когда на основании общих принципиальных признаков рассматриваемых объектов и общих законов физической

химии строится теоретическая (математическая) модель явлений, следствия из которой отражают главные свойства объекта. Принципиальная (для геологии) новизна подхода, абстрактная форма выражения результатов оказались полной неожиданностью для современников — ничего подобного в трудах и умах исследователей в то время не было. Понадобились годы, чтобы теория метасоматической зональности завоевала признание. Большое значение для этого имел знаменитый "Очерк метасоматических процессов" Д.С. Коржинского [38, 41, 64, 66], где в популярной форме были изложены основы теории, дан обзор главных метасоматических процессов, и труды его учеников и последователей. "Очерк метасоматических процессов" и "Теория метасоматической зональности" [75, 76] Д.С. Коржинского переведены во многих странах [73, 78—80].

В области метасоматизма советская наука продолжает уверенно занимать лидирующее место в мире. Наряду с детальными исследованиями различных метасоматических формаций, два важных новых направления в развитие идей Д.С. Коржинского возникли в Институте экспериментальной минералогии АН СССР. Это — экспериментальное моделирование метасоматической зональности и физико-химическое (экспериментальное и путем математического моделирования) исследование метасоматических систем при различных факторах метасоматизма. В предлагаемом сборнике читатель найдет статьи на эти темы Г.П. Зарайского и В.Н. Балашова, В.Л. Русинова.

В 1956 г. в докладе на юбилее А.Г. Бетехтина Д.С. Коржинский выдвинул [47] общую концепцию кислотно-основной эволюции гидротермальных растворов. В отличие от господствовавших в те времена "пульсационных" представлений Д.С. Коржинский предполагает эволюционное развитие гидротермального процесса, причем главным, определяющим является закономерное во времени (и в пространстве) изменение кислотности магматогенных послемагматических растворов. Принципиальная новизна концепции состояла в том, что изменение кислотности связывалось с процессами эволюции самих гидротермальных растворов вследствие их уплотнения при понижении температуры и кислотно-основного фильтрационного эффекта. Любопытно, что идея эволюции кислотности послемагматических растворов уже содержалась в "Очерках метасоматических процессов" [38, 41], где роль главного фактора эволюции отводилась температуре. Обращался ранее Д.С. Коржинский и к возможной геохимической роли фильтрационного эффекта [23]. Объединение этих двух факторов, ответственных за разные этапы послемагматического процесса, предположение о кислотно-основной дифференциации растворов вследствие фильтрационного эффекта привели к единой стройной концепции, являющейся в настоящее время единственной общей теорией гидротермального процесса. Ни одно другое открытие Д.С. Коржинского не встречало такого немедленного и бурного отклика последователей, как гипотеза кислотно-основной гидротермальной эволюции. Буквально через полгода на страницах разных журналов появилось множество статей, объясняющих закономерности минералообразования на тех или иных объектах изменением кислотности гидротермальных растворов. Ситуация в общем понятная: ощущение какой-то пока неясной, но единой причины, вызывающей смену одних процессов другими, владело исследователями. Нужно было лишь догадаться об этой причине, "выудить" ее из громадного множества фаций, этапов и генераций, выделением которых так увлекались тогда. Это удалось Д.С. Коржинскому, и, в отличие от всех предыдущих открытий, — мгновенное благодарное признание последователей. Сложнее обстояло дело с экспериментальным физико-химическим обоснованием гипотезы. Понадобились годы трудной работы учеников Д.С. Коржинского, чтобы достаточно полно и корректно охарактеризовать эти явления. Все это открыло совершенно новую для геологии область, изучающую физико-химические свойства и динамику растворов в тонкопористых средах. Много необычного еще ждет нас на этом пути.

Возникновение растворов повышенной кислотности (с потенциальной волной кислотных компонентов, проявляющейся при просачивании в тонкопористых средах) связано с особенностями эволюции магм. К вопросам эволюции магматических рас-

плавов в условиях систем с ВПК Д.С. Коржинский на протяжении 30 лет обращался неоднократно, расширяя и видоизменяя круг своих интересов: магмы как системы с вполне подвижным режимом щелочей и воды [19, 48, 59], зависимость парагенезисов магматических пород от щелочности флюидов [19, 43, 58, 91], трансмагматические флюиды [43, 70, 74], кислотно-основное взаимодействие компонентов в магмах [48, 52, 68, 88], гранитизация как магматическое замещение [35, 86], метамагматизм в гранитоидных и основных магмах [84, 85, 92] и др. Последние два направления сейчас особенно привлекают внимание исследователей, и в настоящем сборнике различными аспектами проблемы магматического замещения посвящены три статьи — С.Н. Гавриковой, А.А. Маракушева и Л.Л. Перчука. Вопросы метамагматизма рассматриваются В.Н. Зыряновым.

Д.С. Коржинский был несомненным лидером петрологии, минералогии и геохимии. Неоднократно ему приходилось разъяснять главные методические особенности и направления развития этих наук [24, 57]. Удивительна глубина его проникновения и предвидения. Конечно, наступает уже другое время. Науки о веществе Земли развиваются, наверное, несколько быстрее других геологических наук — новые методы экспериментального и математического моделирования, исследования вещества смещают акценты, приносят новые важные количественные результаты. Однако в принципиальных вопросах физико-химической геологии значение достижений Д.С. Коржинского будет вечным, они лежат в основе этого нового направления науки.

В.А. Жариков

БИБЛИОГРАФИЯ ГЛАВНЫХ ТРУДОВ Д.С. КОРЖИНСКОГО

1. Термодинамика и геология некоторых метаморфических реакций с выделением газовой фазы // Зап. Всерос. минерал. о-ва. Сер. 2. 1935. Ч. 64, вып. 1. С. 1–20.
2. Петрология архейского комплекса Алданской плиты (пересечение по р. Тимптон). Л.; М.: ОНТИ: Гл. ред. геол.-развед. и геодез. лит. 1936. 75 с.
3. Архейские мраморы Алданской плиты и проблема фаций глубинности. Л.; М.: ОНТИ: Гл. ред. геол.-развед. и геодез. лит. 1936. 54 с.
4. Подвижность и инертность компонентов при метасоматозе // Изв. АН СССР. Отд.-ние математ. и естеств. наук, 1936. № 1. С. 35–59.
5. Парагенетический анализ кварцосодержащих бедных кальцием кристаллических сланцев архейского комплекса Южного Прибайкалья // Зап. Всерос. минерал. о-ва. Сер. 2. 1936. Ч. 65, вып. 2. С. 247–280.
6. Петрологический анализ флогопитовых и мусковитовых месторождений Восточной Сибири // Слюды СССР. Л.; М.: ОНТИ: Гл. ред. геол.-развед. и геодез. лит. 1937. С. 93–114.
7. Мусковитовые пегматиты Станового хребта в районе Амуро-Якутской магистрали // Там же. С. 473–478.
8. Фации глубинности минералогических явлений // Междунар. геол. конгр. XVII сес., СССР, 1937 г. М.; Л.: ОНТИ: Гл. ред. горно-топлив. и геол.-развед. лит. 1937. С. 112–113.
9. Кристаллические толщи Юго-Западного Прибайкалья // Междунар. геол. конгр. XVII сес., Сибирская экскурсия, Восточная Сибирь. Л.: М.: ОНТИ: Гл. ред. геол.-развед. и геодез. лит. 1937. С. 63–88.
10. Зависимость минералообразования от глубины: (Извлечение из доклада Конгрессу "Фации глубинности минералогических процессов") // Зап. Всерос. минерал. о-ва. Сер. 2. 1937. Ч. 66, вып. 2. С. 369–384.
11. Факторы минеральных равновесий и минералогические фации глубинности. М.: Изд-во АН СССР, 1940. 136 с.
12. Минералогические фации глубинности // Тр. XVII сес. Междунар. геол. конгр., СССР, 1937 г. М.: ГОНТИ: Нефть и горно-топлив. лит. 1940. Т. 5. С. 99–107. – То же на фр. яз.
13. Жидкие включения как причина мнимой пелитизации полевых шпатов // Докл. АН СССР. 1940. 29, № 2. С. 115–117.
14. Контактные реакционно-метасоматические месторождения // Там же. 1941. 33, № 2. С. 143–145.
15. Понятие о геохимической подвижности элементов // Зап. Всерос. минерал. о-ва. Сер. 2. 1942. Ч. 71, вып. 3/4. С. 160–167.
16. Закономерности оруденения на Турьинских медных рудниках // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1943. № 1. С. 42–46.
17. Закономерности ассоциации минералов в породах архея Восточной Сибири. Л.: Изд-во АН СССР, 1945. 111 с.
18. Образование контактовых месторождений // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1945. № 3. С. 12–33.
19. Принцип подвижности щелочей при магматических явлениях // Академику Дмитрию Степановичу Белянкину к семидесятилетию со дня рождения и сорокапятилетию научной деятельности. М.: Изд-во АН СССР, 1946. С. 242–261.
20. Метасоматическая зональность при околотрецинном метаморфизме и жилы // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. Сер. 2. 1946. Ч. 75, вып. 4. С. 321–332.
21. Биметасоматические флогопитовые и лазуритовые месторождения архея Прибайкалья. М.: Изд-во АН СССР, 1947. 164 с.
22. Образование контактовых месторождений // Юбилейная сессия Академии наук СССР 15 июня–3 июля 1945 г. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1947. Т. 2. С. 293–321.
23. Фильтрационный эффект в растворах и его значение в геологии // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1947. № 2. С. 35–48.
24. Методические направления физико-химической петрологии в СССР // Юбилейный сборник, посвященный 30-летию Великой Октябрьской революции. М.: Изд-во АН СССР. 1947. С. 61–80.
25. Петрология Турьинских скарновых месторождений меди. М.: Изд-во АН СССР, 1948. 147 с.
26. Открытые системы с вполне подвижными компонентами и правило фаз // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1949. № 2. С. 3–14.
27. Термодинамические потенциалы открытых систем и пример их применения в геохимии // Изв. СФХА. 1949. 19. С. 41–50.
28. Поправка к статье Н.И. Наковника "Алунит, его типы и связь с боковыми породами и рудными жилами" // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. Сер. 2. 1949. Ч. 78, вып. 1. С. 80.
29. Phase rule and geochemical mobility of ele-

- ments // Intern. Geol. Congr. Rep. XVIII Sess. Gr. Brit., 1948. Pt 2. Proc. Sec. A. Problems of geochemistry. L., 1950. P. 50–65. Текст на англ. и рус. яз.
30. Факторы равновесия при метасоматозе // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1950. № 3. С. 21–49.
 31. Факторы равновесия при метасоматозе // Вестн. АН СССР. 1950. № 4. С. 99–100.
 32. Вывод уравнения инфильтрационной метасоматической зональности // Докл. АН СССР. 1951. 77, № 2. С. 305–308.
 33. Общие свойства инфильтрационной метасоматической зональности // Там же. 78, № 1. С. 95–98.
 34. Инфильтрационная метасоматическая зональность и образование жил // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1951. № 6. С. 64–86.
 35. Гранитизация как магматическое замещение // Там же. 1952. № 2. С. 56–69.
 36. Вывод уравнения простой диффузионной метасоматической зональности // Докл. АН СССР. 1952. 84, № 4. С. 761–764.
 37. Различие инфильтрационной и диффузионной метасоматической колонки в отношении минералов переменного состава // Там же. 86, № 3. С. 597–600.
 38. Очерк метасоматических процессов // Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях. М.: Изд-во АН СССР, 1953. С. 332–452.
 39. Теория инфильтрационного метасоматоза с образованием реакционных минералов // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1953. № 4. С. 13–35.
 40. Инфильтрационный метасоматоз при наличии температурного градиента и приконтактовое метасоматическое выщелачивание // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. Сер. 2. 1953, Ч. 82, вып. 3. С. 161–172.
 41. Очерк метасоматических процессов // Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях. 2-е изд. М.: Изд-во АН СССР, 1955. С. 338–456.
 42. Эндогенные метасоматические процессы и проблема богатых руд в Курской магнитной аномалии // Железистые кварциты и богатые железные руды Курской магнитной аномалии // Под ред. И.П. Бардина. М.: Изд-во АН СССР, 1955. С. 246–251.
 43. Проблемы петрографии магматических пород, связанные со сквозьмагматическими растворами и гранитизацией // Магматизм и связь с ним полезных ископаемых. М.: Изд-во АН СССР, 1955. С. 220–234.
 44. Вывод термодинамических потенциалов систем с подвижными компонентами // Докл. АН СССР. 1956. 106, № 2. С. 295–298.
 45. Зависимость активности компонентов от кислотности раствора и последовательность реакций при послемагматических процессах // Геохимия. 1956. № 7. С. 3–10.
 46. Физико-химические основы анализа парагенезисов минералов. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 184 с.
 47. Режим кислотности послемагматических растворов // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1957. № 12. С. 3–12.
 48. Кислотность–щелочность как главнейший фактор магматических и послемагматических процессов // Вопросы магматизма и металлогении СССР. Ташкент: Изд-во АН УзССР, 1958. С. 22–35.
 49. Гидротермальная кислотно-щелочная дифференциация // Докл. АН СССР. 1958. 122, № 2. С. 267–270.
 50. Экстремальные состояния в системах с вполне подвижными компонентами // Журн. физ. химии. 1958. 32, вып. 7. С. 1536–1544.
 51. Physico-chemical basis of the analysis of the paragenesis of minerals: Transl. from Russian. N.Y.; L.: Consult. Bur. INC: Chapman and Hall, 1959. 142 p.
 52. Кислотно-основное взаимодействие компонентов в силикатных расплавах и направленные котектических линий // Докл. АН СССР, 1959. 128, № 2. С. 383–386.
 53. The advancing wave of acidic components in ascending solutions and hydrothermal acid-base differentiation // Geochim. et cosmochim. acta. 1959. 17, N 1. P. 17–20.
 54. Кислотность–щелочность при магматических процессах // XXI МГК: Докл. сов. геологов. Пробл. 14: "Гранито-гнейсы". Киев, 1960. С. 7–17.
 55. Особенности послемагматических явлений в вулканических формациях в зависимости от глубинности // Докл. АН СССР. 1960. 133, № 5. С. 1194–1197.
 56. Минеральные парагенезисы системы $MgO-SiO_2-H_2O-CO_2$ и режим воды и углекислоты при метаморфизме // Минерал. сб. Львов. геол. о-ва. 1960. № 14. С. 34–49.
 57. Роль щелочности в образовании чарнокитовых гнейсов // Тр. Вост.-Сиб. геол. ин-та. Сер. геол. 1961. Вып. 5. С. 50–61.
 58. Проблемы физико-химической теории петрологических процессов // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1962. Вып. 1. С. 10–25.
 59. Поведение воды при магматических и послемагматических процессах // Геология руд. месторождений. 1962. № 5. С. 3–12.
 60. Теория экстремальных состояний и их значение для минеральных систем // Химия земной коры. М.: Изд-во АН СССР, 1963. Т. 1. С. 63–85.
 61. Соотношение между активностью кислорода, кислотностью и восстановительным потенциалом при эндогенном минералообразовании // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1963, № 3. С. 54–62.
 62. Термодинамические потенциалы открытых систем, кислотность и восстановительный потенциал которых определяются внешними условиями // Докл. АН СССР. 1963. 152, № 2. С. 430–433.
 63. Режим кислотности при послемагматических процессах // XXII МГК: Докл. сов. геологов. М.: Наука, 1964. С. 9–18.
 64. An outline of metasomatic processes / Transl.

- M.E. Burgunker // Internat. Geol. Rev. 1964. 6, N 10. P. 1713-1734.
65. The theory of systems with perfectly mobile components and processes of mineral formation // Amer. J. Sci. 1965. 263. P. 193-205.
 66. Abri der metasomatischen Prozesse. B.: Akad. Verl., 1965. (Übertragung).
 67. Проблемы формирования и оруденения гипербазитовых массивов // Геология руд. месторождений. 1966. № 2. С. 16-20.
 68. Кислотно-основное взаимодействие компонентов в расплавах // Исследование природного и технического минералообразования: (По материалам VII совещ. по эксперим. и технич. минералогии и петрографии). М.: Наука, 1966. С. 5-9.
 69. Общие закономерности постмагматических процессов // Метасоматические изменения боковых пород и их роль в рудообразовании: (Тр. I конф. по околоруд. метасоматизму). М.: Недра, 1966. С. 7-15.
 70. Режим кислотности и щелочнометальности трансмагматических растворов // Проблемы кристаллохимии минералов и эндогенного минералообразования. М.: Наука, 1967. С. 163-169.
 71. Factors determining acidity and basicity of the environment of mineral formation // Miner. deposita. 1967. 2. P. 1-4.
 72. Mobility and inertness of components in metasomatism // Source book in geology, 1900-1950. Cambridge, 1967. P. 290-303.
 73. The theory of metasomatic zoning: A report prepared for a lecture tour in France in 1967 // Miner. deposita. 1968. 3, N 3. P. 222-231.
 74. Трансмагматические потоки растворов подкорового происхождения и их роль в магматизме и метаморфизме // XXIII МГК: Докл. сов. геологов. М.: Наука, 1968. С. 69-74.
 75. Теория метасоматической зональности. М.: Наука, 1969. 112 с.
 76. Теория метасоматической зональности и оруденение // Проблемы геологии минеральных месторождений, петрологии и минералогии. М.: Наука, 1969. С. 121-133.
 77. Математическая модель вертикальной зональности постмагматического процесса с телескопированием // Докл. АН СССР. 1969. 185, № 6. С. 1346-1349.
 78. Theory of metasomatic zoning. Oxford: Clarendon press, 1970. 162 p.
 79. Физико-химические основы анализа парагенезисов минералов. 1970. На яп. яз.
 80. Теория метасоматической зональности. 1970. 64 с. На яп. яз.
 81. Проблемы метасоматических процессов // Проблемы метасоматизма: (Тр. II конф. по околоруд. метасоматизму). М.: Недра, 1970. С. 14-21.
 82. Проблема миналов и экстремальные состояния // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. 1972. Ч. 101, вып. 3. С. 253-263.
 83. Теоретические основы анализа парагенезисов минералов. М.: Наука, 1973. 288 с.
 84. Метамагматические процессы: (Из докл. на теорет. конф.: "Геология и генезис мусковитовых пегматитов", Ленинград, 1973 г.) // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1973. № 12. С. 3-6.
 85. Проблема различия метасоматических образований от магматических и осадочных. М.: Наука, 1974. С. 5-12.
 86. Трансмагматические флюиды и магматическое замещение // Петрография. М.: Изд-во МГУ, 1976. Ч. 1. С. 269-287.
 87. Проблема оценки основности минералов и пород // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1976. № 6. С. 5-13.
 88. Кислотно-основное взаимодействие магмы с трансмагматическими флюидами // XXV МГК: Докл. сов. геологов. М.: Наука, 1976. С. 320-328.
 89. Взаимодействие магм с трансмагматическими флюидами // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. 1977. № 2. С. 173-178.
 90. Acid-base interaction of fluids with rocks and magma // Proc. 2nd Internat. Symp. Water-Rock Interact. Strasburg, 1977. Sec. 3. P. 31-45.
 91. Зависимость состава магм от щелочности трансмагматических флюидов // Докл. АН СССР. 1977. 235. № 2. С. 454-457.
 92. Метамагматическая сульфуризация габброидов // Контактные процессы и оруденение в габбро-перидотитовых интрузивах. М.: Наука, 1979. С. 57-62.
 93. Теория метасоматической зональности. 2-е изд, доп. М.: Наука, 1982. 104 с.

В.А. ЖАРИКОВ

ПАРЦИАЛЬНЫЕ ВЕЛИЧИНЫ В СИСТЕМАХ С ВПОЛНЕ ПОДВИЖНЫМИ КОМПОНЕНТАМИ

Открытие Д.С. Коржинским [5, 6] термодинамической модели природных систем — систем с вполне подвижными компонентами (ВПК) — имело выдающееся значение для понимания физико-химической сущности природных процессов, и, естественно, для развития физико-химического направления в геологии. Широко известны многочисленные примеры активного и эффективного приложения различных следствий термодинамики систем с ВПК к анализу природных процессов. Получили развитие некоторые новые направления: распространение на системы с ВПК принципов термодинамики необратимых процессов [2, 3], реализация моделирования и термодинамических расчетов на ЭВМ в системах с ВПК [4], изучение влияния ВПК на составы сосуществующих фаз и определение таким путем параметров ВПК в природных процессах [3] и некоторые другие.

В том числе возник интересный вопрос о выражении и смысле парциальных величин в системах с ВПК, особенно обозначенный А.Д. Кузнецовым и М.Б. Эпельбаумом [7, 8]. Не все в этой проблеме, как нам представляется, оказалось ясным, обсуждению ее и посвящена настоящая статья.

Парциальные величины и их свойства. Парциальные величины давно и успешно используются в классической термодинамике. Чтобы не заставлять читателя обращаться к дополнительным источникам, напомним определение и главные свойства парциальных величин. Если q — любой экстенсивный параметр, то производная его по массе компонента a (m_a) при постоянных T, P и массах всех других компонентов, кроме a ($m_b, m_c, \dots, m_k \neq m_a$), есть парциальная величина q_a , т.е.

$$q_a = (\partial q / \partial m_a)_{T, P, m \neq m_a} \quad (1)$$

Так, например:

$$S_a = (\partial S / \partial m_a)_{T, P, m \neq m_a}, \quad (2)$$

$$V_a = (\partial V / \partial m_a)_{T, P, m \neq m_a}, \quad (3)$$

$$\mu_a = G_a = (\partial G / \partial m_a)_{T, P, m \neq m_a}, \quad (4)$$

$$H_a = (\partial H / \partial m_a)_{T, P, m \neq m_a}, \quad (5)$$

$$F_a = (\partial F / \partial m_a)_{T, P, m \neq m_a}, \quad (6)$$

$$U_a = (\partial U / \partial m_a)_{T, P, m \neq m_a}. \quad (7)$$

Очевидные свойства парциальных величин:

$$q_a m_a + q_b m_b + \dots + q_k m_k = \sum_a^k q_a m_a = q, \quad (8)$$

$$q_a x_a + q_b x_b + \dots + q_k x_k = \sum_a^k q_a x_b = \sum_a^k (q/m_a)_{T,P,m \neq m_a} x_a = \bar{q}, \quad (9)$$

а также

$$dq = \sum_a^k q_a dm_a, \quad (10)$$

$$d\bar{q} = \sum_a^k q_a dx_a, \quad (11)$$

и, наконец, дифференцируя (8) или (9) по всем переменным и сравнивая с (10) и (11), имеем:

$$\sum_a^k m_a dq_a = 0, \quad (12)$$

$$\sum_a^k x_a dq_a = 0. \quad (13)$$

Можно показать [1, 9], что если в системе только одна переменная, то (12) и (13) представляются в виде

$$m_a (\partial q_a / \partial m_a)_{T,P,m \neq m_a} + m_b (\partial q_b / \partial m_a)_{T,P,m \neq m_a} + \dots + m_k (\partial q_k / \partial m_a)_{T,P,m \neq m_a} = 0, \quad (14)$$

$$x_a (\partial q_a / \partial x_a)_{T,P} + x_b (\partial q_b / \partial x_a)_{T,P} + \dots + x_k (\partial q_k / \partial x_a)_{T,P} = 0. \quad (15)$$

Важно подчеркнуть, что парциальная величина всегда производная от экстенсивного параметра по массе данного компонента и, будучи определена таким образом, представляет интенсивный параметр так: $S \neq S_a + S_b + \dots + S_k$, $S = S_a m_a + S_b m_b + \dots + S_k m_k$, $\bar{S} = S_a x_a + S_b x_b + \dots + S_k x_k$.

Парциальные величины компонентов (энтропия, объем) одинаковы во всех типах систем, в этом смысл их введения в термодинамику, в чем нетрудно убедиться, дифференцируя соответствующие термодинамические выражения.

Так, для изотермо-изобарической системы $G = f(T, P, m_a \dots m_k)$, термодинамический потенциал которой

$$dG = -SdT + VdP + \sum_a^k \mu_a dm_a, \quad (16)$$

следует

$$(\partial \mu_a / \partial T)_{m_a} = -(\partial S / \partial m_a)_T = -S_a, \quad (17)$$

$$(\partial G / \partial T) = -S. \quad (18)$$

Дифференцируя $G = \sum_a^k \mu_a m_a$ по T

$$\frac{\partial G}{\partial T} = \frac{\partial (\mu_a m_a)}{\partial T} + \frac{\partial (\mu_b m_b)}{\partial T} + \dots + \frac{\partial (\mu_k m_k)}{\partial T}$$

и меняя знаки на обратные, получим:

$$S = S_a m_a + S_b m_b + \dots + S_k m_k . \quad (19)$$

Для изобаро-изоэнтروпической системы $H = f(S, P, m_a \dots m_k)$, дифференцируя по T выражение

$$H = TS + \mu_a m_a + \mu_b m_b + \dots + \mu_k m_k ,$$

получим

$$\begin{aligned} (\partial H / \partial T) &= \partial (TS) / \partial T + \partial (\mu_a m_a) / \partial T + \partial (\mu_b m_b) / \partial T + \dots + \partial (\mu_k m_k) / \partial T = \\ &= T (\partial S / \partial T) + S - S_a m_a - S_b m_b - \dots - S_k m_k , \end{aligned} \quad (20)$$

но $\partial H / \partial T = T (\partial S / \partial T)$ и тогда $S = S_a m_a + S_b m_b + \dots + S_k m_k$.

Аналогичным образом можно показать тождественность парциальных энтропий и объемов и для других систем.

Отметим попутно, что парциальные энергии разных (по набору параметров) термодинамических систем, естественно, различны и связаны известным соотношением:

$$\mu_a = H_a - TS_a = F_a + PV_a = U_a - TS_a + PV_a . \quad (21)$$

Прилагая и преобразуя приведенные выше уравнения (1)–(21), можно получить важные соотношения для парциальных величин, особенно наглядные в бинарных системах [1, 3].

Химический потенциал компонента также является парциальной величиной. Из (16) при постоянных T и P следует:

$$dG = \mu_a dm_a + \mu_b dm_b + \dots + \mu_k dm_k , \quad (22)$$

где

$$(\partial G / \partial m_a)_{m \neq m_a} = \mu_a , (\partial G / \partial m_b)_{m \neq m_b} = \mu_b \text{ и т.д.} \quad (23)$$

Это, конечно, общеизвестно, а доказывается следующим образом (для простоты на примере бинарной системы):

$$G = \mu_a m_a + \mu_b m_b , \quad (24)$$

$$\begin{aligned} (\partial G / \partial m_a)_{m_b} &= (\partial (\mu_a m_a) / \partial m_a)_{m_b} + (\partial (\mu_b m_b) / \partial m_a)_{m_b} = (\partial \mu_a / \partial m_a)_{m_b} m_a + \\ &+ \mu_a + (\partial \mu_b / \partial m_a)_{m_b} (\partial \mu_b / \partial m_a)_{m_b} m_b + 0 = \mu_a , \end{aligned} \quad (25)$$

так как в силу (14)

$$m_a (\partial \mu_a / \partial m_a)_{m_b} + m_b (\partial \mu_b / \partial m_a)_{m_b} = 0 .$$

Из уравнения (22) как полного дифференциала следует важное соотношение

$$(\partial \mu_a / \partial m_b)_{m_a} = (\partial \mu_b / \partial m_a)_{m_b} . \quad (26)$$

В то же время из

$$g = \bar{G} = \mu_a x_a + \mu_b x_b \quad (27)$$

или

$$d\bar{g} = \mu_a dx_a + \mu_b dx_b = (\mu_a - \mu_b) dx_a \quad (28)$$

следует

$$(\partial g / \partial x_a) = \mu_a - \mu_b = (\partial G / \partial m_a)_{m_b} - (\partial G / \partial m_b)_{m_a} . \quad (29)$$

Наконец, обратим еще раз внимание на то, что хотя парциальные величины являются индивидуальными характеристиками компонентов, они зависят от состава си-

стемы. Это, собственно, очевидно из уравнений

$$(\partial G / \partial m_a)_{T, P, m \neq m_a} = \mu_a = \mu_a^0 + RT \ln \gamma_a x_a,$$

$$(\partial G / \partial m \partial T)_{P, m \neq m_a} = (\partial \mu_a / \partial T)_{P, m \neq m_a} = (\partial \mu_a^0 + RT \ln \gamma_a x_a) / \partial T)_{P, m \neq m_a}$$

или

$$S_a = S_a^0 - R \ln \gamma_a x_a,$$

где x_a и γ_a изменяются в зависимости от состава и свойств (отклонение от идеальности) системы.

Указанные соотношения имеют наглядное графическое выражение на диаграммах $G = f(x)$ и $S = f(x)$ для бинарных систем, где касательные к кривым $G = f(x)$ и $S = f(x)$ отсекают на ординате значения парциальных величин для каждого x (см. [3]).

Мы напомнили свойства парциальных величин и некоторые операции, поскольку они понадобятся нам при рассмотрении парциальных величин в системах с ВПК.

Парциальные величины инертных компонентов в системах с ВПК. Системы с ВПК определены Д.С. Коржинским [6] как системы, в которых для части компонентов, называемых вполне подвижными, независимыми параметрами (фактором равновесия) являются химические потенциалы компонентов или другие интенсивные параметры (активности, фугитивности и т.д.). Для других инертных — компонентов независимыми остаются экстенсивные параметры — массы компонентов. Тогда, как показано Д.С. Коржинским для изотермо-изобарической системы с ВПК, ее свободная энергия (G_m) является функцией $G_m = f(T, P, m_a \dots m_i, \mu_j \dots \mu_k)$ и равна

$$G_m = G - \sum_j^k \mu_j m_j = \sum_a^k \mu_a m_a - \sum_j^i \mu_j m_j = \sum_a^i \mu_a m_a, \quad (30)$$

а ее дифференциал

$$dG_m = dG - d\left(\sum_j^k \mu_j m_j\right) = -SdT + VdP + \sum_a^i \mu_a dm_a - \sum_j^k m_j d\mu_j. \quad (31)$$

Получим теперь значение парциальной величины G_m по массе какого-либо инертного компонента, например компонента a , взяв для простоты систему, состоящую из двух инертных компонентов — a и b и одного вполне подвижного компонента j . В этом случае

$$G_m = G - \mu_j m_j = \mu_a m_a + \mu_b m_b + \mu_j m_j - \mu_j m_j = \mu_a m_a + \mu_b m_b, \quad (32)$$

и парциальная величина, взятая при постоянстве T, P и масс всех других компонентов, равна

$$\begin{aligned} (\partial G_m / \partial m_a)_{T, P, m_b, m_j} &= (\partial G / \partial m_a)_{T, P, m_b, m_j} - (\partial (\mu_j m_j) / \partial m_a)_{T, P, m_b, m_j} = \\ &= (\partial (\mu_a m_a) / \partial m_a)_{T, P, m_b} + (\partial (\mu_b m_b) / \partial m_a)_{T, P, m_b} = \mu_a, \end{aligned} \quad (33)$$

что очевидно, если мы сравним (33) с приведенным выше выражением (25).

Аналогичное значение $(\partial G_m / \partial m_a)$ мы получим, если возьмем частную производную от G_m при постоянных значениях температуры, давления и химического потенциала ВПК j (и, конечно, массы второго инертного компонента — b):

$$\begin{aligned} (\partial G_m / \partial m_a)_{T, P, m_b, \mu_j} &= (\partial (\mu_a m_a) / \partial m_a)_{T, P, m_b, \mu_j} + (\partial (\mu_b m_b) / \partial m_a)_{T, P, m_b, \mu_j} + \\ &+ (\partial (\mu_j m_j) / \partial m_a)_{T, P, m_b, \mu_j} - (\partial (\mu_j m_j) / \partial m_a)_{T, P, m_b, \mu_j} = \mu_a, \end{aligned} \quad (34)$$

что, собственно, следует и из интегрального выражения G_m , в которое член $\mu_j m_j$ не входит.

Определим теперь значение других парциальных величин — энтропии и объема — инертных компонентов при различном задании параметров: при постоянных массах и при постоянных химических потенциалах ВПК.

Возьмем производную по температуре от выражения G_m [уравнение (30)]:

$$(\partial G_m / \partial T)_{P, m} = (\partial G / \partial T)_{P, m} - (\partial (\mu_j m_j) / \partial T)_{P, m}. \quad (35)$$

Производная равна [см. уравнения (17), (18)]:

$$-S_m = -S + S_j m_j \text{ или } S = S_m + S_j m_j. \quad (36)$$

Раскрывая значение $(\partial G / \partial T)_{P, m} = -S_a m_a - S_b m_b - S_j m_j = -S$ и подставляя его в (36), получим:

$$S_m = S_a m_a + S_b m_b, \quad (37)$$

что, естественно, мы имели бы, непосредственно дифференцируя по T :

$$G_m = \mu_a m_a + \mu_b m_b.$$

Продифференцируем теперь G_m по температуре при постоянных P, m_a, m_b, μ_j :

$$\begin{aligned} (\partial G_m / \partial T)_{P, m, \mu_j} &= (\partial G / \partial T)_{P, m, \mu_j} - (\partial (\mu_j m_j) / \partial T)_{P, m, \mu_j} = \\ &= (\partial (\mu_a m_a) / \partial T)_{P, m, \mu_j} + \\ &+ (\partial (\mu_b m_b) / \partial T)_{P, m, \mu_j} + (\partial (\mu_j m_j) / \partial T)_{P, m, \mu_j} - (\partial (\mu_j m_j) / \partial T)_{P, m, \mu_j}. \end{aligned} \quad (38)$$

Раскрывая значения частных производных, имеем выражение (37), аналогичное полученному ранее при постоянстве P и m .

Таким же образом легко показать, что и парциальные объемы инертных компонентов в обычных системах (где для всех компонентов независимыми параметрами являются массы) и в системах с ВПК одинаковы. Убедимся в этом:

$$(\partial G_m / \partial P)_{T, m} = (\partial G / \partial P)_{T, m} - (\partial (\mu_j m_j) / \partial P)_{T, m}, \quad (39)$$

откуда

$$V_m = V - V_j m_j \text{ или } V = V_m + V_j m_j, \quad (40)$$

где

$$V_m = V_a m_a + V_b m_b. \quad (41)$$

При постоянных T, m, μ_j имеем

$$\begin{aligned} (\partial G_m / \partial P)_{T, m, \mu_j} &= (\partial (\mu_a m_a) / \partial P)_{T, m, \mu_j} + (\partial (\mu_b m_b) / \partial P)_{T, m, \mu_j} + \\ &+ (\partial (\mu_j m_j) / \partial P)_{T, m, \mu_j} - (\partial (\mu_j m_j) / \partial P)_{T, m, \mu_j}. \end{aligned} \quad (42)$$

Откуда, раскрывая значение частных производных, получим (41).

Из приведенных соотношений (34)–(41) следуют выводы.

1. Парциальные величины (энтропии, объемы, химические потенциалы) инертных компонентов в системах с ВПК равны таковым в системах без ВПК.

2. Энтропия, объем, термодинамический потенциал любой системы складывается из суммы взвешенных (умноженных на массу) парциальных характеристик всех компонентов $\left(S = \sum_a^i S_a m_a + \sum_j^k S_j m_j; V = \sum_a^i V_a m_a + \sum_j^k V_j m_j; G = \sum_a^i \mu_a m_a + \sum_j^k \mu_j m_j \right)$:

При этом в системах с ВПК из общей энтропии, объема и потенциала системы могут, естественно, выделяться их части, отнесенные к вполне подвижным и к инертным компонентам $\left(S_m = S - \sum_j^k S_j m_j = \sum_a^i S_a m_a; V_m = V - \sum_j^k V_j m_j = \sum_a^i V_a m_a; G_m = G - \sum_j^k \mu_j m_j = \sum_a^i \mu_a m_a \text{ и т.д.} \right)$.

Отметим, что полученные выводы прямо противоположны заключениям А.Д. Куз-

нецова и М.Б. Эпельбаума [8]. Справедливости ради, однако, следует указать, что ранее [7] соотношения $S_m \neq S$ и $V_m \neq V$ ими были определены правильно. Мы еще вернемся в дальнейшем к различным способам задания энтропии и объема систем с ВПК.

Химические потенциалы инертных компонентов и их зависимости. Химический потенциал инертного компонента, например компонента a , в системе с ВПК является функцией многих параметров: $\mu_a = f(T, P, m_a \dots m_i, \mu_j \dots \mu_k)$. Дифференциал $d\mu_a$ равен:

$$d\mu_a = (\partial \mu_a / \partial T)_{P, m, \mu} dT + (\partial \mu_a / \partial P)_{T, m, \mu} dP + (\partial \mu_a / \partial m_a)_{T, P, \mu, m \neq m_a} dm_a + \\ + \sum_b^i (\partial \mu_a / \partial m_b)_{T, P, \mu, m \neq m_b} dm_b + \sum_j^k (\partial \mu_a / \partial \mu_j)_{T, P, m, \mu \neq \mu_j} d\mu_j. \quad (43)$$

Подставляя значения частных производных, полученных путем перекрестного дифференцирования членов уравнения (31), будем иметь

$$d\mu_a = -(\partial S / \partial m_a)_{T, P, \mu, m \neq m_a} dT + (\partial V / \partial m_a)_{T, P, \mu, m \neq m_a} dP + \\ + (\partial \mu_a / \partial m_a)_{T, P, \mu, m \neq m_a} dm_a + \sum_b^i (\partial \mu_a / \partial m_b)_{T, P, \mu, m \neq m_b} dm_b - \\ - \sum_j^k (\partial m_j / \partial m_a)_{T, P, \mu, m \neq m_a} d\mu_j \quad (44)$$

или, используя также (26), получим:

$$d\mu_a = -S_a dT + V_a dP + (\partial \mu_a / \partial m_a)_{T, P, \mu, m \neq m_a} dm_a + \\ + \sum_b^i (\partial \mu_b / \partial m_a)_{T, P, \mu, m \neq m_a} - \sum_j^k (\partial m_j / \partial m_a)_{T, P, \mu, m \neq m_a} d\mu_j. \quad (45)$$

Первые три члена уравнения (44) или (45), как известно, представляют изменение тепловой, механической и химической энергии чистого компонента a и в многокомпонентной системе равны (для идеальной системы)

$$d\mu_a = -S_a dT + V_a dP + RT d \ln x_a \quad (46)$$

или в общем случае

$$d\mu_a = -S_a dT + V_a dP + RT d \ln \gamma_a x_a. \quad (47)$$

Следующий член уравнений (44) и (45)

$$\sum_b^i (\partial \mu_a / \partial m_b)_{T, P, \mu, m \neq m_b} dm_b = \sum_b^i (\partial \mu_b / \partial m_a)_{T, P, \mu, m \neq m_a} dm_a \quad (48)$$

отражает взаимодействие компонентов в системе: влияние содержаний других компонентов на μ_a и (или) влияние компонента a на химические потенциалы других компонентов.

Используя соотношение $\frac{\partial \mu_a}{\partial m_b} = \frac{(\mu_a^0 + RT \ln \gamma_a x_a)}{\partial x_a} \frac{\partial x_a}{\partial m_b}$, можно убедиться что это влия-

ние выражается прежде всего через изменение мольной доли компонента и его коэффициента активности. Более наглядно это видно для бинарных систем. Так, при постоянных $T, P, \mu_{ВПК}$, выражая зависимость в мольных долях, получим:

$$d\mu_a = (\partial \mu_a / \partial x_a) dx_a + (\partial \mu_a / \partial x_b) dx_b = (\partial \mu_a / \partial x_a - \partial \mu_a / \partial x_b) dx_a. \quad (49)$$

Подставляя $\mu_a = \mu_a^0 + RT \ln \gamma_a x_a$, дифференцируя и преобразуя (используя в том

числе уравнение (15)), можно получить несколько равнозначных выражений:

$$\begin{aligned} d\mu_a &= \left[\frac{RT}{x_a} + RT \frac{\partial \ln \gamma_a}{\partial x_a} + \left(\frac{RT}{x_b} + RT \frac{\partial \ln \gamma_b}{\partial x_b} \right) \frac{x_b}{x_a} \right] dx_a = \\ &= \left[\frac{2RT}{x_a} + RT \frac{\partial \ln \gamma_a}{\partial x_a} - \frac{RT(1-x_a)}{x_a} \frac{\partial \ln \gamma_b}{\partial x_a} \right] dx_a = \left[\frac{2RT}{x} + \right. \\ &\left. + RT \frac{\partial \ln \gamma_a}{x_a} - RT \frac{\ln \gamma_a}{\partial x_b} \right] dx_a. \end{aligned} \quad (50)$$

Из уравнений (49) и (50) следует, что если взаимодействие компонентов отсутствует, т.е. γ_a не зависит от x_b и γ_b не зависит от x_a , то $\mu_a = f(T, P, x_a, \gamma_a)$ и для описания достаточно зависимости (47).

Особый интерес в нашем случае представляет последний член уравнений (44) и (45):

$$- \sum_j^k (\partial m_j / \partial m_a)_{T, P, \mu, m \neq m_a} d\mu_j, \quad (51)$$

который выражает зависимость химического потенциала инертного компонента от $\mu_{\text{ВПК}}$. Частная производная в выражении (51) равна

$$(\partial \mu_a / \partial \mu_j)_{T, P, \mu, m \neq \mu_j} = - (\partial m_j / \partial m_a)_{T, P, \mu, m \neq m_a} \quad (52)$$

и имеет облик парциальной величины, что было подчеркнуто А.Д. Кузнецовым и М.Б. Эпельбаумом [7, 8], которые также предложили обозначить

$$(\partial m_j / \partial m_a)_{T, P, \mu, m \neq m_a} = N_j^a \quad (53)$$

как парциальную мольную емкость инертного компонента a по вполне подвижному j . Ими также введено представление о среднем мольном количестве вполне подвижного компонента:

$$\bar{m}_j = m_j / \sum_a^i m_a \quad (54)$$

как массе ВПК, приходящейся на сумму масс инертных компонентов.

Обсудим в связи с этим два главных вопроса — являются ли $N_j^a, N_j^b \dots N_j^i \dots N_k^a \dots N_k^i$ парциальными величинами и какой физический смысл имеют соотношения $(\partial \mu_a / \partial \mu_j) = - (\partial m_j / \partial m_a)$.

Отметим прежде всего, что $N_j^a, N_j^b \dots = (\partial m_j / \partial m_a)_{T, P, \mu, m \neq m_b}, (\partial m_j / \partial m_b)_{T, P, \mu, m \neq m_b} \dots$ характеризуются отмеченными выше [см. уравнения (8), (10), (12)] свойствами парциальных величин:

$$m_j = N_j^a m_a + N_j^b m_b + \dots + N_j^i m_i, \quad (55)$$

$$dm_j = N_j^a dm_a + N_j^b dm_b + \dots + N_j^i dm_i, \quad (56)$$

$$\sum_a^i m_a dN_j^a = 0. \quad (57)$$

Равным образом и среднее мольное количество вполне подвижного компонента

$$\bar{m}_j = m_j / \sum_a^i m_a = N_j^a x_a + N_j^b x_b + \dots + N_j^i x_i, \quad (58)$$

$$d\bar{m}_j = \sum_a^i N_j^i dx_a, \quad (59)$$

$$\sum_a^i x_a dN_j^a = 0. \quad (60)$$

Таким образом, $N_j^a \dots N_k^i$ обладают всеми необходимыми свойствами удельных характеристик.

Заметим, что при необходимости можно было бы ввести и другие удельные характеристики. Например, относительное содержание ("емкость") инертного компонента i по другим инертным компонентам: $N_i^a = (\partial m_i / \partial m_a)_{m \neq m_a} \dots N_i^e = (\partial m_i / \partial m_e)_{m \neq m_e}$, и тогда $m_i = \sum_a N_i^a m_a$; $dm_i = \sum_a N_i^a dm_a$; $\sum_a m_a dN_i^a = 0$.

Большой интерес и наглядный физический смысл имеют удельные характеристики, отнесенные к единице объема. Взяв производную по объему от экстенсивных параметров системы (например, $S, m_a \dots m_k$):

$$(\partial S / \partial V_1)_{T, P, V \neq V_1} = S_V^1, \quad (\partial m_a / \partial V_1)_{T, P, V \neq V_1} = D_a^1,$$

$$(\partial m_b / \partial V_1)_{T, P, V \neq V_1} = D_b^1 \dots (\partial m_k / \partial V_n)_{T, P, V \neq V_n} = D_k^n,$$

где S_V^1 — объемная энтропия (энтропия единицы объема V_1); $D_a^1, D_b^1 \dots D_k^n$ — мольные плотности компонентов (их количества в единице объема), нетрудно убедиться, что предложенные характеристики также обладают свойствами удельных параметров:

$$S_V = \sum_1^n S_V^1 V_1, \quad m_a = \sum_1^n D_a^1 V_1, \quad m_b = \sum_1^n D_b^1 V_1 \text{ и т.д.}$$

Вернемся, однако, к физическому смыслу уравнения (52). В отличие от парциальной энтропии, парциального объема и химического потенциала компонента парциальная емкость N_j^a инертного компонента a по ВПК j представляет, конечно, условную характеристику. Никаким реальным содержанием (емкостью) ВПК j инертный компонент a не обладает. Это, собственно, подразумевается определением компонентов как индивидуальных химически независимых веществ, которые, будучи взяты в наименьшем количестве, достаточны для описания всех фаз системы [3]. Реальные содержания ВПК в системе, в фазах системы, которые являются зависимыми параметрами и определяются $k + 2$ независимыми параметрами систем с ВПК.

Выражение (52), которое при постоянстве всех других параметров системы можно переписать в виде

$$d\mu_a = - (\partial \mu_j / \partial m_a) d\mu_j, \quad (61)$$

показывает, что повышение μ_j будет уменьшать μ_a пропорционально относительному изменению содержания ВПК j . Уравнение (61) справедливо при непрерывном изменении содержаний компонентов a и j в системе: например, в растворе, находящемся в осмотическом равновесии с внешней средой, задающей значение μ_j . Если $\partial \mu_j$ или ∂m_a равны нулю, уравнение (61) не имеет смысла. Заметим, что, по существу, уравнение (61) близко уравнению Гиббса—Дюгема (13):

$$d\mu_a = - (x_b/x_a) d\mu_b, \quad (62)$$

откуда следует, что изменения химических потенциалов компонентов противоположны и пропорциональны относительным содержаниям (мольным долям компонентов).

Если изменение μ_j вызывает фазовые переходы, характеризующиеся конечными изменениями m_j и m_a , уравнение (61) имеет вид:

$$d\mu_a = - (\Delta m_j / \Delta m_a) d\mu_j \quad (63)$$

и представляет одно из выражений закона действующих масс.

Парциальные величины ВПК, их вклад в общий и мольный термодинамический потенциал системы. Химический потенциал ВПК как независимого параметра системы выражается, как известно, в виде функции T, P и активности (или другого интенсивного параметра) компонента:

$$d\mu_j = (\partial \mu_j / \partial T)_{P, a_j} dT + (\partial \mu_j / \partial P)_{T, a_j} dP + (\partial \mu_j / \partial a_j)_{T, P} da_j, \quad (64)$$

где, как обычно,

$$(\partial \mu_j / \partial T)_{P, a_j} = -S_j, \quad (65)$$

$$(\partial \mu_j / \partial P)_{T, a_j} = V_j, \quad (66)$$

$$(\partial \mu_j / \partial a_j)_{T, P} = RT/a_j, \quad (67)$$

откуда

$$d\mu_j = -S_j dT + V_j dP + RT d \ln a_j. \quad (68)$$

В уравнениях (65), (68) $S_j = (\partial S / \partial m_j)_{T, P, m \neq m_j}$, $V_j = (\partial V / \partial m_j)_{T, P, m \neq m_j}$ — парциальные энтропия и объем ВПК j . Активность компонента (a_j) может быть заменена, как известно, любым другим интенсивным параметром (f_j , P_j , c_j , x_j и др.) в зависимости от термодинамических особенностей конкретной системы.

Дифференциальное уравнение термодинамического потенциала изотермо-изобарической системы с ВПК, как мы неоднократно видели (31):

$$dG_m = -SdT + VdP + \sum_a^i \mu_a dm_a - \sum_j^k m_j d\mu_j.$$

В таком выражении, как указывал Д.С. Коржинский [6], под S и V подразумеваются общая энтропия и общий объем системы без вычета парциальных энтропий и объемов ВПК. И это остается справедливым, несмотря на появившиеся противоречивые суждения [7, 8] об ошибочности заключения. Покажем, что S и V в уравнении (31) представляют полные энтропию и объем системы, путем несложного преобразования. Подставим в уравнение (31) полные значения дифференциалов химических потенциалов ВПК (68):

$$\begin{aligned} dG_m &= -SdT + VdP + \sum_a^i \mu_a dm_a - \sum_j^k m_j (-S_j dT + V_j dP + RT d \ln a_j) = \\ &= -\left(S - \sum_j^k m_j S_j\right) dT + \left(V - \sum_j^k m_j V_j\right) dP + \sum_a^i \mu_a dm_a - RT \sum_j^k m_j d \ln a_j. \end{aligned} \quad (69)$$

Выше было показано, что $S = S_m + \sum_j^k m_j S_j$ [см. уравнение (36)] и $V = V_m + \sum_j^k m_j V_j$ [см. уравнение (40)], тогда уравнение (69) можно преобразовать в следующее:

$$dG_m = -S_m dT + V_m dP + \sum_a^i \mu_a dm_a - RT \sum_j^k m_j d \ln a_j. \quad (70)$$

Уравнение (70) устанавливает зависимость G_m от T , P , $m_a \dots m_i$ и $a_j \dots a_k$ в условиях, когда не учитываются энтропии и объемы ВПК. Поскольку последние зависят от T и P и вклад соответствующих членов в G_m значителен, уравнение (70) имеет, конечно, больше символическое значение, характеризуя как бы "вырезанную" по инертным компонентам часть системы. При анализе зависимостей равновесий от интенсивных параметров в системах с ВПК следует использовать уравнение (31) и вытекающее из него [6, 3] уравнение фазовых переходов:

$$d\Delta G_m = -\Delta S dT + \Delta V dP - \sum_j^k \Delta m_j RT d \ln a_j. \quad (71)$$

При этом надо иметь в виду, что знаки при $m_j \dots m_k$ зависят от способа описания систем, в частности отрицательный знак при Δm_j характеризует изменение m_j внутри

системы и должен быть заменен на положительный при обычном способе выражения реакций.

Для физико-химического анализа систем наиболее рациональным представляется выражение всех термодинамических характеристик в удельных (не зависящих от массы) или мольных (не зависящих от числа молей) единицах. Если для обычных систем этот вопрос решается просто введением мольных параметров:

$$g = \bar{G} / \sum_a^k m = \mu_a x_a + \dots + \mu_k x_k, \quad (72)$$

$$dg = d\bar{G} / \sum_a^k m = -\bar{S} dT + \bar{V} dP + \sum_a^k \mu_a dx_a, \quad (73)$$

то применительно к системам с ВПК возникает вопрос, к массе каких компонентов относить мольные характеристики — к массе всех компонентов или только инертных.

Из интегрального выражения свободной энергии систем с ВПК $G_m = \sum_a^i \mu_a m_a$, казалось бы, следует, что мольный потенциал должен быть отнесен к сумме масс инертных компонентов

$$g_m^i = G_m / \sum_a^i m_a = \mu_a x_a + \dots + \mu_i x_i, \quad (74)$$

где $x_a + \dots + x_i = 1$. Однако если мы разделим на $\sum_a^i m$ дифференциальное выражение G_m [уравнение (31)], получим выражение

$$dg_m^i = -\left(S / \sum_a^i m_a \right) dT + \left(V / \sum_a^i m_a \right) dP + \sum_a^i \mu_a dx_a - \sum_j^k (m_j / \sum_a^i m_a) d\mu_j, \quad (75)$$

где $m_j / \sum_a^i m_a = \bar{m}_j$ [см. уравнение (54)] — мольное количество ВПК j , приходящееся на единицу массы инертного компонента. Но выражения

$$S / \sum_a^i m_a \neq \bar{S}, \quad (76)$$

$$V / \sum_a^i m_a \neq \bar{V} \quad (77)$$

не представляют мольные энтропии и объем системы, поскольку общие энтропия и объем системы (включающие, как показано выше, парциальные энтропии и объемы ВПК) отнесены только к сумме масс инертных компонентов. Помня, что $S = S_m + \sum_j^k m_j S_j$ и $V = V_m + \sum_j^k m_j V_j$, и подставляя их в (75), можно привести последнее к корректному виду:

$$\begin{aligned} dg_m^i = & -\left(S_m / \sum_a^i m_a + \sum_a^k m_j S_j / \sum_a^i m_a \right) dT + \left(V_m / \sum_a^i m_a + \sum_j^k m_j V_j / \sum_a^i m_a \right) dP + \\ & + \sum_a^i \mu_a dx_a - \sum_j^k \bar{m}_j d\mu_j = -\bar{S}_m dT - \sum_j^k \bar{m}_j S_j dT + \bar{V}_m dP + \sum_j^k \bar{m}_j V_j dP + \\ & + \sum_a^i \mu_a dx_a - \sum_j^k \bar{m}_j d\mu_j. \end{aligned} \quad (78)$$

И, наконец, подставляя $d\mu_j, \dots, d\mu_k$ и сокращая подобные члены, получим

$$dg_m^i = -\bar{S}_m dT + \bar{V}_m dP + \sum_a^i \mu_a dx_a - \sum_j^k \bar{m}_j RT d \ln a_j. \quad (79)$$

В уравнениях (78) и (79) $\bar{S}_m = S_m / \sum_a^i m_a$, $\bar{V}_m = V_m / \sum_a^i m_a$ — мольные энтропия и объем инертных компонентов, $x_a + x_b + \dots + x_i = 1$ — соответственно мольные доли инертных компонентов относительно их общей массы. Уравнение (79), так же как и приведенное выше уравнение (70), в единицах масс описывает изменение термодинамических характеристик "инертной" части системы в зависимости от $T, P, x_a, \dots, x_i, a_j, \dots, a_k$. Нетрудно видеть, что, если $m_j, \dots, m_k = 0$ или a_j, \dots, a_k — постоянны, уравнения (70) и (79) превращаются в обычные зависимости G и g потенциалов для открытых систем без ВПК.

В общем случае предпочтительнее относить G_m к сумме масс всех компонентов системы:

$$dg_m = dG_m / \sum_a^k m_a = -\bar{S} dT + \bar{V} dP + \sum_a^i \mu_a dx_a - \sum_j^k x_j d\mu_j, \quad (80)$$

где \bar{S}, \bar{V} — мольные энтропия и объем системы, x_a, \dots, x_k — мольные доли всех компонентов, причем сумма мольных долей компонентов всегда равна единице (сумма мольных долей инертных компонентов, естественно, не равна единице, если в системе есть ВПК). Такой способ задания системы позволяет единообразно, относя к единице массы, описать все разнообразие систем независимо от термодинамического режима компонентов: например, для изотермо-изохорической системы [где $F = f(T,$

$V, m, \mu)$] от состояния заданного всеми ВПК: $\bar{F}_m = F_m / \sum_a^k m_a = -P \left(V / \sum_a^k m_a \right) = -P \bar{V}$

и $d\bar{F}_m = -\bar{S} dT - P d\bar{V} - \sum_a^k x_a d\mu_a$ до состояния, когда все компоненты системы инерт-

ны: $\bar{F} = F / \sum_a^k m_a = -P \bar{V} + \sum_a^k \mu_a x_a$ и $d\bar{F} = -\bar{S} dT - P d\bar{V} + \sum_a^k \mu_a dx_a$. Если $x_j, x_k = 0$ или $x_a, x_b = 0$, то число компонентов уменьшается, но всегда $\sum x = 1$.

О стандартизации химических потенциалов в системах с ВПК. Химический потенциал инертного компонента является функцией температуры, давления, масс, инертных компонентов и химических потенциалов ВПК [см. уравнение (43)]:

$$d\mu_a = -S_a dT + V_a dP + (\partial \mu_a / \partial m_a)_{T, P, \mu, m \neq m_a} + \\ + \sum_b^i (\partial \mu_a / \partial m_b)_{T, P, \mu, m \neq m_b} dm_b + \sum_j^k (\partial \mu_a / \partial m_j)_{T, P, \mu, \mu \neq \mu_j} d\mu_j$$

или в мольных долях

$$d\mu_a = -\bar{S}_a dT + \bar{V}_a dP + (\partial \mu_a / \partial x_a)_{T, P, \mu} dx_a + \\ + \sum_b^i (\partial \mu_a / \partial x_b)_{T, P, \mu} dx_b + \sum_j^k (\partial \mu_a / \partial \mu_j)_{T, P, \mu \neq \mu_j} d\mu_j. \quad (81)$$

В то же время

$$\mu_a = \mu_a^0 + RT \ln \gamma_a x_a. \quad (82)$$

Сопоставляя (81) и (82), нетрудно определить необходимые условия стандартизации химического потенциала компонентов.

$$A. \mu_a = \mu_a^0(T, P) \text{ при } x_a = 1, \gamma_a = 1,$$

т.е. в качестве стандартного принимается химический потенциал чистого компонента, когда массы (мольные доли) других компонентов равны нулю. Отсюда, естественно, отпадает необходимость стандартизировать μ_a по массам других компонентов.

$$B. (\partial\mu_a/\partial T)_{P, m, \mu} = -S_a; \quad d\mu_a = -S_a dT;$$

$$\mu_a - \mu_a^0(T) = \int_{T^*}^T S_a dT = -S(T - T^*) - \int_{T^*}^T C_P^a d \ln T. \quad (83)$$

В качестве стандартной принято считать $T^* = 298,15 \text{ К}$, когда $T = T^*$ и $\mu_a = \mu_a^0(T^*)$, а уравнение (83) описывает изменения $\mu_a = f(T)$. Для изотермических условий, естественно, может быть взято за условно стандартное значение $\mu_a^0(T)$ при данной $T \neq 298,15 \text{ К}$.

$$B. (\partial\mu_a/\partial P)_{T, m, \mu} = V_a, \quad d\mu_a = V_a dP = RT/zP_a dP;$$

$$\mu_a - \mu_a^0(P^*) = \int_{P^*}^P RT d \ln \varphi_a P_a. \quad (84)$$

За стандартное состояние принимается условие, когда $\varphi_a = 1$ и $P_a = P$, обычно $P_a^* = P = 1 \text{ атм}$, но строго $f_a/P_a = 1$ при $P_a \rightarrow 0$. Естественно, что для изобарических условий условно стандартным может быть и состояние, когда $P_a \neq P_a^*$.

Г. Из

$$(\partial\mu_a/\partial\mu_j)_{T, P, m, \mu \neq \mu_j} = -(\partial m_j/\partial m_a)_{T, P, m, m \neq m_a}$$

$$\text{и } d\mu_a = -(\partial m_j/\partial m_a) d\mu_j = -N_j^a d\mu_j, \quad (85)$$

казалось бы, следует необходимость стандартизации μ_a по μ_j : $\mu_a - \mu_a^0(N_j^*) = \int_{\mu_j^*}^{\mu_j} N_j^a d\mu_j$ и, например, $\mu_a = \mu_a^0(N_j^*)$ при $\mu_j = \mu_j^*$. Однако это имеет смысл лишь в случае, если $N_j^a \neq 0$, т.е. $m_j \neq 0$, что противоречит основному определению, устанавливающему стандартным состояние чистого компонента. Поэтому $\mu_a^0(\mu^*) = 0$ и уравнение (85) описывают зависимость μ_a от μ_j за пределами стандартных состояний. Смысл этих зависимостей мы обсуждали выше.

Химический потенциал ВПК зависит, как мы видели [см. уравнение (68)], от a_j , T и P . Условия стандартизации полностью идентичны только что рассмотренным условиям А–В, т.е. состоянию чистого компонента при стандартных T и P . Однако следует напомнить, что в практических целях для многих веществ в качестве стандартного значения коэффициентов фугитивности и активности (когда $\varphi_j = 1$, $\gamma_j = 1$) принимается, напротив, состояние бесконечного разбавления, т.е. $\varphi_j = 1$, $\gamma_j = 1$ при $x_j \rightarrow 0$. Таким образом и для инертных, и для вполне подвижных компонентов устанавливаются одинаковые условия стандартизации их химических потенциалов независимо от их термодинамической роли (режима) в системах.

Подводя некоторые итоги изложенного, отметим, что к системам с ВПК с успехом может быть приложен аппарат парциальных или других удельных характеристик. При этом парциальные характеристики (энтропия, объем, химический потенциал) инертных компонентов в системах с ВПК эквивалентны таковым в обычных системах.

Вполне подвижные компоненты в системах с ВПК, естественно, выражаются своими парциальными характеристиками (энтропией, объемом), которые в зависимости от условий задания или описания системы могут быть включены в общую энтропию и

объем системы или выведены из них. Последний прием носит более искусственный характер, поскольку μ_j, \dots, μ_k зависят от T и P .

Равным образом при задании системы в мольных долях учитывается общая масса системы (включая массы ВПК). В таком случае \bar{S}, \bar{V} представляют мольные энтропию и объем всей системы, а сумма мольных долей всех компонентов (независимо от их режима) всегда равна единице. Можно при желании "вырезать" инертную часть системы, отнеся ее к сумме масс инертных компонентов (т.е. $\sum_a^i x_a = 1$ по инертным компонентам), но тогда мольные энтропия и объем должны представлять также характеристики только инертных компонентов системы.

Условия стандартизации химических потенциалов инертных и вполне подвижных компонентов одинаковы: чистый компонент, стандартные температура и давление. С практической целью для некоторых компонентов (чаще вполне подвижных) принимается $\varphi_j = 1$ и $\gamma_j = 1$ для бесконечно разбавленных состояний (т.е. $\lim_{x_j \rightarrow 0} \varphi_j = f_j/P_j = 1$ и $\lim_{x_j \rightarrow 0} \gamma_j = a_j/x_j = 1$).

ЛИТЕРАТУРА

1. Акоюн А.А. Химическая термодинамика. М.: Высш. шк. 1963. 527 с.
2. Жариков В.А. Термодинамическая характеристика необратимых природных процессов // Геохимия. 1965. № 10. С. 1091–1095.
3. Жариков В.А. Основы физико-химической петрологии. М.: Изд-во МГУ, 1978. 420 с.
4. Иванов И.П., Борисов М.В., Редькин А.Ф. Термодинамическое и экспериментальное моделирование локального равновесия в метасоматических колонках кислотного выщелачивания // Проблемы физико-химической петрологии. М.: Наука, 1979. Т. 2. С. 445–476.
5. Коржинский Д.С. Открытые системы с вполне подвижными компонентами и правило фаз // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1949. № 2. С. 3–14.
6. Коржинский Д.С. Физико-химические основы анализа парагенезисов минералов. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 184 с.
7. Кузнецов А.Д., Эпельбаум М.Б. Некоторые особенности термодинамического описания систем с вполне подвижными компонентами // Геохимия. 1981. № 6. С. 820–835.
8. Кузнецов А.Д., Эпельбаум М.Б. Эвтектические соотношения в открытых системах с вполне подвижными компонентами. М.: Наука, 1985. 109 с.
9. Лискунов Н.С. Дифференциальное и интегральное исчисление. М.: Наука, 1970. 456 с.

УДК 552.313 : 553.535

А.А. МАРАКУШЕВ

МАГМАТИЧЕСКОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ И ЕГО ПЕТРОГЕНЕТИЧЕСКАЯ РОЛЬ

До работы Д.С. Коржинского [8] процессы замещения отождествлялись в геологии с метасоматическими процессами, происходящими в твердом состоянии, несмотря на то что геологосъемочными работами отчетливо устанавливалось развитие изверженных плутонических пород в результате замещения кристаллического субстрата. Особенно показательны в этом отношении граниты, в огромных плутонах которых картируются реликты складчатых структур, обнаруживаются в нарушенном залегании ксенолиты гнейсов, сланцев, осадочных и вулканических пород, на месте которых эти массивы образовались. Показательны также постепенные переходы гранитов к вмещающим гнейсовым породам через зоны мигматитов, особенно обширные в областях глубинного метаморфизма (в докембрийских щитах и кристаллических массивах). Здесь отчетливо устанавливается развитие гранитов путем широкомасштабного замещения гнейсового

субстрата, что привело к трансформистской концепции происхождения этих пород, отрицающей их магматическую природу. Согласно этой концепции, при высокотемпературном метаморфизме возникают мощные восходящие диффузионные потоки вещества, которое реагирует с вмещающими породами и метасоматически (в твердом состоянии) замещает их гранитами. Образованные такими путем метасоматические граниты [24] могут затем дополнительно плавиться и интродировать в верхние горизонты земной коры. Ошибочность этой концепции была показана Д.С. Коржинским методом созданного им физико-химического анализа парагенезисов минералов, согласно которому граниты не могут возникать метасоматическим путем, так как их состав по числу минералов и соотношению компонентов соответствует "экспериментально получаемым эвтектическим составам" [11, с. 287]. Для гранитообразования не характерна тенденция к уменьшению числа минералов (до мономинеральных составов), свойственная метасоматическим процессам. Наоборот, минеральный состав гранитов, представляющий парагенезис двух полевых шпатов, кварца и темноцветных минералов (биотита и др.), выдерживается на огромных площадях, что, несомненно, отражает их магматическую природу. Д.С. Коржинский подчеркивал также, что происхождение гранитной магмы не сводится к выплавлению ее из гнейсового субстрата в ходе анатексиса, как предполагается гипотезой ультраметаморфизма. В результате этого процесса должны были бы возникать гранитные мобилизаты, с одной стороны, и реститы — с другой, но "наблюдения не подтверждают той широкой сегрегации темноцветных минералов, которая предполагается гипотезой анатексиса как преобладающего процесса" [11, с. 272]. Эти сегрегации темноцветных минералов богаты калием (состоят в основном из биотита), что является дополнительным аргументом против связи их с селективным выплавлением гранитных магм (калиевых расплавов) из гнейсового субстрата. Реститы по своей природе должны быть обеднены калием.

Гипотезам трансформистского (метасоматического) и ультраметаморфического (анатектического) гранитообразования Д.С. Коржинский противопоставил концепцию гранитизации гнейсового субстрата в ходе его магматического замещения под воздействием восходящих потоков трансмагматических флюидов. "Это магматическое замещение сходно с метасоматическим, но отличается от него тем, что минералы исходной породы замещаются не другими минералами, а магмой, которая позднее раскристаллизовывается" [11, с. 272]. Трансмагматическим характером флюидов объясняется их насыщенность компонентами внедряющейся гранитной магмы. Под действием подобных флюидов на фронте магматического замещения породы субстрата подвергаются дегазации и приближаются по составу к гранитам с последующим растворением их в поднимающемся расплаве, тогда как компоненты, избыточные по отношению к гранитной эвтектике, выносятся из зоны мигматизации. В результате происходит селективное усвоение гранитными расплавами силикатического материала земной коры, и гранитный магматизм получает необычайно экстенсивное развитие.

Концепция гранитизации как магматического замещения оказалась очень плодотворной, на ее основе нашли решение многие проблемы петрологии, в частности "проблема пространства" при становлении гранитных плутонов, которая исходила раньше из представлений о чисто механическом замещении магмой блоков земной коры (гипотеза обрушения кровли). Концепция магматического замещения определила принципиальное отличие магматизма так называемого корового типа (преобладающими породами являются граниты) от мантийного магматизма, в продуктах которого доминируют базальты.

Принципиальное различие этих двух типов магматизма статистически выявилось очень давно в результате обобщения петрохимических данных: установлено два максимума распространенности пород, соответствующих базальтам и гранитам (данные У. Ричардсона и Г. Снисби (1922 г.), С.П. Соловьева [23] и др.). Еще Ф.Ю. Левинсон-Лессинг [12] подчеркивал принципиальное различие этих пород, связь их с магмами, неодинаковыми по происхождению. Концепция магматического замещения Д.С. Коржинского отразила тот реальный процесс селективного усвоения магмами вещества

сиалической коры, благодаря которому развитие гранитного магматизма в плутонической фации в земной коре стало сопоставимым по размаху с базальтовым вулканизмом, порождаемым плавлением мантийного вещества. Однако природа как корового, так и мантийного магматизма сходна в том смысле, что они обусловлены восходящими потоками очень глубинного происхождения [17,18], которые при плавлении субстрата приобретают характер трансмагматических флюидов, стимулирующих развитие магматического замещения [10]. Его проявление определяется геотектонической обстановкой [16]. В спрединговых структурах растяжения земной коры (в активные стадии развития рифтов) благодаря легкой миграции трансмагматических флюидов из очагов магматическое замещение окружающих пород практически не имеет места. Это условие автономного развития магматизма (без взаимодействия с окружающими породами), сохраняющего "мантийный характер" на всем протяжении развития. В результате возникают богатые железом и титаном породы и некоторое количество кислых разновидностей — прямых дифференциатов основной магмы: кварцевых диоритов, гранитов, граносиенитов в апикальных частях расслоенных гипербазит-базитовых интрузивов, кислых пород океанов [13], лунных образований и др. Этот тип магматической дифференциации, рассмотренный в специальных работах [14–16], в настоящей статье не затрагивается. Основное внимание в ней уделяется петрогенетической роли магматического замещения, которое получает экстенсивное развитие в геотектонической эволюции подвижных зон при переходе от обстановки спрединга к режимам сжатия, что сопровождается возрастанием флюидного давления в магматических очагах. Петрографически такой переход прослеживается по систематическому появлению в магматических образованиях включений чужеродных пород, представляющих собой останцы того субстрата, в котором происходили процессы магматического замещения. По составу этих включений породы, генетически связанные с магматическим замещением, отчетливо подразделяются на два типа [16]: коровые — граниты, гранодиориты, андезиты, систематически содержащие сиалический материал, и породы с включениями ультраосновных разновидностей (перидотитов) — щелочные базальты, нефелиновые сиениты, пироксен-нефелиновые образования с карбонатами, лампроиты, кимберлиты. При генетической интерпретации этих пород (и первого, и второго типа) необходимо учитывать их положение в минимумах температуры (относительно перидотитовых, базальт-габбровых и сиалических составов), отвечающих эквектикам — кварц-плагиоклазовой и кварц-пироксеновой (андезит-гранитный ряд минимумов; рис. 1, 3, 4), оливин-плагиоклазовой и оливин-пироксеновой (ряд минимумов щелочной базальт-кимберлит; см. рис. 1, 5, 6).

Андезитовый минимум температуры, возникающий при переходе от базальтовых к более кремнекислым расплавам, исследовался в Институте экспериментальной минералогии АН СССР В.А. Жариковым, И.П. Ивановым, Ю.А. Литвиным и Р.А. Ишбулатовым [6] при давлении 35 кбар, отвечающем мантийным условиям. В результате этих экспериментов выяснилась слабая зависимость его состава от литостатического давления, что позволяет экстраполировать полученные данные применительно к условиям земной коры. С другой стороны, флюидное (водное) давление существенно влияет на положение этого минимума вследствие кислотно-основного взаимодействия компонентов в расплавах [9]. С возрастанием этого давления, расширяющим поля кристаллизации плагиоклаза и пироксенов относительно кварца, минимум температуры понижается с изменением экстремального состава пород от андезитов и диоритов к гранодиоритам и гранитам. Эта зависимость состава пород от флюидного давления определяет в общих чертах характер расплавов, генерируемых в различных по глубинности зонах в ходе магматического замещения сиалического субстрата земной коры на стадии орогенного развития складчатых поясов. В глубинных зонах гранулитового метаморфизма гранитообразование получает особенно широкое развитие, сочетаясь с дебазификацией пород, развитием мигматитов и богатых калием лейкократовых гранитов. По отношению к гранулитовому метаморфизму эти процессы носят регрессивный характер, сопровождаясь гидратацией темноцветных минералов пород с замещением пироксенов роговой обманкой, биотитом и образованием обратной зональности мине-

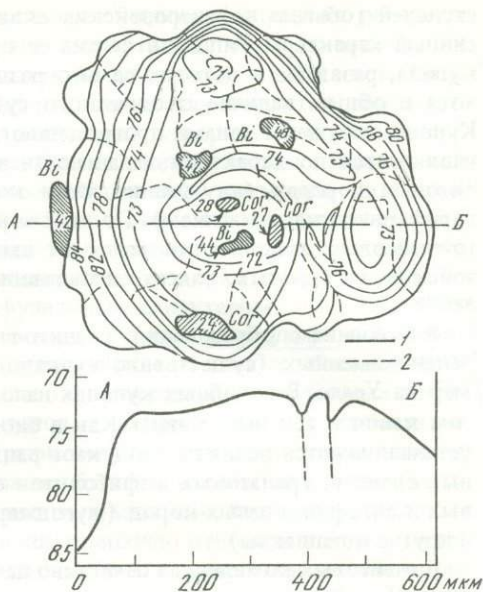
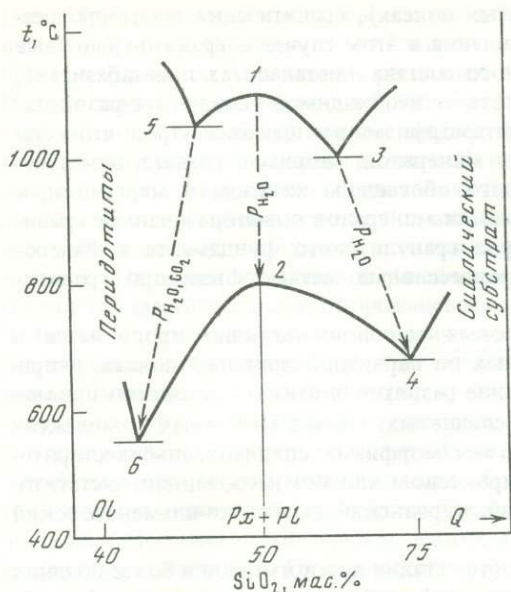


Рис. 1. Схема распределения температуры окончательной кристаллизации (солидуса) ультраосновных, основных и кислых пород, отвечающей относительным максимумам (1 – базальты, долериты; 2 – габбро) и минимумам (3 – андезиты; 4 – граниты; 5 – щелочные базальты, тефриты, тералиты; 6 – кимберлиты)

Штриховыми стрелками намечено возрастание флюидного давления в связи с переходом от субвулканических к плутоническим очагам, которое сопровождается усилением в породах роли калия, вытесняющего натрий и кальций; *OI* – оливин; *Pl* – плагиоклаз; *Px* – пироксен; *Q* – кварц

Рис. 2. Зональное строение зерна граната в мигматизированном биотит-кордиеритовом гнейсе архея Алданского щита [22]

1 – изоплеты железистости, мол.%; 2 – положение трещин в зерне; *Bi* – биотит, *Cor* – кордиерит

ралов, особенно ярко выраженной в зернах граната. Анализ этой зональности по отношению к сосуществующим минералам (кордиериту, биотиту и др.) позволил Л.Л. Перчуку с сотрудниками [22] количественно показать, что с переходом от гранулитового метаморфизма к стадии гранитизации снижается не только температура, но и литостатическое давление. По-видимому, это связано с орогенным воздыманием складчатых поясов и эрозией горных сооружений.

Мигматизированные гранулиты Алданского щита могут служить хорошим примером этих соотношений, типичных для глубинных докембрийских формаций. На рис. 2 приводится подобная зональность кристалла граната, железистость которого возрастает (с 71 до 85) в связи с выносом магния вдоль трещин и с краев зерна. Рис. 2 отражает соотношение железистости граната и равновесных с ним минералов – кордиерита (24–28) и биотита (42–48), характерное для перехода от высокотемпературного гранулитового метаморфизма (центр зерна: гранат – 71, биотит – 48) к более низкотемпературному процессу стадии гранитизации (край зерна: гранат – 85, биотит – 42). Возрастание железистости минералов вообще характерно при замещении метаморфических пород мигматитами и гранитами. Возрастание общей железистости отражает дебазификацию гнейсов и сланцев, при которой происходит общий вынос оснований, причем его интенсивность понижается в последовательности $\text{CaO} \rightarrow \text{MgO} \rightarrow \text{FeO}$, так что отношение FeO/MgO возрастает. Этот процесс также способствует развитию обратной зональности в зернах граната, железистость которого в ходе регрессивного развития мигматитов повышается не только по краям зерен, но и вдоль сети трещин.

В формациях средней глубинности, охваченных метаморфизмом умеренных и низких

ступеней (обычно в фанерозойских складчатых поясах), гранитизация носит прогрессивный характер. Типичная форма ее проявления в этом случае — гранито-гнейсовые купола, развитые в породах самого различного состава (метапелитах и метабазитах), хотя в общем наличие сиалического субстрата — необходимое условие их развития. Купола окружены зонами прогрессивного метаморфизма вмещающих пород, что устанавливается по характеру зональности зерен минералов, например граната, в метапелитовых породах (внутренние части которого обогащены железом и марганцем, а периферические — магнием). По этой зональности минералов новообразованные гранито-гнейсовые купола отличаются от выступов гранулитового фундамента в фанерозойских складчатых поясах, испытавших регрессивный метаморфизм при гранитизации.

Аллохимизм образования гранито-гнейсовых куполов наглядно проявляется в зеленокаменных (существенно вулканогенных по первичной природе) поясах, например на Урале. В подобных куполах наложенное развитие биотита обусловлено привнесением калия в зеленые сланцы. Как в биотит-сланцевых, так и в гнейсовых комплексах устанавливаются реликты продуктов раннего метаморфизма: спилитов, альбит-хлоритовых сланцев, гранатовых амфиболитов с пироксеном или без него, оливин-энстатитовых и антофиллитовых пород (мугоджарский, мурзинский, сысертско-ильменогорский и другие комплексы).

В гнейсовых комплексах отчетливо намечается стадия плаггиогнейсов и более поздних образований калиевого ряда, представленных порфиробластическими очковыми гнейсами, богатыми калиевым полевым шпатом. Большой частью они приурочены к периферическим частям гнейсовых массивов. Гранито-гнейсовые купола закономерно вписываются в общую метаморфическую зональность этих структур, составляя в них наиболее высокотемпературные зоны ("оси метаморфизма" — по образному выражению японских геологов).

Гранитные магмы, которые генерируются в глубинных гранулитовых формациях и в гнейсовых куполах, могут внедряться в верхние горизонты земной коры. Интрузивы отличаются от купольных структур тем, что их внедрение не сопровождается развитием широкой региональной метаморфической зональности. Они могут не сопровождаться образованием метаморфических пород ("сухие" контакты, в которых фильтрация флюидов из магмы во вмещающие породы затруднена), хотя нередко с ними связаны узкие зоны контактовых роговиков.

С переходом к зонам малой глубинности (низкого флюидного давления) в комплексах, возникающих путем магматического замещения, все большую роль приобретают породы среднего, гранодиоритового состава, вытесняющие граниты, с постепенным переходом к очагам, питающим вулканы андезитового типа. Этот аспект зависимости коровых систем магмообразования от глубинности изучен еще недостаточно. Эта проблема затронута в работе С.Н. Гавриковой [3]. В ней для Восточного Забайкалья этот процесс прослеживается от глубинных формаций докембрия (Могочинский гранулитовый выступ и Черноурюмский амфиболитовый трог) к малоглубинным — палеозойским и мезозойским (амананский и амуджиканский гранит-гранодиоритовые комплексы). С переходом от глубинных к малоглубинным формациям все более четко проступает связь корового магмообразования с поднимающимися мантийными расплавами. В субвулканических магматических очагах она выражена еще более отчетливо. Извержениям андезитов, как правило, предшествуют излияния базальтов, сменяющихся затем лейкократовыми базальтами, что отражает возрастание флюидного давления в магматических очагах, и андезитами, лавы которых выносят на поверхность включения сиалических пород (гнейсов, гранитов) и с магматическим замещением которых связаны андезитовые расплавы. Особая роль жидкостной несмесимости в происхождении андезитов и связанных с ними более кислых пород подчеркивалась нами ранее [15, 16] и здесь не рассматривается.

Общий сиалический профиль андезитов [19], выраженный в их геохимической специфике и наличии включений сиалических пород и минералов, а также условия их зале-

гания (приуроченность к активным складчатым поясам) привели к широко распространенному представлению о гибридной природе андезитовых магм, возникающих при контаминации базальтовых расплавов сиалическим субстратом земной коры [30]. Однако такому представлению противоречит выдержанный состав андезитов, соответствующий андезитовому минимуму температуры плавления, экспериментально выявленному в ряду базальт—кислая сиалическая порода. Взаимодействие магмы с сиалической земной корой, ведущее к образованию андезитов, обусловлено магматическим замещением кислого сиалического субстрата земной коры с выносом флюидами компонентов, избыточных по отношению к составу, соответствующему андезитовому минимуму температуры. Этим объясняется устойчивость состава андезитов, которая не имела бы места в случае гибридности, отличающегося диффузионным характером.

Таким образом, механизм магматического замещения играет главную роль в развитии корового магматизма, при этом селективно усваиваются огромные объемы сиалического материала земной коры [8]. С ним связано формирование в глубинных зонах складчатых поясов огромных гранитных плутонов и больших объемов мигматитов (метаморфических пород, инъецированных гранитами). В развитии вулканизма с подобными процессами можно связать образование богатых калием андезитов (латитов), извергающихся обычно в комплексе с калиевыми дацитами, липаритами и игнимбритами (расщепленными лавами, которые раньше ошибочно относили к пирокластическим образованиям). Геоструктурно они всегда связаны с участками земной коры большой мощности со значительным слоем сиалических пород, богатых калием. Накопление в расплавах фтора препятствует их дегидратации и приводит к извержениям кислых, очень богатых водой магм, свойственных плутонической фации (условиям высокого флюидного давления). В результате их застывания возникают перлиты и своеобразные низкотемпературные риолиты, подчиненные формациям игнимбритов [26]. Они связаны с раскрытием очагов и извержением магм плутонических фаций высокого флюидного давления, что наглядно выражено термином "эксплозивный плутонизм" [27]. Кристаллизация подобных кислых магм на глубине сопровождается захватом интрателлурическими вкрапленниками флюидов и флюидных расплавов, находящихся под высоким давлением. Это служит причиной их последующего растрескивания (автобрекчирования) в ходе быстрого снижения флюидного давления при извержениях. Автомагматические брекции характерны для формации игнимбритов, как показано Е.Б. Яковлевой, Н.В. Короновским и другими исследователями.

Перейдем к рассмотрению *второго типа пород* (щелочного характера), связанных с магматическим замещением не сиалического субстрата, а пород ультраосновного состава. Они представляют на диаграмме (см. рис. 1, 5, 6) магматический ряд экстремальных составов пород, отвечающий последовательной смене субвулканических очагов относительно низкого флюидного давления условиями магматического замещения ультраосновных пород со все более высоким флюидным давлением. Ультраосновные породы, подвергающиеся магматическому замещению, могут быть представлены не только дунитами и перидотитами, но и карбонатными породами, с замещением которых Л.Л. Перчук [21] связывал образование нефелиновых сиенитов Дежневского массива. Аналогичный механизм привлекал Д.С. Коржинский для объяснения образования докембрийских нефелиновых сиенитов провинции Онтарио (Канада), приуроченных к контактам гранитов с доломитами: "Доломиты замещаются нефелиновыми сиенитами, которые постепенно переходят в сиениты, а затем в нормальные граниты, причем все эти зоны местами прорываются теми же гранитами. Мы полагаем, что здесь имеет место магматическое замещение доломитов под воздействием трансмагматических флюидов гранитов. При вступлении флюидов в доломиты в них повышалась концентрация кальция и магния, а это в силу взаимного усиления оснований приводило к повышению в возникающей магме активности окисей калия и натрия (при постоянной их концентрации) и, следовательно, к образованию минералов повышенной щелочности. Вместе с тем повышение щелочности флюидов повышает растворимость в них кремнезема, что приводит к его уносу из магмы" [11, с. 283]. Этот процесс

усложняется также явлениями "отраженной щелочности" и другими эффектами, усиливающими кислотно-щелочное взаимодействие компонентов. Это было детально рассмотрено В.А. Жариковым [5], подчеркнувшим важную роль десиликации расплавов, внедряющихся в ультраосновные среды путем их магматического замещения.

На диаграмме (см. рис. 1) изображена важная петрогенетическая роль замещения дунитов и перидотитов основными магмами, в которых при петрографической фиксации этого процесса всегда прослеживается щелочной уклон. Он неизменно сопровождается появлением включений ультраосновных пород (дунитов, перидотитов), выносимых лавами из магматических очагов. Образование щелочных расплавов, связанное с магматическим замещением ультраосновных пород, происходит в соответствии с принципом кислотно-щелочного взаимодействия компонентов, разработанным Д.С. Коржинским [9]. Немаловажную роль в этих процессах играла десиликация расплавов, приводящая к образованию фельдшпатоидных магм, недонасыщенных кремнеземом. Аналогами магматических очагов, питающих щелочные вулканы, служат концентрически-зональные трубообразные интрузивы с дунитовыми и перидотитовыми ядрами, широко распространенные, например, на Алданском щите (Кондерский, Чадский, Инаглинский, Арбарастахский, Горноозерский и др.). На рис. 3–5 представлена подборка подобных массивов в последовательности возрастания степени магматического замещения в них ультраосновного ядра породами более поздней фазы внедрения, тяготеющими к периферии тел. Рис. 6 демонстрирует структурные соотношения пород, возникающие в ходе подобного замещения. С возрастанием степени замещенности ультраосновного ядра основными породами последние во все большей мере вытесняются щелочными. Развитие щелочного уклона в магматизме при взаимодействии его с ультраосновными породами отмечал М.А. Богомоллов [2] на примере Чадского массива. Он представлен наклонным трубообразным телом ультраосновных пород. При этом щелочные породы в его кольцевом обрамлении развились в лежачем боку, более доступном магматическому замещению под воздействием восходящего потока трансмагматических флюидов, тогда как в висячем боку породы сохранили нормальную щелочность.

Щелочные породы являются своеобразными "мигматитами по ультраосновным породам" (см. рис. 5, 6), развиваясь в ходе их магматического замещения подобно тому, как коровые граниты развиваются в ходе магматического замещения кислых сиалических пород. С возрастанием глубинности подобное замещение приобретает все более флюидный и низкотемпературный характер, что приводит к отщеплению карбонатов и образованию лампроитов и кимберлитов. Последние породы могут быть связаны с магматическим замещением содержащих алмазы перидотитов глубинных зон и наследовать их алмазосность. Ряд пород фельдшпатоидные базальты–нефелинпироксеновые породы с карбонатами–лампроиты–кимберлиты отражает усиление флюидного давления и снижение температуры замещения перидотитов до умеренных и низких значений (порядка 500°C), свойственных кимберлитовому магматизму. Низкая температура способствует сохранению в кимберлитовых магмах алмазов, захваченных ими в ходе замещения интрузивных тел пироповых перидотитов. В кимберлитах алмазоносных трубок содержатся включения дунитов и перидотитов, а также зерна составляющих их минералов – оливина, энстатита, хромита, клинопироксена и граната кноррингит-пиропового ряда.

Рассмотренные породы – от щелочных базальтов до кимберлитов, связанные с магматическим замещением ультраосновного субстрата в различном флюидном режиме, в общем являются меланократовыми или мезократовыми образованиями, тогда как лейкократовые породы (нефелиновые, уртитовые, трахитовые, сиенитовые), ассоциирующие с ними, возникают большей частью в результате жидкостной несесимости (ликвации) в соответствующих им расплавах. В вулканических и субвулканических образованиях это нередко фиксируется вариолитовыми ликвационными текстурами [1], которые распространены в щелочных породах еще более широко, чем в разностях нормальной щелочности. В вариолях этих образований, в той или иной мере раскры-

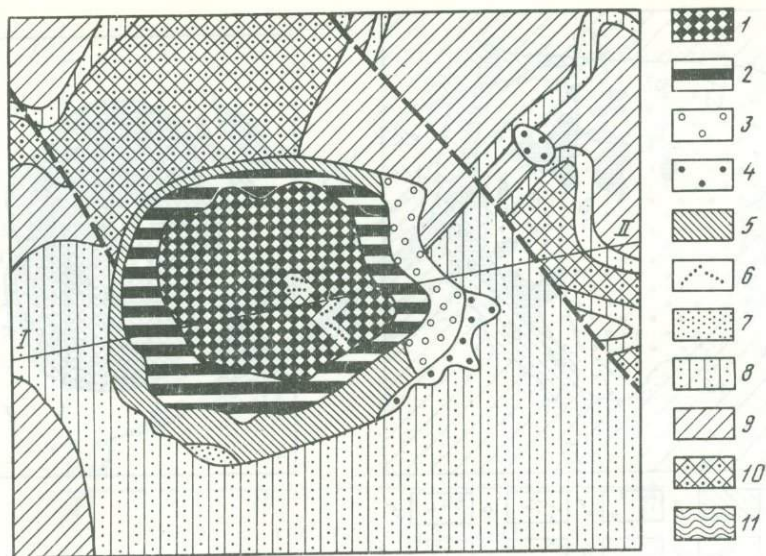


Рис. 3. Схема геологического строения Чадского ультраосновного щелочного массива (Алданский щит), по [2]

1 — дуниты; 2 — перидотиты; 3 — оливковые габбро; 4 — диориты; 5 — щелочные габброиды (эссекситы, кенталлениты, шонкиниты); 6 — жилы щелочных пегматитов и гранит-порфиры; 7 — карбонатные породы и скарны; 8–11 — вмещающие породы платформенного чехла: 8 — песчаники, алевролиты, аргиллиты, 9 — диабазы, 10 — кварцевые порфиры и ортофиры, 11 — гнейсы и мигматиты основания платформы

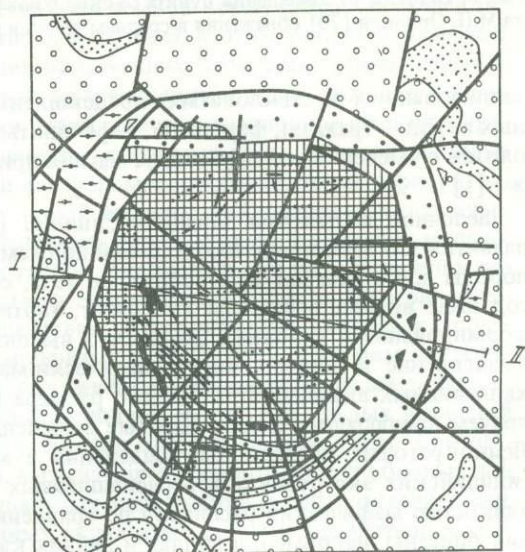
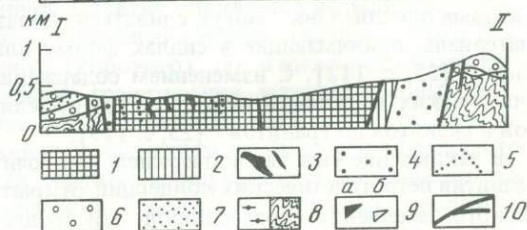


Рис. 4. Схема геологического строения Инаглинского массива, по [20]

1 — оливиниты и дуниты; 2 — пироксениты; 3 — диопсидиты и вермикулит-ортоклаз-диопсидовые пегматиты; 4 — пуласкиты и шонкиниты; 5 — сиенит-пегматиты; 6–8 — вмещающие породы: 6 — сиенит-порфиры, 7 — доломиты, гравелиты, песчаники, аргиллиты, 8 — гнейсы, мигматиты, амфиболиты; 9 — полосчатость и трахитоидность: а — крутая ($70-80^\circ$), б — пологая ($10-30^\circ$); 10 — тектонические нарушения



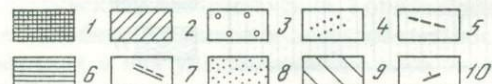
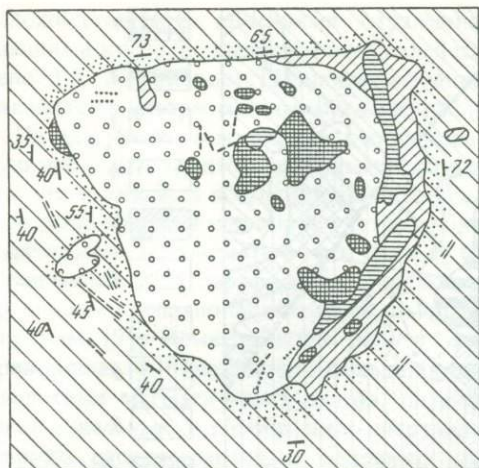


Рис. 5. Схема строения массива Одихинча (Сибирская платформа), прослеживающегося, согласно геофизическим данным, на большую глубину [20]. Ультраосновные породы – перидотиты и оливиниты, изначально слагавшие этот массив, почти полностью замещены щелочными породами

1 – перидотиты и оливиниты; 2 – пироксениты; 3 – ийолит-мельтейгиты; 4 – щелочные и нефелиновые сиениты; 5 – карбонатиты; 6 – мелилитовые породы; 7 – жильные нефелиниты и долериты; 8 – зона контактового метаморфизма; 9 – породы, окружающие массив; 10 – элементы залегания пород

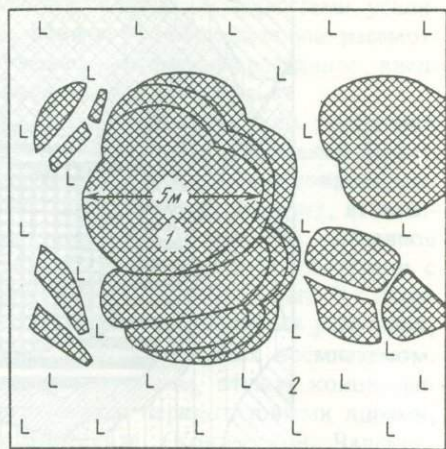


Рис. 6. Останцы от замещения дунита со скорлуповатой отдельностью (1) пуласкитом (2); зарисовка М.П. Орловой [20] обнажения в среднем течении р. Инагли

таллизованных и стекловатых, представлены различные лейкократовые типы щелочных пород – трахиты, фонолиты, нефелиниты и др. Составы некоторых щелочных вариолитов с умеренным содержанием магния приведены в таблице и на рис. 7 (см. также [1]).

Щелочной магматизм Западной Сицилии [28] может служить примером широкого развития ликвационных соотношений по схеме, представленной на рис. 7. Расщепленные породы здесь слагают дайкообразные тела, состоят из полевых шпатов, титанавгита и содержат водные минералы (керсутит, биотит, анальцим, цеолиты), что определяет их формирование в условиях достаточно высокого флюидного давления. Магматическое расщепление в породах носит сиалически-мафический характер, выражаясь наличием каплевидных выделений различного размера (сечением от долей миллиметра до 10 см), причем наблюдаются лейкократовые выделения в меланократовой матрице и наоборот. Лейкократовые каплевидные выделения в меланократовой матрице более обычны в сицилийских экструзивах и в расщепленных породах вообще, что связано с меньшей вязкостью мафических расплавов по сравнению с сиалическими. Аналогичные соотношения описаны, например, в силлах и дайках камптонитов в США [29], содержащих трахитовые оцеллы. Они "могут сливаться, образуя крупные обособления фельзического материала, принимающие в силлах форму пластовых тел, приуроченных к их верхней части" [25, с. 112]. С изменением содержания кремнезема в основных магмах состав сиалических выделений варьирует "от нефелиновых монцонитов, кварцевых монцонитов и сиенитов до гранитов" [25, с. 113].

В заключение еще раз подчеркнем исключительно большую роль, которую сыграло в развитии петрогенетических концепций открытие Д.С. Коржинским процессов магматического замещения горных пород. Эти процессы лежат в основе генетической систематики изверженных образований, которые подразделяются на три большие группы [19],

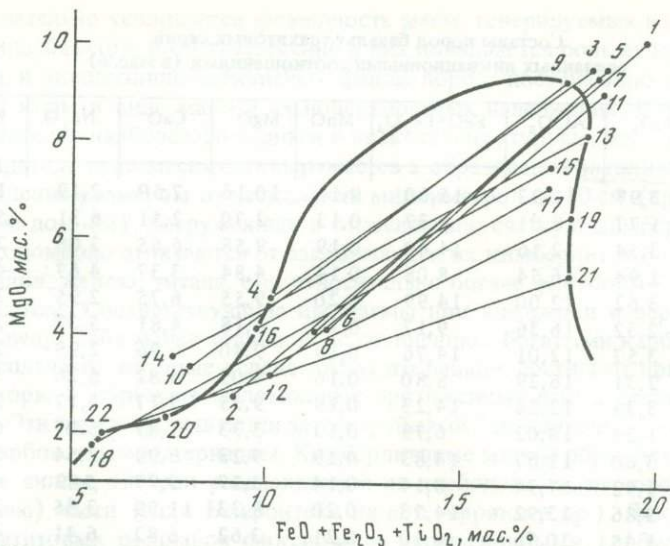


Рис. 7. Область расщепления щелочных умеренно магнезиальных магм, намеченная по соотношениям составов пород вариолей и матрицы в щелочных вариолитах и аналогичных им образованиях (цифры – см. таблицу)

принципиально различающиеся по отношению магматизма к тому кристаллическому субстрату, в котором он развивается. Одна из них охватывает продукты автономного развития магматизма, протекающего без существенного взаимодействия с окружающими породами в структурной обстановке растяжения земной коры, способствующей дегазации поднимающихся расплавов. Развитие магматизма в этих условиях включает плавление мантийного вещества и расслоение образующихся расплавов базит-гипербазитового типа с последующей независимой дифференциацией гипербазитовых и базитовых магм. В основе этой дифференциации лежит кристаллизационное фракционирование компонентов, завершающееся расщеплением остаточных магм, которое наглядно фиксируется текстурами богатых титаном и фосфором ферробазальтовых вариолитов. С этим расщеплением связано появление, с одной стороны, лейкократовых основных (анортозитовых), кремнекислых или субщелочных пород, с другой – крайне меланократовых образований (титан-магнетитовых габбро, пироксенитов и др.). Переход к обстановке сжатия подвижных зон сопровождается возрастанием в очагах давления флюидов с соответствующим усилением их воздействия на окружающий субстрат, который подвергается при этом интенсивному метаморфизму и сопряженному с ним магматическому замещению. Две другие группы пород связаны с магматическим замещением, вызывающим образование щелочных (в ультраосновной среде) или кислых разновидностей (гранитов, андезитов) в сиалической обстановке складчатой земной коры. Соответственно различаются и типы метаморфизма, вызывающие разуплотнение глубинных зон и подъем подвижных поясов: эвгеосинклинальных воздыманий и цепей океанических островов (щелочной метаморфизм); орогенных складчатых поднятий на активных континентальных окраинах, отражающих глубинное развитие мигматитов и гранитов.

Таким образом, концепция магматического замещения играет главную роль в разрешении проблем происхождения как кислого (корового), так и щелочного магматизма. Д.С. Коржинский большое внимание уделял гранитизации, которая впервые была определена им как магматическое замещение сиалического корового субстрата. В настоящей работе подчеркивается влияние на коровый магматизм глубинности (флюидного давления), в зависимости от которой состав коровых пород изменяется от андезитов в вулканической фации до гранитов в плутонической. Граниты, гранодиориты, диориты и андезиты, возникающие путем магматического замещения слоистых толщ, могут насле-

Составы пород базальт-трахитовых серий,
связанных ликвационными соотношениями (в мас.%)

№ на рис. 7	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO+Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅
1	45,60	3,97	11,93	15,60	0,19	10,16	7,59	2,19	1,92	0,85
2	55,69	1,77	18,01	7,37	0,13	2,70	2,51	6,31	5,34	0,17
3	46,32	3,54	12,16	14,60	0,19	9,58	6,65	3,06	2,29	1,61
4	55,22	1,94	16,54	8,08	0,14	4,84	3,37	4,67	4,95	0,25
5	46,10	3,62	12,00	14,99	0,20	9,55	6,75	2,95	2,16	1,68
6	53,37	2,32	16,36	9,17	0,17	4,18	4,81	5,37	3,95	0,30
7	46,33	3,57	12,01	14,76	0,19	9,40	6,96	2,99	2,26	1,53
8	53,88	2,31	16,29	8,80	0,16	4,05	4,82	5,26	3,97	0,46
9	46,52	3,39	12,26	14,23	0,19	9,25	7,17	3,17	2,19	1,63
10	57,16	1,29	18,02	6,79	0,13	3,33	1,87	5,07	6,16	0,18
11	46,65	3,60	12,67	14,83	0,19	9,23	6,99	2,54	2,18	1,12
12	54,77	1,92	17,74	8,14	0,14	3,27	3,27	5,89	4,52	0,34
13	41,37	3,86	13,92	14,23	0,20	8,33	11,99	3,35	2,24	0,51
14	50,18	1,45	20,76	6,10	0,21	3,62	6,82	6,41	4,24	0,21
15	41,84	4,05	16,43	13,13	0,21	7,58	10,89	3,74	1,60	0,53
16	48,23	1,86	17,18	7,88	0,22	4,27	12,91	4,49	2,30	0,66
17	45,78	3,96	14,21	13,20	—	7,11	10,46	2,94	1,93	0,41
18	56,92	0,86	17,47	4,61	—	1,71	10,93	6,43	0,75	0,32
19	41,53	4,14	15,03	13,60	0,21	6,53	12,33	3,73	2,07	0,83
20	52,67	2,09	21,32	5,32	0,21	2,30	6,79	5,02	3,97	0,31
21	44,50	3,67	15,83	13,97	—	5,31	9,18	4,69	1,63	1,22
22	58,11	1,32	19,85	4,41	—	1,98	4,19	8,60	1,10	0,44

Примечание. 1–12 — щелочные базальты с каплями трахитовых пород и трахитовые породы с округлыми выделениями базальтов [28]; 13–22 — жильные камптониты и содержащиеся в них трахитовые оцелли [29].

довать аксессуарные минералы осадочных пород (муассанит, алмаз, циркон и др.), а также их изотопные характеристики по стронцию, неодиму, бериллию (^{10}Be), определяющие геохимическую специфику корового магматизма.

Дальнейшее развитие получила и проблема происхождения щелочных пород. В работах Д.С. Коржинского [11], В.А. Жарикова [5], Л.Л. Перчука [21] и др. рассмотрен их генезис в ходе магматического замещения карбонатных пород (доломитов и др.). В настоящей статье подчеркивается особая роль в генерации щелочных магм магматического замещения гипербазитов (дунитов, перидотитов). Как и в случае корового магматизма, эти процессы развиваются в зависимости от глубинности, определяющей величину флюидного давления, с увеличением которого характер щелочного магматизма изменяется, сопровождаясь возрастанием в породах роли калия и минералов, содержащих летучие компоненты (вначале карбонатов и апатита, затем водных минералов — амфибола, флогопита и серпентина). В результате возникает ряд формаций ультраосновных — щелочных пород, выделявшихся многими авторами (В. Бреггер, Л.С. Бородин, М.П. Орлова, В.А. Кононова, Е.Д. Андреева и др.). Ниже перечисляются наиболее важные из них в порядке возрастания глубинности (флюидного давления) очагов магматического замещения гипербазитов, с которыми они генетически связаны: щелочных базальтов, меллититов и меланефелинитов, ийолитов и уртитов с карбонатитами, альнеитов и тингуаитов (щелочных лампрофиров и лампроитов), кимберлитов. Этот ряд формаций неоднороден по условиям залегания пород: уртит-ийолитовая формация представлена плутоническими массивами центрального типа, а остальные относятся к вулканическим продуктам (образуют потоки, покровы, дайки, диатремы, трубки взрыва), связываясь с очагами магматической генерации разной глубинности. В приведенном формационном

ряду последовательно усиливается флюидность магм, генерируемых в результате замещения ими гипербазитов, и соответственно в них повышается роль явлений жидкостной несмесимости и взрывно-брекчиевых фаций пород, поступающих в верхние горизонты земной коры в виде магм и их поверхностных извержений. В кимберлитах, например, отвечающих наиболее флюидным и низкотемпературным магмам рассматриваемого ряда, жидкостная несмесимость выражается в образовании автолитов — темных шаровых обособлений размером от нескольких миллиметров до 20 см (преобладают автолиты размером до 5 см), погруженных в относительно светлую кимберлитовую массу. Автолиты закономерно отличаются от заключающих их кимберлитов более высоким содержанием калия, железа, титана, они относительно богаче флогопитом, серпентином и бедны карбонатом. Соответствующие им магмы при внедрении в верхние горизонты земной коры ведут себя менее подвижно по сравнению с богатыми карбонатом кимберлитовыми расплавами, которые вследствие этого раньше достигают приповерхностных зон земной коры и образуют маломощные протяженные дайки богатых карбонатом кимберлитов. Эти дайки прорываются затем трубками "автолитовых" кимберлитов, более бедных карбонатным материалом. Кимберлитовые магмы образуют, помимо даек и трубок, также силлы, где они расслаиваются на карбонатную (верхнюю) и кимберлитовую (нижнюю) части (силл Бенфонтейн на юге Африки и др.). Ликвационное отделение карбонатитовых расплавов фиксируется эмульсионными, глобулярными и шпиревыми текстурами во многих вулканических щелочных породах (пикритах, нефелинитах, фонолитах, тингуаитах и др.), консолидация которых была достаточно быстрой для того, чтобы эти текстуры сохранились.

В пределах каждой формации породы внедряются в гомодромной последовательности в порядке нарастания их щелочности (от оливиновых и пироксеновых пород к нефелиновым), тогда как формации могут сменять одна другую в антидромном порядке — от натриевых лейкократовых пород (ийолитов и уртитов) через альнеиты и тингуаиты к кимберлитам (наиболее меланократовым ультраосновным породам калиевого характера). Эта последовательность связана с возрастанием флюидного давления, способствующего усвоению магмами вещества замещаемых ими гипербазитов, что сопровождается концентрацией калия в большей мере, чем натрия. При этом возрастает также глубинность очагов, максимальная в формации кимберлитов, содержащих включения алмазоносных пироповых перидотитов и эклогитов. В трубчатых малоглубинных интрузивах перидотитов, в которых прослеживается замещение их ийолитами, уртитам и карбонатитами, пироповые перидотиты не встречаются. Широко распространены представления о замещении кимберлитовыми магмами пироповых перидотитов и эклогитов в мантии на глубинах 150—200 км (при давлении 40—60 кбар) в области непосредственной кристаллизации алмаза и его спутников. Однако это не подтверждается петрографическими данными. Среди минералов, кристаллизовавшихся из кимберлитовой магмы, отсутствуют их плотные модификации, например арагонит. Все минералы высокого давления в этих породах относятся к перидотитовому или эклогитовому, но не к кимберлитовому парагенезису. Они являются реликтовыми, унаследованными кимберлитовыми магмами при магматическом замещении пироповых перидотитов и эклогитов, которые также весьма неоднородны. В них устанавливаются наложения на минералы высокого мантийного давления минерализации умеренных (коровых) давлений. Они завершаются образованием шпинель-пироксеновых и флогопитовых келифитовых кайм вокруг зерен граната, отвечающих давлению не выше 10—15 кбар (ассоциация глиноземистого энстатита со шпинелью). Замещение кимберлитовыми магмами перидотитов происходило после образования в них келифитовых кайм вокруг зерен граната и локального развития катаклаза. Наблюдается срезание границами включений зерен граната, уже окруженных келифитовыми каймами. Все это приводит к представлению о развитии щелочного маглообразования в земной коре, хотя и на различных уровнях глубинности (при неодинаковом флюидном давлении), возрастающей в ряду формаций щелочных базальтов—ийолитов, уртитов и карбонатитов—альнеитов и тингуаитов—кимберлитов. В этом ряду вулканические формации связаны с глубинными очагами щелочной

магмогенерации, а плутоническая ийолитовая формация, возможно, является автохтонной. Она выделяется также исключительно высокой продуктивностью, с ней связаны месторождения железа, титана, фосфора, редких металлов, редких земель и флогопита.

Основной развития очагов щелочной магмогенерации являются внедрения гипербазитов в земную кору, наглядно представленные в кольцевых интрузивах (см. рис. 3–5), в которых они образуют первую фазу внедрения, во времени нередко существенно оторванную от более поздних фаз, представленных габбро, мелилитовыми и пироксен-нефелиновыми породами, карбонатитами.

Существуют различные представления о механизме внедрения гипербазитов в земную кору. Нередко их тела рассматриваются в качестве пластин и диапиров мантийного вещества, перемещенного в земную кору в твердом или пластичном состоянии. Однако петрографические данные свидетельствуют больше в пользу их интрузивной природы. Неоднородностями состава минералов в гипербазитах фиксируется магматическая кристаллизация как в глубинных магматических очагах (образование интрателлурических минералов), так и в коровых камерах их окончательной консолидации. По-видимому, мантийное пикритовое вещество подвергалось полному плавлению под воздействием глубинных флюидов с последующим расслоением расплавов базит-гипербазитового характера, которое наглядно представлено в расслоенных интрузивах габбро (норит)-перидотитового типа. Расслаивание происходило на различных уровнях глубинности, как об этом можно судить по контрастным базит-гипербазитовым ассоциациям пород, охватывающим громадный диапазон давления — от ассоциаций алмазоносных перидотитов и эклогитов, выносимых в виде нодулей кимберлитовыми магмами из глубинных зон, до дунит-троктолитовых и перидотит-габбровых ассоциаций офиолитовых (эвгеосинклинальных) и платформенных расслоенных интрузивов. Базит-гипербазитовое расслоение представляло главный процесс магматической дифференциации в очагах, питающих базальтовые вулканы. Во многих из них излияния базальтовых лав завершаются внедрениями гипербазитовых расплавов, которые не достигают поверхности, а образуют на глубине трубоподобные тела перидотитов (штоки), устанавливаемые под вулканами геофизическими методами. На основе этих внедрений и формируются очаги щелочного магматизма, обычно приходящего на смену базальтовому вулканизму при нормальном развитии магматических циклов. Переход к щелочному вулканизму сопровождается неизменным появлением в лавах включений перидотитов, что отражает развивающееся на глубине магматическое замещение. Трубообразные тела гипербазитов, в различной степени замещенные породами широкого диапазона щелочности (см. рис. 3–5), дают некоторое представление о глубинных очагах, питавших вулканизм трапповой формации Сибирской платформы, на стадии развития в ней щелочного магматизма. Эти интрузивы прослеживаются, по геофизическим данным, на большие глубины (некоторые из них разведаны скважинами до глубины 2 км). Магматическое замещение перидотитов в них сопровождается метасоматическими преобразованиями (превращением перидотитов в оливиниты, пироксенизированные и флогопитизированные в различной степени). Эти процессы локализованы в пределах трубообразных тел перидотитов и почти не распространяются во вмещающие породы, даже если последние представлены доломитами. Об этом можно судить на примере трубообразного интрузива Кугда, наклоненного к юго-востоку и занимающего в плане площадь около 16 км² (рис. 8 [4, 7]). Этот массив сложен оливинитами и замещающими их мелилитовыми и щелочными породами (мелилитовыми оливинитами, кугдитами, ункомпагритами, нефелиновыми якупирангитами, мельтейгитами, ийолитами и др.), имеющими возраст около 260 млн лет. Мелилитовые оливиниты и кугдиты сложены оливином, мелилитом, оксидами железа и титана, замещаемыми перовскитом. На границах зерен оливина и мелилита развиты камки монтичеллита. Ункомпагриты состоят из мелилита и диопсида, местами присутствует нефелин. Мельтейгиты, ийолиты, уртиты содержат апатит, окислы железа и титана, перовскит. В эндоконтактных зонах они приобретают порфировое сложение и переходят в ийолит-порфиры. Вмещающие массив доломиты метасоматически преобразованы в контактовой зоне. Магматические щелочные породы (ийолиты и др.) развиты в

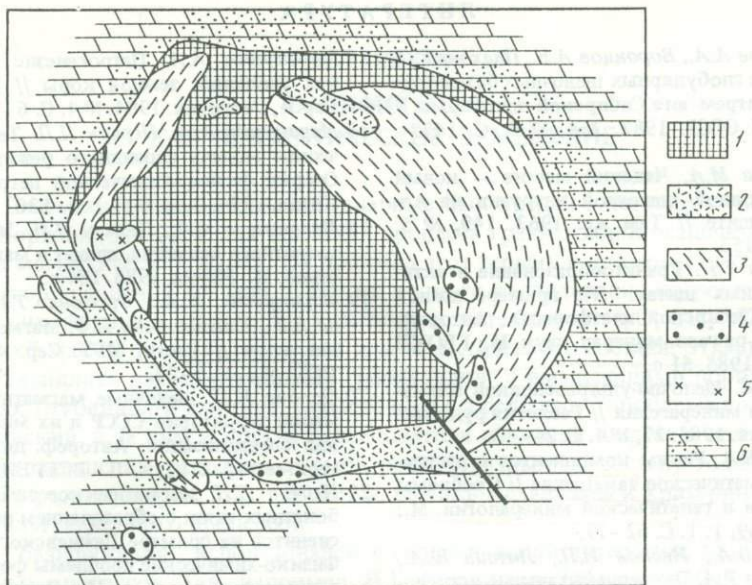


Рис. 8. Схема геологического строения интрузива Кугда, по [4, 7]

1 — оливиниты и флогопит-оливиновые породы; 2 — мелилитовые породы (ункомпагриты и кугдиты); 3 — якупирангиты, мельтейгиты и оливиновые мельтейгит-порфиры; 4 — ийолиты и уртиты; 5 — щелочные сиениты; 6 — кембрийские доломиты (точками обозначены контактово-измененные разновидности)

доломитах незначительно (в основном в виде даек), тогда как перидотитовый массив замещен ими примерно наполовину. Очевидно, для экстенсивного развития замещения основными магмами необходимо наличие в замещаемых ультраосновных породах кремнезема и глинозема. В этом заключается специфика рассматриваемой генерации щелочных магм в результате базит-гипербазитового взаимодействия в отличие от их образования в широком масштабе при внедрении кремнекислых гранитных расплавов в магнезиальные карбонатные породы. Соответственно различаются два формационных ряда щелочных пород, связанных с магматическим замещением ультраосновного субстрата и входящих в ассоциацию, с одной стороны, с дунитами и перидотитами, по отношению к которым они являются более поздними образованиями, а с другой стороны, с гранитами, которые могут сами внедряться в щелочные породы.

Щелочные породы возникают также в результате прямой дифференциации магм (вне связи с магматическим замещением окружающих пород) и в этом случае большей частью представляют продукты расщепления остаточных расплавов. Среди них различаются как богатые кварцем щелочные граниты, так и бедные кремнеземом породы — сиениты и нефелиновые сиениты.

Проблема магматического замещения получила, таким образом, в настоящей работе новое освещение благодаря выводу о стабилизации на фронте магматического замещения составов, промежуточных между составами внедряющихся магм и замещаемого субстрата. Эти составы отвечают температурным минимумам и включают значительно больше вещества замещаемого субстрата, чем это предполагалось прежней концепцией магматического замещения. В такой интерпретации магматическое замещение как бы сближается с ассимиляцией, оставаясь принципиально отличным от нее по своей инфльтрационной природе (ассимиляция является диффузионным процессом).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Амиржанов А.А., Воронцов А.Е., Плахова Г.С.* О природе глобулярных щелочных базальтоидов из диатрем юга Сибирской платформы // Докл. АН СССР. 1982. 264, № 6. С. 1472–1476.
2. *Богомолов М.А.* Чадский массив – новый ультраосновной–щелочной интрузив на Алданском щите // Там же. 1963. 149, № 5. С. 1150–1153.
3. *Гаврикова С.Н.* Гранитообразование в активизированных щитах: (На примере южной окраины Сибирской платформы): Автореф. дис. . . . д-ра геол.-минерал. наук. М.: ГЕОХИ АН СССР, 1985. 51 с.
4. *Егоров Л.С.* Щелочно-ультраосновной магматизм и его минерагенез // Геология руд, месторождений. 1985. 27, № 4. С. 24–40.
5. *Жариков В.А.* Режим компонентов в расплавах и магматическое замещение // Проблемы петрологии и генетической минералогии. М.: Наука, 1969. Т. 1. С. 62–79.
6. *Жариков В.А., Иванов И.П., Литвин Ю.А., Ишбулатов Р.А.* Экспериментальные исследования плавления пород щелочноземельной серии при давлении 35 кбар // Докл. АН СССР. 1974. 219, № 2. С. 443–446.
7. *Кононова В.А., Лапутина И.П., Первов В.А.* Комагматические серии формирования щелочных и ультраосновных пород // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1978. № 4. С. 5–28.
8. *Коржинский Д.С.* Гранитизация как магматическое замещение // Там же. 1952. № 2. С. 56–69.
9. *Коржинский Д.С.* Кислотно-основное взаимодействие компонентов в силикатных расплавах и направлении котектических линий // Докл. АН СССР. 1959. 128, № 2. С. 383–386.
10. *Коржинский Д.С.* Трансмагматические потоки растворов подкорового происхождения и их роль в магматизме и метаморфизме // Кора и верхняя мантия. М.: Наука, 1968. С. 26–41.
11. *Коржинский Д.С.* Трансмагматические флюиды и магматическое замещение // Петрография. М.: Изд-во МГУ, 1976. Ч. 1. С. 269–287.
12. *Левинсон-Лессинг Ф.Ю.* Учение о изверженных породах. СПб., 1899.
13. *Лучицкий И.В.* О кислых магматических породах океанов // Геотектоника. 1973. № 5. С. 22–34.
14. *Маракушев А.А.* К проблеме генезиса вулканических серий горных пород // Вестн. МГУ. Сер. 4, Геология. 1983. № 5. С. 3–21.
15. *Маракушев А.А.* Ликвационная природа андезитовых магматических серий // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1984. № 10. С. 3–20.
16. *Маракушев А.А.* Петрогенезис и структурная эволюция земной коры // Вестн. МГУ. Сер. 4, Геология. 1984. № 4. С. 6–24.
17. *Маракушев А.А., Перчук Л.Л.* Термодинамическая модель флюидного режима Земли // Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1974. Вып. 4. С. 102–130.
18. *Маракушев А.А., Безмен Н.И.* Эволюция метеоритного вещества, планет и магматических серий. М.: Наука, 1983. 184 с.
19. *Маракушев А.А., Фролова Т.И., Яковлева Е.Б., Емельяненко П.Ф.* Магматизм и земная кора // Вестн. МГУ. Сер. 4, Геология, 1977. № 1. С. 5–23.
20. *Орлова М.П.* Щелочные магматические формации территории СССР и их минерагенетическая специализация: Автореф. дис. . . . д-ра геол.-минерал. наук. Л.: ВСЕГЕИ, 1983. 35 с.
21. *Перчук Л.Л.* Магматическое замещение карбонатных толщ с образованием нефелиновых сиенитов на примере Дежневского массива // Физико-химические проблемы формирования горных пород и руд. М.: Изд-во АН СССР, 1963. Т. 2. С. 160–181.
22. *Перчук Л.Л., Кицул В.И., Подлесский К.К.* и др. Эволюция метаморфизма Алданского щита. Якутск: ЯФ АН СССР, 1981. 63 с.
23. *Соловьев С.П.* Химизм магматических горных пород и некоторые вопросы петрохимии. Л.: Наука, 1970. 311 с.
24. *Судовиков Н.Г.* Тектонические движения и региональный метаморфизм // Вопросы магматизма и метаморфизма. Л.: Изд-во ЛГУ, 1964. Т. 2. С. 3–18.
25. *Филпотс А.Р.* Рифтовый магматизм в восточной части Северной Америки // Континентальные рифты. М.: Мир, 1981. С. 100–117.
26. *Ewart A., Green D.C., Carmichael I.S.E., Brown F.H.* Voluminous low-temperature rhyolitic magmas in New Zealand // Contribs. Mineral. and Petrol. 1971. 33. P. 128–144.
27. *Harris P.G., Kennedy W.Q., Scarfe C.M.* Volcanism versus plutonism – the effect of chemical composition // Mechanism of igneous intrusion / Ed. G. Newall, N. Rast. 1970. P. 187–200. (Geol. J. Spec. Iss.; N 2).
28. *Lucido G.* Silicate liquid immiscibility in alkaline rocks of Western Sicily // Chem. Geol. 1981. 31, N 4. P. 335–346.
29. *Philpotts A.R.* Silicate liquid immiscibility: its probable extent and petrogenetic significance // Amer. J. Sci. 1976. 276, N 9. P. 1147–1177.
30. *Rock N.M.S.* Marscoite and the origin of andesites // Nature. 1974. 249, N 5457. P. 544–545.

Л.Л. ПЕРЧУК

БАЗИФИКАЦИЯ КАК МАГМАТИЧЕСКОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ

Термин "магматическое замещение" впервые был введен в петрологическую литературу Д.С. Коржинским [23] для описания процесса гранитизации осадочных, метаморфических и магматических пород. Он понимал этот термин в прямом смысле — замещение этих пород гранитной магмой путем их полного расплавления посредством сквозь-магматических флюидов, задающих химические потенциалы H_2O , CO_2 , K_2O , Na_2O и "очищающих" магму до котектического или эвтектического состава. Этим механизмом хорошо объяснялись взаимоотношения гранитоидов с вмещающими породами на разных уровнях глубинности континентальной коры и решалась "проблема пространства". Д.С. Коржинский, а за ним и другие исследователи показали широкое проявление магматического замещения гранитной магмой разнообразных по составу толщ. В.А. Жариков [12, 13] развил теорию этого процесса, выявив механизмы и критерии диффузионного и инфильтрационного процессов.

Термин "базификация" использовался в геологической литературе для обозначения самых разных процессов. Так, например, Н.Г. Судовиков [41] употреблял этот термин для описания выноса оснований при метасоматической переработке гнейсовых толщ до эвтектического состава с последующим расплавлением. В.В. Белоусов [5, 6] ввел этот термин для обозначения замещения земной коры континентального типа океанической, но не путем химического взаимодействия сред, а погружением менее плотной коры в мантию на основе эффекта инверсии плотностей. Д.С. Коржинский неоднократно возражал против такой точки зрения, аргументируя ее несостоятельность отсутствием явлений базификации даже в самых глубоких разрезах докембрия и фанерозоя континентальной коры. Действительно, лишь в исключительно редких случаях удается установить признаки магматического замещения при образовании массивов основного и ультраосновного состава в пределах платформ [9, 58] и складчатых областей.

Более вероятны находки продуктов магматического замещения в глубоководных впадинах, где континентальная кора очень тонкая и зачастую лишена гранитного слоя [3, 7, 22, 36–105].

Прямые доказательства базификации как магматического замещения пока неизвестны. И тем более их не было для объяснения широкого проявления "океанизации" континентальной коры. Вместе с тем в недавних работах [31, 36] приведены данные по проявлению систематической антидромной последовательности в продуктах магматизма на дне Японского моря, прослеживающейся в режиме утонения или неполного уничтожения гранитного слоя коры и общего уменьшения ее мощности до 10 км и менее [7, 105]. Эти косвенные доказательства позволили [31, 36] развить гипотезу образования окраинных морей в связи с процессами мантийного диапиризма и магматического замещения земной коры ультраосновными расплавами. Предлагаемая статья посвящена дальнейшей ее разработке с привлечением нового фактического материала.

Геологические и петрологические данные. Как отмечено выше и в работе [31], интенсивное развитие основного и ультраосновного магматизма приводит к возрастанию плотности земной коры, уменьшению ее объема и как следствие к провалам на ее поверхности по механизму грабенообразования на территориях, под которыми наиболее интенсивны процессы магматического замещения. Геологические и геодинамические доказательства проседания земной коры с образованием внутриконтинентальных глубоководных впадин приводились во многих работах и обсуждались нами ранее [36]. Эти выводы в последние годы все больше подкрепляются многочисленными находками останцов континентальных окраин и прежде всего в западной части Тихого океана. В этом ас-

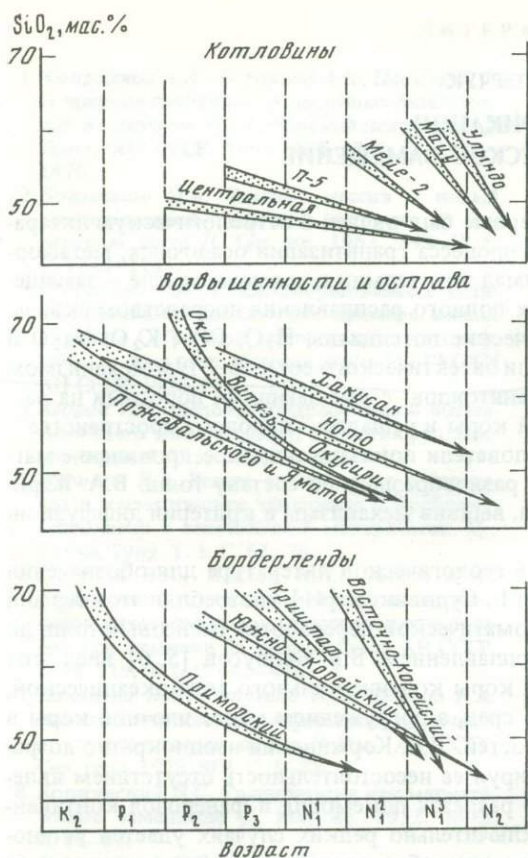


Рис. 1. Антидромная последовательность магматизма в геоструктуре Японского моря [31]

пекте весьма показателен сравнительный анализ геоструктур Охотского, Японского и Филиппинского морей, развитие коры океанического типа в которых отражает как бы разные этапы единого процесса магматического замещения, порожденного тепловыми возбуждениями мантии.

Дно Охотского моря представляет собой опущенную континентальную плиту, перекрытую осадочным чехлом мощностью ~ 20 км. Лишь в юго-восточной части моря, у Курильской гряды, достаточно четко распространен подводный вулканизм. Здесь, в Курильском геосинклинальном прогибе, вероятно, проявлена начальная стадия базификации погруженного фундамента. Однако отсутствие подводных возвышенностей препятствует возможному анализу последовательности магматических событий в этом регионе. Охотоморская плита ныне — огромный глубоководный бассейн с достаточно большой областью сноса терригенного материала и с ограни-

ченным объемом вулканических образований. Более полные сведения сосредоточены в недавней сводке [8], касающейся проблем геологии, геофизики и эволюции Охотоморской геосинклинали. Я специально не указал термин "геосинклиналь" в кавычках, так как экстраполируя во времени геодинамические процессы в верхней мантии и коррелируя их с аналогичными проявлениями подобных процессов на побережье юго-западной части Тихого океана, можно допустить слияние Североохотского и Курильского трогов в единую геосинклиналиную систему с утоненной континентальной корой.

К юго-западу от Курильской глубоководной котловины расположены Япономорские (рис. 1). Описанию геологии, геофизики и петрографии пород, слагающих дно и побережье Японского моря, посвящено множество работ, краткий обзор которых опубликован нами раньше [36]. Анализ продуктов вулканизма по 400 образцам драгированных на склонах подводных гор пород [27] дал возможность установить стратиграфическую последовательность формирования вулканогенных толщ и интерпретировать ее [22, 36] как антидромный ряд единого магматического процесса замещения нижней части континентальной коры магмами, соответствующими по составу верхней мантии. Антидромный ряд прежде всего отличается снижением кремнекислотности в ходе последовательных извержений вулканических пород. Своеобразные вулканические серии развиваются в направлении снижения уровня концентрации SiO_2 в расплавах, начиная с палеогена и достигая состава трахибазальта в плиоцене (см. рис. 1). Как бы долго ни развивался каждый конкретный вулканический комплекс, он завершается появлением все более основных магматических расплавов. Это значит, что их развитие в каждом данном участке коры под ложем Японского моря отражает возрастание теплового потока и прогрессивное выплавление из коры все более высокотемпературных эвтектик с после-

довательным замещением основания коры ультраосновным субстратом и сопряженным уменьшением мощности гранитного слоя за счет эрозии антиклинального свода, возникшего на раннем этапе геологического развития региона. К такому же выводу приходят В.В. Науменко, А.Ф. Гончарук и Ю.М. Коптюг [25] при анализе эволюции магматизма Паннонского бассейна. Таким образом, антидромная последовательность магматизма может служить косвенным признаком базификации континентальной коры по механизму магматического замещения. Если этот процесс действительно имеет место, то должны появляться магмы гибридного состава. Их находка явилась бы прямым доказательством процесса магматического замещения в основании земной коры при образовании глубоководных впадин.

Ложе Филиппинского моря — сложная тектоническая постройка реликтовых разновозрастных островных дуг, перемежающихся с глубоководными впадинами. Достаточно полные обобщения содержатся в работах по геологии, геофизике и геохимии пород А.Я. Шараськина и др. [46, 47] и Д. Хейса [45]. Четко выделяются две области — западная и восточная. Западный бассейн в основном занимает Филиппинская котловина с широтной ориентировкой изолиний палеомагнитных аномалий. Восточная область имеет сложное морфологическое и тектоническое строение: три подводных хребта, представляющие собой реликты островных дуг, последовательно сменяют друг друга через интрадуговые глубоководные бассейны. От океанской плиты внешняя дуга отделена Мариано-Япским желобом, островная часть которого пронизана диапирами [65]. Подводные островные дуги по строению сходны с подводными хребтами Японского моря. Они сложены породами щелочноземельной серии. Драгировками и исследованиями обнажений на островах установлены офиолиты, зеленые сланцы и амфиболиты, возраст которых варьирует от юры до миоцена [7]. На внешних склонах островных дуг, в желобах, достаточно часто встречаются бониниты. Геохронологические данные указывают на более молодой возраст внешних дуг [7, 45]. В отличие от западной части Филиппинского моря восточная характеризуется меридиональной ориентировкой тектонических и магнитных линейментов [7, 45]. Мощность земной коры (включая слой осадков) под впадинами Филиппинского моря варьирует в пределах 3,5–8 км, а под хребтами (дугами) достигает 13–15 км.

Для всех бассейнов континентальной окраины Юго-Восточной Азии намечается отрицательная линейная корреляция между мощностью коры и корнем квадратным из ее абсолютного возраста [45]. При этом три основных импульса формирования морского дна региона были короткими, они разделены промежутками в 5–10 млн лет. По мнению авторов [19, 45, 46, 78, 79], основной механизм образования глубоководных впадин — задуговой спрединг в различных вариациях.

В основании островных дуг западной части Филиппинского моря развита типичная кора континентального типа. Так, например, на дуге Рюкю гранитный слой достигает 10 км при общей мощности коры 20 км. Эти значения сравнимы с данными для Охотского моря. В фундаменте дуг восточной части Филиппинского моря преобладает кора океанического типа. Наиболее полный геологический разрез известен в Марианской дуге: метаморфические породы (сланцы, амфиболиты, гранатсодержащие гнейсы) вмещают офиолитовый комплекс, на котором лежит толеитовая серия островодужных базальтов и бонинитов, перекрывающаяся известково-щелочными вулканитами [7, 40, 93, 94].

Преобладающим типом пород всех котловин Филиппинского моря являются базальты СОХ (MORB). Однако наблюдается некоторая латеральная вариация их химизма. При этом в более молодых бассейнах намечается большее их отличие от типичных океанских толеитов. Так, например, в Западно-Марианской котловине развиты базальты с относительно высокими содержаниями SiO_2 , MgO , Al_2O_3 , Ba , Sr , Th , Ni . Их происхождение трудно объяснить фракционированием некоторой исходной магмы, так же как и частичным плавлением вещества мантии: по составу это образование, промежуточное между породами коры и мантии.

Общими особенностями всех окраинных бассейнов (глубоководных впадин) явля-

ются практически полная их асейсмичность, отсутствие современного вулканизма и высокие значения тепловых потоков. Окружающие их дуги в основном отличаются строго противоположными характеристиками.

Изложенные эмпирические наблюдения в какой-то мере могут найти физико-химическое объяснение. Естественно, оно будет отличаться от геофизических моделей, в которых далеко не всегда учитываются природа и эволюция магматического вещества, химическое взаимодействие жидких и твердых сред и многие другие петрологические факторы. В частности, если механизм магматического замещения в любой форме его проявления действительно осуществляется путем базификации земной коры, то, помимо геологических и петрологических наблюдений, требуются данные по термодинамическим параметрам зарождения и фракционирования базальтовых магм и их производных. В частности, необходимо располагать петрологическими термометрами и барометрами, которые позволяют оценить глубину образования магмы и температурный интервал ее дифференциации. Это особенно важно, если фракционирование оливина осуществляется из гибридных магм.

Эволюция P - T параметров при развитии базальтовых серий, основанная на минералогической термометрии и барометрии. *Термометрия и барометрия сосуществующих минералов.* Этот раздел физико-химической петрологии за последние 20 лет достиг чрезвычайного прогресса благодаря исследованиям равновесий минералов переменного состава и их термодинамики. В качестве примера можно привести двупироксеновый термометр. Сегодня известно около 30 публикаций, посвященных калибровке этого термометра.

Во многих щелочных базальтах океанов и континентов встречаются мантийные ксенолиты ультраосновных и основных пород. Их термо- и барометрия позволяет оценить минимальные P - T параметры генерации щелочных базальтов. Химический состав минералов в этих ксенолитах часто отличается от такового более глубоких включений из кимберлитов. Поэтому к ним не всегда применим геотермометр Б. Дэвиса и Ф. Бойда [54, 60] для вывода глубинных геотерм. Данные по составу фаз после опытов в экспериментах [33, 50, 51, 68-70, 72] при высоких P - T параметрах и оценки параметров тех же минеральных равновесий в метаморфических породах [27] позволили несколько усовершенствовать двупироксеновый геотермобарометр [28, 29], согласовав его с известной системой термобарометрии [26]. Десятилетний опыт использования геотермобарометра в приложении к глубинным включениям показал достаточную его эффективность и удовлетворительное согласование с более поздними экспериментальными данными [42].

В табл. 1 приведены оценки P - T параметров минеральных равновесий в гранатовых ультрабазитах, встречающихся в виде ксенолитов в щелочных базальтах на континентах и островах. Часть данных получена по биотит- и амфибол-гранатовому термометрам [37, 102]. В тех образцах, для которых отсутствовали результаты анализов двух пироксенов, оценки проводились по ортопироксен-гранатовому термобарометру [35, 102], последний вариант которого завершен недавно [2].

Термометрия и барометрия ликвидусов базальтов. С тех пор как П. Редер и Р. Эмсли [107] предложили использовать температурную зависимость содержания оливинового компонента на ликвидусе базальтов в интервале температуры 1000-1350°С при $P = 1$ атм, петрологи получили возможность оценивать начало кристаллизации основных пород. Была строго учтена степень влияния окисленного железа [106] на температуру появления оливина на ликвидусе, что особенно важно при изучении кристаллизации излившихся базальтов.

При частичном плавлении пород мантии, представленных гранатовыми лерцолитами [95], жидкость всегда находится в равновесии с реститовым оливином при данных T и P . Учитывая низкую летучесть кислорода в мантии (буфер $FeO-Fe_3O_4$ или $Fe-FeO$), можно предположить, что большая часть железа в расплаве будет присутствовать в двухвалентной форме. Тогда можно вовлечь в термодинамическую обработку огромный банк данных по фазовым диаграммам [33, 92]. Ранее сообщалось [33] о

P-T параметры минеральных равновесий в ксенолитах
из некоторых щелочных базальтов

№ обр.	Парагенезис						Cpx + Opx + Gr ± Bi		Opx + Gr*	
	Sp	Opx	Cpx	Gr	Ol	—	t, °C	P, кбар	t, °C	P, кбар
Вулкан Солт-Лейк, Гавайи [14, 18, 37]										
SL-3	+	+	+	+	+	—	1050	20,6	970	13
SL-4	+	+	+	+	+	—	1060	21	1020	18
SL-5	+	+	+	+	+	Bi	1000	20	1075	11
SL-2	+	+	+	+	+	Usp	995	20	1050	11
140.1	—	+	+	+	—	—	1020	16	1115	22
138.2	—	—	+	+	+	Am	1020	—	—	—
137.1	+	—	+	+	+	—	1057	21	1151	21
66118	—	+	+	+	—	—	1115	20,5	990	12
Вулкан Шаварин-Царам, Монголия [1, 21, 38]										
A-1	—	+	+	+	—	—	1150	22	—	—
A-1	—	+	+	+	—	—	1175	21,9	1150	19
155	—	+	+	+	—	—	1150	21,2	1080	21
157	—	+	+	+	—	—	1155	20	1085	20
158	—	+	—	+	+	—	—	—	1065	17
14	+	2**	4	5	+	Bi	1158	21,3	1147	20
14	+	+	+	5	+	6	1075	21,3	1147	20
11	+	10	13	+	+	Bi	1163	22,2	1187	21
11	+	12	14	+	+	Bi	1158	21,7	1180	20
11	+	8	13	+	+	Bi	1145	22,0	1138	20
11	+	9	14	+	+	Bi	1160	21,6	1175	21
11	+	+	+	16	+	17	1190	21,5	1215	21,5
Вулкан Лашайн, Танзания [62, 104]										
BD 738	—	+	+	+	+	—	1166	54	1112	39
BD 738	—	+	+	+	+	Bi	1189	54	—	—
BD 730	—	+	+	+	+	—	1063	36	—	—
775	—	+	(+)	+	—	—	—	—	1100	39
797	—	+	—	+	—	—	—	—	1250	43
747P	—	+	+	—	—	—	1231	58,6	—	—
796	—	+	—	+	—	—	—	—	1080	39
796	—	+	—	+	—	—	—	—	980	35
740	—	+	+	+	—	—	1207	64	1101	39
794	—	+	+	+	—	—	1174	56	1139	38
794	—	+	+	+	—	—	1170	45	1175	40
776A	—	20	11	8	—	—	1182	48	1079	39
782	—	23	—	9	—	—	—	—	1305	48
730	—	24	13	10	—	—	1129	4	1107	36
773A	—	13	4ц***	—	—	—	1182	52,6	—	—
773A	—	13	3к	—	—	—	1150	49,3	—	—
773B	—	14	5ц	—	—	—	1164	50	—	—
773B	—	14	6к	—	—	—	1233	57	—	—
772	—	16ц	8	—	—	—	1074	48,6	—	—
772	—	17ц	8	—	—	—	1075	48,3	—	—

* По уравнениям из работ [2, 102].

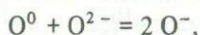
** Номер анализа в статьях [38, 104].

*** ц, к — центр и край зерна соответственно.

Примечание. Здесь и далее приняты следующие условные сокращения: Am — амфибол; An — анортит; Bi — биотит; Cpx — клинопироксен; Di — диопсид; En — энстатит; Fo — форстегит; Gr — гранат; Ks — кальсилит; Ne — нефелин; Ol — оливин; Opx — ортопироксен; Q — кварц; Sp — шпинель; Usp — ульвошпинель; L — расплав.

влиянии высоких содержаний щелочей на температуру появления оливина на ликвидусе сухих систем при 1 атм, а также показана возможность учета этого влияния.

Находки высокотемпературных коматиитов, коматиитовых базальтов и бонинитов привели к необходимости оценок температуры ликвидусов вулканических пород при $P \geq 1$ атм в интервале температуры 1350–1600°С. Поэтому была проведена работа по совершенствованию известного ликвидусного геотермометра [33] на основе кислородной (полимерной) модели силикатного расплава, идея которой была высказана О.А. Есиным [11], а затем развита Г. Тупом и К. Сэммисом [114]. Поскольку основу силикатных расплавов составляют соли кремнекислот, то их структурное и термодинамическое описание возможно на основе равновесия



где O^0 – атом мостикового кислорода (S–O–Si), O^- – немостиковый кислород (Si–O–Me), O^{2-} – свободный ион кислорода.

Отношение немостиковых кислородов, связанных с магнием или железом, ко всем атомам кислорода в системе может служить своеобразным структурно-химическим параметром (y). Для чисто магнезиальной системы по 153 точкам (включая натрий-содержащие системы) линейная связь этого параметра с температурой весьма устойчива во всем интервале вариаций $0 < y \leq 0,5$:

$$t (^{\circ}\text{C}) = 1089 + 1634 y; \quad r^2 = 0,988.$$

Вместе с тем следует учитывать перитектику в системе FeO – SiO_2 , оказывающую влияние на температуру появления FeO на ликвидусе других систем при $y \geq 0,3$ (рис. 2).

Выяснилось также, что при содержаниях в породе $> 4,5$ вес.% K_2O активности MgO и Fe практически не зависят от состава и температура ликвидуса может быть определена по уравнению

$$t (^{\circ}\text{C}) = 1047 + 44 x - 13,77 x^2 + y (314,97 + 1941,55 x - 630,69 x^2), \quad (1)$$

где

$$x = X_{Mg}^{O1} = 3,33 X_{Mg}^{\text{порода}} / (1 + 2,33 X_{Mg}^{\text{порода}}), \quad (2)$$

$$X_{Mg}^{\text{порода}} = Mg / (Fe + Mg + Mn), \quad (3)$$

$$y = \frac{\text{кислород, связанный с Fe и Mg}}{\text{суммарный кислород}}. \quad (4)$$

Графически уравнение (1) представлено на рис. 3.

При содержании в породе $\geq 4,5$ вес.% K_2O коэффициент активности $MgO(Fe?)$ резко возрастает и оливин появляется на ликвидусе в среднем при температуре на 210° выше, чем в бескалийевых системах. Этот эффект проявляется почти скачком: выше 5 вес.% K_2O активность MgO не зависит от изменения концентрации окиси калия и связь температуры с параметром y становится линейной:

$$t (^{\circ}\text{C}) = 1294 + 1690,84 y; \quad r^2 = 0,955. \quad (5)$$

Таким образом, увеличение концентрации K_2O приводит к росту температуры сухого ликвидуса, а окиси натрия – не влияет на структурно-химический параметр, точнее, на возрастание температуры появления оливина на ликвидусе при одном и том же значении y . Этот очень важный вывод может быть использован с целью петрологической барометрии.

Напомним, что уравнение (1) получено для давления 1 атм. Чистый форстерит плавится в сухих условиях в соответствии с уравнением $t (^{\circ}\text{C}) = 1891,5 + 4,77 P$ (кбар) [61], а фаялит – $t (^{\circ}\text{C}) = 1205 + 4,85 P$ (кбар) [74]. Однако для базальтовых составов величина производной составляет: $dT/dP = 0,0041 \pm 0,0003$ [30] независимо от Fe/Mg

Рис. 2. Влияние содержания SiO_2 на температуру ликвидуса для форстеритсодержащих систем, $t > 1350^\circ\text{C}$, $P = 1 \text{ атм}$

1 - Fo-Q; 2 - Fo-Di; 3 - Fo-An; 4 - Fo-Di; 5 - Fo-An-Q; X_{Fo}^0 - мольная доля Fo в расплаве (весь Mg пересчитан на форстерит)

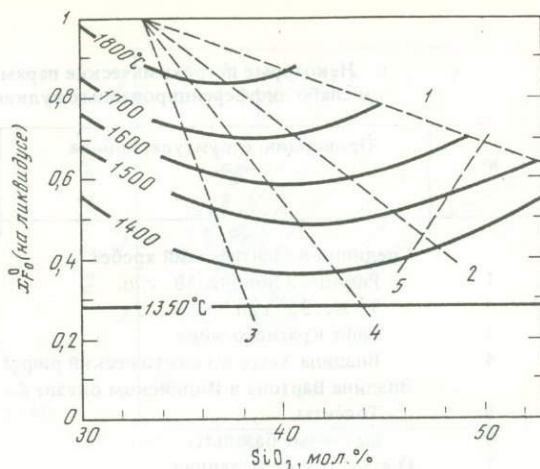
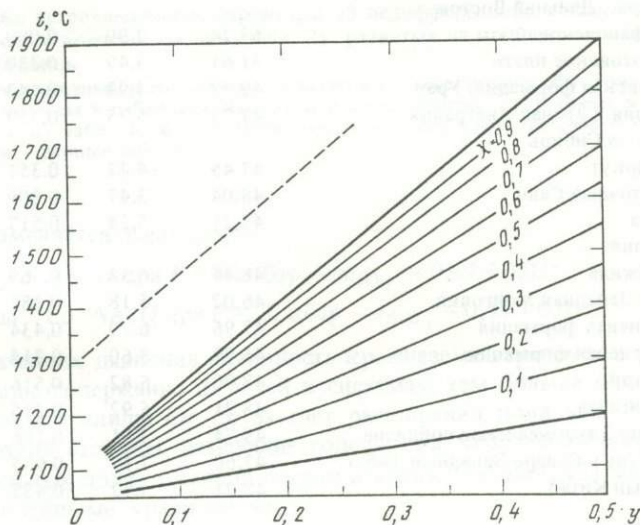


Рис. 3. Температурная зависимость структурно-химического параметра y для Fe-Mg систем с оливином на ликвидусе при $P = 1 \text{ атм}$

Пунктиром показана та же зависимость для системы Fo-Ks-Q при $\text{K}_2\text{O} \geq 4,5 \text{ мас.}\%$, рассчитанная по данным [111, 116]; $X = (\text{Mg} + \text{Fe})/0,5\text{O}_2$ на ликвидусе



отношения. Это значит, что связь температуры ликвидуса базальта с его составом и давлением может быть выражена формулой

$$t (^\circ\text{C}) = t (^\circ\text{C})' + 4P \text{ (кбар)}, \quad (6)$$

где $t (^\circ\text{C})'$ определяется из уравнения (1) или (5).

В равенстве (6) — две неизвестные величины. Следовательно, необходим метод независимого определения любой из них, например P . Один из таких методов предлагался ранее [35, 36], но не был реализован в полной мере. Он основывался на закономерности, обнаруженной Л.Л. Перчуком [27] и экспериментально обоснованной И. Куширо [85, 87]: смещение котектической линии $\text{En} \rightleftharpoons \text{Fo}$ с давлением тем выше, чем более крупный катион щелочей и щелочных земель входит в состав расплава. Так, например, это смещение больше для системы $\text{Ks}-\text{Fo}-\text{Q}$, чем для системы $\text{Ne}-\text{Fo}-\text{Q}$ или $\text{An}-\text{Fo}-\text{Q}$. Это значит, что на ликвидусе сухих систем K/Na отношение в расплаве должно возрастать с давлением. Причем этот эффект настолько велик, что значение K/Na практически не должно зависеть от степени частичного плавления пород мантии, насыщенных оливином и ортопироксеном.

В дальнейших построениях воспользуемся средними составами 23 недифференциро-

Некоторые петрохимические параметры недифференцированных и слабо дифференцированных вулканических комплексов [21, 35]

№	Провинция, структура, порода	Мас. %			Моль	
		SiO ₂	K ₂ O + Na ₂ O	K/Na	ψ *	a**SiO ₂
	Срединно-Атлантический хребет					
1	Рифтовая долина, 30° с.ш.	50,11	2,30	0,057	0,086	0,463
2	То же, 35° с.ш.	50,35	3,35	0,122	0,122	0,469
3	Рифт Красного моря	50,09	2,67	0,036	0,099	0,464
4	Впадина Хесса и Галапагосский рифт	48,96	2,55	0,045	0,099	0,453
	Впадина Вартона в Индийском океане					
5	Толейты	51,06	2,58	0,067	0,067	0,492
6	Щелочные базальты	51,10	4,75	0,194	0,166	0,475
7	О-в Ян Майен, Исландия	46,69	5,59	0,539	0,196	0,439
	Приморье, Дальний Восток					
8	Шуфановское плато	53,24	2,90	0,099	0,101	0,494
9	Шкотовское плато	51,61	3,49	0,230	0,119	0,477
10	Березовская формация, Урал	49,72	4,93	0,143	0,181	0,458
11	Виктория и Южная Австралия	47,75	5,75	0,319	0,207	0,437
	Восточная Сибирь					
15	Р. Иркут	47,45	4,47	0,351	0,161	0,440
13	Восточный Саян	48,04	3,47	0,309	0,147	0,442
16	Тува	49,21	5,24	0,517	0,175	0,455
	Монголия					
12	Р. Джида	48,44	6,58	0,369	0,231	0,446
14	Юго-Западная Монголия	46,02	5,18	0,382	0,231	0,458
17	Калиевая формация	47,96	6,79	0,434	0,237	0,434
18	Натриевая формация	45,99	5,60	0,314	0,210	0,419
21	Хангай	48,90	6,82	0,516	0,230	0,447
23	Дариганга	48,21	5,92	0,315	0,202	0,458
19	Восточно-Тихоокеанское поднятие	49,74	3,91	0,166	0,142	0,462
20	Кунь Лунь и Северо-Западный Тибет	47,60	7,19	0,955	0,233	0,437
22	Северный Китай	48,21	5,92	0,432	0,206	0,443

*ψ = (Na + K)/Si.

** aSiO₂ = XSiO₂.

ванных и слабо дифференцированных комплексов из работ [21, 34]. В табл. 2 приведены некоторые петрохимические характеристики этих комплексов, а диаграммы рис. 4 иллюстрируют соотношения главных компонентов в породах. На диаграмме (см. рис. 4,б) видно, что они представлены главным образом толейтовыми и щелочными базальтами; а диаграмма (на рис. 4,в) из работы [35] свидетельствует об уменьшении активности SiO₂ в родоначальных магмах при соответствующем возрастании щелочности. Это значит, что в природных системах достаточно четко проявлен эффект влияния давления на смещение фазовой границы ортопироксена и оливина [80, 81, 85, 87].

Термодинамический анализ температурной и барической зависимостей активности SiO₂ в простых системах без щелочей [63, 99] показал, что величина

$$(\partial \ln a_{\text{SiO}_2}^L / \partial T)_P \approx 0, \quad (7)$$

т.е. силикатные расплавы близки к идеальным при высоких значениях T . Справедливость (7) очевидна также из диаграмм плавкости систем $Fe-Ne-Q$ и $Fe-Ks-Q$ [82, 87]: при давлении до 30 кбар мольная доля SiO₂ на линиях инконгруэнтного плавления

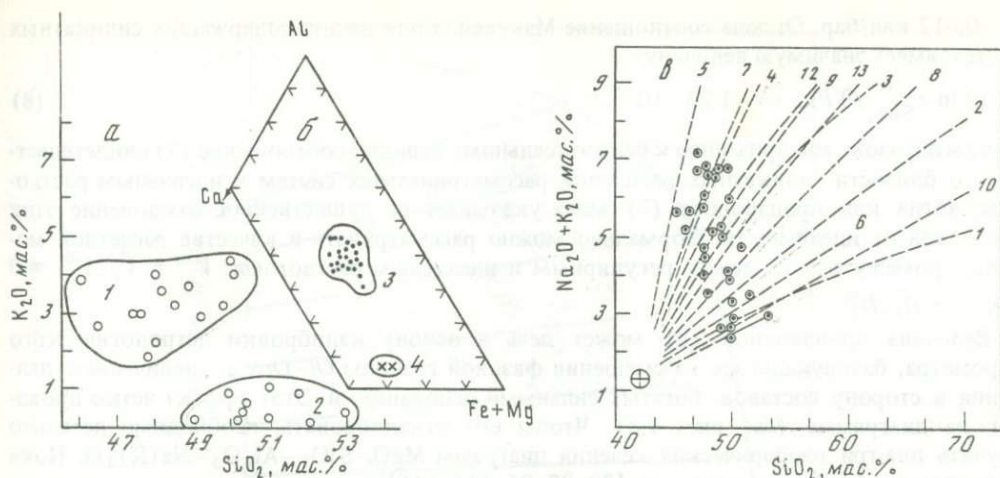


Рис. 4. Усредненные петрохимические параметры 23 недифференцированных и слабо дифференцированных базальтовых комплексов (см. табл. 2), развитых на коре океанического, континентального и переходного типов

a – 1 и 2 поля щелочных и толеитовых базальтов соответственно; *b* – точки в поле 4 соответствуют средним составам кимберлита Якутии и верхней мантии [32], точки в поле 3 – средним составам базальтов из табл. 2; *в* – пунктирные линии отвечают трендам фракционирования из работы [35], точки – данные табл. 2

при $P = \text{const}$ изменяется очень слабо:

для системы $Fo-Ks-Q$ при $P = 30$ кбар – $a_{\text{SiO}_2} = 0,47 \pm 0,02$;

для системы $Fo-Ne-Q$ при $P = 20$ кбар – $a_{\text{SiO}_2} = 0,49 \pm 0,01$.

При других значениях давления активность кремнезема варьирует в некоторых пределах, но чем выше содержание щелочей в системах, тем больше влияние давления на смещение фазовой границы $En-Fo$ за счет расширения поля кристаллизации SiO_2 и энстатита. С другой стороны, изменение содержания SiO_2 с изменением давления при постоянных мольных долях оксидов натрия и калия (около 0,12) может быть описано следующими линейными уравнениями:

для системы $Fo-Ks-Q$

$$-\ln X_{\text{SiO}_2}^L = 0,39 - 0,0123 P \text{ (кбар)};$$

для системы $Fo-Ne-Q$

$$-\ln X_{\text{SiO}_2}^L = 0,49 - 0,0167 P \text{ (кбар)}.$$

Если принять коэффициент активности постоянным и близким к единице, то

$$RT \ln a_{\text{SiO}_2}^L = \int_0^P (V_{\text{SiO}_2}^m) dP.$$

при 1500 К и $X_{\text{K}_2\text{O}} \approx X_{\text{Na}_2\text{O}} = 0,12$ дает значение относительного парциального молярного объема SiO_2 в расплаве:

$$(V_{\text{SiO}_2}^m)^L = V_{\text{SiO}_2} - V_{\text{SiO}_2}^0 = -0,051 \text{ кал/бар},$$

где V_{SiO_2} – парциальный молярный объем SiO_2 в расплаве, $V_{\text{SiO}_2}^0$ – молярный объем чистого SiO_2 (стекла). Это значение существенно больше того, которое было рассчитано Д. Де Паоло [63] из предположения, что в системе MgO-SiO_2 $(V_{\text{SiO}_2}^m)^L =$

= -0,012 кал/бар. Отсюда соотношение Максвелла для щелочсодержащих силикатных систем имеет значимую величину:

$$(\partial \ln a_{\text{SiO}_2}^L / \partial P)_T \approx -1,23 \cdot 10^{-5}. \quad (8)$$

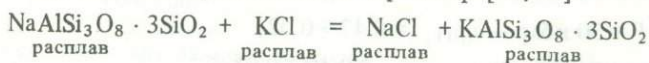
Таким образом, мы приходим к парадоксальному выводу: соотношение (7) свидетельствует о близости силикатных расплавов рассматриваемых систем к идеальным растворам, тогда как производная (8) явно указывает на существенное отклонение этих расплавов от идеальности. Формально можно рассматривать в качестве расчетной модели, промежуточную между регулярным и идеальным растворами: $V_i^m = \bar{V}_i - V_i^0 \neq 0$ и $H_i^m = \bar{H}_i - H_i^0$.

Величина производной (8) может лечь в основу калибровки петрологического барометра, базирующегося на смещении фазовой границы *Ol-Orx* с увеличением давления в сторону составов, богатых сильными основаниями. Этот эффект четко проявлен на диаграмме (см. рис. 4,в). Чтобы его откалибровать, необходимо детально изучить два-три изобарических сечения диаграмм $\text{MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na(K)}_2\text{O}$. Пока попытаемся обработать данные из [82, 87, 96, 111, 116].

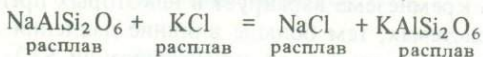
Как показано выше, вариации давления отражаются на отношении активностей щелочей и кремнезема. Этот эффект можно откалибровать в приближении статистически равной заселенности К и Na позиций, ассоциирующих со свободным кислородом:

$$K_D = (a_{\text{K}_2\text{O}}^L / a_{\text{SiO}_2}^L)_{\text{FoKsQ}} \cdot (a_{\text{SiO}_2}^L / a_{\text{Na}_2\text{O}}^L)_{\text{FoNeQ}} \approx 1. \quad (9)$$

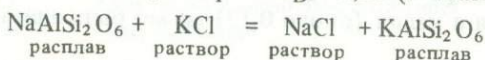
Это предположение основывается на экспериментальных данных по распределению К и Na в изолированных системах гранитный расплав-хлоридный расплав и фонолитовый расплав-хлоридный водный раствор [15, 16]:



при $t = 1100^\circ\text{C}$, 6 бар — $K_D = 0,78$ (10 опытов, $\sigma = \pm 0,102$);



при $t = 1300^\circ\text{C}$, 6 бар — $K_D = 1,24$ (7 опытов, $\sigma = \pm 0,177$);



при $t = 1100^\circ\text{C}$, 5 бар — $K_D = 1,146$ (10 опытов, $\sigma = \pm 0,207$), где σ — среднее квадратичное отклонение величины

$$K_D = (x_{\text{K}} / 1 - x_{\text{K}})_{\text{силикат}} \cdot (1 - x_{\text{K}} / x_{\text{K}})_{\text{хлорид}}.$$

Малая величина σ каждой из приведенных реакций свидетельствует об идеальном распределении щелочей между различными несмешивающимися жидкостями, а величина K_D — о справедливости соотношения (9). С учетом этого рассчитаны барические зависимости величин $\ln(a_{\text{Na}_2\text{O}} / a_{\text{SiO}_2})$, $\ln(a_{\text{K}_2\text{O}} / a_{\text{SiO}_2})$ в частных системах *Ne-Fo-Q*, *Ks-Fo-Q* соответственно, и решением систем уравнений находили P при равных активностях SiO_2 . Благодаря условию (7) оказалось возможным "совместить" две системы без учета взаимодействия K_2O и Na_2O в расплаве. Выяснилось, что найденные параметры близки к рассчитанным для недифференцированных комплексов природных базальтов (см. табл. 2). На рис. 5 видно, что точки из табл. 2 повторяют контур смещения точки инконгруэнтного плавления с изменением давления в системе $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$. Этим, по существу, демонстрируется взаимосвязь щелочности расплава и давления, при котором осуществляется реакция в перитектической точке в условиях относительно низкого содержания Na_2O и K_2O в расплаве (до 8 вес.% в сумме). Производная $(\partial \ln a_{\text{SiO}_2} / \partial P)_{T, x_i}$ растет экспоненциально со щелочностью, примерно в 2 раза превышая ее значение для системы $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ [63].

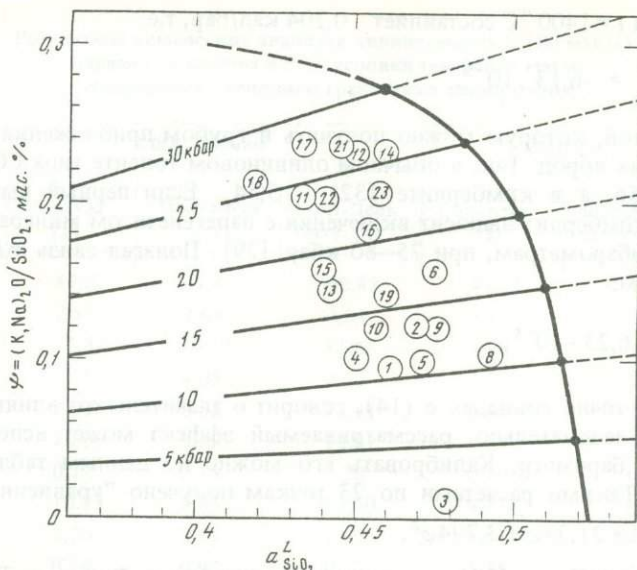


Рис. 5. Взаимосвязь между параметрами состава сухой системы $\text{MgO}-(\text{K}, \text{Na})_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ вдоль линии смещения с изменением давления точки инконгруэнтного плавления
Цифры в кружках соответствуют номерам в табл. 2. Пояснения в тексте

В приближении идеальности системы ($a_{\text{SiO}_2}^L = X_{\text{SiO}_2}^L$) взаимосвязь двух главных параметров ее состава имеет простой вид:

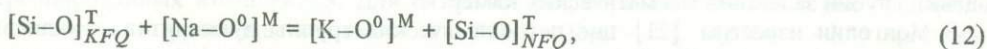
$$a_{\text{SiO}_2}^L = \sqrt{a_{(\text{K}, \text{Na})_2\text{O}}^L / 0,0195P - 0,017}. \quad (10)$$

Сохранив $\psi = a_{(\text{Na}, \text{K})_2\text{O}}^L / a_{\text{SiO}_2}^L$ в качестве индикатора давления для безводных магм, находим:

$$P = 51,3 (\psi / a_{\text{SiO}_2}^L - 0,017) \text{ кбар}. \quad (11)$$

Полученное выражение, таким образом, свидетельствует о прямой функциональной зависимости между давлением и щелочностью соответствующих магм. Выражение (9) – аналитическая форма графической закономерности (см. рис. 4, в), а уравнение (11) может служить петрологическим барометром с относительной точностью около 30%.

Выражение (9) получено для изолированных систем. В случае "смещения" расплавов должно выполняться "внутреннее" обменное равновесие по кислороду в условных позициях Т и М расплава, равновесного с остаточными минералами при выплавлении 5–10% магмы:



где O – мостиковый, O⁰ – свободный кислород, ассоциируемый со щелочами. Константа равновесия реакции (12) в среднем равна единице, но смещена влево в интервале P до 30 кбар. Это соответствует природным составам мантийных базальтов, в которых $\text{Na}_2\text{O} > \text{K}_2\text{O}$. Однако ионный радиус K⁺ гораздо больше, чем у Na⁺ и рост давления должен способствовать увеличению константы реакции (12). Действительно, поскольку активности кислорода в обеих ее частях равны, то

$$K_{(12)} = [\text{Na}-\text{O}^0]^{\text{M}} / [\text{K}-\text{O}^0]^{\text{M}} = \exp(\Delta G_{(12)} / RT). \quad (13)$$

Объемный эффект "внутреннего равновесия" (12) вычисляется по парциальным мольным объемам K₂O и Na₂O в силикатных расплавах [53]. На один атом K и Na ве-

личина $\Delta V_{(12)}$ при $t = 1400^\circ \text{C}$ составляет $-0,204$ кал/бар, т.е.

$$\left. \frac{\partial \ln K_{(12)}}{\partial P} \right|_{1673 \text{K}} = -6,13 \cdot 10^{-5}, \quad (14)$$

Она сравнима с той, которую можно получить в грубом приближении из составов естественных горных пород. Так, в обычном оливинном толеите типа СОХ (см. табл. 2, № 1) $K/\text{Na} = 0,056$, а в кимберлите [32] — $5,54$. Если первый выплавляется при $P \leq 10$ кбар, то кимберлит выносит включения с парагенезисом минералов, образованным, судя по геобарометрам, при $75\text{--}80$ кбар [29]. Полагая связь $\ln K_D$ с давлением линейной, находим:

$$\left. \frac{\partial \ln K_{(17)}}{\partial P} \right|_T = -6,23 \cdot 10^{-5}, \quad (15)$$

что, удивительно точно совпадая с (14), говорит о значительном влиянии давления на реакцию (12). Следовательно, рассматриваемый эффект может использоваться как петрологический барометр. Калибровать его можно по данным табл. 2 с помощью формулы (11). Такими расчетами по 23 точкам получено "уравнение-геобарометр":

$$P, \text{ кбар} = 40,57 + 21,33\varphi + 3,794\varphi^2, \quad (16)$$

где $\varphi = \ln(K/\text{Na}) = 1/K_{(12)}$, K/Na — мольное отношение в базальте. Точность уравнения (16) относительно уравнения (11) составляет $\pm 4,3$ кбар.

Подчеркнем, что выведенные уравнения свидетельствуют об обратной зависимости между щелочностью котектического базальта и степенью плавления пород мантии. Это самая общая природная закономерность, во много раз перекрывающая любые флюктуации. На оценках давления, безусловно, будут сказываться эти флюктуации. Например, флюиды могут влиять на состав мантийных выплавов, меняя отношение щелочей к кремнезему и K/Na , снижая температуру плавления. Однако большинство мантийных магм, судя по последним данным, обладает очень низкими концентрациями летучих, особенно воды [97].

Сопоставим оценки давления по зависимостям (16) и (11) с определениями P — T параметров минеральных равновесий в ксенолитах из щелочных базальтов и кимберлитов. Отметим, что обычно эти оценки соответствуют минимальной глубине установления равновесия в ксенолитах, тогда как зарождение мантийных магм должно происходить на большей либо равной этому минимуму глубине, поскольку критерии генетического родства между этими магмами и ксенолитами неоднозначны.

В базальтах преобладают ксенолиты шпинелевых лерцолитов, но известны и нодули гранатовых ультрабазитов. В табл. 1 даны оценки P — T параметров этих ксенолитов по минералогическим термометрам и барометрам, а в табл. 3 — химический состав вмещающих базальтов, включая усредненные анализы пород вулканов Килауза и Мауна Кеа (Гавайи), для которых, по сейсмическим данным, имеются приближенные оценки глубин залегания магматических камер.

В Монголии известны [21] две петрохимические группы вулканитов — калиевые и натриевые (см. табл. 2). В первой встречаются ксенолиты шпинелевых, шпинель-гранатовых и гранатовых лерцолитов, а во второй — только шпинелевых. Наиболее представительные вулканы — Солхитин (натриевый тип) и Шаварин-Царам (калиевый тип) — несут в своих лавах много ксенолитов, однако гранатовые разновидности весьма редки. Однако в литературе нет представительной статистики по составу базальтов вулкана Лашайн (Танзания) [62, 104]. Судя по неоднородности минералов в ксенолитах из этих базальтов и как следствие по разбросу в оценках P — T параметров, нодули были перекристаллизованы в условиях малой глубины. Возможно, эти нодули — ксенолиты интрузивных гранатовых перидотитов, раскристаллизовавшихся в самых верхах мантии или низах земной коры.

На рис. 6 сопоставлены оценки давления. Они удовлетворительно согласуются не-

Результаты химических анализов (приведенных к 100 мас.%),
параметры состава и P - T условия генерации магм,
содержащих ксенолиты гранатовых перидотитов

Компоненты	США, Гавайи			Монголия		Южная Африка
	Килауэа (1)	Мануа Кеа (2)	Солт-Лейк Оаху (3)	Солхитин (4)	Шаварин-Царам (5)	Лашайн (6)
SiO ₂	49,82	47,48	40,82	49,61	50,86	41,39
TiO ₂	2,57	2,68	2,54	3,12	2,47	2,49
Al ₂ O ₃	12,87	14,17	11,66	9,98	15,99	6,13
Fe ₂ O ₃	2,06	4,05	2,52	5,75	2,37	9,67
FeO	9,51	8,38	12,41	7,43	7,57	4,82
MgO	10,09	9,59	13,02	9,62	5,86	18,52
MnO	0,17	0,18	0,20	0,20	0,14	0,18
CaO	10,22	9,83	13,50	9,21	6,05	12,85
Na ₂ O	2,20	2,71	2,62	3,91	4,84	2,07
K ₂ O	0,50	0,92	0,71	1,15	3,84	1,04
P ₂ O ₅	—	—	—	—	—	0,80
Na ₂ O + K ₂ O, мас.%	2,70	3,64	3,33	5,06	8,68	3,11
α	0,198	0,479	-1,24	0,535	0,89	-1,69
^a SiO ₂	0,462	0,439	0,374	0,458	0,463	0,377
X_{Fe}^{O1}	0,838	0,823	0,839	0,817	0,779	0,889
t , °C при 1 атм	1265	1258	1406	1265	1193	1405
P , кбар*	12	17	20	15	20	17 - 20
(Na, K)/Si	0,098	0,136	0,146	0,182	0,280	0,129
P , кбар	12	17	21	21	32	18
ln (K/Na)	-1,48	-1,07	-1,224	-1,22	-0,232	-0,688
P , кбар	14	17	15	16	28	19
t , °C при данном P	1316	1326	1407	1340	1313	1485

*Давление, оцененное с помощью геотермометров и геобарометров (см. текст).

зависимо от типа земной коры, что позволяет более уверенно использовать уравнения (16) и (11) в качестве минералогических барометров. После подстановки величины P в уравнение (6) получаем температуру ликвидуса любого базальта из недифференцированных комплексов. Для базальтов дифференцированных серий предприятия попытка корреляции величины $\alpha = (Na_2O + K_2O - 1,25)/(SiO_2 - 42,5)$ (весовые отношения [32, 36]) с давлением в предположении, что любая базальтовая серия есть результат фракционирования исходной магмы с параметрами, варьирующими в рамках данных табл. 2. Двухпараметрическое уравнение описывает эту связь с точностью $\pm 1,86$ кбар, лучшей в сравнении с оценками по формулам (16) и (11):

$$P, \text{ кбар} = 9,13 + 20,76\alpha. \quad (17)$$

Возможность оценок давления в области генерации базальтов по этому уравнению ограничена содержанием SiO₂ ≤ 54 вес.% в главных продуктах дифференцированных серий.

P - T режим фракционирования и базальтовые серии. Уравнения предыдущего раздела позволяют оценить глубину образования магматических камер в мантии и про-

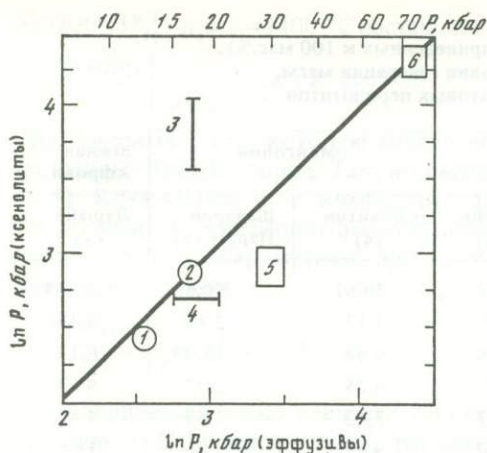


Рис. 6. Сопоставление величин давления, рассчитанных для ликвидусов щелочных базальтов и кимберлитов (ордината) по формулам (11) и (16) с оценками для ксенолитов (абсцисса), включенных в эти базальты

Номера точек соответствуют порядковым номерам колонок в табл. 3; величина отрезков прямой, прямоугольников и окружностей отвечает неопределенности оценок давления

следить их термический режим фракционирования. Задача разрешима для всех дифференцированных серий диаграммы рис. 4, в. Однако ниже рассмотрена лишь Малая Курильская дуга севернее о-ва Хоккайдо. С северо-запада она ограничена Южноохотской глубоководной впадиной, с юго-востока — Курильско-Камчатским же-

лобом и состоит из субпараллельных цепей островов. Во внешней — острова Зеленый, Полонского и Танфильева, как и на п-ове Немуро (Хоккайдо), широко представлены трахибазальты, часто в виде силлов. Их возраст 50–68 млн лет [44], и они существенно моложе вмещающего флиша. Мощные силы расслоены: от ортоклаз-оливиновых габбро-норитов в подошве через калиевые тешениты до монзонитов и сиенитов в кровле. Маломощные тела сложены однородными трахибазальтами и трахидолеритами. Весь этот малоглубинный комплекс пород представляет собой шошонитовую серию [4], возникшую в пределах островной дуги (см. рис. 4, в, № 7). Очевидна ее достаточная дифференциация, происходившая, по крайней мере частично, вблизи поверхности. Поэтому глубину зарождения магмы можно оценить по формуле (16). На диаграмме рис. 7 глубина магматической камеры составляет 70 ± 10 км, а температурный интервал близповерхностной дифференциации достигает около 150°C .

Толейтовая серия вулкана Тятя (о-в Кунашир, внутренняя часть Малой Курильской дуги) зародилась на глубине около 40 км (см. рис. 7). Она достаточно дифференцирована, хотя температурный интервал процесса не превышал 80°C . Геологические данные не позволяют судить о глубине, которой соответствует интервал дифференциации, и этот процесс возможен непосредственно под вулканом [14, 44].

Диаграмма на рис. 4, в учитывает кумулятивные члены вулканических серий. Поэтому все тренды дифференциации приблизительно сходятся в координатах $\text{SiO}_2 = 42,5$ вес.% и $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} = 1,25$ вес.%, что позволяет использовать уравнение (16) для приближенной оценки глубины генерации или заключительной дифференциации базальтовых серий (≤ 120 км).

Однако встречаются высокощелочные серии, для которых даже без учета кумулятивных разновидностей характерны более низкие концентрации SiO_2 . На вулканических островах это, как правило, низкокалиевые базанит-гавайит-фонолитовые серии, хотя похожие породы есть иногда и на континенте (например, вулкан Лашайн, Южная Африка). И все же континентальные базанит-фонолитовые серии отличаются более высоким K/Na отношением [91], что свидетельствует о большей глубине их генерации.

В статье большое внимание уделяется генезису базальтовых серий островных дуг и окраинных морей. Поэтому особый интерес вызывает происхождение бонинитовых и некоторых коматитовых серий в составе древних и современных островных дуг. Их разрезы хорошо выражены со стороны океана. Переслаиваясь в верхах разрезов с толейтовыми базальтами, они перекрывают гипербазиты основания офиолитовых формаций, являясь их составными членами [57, 94]. Согласно [7, 56, 57, 84, 94, 112], бониниты — продукт частичного плавления перцолитов или гарцбургитов при содержа-

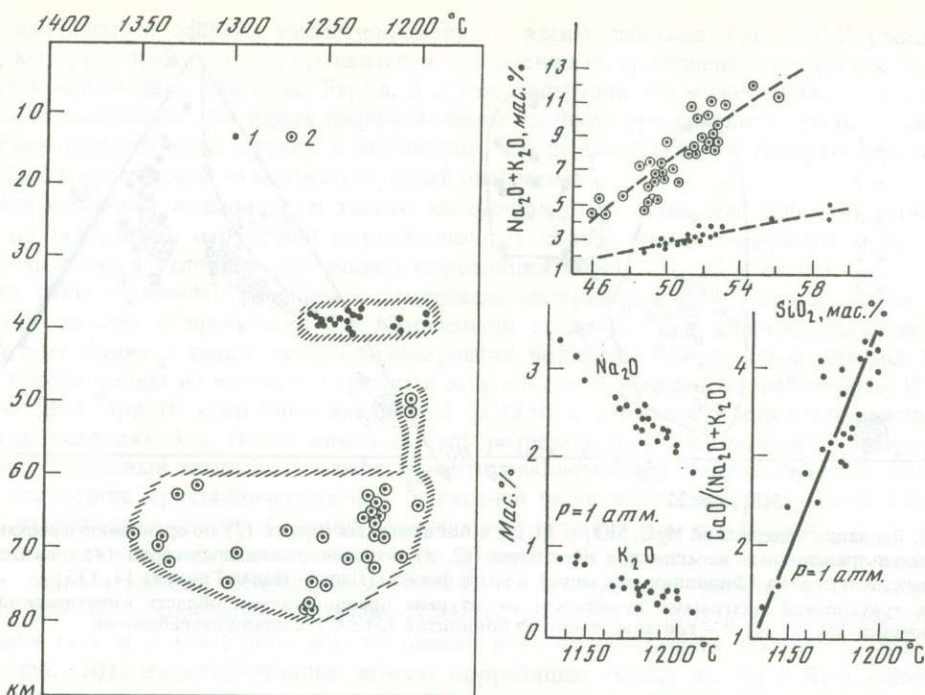


Рис. 7. Приближенные глубины генерации и температурный режим дифференциации эоцен-голоценовых толеитовых базальтов (1) и палеогеновых щелочных базальтов (2) Малой Курильской дуги [44]

нии воды в расплаве от 15 до 20 вес.% [7, 67]. Однако данные [59, 115] допускают появление энстатита (клиноэнстатита) на ликвидусе богатых SiO_2 систем в условиях низкой концентрации H_2O (2–3 вес.%) при $P_s < 10$ кбар. Этот вывод подтверждается изучением первичных расплавных включений в оливине и пироксене из пород бонинитовых и коматиитовых серий [10, 39, 40]. Интервал температур гомогенизации составляет 1420–1090 °C с последовательным накоплением воды до ~3 вес.% при фракционировании высокотемпературной исходной магмы, богатой SiO_2 и MgO .

Составы пород бонинитовых серий мыса Фогель (Папуа–Новая Гвинея), островов Бонин, Тонга и Марианского желоба в Филиппинском море нанесены на рис. 8. Исходя из описанного выше стратиграфического положения этих серий, бониниты должны были бы образовывать серии от насыщенных до резко недосыщенных SiO_2 оливин-толеитовых магм. Однако состав их закономерно меняется от ультрабазитов до дацитов, лишь с некоторой тенденцией в смещении фигуративных точек в область офиолитовых габбро (см. рис. 8). Это наводит на мысль о том, что бониниты – продукты контаминации ультраосновной магмы коровым материалом подошвы островных дуг. Тогда смещение расплавов должно отражаться на характере фракционирования исходной магмы, нарушая обычные его законы [108, 109]. При этом процесс этот высокотемпературный, малоглубинный и не должен выходить за границу Мохо. Это предположение оправдывается при рассмотрении рис. 9: практически все бониниты современных окраинных морей возникают на глубинах не более 39 км, но при последующем закономерном фракционировании нет отчетливой корреляции накопления щелочей и кремнезема. Практически отсутствует корреляция между суммой щелочей и кремнеземом, что может отражать наложение явлений смешения магм на процесс нормального фракционирования.

При конвективном и конвективно-диффузионном смешения сухих расплавов мо-

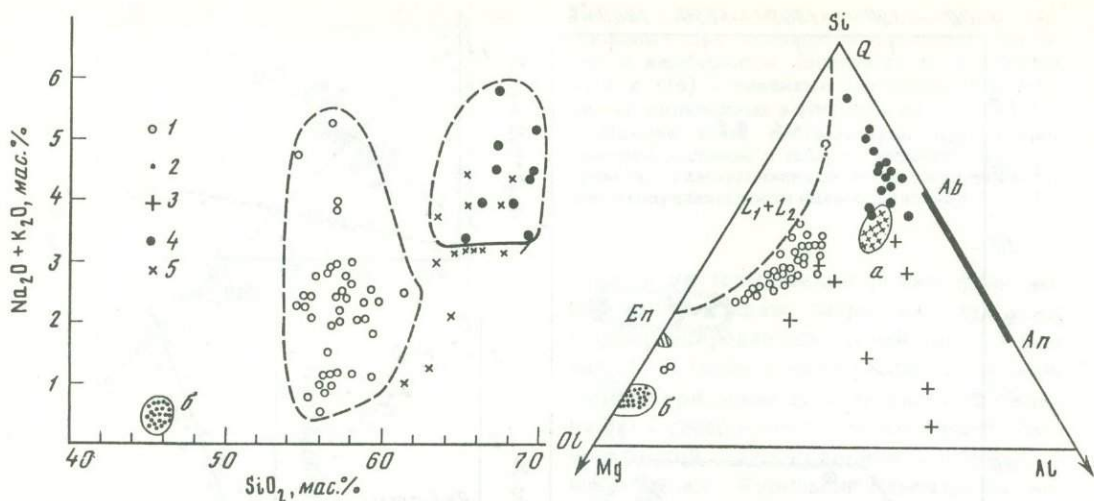


Рис. 8. Вариации содержаний MgO , SiO_2 и Al_2O_3 в бонинитовых сериях (1) по сравнению с составами габбро-ультраосновных комплексов офиолитов (2, 3) и щелочноземельных серий (4) о-ва Бонин, Марианского желоба (Филиппинское море) и мыса Фогель (Папуа-Новая Гвинея) [7, 115]

На треугольной диаграмме пунктиром оконтурена предполагаемая область кинетической несмеси ($L_1 + L_2$); а – составы стекол из бонинитов (5); б – состав ультрабазитов

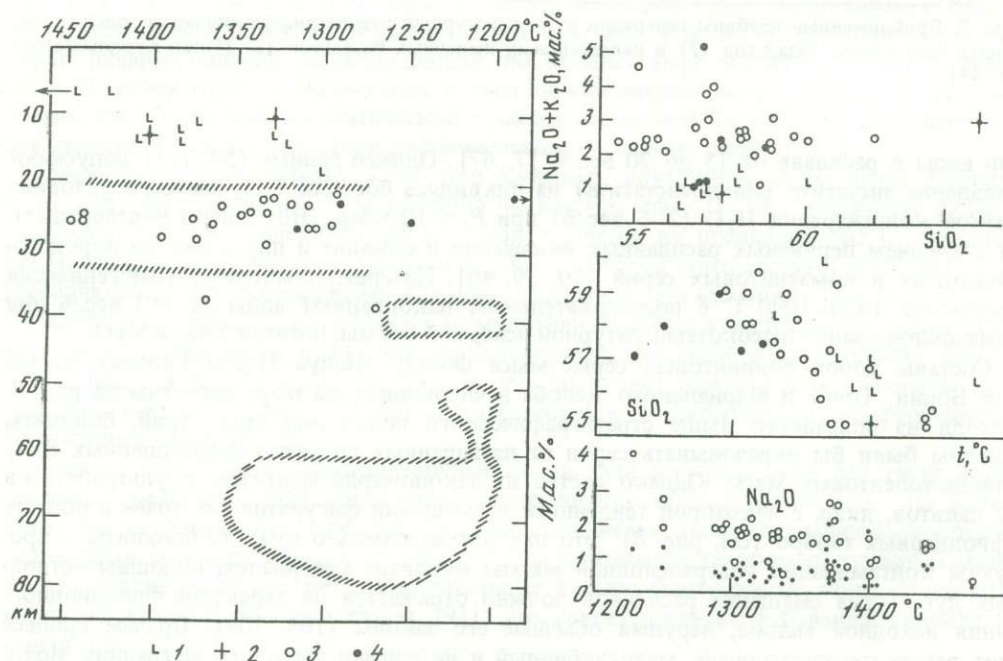


Рис. 9. Температурный режим образования бонинитовых серий в основании земной коры современных островных дуг, рассчитанный для сухой системы по уравнению (6) с учетом (11). Отсутствует корреляция между щелочами и кремнеземом при "фракционировании" исходной магмы в интервале $1460-1220^\circ C$ (сухие условия)

1 – мыс Фогель; 2 – желоб Тонга; 3 – Марианский желоб; 4 – о-в Бонин; оконтуренные области соответствуют рис. 7

жет наблюдаться эффект кислотно-основного взаимодействия (эффект Коржинского), который прежде всего проявится в увеличении коэффициента активности натрия при его взаимодействии с Mg, Fe, Ca. В случае диффузии это может привести к осцилляции концентрации Na вдоль диффузионного профиля при сравнительно плавном изменении концентраций других компонентов, что выразится в отсутствии корреляции щелочей и кремнезема на соответствующей диаграмме.

Для проверки возможности такого наложения была проведена серия экспериментов по выявлению нарушения корреляционных связей между содержанием щелочей и кремнезема в условиях устойчивой корреляции между Mg, Al и Si при взаимодействии ультраосновного расплава с дацитовым материалом. Для этого в графитовую ампулу слоями в пропорции 3:5:2 помещали предварительно прокаленные дацит-коматиит-дацит. Стенки ампулы изолировали вольфрамовой фольгой для исключения потерь железа из навески в графит в ходе опыта. В ячейках, разработанных И. Куширо [86], при 10 кбар опыт выводился на 1850 °C в течение 5 мин и выдерживался в этих условиях 3 ч. После опыта ампулу разрезали вдоль и проводили оптический и микросондовый анализы. В шлифе, ориентированном вдоль ампулы, установлено полное отсутствие кристаллических фаз. В верхней части шлифа наблюдалась четкая граница раздела двух стекол. Толщина верхней зоны составляла около 0,2 мм.

Распределение материала в ампуле по принципу "сэндвича" при высокой температуре способствовало интенсивному смешению разнородных расплавов и быстрому установлению стационарного диффузионного профиля. Результаты микросондового анализа стекла подтвердили это: на основе полученных данных построены диаграммы (рис. 10), иллюстрирующие четкую корреляцию между Al, Mg и Si и менее отчетливую связь между суммой щелочей и кремнеземом. Это означает, что смешение магм может нарушать нормальное фракционирование высокотемпературных расплавов состава бонинитов или коматиитовых базальтов, происхождение которых трудно связать с фракционированием самих коматиитовых магм [98].

Рассмотрим распределение редких элементов и их изотопов в породах бонинитовой группы западной части Тихого океана. В соответствии с работами [20, 46, 47, 52, 64, 73, 76, 112] для этих пород характерны следующие соотношения:

$54 > \text{SiO}_2 > 59$ мас.% при $X_{\text{Mg}} \geq 0,5$ с валовыми содержаниями Mg, Co, Ni, Cr, типичными для мантийных источников;

широкая вариация Ti/Zr и La/Yb отношений;

обогащенность щелочами, Ba, Sr, что характерно для островодужных базальтов;

высокие, но переменные отношения Zr/Ti и тяжелых к легким РЗЭ;

величины $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ варьируют между значениями, характерными для хондритов и базальтов срединно-океанических хребтов, прямо коррелируют с отношениями Sm/Nd и La/Sm и обратно — с Zr/Ti и $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$;

хорошая корреляция Ta с Th и величиной $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$;

повышенные значения Sm/Nd.

Распределение РЗЭ в бонинитах из различных островных дуг неодинаково. Действительно, кривым распределения РЗЭ в бонинитах западной части Тихого океана свойственна некомплементарность и промежуточное по их концентрации положение между мантийными ультрабазитами и породами островных дуг и вулканических серий окраинных морей. Поэтому многие авторы предполагают гетерогенный источник бонинитов, рассматривая различные модели их генезиса (плюмаж и метасоматоз, предваряющие частичное плавление мантии, появление бонинитов из поддвигающихся плит и др.). На рис. 11 представлено распределение редких элементов в породах островных дуг западной части Тихого океана, а для сравнения — в бонинитах Кипра и базальтах СОХ. Здесь очевидна унаследованность РЗЭ из различных источников, т.е. гетерогенный характер последних. Заметим, что то же характерно для ряда пород ультраосновных и основных серий, развитых на континентах. Таковы коматииты и коматиитовые базальты [98], породы Бушвельдского комплекса [115, 58] и др., гетерогенная природа которых неоднократно обсуждалась в литературе.

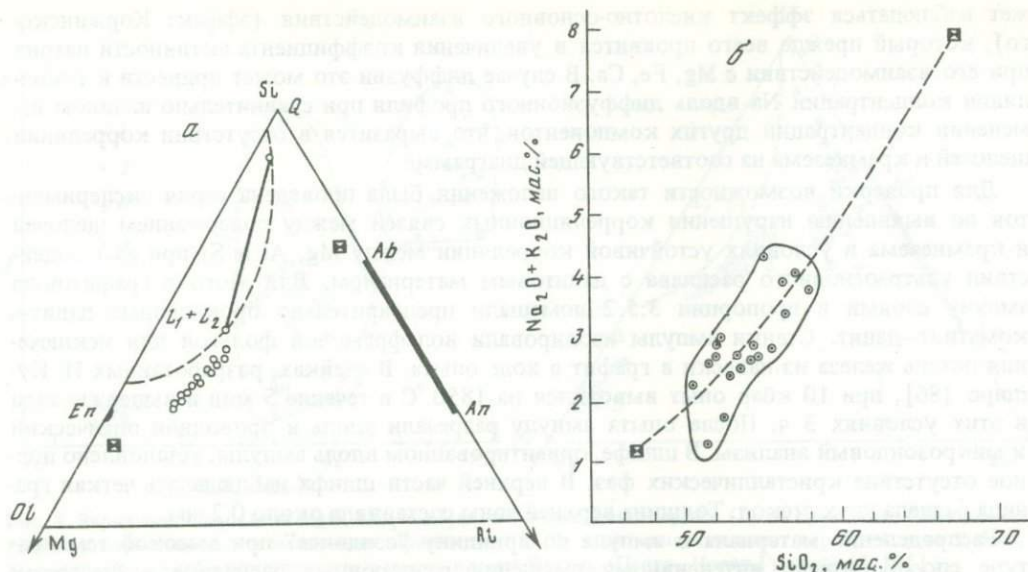


Рис. 10. Распределение главных элементов в стекле после одного из опытов по смешению коматиитового расплава с дацитовым (квадратики) при давлении 10 кбар и 1850 °С в отсутствие летучих компонентов

Видны четкие корреляционные соотношения Al—Mg—Si (а) и слабая корреляция суммы щелочей и кремнезема (б) в стекле бонинитового состава после опыта; остальные пояснения в тексте

На рис. 12 сопоставлены P — T параметры зарождения и фракционирования базальтовых жидкостей как производных частичного плавления ультраосновной мантии. Видно, что в сухих условиях расчетная глубина формирования щелочных базальтов не превышает 100 км, что соответствует солидусу коматиита с частичным плавлением до 5% при данных температурах. Вместе с тем бонинитовые (Папуа—Новая Гвинея, Марианская дуга, о-в Бонин, Бушвелд) и толеитовые (Карру, платобазальты Индии и Сибири) комплексы формируются на малой глубине.

Таким образом, по геологическим, геохронологическим, петрологическим и геохимическим данным можно заключить, что окраина Азиатского континента по границе с Тихим океаном на протяжении последних 50 млн лет систематически подвергается деструкции, преобразуясь из коры континентальной в океаническую при заметной роли магматического замещения. Эти процессы ведут к возникновению окраинных морей и глубоководных впадин, отделенных от океана сингенетичными островными дугами, в основании которых нередко обнаруживаются породы палеозоя и даже протерозоя. Эти закономерности требуют объяснения, но имеющиеся данные пока не позволяют выйти за рамки гипотезы.

Гипотеза происхождения "триады" окраинное море—островная дуга—глубоководный желоб. Эта проблема широко обсуждалась в геофизической литературе. Наиболее полные обобщения содержатся в [20, 45, 46, 55, 71, 78, 79], где освещается идея задугового спрединга, а в работах [3, 5, 6, 36] рассматриваются модели деструкции континентальной коры без ее существенного горизонтального перемещения. Привлекает внимание то, что эти два направления имеют ряд общих принципов, базирующихся на неоспоримых фактах. Одним из них является концепция зон Заварицкого—Беньофа, фиксируемых на поверхности коры глубоководными желобами. Второй — возникновение вулканического фронта на орогенном этапе развития островных дуг и пассивных окраин континентов на расстоянии 125 ± 38 км от погружающейся плиты [66]. Наконец, третий факт — сопряженность развития окраинных морей и островных дуг:

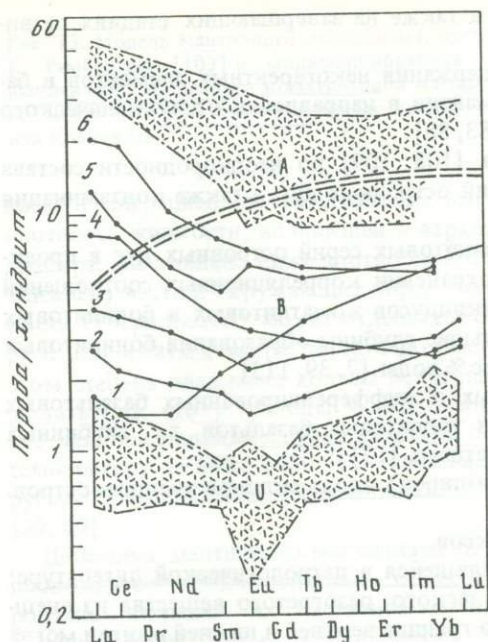


Рис. 11. Распределение РЗЭ в породах основания островных дуг западной части Тихого океана, по [20, 46, 112]

А — андезиты и базальты Большой Курильской дуги, в эту же область попадают высокомагнезиальные андезиты Юго-Западной Японии; U — ультрабазиты Марианской дуги; B — бониниты: о-ва Бонин (2), Марианского желоба (3), мыса Фогель, Папуа—Новая Гвинея (4), желоба Тонга (5) и Новой Каледонии (6), для сравнения приведены бониниты о-ва Кипр (1), распределение РЗЭ в которых промежуточное между ультрабазитами и базальтами СОХ (MORB) (двойной пунктир)

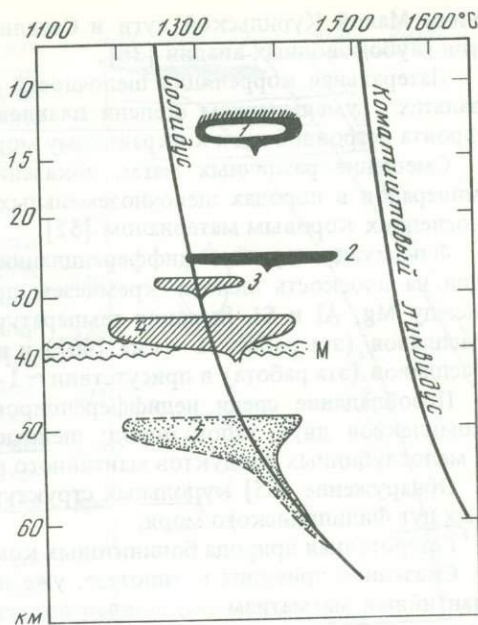


Рис. 12. Диаграмма температура—глубина генерации базальтовых серий в земной коре и верхней мантии

Оконтурены области глубин зарождения магм для некоторых известных комплексов; температурный интервал не обязательно относится к данной глубине дифференциации первичной магмы (см. текст); 1, 2 — бонинитовые серии мыса Фогель (Папуа—Новая Гвинея) и Марианского желоба соответственно; 3 — Бушвельдский комплекс; 4 — долериты Карру (Южная Африка); 5 — область генерации щелочных базальтовых магм в мантии; M — граница Мохо под континентами и развитыми островными дугами

утонение земной коры под морями сопровождается увеличением ее в дугах. В итоге и сами дуги могут погрузиться ниже уровня океана в результате "термальной эрозии" их основания. Все это по-разному объясняется с позиций указанных выше концепций. Помимо этих фактов, необходимо учесть следующие изложенные в ряде недавних публикаций.

Широкое проявление антидромной последовательности магматизма в окраинных морях за последние 50 млн лет при резком росте интенсивности базальтового и трахибазальтового вулканизма в позднем неогене [31, 36, 43].

Увеличение интенсивности трансформации континентальной земной коры в океаническую вдоль окраины Азиатского континента от Охотского моря через Японское и Южно-Китайское до Филиппинского, сопровождавшееся утонением земной коры и образованием глубоководных впадин; сопряженное наращивание мощности верхней части земной коры на островных дугах за счет магматических процессов [90, 113]. Геолого-геофизические характеристики ложа этих морей отражают различные стадии одного и того же процесса деструкции континентальной коры.

Проявление щелочнобазальтового магматизма на ранней (рифтогенной) стадии развития вулканизма в окраинных морях и на островных дугах (например, ранний вулка-

низм Малой Курильской дуги и Сахалина), а также на завершающих стадиях развития глубоководных впадин [36].

Латеральная корреляция щелочности и содержания некогерентных элементов в базальтах с уменьшением степени плавления мантии в направлении от вулканического фронта островной дуги к окраинному морю [83, 88].

Смещение различных магм, доказанное в [108, 109] по неоднородности состава минералов в породах щелочноземельных серий островных дуг, а также контаминация последних коровым материалом [52].

Флюктуации трендов дифференциации бонинитовых серий островных дуг в проекции на плоскость щелочи—кремнезем при сохранении корреляционных соотношений между Mg, Al и Si. Высокая температура ликвидусов коматитовых и бонинитовых расплавов (эта работа, а также [40]) и небольшие глубины образования бонинитовых расплавов (эта работа) в присутствии ~1–2 вес.% воды [7, 39, 115].

Преобладание среди недифференцированных и дифференцированных базальтовых комплексов двух типов пород: щелочных и толеитовых базальтов, т.е. глубинных и малоглубинных продуктов мантийного магматизма [17].

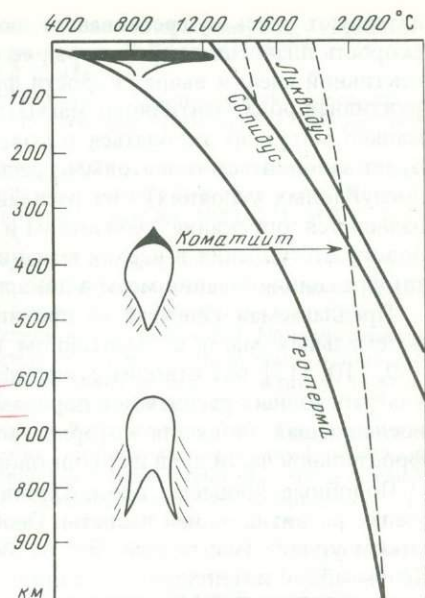
Обнаружение [65] купольных структур (диапиров) вдоль склонов внешних островных дуг Филиппинского моря.

Гетерогенная природа бонинитовых комплексов.

Сказанное приводит к гипотезе, уже появлявшейся в петрологической литературе: мантийный магматизм обусловлен подъемом легкого, разогретого вещества из внешнего ядра Земли в мантию. Температура его на границе верхней и нижней мантии могла достигать 1900–2000 °С [103]. Однако при давлении 130–150 кбар возможно лишь небольшое плавление подобного материала, если в процесс вовлечено до 1–2% летучих компонентов. Это следует из хроматографических анализов газовой фазы ультраосновных пород и термодинамических расчетов газовой-минеральных равновесий [24, 100]. Поскольку скорость кондуктивного теплопереноса на несколько порядков ниже конвективного теплопереноса, последний может проявляться лишь в форме диапиров, динамическая модель которых разработана Г. Рамбергом [103] и Е.В. Артюшковым [3]. Уже на глубинах порядка 350–400 км появляется жидкая фаза, вероятно, соответствующая по составу ультраосновной щелочной породе типа меймечита либо, при высокой степени плавления, коматиту [98]. Начиная с этого момента следует, вероятно, уточнить модель Г. Рамберга (рис. 13). Объем коматитовой магмы определяется композиционными и термодинамическими характеристиками диапира, а возможность ее миграции к поверхности — теплосодержанием в условиях декомпрессии. Ясно, что летучие, даже в количестве 1–2%, способствуют почти полной деполимеризации коматитовой магмы, и скорость ее подъема возрастает. Такие магмы могут в больших объемах изливаться на поверхность Земли по зонам глубинных разломов. При малом теплосодержании подобные магмы будут дифференцироваться в мантии и кристаллизоваться в виде расслоенных глубинных интрузий гранатовых перидотитов и эклогитов. Эти магмы могут быть первородными для офиолитовых комплексов, широко известных в современных островных дугах и на континентальной окраине Азии. Они, как правило, предшествуют рифтогенезу, связанному со щелочным вулканизмом.

Щелочные базальты, по расчетным оценкам, появляются на глубинах от 50 до 120 км при возрастании теплового потока в лерцолитах верхней мантии за счет притока восстановленных флюидов из восходящего диапира. Эта стадия рифтогенеза проявилась в Японском море, например, в позднем мелу—начале четвертичного периода. Как показано выше, возраст щелочных пород Малой Курильской дуги — 69–50 млн лет при глубине генерации магмы около 60–80 км и температуре 1420 °С. Однако рифтогенез и щелочнобазальтовый магматизм пришли здесь на смену меловым геоантиклиналям с развитым кислым магматизмом. В нижнем палеогене произошел размыв, рифтогенез и переход от кислого магматизма к андезитовому и базальтовому. Эта последовательность (см. рис. 1) коррелируется с подъемом диапира, его частичным плавлени-

Рис. 13. Модель мантийного диапиризма, предложенная Г. Рамбергом [103] и модифицированная с учетом выплавления из диапира коматиитовой магмы на глубине около 350–400 км. Пунктирные линии – адиабаты для коматиита



нием и миграцией соответствующих магм. Если плотность жидкости, возникшей в верхней части диапира, значительно ниже плотности его твердой (нижней) части и окружающих пород, то эта жидкость (+ кристаллы) может отделяться от диапира и подниматься вверх достаточно быстро. При этом степень плавления должна непрерывно возрастать, так что у границы Мохо теплосодержание мощной поднимающейся интрузии обеспечит температуру не ниже 1450 °С – значение, фиксируемое расплавленными включениями в оливине [39, 40].

Динамика мантийного магматизма должна сопровождаться взаимодействием с боковыми породами, вызывая их частичное плавление и контаминацию магм. Геохимически эти явления доказаны на примере базальтов Гавайских островов [59], коматиитовых базальтов [98], бонинитов [20] и др. При внедрении высокотемпературных ультраосновных диапиров в породы земной коры неизбежно полное их расплавление и смешение с коматиитовой магмой, содержащей ~ 1 мас.% воды. Это может вызвать эрозию нижней части коры и синхронное развитие упомянутой выше антидромной последовательности магматизма в самой коре со смещением границ Мохо и Конрада к поверхности за счет частичного плавления и гранитного, и базальтового слоя. Именно это наблюдается под морями активных окраин континентов, а также под некоторыми внутриконтинентальными впадинами [3, 48]. Петрологически магматическое замещение низов земной коры должно привести к появлению магм промежуточного, пироксенитового состава с последующим фракционированием оливина и пироксена на относительно малых глубинах. С геодинамической точки зрения, как отмечено на примере Японского моря, этот процесс вначале приводит к возникновению крупных сводовых поднятий с рифтогенными структурами типа грабен или кальдер с последующим образованием глубоководных впадин.

Подъем диапира и взаимодействие его с корой – лишь вероятная вертикальная составляющая динамики магматизма у границы Мохо. В сечении этого "моря" магмы возникает значительный градиент температуры, вызывающий латеральный массоперенос относительно высокотемпературного (~1600–1500 °С) смешанного материала в более холодные зоны (1400–1450 °С). Петрологически это выражается в широком проявлении фракционирования и сопряженного образования изверженных серий в коре и на ее поверхности. Особенно ярко деструктивная и конструктивная функции такого рода мантийного магматизма проявлены на окраинах континентов, т.е. в областях развития "мантийных клинов". Здесь поддвигающаяся плита обеспечивает благоприятный режим конвекции, вызывающей термальную эрозию низов земной коры в средней части диапира с аккумуляцией материала в краевых его частях [46]. При этом возможно не только перемещение дуги в ходе задугового спрединга, а и перенос расплавленного материала ниже вновь возникшей границы Мохо. Градиентный режим массопереноса должен сопровождаться интенсивным фракционированием, приводящим к возникновению базальтовых серий в островных дугах. При этом вулканический фронт находится на существенном расстоянии от желоба [66], так как низкие температуры пре-

пятствуют здесь существованию любых расплавов (происходит метаморфизм). Если скорость плавления пород коры, ее смешения с ультраосновной магмой в режиме конвективной ячейки выше скорости фракционирования и отделения легких магм, конструктивная роль мантийного магматизма сменяется деструктивной. В этом случае термально могут эродироваться основания самих островных дуг, а дно окраинных морей будет заполняться толеитовыми расплавами после значительной отсадки оливина (в малоглубинных условиях) из расплавленных (до 30–50%) коматитовых магм. Затем начинается опускание геозотерм и магматического фронта. При этом за фронтом теплового отступления в верхах мантии будут оставаться расслоенные интрузии — результат фракционирования магм в локальных конвективных ячейках.

Предлагаемая гипотеза не противоречит признанному механизму генерации щелочноземельных магм в "мантийном клине". В отличие от гипотезы японских ученых [89, 110, 113] она отводит существенную роль взаимодействию высокотемпературных ультраосновных расплавов с породами земной коры и возникновению смешанных магм, последующая эволюция которых может привести к появлению базальтовых серий во фронтальной части дуги и глубоководной впадине за ней.

Подобные процессы происходили не только в четвертичном периоде, но и на всех этапах развития нашей планеты. Особенно характерны они для архея при наиболее высоком уровне геозотерм. Эта особенность термального режима в архее выразилась в необычайной интенсивности гранулитового метаморфизма, коматитового вулканизма, в уникальном развитии анортозитового (включая рапакиви) магматизма. Механизм образования докембрийских зеленокаменных поясов — прообраз современных систем островных дуг и глубоководных впадин.

В заключение заметим, что взаимодействию высокотемпературных мантийных расплавов с породами земной коры в последние годы придается все большее значение. Это вызвано тем, что многие петрологические явления невозможно объяснить с позиций устоявшихся концепций. Таковы, например, неоспоримые результаты экспериментальных исследований Р. Каусорна и Г. Дэвиса [58] по ассимиляционной природе Бушвельдского комплекса. Однозначны также теоретические, экспериментальные и геологические результаты изучения взаимодействия коматитовых расплавов с породами коры, приведенные в работе Г. Хапперта и Р. Спаркса [75].

Предложенная в этой статье гипотеза объединяет разрозненные модели генерации магм и геодинамические построения в единую концепцию, объясняющую роль мантийного диапиризма и магматизма в формировании крупных геоструктур земной коры, в том числе и явившихся началом развития геосинклиналей (глубоководная впадина + обширная область сноса).

ЛИТЕРАТУРА

1. Агафонов Л.В., Пинус Г.В., Леснов Ф.П. Глубинные включения в щелочных базальтоидах трубки Шаварин-Царам (МНР) // Докл. АН СССР. 1975. 224, № 5. С. 1163–1165.
2. Аранович Л.Я., Косякова Н.А. Равновесие кордиерит = ортопироксен + кварц; экспериментальные данные и термодинамика тройного Fe-Mg-Al твердого раствора ортопироксена // Геохимия. 1986. № 8. С. 1181–1201.
3. Аргюшков Е.В. Механизм образования глубоких прогибов на континентальной коре // XXVII МК: Тез. докл. М.: Наука, 1984. Т. 9, ч. 1. С. 7.
4. Бабанский А.Д., Рябчиков И.Д., Богатиков О.А. Эволюция щелочноземельных магм. М.: Наука, 1983. 94 с.
5. Белоусов В.В. Некоторые вопросы строения и условий развития переходных зон между материками и океанами // Геотектоника. 1981. № 3. С. 3–23.
6. Белоусов В.В. Переходные зоны между континентами и океанами. М.: Недра, 1982. 210 с.
7. Геология дна Филиппинского моря // Под ред. А.В. Пейве. М.: Наука, 1980. 262 с.
8. Гнибиденко Г.Г., Хведчук И.И. Основные черты геологии Охотского моря // История и происхождение окраинных и внутренних морей: Симпоз. S.06.2.3. XXVII МК: Докл. М.: Наука, 1984. Т. 6. Ч. II. С. 12–20.
9. Годлевский М.Н. Траппы и рудоносные интрузии Норильского района. М.: Госгеолтехиздат, 1959. 98 с.

10. Данюшевский Л.В., Соболев А.В., Кононова Н.Н. Первичный расплав высокотитанистной серии бонинитов жлоба Тонга // Геохимия магматических пород. Семинар XII: Тез. М.: ГЕОХИ АН СССР, 1986. С. 22–30.
11. Есин О.А. Электролитическая природа жидких шлаков. Свердловск: Дом техники Урал. индустр. ин-та, 1946. 456 с.
12. Жариков В.А. Магматическое замещение карбонатных толщ // XXI МКГ: Докл. сов. геологов. Киев: Изд-во АН УССР, 1960. С. 54–68.
13. Жариков В.А. Режим компонентов в расплавах и магматическое замещение // Проблемы петрологии и генетической минералогии. М.: Наука, 1969. Т. 1. С. 62–79.
14. Злобин Т.К., Федорченко В.И., Петров А.В., Немченко Г.С. Структура литосферы острова Кунашир (Курильские острова) по сейсмическим данным // Тихоокеан. геология. 1982. № 1. С. 92–100.
15. Зырянов В.Н. Фазовое соответствие в системах щелочных полевых шпатов и фельдшпатов. М.: Наука, 1981. 217 с.
16. Зырянов В.Н., Перчук Л.Л. Природа натровых и калиевых магм с избытком кремнезема // Докл. АН СССР. 1978. 242, № 10. С. 187–189.
17. Йодер Х. Образование базальтовой магмы. М.: Мир, 1979. 237 с.
18. Йодер Г.С., Тилли К.Э. Происхождение базальтовых магм. М.: Мир, 1965. 247 с.
19. Кариг Д.Е. Происхождение и развитие окраинных бассейнов западной части Тихого океана // Новая глобальная тектоника. М.: Мир, 1974. С. 266–288.
20. Карпенко С.Ф., Шараскин А.Я., Балашов Ю.А. и др. Изотопные и геохимические критерии происхождения бонинитов // Геохимия. 1984. № 7. С. 958–971.
21. Кебезинская В.В. Кайнозойские щелочные базальтоиды Монголии и их глубинные включения. М.: Наука, 1979. 311 с.
22. Коновалов Ю.И. Вулканизм Японского моря: Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. М.: МГУ, 1984. 25 с.
23. Коржинский Д.С. Гранитизация как магматическое замещение // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1952. № 2. С. 56–69.
24. Летников Ф.А., Карпов И.К., Киселев А.И., Шканорий Б.О. Флюидный режим земной коры и верхней мантии. М.: Наука, 1977. 213 с.
25. Науменко В.В., Гончарук А.Ф., Коптюг Ю.М. Вулканогенное рудообразование Паннонского бассейна. Киев: Наук. думка, 1986. 128 с.
26. Перчук Л.Л. Равновесия породообразующих минералов. М.: Наука, 1970. 320 с.
27. Перчук Л.Л. Термодинамический режим глубинного петрогенеза. М.: Наука, 1973. 316 с.
28. Перчук Л.Л. Усовершенствование дупли-
- роксенового геотермометра для глубинных перидотитов // Докл. АН СССР. 1977. 233, № 3. С. 456–459.
29. Перчук Л.Л. Пироксеновый барометр и "пироксеновые геотермы" // Там же. № 6. С. 1196–1199.
30. Перчук Л.Л. Барическая зависимость ликовидных температур базальтов в сухих системах // Там же. 1983. 271, № 3. С. 702–705.
31. Перчук Л.Л. Петрологический аспект формирования геоструктур окраинных морей // Там же. 1985. 280, № 1. С. 178–182.
32. Перчук Л.Л., Ваганов В.И. Природа кимберлитов Якутии // Проблемы петрологии земной коры и верхней мантии. Новосибирск: Наука, 1978. С. 27–49.
33. Перчук Л.Л., Ваганов В.И. Температурный режим кристаллизации и дифференциации основных и ультраосновных магм // Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1978. Вып. 7. С. 142–174.
34. Перчук Л.Л., Фролова Т.И. Причины разнообразия вулканических серий // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1979. № 9. С. 28–44.
35. Перчук Л.Л., Аранович Л.Я., Косякова Н.А. Термодинамические модели зарождения и эволюции базальтовых магм // Вестн. МГУ. Сер. 4, Геология. 1982. № 4. С. 3–25.
36. Перчук Л.Л., Фролова Т.И., Коновалов Ю.И. Роль магматических процессов в происхождении геоструктуры Японского моря // Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1985. Вып. 13. С. 81–105.
37. Перчук Л.Л., Лаврентьева И.В., Аранович Л.Я., Подлесский К.К. Биотит-гранат-кордиеритовые равновесия и эволюция метаморфизма. М.: Наука, 1983. 200 с.
38. Рябчиков И.Д., Коваленко В.И., Ионов Д.А., Соловова И.П. Термодинамические параметры минеральных равновесий в гранат-шпинелевых лерцолитах Монголии // Геохимия. 1983. № 7. С. 967–981.
39. Соболев А.В., Данюшевский Л.В. Доказательство магматической природы H_2O и определение ее содержания в остаточных бонинитовых расплавах // Докл. АН СССР. 1986. 288, № 4. С. 962–965.
40. Соболев А.В., Цимерян О.П., Дмитриев Л.В., Кононова Н.Н. Водосодержащие коматиты как новый тип коматитовых расплавов и происхождение ультраосновных лав массива Троодос, о-в Кипр // Там же. 286, № 2. С. 422–425.
41. Судовиков Н.Г. Ультраморфизм и гранитообразование // Вестн. ЛГУ. Зоология. География. 1959. № 6. С. 51–62.
42. Фонарев В.И., Графчиков А.А. Двупироксеновый геотермометр // Минерал. журн. 1982. 4, № 5. С. 3–12.
43. Фролова Т.И., Коновалов Ю.И. Вулканизм Японского моря как индикатор его образования // Вестн. МГУ. Геология. География. 1985. № 2. С. 54–74.
44. Фролова Т.И., Бурикова И.А., Гуцин А.В.

- и др. Происхождение вулканических серий островных дуг. М.: Недра, 1985. 275 с.
45. Хэйс Д. Окраинные моря Юго-Восточной Азии: их геофизические характеристики и структура // История и происхождение окраинных и внутренних морей: Симпоз. S.06.2.3. XXVII МГК: Докл. М.: Наука, 1984. Т. 6, ч. II. С. 30–44.
 46. Шараськин А.Я. Строеие и тектоно-магматическая эволюция дна Филиппинского моря // Там же. С. 44–58.
 47. Шараськин А.Я., Закариадзе Г.С. Особенности развития магматизма при формировании котловин и островных дуг Филиппинского моря // Магматизм и метаморфизм как индикаторы геодинамического режима островных дуг. М.: Наука, 1982. С. 210–221.
 48. Яншин А.Л., Аргюшков Е.В., Шлезингер А.Е. Основные типы крупных структур литосферных плит и возможные механизмы их образования // Докл. АН СССР. 1977. 234, № 5. С. 1175–1178.
 49. Akella J. Garnet pyroxene equilibria in the system $\text{CaSiO}_3\text{--MgSiO}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ and in a natural mineral mixture // Amer. Miner. 1976. 61, N 7/8. P. 589–598.
 50. Akella J., Boyd F.R. Effect of pressure on the composition of coexisting pyroxenes and garnet in the system $\text{CaSiO}_3\text{--FeSiO}_3\text{--MgSiO}_3\text{--CaAlTi}_2\text{O}_6$ // Carnegie Inst. Wash. Yb. 1974. 72. P. 523–526.
 51. Akella J., Boyd F.R. Petrogenetic grid for garnet peridotites // Ibid. 73. P. 269–285.
 52. Arculus R.J., Johnson R.W. Island-arc magma sources: a geochemical assessment of the role of slab derived components and crustal contamination // Geochem. J. 1981. 15. P. 109–133.
 53. Bottinga Y., Weill D. Densities of liquid silicate systems calculated from partial molar volumes of oxide components // Amer. J. Sci. 1970. 269, N 2. P. 169–182.
 54. Boyd F.R. A pyroxene geotherm // Geochim. et cosmochim. acta. 1973. 37. P. 2533–2546.
 55. Brooks D.A., Carlson R.L., Harry D.L. et al. Characteristics of back-arc regions // Tectonophysics. 1984. 102. P. 1–6.
 56. Cameron W.E., McCulloch M.T., Walker D.A. Boninite petrogenesis: chemical and Nd-Sr isotopic constraints // Earth and Planet. Sci. Lett. 1983. 65. P. 75–89.
 57. Cameron W.E., Nisbet E.G., Dietrich V.J. Boninites, komatiites and ophiolitic basalts // Nature. 1979. 280. P. 550–553.
 58. Cawthorn R.G., Davies G. Experimental data at 3 kbars pressure to the Bushveld complex // Contribs Mineral. and Petrol. 1983. 83, N 1/2. P. 128–135.
 59. Chen Ch. Y., Frey F.A. Origin of Hawaiian tholeiite and alkalic basalt // Nature. 1983. 302, N 5911. P. 785–789.
 60. Davis B.T.C., Boyd F.R. The join $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6\text{--CaMgSi}_2\text{O}_6$ at 30 kb pressure and its application to pyroxenes from kimberlites // J. Geophys. Res. 1966. 71. P. 3567–3576.
 61. Davis B.T.C., England J.L. Melting of forsterite, Mg_2SiO_4 , at pressure up to 47 kilobars // Carnegie Inst. Wash. Yb. 1963. 62. P. 119–121.
 62. Dawson J.B., Powell D.G., Reid A.M. Ultra-basic xenoliths and lava from the Lashaine Volcano, Northern Tanzania // J. Petrol. 1970. 11. P. 519–548.
 63. De Paolo D.J. Estimation on the depth of origin of basic magmas: a modified thermodynamic approach and a comparison with experimental melting studies // Contribs Mineral. and Petrol. 1979. 69. P. 265–278.
 64. De Paolo D.J., Wasserburg R.W. The sources of island arcs as indicated by Nd and Sr isotopes and trace element patterns // Geophys. Res. Lett. 1977. 4. P. 465–468.
 65. Fryer P., Ambos E.L. Origin and emplacement of Mariana forearc seamounts // Geology. 1985. 13, N 11. P. 774–777.
 66. Gill J.B. Orogenic andesites and plate tectonics. Berlin: Springer, 1981. 257 p.
 67. Green D.H. Experimental testing of "equilibrium" partial melting of peridotite under water-saturated, high-pressure conditions // Canad. Miner. 1976. 14, N 3. P. 255–268.
 68. Green D.H., Ringwood A.E. Fractionation of basalt magmas at high pressures // Nature. 1964. 201, N 4926. P. 1276–1279.
 69. Green D.H., Ringwood A.E. Origin of the calc alkaline igneous rock suite // High pressure experimental investigation into the nature of the Mohorovičić discontinuity. Austral. Nat. Univ. Publ., 1966. P. 444.
 70. Green D.H., Ringwood A.E. The genesis of basaltic magmas // Contribs Mineral. and Petrol. 1967. 15. P. 103–120.
 71. Hawkins J.W., Bloomer S.H., Evans C.A., Maelchior J.T. Evolution of intra-oceanic arc-trench systems // Tectonophysics. 1984. 102. P. 175–205.
 72. Herzberg C.T. The bearing of phase equilibria in simple and complex systems on the origin and evolution of some well-documented garnet-websterites // Contribs Mineral. and Petrol. 1978. 66. P. 375–382.
 73. Hickey R.L., Frey F.A. Geochemical characteristics of boninite series volcanics: implication for their source // Geochim. et cosmochim. acta. 1982. 46, N 11. P. 2099–2117.
 74. Hsu L.C. Melting of fayalite up to 40 kilobars // J. Geophys. Res. 1967. 72, N 16. P. 4235–4244.
 75. Huppert H.E., Sparks R.S.J. Komatiites I: Eruption and flow // J. Petrol. 1985. 26, pt 3. P. 694–725.
 76. Ishizaka K., Carison R.W. Nd-Sr systematics of the Setouchi volcanic rocks, Southwest Japan: a clue to the origin of orogenic andesite // Earth and Planet. Sci. Lett. 1983. 64. P. 327–340.
 77. Jackson E.D., Wright T.L. Xenoliths in the Honolulu volcanic series, Hawaii // J. Petrol. 1970. 11, pt 2. P. 405–430.
 78. Karig D.E. Evolution of arc system in the

- Western Pacific // *Annu. Rev. Earth and Planet. Sci.* 1974. 2, P. 51–75.
79. *Karig D.E.* Basin genesis in the Philippine sea // *Init. Rep. DSDP.* 1975. Vol. 31. P. 857–879.
 80. *Kuno H.* High-alumina basalt // *J. Petrol.* 1960. 1, N 1. P. 121–145.
 81. *Kuno H.* Differentiation of basalt magma // *Basalts.* N.Y.: Intersci. Publ., 1968. Vol. 2. P. 623–688.
 82. *Kushiro I.* The liquidus relations in the systems forsterite–CaAl₂SiO₆–silica and forsterite–nepheline–silica at high pressures // *Carnegie Inst. Wash. Yb.* 1965. 64. P. 106–109.
 83. *Kushiro I.* Compositions of magmas formed by partial zone melting of the Earth's upper mantle // *J. Geophys. Res.* 1968. 73. P. 619–634.
 84. *Kushiro I.* Effect of H₂O on the composition of magmas formed at high pressures // *J. Petrol.* 1972. 13. P. 311–334.
 85. *Kushiro I.* On the nature of silicate melt and its significance in magma genesis: regularities in the shift of the liquidus boundaries involving olivine, pyroxene and silica minerals // *Amer. J. Sci.* 1975. 275. P. 411–431.
 86. *Kushiro I.* Changes in viscosity and structure of melt of NaAlSi₂O₆ compositions at high pressures // *J. Geophys. Res.* 1976. 81. P. 6347–6350.
 87. *Kushiro I.* Changes with pressure of degree of partial melting and K₂O content of liquidus in the system Mg₂SiO₄–KAlSiO₄–SiO₂ // *Carnegie Inst. Wash. Yb.* 1980. 79. P. 267–271.
 88. *Kushiro I.* On the lateral variations in chemical composition and volume of quaternary volcanic rocks across Japanese arcs // *J. Volcanol. and Geotherm. Res.* 1983. 18. P. 435–447.
 89. *Kushiro I.* A petrological model of the mantle wedge and crust of the Japanese islands // *Correlation of metamorphic processes and geodynamic regimes: Init. Meet. IGCP Proj. 235. Extend. Abstr.* 1985. P. 16–23.
 90. *Kushiro I., Yoder H.S.* Melting of forsterite and enstatite at high pressures under hydrous conditions // *Carnegie Inst. Wash. Yb.* 1969. 67. P. 153–158.
 91. *Kyle P.R.* Mineralogy and geochemistry of basanite to phonolite sequence at Hut Point Peninsula, Antarctica, based on core from Dry Valley Drilling Project Drillholes 1, 2 and 3 // *J. Petrol.* 1982. 22, N 4. P. 451–500.
 92. *Leeman W.P.* Distribution of Mg²⁺ between olivine and silicate melt and its implications regarding melt structure // *Geochim. et cosmochim. acta.* 1978. 42, N 6. P. 789–801.
 93. *Meijer A.* Pb and Sr isotope data bearing on the origin volcanic rocks from the Mariana island arc system // *Bull. Geol. Soc. Amer.* 1976. 87. P. 1358–1369.
 94. *Meijer A.* Primitive arc volcanism and a boninite series: Examples from Western Pacific island arcs // *The tectonic evolution of Southeast Asian seas and islands.* 1980. P. 269–282. (*Amer. Geophys. Union Monogr.*: N 23).
 95. *Meijer A.* The origin of low-krhyolites from Mariana Frontal Arc // *Contribs Mineral. and Petrol.* 1983. 83. P. 45–51.
 96. *Modreski P.J., Boetcher A.L.* Phase relationships of phlogopite in the system K₂O–MgO–CaO–Al₂O₃–SiO₂–H₂O to 35 kilobars: a better model for micas in the interior of the Earth // *Amer. J. Sci.* 1973. 273. P. 385–414.
 97. *Muenow D.W., Graham D.G., Liu N.W.K., Delany J.R.* The abundance of volatilities in Hawaiian tholeiitic submarine basalts // *Earth and Planet. Sci. Lett.* 1979. 42. P. 71–76.
 98. *Nesbitt R.W., Shen-Su Sun, Purvis A.C.* Komatiites: geochemistry and genesis // *Canad. Miner.* 1979. 17. P. 165–186.
 99. *Nicholls J.* The activities of components in natural silicate melts // *Thermodynamics in geology.* Dordrecht: Reidel, 1977. P. 327–341.
 100. *Perchuk L.L.* Gas-mineral equilibria and a possible model of the Earth's interior // *Phys. Earth and Planet. Inter.* 1976. 13. P. 232–239.
 101. *Perchuk L.L.* The pressure and H₂O/CO₂ control of generation and evolution of basalt series // *Geol. Zb. – Geol. Carpath.* 1984. 35, N 4. P. 463–489.
 102. *Perchuk L.L., Aranovich L.Ya., Podlesskii K.K.* et al. Precambrian granulites of the Aldan shield, Eastern Siberia, USSR // *J. Metamorph. Geol.* 1985. 3. P. 265–310.
 103. *Ramberg H.* Mantle diapirism and its tectonic and magmatic consequences // *Phys. Earth and Planet. Inter.* 1972. 5. P. 45–60.
 104. *Reid A.M., Donaldson C.H., Brown R.W.* et al. Mineral chemistry of peridotite xenoliths from the Lashaine volcano, Tanzania // *J. Phys. and Chem. Earth.* 1979. 9. P. 525–543.
 105. *Rodnikov A.G., Gainanov A.G., Ernakov B.V.* et al. Geotraverse across Sikhote-Alin–the Sea of Japan–the Honshu island–the Pacific. Moscow, 1982. 50 p. (*Spec. Iss. Geophys. Commun. in "Results Res. Intern. Geophys. Proj."*).
 106. *Roeder P.L.* Activity of iron and olivine solubility in basaltic liquids // *J. Earth and Planet. Sci. Lett.* 1974. 23, N 3. P. 397–410.
 107. *Roeder P.L., Emslie R.F.* Olivine-liquid equilibrium // *Contribs Mineral. and Petrol.* 1970. 29, N 4. P. 275–289.
 108. *Sakuyama M.* Evidence of magma mixing: petrological study of Shirouma-Oike calc-alkaline andesite volcano, Japan // *J. Volcanol. and Geotherm. Res.* 1979. 5. P. 179–208.
 109. *Sakuyama M.* Petrological study of the Myoko and Kurohima volcanoes, Japan: crystallization sequence and evidence for magma mixing // *J. Petrol.* 1981. 22, pt 4. P. 553–583.
 110. *Sakuyama M.* Petrology of arc volcanic rocks and their origin by mantle diapir // *J. Volcanol. and Geotherm. Res.* 1983. 18. P. 297–320.
 111. *Schairer J.P.* The system K₂O–MgO–Al₂O₃–SiO₂: 1. Results of quenching experiments on four joins in tetrahedron cordierite–forsterite–leucite–silica and on the join cordierite–millitepotash feldspar // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1954. 37. P. 501–533.

112. *Sharaskin A. Ya., Pustchin I.K., Zlobin I.K., Kolesov G.M.* Two ophiolite sequences from the basement of the Northern Tonga Arc // *Ofiolity*. 1983. 8, pt 3. P. 411–430.
113. *Tatsumi Y.* Origin of subduction zones magmas based on experimental petrology // *Physical chemistry of magmas* / Ed. L.L. Perchuk, J. Kushiro. N.Y.: Springer, 1987. P. 250–267.
114. *Toop G.W., Sammis C.S.* Activities of ions in silicate melts // *Trans. AIME*. 1962. 224. P. 878–887.
115. *Walker D.A., Cameron W.E.* Boninite primary magma: evidence from the Cape Vogel peninsula, PNG // *Contribs Mineral. and Petrol.* 1983. 83, N 1/2. P. 150–158.
116. *Wendlandt R.F., Egglar D.H.* The origins of potassic magmas: I. Melting relations in the systems $KAlSiO_4$ – Mg_2SiO_4 – SiO_2 and $KAlSiO_4$ – $MgSiO_3$ – CO_2 to 30 kbars // *Amer. J. Sci.* 1980. 80. P. 385–420.

УДК 533.3.4.1.1

С.Н. ГАВРИКОВА

РАННЕПРОТЕРОЗОЙСКАЯ ГРАНИТИЗАЦИЯ В ЮЖНОЙ ЧАСТИ АЛДАНО-ВИТИМСКОГО ЩИТА

Гипотеза гранитизации как магматического замещения под воздействием трансмагматических растворов подкорového происхождения сформулирована Д.С. Коржинским в 1952 г. [7] и развивалась им свыше 20 лет [8–12]. Она возникла в противовес двум ранее существовавшим гипотезам: о метасоматическом происхождении мигматито-гранитных формаций и об образовании гранитов в результате анатексиса, т.е. избирательного выплавления гранитных магм из метаморфических пород с последующим их обособлением в виде "мобилизата" от кристаллического остатка ("рестита"). В последнее время гипотеза анатексиса широко распространилась в литературе в виде модели парциального плавления корового материала на значительных глубинах [24, 25, 27–29, 36, 38].

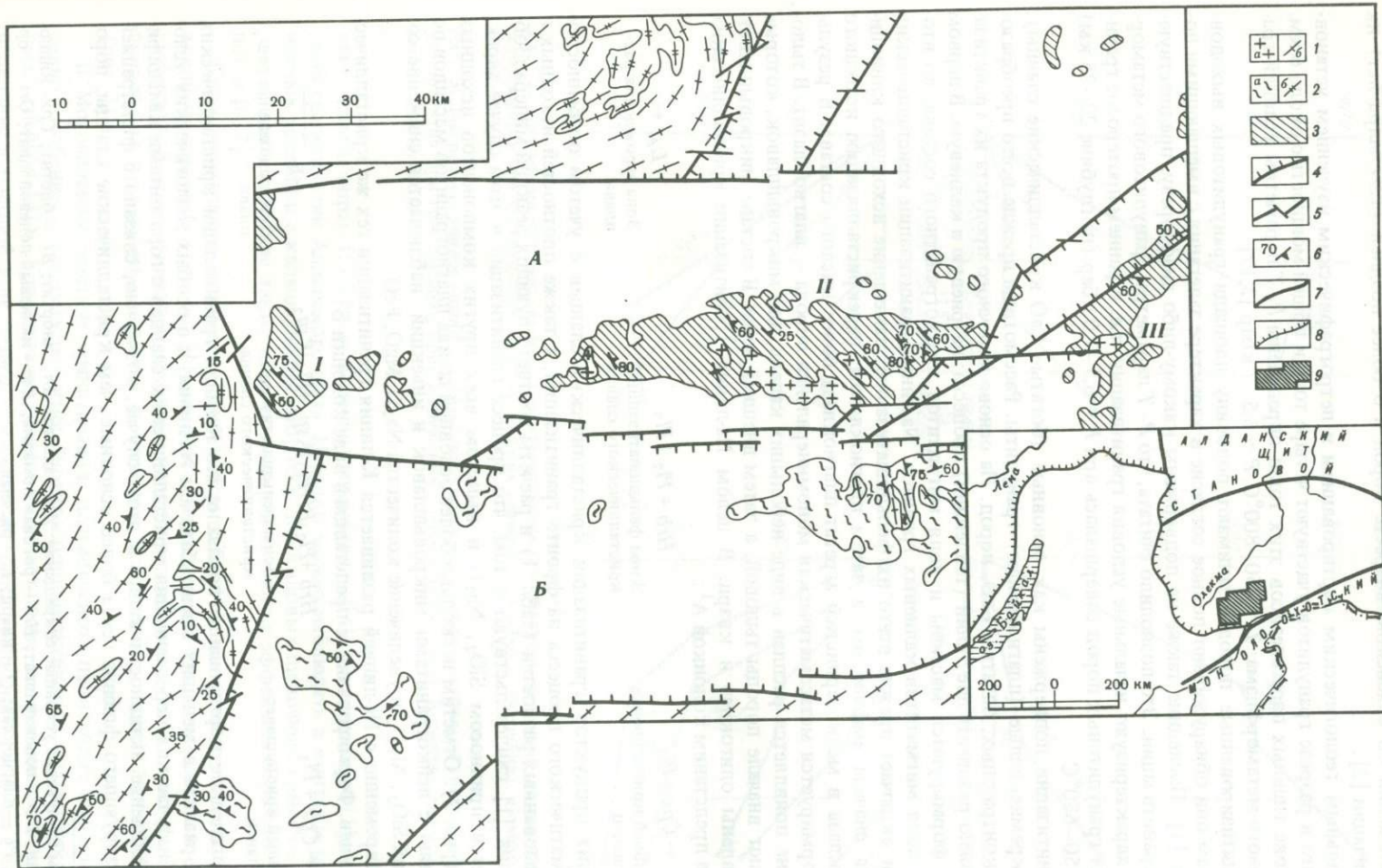
Предлагаемый читателю материал по гранитизации метаморфических пород юга Сибирской платформы развивает и конкретизирует гипотезу гранитизации Д.С. Коржинского. Автор считает, что гранитизация петрохимически и геохимически представляет единый процесс, включающий метасоматическое преобразование (фельдшпатизацию) субстрата, выплавление лейкогранитных расплавов (в тыловых зонах метасоматической колонки) и магматическое замещение ими вначале измененных, а затем и неизмененных вмещающих пород. Гранитизация пород вызвана воздействием на них ювенильного щелочного водно-углекислого флюида.

Гранитизация гранулитовых пород. Примечательной особенностью гранитизации, наблюдаемой на юге Алдано-Витимского щита, является одновременное ее развитие как в гранулитовом, так и в амфиболитовом субстрате.

Гранулитовые породы слагают Могочинский выступ, который включает несколько крупных выходов (рис. 1). Геохронологические исследования цирконов из них, выполненные Pb-Pb (Л.В. Сумин) и U-Pb (Е.В. Бибикова) методами, дают основания для

Рис. 1. Схема строения фундамента юга Сибирской платформы

1 – граниты раннепротерозойской гранитизации в породах гранулитовой (а) и амфиболитовой (б) фаций метаморфизма; 2 – амфиболитовая фация метаморфизма; а – амфиболиты и кристаллические сланцы, б – биотитовые и двуслюдяные гнейсы; 3 – плагиогнейсы и кристаллические сланцы с редкими прослоями кальцифиров гранулитовой фации метаморфизма; 4, 5 – разрывные нарушения, ограничивающие: 4 – трог глубокого заложения, 5 – выступы гранулитовых пород; 6 – элементы ориентировки гнейсоватости в субстрате и замещаемом граните; I–III – выходы гранулитовых пород Могочинского выступа: I – Итакинский, II – Урюмский, III – Шуругинский. На врезке: 7 – крупнейшие глубинные разломы: Становой и Монголо-Охотский; 8 – граница Сибирской платформы, по [16]; 9 – площадь, исследованная автором. А – Могочинский выступ гранулитовых пород; Б – Урюмская зона амфиболитов Амазаро-Гиллюйского трога

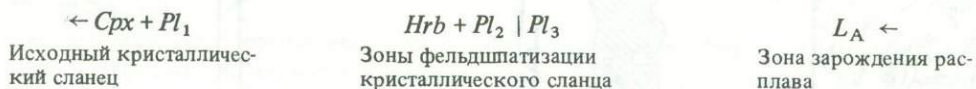


предположения об архейском возрасте пород и о более поздней (1,97 млрд лет) их гранитизации [2].

Детальным геологическим картированием и петрографическим изучением установлено, что в разрезе гранулитов участвуют четыре толщи общей мощностью около 6 км. На основе главных парагенезисов этих толщ определены P - T параметры условий гранулитового метаморфизма: $T \sim 750-800^\circ\text{C}$, $P \sim 6,5-7$ кбар [3,17].

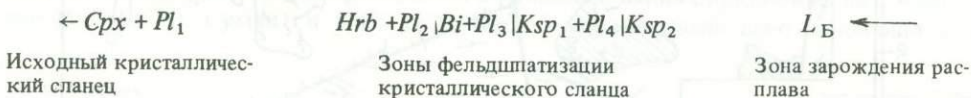
Гранитизированные породы занимают половину площади гранулитовых выходов. При этом они обнаруживают полное согласие в характере залегания с вмещающими породами [1]. Последние также не подвержены какому-либо диафорезу, предшествующему гранитизации. Это позволило считать, что P - T параметры гранулитового метаморфизма характеризуют начальные условия гранитизации, т.е. в раннем протерозое гранитизация гранулитовых пород совершалась при $P = 6,5-7,0$ кбар (на глубине 22–25 км) и $T = 750-680^\circ\text{C}$.

Гранитизации подвержены как основные (богатые СаО кристаллические сланцы), так и кремнекислые (плагиогнейсы) гранулиты. Рассмотрим прежде всего преобразование контрастных, богатых СаО, пород. На основе конечного продукта их гранитизации можно различать две линии (тенденции) процесса: натриевую и калиевую. В первом случае формируются массивы и поля мигматитов плагиогранитного состава, во втором — поля мигматитов калиевых гранитов. На-линия гранитизации кристаллических сланцев включает прежде всего их фельдшпатизацию: замещение исходного клинопироксена сначала амфиболом, а затем плагиоклазом, перекристаллизацию исходного плагиоклаза в мелкозернистый агрегат плагиоклаза более кислого состава. В результате формируется метасоматическая мономинеральная порода — плагиоклазит. В тыловой зоне появляется расплав в виде небольших капель, или микровыплавков, которые замещают вначале породы тыловой, а затем внешней зоны. В составе микровыплавков установлены олигоклаз и кварц. В целом На-линию гранитизации кристаллических сланцев представим колонкой A^1 :



Анализ продуктов гранитизации кристаллических сланцев с учетом особенностей метасоматического процесса на фронте гранитизации, а также плотностей исходных и преобразованных разностей (табл. 1) и расчеты соответствующих реакций минералообразования [1] свидетельствуют о том, что процесс гранитизации в этом случае характеризуется привнесом SiO_2 , Na_2O и выносом всех других компонентов исходных пород (рис. 2). Отметим несколько более основной состав плагиогранитов массивов по сравнению с лейкогранитами микровыплавков и инъекций: наблюдается снижение содержания SiO_2 , Al_2O_3 и увеличение количества Na_2O , MgO , FeO .

Одновременно с На-линией развивается К-линия гранитизации тех же кристаллических сланцев. Формирование ее представим в виде колонки Б:



Геологическое картирование показало, что К-линия гранитизации кристаллических сланцев развита в меньших масштабах, чем На-линия, и в особых геологических условиях — на участках переслаивания кристаллических сланцев с горизонтами кальцифиоров. Увеличение активности калия в этом случае, возможно, связано с фильтрацией гранитизирующего флюида через более основные, чем кристаллические сланцы, поро-

¹ Приняты следующие условные сокращения: *Ab* — альбит; *An* — анортит; *Bi* — биотит; *Cpx* — клинопироксен; *Fsp* — полевой шпат; *Hrb* — роговая обманка; *Ksp* — калиевый полевой шпат; *Ort* — ортоклаз; *Pl* — плагиоклаз; *Q* — кварц; *L* — расплав.

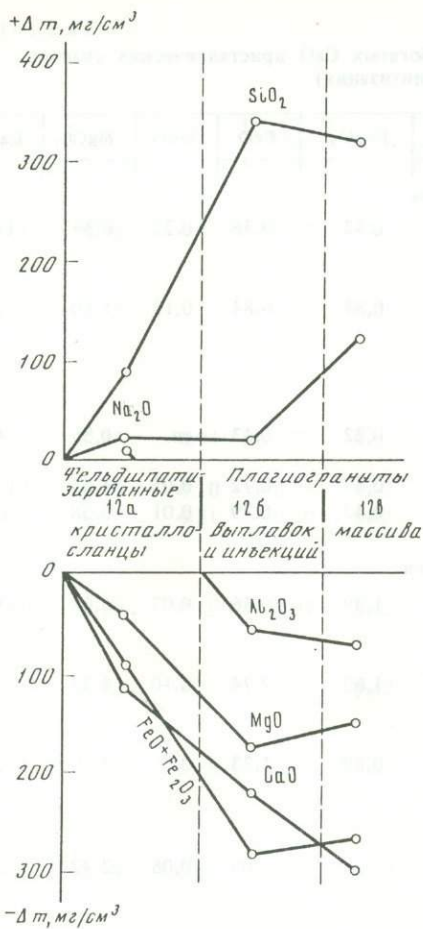


Рис. 2. Диаграмма привнос-вынос, характеризующая изменение содержаний породообразующих компонентов при гранитизации кристаллических сланцев (колонка А, Na-линия). Номера образцов соответствуют табл. 1

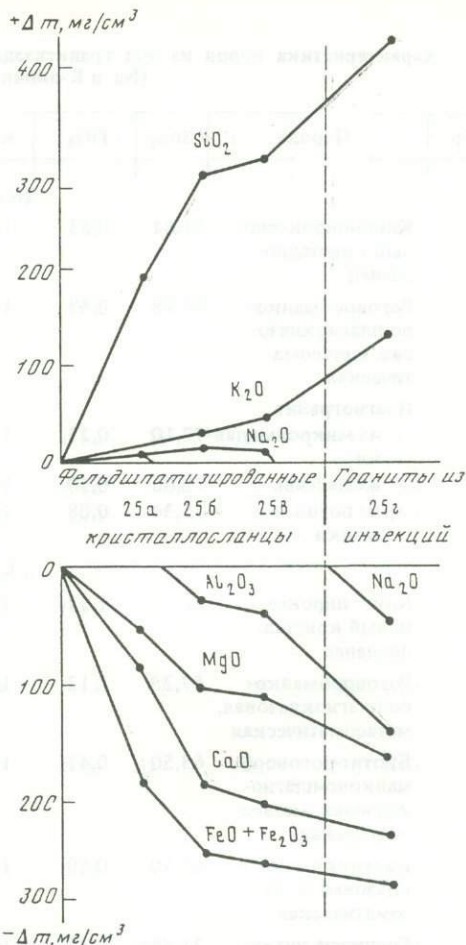


Рис. 3. Диаграмма привнос-вынос, характеризующая изменение содержаний породообразующих компонентов при гранитизации кристаллических сланцев (колонка Б, K-линия). Номера образцов соответствуют табл. 1

ды — кальцифиров. Подобные явления описывались Д.С. Коржинским [11] для архейской гранитизации Алданского щита. Нередко можно наблюдать в контакте плагиогранитных массивов с кальцифирами оторочку диопсидовых щелочных гранитов [1]. Очевидно, возникновение таких щелочных пород связано с эффектом отраженной щелочности [6, 7].

Как следует из аналитических данных (см. табл. 1) и расчетов соответствующих реакций минералообразования [1], химизм гранитизации K-линии также характеризуется интенсивной дебазификацией исходных пород и возникших расплавов, что фиксируется привнесом кремнезема, щелочей и выносом оснований — CaO, MgO, FeO, Fe₂O₃ (рис. 3).

В Могочинском выступе гранитизация плагиогнейсов происходит наиболее интенсивно, особенно в участках развития биотит-клинопироксеновых плагиогнейсов ("серых" гнейсов [4]). Гранитизация гнейсов включает также их фельдшпатизацию и выплавление в тыловой зоне метасоматической колонки гранитного расплава с последую-

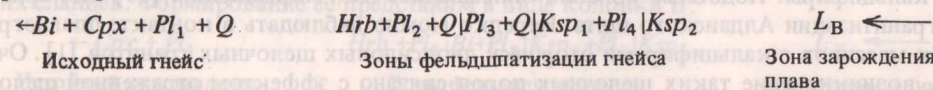
Таблица 1

Характеристика пород из зон гранитизации богатых CaO кристаллических сланцев (Na и K-линии гранитизации)

№ обр.	Порода	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO
Na-линия									
12	Клинопироксеновый кристаллосланец	51,64	0,53	15,29	0,42	9,36	0,22	6,36	11,30
12a	Роговообманково-плагиоклазовая, метасоматическая	56,78	0,33	16,35	0,34	6,84	0,13	5,10	8,09
Плагиогранит									
12б	из микровыплавки	72,10	0,22	15,49	0,22	0,43	сл.	0,85	4,64
12в	из массива	70,66	0,50	14,78	0,47	0,72	0,05	1,53	1,77
12г	из поздней жилки	75,34	0,08	13,33	0,42	0,79	0,01	0,08	1,30
K-линия									
25	Клинопироксеновый кристаллосланец	48,22	1,17	16,74	1,39	9,36	0,07	6,08	9,50
25a	Роговообманково-плагиоклазовая, метасоматическая	57,28	0,12	17,67	1,69	2,74	0,10	4,32	7,02
25б	Бiotит-роговообманково-плагиоклазовая, метасоматическая	63,50	0,47	16,90	0,80	1,73	0,06	3,00	3,67
25в	Бiotит-плагиоклазовая, метасоматическая	65,40	0,50	16,88	-	2,09	0,06	2,92	2,92
25г	Гранит из инъекционной жилки	71,85	0,27	13,48	0,21	1,17	0,02	0,53	2,07

Примечание. Определения породообразующих компонентов (в мас. %) выполнены в геохимической лаборатории МГРИ, аналитики Т.А. Герасимова и Т.Н. Купришова; редких и рассеянных элементов (в г/т) — в ГЕОХИ АН СССР, аналитики В.И. Павлуцкая и Н. Чхетия.

щим замещением им фельдшпатизированных и затем неизмененных плагиогнейсов. Процесс гранитизации в этом случае можно представить в виде колонки В:



Главная особенность фельдшпатизации гнейсов заключается в замещении темноцветных минералов полевыми шпатами и последующем образовании микроклинита (тыловая зона колонки). В микровыплавках присутствуют плагиоклаз, калиевый полевой шпат и кварц. Судя по составу пород тыловой зоны колонки и микровыплавков, это также K-линия процесса гранитизации. Используя табл. 2 и те же методы расчета реакций минералообразования, как и для колонки А [1], мы установили, что гранитизация гнейсов происходит в условиях существенного привноса SiO₂, несколько меньшего — щелочей (преимущественно K) и выноса оснований (рис. 4). Граниты массивов также отличаются большей основностью по сравнению с гранитами микровыплавков.

Особый интерес вызывает калиевая гранитизация гранатовых гнейсов. В процессе их

Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O ⁻	CO ₂	P ₂ O ₅	F	Cl	Rb	Li	Cs	Ba	Sr
Na-линия											
3,12	0,38	0,07	0,28	0,01	-	0,01	6	7	-	82	310
3,90	0,43	-	0,28	0,01	0,25	0,05	12	10	1,0	110	340
4,20	0,72	0,04	0,27	0,01	-	0,03	26	14	1,0	260	210
8,20	0,20	0,10	0,28	0,07	0,12	0,14	7,4	10	0,7	88	43
7,64	0,70	0,21	0,20	0,05	0,02	0,10	2	-	-	160	64
K-линия											
4,23	1,20	0,16	0,07	0,22	0,06	0,39	14	10	1	180	250
4,87	1,40	0,16	0,51	0,42	0,04	0,11	52	27	5,0	270	145
4,52	2,46	0,16	0,77	0,12	0,04	0,03	93	40	7,0	640	175
4,76	2,94	0,06	0,29	0,09	-	0,06	112	43	10,0	420	115
2,77	6,19	0,02	1,07	0,04	0,01	0,05	187	-	19,0	1700	210

преобразования в граниты гранат перекристаллизовывается в более железистый, достигающая железистости 0,85 против 0,74 исходного. Он находится в равновесии с кварцем и полевыми шпатами. Химизм гранитизации гранатовых гнейсов подобен описанному выше (см. табл. 2, рис. 4).

Таким образом, выявлены следующие главные особенности гранитизации гранулитов.

Фельдшпатизация кристаллических сланцев и гнейсов — внешний фронт гранитизации — представляет ярко выраженный процесс их дебазификации: последовательный вынос CaO, MgO, FeO + Fe₂O₃ и значительный привнос кремнезема и щелочей. В зависимости от направленности процесса роль щелочей меняется: преимущественный привнос K₂O при незначительном увеличении, а для некоторых зон и уменьшении Na₂O для калиевой гранитизации и наоборот.

Тенденция дебазификации прослеживается и при появлении расплавов в тыловых зонах фельдшпатизации. Фельдшпатизация и магматическое замещение представляют петрохимически единый процесс преобразования вмещающих метаморфических пород в граниты.

Таблица 2

Характеристика пород из зон гранитизации плагногнейсов
(К-линия гранитизации)

№ обр.	Порода	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO
11	Биотит-клинопироксеновый гнейс	55,70	1,12	19,28	2,31	3,09	0,09	3,31	6,09
11а	Фельдшпатизированный гнейс	65,16	0,67	15,40	3,67	0,86	0,07	2,80	4,52
11б	Плагноклазит	70,40	0,33	16,49	0,35	1,08	0,03	0,31	1,70
11в	Микроклинит (с реликтами плагноклазита)	65,96	0,40	18,30	0,29	0,36	сл.	0,08	2,55
11б	Полевощатовый метасоматит (средний состав)	68,18	0,37	17,39	0,32	0,72	0,02	0,21	2,13
11г	Гранит из инъекционной жилки	75,48	0,14	12,62	0,10	1,01	0,02	0,31	1,62
11д	Гранит из массива	71,86	—	15,10	0,55	0,21	—	0,51	1,65
16	Биотит-гранатовый гнейс	62,18	0,25	14,54	1,48	11,45	0,16	4,00	2,18
16а	Фельдшпатизированный гнейс	73,08	0,50	12,26	0,04	3,85	0,03	1,57	2,71
16б	Гранит из микрожилки	72,54	0,70	13,46	0,54	2,16	0,01	1,11	2,24
16в	Гранит из жилки	73,38	0,33	14,36	0,12	0,36	сл.	0,18	1,43
16г	Гранит из массива	66,78	0,53	15,29	0,67	3,60	0,07	1,44	3,19

Примечание. Определения породообразующих компонентов (в мас. %) выполнены в геохимической лаборатории МГРИ, аналитики Т.А. Герасимова и Т.Н. Купришова; редких и рассеянных элементов (в г/т) — в ГЕОХИ АН СССР, аналитики В.И. Павлуцкая и Н. Чхетия.

Таблица 3

Породообразующие компоненты (в мас.%) и нормативные составы (в мол.%) гранитов из микровыплавок, жил и массивов для колонок А-В

№ обр.	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO
12б	72,10	0,22	15,49	0,22	0,43	сл.
12в	70,66	0,50	14,78	0,47	0,72	0,05
12/1	69,96	0,31	15,53	0,73	0,65	0,03
12г	75,34	0,08	13,33	0,42	0,79	0,01
25г	71,85	0,27	13,48	0,21	1,17	0,02
11г	75,48	0,14	12,62	0,10	1,01	0,02
11/1	75,24	0,03	13,98	0,07	0,25	0,02
11/2	74,79	0,03	13,60	0,38	1,27	0,03
11/3	73,24	0,56	13,02	0,15	2,16	0,01
11/4	73,38	0,33	14,36	0,12	0,36	0,00
11д	71,86	—	15,10	0,55	0,21	—
11/5	71,26	0,17	15,52	0,08	0,21	0,14
11/6	70,11	0,34	14,60	0,73	2,33	0,04
11/7	72,74	—	15,90	0,19	0,14	—
11/8	71,96	0,31	13,53	0,40	1,15	0,02
16б	72,54	0,70	13,46	0,54	2,16	0,01
16в	73,08	0,50	12,26	0,04	3,85	0,03
16г	66,78	0,53	15,29	0,69	3,60	0,07

Примечание. Обр. 12б, 25г, 11г, 11/1-11/4, 16б — граниты микровыплавок; остальные — граниты из жил и массивов. Обр. 12б — 12 г характеризуют колонку А, обр. 25г — колонку Б, обр. 11г — 11/8 и 16б-16г — колонку В. Полные анализы представительных образцов колонок при-

	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O ⁻	CO ₂	P ₂ O ₅	F	Cl	Rb	Li	Cs	Ba	Sr
	4,87	1,37	0,10	0,15	0,25	0,06	0,20	15,0	5,5	15	1500	820
	4,00	2,70	0,18	0,09	0,18	0,10	0,10	37,3	6,8	1,7	1750	680
	7,85	1,80	0,04	0,09	0,07	—	0,11	10,6	1,4	1,1	560	320
	3,80	8,00	0,06	0,04	0,05	0,02	0,07	118,0	2,7	1,2	1900	510
	5,82	4,90	0,05	0,06	0,06	0,01	0,09	64,0	2,0	1,2	1230	415
	3,21	4,60	0,02	0,20	0,03	—	0,11	126,0	2,0	1,5	1900	230
	4,50	4,10	0,06	0,57	0,04	0,08	0,06	81,1	2,6	1,7	600	150
	1,18	0,60	—	0,11	0,11	—	0,03	16,0	6	—	270	200
	2,10	2,34	0,10	0,27	0,08	—	—	64,0	7	1,5	—	—
	3,58	3,18	0,31	0,18	0,06	0,02	0,07	71,0	13	5,5	1250	360
	3,54	5,00	—	0,15	0,04	—	0,05	96,0	2	3,2	1250	250
	3,00	4,00	0,10	0,57	0,14	—	—	104,0	8,7	4,5	1500	210

	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Ab	An	Q	Ort
	0,85	4,64	4,20	0,72	38,3	17,1	39,6	5
	1,53	1,77	8,20	0,20	76,7	1,6	20,5	1,2
	1,16	1,95	8,40	0,24	76,9	4,0	17,7	1,4
	0,08	1,30	7,64	0,70	63,2	5,9	27,3	3,6
	0,53	2,07	2,77	6,19	24,3	10,0	30,3	35,4
	0,31	1,62	3,21	4,60	30,0	8,3	34,0	27,7
	0,20	0,61	2,45	6,12	21,4	3,0	40,6	35,1
	0,20	0,75	2,80	4,28	21,4	0,7	42,1	35,8
	0,80	1,11	3,00	5,00	34,6	7,35	25,6	32,5
	0,18	1,43	3,54	5,00	30,5	6,9	34,3	28,4
	0,51	1,65	4,50	4,10	41,0	9,0	26,0	24,0
	0,55	1,53	4,80	4,74	38,1	7,7	28,4	25,8
	0,76	1,60	3,45	4,47	33,6	8,8	37,1	20,5
	0,34	2,71	4,00	3,44	34,4	12,8	33,5	19,3
	1,12	2,42	3,04	5,10	27,9	12,3	35,3	24,6
	1,11	2,24	3,58	3,18	41,5	11,0	28,9	18,6
	1,57	2,71	2,20	2,60	20,8	14,3	46,2	16,7
	1,44	3,19	3,00	4,00	29,1	17,2	28,2	25,5

ведены в табл. 1, 2. Ввиду вариаций составов для колонки В приведены данные для нескольких (11г-11/4) микровыплавок и соответственно массивов (11д-11/8). Анализы выполнены в геохимической лаборатории МГРИ, аналитики Т.А. Герасимова и Т.Е. Быкова.

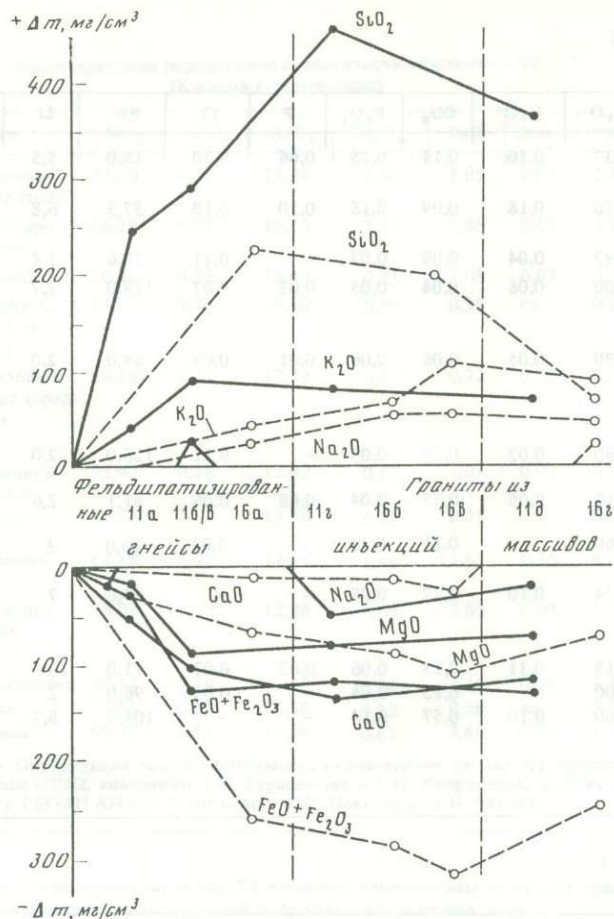


Рис. 4. Диаграмма привнос-вынос, характеризующая изменение содержаний породообразующих компонентов при гранитизации биотит-клинопироксеновых (колонка В, сплошные линии) и биотит-гранатовых (пунктирные линии) плагиогнейсов. Номера образцов соответствуют табл. 2

Существование Na- и K-линий процесса является важной генетической особенностью гранитизации гранулитов южной части Алдано-Станового щита. Естественное предположение об их одновременности пришлось оставить (геологические данные свидетельствуют о том, что Na- и K-линии гранитизации развиваются одновременно [1, 3]). При этом в кристаллических сланцах проявлена главным образом натриевая, а во всех разновидностях гнейсов — калиевая гранитизация.

Эволюция процесса гранитизации. Сопоставление гранитов различных стадий гранитизации с экспериментальными данными для гранитной системы [22, 34, 37, 38] позволило обнаружить изменение состава воздействующего флюида и температуры кристаллизации расплавов.

Нанесение нормативных составов (табл. 3) гранитов микровыплавков, мигматитов и массивов Na- и K-линий на тетраэдр $Ab-An-Ort-Q-H_2O$ (рис. 5) показало, что микровыплавки калиевых гранитов расположены вблизи котектической линии PE_5 при $P_{H_2O} = 3-4$ кбар, а граниты жил и массивов той же тенденции близки к котектической линии PE_5 при $P_{H_2O} = 5$, реже 7 кбар. Отсюда можно предполагать увеличение P_{H_2O} во флюиде по мере развития гранитизации. Это согласуется также и с увеличением Ab/An отношения при сравнении гранитов из микровыплавков и массивов [1]. Подобная зависимость характеризует и развитие Na-линии гранитизации.

Расположение составов исследуемых гранитов на плоскости $Ab-Q-Ort$ (рис. 6), где нанесены изотермы по данным Г. Винклера [37] для $P_{H_2O} = 2,5$ и 7 кбар, выявило температуры их кристаллизации. Так, температура кристаллизации калиевых гранитов из крупных жил и массивов близка к $680^\circ C$, а из микровыплавов — превышает это значение (точное определение затруднено отсутствием соответствующих экспериментальных данных). Температура кристаллизации гранатовых гранитов близка к $730^\circ C$ и практически не изменяется при возрастании P_{H_2O} (очевидно, вследствие увеличения основности расплава). Выше мы отмечали высокую железистость заключенных в них гранатов — 0,85. В соответствии с экспериментальными данными Т. Грина [26], граниты с гранатом такой железистости кристаллизуются при $P = 6,5-7,0$ кбар (т.е. на глубине около 22–25 км). Это еще раз подтверждает близость условий гранитизации (в частности, по давлению) параметрам, характеризующим гранулитовый метаморфизм. Таким же образом устанавливается температура кристаллизации микровыплавов Na-линии — около $745^\circ C$ (при $P_{H_2O} = 2$ кбар). Увеличение P_{H_2O} по мере развития гранитизации снижает температуру плавления замещаемого субстрата, способствуя формированию больших объемов гранитных расплавов.

Поведение редких и рассеянных элементов. Было изучено распределение содержания Rb, Li, Cs, Ba, Sr, TR в процессе гранитизации, что отражено в табл. 1, 2, 4, 5 и показано на рис. 7, 8. Для оценки кислотности—основности были привлечены отношения Rb/Sr и Sr/TR (рис. 9, а, б). Обоснованность выбранных параметров для соответствующих характеристик процесса гранитизации приведена нами ранее [3]. Из рассмотрения предложенных диаграмм следуют главные геохимические особенности гранитизации.

1. Геохимическая общность K и Na-линий гранитизации, выраженная одинаковой направленностью привноса и выноса редких и рассеянных компонентов.

2. Увеличение содержания Rb в фельдшпатизированных разностях пород и затем в возникших расплавах по сравнению с исходными породами. Учитывая коэффициенты распределения Rb ($K_{Rb}^{Fsp/F, L} < 1$), можно предполагать привнос Rb флюидами. Подобное увеличение содержания Rb при гранитизации отмечалось для Балтийского [14, 15, 18] и Алданского [13, 19, 20] щитов.

3. Заметное отличие распределений Ba и Li в процессе гранитизации пород различного состава. Так, для колонки А характерен привнос Ba, поскольку известно, что $K_{Ba, Li}^{Pl/F, L} < 1$. Поведение Ba в колонках Б и В свидетельствует скорее о его перераспределении. Подобным образом ведет себя и Li.

4. Необычное распределение Sr при гранитизации. В ходе фельдшпатизации кристаллических сланцев (колонка А) происходит накопление Sr. Это обусловлено замещением клинопироксена плагиоклазом, концентрирующим Sr. В процессе плавления плагиоклазита происходит вынос Sr, что вызвано дебазификацией расплава трансмагматическим флюидом. Для колонки В характерен непрерывный вынос Sr флюидами как при фельдшпатизации, так и в процессе плавления. Таким образом, несмотря на некоторые отклонения в распределении Sr, в целом устанавливается единая тенденция выноса его флюидами.

5. Различное поведение TR при гранитизации K- и Na-направленности. Так, при исследовании колонки А (Na-линия) устанавливается уменьшение содержания TR и более резкое преобладание легких элементов над средними и тяжелыми (см. рис. 8). Учитывая значения коэффициентов распределения TR для минералов зон фельдшпатизации колонки А и плагиогранитов, можно предполагать некоторое перераспределение TR и их незначительный вынос. По характеру соотношения TR для колонок Б и В (см. рис. 8, K-линия) очевиден их привнос, особенно легких элементов.

Таким образом, сопоставление содержаний TR, нормированных по хондриту (рис. 10), в исходных, фельдшпатизированных породах и гранитах из микровыплавов указывает на общую тенденцию в их поведении: усиление дифференциации, резкое преобладание легких элементов над средними и тяжелыми.

6. Нарастание кислотности в зонах фельдшпатизации по направлению к гранитам

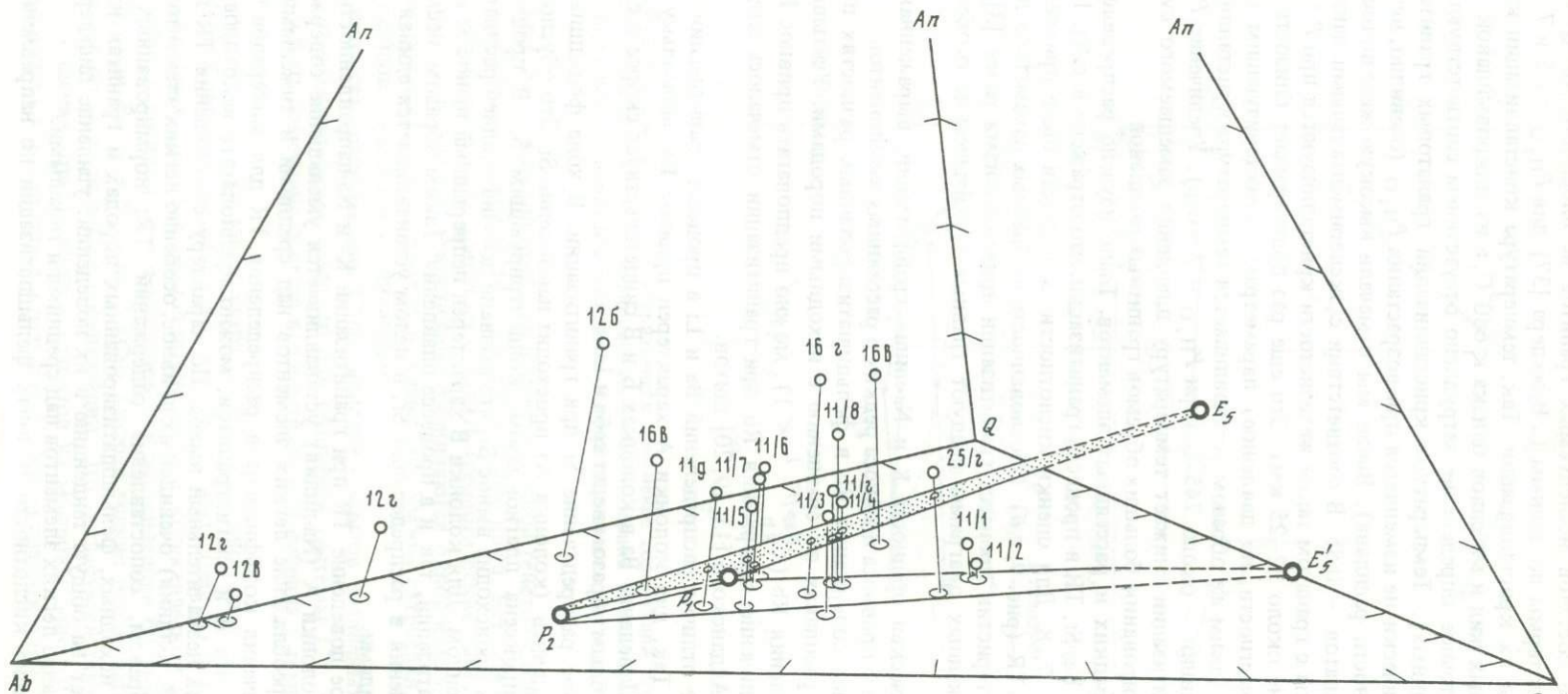


Рис. 5. Положение составов гранитов, характеризующих различные стадии гранитизации гранулитовых пород, в тетраэдре гранитовой системы $Ab-An-Ort-Q-H_2O$ при $P_{H_2O} = 2$ кбар (P_1E_5) и $P_{H_2O} = 7$ кбар (P_2, E_5) в соответствии с данными Г. Винклера [37]. Номера образцов соответствуют табл. 3

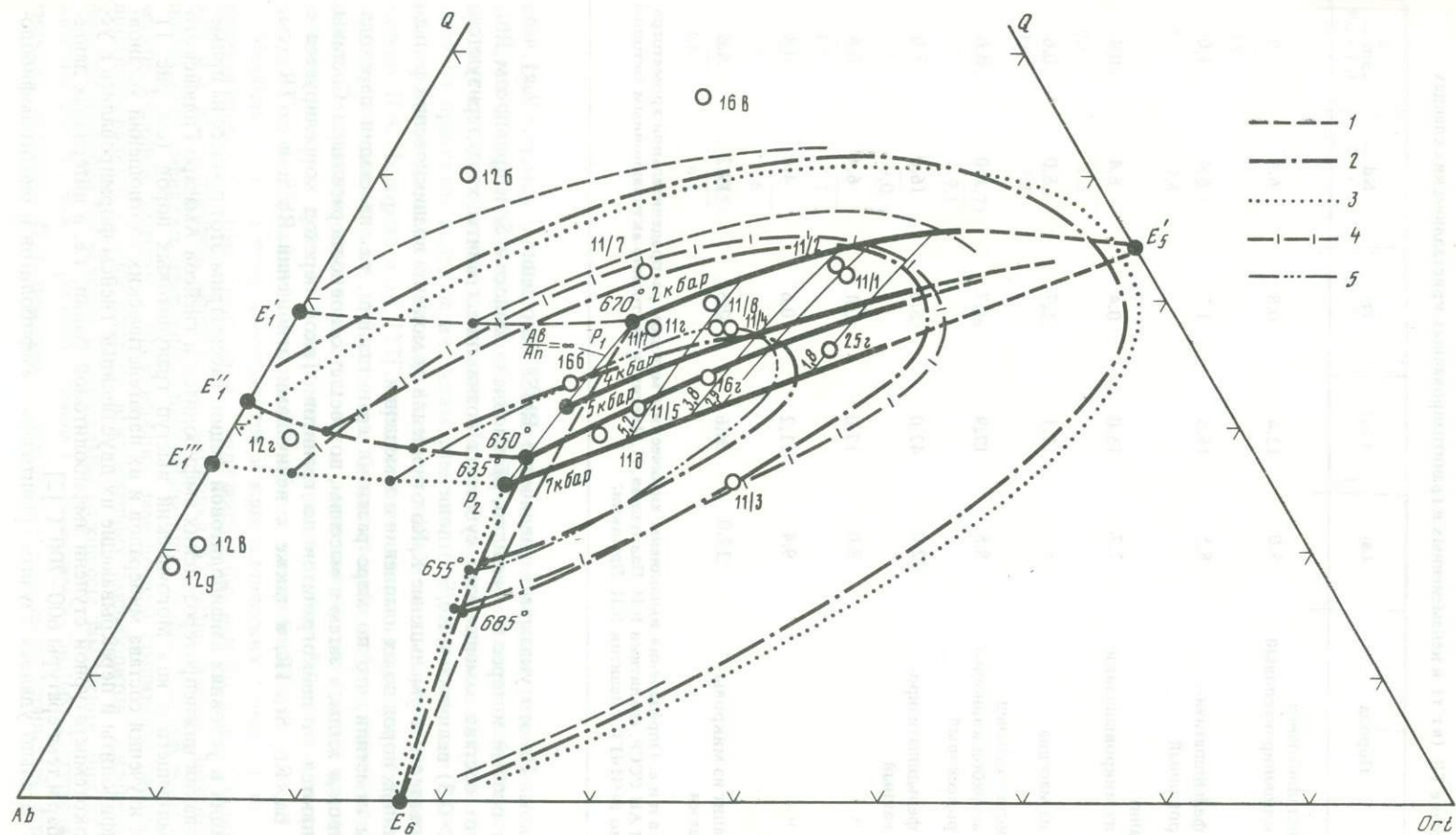


Рис. 6. Проекция составов гранитов на плоскость $Ab-Ort-Q$. Положение линий PE_2 определяется различными значениями P_{H_2O} . Положение изотерм. в соответствии с данными Г. Винклера [37], также определяется величиной P_{H_2O} .
 Изотермы: 1 - 750, 2 - 700, 3 - 685, 4 - 670, 5 - 655 °C; координаты точек ($T, ^\circ C/P$, кбар): E_1' - 745/2; E_1'' - 690/5; E_1''' - 683/7; E_6 - 750/2, 695/5, 685/7; номера образцов соответствуют табл. 3

Таблица 4

Содержание TR (в г/т) в неизмененных и гранитизированных кристаллических сланцах

№ обр.	Порода	La	Ce	Pr	Nd	Sm
12	Кристаллосланец клинопироксеновый	5,0	13,4	0,8	6,4	1,9
12а	фельдшпатизи- рованный	8,5	18,6	1,7	6,4	1,0
12б	Гранит из микровыплавки	7,7	15,0	0,4	6,4	0,4
12в	из массива	8,5	17,1	1,7	8,0	0,6
25	Кристаллосланец амфибол-клинопи- роксеновый	8,5	17,9	1,7	8,0	3,6
25а	фельдшпатизи- рованный	22,0	42,0	5,0	16,0	5,0
25б	"	8,0	17,0	0,1	6,4	0,8
25в	"	9,4	11,2	0,6	4,0	0,8
25г	Гранит из микровы- плавки	12,0	24,6	2,5	19,2	4,8

Примечание. Определения выполнены химическим методом распределительной хроматографии в ГЕОХИ АН СССР, аналитики В.И. Павлуцкая, Н. Чхетия, и нейтронно-активационным методом (в скобках) во ВНИЯГГ, аналитик В.И. Дрынкин.

микровыплавок. На это указывает увеличение Rb/Sr отношения (см. рис. 9, а), что представляет особый интерес и, очевидно, обусловлено выносом Sr и привнесом Rb. Независимо от состава замещаемого субстрата возникшие граниты характеризуются высокими ($> 0,3$) величинами Rb/Sr отношения.

7. Последовательное уменьшение K/Rb отношения от момента возникновения фельдшпатизированных пород до их плавления и замещения.

Выше мы отметили, что по мере развития гранитизации, т.е. на стадии перехода микровыплавок в жилы, а затем в массивы, возрастает основность расплавов. Составы пород изменяются от лейкогранитов до гранитов. Такой переход коррелируется с поведением Ba, Rb, Sr, TR, а также с величинами отношений Rb/Sr и Sr/TR (см. рис. 7–9).

Гранитизация в условиях амфиболитовой фации. Рассмотрим этот процесс на примере преобразования нижнепротерозойских амфиболитов и гнейсов Амазаро-Гиллюйского трога, окаймляющего с юга Могочинский выступ гранулитовых пород (см. рис. 1).

На основе изучения состава минералов и их парагенетических соотношений установлено, что амфиболиты и перекрывающие их двуслюдяные гнейсы формировались в условиях высокотемпературной ступени амфиболитовой фации, т.е. в интервалах давления 3–3,5 кбар и температуры 600–700°С [2].

Наиболее детально удалось изучить гранитизацию амфиболитов и биотит-амфиоло-

Eu	Tb	Dy	Ho	Er	Yb	Lu	Σ TR
—	—	—	—	—	(2,2)	(0,1)	33,4
0,9	5,0	—	—	—	—	—	40,3
(1,4)	(1,4)	—	—	—	(5,3)	(0,4)	—
1,7	2,4	—	—	—	—	—	—
(0,5)	—	—	—	—	—	—	32,0
0,6	1,5	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
0,6	3,1	0,2	—	—	—	—	39,8
(1,4)	(0,7)	1,6	0,2	0,2	4,0	0,4	68,4
3,2	19,1	—	—	—	—	—	—
—	—	1,0	—	—	—	—	103,0
3,0	9,0	—	—	—	—	—	—
—	—	0,1	—	—	—	—	—
0,8	3,1	—	—	—	—	—	36,3
—	—	—	—	—	—	—	—
0,8	4,6	—	—	—	—	—	—
(1,2)	(0,5)	0,4	0,1	0,2	0,1	—	71,6
1,6	6,1	—	—	—	—	—	—

вых кристаллических сланцев. Гранитизированные породы размещены согласно со складчатой структурой амфиболитов. На фронте гранитизации отсутствуют предшествующие ей регрессивные замещения. Поэтому можно считать, что гранитизация амфиболитов протекала вслед за их метаморфизмом (следовательно, при $P \geq 3$ кбар, т.е. на глубинах около 10–12 км). Подтверждением этого служат геохронологические данные И.А. Федорова и др. [23], определивших возраст цирконов из гранитизированных амфиболитов в 2,0–1,8 млрд лет. Следовательно, возраст гранитизации гранулитовых и амфиболитовых пород близок, и, по-видимому, это единый процесс, преобразующий коровый субстрат в широком интервале глубин. Гранитизация гранулитовых пород совершается на глубине около 22–25 км, а амфиболитовых — около 10–12 км.

Механизм гранитизации амфиболитов и кристаллических сланцев в целом подобен гранитизации основных гранулитов, отличаясь лишь некоторыми деталями. Так же как и в рассмотренном выше случае (колонка А), первоначально возникшая фельдшпатизация сменялась плавлением полевошпатовых пород тыловой зоны метасоматической колонки, которое сопровождалось замещением гранитным расплавом фельдшпатизированных и впоследствии неизмененных амфиболитов. Интересно, что при фельдшпатизации происходят избирательные процессы замещения: биотит замещается кислым плагиоклазом, роговая обманка — кварцем и кислым плагиоклазом, а плагиоклаз сланцев (Pl_1) перекристаллизовывается в мелкозернистый агрегат более

Таблица 5

Содержание TR (в г/т) в неизмененных, фельдшпатизированных и гранитизированных гнейсах и минералах

№ обр.	Порода, минерал	La	Ce	Pr	Nd	Sm
11	Биотит-пироксеновый плаггиогнейс	36,7	83,4	9,4	44,0	4,0
11а	Фельдшпатизирован- ный гнейс	25,6	15,0	0,8	16,0	1,6
11б	Плаггиоклазит	11,1	22,4	1,8	7,2	1,6
11в	Микроклинит	(33,0)	(67)	—	—	—
11г	Гранит из инъекционной жилки	25,6	44,7	4,0	32,0	0,4
11д	из массива	17,4	28	1,6	6,4	0,2
16	Биотит-гранатовый гнейс	(34,7)	—	—	—	(5,9)
	Гранит					
16б	из микрожилки	(39,0)	(64,0)	—	—	(2,0)
16г	из массива	(22,7)	(34,0)	—	—	(3,1)
	Гранат					
16	из гранулитов	(1,7)	(13,0)	—	—	(6,5)
16г	из гранитов	(29,5)	(50,0)	—	—	(8,0)

Примечание. Образцы анализировались химическим методом распределительной хроматографии в ГЕОХИ АН СССР, аналитики В.И. Павлуцкая, Н. Чхетия, и нейтронно-активационным методом (в скобках) во ВНИЯГГ, аналитик В.И. Дрынкин.

кислого состава — олигоклаз № 28–29 (Pl_2). Это преобразование отражает схема: $Hrb + Bi + Pl_1 \rightarrow Pl_2 + Q$. Затем кварц-олигоклазовый агрегат замещается микроклином. Границы между зонами замещений резкие. В тыловой зоне, сложенной микроклином, а чаще по границе зон $Pl_2 + Q | Ksp$ возникает расплав, кристаллизующийся в лейкократовый гранит. В целом процесс преобразования (гранитизации) биотит-роговообманковых кристаллических сланцев представим в виде колонки Г:

$\leftarrow Hrb + Bi + Pl_1$	$Pl_2 + Q Ksp$	$Lg \leftarrow$
Исходный кристаллический сланец	Зоны фельдшпатизирован- ных кристаллосланцев	Зона зарождения расплава

Возникший расплав пропитывает фельдшпатизированные сланцы, формируя мощные зоны. Слипание капель расплава в линзочки и жилки происходит в связи с интенсивностью процесса. Наиболее крупные обособления перемещаются в виде жилок по ослабленным зонам на значительные расстояния. Нередко можно обнаружить, как жилы лейкократовых гранитов пересекают слабо фельдшпатизированные амфиболиты и кристаллосланцы. Это явление типично для гранитизации пород амфиболитовой фации. При гранитизации гранулитов перемещение расплава на значительные расстояния фиксируется на более зрелой стадии — при формировании массивов.

Содержание главных петрогенных компонентов, а также редких и рассеянных элементов в породах из различных зон гранитизации амфиболитов (обр. 30а) и биотит-амфиболитовых кристаллических сланцев (обр. 32а–32в) приведены в табл. 6. Из

Eu	Tb	Dy	Ho	Er	Yb	Lu	Σ TR
Eu + Gd	Tb + Y						
(2,9)	(0,5)	0,8	0,6	0,8	0,6	—	197,3
4,0	13,0						
—	—	0,4	—	—	—	—	67,3
3,3	4,6						
—	—	1,6	—	0,1	—	—	49,7
1,6	2,3						
—	—	—	—	—	—	—	—
(0,1)	—	—	—	—	—	0,1	108,0
0,4	0,8						
—	—	—	—	—	—	(0,04)	56,14
0,2	2,3						
—	—	—	—	—	(4,6)	(0,7)	—
—	—	—	—	—	(0,1)	—	—
—	—	—	—	—	(6,1)	(0,9)	—
—	—	—	—	—	(17,2)	(2,3)	—
—	(6,7)	—	—	—	(26,2)	(3,2)	—

этих данных следует, что гранитизация амфиболитов и кристаллосланцев сопровождается привнесением кремнезема, щелочей и выносом оснований (MgO , CaO , FeO , Fe_2O_3). Это отражает главную тенденцию химизма гранитизации — дебазификации. Последнее столь очевидно и важно, что неоднократно и единодушно отмечалось многими исследователями при описании гранитизации пород раннего докембрия в различных регионах [13, 15, 18, 20, 21].

Подчеркнем, что описанная выше гранитизация богатых CaO гранулитовых пород также характеризовалась интенсивной дебазификацией пород, сопровождалась привнесением щелочей и кремнезема. Однако сопоставление составов гранитизированных пород гранулитовой и амфиболитовой фаций (см. табл. 1, 6) выявило существенное их различие. При гранитизации основных гранулитов в зависимости от активности щелочей установлены две тенденции процесса: натриевая и калиевая. При этом наиболее типична натриевая. Как показано выше, калиевая тенденция проявляется локально, в участках переслаивания кристаллических сланцев с кальцифирами. Ее появление в этом случае истолковано нами как следствие принципа кислотно-основного взаимодействия. При гранитизации амфиболитов и кристаллосланцев амфиболитовой фации устанавливается только калиевая тенденция.

Отметим, что калиевые граниты, возникшие при гранитизации амфиболитов, слагают массивы и мигматитовые поля, которые характеризуются близким составом на всей площади Амазаро-Гилуиского трога протяженностью более 800 км и до 40 км в поперечнике. Поэтому нет оснований предполагать, что увеличение активности калия в гра-

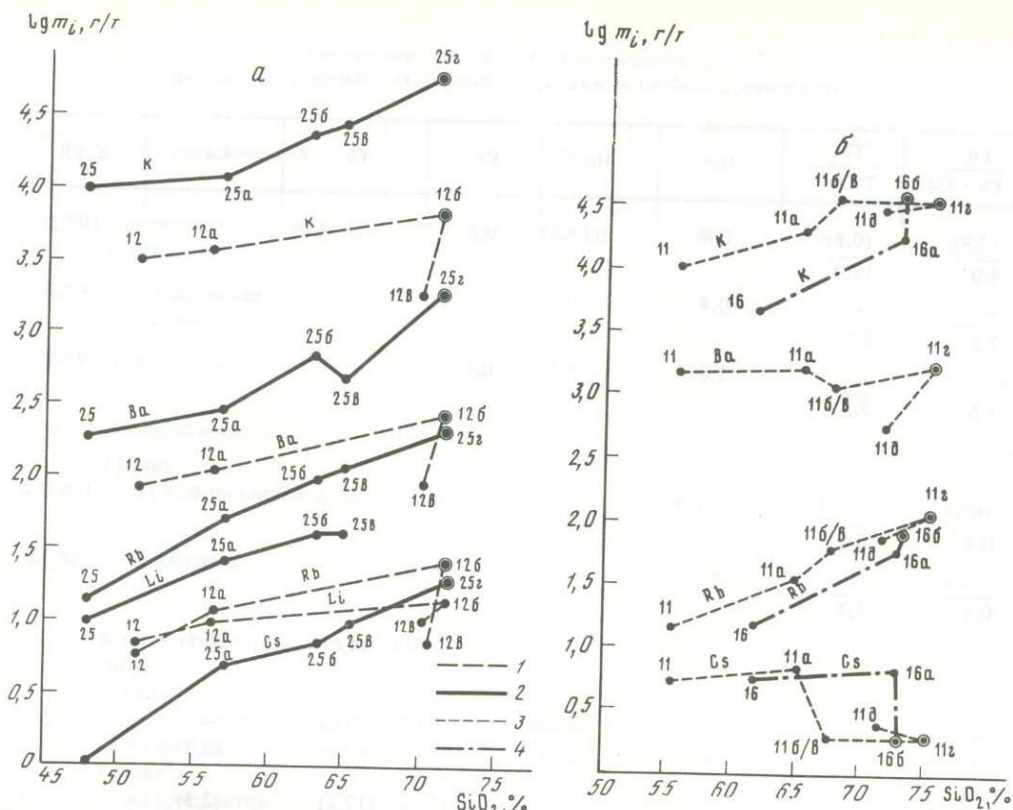


Рис. 7. Поведение К, Ва, Rb, Li, Cs при гранитизации кристаллических сланцев (а) и плагиогнейсов (б)

1 — колонка А; 2 — колонка Б; 3 — колонка В; 4 — гранатовые разности; номера образцов соответствуют табл. 4, 5

нитизирующем флюиде вызвано какими-либо локальными факторами. Что же касается основностей амфиболитов и кристаллосланцев гранулитовой фации, то, как видно из сопоставления данных (см. табл. 1, обр. 25; табл. 6, обр. 30), они близки. Следовательно, при гранитизации амфиболитов на глубине 10–12 км активность калия в воздействующем флюиде возросла под влиянием более общих причин. Во всяком случае она не связана с особенностями состава замещаемых амфиболитов.

Таким образом, при развитии гранитизации в условиях амфиболитовой фации активность калия в воздействующем флюиде столь высока, что даже при гранитизации основных пород образуются граниты К-линии процесса. Это составляет одно из главных петрохимических отличий гранитизации в условиях амфиболитовой фации.

Содержание редких и рассеянных элементов в породах из различных зон гранитизации приведено в табл. 6. Поскольку для выяснения особенностей состава флюида существенное значение имеют данные по распределению TR в гранитизированных породах, их концентрации в гранитизированных разностях приведены в табл. 7.

Рассмотрим закономерности распределения редких и рассеянных элементов по зонам гранитизации. Главные зависимости показаны на рис. 11–14, которые соответствуют трем типам диаграмм. На одних нанесены содержания щелочей (К, Rb, Li), TR и Sr (см. рис. 12) в исходных кристаллических сланцах и амфиболитах, в фельдшпатизированных породах, в гранитах из зон "пропитки" и жил. На других диаграммах (см. рис. 13, а–в) показаны соотношения величин К/Rb, Rb/Sr, Sr/La (как геохимических индикаторов процесса) в исходных кристаллических сланцах и амфиболитах, фельд-

Таблица 6
Состав пород из зон гранитизации амфиболитов, кристаллических сланцев и гнейсов PR₁

№ обр.	Порода	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO
30	Амфиболит	43,90	1,41	18,15	4,23	12,91
30а	Фельдшпатизированный амфиболит	51,14	1,13	17,89	3,87	8,08
32	Биотит-амфиболовый кристаллический сланец	47,08	1,12	17,86	4,83	6,46
32а	Фельдшпатизированный и "пропитанный" гранитом кристаллический сланец	56,49	0,87	16,72	0,40	9,34
32б	Гранит с реликтами кристаллического сланца	63,99	0,62	16,36	2,01	4,37
32в	Биотитовый гранит из жилки	69,98	0,20	13,75	1,02	4,91
43	Фельдшпатизированный и "пропитанный" гранитом биотитовый гнейс	69,58	0,39	15,00	1,92	0,29
43а	То же	70,32	0,24	15,61	1,62	0,22

Примечание. Определения породообразующих компонентов (в мас. %) выполнены в геохимической лаборатории МГРИ, аналитик Т.А. Герасимова; редких и рассеянных элементов (в г/т) — в ВИМС, рентгеноспектральным методом, аналитики Е.Н. Петров и Ю.И. Чапов.

Таблица 7
Содержание TR (в г/т) в неизмененных и гранитизированных амфиболитах и в минералах из них

№ обр.	Порода, минерал	La	Ce	Pr	Nd	Sm
30	Амфиболит	7,7	24,6	5,1	8,8	3,2
30а	Фельдшпатизированный амфиболит	8,2	22,4			3,9
32	Биотит-амфиболовый кристаллический сланец	6,2	15,6	0,8	8,0	1,6
32а	Фельдшпатизированный и "пропитанный" гранитом кристаллический сланец	12,8	32,8	3,4	15,2	2,4
32б	Гранит с реликтами кристаллического сланца	13,6	34,3	5,1	16,0	4,8
32а	Биотит из кристаллического сланца	(1,2)	(3,0)			(0,20)
32б	Биотит из гранита	(3,3)	(4,8)			(0,19)

Примечание. Определения выполнены методом распределительной хроматографии в ГЕОХИ АН СССР, аналитики В.И. Павлуцкая и Н. Чхетия, и нейтронно-активационным методом (в скобках) для пород — во ВНИИЯТГ (В.И. Дрычкин), для минералов — в ИМГРЭ (С.М. Ляпунов).

	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Rb	Li	Cs	Ba	Sr
	0,20	4,65	8,77	3,42	1,26	0,59	27	14	9	—	881
	0,14	3,65	7,29	4,12	1,28	0,34	36	14	< 9	—	836
	0,24	5,64	9,80	3,67	1,10	0,32	9	5	< 9	—	766
	0,11	3,59	6,03	3,56	2,18	0,22	46	14	< 9	—	932
	0,08	1,40	3,75	4,62	2,70	0,21	64	23	9	—	659
	0,08	0,49	1,33	4,50	3,22	0,04	110	14	9	—	235
	0,05	0,70	1,95	4,35	4,46	0,12	210	79	9	850	384
	0,05	0,75	2,19	4,08	4,64	0,13	228	84	9	810	336

	Eu	Tb	Dy	Ho	Er	Yb	Lu	Σ TR
	Eu + Gd	Tb + Y						
	(0,7)	(0,4)	0,8	0,2	0,2	—	—	59,1
	2,4	6,1						
	—	(0,61)	—	—	—	—	0,15	
	(0,9)	(0,5)	0,8	0,1	0,1	—	—	40,0
	1,6	4,6						
	(1,25)	(0,4)	0,8	0,3	0,8	—	—	78,5
	2,4	7,6						
	(1,53)	(0,15)	0,2	0,1	0,2	0,3	—	85,5
	4,8	6,1						
	(0,05)	(0,03)	—	—	—	(0,07)	(0,01)	—
	(0,07)	(0,04)	—	—	—	(0,09)	(0,01)	—

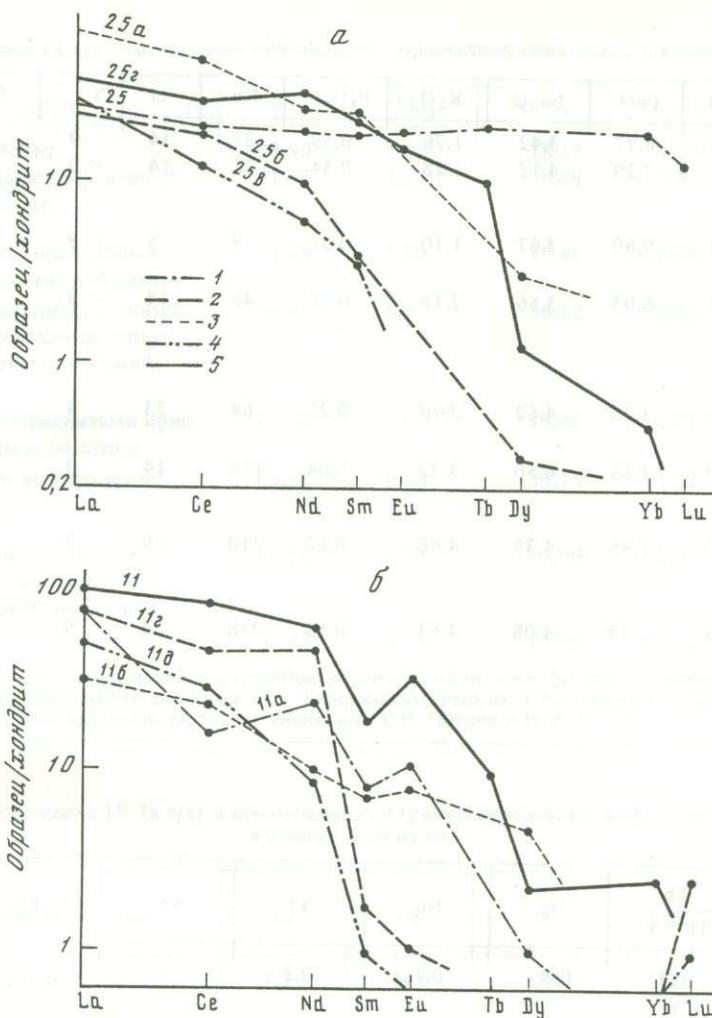


Рис. 10. Соотношение TR, нормированных по хондриту, в продуктах гранитизации кристаллических сланцев (а, колонка Б) и плагиогнейсов (б, колонка В)

Номера соответствуют табл. 4, 5; 1 — исходная порода, 2—4 — породы зон фельдшпатизации; 5 — гранит микровыплавки

шпатизированных породах и гранитах из зон "пропитки" и жил. Фигуративные точки образцов расположены в соответствии с содержанием кремнезема в каждом типе пород, что отражает главную тенденцию гранитизации — увеличение содержания кремнезема по мере развития процесса. Третий тип диаграмм (см. рис. 14) показывает распределение TR, нормированных по хондриту, в исходном субстрате, фельдшпатизированных породах и гранитах из зон "пропитки". Из анализа диаграмм следуют главные геохимические особенности процесса гранитизации в условиях амфиболитовой фации.

1. По сравнению с исходными амфиболитами и кристаллическими сланцами в гранитизированных породах увеличиваются содержания K, Rb, Li.

2. При гранитизации амфиболитов и кристаллосланцев происходит вынос Sr, причем менее интенсивно, чем при гранитизации гранулитовых пород близкого состава.

3. Сопоставление содержаний TR в исходных породах и гранитизированных породах указывает на существенный привнос в ходе гранитизации TR, в том числе легких элементов, таких как, например, La и Ce. Это наблюдается в зонах как фельдшпа-

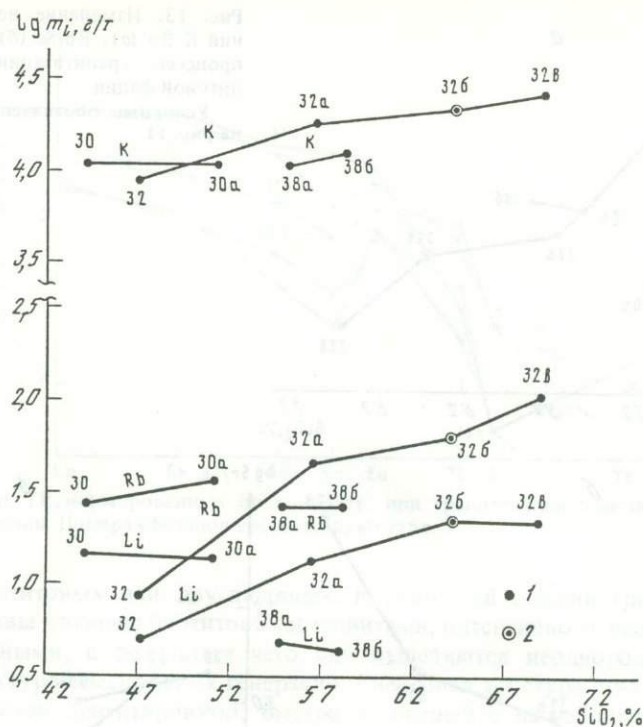


Рис. 11. Поведение К, Rb, Li при гранитизации амфиболитов (обр. 30) и кристаллических сланцев (обр. 32, 38) Амазаро-Гилульского трога

1 — исходные и фельдшпатизированные породы; 2 — микровыплавки гранитов; номера образцов соответствуют табл. 7

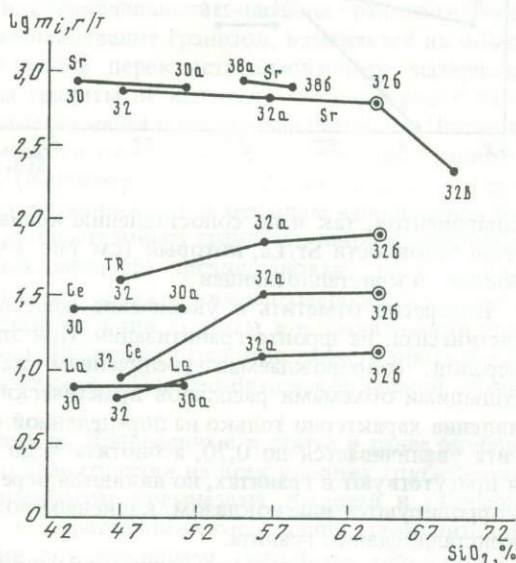


Рис. 12. Изменение содержаний Sr, TR, в том числе La и Ce, при гранитизации пород амфиболитовой фации

Условные обозначения те же, что и на рис. 11

тизации, так и "пропитки" гранитным расплавом. Если при гранитизации основных гранулитовых пород эта тенденция выражена менее четко, то в случае гранитизации основных пород амфиболитовой фации она очевидна. Распределение TR (см. рис. 14) указывает на усиление их дифференциации при гранитизации, увеличение концентрации легких элементов по сравнению с тяжелыми.

4. Гранитизация пород амфиболитовой фации метаморфизма характеризуется нарастанием кислотности. Об этом можно судить как по поведению главных петрогенных

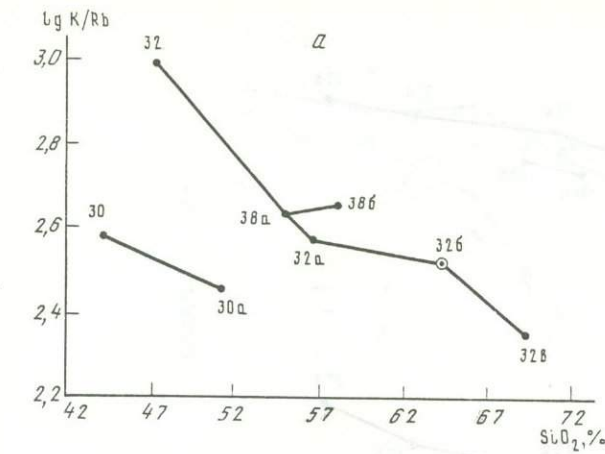
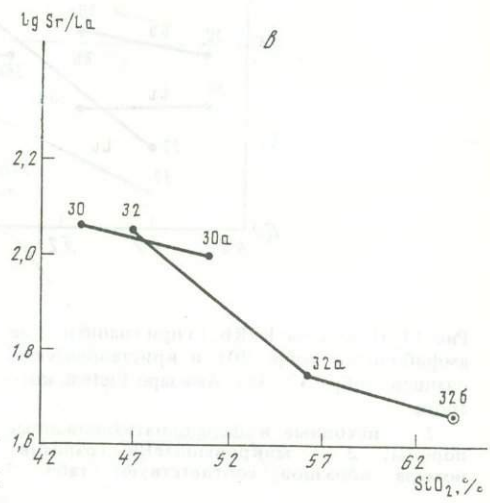
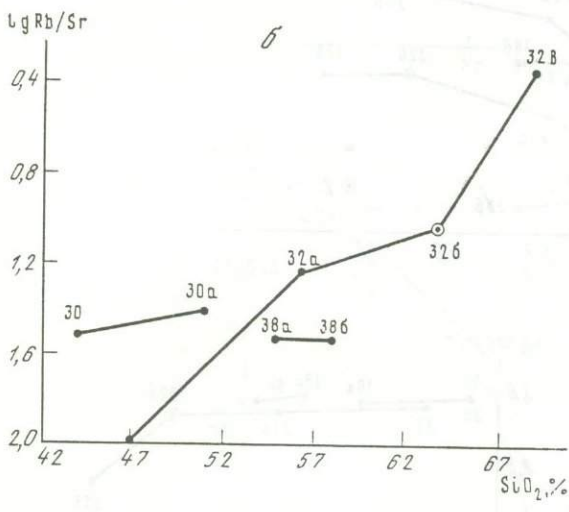


Рис. 13. Изменение величины отношений K/Rb (а), Rb/Sr (б), Sr/La (в) в процессе гранитизации пород амфиболитовой фации
Условные обозначения те же, что и на рис. 11



компонентов, так и по сопоставлению индикаторных отношений, например по показателю основности Sr/La, который (см. рис. 13, в) снижается по мере гранитизации амфиболитов и кристаллосланцев.

Интересно отметить и увеличение железистости минералов, в частности биотита и гастингсита, на фронте гранитизации. При этом перекристаллизация темноцветных минералов, сопровождаемая увеличением железистости, наблюдалась при замещении большими объемами расплавов практически нефельдшпатизированного субстрата. Это явление характерно только на определенной стадии гранитизации. Железистость гастингсита увеличивается до 0,70, а биотита — до 0,68. Подчеркнем, что эти минералы, хотя и присутствуют в гранитах, но являются перекристаллизованными реликтами и активно корродируются плагиоклазом, калиевым полевым шпатом и кварцем из замещающего кристаллосланцы гранита.

5. Единый характер геохимической направленности процесса гранитизации от фельдшпатизации до появления расплавов и формирования гранитных жил подтверждается последовательным уменьшением K/Rb и увеличением Rb/Sr отношений. Подчеркнем, что гранитизация и в этом случае обуславливает формирование гранитов с высоким Rb/Sr отношением.

Характерной особенностью геологического строения южной окраины Сибирской платформы является присутствие крупных гранито-гнейсовых массивов, окаймляющих с юга и юго-запада Амазаро-Гилуйский трог. Как правило, эти массивы насыщены

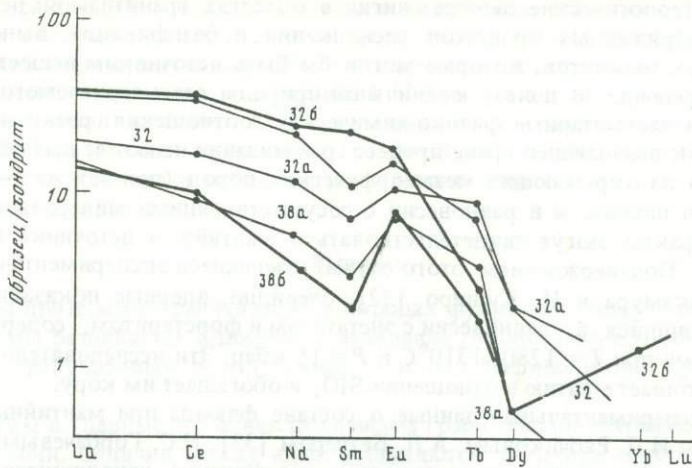


Рис. 14. Поведение TR, нормированных по хондриту, при гранитизации кристаллических сланцев амфиболитовой фации. Номера образцов соответствуют табл. 7

скиалитами биотитовых или двуслюдяных, в различной степени гранитизированных гнейсов. Массивы сложены биотитовыми гранитами, интенсивно и неоднократно перекристаллизованными, в результате чего они выделяются неоднородным строением, бластовой структурой нескольких генераций. Гнейсовая текстура этих гранитов характеризуется сложной ориентировкой, быстро меняющейся на небольших расстояниях. Одной из возможных причин перекристаллизации гранитов можно считать воздействие флюида, продвигающегося вдоль разломов, ограничивающих массивы гранито-гнейсов. Именно в зонах разломов наблюдается рассланцевание гранитов, изменяется их облик в связи с образованием в них линз, стяжений перекристаллизованного материала. Очень сложно обнаружить участки, где бы граниты не испытали эту перекристаллизацию. В табл. 6 (обр. 43а) приведены данные по менее измененным гранитам. Подчеркнем, что биотитовые гранито-гнейсы отличаются от близких им по составу гранитов, заместивших породы гранулитовой фации (например, см. табл. 2, обр. 11д, 16 г. 16в), более высокой железистостью, большим содержанием Sr и меньшим количеством Ba.

Исследуемые гранито-гнейсы подобны древнестановым гранитам, широко развитым на Становике. С.П. Кориковским [13] показано, что древнестановые граниты образовались в результате гранитизации гранулитов архея и нижнепротерозойских пород удоканской серии. По составу, геологической позиции граниты зон гранитизации описываемого региона близки и к куандинскому комплексу гранитов раннего протерозоя, широко развитому в западной части Становика и в Олекмо-Витимской горной стране [15, 18].

О происхождении гранитизирующего флюида. Приведенный в статье и ранее опубликованный материал [1, 3] показывает, что гранитизация на всех уровнях глубинности одина и характеризуется значительным привносом кремнезема, щелочей и выносом оснований. Например, при гранитизации 1 м³ кристаллического сланца (гранулитовой фации метаморфизма), т.е. при замещении его щелочными гранитами, привносится (в кг): SiO₂ — 430, K₂O — 125, выносятся (в кг): FeO + Fe₂O₃ — 280, MgO — 168, CaO — 230. При преобразовании 1 м³ плагиогнейсов (той же фации) в граниты нормальной щелочнометальности привносится (в кг): SiO₂ — 250–295, K₂O — 45–95, выносятся (в кг): FeO + Fe₂O₃ — 35–125, MgO — 20–85, CaO — 50–105. В процессе гранитизации, как было показано выше, привносятся литофильные редкие элементы (Rb, Li) и TR, выносятся Sr.

Возникает естественный вопрос о происхождении и свойствах гранитизирующего флюида. Подчеркнем, что это ювенильный, глубинный флюид. Об этом свидетельствуют

прежде всего геологические данные: нигде в областях гранитизации не наблюдались проявления сопряженных процессов десиликации и базификации, выноса редких и редкоземельных элементов, которые могли бы быть источником вещества для гранитизирующего флюида. В пользу ювенильной природы рассматриваемого флюида свидетельствуют и элементарные физико-химические соотношения: резко неравновесный по отношению к вмещающей среде процесс гранитизации не может вызываться поровыми растворами из окружающих метаморфических пород (при тех же $P-T$ условиях), поскольку они находятся в равновесии с сосуществующими минеральными парагенезисами. Эти факты могут свидетельствовать о мантийном источнике гранитизирующего флюида. Подтверждением этого служат имеющиеся экспериментальные данные.

Так, И. Накамура и И. Куширо [32], очевидно, впервые показали, что водный флюид, находящийся в равновесии с энстатитом и форстеритом, содержит от 18 до 22% кремнезема при $T = 1280-1310^{\circ}\text{C}$ и $P = 15$ кбар. Эти исследователи подчеркнули, что флюид истощает мантию в отношении SiO_2 и обогащает им кору.

Позднее экспериментальные данные о составе флюида при мантийных параметрах были получены И.Д. Рябчиковым, А.Л. Бетчером [33], Н.С. Горбачевым и Г.А. Каширцевой [5] и др. Эти исследования показали, что флюиды, находящиеся в равновесии с мантийными минералами, сильно минерализованы и содержат (при разных параметрах и различном составе расплава) от 250 до 500 г/л вещества. При этом значительную долю в нем составляют кремнезем и щелочи. Отметим экспериментально установленную инконгруэнтную растворимость энстатита и флогопита, сопровождаемую обогащением флюида кремнеземом и щелочами.

Несмотря на ограниченность экспериментальных данных по коэффициентам распределения редких элементов и редких земель для мантийных условий [31, 35], можно сделать вывод об обогащении мантийного флюида Rb, Li и TR.

Таким образом, в мантии способен возникать щелочной водно-углекислый флюид значительной концентрации (до 500 г/л), обогащенный Rb, Li и TR. Поднимаясь в верхние горизонты земной коры, он вызывает гранитизацию, т.е. обогащает ее субстрат кремнеземом и щелочами, вынося при этом на более высокие уровни щелочноземельные основания и железо. Можно полагать, что одной из причин, вызывающих взаимодействие флюида с веществом коры, является понижение температуры в процессе его подъема. По-видимому, это способствует снижению щелочности в проникающем флюиде.

Отложение оснований ("базификатов") в интервале глубин, где совершается гранитизация, вряд ли возможно. Во всяком случае при изучении гранитизации на юге Алдано-Витимского щита, значительно развитой по вертикали, не удалось наблюдать каких-либо "базификатов". Маломощные каемки биотита по контакту гранитных жил явно более позднего происхождения, чем процессы гранитизации (поскольку биотит замещает полевые шпаты гранита [1]). Сквозьмагматические растворы, хотя и содержат значительные концентрации оснований, однако в зоне гранитизации ими недосыщены. Поэтому растворы покидают области гранитизации, не осаждая оснований и не базифицируя вмещающие породы. Д.С. Коржинский [10, 11] отмечал, что для глубинных зон гранитизации характерно постоянное увеличение кислотности, неволнообразное, без резкого пересыщения основаниями и их осаждения. Это составляет одну из главных особенностей гранитизации при сравнении с постмагматическими метасоматическими процессами.

Подтверждением ювенильной природы гранитизирующего флюида служат и данные по величине $\delta^{18}\text{O}$, характеризующие продукты гранитизации всех стадий [3]. Впервые на это обратил внимание Д.С. Коржинский [10] еще в 1968 г., приводя данные Е.И. Донцовой. Исследование поведения тяжелого изотопа кислорода ^{18}O при гранитизации пород гранулитовой фации метаморфизма показало, что при существенной разнице $\delta^{18}\text{O}$ исходных пород (от +5,6 до +10,7‰/00) в процессе их фельдшпатизации происходит усреднение значений $\delta^{18}\text{O}$ до + (6,5–8,5)‰/00, а при последующем плавлении и магматическом замещении эта тенденция проявляется более интенсивно. Граниты мигматитов

и массивов характеризуются довольно узким диапазоном значений $\delta^{18}\text{O}$ (от +7,7 до +8,7‰). Эти значения близки к данным для гранитов других докембрийских шитов [30] и позволяют подчеркнуть мантийный характер воздействующего гранитизирующего флюида. Интересно заметить, что разница $\delta^{18}\text{O}$, например, между кварцем и плагиоклазом из гранулитов достигает +3,4‰, а при их фельдшпатизации она снижается до +(2,8–3,0)‰, в зонах плавления (гранитах) ее величина близка к +2‰. Это свидетельствует о том, что в процессе гранитизации отношение $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ приобретает более равновесный характер.

Выводы

1. В раннем протерозое гранитизация в породах фундамента южной окраины Сибирской платформы развивается в широком интервале глубин. Более глубоинной является гранитизация гранулитовых пород, менее — пород амфиболитовой фации метаморфизма.

2. Механизмы и главные особенности химизма гранитизации сохраняются в условиях различных глубин. Отличия между ними выявляются лишь при сопоставлении геохимических характеристик процесса. Так, при гранитизации основных пород амфиболитовой фации образуются калиевые граниты, т.е. в этом случае развивается калиевая тенденция. Столь типичные для гранитизации основных гранулитов плагиограниты (натриевая тенденция) в этих условиях не наблюдались. Это может свидетельствовать о том, что на меньших глубинах в воздействующем флюиде проявилась более высокая активность калия. Для гранитизации в условиях амфиболитовой фации характерна более высокая кислотность по сравнению с более глубоинной, развившейся в условиях гранулитовой фации.

3. Гранитизации в условиях амфиболитовой фации сопровождается более интенсивным привнесением редких щелочей (Rb, Li) и TR. Дифференциация TR на меньших глубинах проявляется более резко, содержание легких элементов по отношению к тяжелым возрастает более значительно.

4. Граниты процессов гранитизации независимо от глубины проявления обладают двумя наиболее отчетливыми геохимическими особенностями: весьма высокими значениями Rb/Sr отношения и резко дифференцированным профилем TR с определенной эволюцией в соответствии со стадиями гранитизации.

5. Гранитизация вызывается ювенильным щелочным водно-углекислым флюидом, содержащим высокие концентрации кремнезема и щелочей, а также некоторых литофильных элементов (Rb, Li) и TR.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гаврикова С.Н. Гранитизация архейских гранулитов: (На примере Могочинского выхода в Олекминском Становике) // Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1982. Вып. 10. С. 110–140.
2. Гаврикова С.Н. Гранитообразование в активизированных шитах: (На примере южной окраины Сибирской платформы): Автореф. дис. ... д-ра геол.-минерал. наук. М.: ГЕОХИ АН СССР, 1985. 52 с.
3. Гаврикова С.Н., Жариков В.А. Геохимические особенности гранитизации архейских гранулитовых пород в Восточном Забайкалье // Геохимия. 1984. № 1. С. 26–49.
4. Гаврикова С.Н., Галанин А.В., Николаева Л.Л. Петрология и геохимия гранулитов Олекминского Становика (Северо-Восточное Забайкалье) // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1985. № 7. С. 28–39.
5. Горбачев Н.С., Каширцева Г.А. Флюидно-расплавное взаимодействие и эволюция океанических базальтов // Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1985. Вып. 13. С. 106–111.
6. Жариков В.А. Режим компонентов в расплавах и магматическое замещение // Проблемы петрологии и генетической минералогии. М.: Наука, 1969. Т. 1. С. 62–79.
7. Коржинский Д.С. Гранитизация как магматическое замещение // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1952. № 2. С. 56–69.
8. Коржинский Д.С. Очерк метасоматических процессов // Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях. М.: Изд-во АН СССР, 1953. С. 332–452.
9. Коржинский Д.С. Проблемы петрографии магматических пород, связанные со сквозь-магматическими растворами и гранитиза-

- цией // Магматизм и связь с ним полезных ископаемых. М.: Изд-во АН СССР, 1955. С. 220–234.
10. Коржинский Д.С. Трансмагматические потоки растворов подкорового происхождения и их роль в магматизме и метаморфизме // Кора и верхняя мантия. М.: Наука, 1968. С. 69–74.
 11. Коржинский Д.С. Потоки трансмагматических растворов и процессы гранитизации // Магматизм, формации кристаллических пород и глубины Земли. М.: Наука, 1972. С. 144–153.
 12. Коржинский Д.С. Трансмагматические флюиды и магматическое замещение // Петрография. М.: Изд-во МГУ, 1976. Ч. 1. С. 269–287.
 13. Кориковский С.П. Метаморфизм, гранитизация и постмагматические процессы в докембрии Удокано-Становой зоны. М.: Наука, 1967. 294 с.
 14. Лобач-Жученко С.Б. Граниты и гранитообразование в эволюции континентальной коры Балтийского щита: Автореф. дис. ... д-ра геол.-минерал. наук. М.: ИГЕМ АН СССР, 1977. 37 с.
 15. Магматические формации раннего докембрия территории СССР. Кн. 1. Магматизм древнейшего докембрия // Под ред. В.М. Шемякина, К.А. Шуркина. М.: Недра, 1980. 265 с.
 16. Малич А.С., Миронюк Е.П., Туганова Е.В. и др. Геологическое строение Сибирской платформы // Геология Советского Союза. М.: Наука, 1984. С. 35–43.
 17. Маркушев А.А. Петрология метаморфических горных пород. М.: Изд-во МГУ, 1973. 321 с.
 18. Митрофанов Ф.П., Кравцова Е.И., Мануйлова М.М. и др. Раннедокембрийские гранитоидные формации. Л.: Наука, 1975. 289 с.
 19. Петрова З.И., Левицкий В.И. Петрология и геохимия гранулитовых комплексов Прибайкалья. Новосибирск: Наука, 1984. 198 с.
 20. Рудник В.А. Гранитообразование и тектогенез // XXIII МГК: Докл. сов. геологов. Л.: Наука, 1968. С. 237–242.
 21. Судовиков Н.Г. Ультраметаморфизм и гранитообразование // Вестн. ЛГУ. Геология. География. 1959. № 6. С. 51–62.
 22. Уайли П.Дж. Петрогенезис и физика Земли // Эволюция изверженных пород. М.: Мир, 1983. С. 468–503.
 23. Федоров И.А., Чухонин А.П., Хорева Б.Я. Этапы образования метаморфических и гранитоидных формаций западной части Становой области по геолого-радиологическим данным // Геологические формации региона Байкало-Амурской магистрали. Н.С. Л.: Мингео СССР и РСФСР. 1980. Т. 307. С. 103–107.
 24. Didier J., Duthou J.L., Lameyre J. Mantle and crystal granites: genetic classification of orogenic granites and the nature of their enclaves // J. Volcanol. and Geotherm. Res. 1982. 14. P. 125–132.
 25. Fleming P.D., White A.J. Relationships between deformation and partial melting in the Palmer migmatites, South Australia // Austral. J. Earth Sci. 1984. 31. P. 351–360.
 26. Green T. Experimental generation of cordierite- or garnet-bearing granitic liquids from a pelitic composition // Geology. 1976. 4, N 2. P. 85–88.
 27. Jann B., Glikson A., Peucat J., Hickman A. REE geochemistry and isotopic data of archean silicic volcanics and granitoids from the Pilbara Block, Western Australia: implication for the early crystal evolution // Geochim. et cosmochim. acta. 1981. 45. P. 1633–1652.
 28. Johannes W., Gupta L. Origin and evolution of a migmatite // Contribs Mineral. and Petrol. 1982. 79. P. 114–123.
 29. Kiling J.A. Experimental study of partial melting of crystal rocks and formation of migmatites // 24 th Intern. Geol. Congr. Montreal, 1972. Sec. 2. P. 109–113.
 30. Langstaffe T. The oxygen-isotope geochemistry of archean granitoids // Develop. Petrol. 1979. 6. P. 363–399.
 31. Mysen B.O. Trace element partitioning between garnet peridotite minerals and water-rich vapor: experimental data from 5 to 30 kbar // Amer. Miner. 1979. 64. P. 274–287.
 32. Nakamura Y., Kushiro I. Composition of the gas phase in $Mg_2SiO_4-SiO_2-H_2O$ at 15 kbar // Annu. Rep. Dir. Geophys. Lab. 1974. 73. P. 255–258.
 33. Ryabchikov I.D., Boettcher A.I. Experimental evidence at high pressure for potassic metasomatism in the mantle of the Earth // Amer. Miner. 1980. 65. P. 915–919.
 34. Tuttle O., Bowen N. Origin of granitic melts in the light of experimental studies in the system $NaAlSi_3O_8-KAlSi_3O_8-SiO_2-H_2O$ // Geol. Soc. Amer. Mem. 1958. 74. 153 p.
 35. Wendlandt T.F., Harrison W.J. Phase equilibria and rare-earth element partitioning between coexisting immiscible carbonate and silicate liquids and CO_2 vapor in the system $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-CO_2$ // Carnegie Inst. Wash. Yb. 1978. 37. P. 695–703.
 36. White A., Chappell B. Ultrametamorphism and granitoid genesis // Tectonophysics. 1977. 43. P. 7–22.
 37. Winkler H. Petrogenesis of metamorphic rocks. Berlin: Springer, 1974. 317 p.
 38. Wyllie P. Crystal anatexis: an experimental review // Tectonophysics. 1977. 43. P. 41–71.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ РАСПЛАВА ФОНОЛИТА С ФЛЮИДОМ И ОБРАЗОВАНИЕ ПСЕВДОЛЕЙЦИТА

Более 30 лет назад Д.С. Коржинский опубликовал работу "Проблемы петрографии магматических пород, связанные со сквозьмагматическими растворами и гранитизацией" [5]. Теоретические положения, развиваемые в этой работе, основаны на большом эмпирическом материале и находят подтверждение в современных экспериментальных исследованиях. Позднее Д.С. Коржинский [6] вводит понятие "метаматизм", которое объясняет процессы взаимодействия магмы и флюида как метасоматоз в магматическом очаге. Это явление, по определению Д.С. Коржинского, свойственно "не только формациям гранитов, но и всем типам гранитоидов и далее, вплоть до габброидов и щелочных пород" [6, с. 285]. Эволюция щелочных магм, режим щелочей и летучих компонентов в них представляются ключевыми вопросами, ответы на которые могут приблизить нас к решению одной из наиболее сложных проблем петрологии — генезису щелочных пород.

Для оценки условий генерации и эволюции существенно калиевых и натриевых щелочных магм необходимы экспериментальные исследования равновесий расплавов с флюидом переменного в отношении калия и натрия состава. В результате аналогичных исследований взаимодействия гранитного расплава с калиево-натриевым флюидом были установлены близкие по содержанию калия и натрия составы магматического расплава и генерирующего его флюида выше температуры ликвидуса [3, 4]. В этих опытах были получены гомогенные расплавы гранита, отвечающие любым случаям существования гранитных пород в природе. Кривые распределения калия и натрия между флюидом и расплавом имели слабое отклонение от идеального распределения, увеличивающееся с возрастанием давления (рис. 1).

В качестве объекта изучения взаимодействия расплавов щелочных пород с флюидом выбран фонолит. Исследование проводилось с целью установить коэффициент распределения калия и натрия в условиях равновесия между пересыщенным флюидом, силикатным расплавом и щелочно-хлоридной фазой, а также для выяснения причин псевдолейцитовой реакции типа¹ $2Lc = Ne + Fsp$. Подобная реакция $2Lc = Kc + Fsp$ была экспериментально изучена С. Скарфом, В. Лусом, О. Таттлом [8] и Д. Линдсли [7]. Согласно данным этих исследователей, при снижении температуры или повышении давления лейцит распадается на ассоциацию $Ks + San$. В природе такая ассоциация встречается очень редко. Кальсилит-санидиновые породы — сынныриты — известны в массивах Сынныр и Мурун. Подавляющая масса псевдолейцитов состоит из нефелина и полевого шпата в соотношениях, характерных для массивов нефелиновых сиенитов. Поэтому выяснение причин протекания псевдолейцитовой реакции $2Lc = Ne + Fsp$ и эволюции нефелин-полевошпатовых или фонолитовых расплавов представляется интересным для петрологии щелочных пород.

Нашими предыдущими экспериментами [3] показано, что коэффициент распределения в условном равновесии раствора хлоридов щелочей с их безводным расплавом равен единице. Это значит, что модель силикатный расплав + солевой расплав эквивалентна модели силикатный расплав + флюид.

Нами проведены три серии опытов: при $T = 1300^\circ\text{C}$ и давлении насыщенного пара солевого расплава; то же при $T = 1100^\circ\text{C}$; при $T = 1100^\circ\text{C}$ и давлении флюида, равном 5 кбар.

Эксперименты первой и второй серий проводили в запаянных Pt-ампулах или в ампу-

¹ Приняты следующие условные сокращения: *Anc* — анкерит; *Lc* — лейцит; *Fsp* — полевой шпат; *Gl* — стекло; *Ks* — кальсилит; *Ne* — нефелин; *Q* — кварц; *San* — санидин.

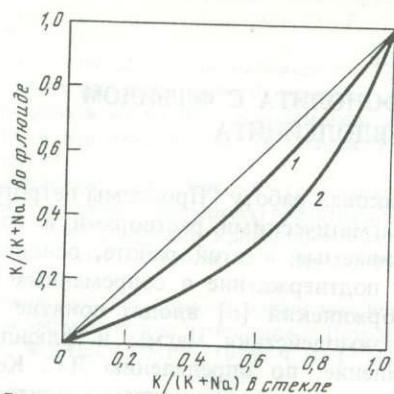


Рис. 1. Распределение К и Na между расплавом гранита (стекло) ($Or_xAb_{4.4-x}Q_{5.6}$), безводным расплавом $(K, Na)Cl^m$ при $T = 1100^\circ C$, $P \approx 6$ бар (1) и флюидом $(K, Na)Cl^{aq}$ при $T = 1100^\circ C$, $P_{fl} = 10$ кбар (2) [3, 4]

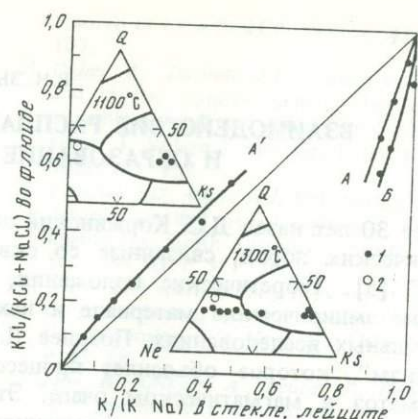


Рис. 2. Распределение К и Na между безводными расплавами $Ganc$ и $(K, Na)Cl^m$. А – при $1300^\circ C$, $Lc_{SS} + (K, Na)Cl^m$; А' – фonoлит + $(K, Na)Cl^m$; Б – при $1100^\circ C$, $Lc_{SS} + (K, Na)Cl^m$; давление насыщенного пара ~ 6 бар: 1 – продукты опытов; 2 – исходное стекло

лах из кварцевого стекла. В последних силикатная навеска находилась в открытой никелевой чашечке, а свободное пространство на 3/4 объема заполнялось смесью солей, изменяющейся по составу от $NaCl$ до KCl . Время, необходимое для достижения равновесия, составляло 48 ч при $1100^\circ C$ и 23 ч при $1300^\circ C$. Нагрев осуществляли в печи с силитовыми нагревателями. Температурный режим поддерживали автоматически с точностью $\pm 5^\circ C$.

Опыты при давлении флюида 5 кбар (третья серия) проводили в газостатах с внутренним нагревом. Заваренные платиновые ампулы диаметром 3 мм по пять штук загружали в ампулу диаметром 7 мм, которую также герметизировали после заливки воды, буферизирующей флюид и его концентрацию во внутренних ампулах. В этих опытах время протекания реакций составляло 6 ч.

В качестве исходного вещества во всех опытах использовали гомогенное стекло $Ganc$, приготовленное переплавлением смеси природных нефелина и щелочного полевого шпата в алундовых тиглях с крышками из окиси циркония при $T = 1800^\circ C$. Состав этого стекла отвечает среднему составу фonoлита: $Ne_{57,3}Ks_{7,6}Q_{35,1}$.

Вначале были проведены опыты при $T = 1300^\circ C$. Состав солевого расплава в равновесии с фonoлитовым стеклом задавался по мольной доле калия в пределах $0,94 \geq X_K^m \geq 0,04$ через равные промежутки для 10 составов. Результаты опытов приведены в табл. 1 и на рис. 2. Распределение натрия и калия между расплавом $(K, Na)Cl^m$ и стеклом фonoлитового состава приближается к идеальному. Средняя величина коэффициента распределения (K_D) равна 1,25. Продукты опытов представлены гомогенным стеклом с максимальным содержанием $K_2O - 13,18$ мас.% и $X_K^{Gf} = 0,48$ (оп. 7). Этот образец обнаруживает слабую неоднородность в содержаниях кремния, алюминия и щелочей, что может быть вызвано появлением зародышей кристаллических фаз, так как температура ликвидуса стекла такого состава находится вблизи $1300^\circ C$, согласно данным Дж. Шейрера [9] для сухой системы $Ne-Ks-Q$. Таким образом, перегретые расплавы фonoлита могут генерироваться флюидами соответствующего им по содержанию калия и натрия состава. Подобные соотношения, согласно нашим экспериментальным данным [3], наблюдались при взаимодействии перегретого расплава гранита с флюидом. Существенным отличием между поведением фonoлитовых и гранитных расплавов является направление отклонения кривых распределения щелочных металлов от идеального: положительное у первых и отрицательное у вторых. Фonoлитовые расплавы

Состав фаз, полученных при взаимодействии расплава фonoлита (GAn_c) с расплавом $(K, Na)Cl^m$ при 1100 и 1300°С, $P \approx 6$ бар

№ оп.	Фаза	Число анализов	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Cl	X_K^s *	X_K^f
1300°С									
1	Gl	8	60,06	25,29	13,05	0,92	0,64	0,64	0,10
2	Gl	6	58,81	24,79	13,20	2,56	0,61	0,11	0,15
3	Gl	7	57,53	24,69	13,02	4,70	0,57	0,15	0,20
4	Gl	6	57,31	24,51	11,79	6,09	0,50	0,25	0,25
5	Gl	5	57,08	24,33	10,56	7,47	0,43	0,36	0,30
6	Gl	16	56,20	23,73	9,83	10,14	0,33	0,40	0,44
7	Gl	6	55,24	23,45	7,82	13,18	0,27	0,53	0,56
8	Lc	4	55,48	22,17	1,41	20,82	0,11	0,91	0,70
9	Lc	4	56,44	21,72	1,21	20,48	0,16	0,93	0,80
10	Lc	5	55,29	22,48	0,34	21,79	0,09	0,97	0,92
1100°С									
8-83	Lc	5	55,41	22,56	1,30	20,72	—	0,913	0,60
9-83	Lc	8	54,96	22,44	0,88	21,68	0,16	0,942	0,66
3-10	Lc	8	56,70	21,80	—	21,10	0,3	1,00	0,85

* Здесь и далее X_K^s , X_K^f — мольная доля К соответственно в твердых фазах и флюиде.

всегда более калиевые, а гранитные более натриевые, чем генерирующие их флюиды, что объясняется повышенной активностью натрия по сравнению с калием в расплавах с избытком кремнезема.

При $T = 1300^\circ\text{C}$ расплав фonoлита может находиться в равновесии с флюидом, у которого $X_K \leq 0,6$. Увеличение калиевости коренным образом меняет картину минералообразования. В продуктах опытов, равновесных с флюидом при $X_K^f \geq 0,6$, формируется твердый раствор лейцита. Существование последнего в кристаллическом состоянии связано с чрезвычайно высокой температурой его плавления, равной 1686°C для крайнего калиевого состава и около 1600°C для твердых растворов с максимальным содержанием натрия (см. табл. 1, рис. 1). Интересно, что состав твердого раствора лейцита в оп. 8 соответствует составу сыннырита [1]. Такой лейцит может превращаться в ассоциацию $Ks + San$ за счет реакции в твердом состоянии, как это было продемонстрировано экспериментами К. Скарфа и др. [8] при понижении температуры на изобаре. Условия такого превращения для массива Сынныр можно оценить, используя значения температуры гомогенизации первичного включения из псевдолейцита (910°C) и диаграмму К. Скарфа [8], по которой давление флюида при этой температуре составляет около 3 кбар.

Следующая серия опытов по взаимодействию расплавов фonoлита и $(K, Na)Cl^m$ была проведена при $T = 1100^\circ\text{C}$. Результаты этих опытов в калиевой области представлены в табл. 1 и на рис. 2. При этой температуре оказалось возможным получить только твердый раствор лейцита, содержащий значительно меньше натрия по сравнению с лейцитом, возникшим при 1300°C . Так, в равновесии с "флюидом", у которого $X_K^f = 0,6$, при $T = 1100^\circ\text{C}$ кристаллизовался лейцит с $X_K = 0,97$, а при 1300°C — с $X_K = 0,87$. В натриевой области при 1100°C расплав фonoлита закаливался в виде полевошпатового стекла и минералов. В равновесии с расплавом $(K, Na)Cl^m$ в интервале $0 \leq X_K^f \leq 0,12$ в стекле кристаллизовался содалит, при $0,12 \leq X_K^f \leq 0,15$ — содалит и нефелин и при $0,15 \leq X_K^f \leq 0,60$ — нефелин. Температура 1100°C при $P = 6$ бар оказалась недостаточно высокой для изучения поведения расплава фonoлита

Средний состав стекол, полученных при взаимодействии расплава фонолита ($Ganc$) с флюидом $(K, Na)Cl^{aq}$, $T = 1100^\circ C$, $P_{fl} = 5$ кбар

№ оп.	1 (8) *	2 (9)	3 (6)	4 (7)	5 (6)	6 (6)	7 (8)	8 (7)	9 (6)	10 (9)
SiO_2	60,10	59,40	58,90	58,80	58,30	58,90	57,60	57,60	57,50	67,10
Al_2O_3	23,50	23,70	23,70	23,50	22,80	22,60	22,80	22,70	22,40	22,20
Na_2O	13,40	12,20	12,60	11,70	9,60	8,70	7,70	7,80	4,60	4,00
K_2O	1,60	3,30	3,50	3,90	8,00	8,60	10,80	10,90	14,70	15,80
Cl	1,28	1,21	1,15	0,92	0,95	0,92	0,90	0,90	0,68	0,68
X_K^{Gl}	0,06	0,15	0,15	0,18	0,35	0,39	0,48	0,48	0,68	0,72
X_K^{fl}	0,09	0,14	0,15	0,21	0,37	0,43	0,49	0,52	0,65	0,78

* В скобках — число анализов.

в надликвидусной области, и проведенные опыты позволили получить информацию лишь о составе твердого раствора лейцита в равновесии с соевым расплавом.

Опыты по взаимодействию расплава фонолита с водно-соевым флюидом $(K, Na)Cl^{aq}$ проведены при $1100^\circ C$ и $P_{fl} = 5$ кбар (табл. 2, рис. 3). Кривая распределения щелочей между расплавом фонолита и флюидом почти не имеет отклонения от идеальной ($K_D = 1,18$).

Отклонение от идеальности в присутствии водного флюида при $1100^\circ C$ меньше, чем при $1300^\circ C$ в сухих условиях ($K_D = 1,25$), что совершенно естественно, так как расплав перегрет более чем на $400^\circ C$ над ликвидусом. Все продукты опытов представлены гомогенными стеклами фонолитового состава. Наиболее калиевые из полученных расплавов (см. табл. 2, 7–10) соответствуют калиевым фонолитам. При снижении давления флюида с 5000 до 6 бар из этих расплавов должен кристаллизоваться лейцит, равновесный с расплавом калиево-натриевого фонолита. Эти кристаллы будут обмениваться калием с расплавом фонолита и равновесным флюидом. При этом как только их состав за счет насыщения натрием достигнет равновесия с расплавом фонолита, произойдет их расплавление или переход в пластическое состояние в зависимости от того, насколько понизится температура системы. При дальнейшем понижении температуры произойдет кристаллизация нефелина и щелочного полевого шпата как в пределах бывших кристаллов лейцита (псевдолейцит), так и в основной массе расплава. Составы нефелина и щелочного полевого шпата в псевдолейците и окружающей основной массе породы должны быть идентичными. В качестве подтверждения можно привести данные Е.Циса и Ф.Чейса [10] для неизмененного образца псевдолейцита из тингуаитовой дайки в горах Бэрпоу (Монтана). Составы щелочного полевого шпата ($X_K^{Fsp} = 0,972$) и нефелина ($X_K^{Ne} = 0,249$) в этом псевдолейците и во вмещающей массе породы ($X_K^{Fsp} = 0,977$, $X_K^{Ne} = 0,246$) оказались практически одинаковыми.

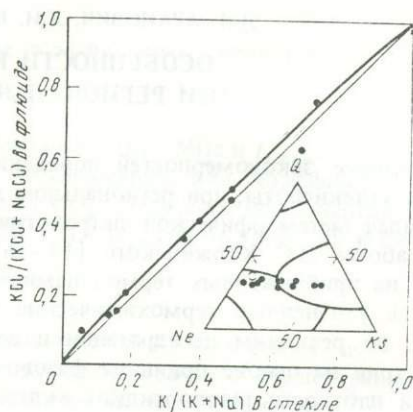
Рассмотренный механизм образования псевдолейцита наиболее реален для вулканических процессов, характеризующихся сбросом давления летучих компонентов в процессе извержения при подъеме магмы. Таким способом могли образоваться псевдолейциты в оп. 7–10 (см. табл. 2, рис. 3), лежащие в поле лейцита на диаграмме $Ne-Ks-Q$.

В случае одновременного снижения температуры и давления, но при наличии в системе остаточного флюида, исходя из наших экспериментов и данных К. Скарфа и др. [8], расплавы с $X_K^{Gl} < 0,9$ будут кристаллизоваться в виде фонолита. Более калиевые расплавы образуют кальсилит-полевошпатовые псевдолейциты, подобные описанным в массиве Сынныр [1], в которых $X_K = 0,90-0,91$.

Результаты экспериментов, проведенных в сухих условиях при 1100 и $1300^\circ C$, позво-

ляют рассмотреть влияние изменения содержания К и Na во флюиде на фазовый состав продуктов опытов (см. рис. 2). В калиевой области из расплава фonoлита кристаллизуется твердый раствор лейцита в интервале $1 \geq X_K^{fl} \geq 0,6$. В равновесии с более натриевым флюидом лейцит неустойчив. При постоянной или даже несколько понижающейся температуре в результате ионного обмена с флюидом состав лейцита становится все более натриевым, что приводит к его плавлению или переходу в пластическое состояние в зависимости от температуры и того, насколько состав лейцита приблизится к нефелин-полевошпатовой эвтектике. В оп. 6, 7 (см. табл. 1) при 1300°C возможно сохранение псевдоморфоз кристаллов лейцита при закалке после выдержки в равновесии

Рис. 3. Распределение К и Na между расплавом фonoлита (стекло) и водным флюидом $(\text{K, Na})\text{Cl}^{aq}$ при $T = 1100^\circ\text{C}$ и $P_{fl} = 5$ кбар
Условные обозначения те же, что и на рис. 2



с флюидом $0,55 \geq X_K^{fl} \geq 0,4$. На диаграмме $Ne-Ks-Q$ эти образцы лежат в поле твердого раствора лейцита. В равновесии с более натриевым флюидом в интервале $0,4 \geq X_K^{fl} \geq 0$ сохранение псевдоморфоз псевдолейцита невозможно из-за полного плавления в этой области при $T > 1100^\circ\text{C}$ [9].

Содержание калия во флюиде с $X_K^{fl} = 0,6$ является предельным не только для образования лейцита. Опытами по равновесиям твердых растворов нефелина и щелочного полевого шпата с флюидами и расплавами солей $(\text{K, Na})\text{Cl}$ установлено, что в интервале $1 \geq X_K^{fl} \geq 0,6$ в парагенезисе со щелочным полевым шпатом стабилен кальсилит [2].

Рассмотренные выше случаи образования псевдолейцита и поведения щелочных расплавов при потере летучих, снижении температуры и изменении состава флюида чаще проявляются в природных объектах, но не в чистом виде, а в совокупности. На основании данных экспериментов, описанных здесь и проведенных ранее [3], можно заключить, что главным условием генерации щелочных магм является соответствие их состава равновесному флюиду в отношении калия и натрия, а появление высококалиевых магм с кальсилитом и лейцитом возможно лишь в присутствии флюида с $1 \geq X_K^{fl} \geq 0,6$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Жидков А.Я. Уникальное месторождение псевдолейцитовых ультракалиевых сиенитов // Докл. АН СССР. 1963. 152, № 2. С. 414–417.
2. Зырянов В.Н. Фазовое соответствие в системах щелочных полевых шпатов и фельдшпатоидов. М.: Наука, 1981. 220 с.
3. Зырянов В.Н., Перчук Л.Л. Природа натриевых и калиевых магм с избытком кремнезема // Докл. АН СССР. 1978. 242, № 1. С. 187–189.
4. Зырянов В.Н., Перчук Л.Л. Распределение калия и натрия между расплавами фonoлита и $(\text{K, Na})\text{Cl}$ // Тез. докл. X семинара: "Геохимия магматических пород". М.: ГЕОХИ АН СССР, 1984. С. 73.
5. Коржинский Д.С. Проблемы петрографии магматических пород, связанные со сквозьмагматическими растворами и гранитизацией // Магматизм и связь с ним полезных ископаемых. М.: Изд-во АН СССР, 1955. С. 220–234.

6. Петрография. М.: Изд-во МГУ. 1976. Ч. 1. 382 с.
7. *Lindsley D.H.* *P-T* projection for part of the system kalsilite-silica // Amer. Miner. 1966. 51, N 11/12. P. 1797-1812.
8. *Scarfe C.M., Luth W.C., Tuttle O.F.* Experimental study bearing on the absence of leucite in plutonic rocks // Ibid. N 5/6. P. 726-735.
9. *Schairer J.F.* The system $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ - KAlSi_3O_8 - SiO_2 // J. Geol. 1950. 58. P. 512-518.
10. *Zies E.G., Chayes F.* Pseudoleucite in a tinguite from the Bearpaw Mountains, Montana // J. Petrol. 1960. 1. P. 86-96.

УДК 552.49

Л.Я. АРАНОВИЧ, К.И. ШМУЛОВИЧ, В.В. ФЕДЬКИН

ОСОБЕННОСТИ РЕЖИМА H_2O И CO_2 ПРИ РЕГИОНАЛЬНОМ МЕТАМОРФИЗМЕ

Выявление закономерностей поведения компонентов флюида, в первую очередь воды и углекислоты, при региональном метаморфизме представляет одну из важнейших задач метаморфической петрологии. Впервые она была поставлена в классических работах Д.С. Коржинского [14-16] и Н. Боуэна [45]. Первые оценки основывались на приближенных термодинамических расчетах. Затем для этой цели использовались уточненные термохимические константы минералов и экспериментальные данные по реакциям дегидратации и декарбонатизации [8, 18]. Развитие геотермобарометрии на основе принципа фазового соответствия и накопление данных по составу и плотности газовой-жидких включений позволили перейти к разработке современных представлений о флюидном режиме метаморфизма высоких ступеней [10, 22, 29, 73, 86].

В настоящее время для реконструкции состава метаморфического флюида используются три метода: фазового соответствия — минералогическая геотермобарометрия в сочетании с термодинамическим анализом реакций дегидратации и декарбонатизации; геотермобарометрия по флюидным включениям в минералах; валового хроматографического и (или) масс-спектрометрического анализа флюидной составляющей породы или мономинеральных фракций.

Хорошо известно [9, 15, 22, 73], что амфиболит-гранулитовый переход характеризуется понижением активности H_2O до 0,35 (и менее), и этот эффект рассматривается как наиболее важный фактор формирования гранулитов. Понижение активности воды ($a_{\text{H}_2\text{O}}$) связывают с потоком CO_2 [73] и повышением ее концентрации, что подтверждается многочисленными данными о составе флюидных включений, захваченных минералами гранулитов: они представлены почти чистой углекислотой высокой плотности [10, 29, 73, 74, 79, 86 и др.]. При этом *P-T* параметры регрессивного этапа, рассчитанные на основе метода фазового соответствия, хорошо согласуются с определенными по флюидным включениям [64, 74, 79].

Тем не менее благополучие здесь кажущееся и ясная физическая модель эволюции состава флюида в последние годы не справляется с объяснениями как уже известных, так и некоторых новых фактов.

В гранулитах Алдана [26, 79] и Индостана [72] обнаружены минералы, образование которых исключает высокие (более 0,5) X_{CO_2} , — волластонит, гроссуляр.

Поток мантийной или коровой углекислоты при характерных для гранулитов значениях f_{O_2} должен оставлять большие массы графита [66], что не подтверждается для большинства комплексов.

Анализ валового состава флюида, объединяющего как видимые (обычно CO_2), так и более мелкие включения, недоступные оптическим методам наблюдения, дает существенно водный состав для любых образцов гранулитов разных регионов [31].

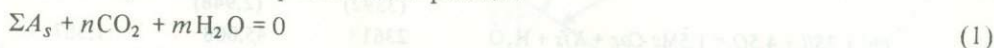
Исследование флюидных включений в гранулитах показывает, что на регрессивной стадии происходит захват водных, водно-углекислотных и водно-солевых включений

[31, 86]. На явное присутствие воды указывает также и развитие метасоматоза в granulитах, приуроченных к зонам тектонических нарушений.

В предлагаемой статье сделана попытка уточнить параметры образования ряда метаморфических комплексов, рассчитать $a_{\text{H}_2\text{O}}$ и a_{CO_2} на основе последних экспериментальных и термодинамических данных и разработать непротиворечивую физико-химическую модель единого флюида для всех фаций метаморфизма.

РАСЧЕТ АКТИВНОСТЕЙ H_2O И CO_2 ПО МИНЕРАЛЬНЫМ РАВНОВЕСИЯМ

Условием равновесия произвольной реакции



(A_s — твердые фазы; n, m — стехиометрические коэффициенты) является

$$\Delta G^T + RT \sum_i \nu_i \ln a_i + P \Delta V_s + n(m) RT \ln f_j = 0, \quad (2)$$

где ΔG^T — изменение свободной энергии Гиббса при $P = 0,1$ МПа и $T_{\text{реак}}$; ΔV_s — объемный эффект реакции по твердым фазам; ν_i — стехиометрический коэффициент; a_i — активность минала i ; f_j — летучесть H_2O и (или) CO_2 . Летучесть компонентов можно вычислить, если известны параметры уравнения (2). Переход от летучести к концентрации основан на соотношении

$$f_j = P f_j^0 X_j \gamma_j, \quad (3)$$

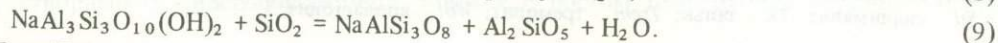
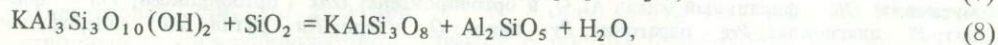
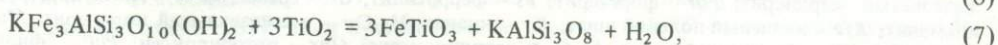
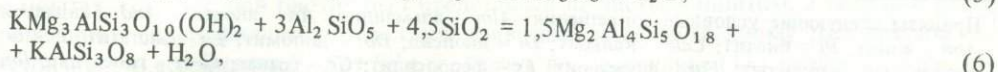
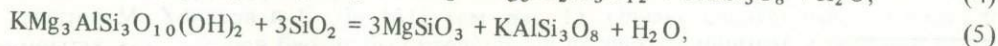
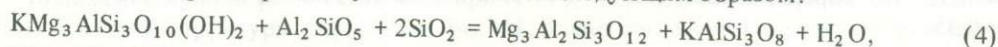
где f_j — коэффициенты летучести чистого компонента j ; X_j — мольная доля; γ_j — коэффициент активности, характеризующий отклонение реальной концентрации (X_j) от термодинамической (a_j) при сохранении равновесия. Коэффициенты f_j^0 известны в широком диапазоне параметров и опираются на уравнения состояния индивидуальных веществ. Эта функция не очень чувствительна к точности исходных данных, поэтому практически безразлично, какой системой пользоваться. Наиболее точными справочными данными являются уравнения Хаара—Галлахера—Келла для H_2O (до 1000°C и 1 ГПа) [56] и Шмуловича—Шмонова для CO_2 (тот же интервал) [37].

Зависимость γ_j от параметров состояния и состава системы нетривиальна. Для чистой системы $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ (без минералов) имеется графическое представление функции $\gamma_j X_j$ от X_j до 0,5 ГПа и 900 К [36] и уравнение состояния Редлиха—Квонга [46]. Для систем $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ —минеральные ассоциации—электролит имеются лишь полуколичественные оценки [83], поэтому при анализе режима $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ в каждом случае будут специально рассмотрены следствия неидеальности флюидной фазы.

Поскольку в уравнениях (2) и (3) термодинамические функции ΔG_i^T , f_j^0 , γ_j , a_i зависят от P и T , необходимо оценить эти два параметра независимо от других факторов равновесия типа (1). Эту возможность дает теория фазового соответствия [22] и разработанные на ее основе методы термобарометрии.

Реакции дегидратации

Оценка $f_{\text{H}_2\text{O}}$ основана на достаточно широко распространенных минеральных парагенезисах с мусковитом и биотитом. Реакции смещенного равновесия в терминах миналов твердых растворов могут быть записаны следующим образом:



Стандартные термодинамические параметры минеральных реакций*

№ реак- ции	Реакция	ΔH^{0**} , кал	ΔS^{0**} , кал/К	ΔV_S^0 , кал/бар
(4)	$Phl + Sil + 2Q = Py + Kfs + H_2O$	23595 (2850)	31,214 (2,317)	-0,547
(5)	$Phl + 3Q = 3En + Kfs + H_2O$	16906 (3392)	28,836 (2,948)	-0,358
(6)	$Phl + 3Sil + 4,5Q = 1,5Mg-Cor + Kfs + H_2O$	23613 (3678)	45,008 (3,419)	1,367
(6')	$Ann + 3 Sil + Q = 1,5Fe-Cor + Kfs + H_2O$	18762 (4186)	37,457 (4,062)	1,412
(7)	$Ann + 3Ru = 3Ilm + Kfs + H_2O$	-628 (4396)	20,106 (3,887)	-0,111
(8)	$Mu + Q = Kfs + Sil + H_2O$	22889 (1428)	38,936 (1,672)	-0,113
(9)	$Prg + Q = Ab + Sil + H_2O$	22032 (1794)	40,99 (1,53)	-0,128
-	$Ky = Sil$	1646	2,8	0,1385
-	$Sil = And$	-567	- 0,544	0,039

* Для реакций с участием силиката глинозема приведены термодинамические параметры в расчете на силлиманит.

** В скобках приведены абсолютные значения погрешностей параметров для 95%-го доверительного интервала.

Коэффициенты уравнений температурной зависимости $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S$ реакций (4)–(9) приведены в табл. 1. Кратко остановимся на том, как они получены.

Экспериментальные данные по условиям равновесия ассоциации¹ $Gr + Bi + Al_2SiO_5 + Kfs + Q$ отсутствуют. В работе [1] уравнение ΔG^0 (4) выведено с помощью линейной комбинации ΔG^0 (8) и ΔG^0 реакции разложения мусковита с гранатом на биотит, силикат глинозема и кварц. Оно весьма близко к оценкам Э. Фрозе [54] и расчетам Л.Л. Перчука и др. [80].

Уравнение ΔG^0 (5) получено линейной комбинацией ΔG^0 (4) с уравнением температурной зависимости ΔG^0 реакции $Mg_3Al_2Si_3O_{12} + SiO_2 = 3MgSiO_3 + Al_2SiO_5$:

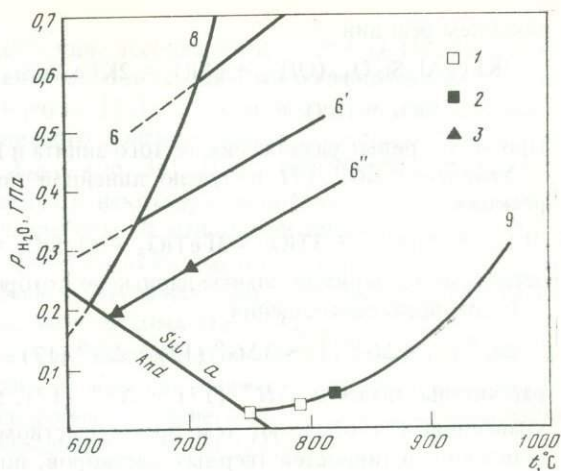
$$\Delta G^0 (5) = \Delta G^0 (4) + \Delta G^0 (10), \quad (10)$$

где ΔG^0 (10) взято из [4]. Уравнение (5), приведенное в табл. 1, существенно отличается от данных Б. Вуда [91]. Однако рассчитанная по нему кривая моновариантного равновесия (5) в координатах $T-P_{H_2O}$ лежит в пределах экспериментальных погрешностей [90, 91] (рис. 1). Кроме того, расчет по этому уравнению условий равновесия реакции (5) для идеальной смеси H_2O-CO_2 при $790^\circ C$ и 5 кбар приводит к $X_{H_2O} = 0,32$, что хорошо согласуется с экспериментальным результатом [44], где $X_{H_2O} = 0,35$.

¹ Приняты следующие условные сокращения: *Alm* – алмадин; *An* – анортит; *And* – андалузит; *Ann* – аннит; *Bi* – биотит; *Calc* – кальцит; *Di* – диопсид; *Dol* – доломит; *En* – энстатит; *Fe-Cor* – железистый кордиерит; *For* – форстерит; *Fs* – ферросилилит; *Gr* – гранат; *Gros* – гроссуляр; *Ilm* – ильменит; *Kfs* – калиевый полевой шпат; *Ky* – кианит; *Mg-Cor* – магниевый кордиерит; *Mu* – мусковит; *OK* – фиктивный минал Al_2O_3 в ортопироксене; *Opx* – ортопироксен; *Phl* – флогопит; *Pl* – плагиоклаз; *Prg* – парагонит; *Py* – пироп; *Q* – кварц; *Ru* – рутил; *Sid* – сидерофиллит; *Sil* – силлиманит; *Tk* – тальк; *Trem* – тремолит; *Wol* – волластонит.

Рис. 1. Экспериментальные и расчетные данные по реакциям дегидратации

Кривые — расчет: эксперимент: 1 — по [91]; 2 — по [90]; 3 — по [61]; реакции: (6) — $Phl + Sil + Q = Mg-Cor + Kfs + H_2O$; (6') — $Ann + Sil + Q = Fe-Cor + Kfs + H_2O$; (6'') — $Fe-Bi + Sil + Q = Fe-Cor + Kfs + H_2O$; (8) — $Mu + Q = Kfs + Sil + H_2O$; (9) — $Phl + Q = En + Kfs + H_2O$; $a - Sil = And$ по [60]

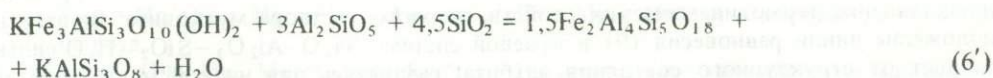


Уравнение ΔG^0 (6) получено линейной комбинацией ΔG^0 (4) с данными [3, 41] по ΔG^0 (11) реакции разложения кордиерита на гранат, силлиманит и кварц $3Mg_2Al_4Si_5O_{18} = 2Mg_3Al_2Si_3O_{12} + 4Al_2SiO_5 + SiO_2$:

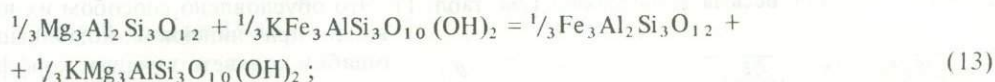
$$\Delta G^0 (6) = \Delta G^0 (4) - \frac{1}{2} \Delta G^0 (11). \quad (11)$$

Экспериментально равновесие (6) не изучалось. Однако в работе [61] приведены результаты опытов по разложению $Fe-Bi + Sil + Q$ на $Fe-Cor + Kfs$ при $P = P_{H_2O}$.

Для расчета условий равновесия реакции, аналогичной (6), в чисто железистой системе



мы использовали данные по ΔG^0 (6) наряду с уравнениями температурной зависимости ΔG^0 реакций $Fe \rightleftharpoons Mg$ обмена в парах кордиерит—гранат и биотит—гранат:



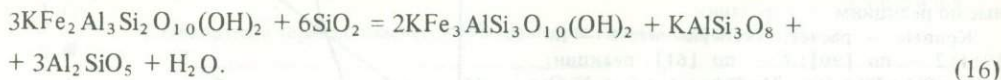
$$\Delta G^0 (6) = \Delta G^0 (6) + 3\Delta G^0 (13) - \Delta G^0 (12). \quad (14)$$

Подстановка в (14) ΔG^0 (6) из табл. 1, ΔG^0 (12) по [4, 79] и ΔG^0 (13) по [40, 79] приводит к уравнению

$$\Delta G^0 (6') = 18762 - 37,457 T \text{ (см. табл. 1)}. \quad (15)$$

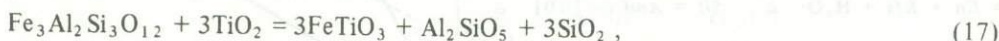
Положение кривой равновесия (6') при $P = P_{H_2O}$, рассчитанное с учетом вхождения H_2O в каналы структуры кордиерита [4, 41], плохо согласуется с результатами экспериментов М. Холдуэя и С. Ли [61] (см. рис. 1). Однако следует иметь в виду, что в опытах этих авторов биотит был представлен не чистым аннитом, а твердым раствором аннит—сидерофиллит, что должно приводить к существенному расширению поля устойчивости ассоциации $Fe-Bi + Sil + Q$. Расчет по уравнению (15) отлично согласуется с экспериментами [61], если предположить, что при $640^\circ C$ состав равновесного $Fe-Bi$ соответствовал $Ann_{80}Sid_{20}$, а при $710^\circ C$ — $Ann_{90}Sid_{10}$ (см. рис. 1). Уменьшение растворимости сидерофиллитового минала с ростом температуры обусловлено про-

течением реакции



При этом кривые разложения чистого аннита и *Fe-Bi* сближаются (см. рис. 1).

Уравнение ΔG^0 (7) получено линейной комбинацией ΔG^0 (4), ΔG^0 (13) и ΔG^0 реакции



детальные экспериментальные данные по которой опубликованы в [43].

С помощью соотношения

$$\Delta G^0 (7) = \Delta G^0 (4) + 3\Delta G^0 (13) + \Delta G^0 (17)$$

рассчитаны значения ΔH^0 (17) и ΔS^0 (17), приведенные в табл. 1. Оценки a_{H_2O} по уравнению (7) обладают тем преимуществом, что слабо зависят от ошибок в представлении активностей твердых растворов, поскольку единственной фазой, участвующей в этой реакции, активность которой существенно отличается от 1, является биотит. Недостатком ее является то, что ассоциация (7) не содержит минералов, по которым можно было бы определять температуру равновесия.

Условия равновесия реакции (8) изучены очень детально, и наиболее надежные экспериментальные данные различных авторов [12, 49] практически совпадают. При расчете температурной зависимости ΔG^0 (8) мы использовали результаты термодинамической обработки этих данных, полученные в [11].

Несмотря на то что парагенезис $Mu + Pl + Al_2SiO_5 + Q$ широко распространен в среднетемпературных метapelитах, использование реакции (9) для оценки a_{H_2O} сопряжено с рядом трудностей. Во-первых, содержание парагонитового минала в мусковите обычно очень невелико, в связи с чем существенным становится корректное представление термодинамических свойств твердого раствора мусковита. Во-вторых, положение линии равновесия (9) в краевой системе $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ сильно зависит от структурного состояния альбита, различаясь для низкой и высокой его модификаций на 50–70 °C [81]. При оценке ΔG^0 (9) мы использовали экспериментальные данные [13, 47] с учетом того, что в опытах присутствовал высокий альбит. Пересчет на реакцию (9) с участием низкого альбита осуществляли по термодинамическим параметрам, приведенным в [58].

Следует отметить, что погрешности уравнений температурной зависимости ΔG^0 реакций (4)–(7) весьма значительны (см. табл. 1). Это обусловлено способом их вывода: при линейной комбинации ошибок соответствующих коэффициентов суммируются. Однако сопоставление расчетных данных по реакциям (6) и (5) с независимыми экспериментами (см. рис. 1) показывает, что реальные погрешности термодинамического описания этих реакций, возможно, значительно меньше приведенных в табл. 1.

Кроме реакций (4)–(9), ограничения на величину a_{H_2O} накладыва-

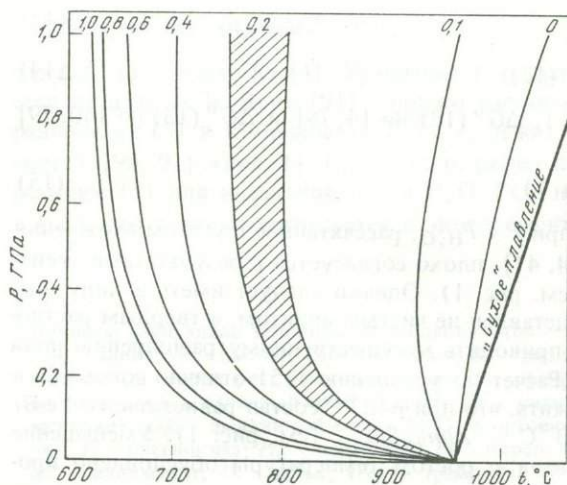


Рис. 2. P–T диаграмма плавления гранита при разных значениях a_{H_2O} (число у кривых)

Заштрихована область неопределенности для $a_{H_2O} = 0,2$

ют условия плавления метапелитов, содержащих ассоциацию $Kfs + Pl + Q$. На рис. 2 показаны изолинии X_{H_2O} во флюиде, равновесном с этой ассоциацией и гранитным расплавом, построенные на основе расчетов Л.Л. Перчука [22] с учетом экспериментов по плавлению гранита [20], альбита [50] и калиевого полевого шпата с кварцем [44] в смесях H_2O-CO_2 , для которых $a_{H_2O} \approx X_{H_2O}$ [36, 38]. При определенных значениях P и T активность воды не должна превышать некоторую величину, если в породе не наблюдаются явления, связанные с плавлением. В отношении нижнего предела a_{H_2O} вывод, основанный на аналогичных рассуждениях, менее надежен, поскольку не всегда в образцах удается зафиксировать максимальную температуру равновесия.

Следует отметить, что в области составов, бедных H_2O ($X_{H_2O} \leq 0,4$), положение изоплет X_{H_2O} на $P-T$ диаграмме достаточно неопределенно (см. рис. 2). Это связано как с погрешностями оценки энтальпии и энтропии плавления альбита и ортоклаза [44, 50], так и со значительными различиями в расчетных температурах плавления ($\Delta T \approx 40-50^\circ$) между модельным и природным гранитом [22].

Модели активностей миналов твердых растворов

Кордиерит $(Mg, Fe)_2Al_4Si_5O_{18}(1-n)H_2O$. Для кордиерита мы использовали модель идеального двухпозиционного раствора, учитывающую вхождение H_2O в каналы структуры этого минерала [4, 17, 41]:

$$\left. \begin{aligned} a_{Mg-Cor} &= X_{Mg}^2 n, \\ a_{Fe-Cor} &= X_{Fe}^2 n, \\ \ln n &= 0,984 - 1215/T - 0,187 P/T, \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

где $X_{Mg} = Mg/(Fe + Mg + Mn)$; $X_{Fe} = Fe/(Fe + Mg + Mn)$; n — мольная доля "сухого" кордиерита.

Гранат $(Fe, Mg, Mn, Ca)_3Al_2Si_3O_{12}$. Термодинамические свойства многокомпонентного твердого раствора Gr описаны с помощью модели регулярной смеси, параметры которой оценены на основе экспериментальных данных по фазовым равновесиям и термохимическим измерениям в краевых бинарных системах. В расчете на 1 моль изоморфных компонентов:

$$W_1 = W_{Fe-Mg} = 0 \text{ [40, 41, 80 и др.]};$$

$$W_2 = W_{Ca-Mg} = 3300 - 1,5 T \text{ [75]};$$

$$W_3 = W_{Fe-Mn} = 0 \text{ [89]};$$

$$W_4 = W_{Ca-Fe} = -2437 + 1,38 T \text{ [1, 79]}.$$

Отметим, что аналитическое описание W_4 справедливо только для бедных кальцием гранатов ($X_{Ca} \leq 0,3$).

Поскольку твердые растворы Fe-Mg и Fe-Mn близки к идеальным, мы приняли, что раствор Mg-Mn также идеален, т.е.

$$W_5 = W_{Mg-Mn} = 0.$$

Экспериментальные данные по равновесиям Ca-Mn гранатов отсутствуют. Поскольку твердый раствор Fe-Mn в Gr идеален, а свойства этих элементов в степени окисления 2+ весьма близки, мы приняли, что параметр взаимодействия Ca-Mn равен параметру взаимодействия Ca-Fe [2]:

$$W_6 = W_{Ca-Mn} \approx W_{Ca-Fe}.$$

При расчете активности гроссулярового минала необходимо учитывать также ее ба-

рическую зависимость, определяемую для составов $X_{Ca} \leq 0,3$ уравнением избыточного мольного объема [1]:

$$V_{Gros}^e = 0,025 - 1,522(0,2 - X_{Ca})^2.$$

В соответствии с моделью регулярного раствора выражения активности миналов Gr принимают вид:

$$\left. \begin{aligned} a_{Alm} &= X_{Fe}^3 \exp [3/RT (X_{Ca}^2 W_4 + X_{Ca} X_{Mg} (W_4 - W_2))], \\ a_{Gros} &= X_{Ca}^3 \exp [3/RT (X_{Mg}^2 W_2 + (X_{Fe} + X_{Mn})^2 W_4 + \\ &+ X_{Mg} (X_{Fe} + X_{Mn}) (W_2 + W_4)) + V^e P], \\ a_{Py} &= X_{Mg}^3 \exp [3/RT (X_{Ca}^2 W_2 + X_{Ca} (X_{Fe} + X_{Mn}) (W_2 - W_4))], \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

где $X_{Ca} = Ca/A$; $X_{Fe} = Fe/A$; $X_{Mg} = Mg/A$; $X_{Mn} = Mn/A$ при $A = (Ca + Fe + Mg + Mn)$.

Ортопироксен (Mg, Fe, Al) (Al, Si)O₃. Твердый раствор *Орх* можно представить в виде регулярной смеси простых компонентов MgSiO₃, FeSiO₃ и AlAlO₃ с параметрами [3]

$$W_1 = W_{Mg-Al} = -1237 - 0,142 P,$$

$$W_2 = W_{Fe-Mg} = -2372 + 1,69 T,$$

$$W_3 = W_{Fe-Al} = -6441 - 0,142 P,$$

что приводит к следующим уравнениям активности миналов:

$$a_{En} = X_{Mg} \exp [(1/RT) (X_{Al}^2 W_1 + X_{Fe}^2 W_2 + X_{Fe} X_{Al} (W_1 + W_2 - W_3))], \quad (20)$$

$$a_{Fs} = X_{Fe} \exp [(1/RT) (X_{Al}^2 W_3 + X_{Mg}^2 W_2 + X_{Mg} X_{Al} (W_3 + W_2 - W_1))],$$

$$a_{OK} = X_{Al} \exp [(1/RT) (X_{Mg}^2 W_1 + X_{Fe}^2 W_3 + X_{Mg} X_{Fe} (W_1 + W_3 - W_2))],$$

где $X_{Fe} = Fe/C$; $X_{Mg} = Mg/C$; $X_{Al} = Al/2C$ при $C = (Fe + Mg + Al/2)$, а символы элементов обозначают их содержание в кристаллохимической формуле *Орх*, рассчитанной на 6 атомов O.

Плагиоклаз (Ca_xNa_{1-x})(Al_{1+x}Si_{3-x})O₈. Активность анортитового минала плагиоклаза рассчитывали по уравнению [76]:

$$a_{An} = \frac{X_{An}(1 - X_{An})^2}{4} \exp [(1/RT)(1 - X_{An})^2(2050 + 9392X_{An})]. \quad (21)$$

При расчете a_{H_2O} по реакции (9) мы принимали в соответствии с данными [77]

$$a_{Ab} = X_{Ab}. \quad (22)$$

Биотит (K, Na)(Mg, Fe²⁺, Al)₃(Al, Si)₄O₁₀(OH, F)₂. В основе аналитического выражения концентрационной и температурной зависимости активности миналов биотита лежит модель идеального многопозиционного раствора [17] с учетом поправок на вхождение F в биотит по [1] и на вхождение Al по [40]:

$$\left. \begin{aligned} a_{Phl} &= X_K X_{Mg}^3 n_{Al}^{IV} (n_{Si}/3)^3 X_{OH} \exp \{(1/RT) [X_{Fe} X_F \Delta G_{r,1} - \\ &- N_{Al}^{VI} X_{Fe} \Delta G_{r,2}]\}, \\ a_{Ann} &= X_K X_{Fe}^3 n_{Al}^{IV} (n_{Si}/3)^3 X_{OH} \exp \{(1/RT) [-X_{Mg} X_F \Delta G_{r,1} + \\ &+ N_{Al}^{VI} X_{Mg} \Delta G_{r,2}]\}, \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

где $X_K = K$; $X_{Mg} = Mg/3$; $X_{Fe} = Fe/3$; $X_F = F/2$; N_{Al}^{VI} , n_{Al}^{IV} и n_{Si} — числа соответствующих атомов в октаэдрических и тетраэдрических позициях кристаллохимической формулы биотита, рассчитанной на 22 отрицательных заряда; $\Delta G_{r,1}$ и $\Delta G_{r,2}$ — энергии внутренних обменных реакций в биотите, зависимость которых от T описывается урав-

нениями

$$\Delta G_{r,1} = -4905 - 0,438 T,$$

$$\Delta G_{r,2} = -5709 + 0,86 T.$$

Мусковит (K, Na, Ca)(Al, Mg, Fe)₂(Al, Si)₄O₁₀(OH)₂. Как и для биотита, мы использовали представление мусковита в виде идеального многопозиционного раствора с учетом взаимодействия K и Na в межслоевых двенадцативершинниках по [48]:

$$a_{Mu} = X_K X_{Al}^2 n_{Al^{IV}} (n_{Si}/3)^3 \exp [1/RT(X_{Na}^2(W_1 + W_2)(1 - 4X_K) + W_3(1 - 2X_K)(1 - 6X_K))], \quad (24)$$

$$a_{Pr} = X_{Na} X_{Al}^2 n_{Al^{IV}} (n_{Si}/3)^3 \exp [1/RT(X_K^2(W_1 + W_2)(3 - 4X_K) + W_3(1 - 2X_K)(5 - 6X_K))], \quad (25)$$

$$W_1 = 2682 + 0332T + 0,056P,$$

$$W_2 = -271 + 1,627T - 0,020P,$$

$$W_3 = -1746 + 2,161T,$$

где $X_{Al} = Al^{VI}/2$.

Следует отметить, что энергетические параметры твердого раствора мусковит-парагонит, входящие в (24) и (25), существенно отличаются от значений, использованных в [1, 2]. Эти изменения практически не сказываются на расчетах равновесий с участием мусковитового минала, однако заметно влияют на оценки a_{H_2O} по (9).

Калиевый полевой шпат (K, Na)AlSi₃O₈. Уравнение активности ортоклаза было получено [1] для составов с $X_K = K/(K + Na) \geq 0,7$:

$$a_{Or} = X_K \exp [1/RT(1 - X_K)^2(5075 - 1,91 T)]. \quad (26)$$

ГЕОТЕРМОБАРОМЕТРИЯ И ОЦЕНКИ АКТИВНОСТИ ВОДЫ

Для расчета P и T использованы реакции между минералами переменного состава (обменные и смещенные), протекающие без участия флюидной фазы. Условия равновесия таких реакций в общем виде выражаются:

$$\Delta H_{(i)}^0 - T \Delta S_{(i)}^0 + P \Delta V_{s(i)} + RT \ln K_{(i)} = 0, \quad (27)$$

где $K_{(i)} = \prod a_j^{\nu_j}$ — произведение активностей миналов фаз, участвующих в реакции i .

В табл. 2 приведены значения параметров уравнения (27) для системы взаимосогласованных геотермометров и геобарометров, подробности вывода которых рассматривались ранее [1, 3, 4, 40, 41, 79]. Необходимые выражения для a_j приведены в предыдущем разделе.

Ни одна из ассоциаций (4)–(9) не содержит полного набора минералов, необходимого для одновременного расчета всех трех параметров — P , T , a_{H_2O} . При их последовательной оценке нужно быть уверенным, что составы используемых минералов-твердых растворов равновесны. Критерием равновесности составов в этой работе служило совпадение ($\pm 30^\circ C$) оценок температуры по биотит-гранатовому и другим гранатсодержащим геотермометрам. В этих случаях для соответствующих составов минералов рассчитывалось значение давления по одному из геобарометров, приведенных в табл. 2. Если показания геотермометров различались более чем на $30^\circ C$, в качестве равновесного мы принимали значение T по биотит-гранатовому термометру, а для расчета давления использовали геобарометры, не содержащие других темновесных минералов, кроме биотита и граната [см. табл. 2, реакции (7), (8)].

Результаты расчетов величины a_{H_2O} представлены в табл. 3–5. Их точность с учетом погрешностей термодинамического описания реакций дегидратации (см. табл. 1), а также ошибок в определении температуры, давления и составов сосуществующих минералов оценивается в $\Delta \ln f_{H_2O} = \pm 0,4$ или ~ 50 отн.% для a_{H_2O} .

Геотермометры и геобарометры, использованные в работе

Таблица 2

№ п/п	Реакция	ΔH^0 , кал	ΔS^0 , кал/К	ΔV^0 , кал/бар
1	$1/3Py + 1/3Ann = 1/3Phl + 1/3Alm$	-7751	-5,185	-0,054
2	$1/3Py + 1/2Fe - Cor = 1/3 Alm + 1/2 Mg - Cor$	-6134	-2,668	-0,035
3	$1/3Py + Fs = 1/3Alm + En$	-4766	-2,654	-0,023
4	$1/3Ann + En = 1/3Phl + Fs$	-2985	-2,531	-0,031
5	$1/3Py + 4/3Sil + 5/6Q = 1/2Mg - Cor$	6	4,598	0,638
6	$1/2Mg - Cor = En + OK + 1,5Q$	6435	-4,620	-0,436
7	$Gros + 2Sil + Q = 3An$	8165	30,798	1,305
8	$Py + Gros + Mu = Phl + 3An$	7886	38,812	1,663
9	$Py = 3En + OK$	2785	-1,869	0,329

Примечание. № 1-4 — геотермометры; 5-9 — геобарометры. Для реакции (9) приведены параметры при 970 К, $\Delta Cp = 5,88$ кал/К.

Результаты оценки активности H_2O и параметров метаморфизма в породах гранулитовых комплексов

Таблица 3

№ п/п	№ обр.	t , °C	P , ГПа	f_{H_2O} , МПа	a_{H_2O}	№ п/п	№ обр.	t , °C	P , ГПа	f_{H_2O} , МПа	a_{H_2O}
1	89I	785	0,82	170	0,16	22*	Хан-24	550	0,32	31	0,22
2	89V	730	0,69	93	0,13	23	Хан-41	653	0,50	80	0,23
3	110III	740	0,67	79	0,12	24	Хан-58	690	0,51	76	0,20
4	119I	658	0,50	30	0,09	25	Хан-71	680	0,53	86	0,22
5	158I	820	0,83	188	0,18	26	Хан-73	692	0,52	92	0,23
6	158II	820	0,78	225	0,23	27	Сут-7-6	771	0,77	153	0,17
7	158IV	787	0,77	150	0,16	28*	Сут-72	569	0,46	41	0,16
8	160III	748	0,64	87	0,14	29	274A	726	0,56	70	0,15
9	161I	760	0,74	190	0,23	30	274B	736	0,56	87	0,18
10	161II	763	0,70	133	0,18	31	274C	728	0,54	80	0,18
11	169I	900	0,93	295	0,20	32**	Сут-28	840	0,85	—	<0,17
12	Алд-51	630	0,51	57	0,17	33	Сут-61	820	0,88	—	<0,19
13	Алд-48	700	0,59	95	0,19	34	Чог-2	840	0,94	—	<0,17
14	Алд-49	720	0,62	98	0,17	35	Ток-9/2	753	0,62	—	<0,30
15	Алд-52	744	0,68	122	0,18	36	Ток-18	770	0,68	—	<0,25
16	Алд-20	670	0,57	99	0,23	37	Ам-1-01	930	0,93	—	<0,16
17	Алд-27	764	0,72	149	0,19	38	49891	846	0,80	—	<0,17
18	Алд-53	628	0,52	46	0,14	39	3552	957	1,04	—	<0,10
19	Хан-15	684	0,53	59	0,15	40	49734	964	1,10	—	<0,10
20*	Хан-15	553	0,34	29	0,19	41	945	835	0,79	—	<0,20
21	Хан-24	680	0,53	96	0,24	42	Б684	752	0,52	972	0,22

*Параметры равновесия определены по составу краевых зон минералов.

**Для № 32-41 верхний предел a_{H_2O} оценен по рис. 2, исходя из отсутствия плавления при данных P и T .

Примечание. № 1-11 — Юго-Западная Лапландия [62]; 12-18 — Алданский массив [26, 79]; 19-26 — Ханкайский массив [26]; 27, 28, 32, 33 — сутамский комплекс [26, 79]; 29-31 — комплекс Райнер, Восточная Антарктида [55] (в этих образцах оценка T , P и a_{H_2O} проведена с учетом содержания F в биотите); 34-36 — чогарский комплекс [79]; 37-41 — Земля Эндерби, Восточная Антарктида [57, 71]; 42 — шарыжалгайский комплекс.

Условия равновесия ассоциации $Gr + Bi + Pl + Sil + Q \pm Mu, Kfs$
в метаморфических породах комплекса Квэббин (Центральный Массачусетс)

№ обр.	$t, ^\circ C$	$P, ГПа$	$f_{H_2O}, 10^{-2} ГПа$				a_{H_2O}					Плав- ле- ние	
			(9)	(8)	(4)	(7)	(9)	(8)	(4)	(7)	Сред- нее		
892U	618	0,40	1050	—	—	—	0,46	—	—	—	—	—	—
869	649	0,48	1958	1798	2133	—	0,61	0,56	0,67	—	—	0,61	±
871	667	0,43	2007	2238	1795	2264	0,70	0,78	0,63	0,79	—	0,72	+
L11Y	694	0,58	—	3490*	3184*	3370	—	0,73	0,67	0,71	—	0,70	+
C26A	663	0,41	1775	2164	1945	2118	0,66	0,81	0,73	0,80	—	0,73	+
933A	694	0,50	—	—	1847	—	—	—	0,49	—	—	0,56	+
933B	634	0,42	—	—	1550	—	—	—	0,62	—	—	0,56	+
595C	698	0,64	2973	3648	3982	3798	0,52	0,64	0,70	0,66	—	0,67	+
M34	577	0,31	816	672	1028	1043	0,55	0,45	0,69	0,70	—	0,60	—
507B	673	0,49	—	2660**	2184	—	—	0,76**	0,63	—	—	0,70	+
T10B	643	0,50	—	—	1349	—	—	—	0,40	—	—	—	—
T12A	690	0,52	—	—	1622	—	—	—	0,41	—	—	—	±

**Mu* и *Kfs* не проанализированы и a_{H_2O} оценена по краевой реакции (8); оценка по реакции (4) — нижний предел.

**Верхний предел a_{H_2O} (не учтен твердый раствор *Mu*).

Примечание. В обр. 871, L11Y, C26A, 595C, M34 присутствуют *Ru* и *Pt*; оценки f_{H_2O} и a_{H_2O} выполнены по соответствующим реакциям, указанным в скобках.

Минералы среднетемпературных метapelитов обычно отличаются большой неоднородностью состава. В первую очередь это относится к гранату и плагиоклазу [2, 30, 67, 70] — двум главным минералам, параметры состава которых служат индикаторами P - T условий метаморфизма. Детальные минералогические исследования [67] и модельные расчеты зональности гранатов в интервале 500–700 °C [68, 69] показали, что в зональных комплексах условиям пика метаморфизма отвечают составы краевых частей зерен граната из относительно низкотемпературных (гранатовой и гранат-ставролитовой) и центральных частей из относительно высокотемпературных (ставролит-кианитовой, кианитовой и силлиманитовой) зон. В рассматриваемых ассоциациях часто фиксируют плагиоклазы двух составов [42, 67, 70]. В расчетах давления по гранат-плагиоклазовому геобарометру [см. табл. 2, реакция (7)] и a_{H_2O} по реакции (9) мы всегда использовали плагиоклаз наиболее основного из зафиксированных в шлифе (или его участке) состава. Такой подход, по-видимому, с наибольшей вероятностью отражает равновесные отношения плагиоклаза с гранатом.

В табл. 4 представлены результаты расчета параметров минералообразования для комплекса Квэббин [87, 88]. Детальные анализы минералов и представительность парагенезисов позволяют оценить разброс результатов, величина которого зависит от точности и типа используемых геотермометров.

Из табл. 4 видно, что для каждого образца оценка a_{H_2O} по разным реакциям отличается не более чем на 20–25%. Колебания значений a_{H_2O} от образца к образцу несколько больше, однако и они не выходят за пределы погрешностей ($\pm 50\%$), т.е. не могут рассматриваться как значимые. Еще менее значимы расхождения средних оценок a_{H_2O} для различных образцов — они не превышают 20% (см. последнюю колонку в табл. 4).

Если исключить оценки для обр. 892 U, T10B и T12A, относящихся к другим метаморфическим зонам [87], то средние значения параметров метаморфизма для зоны, где устойчива ассоциация $Mu + Kfs + Sil + Q$, отвечают $T = 665 (20) ^\circ C$, $P = 0,494 (0,075) ГПа$, $a_{H_2O} = 0,67 (0,07)^1$. При этих условиях должно происходить выплавление гранитной

¹ В скобках — среднее квадратичное отклонение; для a_{H_2O} рассчитано относительно средних значений, вычисленных по разным реакциям (последняя колонка в табл. 4).

Условия равновесия ассоциации $Gr + Bi + Mu + Pl + Al_2SiO_5 + Q$
в зональных метаморфических комплексах складчатых областей

№ п/п	№ обр.*	Модификация $Al_2SiO_5^{**}$	$t, ^\circ C$	$P, ГПа$	$f_{H_2O},$ $10^{-2} ГПа$	a_{H_2O}
1	145 ^c	<i>Ky</i>	588	0,84	3959	0,48
2	451 ^c	<i>Ky</i>	557	0,55	1644	0,53
3	1318 ^c	<i>Ky</i>	545	0,75	2380	0,47
4	1299 ^c	<i>Ky</i>	496	0,60	1070	0,38
5	135	<i>Ky</i>	488	0,47	744	0,41
6	GS-113	<i>Ky</i>	542	0,74	2026	0,40
7	5	(<i>Ky</i>)	590	0,85	3170	0,40
8	6	<i>Ky</i>	585	0,78	3603	0,56
9	7	<i>Ky</i>	564	0,76	2708	0,64
10	8	<i>Ky</i>	608	0,60	4881	0,68
11	9	<i>Ky + Sil</i>	552	0,52	1767	0,65
12	11	(<i>Ky</i>) + <i>Sil</i>	610	0,54	3049	0,88
13	12	<i>Ky + Sil</i>	602	0,60	2883	0,71
14	13	<i>Ky + (Sil)</i>	575	0,60	2430	0,65
15	14	(<i>Sil</i>)	631	0,63	3753	0,79
16	15	<i>Sil</i>	650	0,63	4685	0,94
17	BT-41	<i>Ky</i>	560	0,60	1832	0,51
18	BT-28	<i>Ky</i>	564	0,64	1985	0,49
19	BT-49	<i>Ky</i>	572	0,55	1857	0,58
20	BT-34	<i>Ky</i>	553	0,51	1296	0,49
21	BT-32	<i>Ky</i>	582	0,52	1541	0,51
22	BT-31	<i>Ky</i>	590	0,75	2920	0,49
23	78B	<i>Sil</i>	512	0,39	918	0,60
24	80D	<i>Sil</i>	535	0,35	1254	0,66
25	90A	<i>Sil</i>	520	0,37	996	0,64
26	92D	<i>Sil</i>	518	0,39	1054	0,65
27	145E	<i>Sil</i>	521	0,38	978	0,62
28	146B	<i>Sil + And</i>	539	0,31	1053	0,80
29	A.187.1 _r	<i>Ky</i>	597	0,84	2534	0,32
30	B.21.2 _r	<i>Ky</i>	600	0,83	2883	0,36
31	879C _r	<i>Ky</i>	575	0,80	2372	0,35
32	868C _r	<i>Ky</i>	606	0,81	2932	0,40
33	869C	<i>Ky</i>	611	0,84	3006	0,37
34	666A	<i>Sil + And</i>	533	0,32	1047	0,76
35	663A	<i>Sil</i>	552	0,37	1354	0,68
36	905A	<i>Sil</i>	544	0,37	1118	0,67
37	969B	<i>Sil</i>	564	0,30	1065	0,74
38	1104-1	<i>Sil</i>	546	0,37	1202	0,69
39	246A	<i>And</i>	516	0,28	993	0,89

*Индексы: *c* — использованы химические анализы центральных зон *Gr*; *r* — краевых зон *Gr*.

**В скобках указана полиморфная модификация, присутствующая в образце в количестве менее 1% или находящаяся в реакционных соотношениях с другими.

Примечание. Источники аналитических данных по составам сосуществующих минералов: № 1–6 — [70]; 7–16 — [53]; 17–22 — [67]; 23–28 — [59]; 29–33 — [42]; 34–39 — [52].

эвтектики (см. рис. 2), что отлично согласуется с геологическими и петрографическими наблюдениями.

В остальных зональных метаморфических комплексах, данные по которым использованы в этой работе, верхний по температуре предел устойчивости мусковита с кварцем не достигался, и поэтому единственным индикатором $a_{\text{H}_2\text{O}}$ являлась реакция (9). Исключение составляют образцы из Мендересского массива, Турция (см. табл. 5, № 30–33), содержащие $Plm + Ru$ [42], что позволило использовать для оценки $a_{\text{H}_2\text{O}}$ также реакцию (7).

Результаты оценки (см. табл. 5) свидетельствуют о том, что для большинства рассмотренных комплексов колебания значений $a_{\text{H}_2\text{O}}$ намного меньше погрешности их определения. Значительными вариациями $a_{\text{H}_2\text{O}}$ отличаются только те комплексы, которые формировались в существенно неизобарических условиях (см. табл. 5, № 1–16, а также [2, 23]).

Реакции декарбонатизации

Карбонатные парагенезисы по сравнению с метапелитами малоинформативны для оценки a_{CO_2} , и необходимо по вмещающим метапелитам оценить P – T параметры и лишь затем рассчитать ее. При этом неопределенность составляет в оценках температуры $\pm 50^\circ\text{C}$ и давления ± 100 МПа, что приводит, например, для равновесия



к возможному значению X_{CO_2} от 0,02 до 1. Таким образом, без точных P – T оценок бессмысленны любые попытки определить реальные концентрации CO_2 при метаморфизме.

Второе ограничение информативности парагенезисов в системе CaO – MgO – SiO_2 – CO_2 при температуре ниже кальцит-форстеритовой изограды связано с удвоением невариантных точек на T – X_{CO_2} изобарических сечениях [84]. Удвоение обусловлено существованием двух решений системы уравнений типа

$$\Sigma \Delta G_{i(1)}^T + n_1 RT \ln f_{\text{CO}_2(1)} + m_1 RT \ln f_{\text{H}_2\text{O}(1)} + \Delta V_{S(1)} P = 0,$$

$$\Sigma \Delta G_{i(2)}^T + \Delta V_{S(2)} P + n_2 RT \ln f_{\text{CO}_2(2)} = 0,$$

соответствующих двум пересекающимся моновариантным кривым. Одно из решений реализуется при высоких, а другое – при низких значениях X_{CO_2} . На рис. 3 представлены топологическая схема и диаграмма минеральных равновесий в системе CaO – MgO – SiO_2 – H_2O – CO_2 ниже кальцит-форстеритовой изограды. Нижние изобарические сечения представляют некоторую модификацию опубликованных данных [83, 85]. На рис. 3 видно, что локализация невариантных точек даже на основе прямых экспериментальных данных по моновариантным реакциям довольно сложна из-за малых углов пересечения. Большая область неопределенности положения невариантных точек и их удвоение (см. схему вверху) не позволяют выяснить состав метаморфического флюида, обоснованный парагенезисами с ограниченными по X_{CO_2} интервалами устойчивости (типа диопсид + доломит). Еще менее пригодны для этой цели ассоциации типа тремолит + доломит, тремолит + кальцит или кальцит + форстерит, устойчивые в широком диапазоне составов – от почти чисто водного флюида до преимущественно углекислотного.

Остается возможность использовать относительно редкие ассоциации, встречающиеся в карбонатных породах гранулитовой и других фаций метаморфизма. К ним относятся парагенезисы: с цоизитом и везувианом [39]; биотит-кальцитовые [63]; с grosularовым гранатом [35, 36] и отчасти с волластонитом.

Перечисленные ассоциации однозначно фиксируют очень низкие X_{CO_2} , заведомо меньшие 15 мол.%. Конкретная величина X_{CO_2} , рассчитанная для заданных P – T усло-

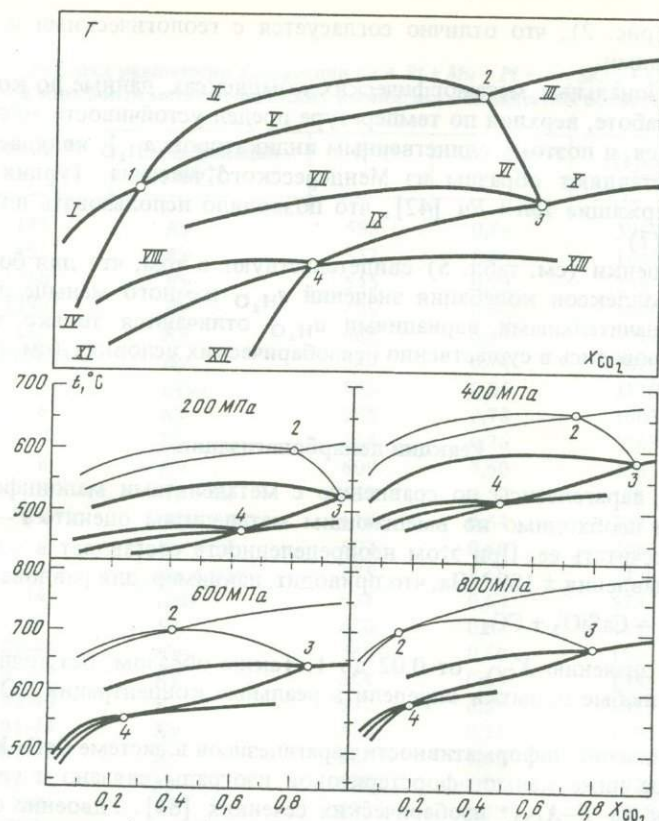


Рис. 3. Топологическая схема (вверху) и изобарические сечения в $T-X_{CO_2}$ координатах диаграммы минеральных равновесий в системе $CaO-MgO-SiO_2$ [85]

Вверху на схеме в точках 1 и 2 стабилен идентичный набор минеральных фаз, т.е. происходит удвоение невариантных точек в $T-X_{CO_2}$ сечениях; реакции: I - $Calc + For = Dol + Di$; II - $Di + For = Trem + Calc$; III - $Calc + For = Dol + Di$; IV - $Dol + Di = Trem + Calc$; V - $For + Calc = Trem + Dol$; VI - $Dol + Di = Trem + Calc$; VII - $Di = Trem + Calc + Q$; VIII - $Trem + Dol = Tk + Calc$; IX - $Trem + Calc = Dol + Q$; X - $Di = Dol + Q$; XI - $Trem = Tk + Calc + Q$; XII - $Tk + Calc = Dol + Q$; XIII - $Trem = Dol + Tk + Q$

вий, зависит от выбранной модели флюида и при различной солевой нагрузке может различаться в несколько раз, оставаясь в указанных пределах [35, 36].

Ассоциации с гроссуляровым гранатом и волластонитом неоднократно описывались в гранулитовых комплексах Алдана [26, 79], Индостана [72], Слюдянки [7] и др. Существуют различные представления о причинах образования таких абиссофобных минералов в глубоко метаморфизованных комплексах [21]. Однако можно показать, что любые наблюдаемые в природе карбонатные парагенезисы при любых $P-T$ параметрах метаморфизма могут реализоваться в условиях равновесия с флюидом существенно водного состава. Иными словами, если присутствие волластонита, гроссуляра или биотит-кальцитового парагенезиса в гранулитах не является доказательством повсеместной низкой мольной доли CO_2 при метаморфизме, то их отсутствие не служит доказательством высокой концентрации CO_2 .

Количественно этот вывод иллюстрируется рис. 4, где в виде двух диаграмм в координатах $T-P_{CO_2}$ и $T-X_{CO_2}$ (0,8 ГПа) приведены экспериментальные (точки) и расчетные данные по реакциям декарбонатизации.

Сечение при 0,8 ГПа (см. рис. 4, б) показывает, каково максимальное содержание CO_2 при появлении волластонита или диопсида с доломитом. Поскольку карбонатные парагенезисы гранулитов Алдана лежат выше кальцит-форстеритовой изограды,

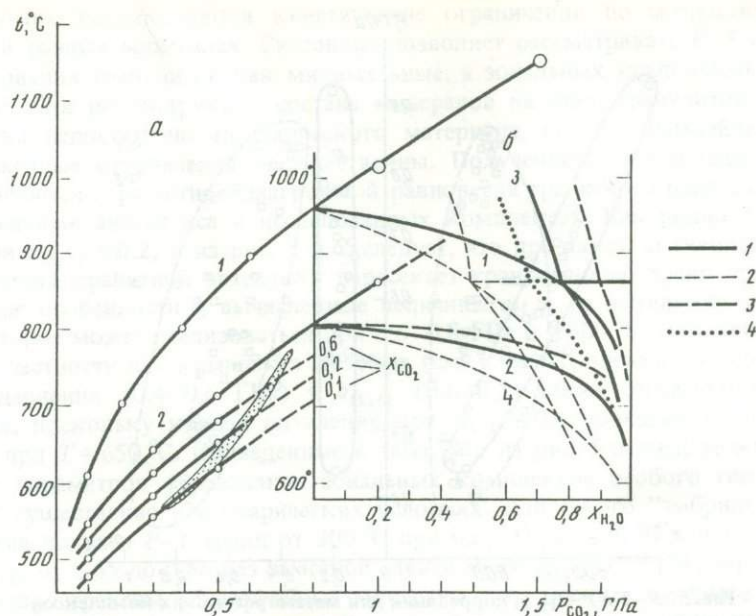


Рис. 4. Моновариантные кривые карбонизации воластонита и устойчивости ассоциации кальцит + форстерит в T - P_{CO_2} (а) и T - $X_{\text{H}_2\text{O}}$ (б) координатах

Крпом дан тренд гранулитов Алданского щита [26]; цифры на схеме: 1 - $\text{Wol} + \text{CO}_2 = \text{Calc} + \text{Q}$; 2 - $\text{For} + \text{Calc} + \text{CO}_2 = \text{Di} + \text{Dol}$; 3 - $\text{Gros} + \text{CO}_2 = \text{Calc} + \text{Wol} + \text{An}$; 4 - $\text{For} + \text{Calc} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Trem} + \text{Dol}$; 1 - экспериментально обоснованная модель одно- (CO_2) и двухкомпонентного ($\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$, на врезке) флюида; 2 - идеальное смешение компонентов флюидной фазы; 3 - с учетом высаливания при концентрации электролита $4m$; 4 - смещение гроссулярового равновесия при добавлении другого неполярного газа (N_2 , Ar и др.) в концентрации, такой же, как и CO_2

а воластонит иногда появляется [26, 79], наиболее вероятную концентрацию CO_2 следует оценить в пределах 2–12 мол.%. Такие расчеты для Индостана приводят к аналогичному выводу. Важнейшей особенностью воластонитовых и гроссуляровых парагенезисов Алдана и Индостана является инертность в них CO_2 , т.е. все обнаруженные ассоциации - буферные, но реакционные соотношения устанавливаются не всегда. Такая ситуация на фоне изменяющихся параметров метаморфизма возможна лишь в случае, когда относительно высокая доля CO_2 , выделившейся (поглощенной) в результате реакции, а это, в свою очередь, возможно лишь при низких X_{CO_2} . При крупномасштабной фильтрации флюида из внешнего источника формирование исключительно буферных ассоциаций невероятно.

В итоге краткого обсуждения результатов исследования карбонатных парагенезисов в гранулитах следует еще раз подчеркнуть, что эти данные не дают критерия однозначного выбора флюидной модели. Они полностью согласуются с моделью флюида существенно водного состава для любых метаморфических фаций и возрастов и допускают довольно сложную, не избавленную от внутренних противоречий модель флюида углекислотного состава исключительно для гранулитовой фации.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты расчетов, представленные в табл. 3–5, обобщены на рис. 5. Диаграммы демонстрируют специфику образования гранулитовых комплексов. На P - T проекции наблюдается довольно узкий тренд (шириной около 100°C) с наклоном $\sim 60^\circ\text{C}/\text{кбар}$. Рой точек зональных комплексов кианит-силлиманитового и андалузит-силлиманитового типов метаморфизма равномерно распределяется в поле 500 – 700°C – $0,3$ – $0,85$ ГПа. На P - $a_{\text{H}_2\text{O}}$ диаграмме, наоборот, тренд шириной $\sim 0,3$ ед. $a_{\text{H}_2\text{O}}$ имеют

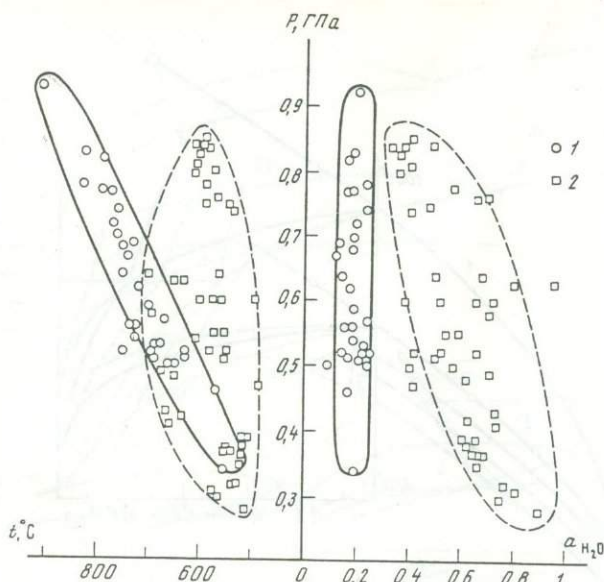


Рис. 5. P - T и P - a_{H_2O} корреляции для метаморфических комплексов
1 – гранулиты; 2 – зональные комплексы; см. также текст

зональные комплексы с обратной корреляцией между a_{H_2O} и P , а точки гранулитов расположены здесь очень узкой полосой вблизи $a_{H_2O} = 0,2$.

Узкий P - T тренд гранулитов характерен не только для множества точек разных комплексов (см. табл. 3), но и для каждого отдельного массива или комплекса [26, 41, 79]. Поэтому наблюдаемую зависимость можно интерпретировать аналогично трендам отдельных комплексов, для которых композиционная зональность минералов фиксирует обменные реакции на регрессивной стадии. Как видно из правого графика, на регрессивной стадии a_{H_2O} для гранулитов остается строго постоянной величиной ($\sim 0,2$). Несколько неожиданным оказалось слабое, но реально наблюдаемое снижение a_{H_2O} с ростом давления в зональных метаморфических комплексах. При $P = 0,3$ – $0,5$ ГПа средняя величина a_{H_2O} лежит в пределах $0,6$ – $0,8$ при $0,8$ – $0,9$ ГПа – $a_{H_2O} = 0,3$ – $0,5$. Из имеющихся данных невозможно установить, существует ли хотя бы небольшой скачок величины a_{H_2O} на границе амфиболитовой и гранулитовой фаций. Диаграмма (см. рис. 5) свидетельствует против такой гипотезы. Непрерывность эволюции параметров на a_{H_2O} - P диаграмме не воспроизводится на P - T проекции, где наблюдается разрыв по температуре, достигающей ~ 200 °С при $0,8$ ГПа. Если при $P < 0,6$ ГПа P - T параметры, фиксируемые по фазовому соответствию, в гранулитовых и зональных комплексах практически совпадают, то выше $0,7$ ГПа между двумя типами метаморфизма наблюдается резкое различие. Таким образом, вывод Р. Ньютона [73] о разграничении условий образования гранулитов и других фаций метаморфизма по скачку a_{H_2O} прямо противоположен результатам анализа диаграммы на рис. 5, где наблюдается температурный перепад, а не скачок a_{H_2O} .

Следует отметить, что хотя оценки параметров, приведенные на рис. 5, получены на основе одних и тех же термодинамических соотношений, в геологическом смысле они не вполне адекватны [51]. Для зональных комплексов вычисленные P - T - a_{H_2O} значения соответствуют, как правило, пику метаморфизма, регрессивный этап в них проявлен слабо. Наоборот, в гранулитах, как правило, зафиксированы параметры регрессивной стадии, а условия пика метаморфизма сохраняются редко. Причины этого понятны – температуры регрессивной стадии гранулитов и пика метаморфизма зональных комплексов близки (600 ± 50 °С), при более низких температурах в

обоих случаях накладываются кинетические ограничения по скоростям диффузии Fe и Mg в разных минералах. Сказанное позволяет рассматривать P - T оценки условий образования гранулитов как минимальные, а зональных комплексов — как максимальные. Для реконструкции состава минералов на пике гранулитового метаморфизма пока недостаточно аналитического материала, но для дальнейшего обсуждения изложенные ограничения несущественны. Полученные оценки параметров в целом согласуются с расчетной диаграммой равновесия гранитного расплава с флюидом и наблюдениями анатексиса в исследованных комплексах. Как видно из рис. 5, для гранулитов $a_{\text{H}_2\text{O}} \approx 0,2$, а из рис. 5 и 2 следует, что при такой активности воды кривая плавления гранитной эвтектики пересекает гранулитовый тренд при $T \approx 800^\circ\text{C}$. Отмеченные особенности и вычисленные величины $a_{\text{H}_2\text{O}}$ не исключают явления плавления, которое может реализоваться при 0,6–0,8 ГПа и $\sim 800^\circ\text{C}$. Для зональных комплексов, в частности для комплекса Квэббин (см. табл. 4), оценки температуры (650–700 $^\circ\text{C}$), давления (0,4–0,6 ГПа) и $a_{\text{H}_2\text{O}}$ (0,6–0,8) также согласуются с наличием анатексиса, поскольку кривая плавления при $a_{\text{H}_2\text{O}} = 0,6$ проходит в этом интервале давления при $T = 650^\circ\text{C}$. Приведенные в табл. 4 и на рис. 5 данные можно дополнить оценками параметров образования зональных комплексов особого типа, сформированных в существенно неизобарических условиях. Для такого "эмбрионального" метаморфизма получен P - T тренд от 300 $^\circ\text{C}$ при 0,6 ГПа до 450 $^\circ\text{C}$ при 1,1 ГПа с вариациями $a_{\text{H}_2\text{O}}$ от 0,65 до 0,86 без заметной зависимости $a_{\text{H}_2\text{O}}$ от P [24, 78]. В этих комплексах распространены абиссофобные минералы типа пренита, цеолитов и др., легко реагирующие с CO_2 при повышении X_{CO_2} во флюиде до нескольких процентов [19, 27, 28].

Количественная модель флюидного режима метаморфических процессов, таким образом, должна учитывать следующие эмпирические закономерности:

повышение давления в высоко- и среднетемпературных метаморфических процессах приводит к прогрессивному понижению $a_{\text{H}_2\text{O}}$ от 0,8–0,9 при $P \approx 0,3$ ГПа до 0,3–0,5 и менее при $P = 0,8$ –0,9 ГПа;

независимость при низкотемпературных процессах "эмбрионального" метаморфизма $a_{\text{H}_2\text{O}}$ от давления до 1,1 ГПа;

значения $a_{\text{H}_2\text{O}}$ при образовании гранулитов всегда ниже, чем зональных комплексов складчатых областей, и остаются строго фиксированными на регрессивном этапе;

концентрация CO_2 , при которой устойчивы любые наблюдаемые в природе ассоциации карбонатсодержащих пород гранулитовой фации, лежат в интервале 5–15 мол.%; модель преимущественно углекислотного (> 50 мол.%) состава метаморфического флюида требует особых режимов для формирования парагенезисов с абиссофобными минералами — пренитом, пумпеллиитом и др. при низкотемпературных и с волластонитом, гроссуляром — при высокотемпературных процессах.

ТЕРМОДИНАМИКА И МОДЕЛЬ МЕТАМОРФИЧЕСКОГО ФЛЮИДА

Целесообразно напомнить основные результаты исследования флюидных систем, необходимые для обоснования предлагаемой модели [83]. Установлено, что при температуре 300–1300 К повышение давления до 1 ГПа приводит к экспоненциальному росту летучести чистой CO_2 и почти линейному — летучести H_2O . Этот эффект лежит в основе фаций глубинности Д.С. Коржинского [15]. Усложнение состава флюида приводит к повышению активностей H_2O и CO_2 за счет взаимодействия компонентов в смеси H_2O – CO_2 и каждого из них с растворенными фрагментами обычных минеральных ассоциаций. Таким образом, для водно-углекислого флюида, содержащего растворенные компоненты равновесных с ним минеральных ассоциаций, наблюдаются только положительные и довольно значительные отклонения от правила Льюиса. Усложнение состава флюида электролитом приводит к появлению качественных различий в зависимостях термодинамических свойств его компонентов от параметров

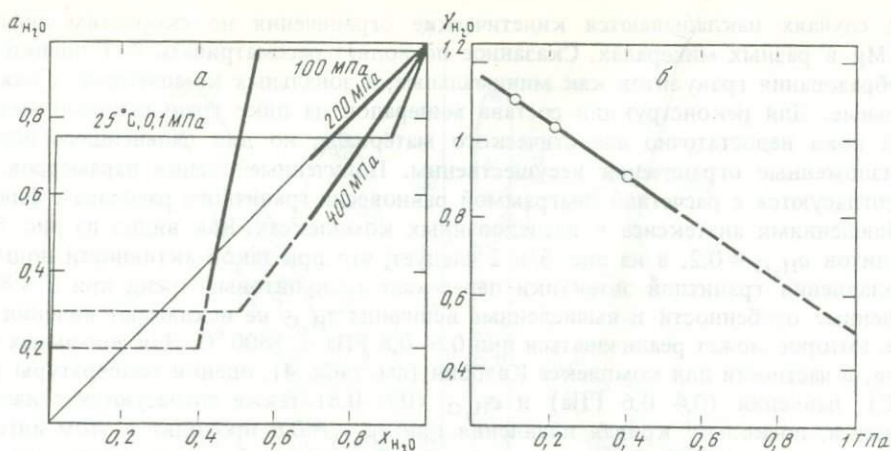


Рис. 6. Диаграммы активность–концентрация (а) и коэффициент активности–давление для $X_{H_2O} = 1 - X_{NaCl} = 0,9$ (б) в водно-солевой системе при 600–700°С

состояния. Если активность CO_2 возрастает при введении в систему электролита (надкритическое высаливание), то изменение активности H_2O зависит от давления (плотности) флюида. При относительно низких давлениях (1–2 кбар) и температурах (500–700°С) в системе $H_2O-NaCl$ $a_{H_2O} \geq X_{H_2O}$, при средних P (~4 кбар) $a_{H_2O} < X_{H_2O}$ [36]. Увеличение давления (плотности раствора) будет еще более понижать a_{H_2O} из-за возрастания степени диссоциации электролита. Эти эффекты иллюстрируются диаграммой на рис. 6, где приведены экспериментальные данные по зависимости $a_{H_2O}-X_{H_2O}$ для трех значений давления и зависимость от давления $\gamma_{H_2O} = a_{H_2O}/X_{H_2O}$ при $X_{H_2O} = 0,9$. Экстраполяция до 1 ГПа приводит к величинам $\gamma_{H_2O} \approx 0,5$, что указывает на принципиально возможный эффект понижения активности воды в растворах электролитов с ростом давления. Порядок величин γ_{H_2O} согласуется с наблюдаемой эмпирической зависимостью активности воды от давления для зональных метаморфических комплексов. Концентрация электролита, для которой построен график на рис. 6, б, вполне возможна ($X_{H_2O} = 0,9$) и соответствует 26,5 мас.% NaCl, что близко к насыщенности в нормальных условиях. В принципе модель водно-хлоридного флюида можно было бы принять как базовую для регионального метаморфизма, но в ее рамках трудно объяснить сохранение на очень низком уровне a_{H_2O} для гранулитов регрессивной стадии. Изменение $P-T$ параметров по тренду гранулитов (см. рис. 6), оставаясь в области надкритических температур, должно приводить к повышению a_{H_2O} до значений, близких к 1.

Заметим также, что водно-хлоридная модель с концентрацией хлоридов выше насыщенности при нормальных условиях, во-первых, не противоречит результатам исследования флюидных включений, поскольку водно-солевые их типы известны в гранулитах [86], во-вторых, из-за ограниченной растворимости CO_2 в концентрированных солевых растворах согласуется и с фактами существования почти чисто углекислотных включений.

Перечисленные эффекты практически исчерпывают возможные варианты пересчета термодинамических величин – летучести и активности компонентов – на их концентрацию в обычном флюиде. Для анализа режима CO_2 упомянутых термодинамических эффектов достаточно: можно понять, почему при сравнительно низкой концентрации этого компонента (10 мол.% и менее) повышение давления приводит к интенсивной карбонатизации. При анализе режима H_2O эта модель не объясняет всей совокупности наблюдений, но прежде чем вводить процессы, приводящие к эволюции состава флюида, необходимо рассмотреть некоторые дополнительные эффекты.

Общей характеристикой обсуждаемых процессов регионального метаморфизма является высокое давление, по величине близкое к пределу прочности поликристаллических пород. В таких условиях флюид не может существовать так же "свободно", как до $P \approx 1$ кбар, — пористость уменьшается с ростом давления по суммарному объему и характеристическим размерам.

В последние годы эксперименты [65] и расчеты на основе осмотической теории адсорбции [34] показали, что между свободным объемом и микропорами компоненты перераспределяются с обогащением тонких пор водой. Для флюида системы $\text{CO}_2\text{—H}_2\text{O}$ 70–80 мол.% H_2O в микропорах соответствуют равновесной концентрации воды в свободном объеме — 20–30 мол.%. А именно свойства флюида в свободном объеме включаются в таблицы термодинамических величин и реализуются в петрологических экспериментах.

Термодинамические эффекты, возникающие при уменьшении размера пор, исследованы методами молекулярной динамики и интегральных уравнений [6]. Оказалось, что в системе H_2O —кварц с реалистическими атом-атомными потенциалами взаимодействия в порах размером менее 100 \AA уже заметно понижается летучесть воды. При температуре 700°C и плотности $0,8 \text{ г/см}^3$, что соответствует давлению в объемной фазе 5,8 кбар, в плоской поре шириной 30 \AA $a_{\text{H}_2\text{O}} = 0,7$, а нормальная составляющая тензора давления — 7,3 кбар (в микропорах давление неизотропно). В сферической поре диаметром 30 \AA при тех же T и P $a_{\text{H}_2\text{O}} = 0,2$, $P = 13$ кбар. Хотя зависимость характеристических размеров пор от давления для метаморфических пород неизвестна, обсуждаемый эффект должен вносить вклад в термодинамические свойства компонентов флюида. Неясно только, какова роль этого вклада и в каких условиях он является определяющим.

Свойства флюида в тонкопористой среде и свойства самой среды лишь начинают изучаться, но некоторые результаты уже дают ключ к пониманию флюидного режима. Установлено, что при $P_{\text{общ}} = P_{\text{фл}}$ изменение температуры приводит к значительному тепловому разуплотнению пород [5] и после цикла нагрузок при 700°C и $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ кбар более 80% микротрещин имеет ширину $> 10^3 \text{ \AA}$ (до цикла ~100% трещин имеют ширину менее 500 \AA). При $P_{\text{общ}} > P_{\text{фл}}$ и $T \geq 400^\circ\text{C}$ системы трещин закрываются и порода становится газонепроницаемой [34]. Регрессивный тренд гранулитов в связи с отмиранием теплового источника на этапе воздымания ближе ко второму условию ($P_{\text{общ}} \geq P_{\text{фл}}$), поэтому здесь вклад поверхностных эффектов будет возрастать. Реализация размерных эффектов пористой среды имеет два главных следствия: уменьшение активности воды и распределение компонентов между порами различных размеров: в микротрещинах ($< 10^3 \text{ \AA}$) основной компонент вода, в микрообъемах — двуокись углерода. Такая модель полностью согласуется со всеми эмпирическими фактами, перечисленными в начале статьи, включая и результаты хроматографического анализа валового состава включений флюида из метаморфических пород и мономинеральных фракций из них [31]. Кажущееся противоречие с данными по флюидному режиму "эмбрионального" метаморфизма [24], где $a_{\text{H}_2\text{O}} \approx 0,8\text{—}1$ при P до 1 ГПа, легко объясняется с чисто геологических позиций: зоны "эмбрионального" метаморфизма формируются на границе участков литосферы с резко различными термальными режимами. В силу гидродинамических ограничений в них должны существовать условия $P_{\text{фл}} \approx P_{\text{общ}}$, при которых размерные эффекты заметно не влияют на свойства компонентов флюида. Кроме того, температуры здесь сравнительно низкие и соответственно низка пластичность пород.

Как следует из изложенного, широкие вариации соотношений активность—концентрация компонентов позволяют избежать сложных моделей эволюции состава флюида с недоказуемыми причинами, а для всего набора метаморфических фаций ограничиться наиболее простой и естественной моделью. Поскольку преимущественно водный флюид согласуется с известными петрологическими данными, за основу целесообразно взять его состав, полученный иным методом (для независимого контроля). Расчеты [9] кларковых содержаний компонентов дают для современной литосферы

в целом: $X_{H_2O} \approx 0,92$, $X_{CO_2} \approx 0,05$, $X_{Cl} \approx 0,01$, $\Sigma F, S, N$ и др. $\approx 0,02$. Для литосферы (без гидро- и атмосферы) $X_{H_2O} = 0,85$, $X_{CO_2} = 0,1$. Все составы, лежащие в этих интервалах концентраций с учетом рассмотренных выше термодинамических соотношений, согласуются с количественными оценками параметров минералообразования при региональном метаморфизме.

ОГРАНИЧЕНИЯ МОДЕЛИ И ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Мы попытались связать широкие вариации величин активности воды и углекислоты в процессах метаморфизма в первую очередь с изменениями соотношений активность—концентрация. Учет термодинамических эффектов в системе H_2O-CO_2 —электролит—метаморфическая порода показывает, что высоким значениям химического потенциала CO_2 и низким — H_2O могут соответствовать низкие концентрации во флюиде CO_2 и высокие — H_2O . Однако это не означает полного отказа от идей эволюции концентрации компонентов флюида во времени, пространстве и в зависимости от специфики геологической обстановки.

В работе практически не рассматривались вопросы, связанные с химическими реакциями во флюидной фазе. Расчеты газовых равновесий в модельной системе $C-O-H$ [25, 66] показывают, что концентрация газовых частиц сильно зависит от равновесной летучести кислорода. Если значения f_{O_2} близки к буферу кварц—фаялит—магнетит (наиболее обычные условия для гранулитов [26, 66]), то восстановленные компоненты (H_2 , CH_4 , CO) не играют заметной роли в составе флюида.

Д.С. Коржинский [16] первым предположил, что химический потенциал (летучесть) кислорода не является фактором метаморфизма, а зависит от реакций, протекающих в пределах конкретных толщ. Впоследствии эта гипотеза неоднократно подтверждалась качественными парагенетическими данными и количественными расчетами [32, 82]. Поэтому вполне вероятно, что в локальных участках существовали условия, при которых могли образоваться значительные количества восстановленных газов.

Проблема азота, значительные количества которого обнаруживаются иногда во флюидных включениях [10, 29, 86], пока далека от решения — существующие петрологические методы не позволяют оценить его летучесть из парагенетических соотношений.

В некоторых случаях большой вклад в общий бюджет тепла и газовых компонентов могут вносить процессы, связанные с внедрением и кристаллизацией синметаморфических интрузий.

В рамках вопросов, непосредственно обсуждаемых в работе, есть ряд проблем, нуждающихся в дальнейшем исследовании и уточнении. В первую очередь это касается времени появления биотита в гранулитовых парагенезисах. Соотношения минералов в шлифах [26, 79] и сравнительная геотермобарометрия [2] свидетельствуют о том, что биотит часто образуется позже безводных минералов. Поэтому не исключено, что в условиях максимума метаморфизма активность H_2O могла быть ниже тех значений, которые определяются по равновесиям с участием биотита. Из-за того, что не всегда по образцам удается оценить максимальные $P-T$ параметры, по-видимому, возникает и "магматитовый парадокс", когда расчетные значения $P-T-a_{H_2O}$ не попадают в поле плавления гранитной эвтектики, хотя в породах отчетливы петрографические признаки анатексиса [33].

Тем не менее предлагаемая модель эволюции флюидного режима метаморфизма учитывает, на наш взгляд, наиболее значимые эффекты, изученные экспериментально и установленные эмпирически в последнее время: эффект высаливания, влияние пористости среды на активность флюидных компонентов, данные о составе флюида по газово-жидким включениям, минералогической геотермобарометрии и расчетов минеральных равновесий. Сопоставляя полученные результаты с первыми эмпирическими оценками P_{H_2O} при региональном метаморфизме, выполненными около

20 лет назад [18, 22], мы пришли к выводу, что привлечение точных экспериментальных и расчетных методов не вносит каких-либо принципиально новых открытий в проблему флюидного режима, но позволяет выявить особенности его эволюции в комплексах различных геотектонических и структурных обстановок и по-новому взглянуть на ее причины.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аранович Л.Я. Биотит-гранатовые равновесия в метапелитах. I. Термодинамика твердых растворов и минальных реакций // Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1983. Вып. 11, С. 121–136.
2. Аранович Л.Я. Биотит-гранатовые равновесия в метапелитах. II. Оценка T , P и f_{H_2O} // Там же. 1984. Вып. 12. С. 92–103.
3. Аранович Л.Я., Косякова Н.А. Равновесие кордиерит = ортопироксен + кварц: Экспериментальные данные и термодинамика тройного Fe-Mg-Al твердого раствора ортопироксена // Геохимия. 1986. № 8. С. 1181–1201.
4. Аранович Л.Я., Подлесский К.К., Косякова Н.А. Термодинамика гранат-кордиерит-ортопироксеновых равновесий // Докл. АН СССР. 1986. 291, № 4. С. 945–949.
5. Балашов В.Н., Зарайский Г.П. Экспериментальное и теоретическое исследование процесса разуплотнения горных пород при нагревании // Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1982. Вып. 10. С. 69–109.
6. Белоножко А.Б., Шмулович К.И. Исследование плотного флюида в микропорах методом молекулярной динамики // Геохимия. 1986. № 11. С. 1523–1534.
7. Вишняков В.Н., Резницкий Л.З. Слюдянская волластонитоносная провинция (Южное Прибайкалье) // Динамика земной коры Восточной Сибири. Новосибирск: Наука, 1978. С. 63–66.
8. Добрецов Н.Л. Значение парциального давления H_2O и CO_2 в метаморфических системах // Докл. АН СССР. 1966. 166, № 6. С. 1425–1428.
9. Добрецов Н.Л., Ревердатто В.В., Соболев В.С. и др. Фации метаморфизма. М.: Недра, 1970. 480 с.
10. Долгов Ю.А., Бакуленко И.Т., Томиленко А.А., Чупин В.В. Метаморфическое и магматическое минералообразование по данным термобарогеохимии // Геология и геофизика. 1984. № 12. С. 41–43.
11. Дорогокупец П.И., Карпов И.К. Термодинамика минералов и минеральных равновесий. Новосибирск: Наука, 1984. 185 с.
12. Жариков В.А., Иванов И.П., Фонарев В.И. Минеральные равновесия в системе $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$. М.: Наука, 1972. 320 с.
13. Иванов И.П., Гусынин В.Ф. Устойчивость парагонита в системе $SiO_2-NaAlSi_3O_8-Al_2O_3-H_2O$ // Геохимия. 1970. № 7. С. 801–811.
14. Коржинский Д.С. Термодинамика и геология некоторых метаморфических реакций с выделением газовой фазы // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. 1935. Ч. 64, № 1. С. 20–38.
15. Коржинский Д.С. Факторы минеральных равновесий и минералогические фации глубинности. М.: Изд-во АН СССР, 1940. 130 с. (Тр. ИГи АН СССР; Вып. 12).
16. Коржинский Д.С. Физико-химические основы анализа парагенезисов минералов. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 288 с.
17. Курепин В.А. Термодинамика многокомпонентных твердых растворов и геологическая термобарометрия. Киев: Наук. думка, 1981. 200 с.
18. Маракушев А.А. Термодинамика метаморфической гидратации минералов. М.: Наука, 1968. 200 с.
19. Маракушев А.А. Петрология метаморфических горных пород. М.: Изд-во МГУ, 1973. 380 с.
20. Новгородов П.Г., Шкодзинский В.С. Эксперименты по плавлению гранита в смесях H_2O-CO_2 и некоторые вопросы гранитообразования // Геохимия. 1974. № 5. С. 941–950.
21. Перцев Н.Н. Высокотемпературный метаморфизм и метасоматизм карбонатных пород. М.: Наука, 1977. 255 с.
22. Перчук Л.Л. Термодинамический режим глубинного петрогенеза. М.: Наука, 1973. 318 с.
23. Перчук Л.Л. Проблемы эволюции метаморфизма щитов и складчатых областей // XXVII МГК: Тез. докл. М.: Наука, 1983. Т. 4. С. 416–417.
24. Перчук Л.Л., Аранович Л.Я. Режим метаморфизма погребения // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1979. № 11. С. 57–70.
25. Перчук Л.Л., Лаврентьева И.В. Контроль состава магматического и метаморфического флюида в глубинах Земли // Проблемы физико-химической петрологии. М.: Наука, 1979. Т. 2. С. 75–87.
26. Перчук Л.Л., Лаврентьева И.В., Аранович Л.Я. и др. Биотит-гранат-кордиеритовые равновесия и эволюция метаморфизма. М.: Наука, 1983. 196 с.
27. Плюснина Л.П. Экспериментальное исследование метаморфизма базитов. М.: Наука, 1983. 159 с.
28. Плюснина Л.П., Лихойдов Г.Г. К вопросу о происхождении глаукофансодержащих пород на примере Северо-Запада Камчатской области // Докл. АН СССР. 1979. 246, № 5. С. 1203–1205.

29. Томиленко А.А., Чупин В.П. Термобаро-геохимия метаморфических комплексов. Новосибирск: Наука, 1983. 320 с.
30. Федькин В.В. Неравновесные минеральные ассоциации как показатель метаморфической эволюции алюмосиликатных комплексов // Геология метаморфических комплексов. Свердловск: СГИ, 1982. Вып. 9. С. 63–71.
31. Флюидный режим метаморфизма // Под ред. Ф.А. Летникова, Ю.В. Комарова. Новосибирск: Наука, 1980. 192 с.
32. Фонарев В.И. Минеральные равновесия железистых формаций докембрия. М.: Наука, 1986. 362 с.
33. Шкодзинский В.С. Проблемы физико-химической петрологии и генезиса гранитоидов: (На примере Алданского щита). Новосибирск: Наука, 1976. 224 с.
34. Шмонов В.М., Вострокнутова З.Н., Витовтова В.М. О возможном влиянии адсорбции на концентрацию флюида в порах и газовой-жидких включениях // Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1984. Вып. 12. С. 78–84.
35. Шмулович К.И. Экспериментальное исследование границ устойчивости гроссуляра и волластонита в системе H_2O-CO_2 до 6 кбар // Геохимия. 1977. № 12. С. 1806–1816.
36. Шмулович К.И. Двуокись углерода в высокотемпературных процессах минералообразования: Автореф. дис. ... д-ра геол.-минерал. наук. Черногоровка: ОИХФ АН СССР, 1983. 40 с.
37. Шмулович К.И., Шмонов В.М. Таблицы термодинамических свойств газов и жидкостей. Вып. 3. Двуокись углерода. М.: Изд-во стандартов, 1978. 167 с.
38. Шмулович К.И., Шмонов В.М., Мазур В.А., Калиничев А.Г. Соотношения $P-V-T$ и активность–концентрация в системе H_2O-CO_2 // Геохимия. 1980. № 12. С. 1807–1824.
39. Allen J.M., Fawcett J.J. Zoisite-anorthite-calcite stability relations in H_2O-CO_2 fluids at 5000 bars – an experimental and SEM study // J. Petrol. 1982. 23. N 2. P. 215–239.
40. Aranovich L.Ya. Thermodynamics of multi-component solid solutions and geothermobarometry // Abstr. IMA 14th Gen. Meet. Stanford: Stranford Univ. press, 1986. P. 328–329.
41. Aranovich L.Ya., Podlesskii K.K. The cordierite-garnet-sillimanite-quartz equilibrium: experiments and applications // Kinetics and equilibrium in mineral reactions. N.Y.: Springer, 1983. P. 173–198.
42. Ashworth J.R., Evergen M.M. Plagioclase relations in pelites, Central Menderes Massif, Turkey. I. The peristerite gap with coexisting kyanite // J. Metamorph. Geol. 1985. 3. P. 207–218.
43. Bohlen S.R., Boettcher A.L., Wall V.J., Clemens J.D. Stability of phlogopite-quartz and sanidine-quartz: a model for melting in the lower crust // Contribs Mineral. and Petrol. 1983. 83, N 3/4. P. 270–277.
44. Bohlen S.R., Wall V.J., Boettcher A.L. Experimental investigations and geological applications of equilibria in the system $FeO-TiO_2-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ // Amer. Miner. 1983. 68. P. 1049–1058.
45. Bowen N.L. Progressive metamorphism of siliceous limestone and dolomite // J. Geol. 1940. 48. P. 225–274.
46. Bowers T.S., Helgeson H.C. Calculation of the thermodynamic and geochemical consequences of nonideal mixing in the system H_2O-CO_2-NaCl on phase relations in geologic system: metamorphic equilibria at high pressures and temperatures // Amer. Miner. 1983. 68. P. 1059–1075.
47. Chatterjee N.D. The upper stability limit of the assemblage paragonite + quartz and its natural occurrences // Contribs Mineral. and Petrol. 1972. 34, N 4. P. 288–303.
48. Chatterjee N.D., Flux S. Thermodynamic mixing properties of muscovite-paragonite crystalline solutions at high temperatures and pressures, and their geological applications // J. Petrol. 1986. 27, N 3. P. 677–693.
49. Chatterjee N.D., Johannes W. Thermal stability and standard thermodynamic properties of synthetic 2M muscovite, $KAl_2AlSi_3O_{10}(OH)_2$ // Contribs Mineral. and Petrol. 1974. 48, N 2. P. 89–114.
50. Egger D.H., Kadik A.A. The system $NaAlSi_3O_8-H_2O-CO_2$ to 20 kbar pressure. I. Compositional and thermodynamic relations of liquids and vapors coexisting with albite // Amer. Miner. 1979. 64. P. 1036–1048.
51. England P.C., Richardson S.W. The influence of erosion upon the mineral facies of rocks from different metamorphic environments // J. Geol. Soc. 1977. 134. P. 201–213.
52. Ferry J.M. A comparative study of geothermometers and geobarometers in pelitic schists from South-Central Maine // Amer. Miner. 1980. 65, N 2. P. 720–732.
53. Fletcher C.J., Greenwood H.J. Metamorphism and structure of Penfold Creek Area, near Quesnel Lake, British Columbia // J. Petrol. 1979. 20, N 4. P. 743–794.
54. Froese E. The assemblage quartz-K feldspar-biotite-garnet-sillimanite as an indicator of P_H_2O-T conditions // Canad. J. Earth Sci. 1973. 10. P. 1575–1579.
55. Grew E.S. Granulite-facies metamorphism at Molodzhnaya Station, East Antarctica // J. Petrol. 1981. 22, N 3. P. 297–336.
56. Haar L., Gallaher J.S., Kell G.S. The anatomy of the thermodynamic surface of water: the formulation and comparisons with data // Proc. 8th Symp. Thermophys. Prop. / Ed. J.V. Sengers. N.Y.: ASME, 1982. Vol. 11. P. 298–302.
57. Harley S.L. Garnet-orthopyroxene-bearing granulites from Enderby Land, Antarctica: metamorphic pressure-temperature-time evolution of the Archean Napier Complex // J. Petrol. 1985. 26, N 4. P. 819–856.

58. Helgesson H.C., Delany J.M., Nesbitt H.W., Bird D.K. Summary and critique of the thermodynamic properties of rockforming minerals // Amer. J. Sci. A. 1978. 278, 229 p.
59. Hodges K.V., Spear F.S. Geothermometry, geobarometry and the Al_2SiO_5 triple point at Mt. Moosilauke, New Hampshire // Amer. Miner. 1982. 67. P. 1118–1134.
60. Holdaway M.J. Stability of andalusite and the aluminium silicate phase diagram // Amer. J. Sci. 1971. 271, N 2. P. 97–131.
61. Holdaway M.J., Lee S.M. Fe-Mg cordierite stability in high-grade pelitic rocks based on observations // Contribs Mineral. and Petrol. 1977. 63, N 2. P. 175–198.
62. Hormann P.K., Raith M., Raase P. et al. The granulite complex of Finnish Lapland: petrology and metamorphic conditions in Ivalo-Jokijarvi area // Bull. Geol. Surv. Finl. 1980. 308. 100 p.
63. Hoschek G. Phase relations of a simplified marble rock system with application to the Western Hohe Tauern (Austria) // Contribs Mineral. and Petrol. 1980. 73, N 1. P. 53–68.
64. Janardhan A.S., Newton R.C., Hansen E.C. The transformation of amphibolite facies gneiss to charnockite in Southern Karnataka and Northern Tamil Nadu, India // Ibid. 1982. 79. P. 130–149.
65. Johannes W., Schreyer W. Experimental introduction of CO_2 and H_2O into Mg-cordierite // Amer. J. Sci. 1981. 281, N 3. P. 299–317.
66. Lamb W.M., Valley J.W. C-O-H fluid calculations and granulite genesis // Deep Proterozoic crust. Dordrecht, 1985. P. 119–131. (Proc. NATO Adv. Study Inst.).
67. Lang H.M., Rice J.M. Regression modelling of metamorphic reactions in metapelites, Snow Peak, Northern Idaho // J. Petrol. 1985. 26, N 4. P. 857–888.
68. Lasaga A.C. Geospeedometry: An extension of geothermometry // Kinetics and equilibrium in mineral reactions. N.Y.: Springer, 1983. P. 81–114.
69. Loomis T.P., Nimick F.B. Equilibrium in Mn-Fe-Mg aluminous pelitic compositions and the equilibrium growth of garnet // Canad. Miner. 1982. 20. P. 393–410.
70. Mohr D.W., Newton R.C. Kyanite-staurolite metamorphism in sulfidic schists of the Anakeesta formation, Great Smoky Mountains, North Carolina // Amer. J. Sci. 1983. 283, N 2. P. 97–134.
71. Motoyoshi Y., Matsueda H. Archean granulites from mt. Riser-Larsen in Enderby Land, East Antarctica // Mem. Nat. Inst. Polar Res. 1983. Spec. 28. P. 103–125.
72. Mukherjee A., Rege S.M. Stability of wollastonite in the granulite facies: some evidences from the Eastern Ghats, India // Neues Jb. Mineral. Abh. 1972. 118, S. 23–42.
73. Newton R.C. Temperature pressure and metamorphic fluid regimes in the amphibolite facies to granulite facies transition zones // Deep Proterozoic crust. Dordrecht, 1985. P. 75–104. (Proc. NATO Adv. Study Inst.).
74. Newton R.C., Charlu T.V., Kleppa O.J. Thermochimistry of the high structural state plagioclases // Geochim. et cosmochim. acta. 1980. 44, N 7. P. 933–941.
75. Newton R.C., Hansen E.C. The origin of Proterozoic and Late Archean charnokites: evidence from field relations and experimental petrology // Geol. Soc. Amer. Mem. 1983. N 161. P. 167–178.
76. Newton R.C., Heselton H.T. Thermodynamics of the garnet-plagioclase- Al_2SiO_5 -quartz geobarometer // Thermodynamics of minerals and melts / Ed. R.C. Newton, A. Navrotsky, B.J. Wood. N.Y.: Springer, 1981. P. 131–147.
77. 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. P. 234–272.
78. Perchuk L.L., Aranovich L.Ya. The thermodynamic regime of metamorphism in the ancient subduction zones // Contribs Mineral. and Petrol. 1980. 75. P. 407–414.
79. Perchuk L.L., Aranovich L.Ya., Podlesskii K.K. et al. Precambrian granulites of the Aldan shield, Eastern Siberia, USSR // J. Metamorph. Geol. 1985. 3. P. 265–310.
80. Perchuk L.L., Podlesskii K.K., Aranovich L.Ya. Calculation of thermodynamic properties of end-member minerals from natural parageneses // Thermodynamics of minerals and melts. N.Y.: Springer, 1981. P. 111–129.
81. Pigage L.C., Greenwood H.J. Internally consistent estimates of pressure and temperature: the staurolite problem // Amer. J. Sci. 1982. 282. P. 943–969.
82. Rumble D. (III). Mineralogy, petrology, and oxygen isotopic geochemistry of the Clugh formation, Black Mountain, Western New Hampshire, US // J. Petrol. 1978. 19. P. 317–340.
83. Schmulovich K.J., Schmonov V.M., Zharkov V.A. The thermodynamics of supercritical fluid system // Adv. Phys. Geochem. 1982. 2. P. 173–190.
84. Skippen G., Trommsdorf W. Invariant phase relations among minerals on $T-X_{CO_2}$ sections // Amer. J. Sci. 1975. 275, N 5. P. 561–572.
85. Slaughter J., Kerrich D.M., Wall V.J. Experimental and thermodynamic study of equilibria in the system $CaO-MgO-SiO_2-H_2O-CO_2$ // Ibid. P. 143–162.
86. Touret J. Fluid regime in Southern Norway: the record of fluid inclusions // Deep Proterozoic crust. Dordrecht, 1985. P. 517–549. (Proc. NATO Adv. Study Inst.).
87. Tracy R.J. High grade metamorphic reactions and partial melting in pelitic schist // Amer. J. Sci. 1978. 278, N 2. P. 150–177.
88. Tracy R.J., Robinson P., Thompson A.B. Garnet composition and zoning in determination of temperature and pressure of metamorphism, Central Massachusetts // Amer. Miner. 1976. 61. P. 762–775.
89. Weisbrood A. Étude expérimentale de l'équilibre grenat-cordierite dans le système Mn-Fe-Al-Si-O-H, à 750°C: Implications thermodynamiques

- ques et pétrologiques // Bull. Soc. Franç. minér. et cristallogr. 1974. 97. P. 261–270.
90. Wones D.R., Dodge F.C.W. The stability of phlogopite in the presence of quartz // Thermodynamics in geology / Ed. D.G. Fraser. Boston: Reidel. 1977. P. 229–247.
91. Wood B.J. The reaction phlogopite+quartz = enstatite+sanidine+H₂O // Progress in experimental petrology. Edinburgh, 1976. P. 17–19. (Nat. Environ. Res. Council. D.; N 6).

УДК 552.11:549.642

В.И. ФОНАРЕВ, А.А. ГРАФЧИКОВ
ДВУПИРОКСЕНОВАЯ ГЕОТЕРМОМЕТРИЯ
(критический анализ)

Теоретические основы физико-химической петрологии, заложенные Д.С. Коржинским [2], создали предпосылки перехода от качественных к строго количественным оценкам условий природного петрогенезиса. Одним из наиболее действенных методов получения количественной физико-химической информации является минералогическая термобарометрия, основанная на закономерностях распределения изоморфных компонентов между сосуществующими минералами. Этот метод в относительно короткое время получил чрезвычайно широкое распространение, однако в практике его использования возникают сложности, связанные с различной достоверностью существующих разнообразных геотермобарометров. Настоящая статья посвящена одному из важнейших геотермометров — двупироксеновому, большое количество разновидностей которого предложено в последние 15 лет. Первые из них [23, 47, 48] вызвали определенный оптимизм при анализе физико-химических условий природного минералообразования. Однако с появлением новых экспериментальных данных (особенно по Fe-Mg минералам) при более тщательном исследовании конкретных геологических объектов обнаружилось заметные противоречия в показаниях различного типа геотермометров, их несоответствия реальной геологической обстановке. Это вызвало вполне обоснованную критику двупироксеновой термометрии и даже ряд весьма пессимистических заключений о ее возможностях [14, 29, 43 и др.]. Действительно, сложилась парадоксальная ситуация, когда множество вариантов двупироксенового геотермометра предлагают исследователю широкий выбор температурных показаний и тем самым, естественно, их обесценивают. Более того, это влечет за собой ошибки петрологической интерпретации, особенно при сопоставлении комплексов, охарактеризованных различными вариантами геотермометра. Очевидно, необходимо критически оценить все геотермометры, объективно выбрать наиболее надежные, дающие близкие показания и использовать только их, оставив остальным лишь историческое значение. Только тогда возможны правильные петрогенетические сопоставления исследований, выполненных на разных геологических объектах. Объективные возможности такой оценки созданы экспериментальными данными последних лет по распределению компонентов между орто- и клинопироксенами для относительно низких температур [20, 29 и др.]. Эти данные совместно с полученными ранее для высокотемпературной области [34, 45] и краевых составов пироксенов [15, 19, 31, 35–37, 46 и др.] позволяют проводить достаточно строгую интерполяцию в широкой области температуры и составов минералов с допустимой экстраполяцией для не исследованных температур. Такой подход, несомненно, более надежен, чем использованная ранее при выводе двупироксеновых геотермометров широкая экстраполяция высокотемпературных данных, полученных в ограниченной по составу минералов области. Даже кажущаяся термодинамическая обоснованность такой экстраполяции не гарантирует от существенных ошибок, поскольку большая часть термодинамических параметров, использованных при выводе геотермометров, получена с различными допущениями и упрощениями, часто на основе одних и тех же экспериментов.

Коэффициенты регрессии уравнений (1) и (2)

Коэффициенты	600–850 °С* (1)	900–1200 °С (1)	900–1200 °С (2)	Коэффициенты	600–850 °С* (1)	900–1200 °С (1)	900–1200 °С (2)
a_0	5,6066	-15,9135	0,0435	b_3	148,9344	-446,5655	119,7173
a_1	13,6767	112,8452	-2,0422	b_4	—	—	-109,3990
a_2	-23,6366	-232,7006	14,2661	c_0	6,9830	-27,1202	-0,2832
a_3	-60,7866	156,3120	-38,4323	c_1	10,0505	212,7500	0,9887
a_4	—	—	34,4206	c_2	-9,1097	-462,5763	27,5921
b_0	-9,9203	44,2986	0,6859	c_3	-85,1719	316,4015	-97,3991
b_1	-25,1949	-313,6564	1,2269	c_4	—	—	88,8668
b_2	30,5070	660,4657	-37,7330				

* В интервале 850–900 °С принимается среднее значение между найденными для низко- и высокотемпературной частей геотермометра.

Такие параметры не являются полностью независимыми, а близки по свойствам к обычным аппроксимационным с типичными для них ограниченными возможностями достоверной экстраполяции.

Новые двупироксеновые геотермометры. Впервые полученные экспериментальные результаты при $T = 750$ и 800 °С [20] позволили нам вывести двупироксеновый геотермометр [7], успешно использованный при анализе физико-химических условий метаморфизма ряда железистых формаций докембрия [6, 8–10]. Термометр получен на основе эмпирической интерполяции наших экспериментальных данных при $T = 750$, 800 °С и данных предыдущих исследований при более высоких температуре и давлении [34], а также в краевых системах [31, 32, 35]. При этом не были учтены тогда еще не опубликованные данные для $T = 900$, 1000 °С [45] и появившиеся позднее экспериментальные результаты 810 – 815 , 910 и 990 °С [29], позволяющие уточнить работу геотермометра в интервале 800 – 1200 °С. Все это было использовано нами при оценке термодинамических функций клинопироксена [1], которые позволяют рассмотреть все соотношения между орто- и клинопироксеном (в широком интервале T – P параметров), включая температурные закономерности обмена Fe, Mg и Ca. Для их аналитического представления мы, как и ранее [7], предпочли эмпирический подход. Выполнена статистическая обработка всего массива конкретных экспериментальных данных в интервале 750 – 1200 °С. Кроме того, для $T < 750$ °С были дополнительно использованы экстраполяционные данные по составам пироксенов, полученные в предыдущей работе [7]. Для этого массива методом наименьших квадратов были найдены уравнения регрессии для трех переменных в виде:

$$y_1 = [(a_0 + b_0 t + c_0 t^2)x + (a_1 + b_1 t + c_1 t^2)x^2 + (a_2 + b_2 t + c_2 t^2)x^3 + (a_3 + b_3 t + c_3 t^2)x^4] / n, \quad (1)$$

$$y_2 = [(a_0 + b_0 t + c_0 t^2) + (a_1 + b_1 t + c_1 t^2)x + (a_2 + b_2 t + c_2 t^2)x^2 + (a_3 + b_3 t + c_3 t^2)x^3 + (a_4 + b_4 t + c_4 t^2)x^4] / n. \quad (2)$$

Уравнение (1) описывает соотношение между железистостью Or_{px}^1 и Cr_{px} , уравнение (2) – между кальциевостью и железистостью Cr_{px} в ассоциации с Or_{px} ; $x = X_{Cr_{px}}^{Fe} = Fe / (Fe + Mg + Ca)$ или $Fe / (Fe + Ca + Mg + \Sigma \text{ примесей})$; $y_1 = X_{Or_{px}}^{Fe} = Fe / (Fe + Mg + Ca)$ или $Fe / (Fe + Ca + Mg + \Sigma \text{ примесей})$, $y_2 = X_{Cr_{px}}^{Ca} = Ca / (Fe + Mg + Ca)$; $Fe = Fe^{2+} + Fe^{3+}$; $t = 10^3 / T$, К. Коэффициенты регрессии a_i , b_i , c_i представлены в табл. 1. Для

¹ Приняты следующие условные сокращения: Cr_{px} – клинопироксен; Di – диопсид; En – энстатит; Fs – ферросилит; Hd – геденбергит; Or_{px} – ортопироксен.

более точного соответствия экспериментальным данным для уравнения (1) они найдены отдельно для интервалов температуры 600–850 и 900–1200 °С. Параметр n — эмпирическое выражение поправки на давление (P , кбар), полученное из термодинамических данных. В уравнении (1) $n = 1 - (0,35 - x) P \cdot 10^{-2}$ — для низкотемпературной и $n = 1 - (0,5 - x) P \cdot 10^{-2}$ — для высокотемпературной частей. Для уравнения (2) $n = 1 - (0,5 - x) P \cdot 1,2 \cdot 10^{-2}$. Найденные коэффициенты регрессии описывают массив экспериментальных данных со стандартной ошибкой (σ), равной $\pm 0,016$ для интервала 750–1200 °С [уравнение (1)] и $\pm 0,013$ для интервала 900–1200 °С [уравнение (2)]. После несложных преобразований уравнения (1) и (2) приводятся к виду:

$$\alpha + \beta t + \gamma t^2 = 0, \quad (3)$$

где для уравнения (1)

$$\alpha = a_0 x + a_1 x^2 + a_2 x^3 + a_3 x^4 - y_1 n, \quad (4)$$

$$\beta = b_0 x + b_1 x^2 + b_2 x^3 + b_3 x^4, \quad (5)$$

$$\gamma = c_0 x + c_1 x^2 + c_2 x^3 + c_3 x^4; \quad (6)$$

для уравнения (2):

$$\alpha = a_0 + a_1 x + a_2 x^2 + a_3 x^3 + a_4 x^4 - y_2 n, \quad (7)$$

$$\beta = b_0 + b_1 x + b_2 x^2 + b_3 x^3 + b_4 x^4, \quad (8)$$

$$\gamma = c_0 + c_1 x + c_2 x^2 + c_3 x^3 + c_4 x^4. \quad (9)$$

Из двух возможных решений уравнения (3), как показала проверка с использованием экспериментальных данных, реально только одно:

$$T, (\text{K}) = \frac{2\gamma \cdot 10^3}{-\beta + \sqrt{\beta^2 - 4\gamma\alpha}}, \quad (10)$$

являющееся аналитическим выражением геотермометров (би- и "мономинерального")¹. При использовании геотермометра (биминерального) сначала проверяются его показания для низкотемпературной части, которые и принимаются, если $T < 850$ °С. В противном случае проверяется высокотемпературная часть и принимаются значения для $T \geq 900$ °С. В интервале 850–900 °С лучшие результаты дает использование средних значений между полученными для низко- и высокотемпературной частей геотермометра. Поскольку изменение кальциевости S_{rx} с температурой (ниже 850–900 °С) становится уже незначительным, то уравнение регрессии (2) решалось лишь для интервала 900–1200 °С и "мономинеральный" геотермометр может быть использован для температур не ниже 850–900 °С. На рис. 1 представлены изотермы распределения железа между Or_x и S_{rx} при $P = 5$ кбар, а на рис. 2 — изменение состава S_{rx} в ассоциации с Or_x в зависимости от температуры ($P = 5$ кбар). Эти диаграммы построены на основании данных уравнений (1)–(9) и табл. 1.

Сопоставление с экспериментальными данными. Для оценки "работоспособности" различных типов двупироксенового геотермометра был выполнен их сравнительный анализ. Главным и объективным критерием этого является, очевидно, соответствие показаний геотермометров имеющимся экспериментальным данным. Петрогенетические оценки также могут служить одним из критериев надежности геотермометров. Однако при этом во многих случаях трудно избежать субъективизма вследствие недостаточной надежности и противоречивости независимых температурных оценок условий природного минералообразования.

В табл. 2 представлены различные варианты двупироксенового геотермометра, ко-

¹ Для биминерального геотермометра расчет проводится с учетом составов и Or_x и S_{rx} ; для "мономинерального" — учитывается состав лишь S_{rx} (в ассоциации с Or_x).

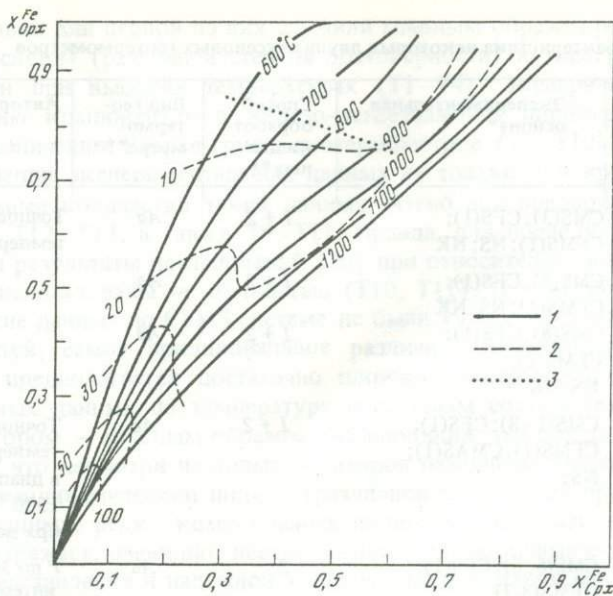


Рис. 1. Изотермы распределения железа между сосуществующими орто- и клинопироксенами при $P = 5$ кбар

1 — изотермы распределения; 2 — изолинии вероятных ошибок ($^{\circ}\text{C}$) двупироксенового геотермометра [биминерального, уравнения (4)–(6), (10)] при возможной ошибке в определении железистости клинопироксена (± 1 мол.%); 3 — граница устойчивости ассоциации $\text{Orpx} + \text{Cpx} + \text{Ol} + \text{Q}$

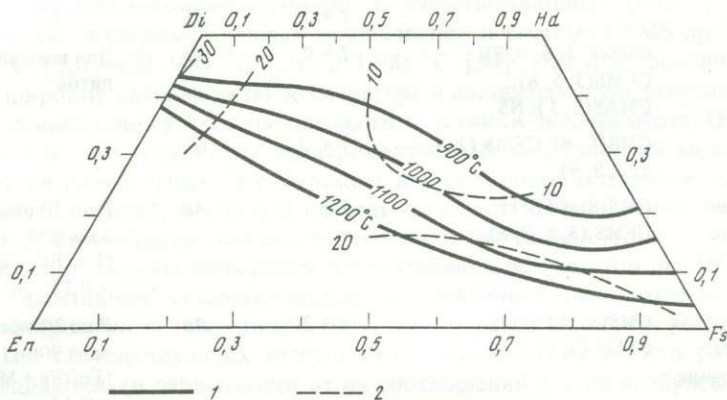


Рис. 2. Изотермы соотношения Fe, Mg и Ca компонентов в клинопироксенах, сосуществующих с ортопироксенами, при $P = 5$ кбар

1 — изотермы составов; 2 — изолинии вероятных ошибок ($^{\circ}\text{C}$) геотермометра [”мономинерального”, уравнения (7)–(10)] при возможной ошибке в определении кальциевости клинопироксена (± 1 мол.%)

торы потенциально могут использоваться для термометрии метаморфических и относительно малоглубинных магматических комплексов. Не включены в табл. 2 и не рассмотрены ниже многочисленные геотермометры, полученные для маложелезистых глубинных пород мантийного происхождения (например, по Л.Л. Перчуку [3], И.Д. Рябчикову [4] и др.). Не рассматривается также большая часть ранних графических геотермометров [41 и др.] и те из них, которые впоследствии были пересмотрены самими авторами [29 и др.] либо признаны этими авторами непригодными [42, 43]. Выделяются две основные группы геотермометров (см. табл. 2). Экспери-

Характеристика некоторых дупироксеновых геотермометров

№ геотермометра	Источник	Экспериментальная основа*	Способ обработки данных**	Вид геотермометра***	Авторские ограничения
T1	[48]	CMS(3); CFS(1); CFMS(1); NS; NK	1 + 2	Aa	Точность определения температуры $\pm 70^\circ\text{C}$
T2	[23]	CMS(5); CFS(1); CFMS(1); NS; NK	1 + 2	Aa	
T3		CMS(8); CFS(1); CFMS(1); NS; NK	1 + 2	Aa	
T4	[47]	CMS(1-8); CFS(1); CFMS(1); CMAS(1); NS;	1 + 2	Aa	Точность определения температуры $\pm 70^\circ\text{C}$ в диапазоне $785-1500^\circ\text{C}$ и Al_2O_3 в Crx до 10 вес.%
T5	[7]	CMS(6, 8); CFS(1); CFMS(3,7)	2	Aa	P до 30 кбар; для интервала $600-1200^\circ\text{C}$
T6	[26]	CMS(8); CFMS(4); NK	1 + 2	Aa	Точность определения температуры $\pm 60^\circ\text{C}$
T7	[5]	CMS(5, 6, 8); CFS(1); CFMS(2, 3, 5, 6); CMAS(2)	1	Aa	
T8			1 + 2	Ab	
T9	[13]	CMS(4, 5, 6, 8, 9); CFMS(3, 5, 8); CMAS(2, 3); NS	1 + 2	Ab	Для мантийных перцолитов
T10	[18]	CMS(1-8); CFMS(3, 4, 5, 7, 8, 9)	1 + 2	G	
T11					
T12	Настоящая работа (1)	CMS(8); CFS(1); CFMS(3, 5, 7, 8)	1 +	Aa	P до 20 кбар; для интервала $600-1200^\circ\text{C}$ $[\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Mg} + \text{Ca})]_{\text{Crx}} > 0,15$
T13	Настоящая работа, уравнение (2)	CMS(8); CFS(1); CFMS(3, 5, 7, 8)	1 + 2	Aa	P до 20 кбар; для интервала $900-1200^\circ\text{C}$ $[\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Mg} + \text{Ca})]_{\text{Crx}} > 0,1$

*Система CMS: 1 [15] - $T = 800-1400^\circ\text{C}$, $P = 0,001-1$ кбар; 2 [19] - $T = 950-1800^\circ\text{C}$, $P = 30$ кбар; 3 [19] - $T = 950-1800^\circ\text{C}$, $P = 30$ кбар; 4 [46] - $T = 900-1300^\circ\text{C}$, $P = 2, 5, 10$ кбар; 5 [37] - $T = 1100-1500^\circ\text{C}$, $P = 30$ кбар; 6 [35] - $T = 900-1500^\circ\text{C}$, $P = 5-40$ кбар; 7 [36] - $T = 1500-1700^\circ\text{C}$, $P = 20, 30$ кбар; 8 [31] - $T = 850-1400^\circ\text{C}$, $P = 15, 20$ кбар; 9 [16] - $T = 1100-1500^\circ\text{C}$, $P = 40-60$ кбар. Система CFS: 1 [32] - $T = 700-1000^\circ\text{C}$, $P = 20$ кбар. Система CFMS: 1 [44] - $T = 850-950^\circ\text{C}$, $P = 15$ кбар; 2 [33] - $T = 810^\circ\text{C}$, $P = 15$ кбар; 3 [34] - $T = 1200^\circ\text{C}$, $P = 30$ кбар; 4 [39] - $T = 970, 1040^\circ\text{C}$, $P = 1$ кбар и $T = 825^\circ\text{C}$, $P = 2$ кбар; 5 [45] - $T = 900, 1000^\circ\text{C}$, $P = 1$ кбар; 6 [28] - $T = 980^\circ\text{C}$, $P = 15$ кбар; 7 [20] - $T = 750$ и 800°C , $P = 2, 9$ кбар; 8 [29] - $T = 810-815, 910, 990^\circ\text{C}$, $P = 15$ кбар; 9 [30] - $T = 800^\circ\text{C}$, $P = 1, 2$ кбар и $T = 1100, 1200^\circ\text{C}$, $P < 1$ бар. Система CMAS: 1 [11] - $T = 1000-1500^\circ\text{C}$, $P = 26-44$ кбар; 2 [38] $T = 900-1100^\circ\text{C}$, $P = 20, 30$ кбар; 3 [49] - $1200-1500^\circ\text{C}$, $P = 50-100$ кбар. Система CFMATS: 1 [12] - $T = 1050^\circ\text{C}$, $P = 25$ кбар, $T = 1100^\circ\text{C}$, $P = 40$ кбар. Система NS - исследования природных образцов (в основном при $T > 1000^\circ\text{C}$). Система NK - анализ природных комплексов с независимой определенной температурой. В названии систем использованы сокращения: A-Al, C-Ca, F-Fe, M-Mg, S-Si, T-Ti.

**1 - термодинамическая обработка экспериментов проведена автором; 2 - термодинамическая основа отсутствует, зависимости эмпирические.

***A - аналитический: a - решен относительно температуры; b - требуется решать систему уравнений; G - графический.

ментальной основой для первой из них служили главным образом результаты исследования краевых систем (различной степени достоверности) и эксперименты с природными образцами при высоких температурах (Т1–Т4). Экспериментальные данные по распределению компонентов в железо-магнезиальных пироксенах использованы здесь весьма ограниченно. Вторая группа геотермометров (Т5–Т13) основана на более полном привлечении экспериментальных данных не только для краевых, но и CFMS систем. Наибольшее количество таких данных учтено для предложенных нами выше геотермометров Т12, Т13, а также Т9–Т11. Правда, для последних трех или совсем не использованы результаты исследований [20] при относительно низких температурах (Т9), или они использованы не полностью (Т10, Т11). При выводе геотермометров Т5, Т7, Т8 многие данные по CFMS системе не были учтены. Деление на такие группы отражает, пожалуй, самое принципиальное различие геотермометров, поскольку в первом случае предполагается достаточно широкая экстраполяция использованных экспериментальных данных по температуре и составам сосуществующих минералов, тогда как во втором – главным образом интерполяция, что всегда надежнее. Следует также отметить, что несмотря на попытки авторов различных геотермометров использовать чисто термодинамический подход (различной сложности) при обработке экспериментальных данных, редко кому удалось полностью избежать эмпирических зависимостей. Это отражает, очевидно, несовершенство термодинамического аппарата для корректного представления и надежной экстраполяции составов минералов в системах с многокомпонентным изоморфизмом. Большая часть аналитических зависимостей для геотермометров из табл. 2 представлена в явном относительно температуры виде, другие (Т8, Т9) – требуют при температурной оценке решения систем нелинейных уравнений, что приводит к дополнительным трудностям при их использовании.

На рис. 3 сопоставлены результаты показаний некоторых пироксеновых геотермометров с экспериментальными данными. В качестве опорных (калибровочных) приняты результаты экспериментальных исследований в системе CFMS при температурах 750 и 800 °С [20], 810–990 °С [29] и 1200 °С [34]. Эти исследования охватывают достаточно широкие интервалы по температуре и составам сосуществующих минералов и отвечают современному уровню методики и техники эксперимента. Однако следует отметить, что не все результаты экспериментальных исследований можно рассматривать в качестве равновесных. Это отражает все сложности экспериментов с минералами переменного состава, в первую очередь сложность установления равновесных составов в продуктах опытов, когда одновременно могут присутствовать и стабильные, и метастабильные составы минералов. Интерполяция результатов опытов часто усложняется еще "фиктивной" гетерогенностью, обусловленной недостаточной локальностью зондового микроанализа при относительно малых размерах зерен [21]. При этом составы реально сосуществующих гетерогенных участков одного или различных кристаллов усредняются (в зависимости от их соотношений в зоне возбуждения электронного зонда). Все это отражается на диаграмме рис. 3 в виде значительных для некоторых случаев флюктуаций показаний геотермометров даже при близкой железистости *Орх*.

Используются разные принципы интерпретации результатов таких экспериментов с точки зрения равновесности–неравновесности фаз. Однако если исключить систематические ошибки методического характера, то можно полагать, что представленные на рис. 3 диаграммы в общем статистически отражают (с экспериментальной погрешностью) равновесные соотношения минералов и могут быть использованы для анализа степени достоверности оценок по различным геотермометрам. Рассмотрим вкратце полученные результаты.

Геотермометр Т1 (см. табл. 2) [48] описывает эксперименты лишь при $T = 800, 910$ и 990 °С (с точностью порядка ± 40 °С) и только для средних и железистых составов сосуществующих пироксенов ($X_{Orx}^{Fe} > 0,4$). Общий интервал температурного изменения от 750 до 1200 °С сильно заужен, в связи с чем показания геотермометра

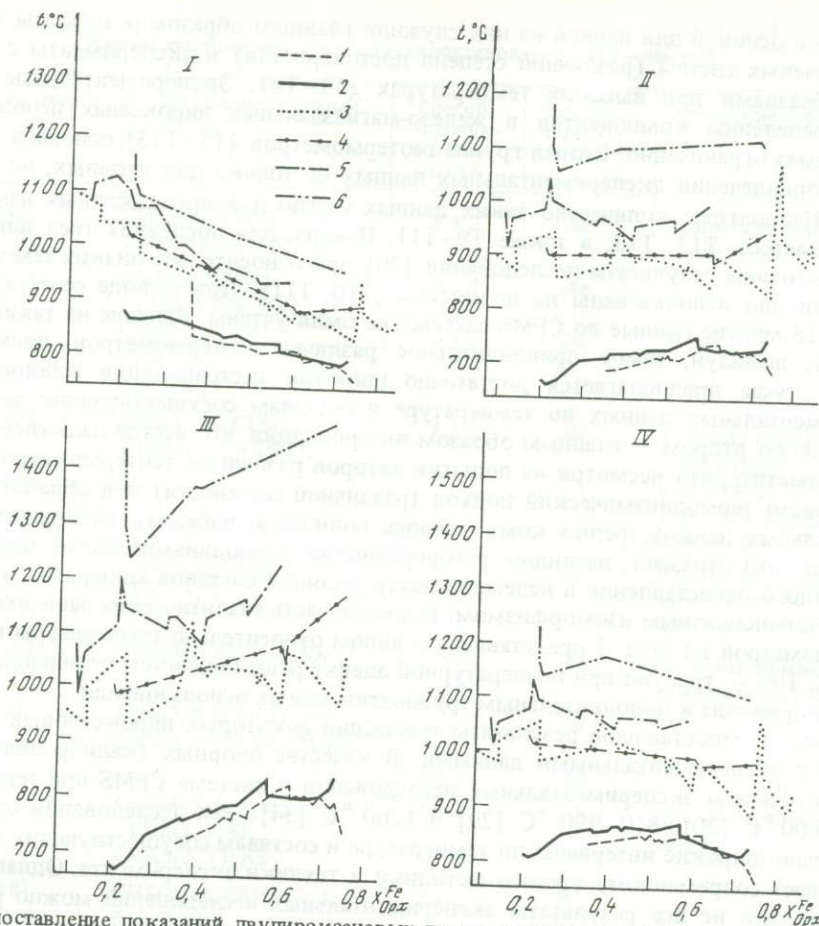


Рис. 3. Сопоставление показаний двухпироксеновых геотермометров с экспериментальными данными в координатах температура, измерения по геотермометру – железистость Or_{px} в конкретном эксперименте

1, 2 – соответственно 750 и 800°С, $P = 2,9$ кбар [20]; 3–5 – соответственно 810–815, 910 и 990°С, $P = 15$ кбар [29]; 6 – 1200°С, $P = 30$ кбар [34]; I–XIV – зависимости для различных геотермометров (см. табл. 2): I – T1, II – T2, III – T3, IV – T4, V – T5, VI – T6, VII – T7, VIII – T8, IX – T9, X – T10, XI – T11, XII – личное сообщение, XIII – T12, XIV – T13

при $X_{Orpx}^{Fe} > 0,2$ будут завышены при температуре ниже 800°С (не менее чем на 50–100°С) и занижены при 1200°С (на 100–200°С). Внутри этого интервала также недостаточно отчетливо разрешаются результаты экспериментов при 810–815, 910 и 990°С. В общем заметный наклон изолиний на рис. 3 к оси железистости ортопироксена указывает на существенные отклонения аналитического выражения геотермометра от экспериментальных зависимостей распределения компонентов между минералами. Возможное использование этого геотермометра – интервал 800–1000°С (с точностью $\sim \pm 40$ °С) при $X_{Orpx}^{Fe} > 0,4$.

Геотермометр T2 [23], выраженный на основе данных [37], достаточно точно описывает экспериментальные данные только при 910, 990 и 750°С в ограниченном интервале составов $X_{Orpx}^{Fe} \approx 0,5–0,7$. Результаты экспериментов при 800 и 1200°С занижаются в среднем на 80–100°С, а при 810–815°С – завышаются на ту же величину. Возможная область использования – интервал 900–1000°С.

Геотермометр T3 [23] (зависимость на основе работы [31]) описывает экспери-

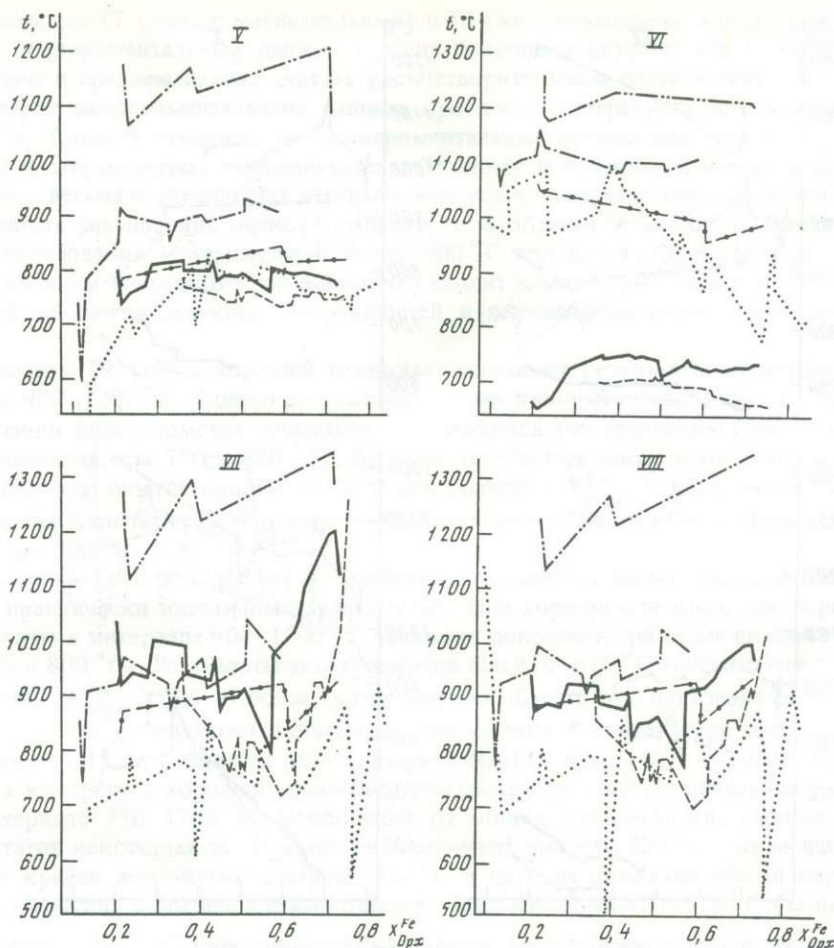


Рис. 3 (продолжение)

ментальные данные только при 800°C в интервале составов $X_{Opx}^{Fe} > 0,4$. Все остальные изотермы существенно завышаются. Геотермометр использовать не рекомендуется.

Геотермометр Т4 [47] описывает результаты экспериментальных исследований в интервале $750\text{--}990^{\circ}\text{C}$ с завышением температуры в среднем на $60\text{--}100^{\circ}\text{C}$. Примерно на такую же величину занижаются показания геотермометра при 1200°C , хотя в общем для этой температуры такая погрешность удовлетворительна. Возможная область использования — температуры вблизи 1200°C .

Геотермометр Т5 [7] с высокой точностью описывает изотермические серии экспериментов при 750 и 800 , а также при $810\text{--}815^{\circ}\text{C}$ при $X_{Opx}^{Fe} > 0,35$. При 1200°C показания несколько занижены, но в пределах допустимых ошибок для этой области температуры (около 60°C). Геотермометром не описываются эксперименты при 910 и 990°C . Возможная область использования — температура ниже $800\text{--}820^{\circ}\text{C}$.

Геотермометр Т6 [26] (клинопироксеновый) описывает только экспериментальные данные при 1200°C . Остальные изотермы существенно завышены, исключая 750 и 800°C , которые попадают в область более низкой температуры. Предлагаемый автором второй вариант геотермометра на базе коэффициента распределения Fe и Mg между Opx и Srx завышает все оценки температуры далеко за пределы реально допустимых (в среднем на $300\text{--}700^{\circ}\text{C}$). Использовать геотермометр не рекомендуется.

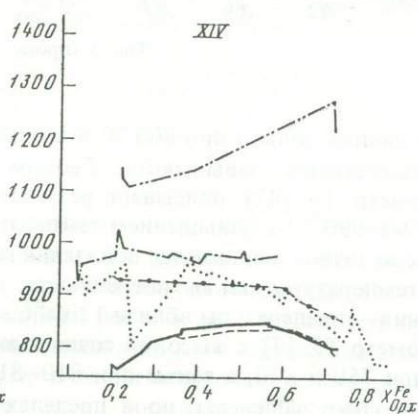
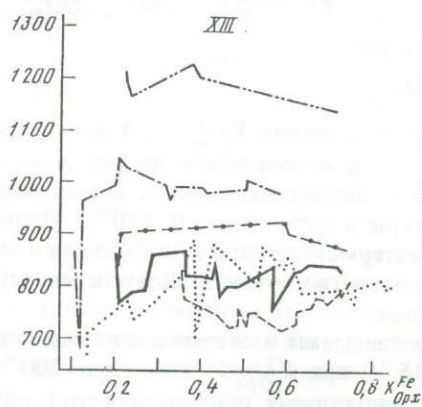
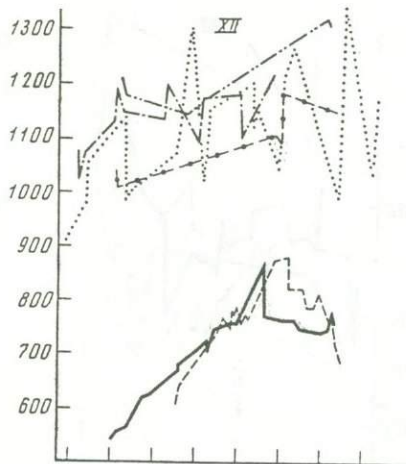
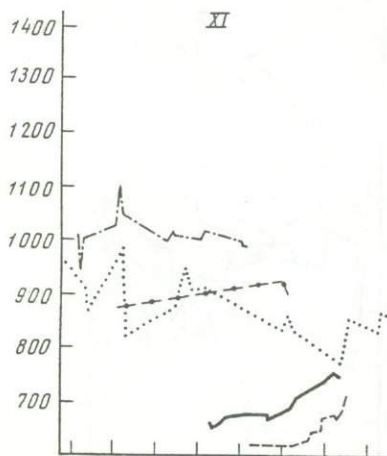
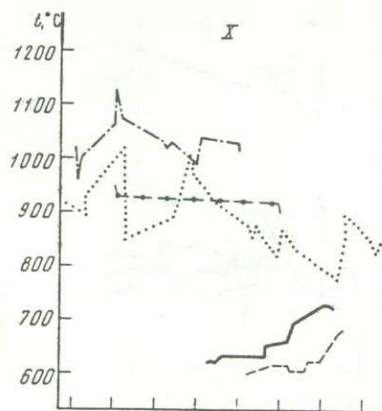
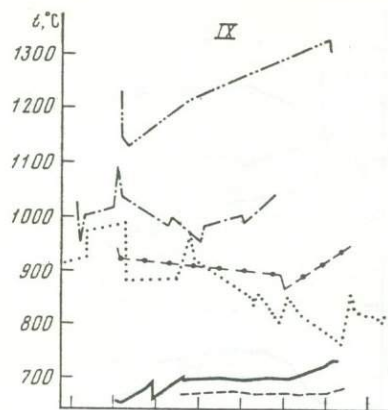


Рис. 3 (окончание)

Геотермометры Т7 (железо-магнезиальный) и Т8 (железо-магнезио-кальциевый) [5] описывают экспериментальные данные с очень большими интервалами неопределенности. Однако в среднем можно считать удовлетворительным соответствие показаний геотермометров экспериментальным данным при всех температурах за исключением 750 и 800 °С. Следует отметить, что экспериментальные данные для этих температур при выводе геотермометров не были учтены. Поэтому полученное сопоставление свидетельствует о весьма ограниченных экстраполяционных возможностях геотермометров и существенных завышениях оценок температуры в области $T < 800$ °С. Возможная область использования — температура более 900 °С при достаточной статистической представительности изучаемого материала, что сводит к минимуму ошибки отдельных определений за счет возможных погрешностей в определении состава равновесных минералов.

Геотермометр Т9 [13] с хорошей точностью описывает результаты экспериментов в интервале 900–1200 °С. Однако при экстраполяции в область более низкой температуры показания геотермометра существенно занижаются (по сравнению с экспериментальными данными при 750 и 850 °С). Авторам не удалось также удовлетворительно описать результаты опытов при 810–815 °С для области с $X_{Opx}^{Fe} < 0,5$, хотя эти данные и использованы в аналитических построениях. Возможная область использования — температура выше 900 °С.

Геотермометры Т10 и Т11 [18] — "мономинеральный" и биминеральный соответственно — практически идентичны предыдущему. Они хорошо описывают экспериментальные данные в интервале 900–1200 °С, занижают показания при более низкой температуре (750 и 800 °С). Результаты экспериментов при 810–815 °С описываются только для составов с $X_{Opx}^{Fe} > 0,5$. В более магнезиальной области эти показания совпадают с данными для 910 °С. Возможная область использования — температура выше 900 °С.

Геотермометр Т12 [настоящая работа, выражения (4)–(6), (10)] — единственный, калибровка которого с хорошей точностью описывает все экспериментальные результаты в интервале 750–1200 °С. Отклонения от общих зависимостей, наблюдаемые для результатов некоторых экспериментов (например, при 990, 750 °С — крайне магнезиальные и крайне железистые составы, 910 °С и др.), не искажают общей картины и связаны, очевидно, с погрешностями опытов. Даже изотерма 810–815 °С (за исключением составов $X_{Opx}^{Fe} < 0,2$) описывается вполне удовлетворительно в отличие от всех предыдущих геотермометров. Это объясняется близким соответствием экспериментальных данных при $T = 800$ °С [20] и 810–815 °С [29] по железистости сосуществующих пироксенов, что положено в основу геотермометра Т12. Это отличает его от ряда других геотермометров, основанных на изменении кальциевости клинопироксена (например, Т9, Т11, Т13). Возможная область использования — для интерполяции 750–1200 °С с экстраполяцией не ниже, чем на 100–150 °С, и в несколько более высокотемпературную область.

Геотермометр Т13 [настоящая работа, уравнения (7)–(10)] с высокой точностью описывает результаты экспериментов в интервале 900–1200 °С. Показания геотермометра для изотерм 750 и 800 °С почти совпадают, т.е. здесь геотермометр утрачивает чувствительность. Так же как и в предыдущих случаях, сильно завышаются температурные оценки для изотермы 810–815 °С, особенно в средней и магнезиальной области состава минералов. Возможная область использования — температура выше 850–900 °С.

Как уже отмечалось, мы не рассматриваем дупироксеновые геотермометры, основанные преимущественно на экспериментальных данных для системы CMS и созданные для специфических условий глубинных высокотемпературных пород мантийного происхождения. Их нельзя использовать для более низкотемпературных (менее 1000–1200 °С) образований, включающих минералы с достаточной высокой железистостью. Сопоставление в качестве примера экспериментальных данных с оценками по геотермометру И.Д. Рябчикова и др. (личное сообщение) говорит о том, что они не соответствуют друг другу (см. рис. 3, XII).

Таким образом, проведенное сопоставление результатов оценок температуры по различным геотермометрам с калибровочными экспериментальными данными свидетельствует о следующем.

1. Для правильной оценки температуры минералообразования малоглубинных магматических и метаморфических комплексов с заметной железистостью минералов не следует пользоваться термометрами T1 [48], T2, T3 [23], T4 [47], T6 [26] и другими, выведенными для специфических условий образования мантийных пород. Некоторые из них практически совершенно не отвечают экспериментальным данным в системе CFMS, другие (T1, T2) описывают их лишь в узких интервалах температуры и состава минералов. Кстати, по заключению самих авторов [48], которое, к сожалению, нередко забывается при использовании геотермометра T1, он применим только в пределах интервалов температуры и состава, отвечающих использованному эксперименту. За пределами этого интервала он может привести к значительным ошибкам.

2. Выделяется ряд геотермометров, которые с высокой точностью могут использоваться для температуры выше 900°C . Это — T13 (настоящая работа, "мономинеральный" геотермометр), T12 (настоящая работа, высокотемпературная часть биминерального термометра), T9 [13], T10 и T11 [18]. Показания всех этих геотермометров близки экспериментальным данным, и в пределах допустимых погрешностей замеры могут производиться по любому из них или усредняться. Следует, однако, отметить, что геотермометры T10 и T11 не решены в явном виде относительно температуры и в работе [18] приведен их графический вид, что, естественно, усложняет температурные оценки. Геотермометры T7 и T8 [5] в принципе могут использоваться при этих температурах. Однако они характеризуются нестабильностью показаний, связанной, как будет показано ниже, с высокой чувствительностью к допустимым погрешностям в определении состава равновесных минералов. Это может привести к ошибочным температурным оценкам, особенно при статистической непредставительности анализируемых образцов.

3. Ниже 850 (900) $^{\circ}\text{C}$ могут использоваться только геотермометры T5 [7] и T12 (настоящая работа, низкотемпературная часть биминерального геотермометра). Эти геотермометры хорошо согласуются с экспериментальными данными [20] и [29] (по соотношению железистости орто- и клинопироксенов).

4. Вскрывается несоответствие кальциевости клинопироксенов в результатах экспериментов для 800 [20, 30], 810 – 815 и 910°C [29]. Для 810 – 815°C содержание Ca в *Srx* заметно ниже, чем для 800°C , и практически идентично температуре 910°C . Это, несомненно, обусловлено систематическими ошибками эксперимента при $T = 810$ – 815°C (анализ, определение равновесных составов и др.). Практически ни один геотермометр, заметно зависящий от кальциевости клинопироксена, пока достаточно корректно не описывает эти данные. Это относится и к геотермометрам, при выводе которых использовались результаты экспериментов при 810 – 815°C , включая геотермометры П. Дэвидсон и др. [18]. Впрочем, и Д. Линдсли [29] выражал сомнение в полученных им результатах при этой температуре.

Чувствительность геотермометров. Под чувствительностью геотермометра мы понимаем величину отклонения его показаний в зависимости от вариации составов сосуществующих минералов. Эти вариации обусловлены как естественными погрешностями экспериментальных данных и аппроксимирующих их зависимостей при калибровке геотермометров, так и неизбежными аналитическими ошибками определения состава минералов. Современный массовый анализ состава минералов обычно обеспечивает точность $\pm(1-2)$ мас.% для основных породообразующих компонентов. С учетом этого дупироксеновые геотермометры, как, впрочем, и любые другие, естественно, ограничены как по температурам, так и по составам минералов. На рис. 4 показаны результаты расчета чувствительности некоторых наиболее надежных геотермометров для магнезиальных и железистых ассоциаций *Opx* и *Srx*, выбранных из работ по экспериментальному определению сосуществующих составов. Рассмотрено отклонение показаний геотермометров (ΔT) от измеренных для составов минералов, приведенных

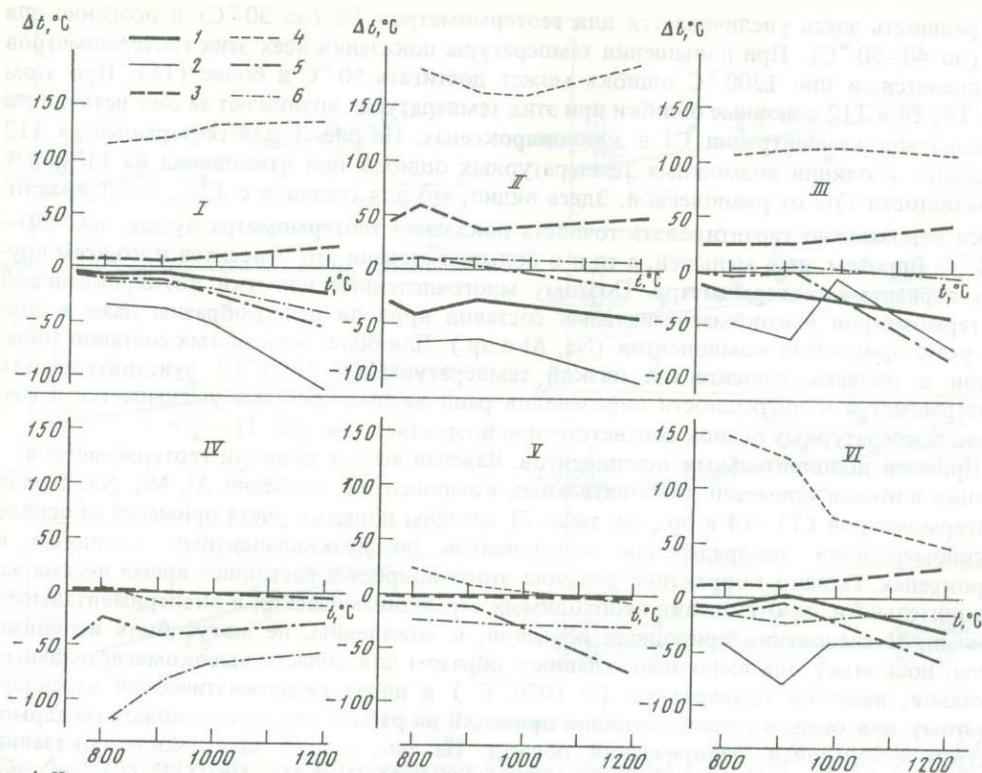


Рис. 4. Чувствительность геотермометров (пояснения в тексте)

1-6 - отклонение показаний геотермометров при изменении концентрации элементов на 1 мас.%

(1, 3, 5 - для $X_{Orx}^{Fe} \approx 0,72$; 2, 4, 6 - для $X_{Orx}^{Fe} \approx 0,23$): 1, 2 - FeO в Орх; 3, 4 - то же в Срх; 5, 6 - СаО в Срх; I-VI - зависимости для различных геотермометров (см. табл. 2): I - T5, II - T7, III - T8, IV - T9, V - T13, VI - T12

авторами работ [20, 29, 34], отвечающих условиям эксперимента при 750, 800, 910, 990, 1200 °C. Расчеты проведены отдельно для трех случаев: изменение на 1 мас.% концентрации FeO в клинопироксенах; то же, для FeO в ортопироксенах; то же, для СаО в клинопироксенах. Очевидно, что сопоставляемые геотермометры в зависимости от их аналитического выражения должны по-разному реагировать на колебания химического состава минералов. Так, поскольку в формульном выражении геотермометров T9 и T13 (см. табл. 2) отсутствует железистость Орх, то, естественно, вариации этой величины в составе минерала не влияют на показания этих геотермометров. Для T5, T7, T8, T12 можно ожидать влияния всех компонентов (в разной степени), поскольку каждый из них явно или неявно входит в их аналитические выражения. Точность показаний T9 и T13 практически зависит только от содержания Са в клинопироксене. Для T13 в магнезиальной области составов ошибки в общем невелики ($\pm 20-30$ °C), но в железистой области при высокой температуре (≥ 1100 °C) они могут превышать 50 °C. Для T9 в области железистых составов точность показаний не хуже $\pm 30-40$ °C, а в магнезиальных она заметно понижается (до $\pm 50-70$ °C для $T > 1000$ °C, до $\pm 80-100$ °C при более низкой температуре). Как видно из рис. 4, геотермометры T5, T7, T8 и T12 не могут с достаточной точностью использоваться в магнезиальной области составов. Здесь ошибка может превышать 100 °C (при погрешности в составе минералов всего 1 мас.%). Особенно чувствительны эти геотермометры к железистости клинопироксена, хотя неточность состава ортопироксена также заметно сказывается на их показаниях (50 °C и более). В области железистых составов и относительно низкой температуры (< 1000 °C) наименьшие ошибки (не более 20 °C) дают геотермометры T5 и T12.

Погрешность здесь увеличивается для геотермометров T8 (до 30 °С) и особенно для T7 (до 40–50 °С). При повышении температуры показания всех этих геотермометров ухудшаются, и при 1200 °С ошибка может достигать 50 °С и более (T8). При этом для T5, T8 и T12 основные ошибки при этих температурах возникают за счет неточности определения концентрации Са в клинопироксенах. На рис. 1 для геотермометра T12 показаны изолинии возможных температурных ошибок при отклонении на ±1 мол.% железистости S_{px} от равновесной. Здесь видно, что для составов с $X_{Cpx}^{Fe} < 0,1$ практически невозможно гарантировать точность показаний геотермометра лучше, чем ±50–100 °С. Впрочем, не в меньшей, а то и в большей степени это относится и ко всем другим вариантам геотермометра. Поэтому многочисленные попытки двупироксеновой геотермометрии высокомагнезиальных составов вряд ли целесообразны даже в случае учета примесных компонентов (Na, Al и др.). Для более железистых составов минералов в области относительно низкой температуры (< 1000 °С) чувствительность геотермометра к погрешности определения равновесных составов уменьшается и точность температурных оценок соответственно возрастает (см. рис. 1).

Примеси дополнительных компонентов. Важный аспект точности геотермометров – оценка влияния примесей дополнительных компонентов, особенно Al, Mn, Na. В ряде геотермометров (T1–T4 и др., см. табл. 2) сделаны попытки учета примесей на основе закономерностей распределения компонентов по неэквивалентным позициям в пироксенах. Однако корректное решение этого вопроса в настоящее время весьма затруднительно из-за отсутствия необходимых термодинамических и экспериментальных данных. Исследования природных образцов, к сожалению, не могут быть использованы, поскольку они выполнены главным образом для области высокомагнезиальных составов, высокой температуры (> 1050 °С) и носят несистематический характер. Поэтому для оценки степени влияния примесей на работу двупироксеновых геотермометров использован эмпирический подход. На рис. 5 дана зависимость показаний геотермометров от суммы примесей ΣM (Al_2O_3 , MnO, TiO_2 , Na_2O , K_2O и др.) дополнительных компонентов в S_{px} для конкретных образцов из гранулитов Адирондака (аналитические данные [14]). Проводилась статистическая обработка этих данных с определением средних значений измерений температуры ($T_{ср}$), ее среднеквадратичных отклонений (σ_y), коэффициентов корреляции между показаниями термометра и суммой примесей (r_{xy}), а также коэффициентов линейной регрессии (a и b). Для района на основании фельдшпатоидной и Fe-Ti термометрии определена температурная зональность метаморфизма и установлены изотермы от 650 до 750 °С [14]. Авторы критикуют двупироксеновые термометры (T1–T4, см. табл. 2), дающие существенно более высокие температурные оценки со значительным и незакономерным разбросом замеров. На рис. 5 даны оценки для трех групп пород, образованных, согласно [14], при температурах 600–700, 700–750 и более 750 °С. Двупироксеновые геотермометры (T5, T7–T9, T12) также фиксируют температурные различия образования пироксенов двух первых групп анализов¹. Однако эти различия не очень существенны и статистически лежат в пределах стандартных ошибок определения (см. рис. 5). При этом по геотермометрам T5, T8, T12 фиксируется температура метаморфизма ~700 °С. Заметно более низкие (~650 °С) и высокие (~730 °С) показания дают геотермометры T7 и T9 соответственно². Однако отсутствие заметных закономерных температурных различий для района по данным двупироксеновой термометрии еще не является основанием для скептического отношения к ней. Это может быть связано как с ошибками фельдшпатоидного и Fe-Ti геотермометров, с помощью которых определена метаморфическая зональность в районе, так и с недостаточной точностью определения равно-

¹ Последняя группа представлена недостаточным для статистической обработки числом анализов [14].

² Для сопоставления по тем же образцам из [14] средние по региону температурные показания по другим двупироксеновым геотермометрам соответствуют (°С): T1 – 785, T2 – 703, T3 – 760, T4 – 817.

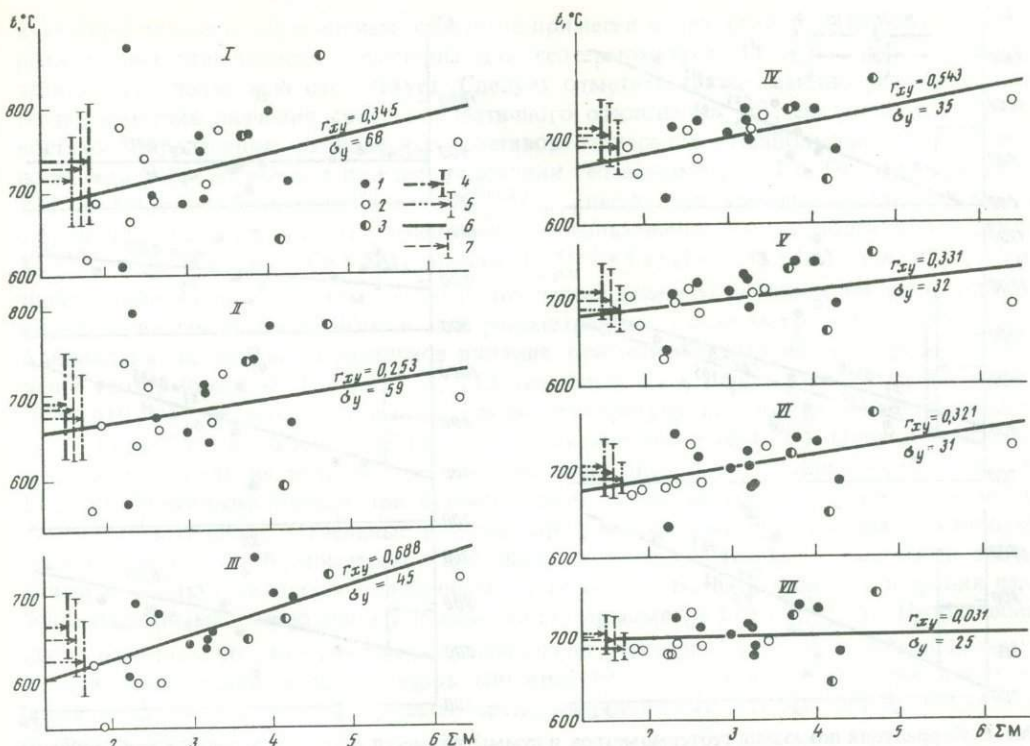


Рис. 5. Корреляция показаний геотермометров и суммы примесей в Cpx (ΣM , мас.%) для гранулитов Адирондака

Показания геотермометров (1–3) и средние температуры со стандартными отклонениями (4, 5) показаны раздельно для образцов, отнесенных в [14] к температурам (в °C): 1, 4 – более 750, 2, 5 – 700–750, 3 – 600–700; 6 – зависимость по уравнению линейной регрессии; 7 – средние температуры со стандартными отклонениями для всех образцов; I–VII – показания геотермометров (см. табл. 2): I – T7, II – T8, III – T9, IV – T5 (при $X_{Opx}^{Fe(1)}$), V – T5 (при $X_{Opx}^{Fe(2)}$), VI – T12 (при $X_{Opx}^{Fe(1)}$), VII – T12 (при $X_{Opx}^{Fe(2)}$); индекс 1, 2 в определении мольной доли железистого компонента в пироксенах отвечает случаям без учета примеси второстепенных компонентов и учета их соответственно

весных составов минералов. Например, для территориально близко расположенных образцов SR-29 и SR-31 [14] при относительно небольшой разнице в железистости Cpx (3,1 мол.%) совершенно неадекватны различия в железистости Opx (12,9 мол.%) и кальциевости Cpx (3,1 мол.%), что, естественно, не может привести и к заметной разнице в температурных оценках условий образования этих образцов (см. рис. 5). Близкая картина наблюдается и в некоторых других случаях (например, для обр. VM-13 и TL-4, ET-1, ET-10 и др.). Можно отметить также завышенное иногда содержание СаО в клинопироксенах (до 50,4 мас.% волластонитового компонента).

Поскольку двупироксеновая термометрия не обнаруживает существенной метаморфической зональности в рассматриваемом районе, вполне допустимо оценить корреляционные связи между температурными показаниями и суммой примесей в клинопироксене в целом по всем проанализированным образцам [14]. Как показывают расчеты (см. рис. 5), показания всех геотермометров, включая те, где сделаны попытки учета примесей дополнительных компонентов, имеют слабую положительную корреляцию с содержанием этих примесей. Наибольший коэффициент корреляции обнаруживается для геотермометра T9, наименьший – для T7, T8, T12. Однако в первых двух случаях слабая корреляция связана скорее с большим разбросом показаний

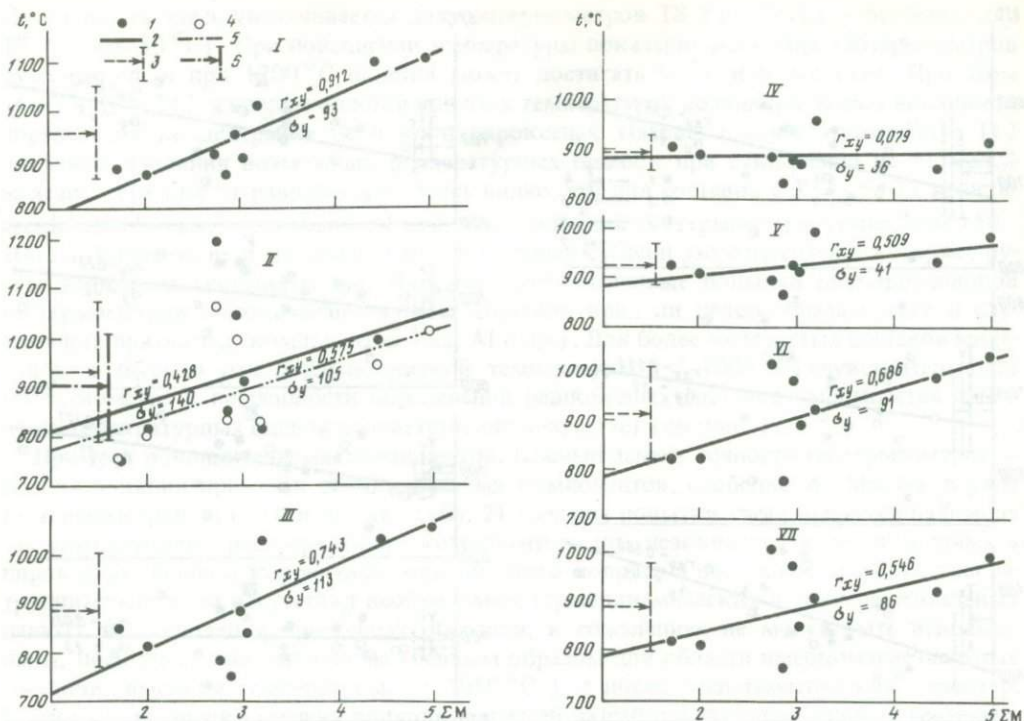


Рис. 6. Корреляция показаний геотермометров и суммы примесей в Cpx (ΣM , мас.%) для Бушveldского комплекса района Бетал

I — температурные показания; 2 — зависимости линейной регрессии; 3 — средние температуры со стандартными отклонениями; 1-3 — для геотермометров (см. табл. 2): I — T1, II — T7, III — T9, IV — T13 при $X_{Cpx}^{Fe(1)}$, V — T13 при $X_{Cpx}^{Fe(2)}$, $X_{Cpx}^{Ca(2)}$, VI — T12 при $X_{Opx(Cpx)}^{Fe(1)}$, VII — T12 при $X_{Opx(Cpx)}^{Fe(2)}$; 4-6 — соответствует 1-3 для геотермометра T8

(наибольшими стандартными ошибками — соответственно ± 68 и ± 59 °C). Следует отметить, что практически для всех геотермометров влияние примесей до 3-4 мас.% (в Cpx) находится в пределах стандартных ошибок температурного определения. Иными словами, возникающие при этом погрешности соизмеримы (геотермометры T5, T9, см. табл. 2) или существенно меньше (геотермометры T7, T8, T12) ошибок в показаниях за счет неточности определения основных компонентов (Fe, Mg, Ca) или некоторой неравновесности минеральных пар. При этом в зависимости от чувствительности геотермометров эти ошибки различны и, как видно на рис. 5, наиболее существенны для геотермометров T7, T8 и минимальны для T5, T12. По последним двум геотермометрам выполнялись также определения для значений железистости минералов не только в виде $X_{Opx(Cpx)}^{Fe(1)} = Fe / (Fe + Mg + Ca)$ (см. рис. 5), но и с учетом примесей дополнительных компонентов — $X_{Opx(Cpx)}^{Fe(2)} = Fe / (Fe + Mg + Ca + \Sigma M)$, где M =

= Ti, Al^{VI}, Mn, Na, K. Для геотермометра T12 (см. рис. 5) такое представление приводит к полному исчезновению корреляции между измеренной температурой и суммой примесей в Cpx , а для геотермометра T5 — к заметному уменьшению коэффициента корреляции. При этом несколько уменьшаются и стандартные ошибки определения, но средние температурные оценки остаются практически неизменными (698 вместо 701 °C в первом случае, 703 вместо 705 °C — во втором).

Качественно близкие зависимости получены и для пироксенсодержащих пород Бушveldского комплекса района Бетал (аналитические данные [17]). Показания практически всех геотермометров (за исключением T13) обнаруживают положитель-

ную корреляцию с содержанием элементов-примесей в Cpx (рис. 6). Наибольшая корреляционная зависимость характерна для геотермометров T1 и T9, для T13 такая зависимость полностью отсутствует. Следует отметить также заметно различные для геотермометров значения среднеквадратичного отклонения (σ), связанные с погрешностями определения равновесных составов минералов. Наибольшая неопределенность при этом возникает при использовании геотермометров T7–T9, наименьшая – T13. Железистость минералов в виде $X_{Cpx}^{Fe(2)}(Opx)$ несколько уменьшает величину r_{xy} и σ_y для T12 (см. рис. 5, 6). Аналогичное использование кальциевости Cpx в виде $X_{Cpx}^{Ca(2)} = Ca/(Fe + Mg + Ca + \Sigma M)$ вместо $X_{Cpx}^{Ca(1)} = Ca + (Fe + Mg + Ca)$ для T13 увеличивает значения r_{xy} и σ_y (см. рис. 6), что делает нецелесообразным введение поправки на элементы-примеси. Как и для рассмотренных выше метаморфических пород Адирондака, несмотря на различное влияние примесных компонентов, средние показания геотермометров T8, T9, T12, T13 (см. табл. 2) в общем близки между собой (890–910 °C). Несколько более высокая температура получается по геотермометру T7 (930 °C) и особенно T1 и T4 (соответственно 960 и 1000 °C). Однако очевидно, что такое совпадение результатов температурных оценок по геотермометрам T8, T9, T12, T13 возможно только при статистической представительности использованного каменного материала. Отдельные или малопредставительные определения по наиболее чувствительным геотермометрам (для данного случая с наиболее высокими значениями σ_y) могут оказаться ошибочными. Для района Бетал с этой точки зрения наиболее надежными можно считать показания геотермометра T13 ($X_{Cpx}^{Ca(1)}$). Необходимо также отметить, что, как и в предыдущем случае, очевидное влияние примесей на оценки для большинства геотермометров (по крайней мере при их содержании в Cpx не более 3–4 мас.%) лежит в пределах среднеквадратичного отклонения их показаний от средних величин.

В редких случаях вместо положительной отмечается отрицательная корреляция между показаниями геотермометров и содержанием элементов-примесей в минералах. Это обнаружено для геотермометров T1, T4, T7, T8 при статистической обработке данных [24] и связано с более высоким содержанием примесей в ортопироксене по сравнению с клинопироксеном. По этой же причине использование для геотермометра T12 железистости в виде $X_{(Cpx, Opx)}^{Fe(2)}$ вместо $X_{(Cpx, Opx)}^{Fe(1)}$ приводит к увеличению r_{xy} и σ_y и такой подход становится нерациональным.

Изложенный материал показывает, что двупироксеновая геотермометрия – достаточно эффективный метод оценки условий минералообразования в метаморфических и некоторых магматических комплексах пород. Условием ее рационального использования является критический подход, основанный на отказе от ряда традиционных вариантов двупироксенового геотермометра, не подтвержденных современными экспериментальными данными, и применение согласующихся, корректно калиброванных геотермометров с учетом области их "работоспособности". Только так удастся избежать ошибочных заключений о термических режимах отдельных природных процессов и глобальных выводов о гетерогенности этих режимов в различных регионах, если температурные измерения выполнялись разными исследователями с применением различных вариантов геотермометра.

Объективный анализ показал, что геотермометры T1 [48], T2, T3 [23], T4 [47], T6 [26] и подобные им не могут быть уверенно использованы для термометрии достаточно железистых пород в интервале 700–1200 °C. Совпадение показаний некоторых из них (например, T1, T4) с экспериментальными данными в ограниченных интервалах температуры и составов минералов не гарантирует от ошибок за их пределами. Для оценки температуры выше 900 °C рекомендуются геотермометры T12 и T13 (настоящая работа), T9 [13], T7, T8 [5], T10, T11 [18]. Однако применение геотермометров T7 и T8 осложняется их высокой чувствительностью к погрешностям анализа состава сосуществующих минералов. Это не позволяет использовать их для отдельных

температурных определений или при статистической непредставительности исследуемых образцов.

Относительные сложности возникают также при применении геотермометров T10 и T11, поскольку их температурная зависимость не представлена в аналитическом виде, а графическое выражение недостаточно универсально.

Ниже 850(900)°C могут использоваться только геотермометры T5 [7] и T12. При этом экстраполяция в область ниже 700–750°C, как обычно, требует подтверждения прямыми экспериментальными методами.

При применении геотермометров необходимо также учитывать их "работоспособность" в различных областях температуры и составов минералов. В целом можно отметить, что погрешность оценок почти для всех рекомендуемых геотермометров увеличивается при высоких температуре и магнезиальности составов. При $X_{\text{Fe}}^{\text{Fe}} < 0,1$ практически невозможно гарантировать более высокую точность, чем $\pm 50\text{--}100^\circ\text{C}$.

Компоненты-примеси не оказывают существенного влияния на работу двупироксеновых геотермометров. Отмечается слабая корреляция между температурными оценками и величиной суммы элементов-примесей в минералах. Однако возможные погрешности при этом вполне соизмеримы и во многих случаях существенно меньше ошибок, возникающих при выделении равновесных минеральных пар и их анализе на основные компоненты (Fe, Mg, Ca). Поэтому теоретически вполне очевидное влияние примесных компонентов на "работу" двупироксеновых геотермометров практически не реализуется при содержании этих примесей до 3–5 мас.%. При использовании геотермометров T5 и T12 значение железистости минералов может определяться как с учетом примесей, так и без этого. С учетом примесей корреляция между температурными показаниями и их содержанием в минералах, а также среднеквадратичные ошибки определений несколько уменьшаются, если клинопироксен содержит примеси в большем по сравнению с ортопироксенами количестве. В противном случае учет примесей нецелесообразен.

Применение рекомендованных выше геотермометров к природным объектам в большинстве случаев снимает претензии исследователей к двупироксеновой геотермометрии — их показания вполне отвечают реальной геологической обстановке. Так, по данным [22], температура гранулитов Южного Амералика (Западная Гренландия) отвечает 630–700°C вместо 850°C, определенной по геотермометру T4. Наши оценки по геотермометру T12 — 665–690°C. В работе [25] для чарнокитов Шри-Ланки устанавливается температура минералообразования $700 \pm 50^\circ\text{C}$, которая противопоставляется оценкам $858 \pm 11^\circ\text{C}$ по геотермометру T1. Показания геотермометра T12 для тех же образцов — $690 \pm 20^\circ\text{C}$. Для гранулитов Арендала, Норвегия [27], двупироксеновая геотермометрия (геотермометры T1, T4, T10, T11) определяет интервал 800–940°C, который, по мнению авторов [27], является завышенным. Аналогичный вывод делается и в работе [40] по гранулитам Северо-Западной Шотландии, для которых по геотермометрам T1 и T4 оцениваются температуры образования — 835 ± 45 и $850 \pm 60^\circ\text{C}$. Заметно более низкие показания дает геотермометр T12: $705 \pm 10^\circ\text{C}$ для условий образования гранулитов Норвегии и $735 \pm 50^\circ\text{C}$ — для гранулитов Шотландии.

В заключение следует отметить: было бы неверно утверждать, что дальнейшее совершенствование двупироксенового геотермометра невозможно. Однако это совершенствование может быть рациональным главным образом при появлении более корректных и детальных экспериментальных данных, особенно в области температур ниже 700–750°C. Немаловажно также совершенствование методов установления равновесных соотношений минералов и их анализа как в продуктах экспериментов, так и в природных ассоциациях. Это позволит повысить доверие к каждому индивидуальному температурному определению, что расширит возможности двупироксеновой геотермометрии при оценке условий минералообразования в зональных и термически гетерогенных комплексах. Пока же увеличение статистической представительности анализируемых образцов остается основным методом повышения надежности получаемых результатов.

1. Графчиков А.А., Фонарев В.И. Термодинамические функции Fe-Mg-Са клинопироксенов // Геохимия. 1987. № 4. С. 563–573.
2. Коржинский Д.С. Факторы минеральных равновесий и минералогические фации глубинитов // Изд-во АН СССР, 1940. 136 с. (Тр. ИГН АН СССР; Вып. 12).
3. Перчук Л.Л. Усовершенствование двушироксенового геотермометра для глубинных перидотитов // Докл. АН СССР. 1977. 233, № 3. С. 456–459.
4. Рябчиков И.Д. Двушироксеновая геотермометрия мантийных перидотитов на основе учета избыточных свободных энергий // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1983. № 12. С. 18–22.
5. Славицкий В.В. Двушироксеновая геотермометрия // Минерал. журн. 1983. № 6. С. 29–37.
6. Фонарев В.И. Минеральные равновесия железистых формаций докембрия (экспериментальные, термодинамические и петрологические данные). М.: Наука, 1987. 296 с.
7. Фонарев В.И., Графчиков А.А. Двушироксеновый геотермометр // Минерал. журн. 1982. № 5. С. 3–12.
8. Фонарев В.И., Графчиков А.А., Богач Д.И., Ван К.В. Физико-химические условия метаморфизма железистых пород Белоцерковско-Одесской зоны // Геология руд. месторождений. 1986. 28, № 3. С. 3–18.
9. Фонарев В.И., Богатырев В.Ф., Ван К.В. и др. Железистые кварциты Среднего Побужья: (Физико-химические условия метаморфизма) // Геохимия. 1983. № 10. С. 1413–1424.
10. Фонарев В.И., Полуновский Р.М., Корольков Г.Я. и др. Железистые кварциты Мариупольского рудного поля: (Физико-химические условия метаморфизма) // Там же. № 8. С. 1184–1202.
11. Akella J. Garnet pyroxene equilibria in the system $\text{CaSiO}_3\text{--MgSiO}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ and in a natural mineral mixture // Amer. Miner. 1976. 61, N 7/8. P. 589–598.
12. Akella J., Boyd F.R. Partitioning of Ti and Al between pyroxenes, garnets and oxides // Carnegie Inst. Wash. Yb. 1972. 71. P. 378–384.
13. Bertrand P., Mercier J.-C.C. The mutual solubility of coexisting ortho- and clinopyroxene: toward an absolute geothermometer for the natural system? // Earth and Planet. Sci. Lett. 1985. 76, N 1/2. P. 109–122.
14. Bohlen S.R., Essene B.J. A critical evaluation of two-pyroxene thermometry in Adirondack granulites // Lithos. 1978. 12, N 4. P. 335–345.
15. Boyd F.R., Schairer J.E. The system $\text{MgSiO}_3\text{--CaMgSi}_2\text{O}_6$ // J. Petrol. 1964. 5, N 2. P. 275–309.
16. Brey G., Huth J. The enstatite-diopside solvus to 60 kbar // Develop. Petrol. 1983. 9. P. 257–264.
17. Buchanan D.L. A combined transmission electron microscope and electron microprobe study of Bushveld pyroxenes from the Bethal area // J. Petrol. 1979. 20, N 2. P. 327–354.
18. Davidson P.M., Lindsley D.H. Thermodynamic analysis of quadrilateral pyroxenes. Part II. Model calibration from experiments and applications to geothermometry // Contribs Mineral. and Petrol. 1985. 91, N 4. P. 390–404.
19. Davis B.T.C., Boyd F.R. The join $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6\text{--CaMgSi}_2\text{O}_6$ at 30 kbar pressure and its application to pyroxenes from kimberlites // J. Geophys. Res. 1966. 71. P. 3567–3578.
20. Fonaiev V.I., Graphchikov A.A. Experimental study of Fe, Mg and Ca distribution between coexisting ortho- and clinopyroxenes at $P = 294$ MPa, $T = 750$ and 800°C // Contribs Mineral. and Petrol. 1982. 79. P. 311–318.
21. Fonaiev V.I., Konilov A.N. Experimental study of Fe-Mg distribution between biotite and orthopyroxene at $P = 490$ MPa // Ibid. 1986. 93. P. 227–235.
22. Griffin W.L., McGregor V.R., Nutman A et al. Early archaean granulite-facies metamorphism south of Ameralik, West Greenland // Earth and Planet. Sci. Lett. 1980. 50, N 1. P. 59–74.
23. Henry D.J., Medaris L.G. Application of pyroxene and olivine-spinel geothermometers to the alpine peridotites in South-Western Oregon // Geol. Soc. Amer. Abstr. Progr. 1976. 8. P. 913–914.
24. Immega J.P., Klein C. (Jr.). Mineralogy and petrology of some metamorphic Precambrian iron-formations in South-Western Montana // Amer. Miner. 1976. 61, N 11/12. P. 1117–1144.
25. Jayawardena D.E., De S., Carewell D.S. The geochemistry of "charnokites" and their constituent ferromagnesian minerals from the Precambrian of South-East Sri Lanka (Ceylon) // Miner. Mag. 1976. 40, N 314. P. 541–554.
26. Kretz R. Transfer and exchange equilibria in a portion of the pyroxene quadrilateral as deduced from natural and experimental data // Geochim. et cosmochim. acta. 1982. 46, N 3. P. 411–421.
27. Lamb R.C., Smalley P.C., Field D.P. $P\text{--}T$ conditions for the Arendal granulites Southern Norway: implications for the roles of P , T and CO_2 in deep crustal LILE-depletion // J. Metamorph. Geol. 1986. 4. P. 143–160.
28. Lindsley D.H. The formation of pigeonite on the join hedenbergite-ferrosilite at 11,5 and 15 kbar: experiments and a solution model // Amer. Miner. 1981. 66, N 11/12. P. 1175–1182.
29. Lindsley D.H. Pyroxene thermometry // Ibid. 1983. 68, N 5/6. P. 477–493.
30. Lindsley D.H., Andersen D.J. A two-pyroxene thermometer // Proc. 13th Lunar and Planet. Sci. Conf. 1983. P. A887–A906. (J. Geophys. Res. A. Suppl.; N 88).
31. Lindsley D.H., Dixon S.S. Diopside-enstatite equilibria at $850\text{--}1400^\circ\text{C}$, $5\text{--}35$ kbar // Amer. J. Sci. 1976. 276, N 10. P. 1285–1301.
32. Lindsley D.H., Munoz J.L. Subsolvus relations among the hedenbergite-ferrosilite // Amer. J. Sci. Schairer Vol. A. 1969. 276. P. 295–324.
33. Lindsley D.H., King H.E. (Jr.), Turnock A.C. Compositions of synthetic augite and hyper-

- sthene coexisting at 810°C: application to pyroxenes from lunar highlands rocks // *Geophys. Res. Lett.* 1974. 1, N 3. P. 134–136.
34. *Mori T.* Experimental study of pyroxene equilibria in the system CaO–MgO–FeO–SiO₂ // *J. Petrol.* 1978. 19, N 1. P. 45–65.
 35. *Mori T., Green D.H.* Pyroxenes in the system Mg₂Si₂O₆–CaMgSi₂O₆ at high pressure // *Earth and Planet. Sci. Lett.* 1975. 26, N 2. P. 277–286.
 36. *Mori T., Green D.H.* Subsolvus equilibria between pyroxene in the CaO–MgO–SiO₂ system at high pressures and temperatures // *Amer. Miner.* 1976. 61, N 7/8. P. 616–625.
 37. *Nehru C.E., Wyllie P.J.* Electron microprobe measurement of pyroxenes coexisting with H₂O–undersaturated liquid in the join CaMgSi₂O₆–Mg₂Si₂O₆–H₂O at 30 kbar, with application to geothermometry // *Contribs Mineral. and Petrol.* 1974. 48, N 3. P. 249–263.
 38. *Perkins D. (III), Newton R.C.* The composition of coexisting pyroxenes and garnet in the system CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂ at 900–1100°C and high pressures // *Ibid.* 1980. 75. P. 291–300.
 39. *Podpora C., Lindsley D.H.* Fe-rich pigeonites: minimum temperatures of stability in the Ca–Mg–Fe quadrilateral (abstr.) // *Eos.* 1979. 60. P. 420–421.
 40. *Rollinson H.R.* Garnet-pyroxene thermometry and barometry in the Scourie granulites, NW Scotland // *Lithos.* 1981. 14. P. 226–238.
 41. *Rose M., Huebner J.S.* A pyroxene geothermometer based on composition–temperature relationships, of naturally occurring orthopyroxene, pigeonite, and augite // *Intern. Nat. Conf. Geotherm. Geobarom. Penn. St. Univ.* 1975. P. 5–10.
 42. *Saxena S.K.* Two-pyroxene geothermometer: a model with an approximate solution // *Amer. Miner.* 1976. 61, N 7/8. P. 643–652.
 43. *Saxena S.K.* Problems of two-pyroxene geothermometry // *Earth and Planet. Sci. Lett.* 1983. 65, N 2. P. 382–388.
 44. *Smith D.* Stability of iron-rich pyroxene in the system CaSiO₃–FeSiO₃–MgSiO₃ // *Amer. Miner.* 1972. 57, N 9/10. P. 1413–1428.
 45. *Turnock A.C., Lindsley D.H.* Experimental determination of pyroxene solvi for < 1 kbar at 900 and 1000°C // *Canad. Miner.* 1981. 19. P. 255–267.
 46. *Warner R.D., Luth W.C.* The diopside-orthoenstatite two-phase region in the system CaMgSi₂O₆–Mg₂Si₂O₆ // *Amer. Miner.* 1974. 59, N 1/2. P. 98–109.
 47. *Wells P.R.A.* Pyroxene thermometry in simple and complex systems // *Contribs Mineral. and Petrol.* 1977. 62, N 2. P. 129–139.
 48. *Wood B.J., Banno S.* Garnet-orthopyroxene and orthopyroxene-clinopyroxene relationships in simple and complex system // *Ibid.* 1973. 42, N 2. P. 109–124.
 49. *Yamada H., Takahashi E.* Subsolvus phase relations between coexisting garnet and two pyroxenes at 50 to 100 kbar in the system CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂ // *Develop. Petrol.* 1983. 9. P. 247–256.

УДК 553.22:550.89:550.4

Г.П. ЗАРАЙСКИЙ, В.Н. БАЛАШОВ

МЕТАСОМАТИЧЕСКАЯ ЗОНАЛЬНОСТЬ: ТЕОРИЯ, ЭКСПЕРИМЕНТ, РАСЧЕТЫ

В творческом наследии Д.С. Коржинского особое место занимают работы по теории метасоматической зональности [29–32]. Именно с углубленным исследованием метасоматических процессов связано зарождение многих фундаментальных понятий, введенных в науку о природном минералообразовании Д.С. Коржинским и столь последовательно и плодотворно развивавшихся им на протяжении всей жизни. К ним относятся представления о дифференциальной подвижности компонентов, локальном и мозаичном равновесии, системах с вполне подвижными компонентами и их термодинамических потенциалах, фильтрационном эффекте, кислотно-основной гидротермальной дифференциации и др.

Формирование отечественной метасоматической школы и самостоятельного раздела – учения о метасоматизме – связано в первую очередь с именем Д.С. Коржинского. Строгость и определенность исходных посылок его теоретической модели метасоматической зональности, впечатляющая согласованность следствий из нее с геологическими наблюдениями над природными метасоматическими колонками обладают большой притягательной силой. Уже более 30 лет в геологической практике проводится успешное исследование околорудно-измененных пород с позиций теории метасоматической зональности Д.С. Коржинского. Дальнейший прогресс науки в этой области должен опреде-

латься переходом к количественной характеристике процесса развития зональных метасоматических колонок на основе экспериментальных исследований, математического описания и численного моделирования на ЭВМ.

ОБЗОР МОДЕЛЕЙ МЕТАСОМАТИЧЕСКОЙ ЗОНАЛЬНОСТИ

В основе модели Д.С. Коржинского лежит предположение о локальном химическом равновесии (ЛХР) между минералами и поровым раствором в каждой точке горной породы. Этот принцип отчетливо сформулирован им в 1946 г. [29], хотя первые представления о локальном равновесии высказывались по крайней мере лет на 10 раньше [28]. С именем Д.С. Коржинского связано также выделение двух крайних случаев метасоматоза по способу транспорта компонентов в поровых растворах пород — инфильтрационного и диффузионного [29]. При изотермическом инфильтрационном метасоматозе скорость продвижения сечения метасоматической колонки, выделенного по постоянному составу, описывается уравнением

$$\left(\frac{dx}{dV}\right)_{\rho_a, \dots, \rho_k} = \frac{x}{V} = \varphi_a \frac{\partial C_a}{\partial x} : \frac{\partial \rho_a}{\partial x} = \dots = \varphi_k \frac{\partial C_k}{\partial x} : \frac{\partial \rho_k}{\partial x}. \quad (1a)$$

Здесь скорость выражена через объем просочившегося раствора V как функцию времени; x — расстояние вдоль колонки; C — концентрация компонентов (a, \dots, k) в растворе; ρ — то же, в твердых фазах (в моль на единицу объема породы); φ — коэффициент фильтрационного эффекта, по Д.С. Коржинскому — отношение скоростей фильтрации компонента и растворителя (воды). Для границ метасоматических зон, характеризующихся скачкообразным изменением концентраций компонентов в поровом растворе и породе, уравнение принимает вид:

$$\left(\frac{dx}{dV}\right)_{\rho_a, \dots, \rho_k} = \frac{x}{V} = \varphi_a \frac{\Delta C_a}{\Delta \rho_a} = \dots = \varphi_k \frac{\Delta C_k}{\Delta \rho_k}. \quad (1b)$$

Соответственно для изотермического диффузионного метасоматоза имеем:

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_{\rho_a, \dots, \rho_k} = \frac{x}{2t} = -D_a \frac{\partial^2 C_a}{\partial x^2} : \frac{\partial \rho_a}{\partial x} = \dots = -D_k \frac{\partial^2 C_k}{\partial x^2} : \frac{\partial \rho_k}{\partial x}, \quad (2a)$$

где t — время; D — коэффициент диффузии. Для границ зон при линейной аппроксимации градиента концентрации получим:

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_{\rho_a, \dots, \rho_k} = \frac{x}{2t} = -D_a \frac{\Delta C_a}{\Delta \rho_a x} = \dots = -D_k \frac{\Delta C_k}{\Delta \rho_k x}. \quad (2b)$$

Анализируя уравнения (1)–(2), Д.С. Коржинский выводит основные свойства инфильтрационной и диффузионной метасоматической зональности. Важнейшим из них является одновременность формирования в обоих случаях всех зон метасоматической колонки. Зоны образуются за счет различия в скоростях продвижения фронтов замещения (границ зон). С течением времени состав зон и общая структура колонки не изменяются, растет лишь мощность зон при сохранении подобия в целом. При инфильтрационном метасоматозе колонка разрастается с постоянной скоростью и каждый фронт замещения продвигается в соответствии со своим значением отношения x/V , определяемым уравнением (1b). Скорость разрастания диффузионных колонок замедляется с течением времени в соответствии с выражением $(dx/dt)_{\rho_a, \dots, \rho_k} = x/2t$. Приведенная скорость $w = x/\sqrt{t}$ постоянна, но различна для разных фронтов замещения.

При инфильтрационном метасоматозе состав породы и минералов на протяжении каждой из зон обычно остается постоянным, а при диффузионном — закономерно меняется в соответствии с изменением состава минералов—твердых растворов. Границы

зон в обоих случаях должны быть резкими, минеральный и химический состав породы претерпевает на них скачкообразные изменения. Концентрации компонентов в растворе (или их отношения) постоянны в пределах зон инфильтрационных колонок и ступенчато изменяются на их границах. Непременными особенностями диффузионных колонок являются монотонное понижение или повышение концентраций компонентов в поровых растворах внутри зон в соответствии с законами диффузии и изломы диффузионных профилей на их границах при обязательном сохранении неразрывности на протяжении всей колонки. Основные закономерности строения природных метасоматических колонок самых различных типов хорошо согласуются с этими следствиями модели.

В западной литературе внимание к проблемам формирования метасоматической зональности было привлечено в прошлом десятилетии после опубликования в 1970 г. книги Д.С. Коржинского "Theory of metasomatic zoning". Вслед за первой статьей А. Гофманна на эту тему [55] в 70-х годах последовал настоящий всплеск публикаций, посвященных различным теоретическим аспектам диффузионного и инфильтрационного метасоматоза и получению количественных решений [42–51, 57, 66]. Большая часть этих работ базируется на развитии теоретического подхода Д.С. Коржинского – совместном решении уравнений химических равновесий (предполагается ЛХР) и уравнений материального баланса при неравновесных процессах инфильтрационного или диффузионного транспорта.

Р. Флетчер и Р. Видаль [48], используя метод конечных разностей и сделав ряд упрощающих допущений, получили на ЭВМ четыре типа комбинированной инфильтрационно-диффузионной зональности, развивающейся по исходной минеральной ассоциации¹ $Q + Ksp + Ab + Ms$ в зависимости от состава воздействующего раствора в системе $KCl - CaCl_2 - HCl$.

Дж. Франц и А. Вайсброт [51] количественно проанализировали возможные варианты возникновения различных последовательностей метасоматических зон (типов колонок) на конкретном примере фильтрации раствора $1 m$ KCl через пористую ассоциацию $Q + Pph$ при $500^\circ C$ и 1 кбар (m – моляльность раствора, т.е. число молей на 1 кг растворителя). Они обратили внимание на необходимость учета пористости породы и соотношения объемов исходных веществ и конечных продуктов. При большем объеме продуктов развитие колонок может остановиться вследствие закрытия пор и прекращения фильтрации. Авторы рассматривают альтернативную возможность механического перемещения (вспучивания породы) или возникновения негидростатических напряжений из-за существенно различного давления в твердой фазе и жидкости (до 6 кбар в конкретном случае).

В последующих работах Дж. Франца и Х. Мао [49, 50] развита математическая модель биметасоматической зональности при полном ЛХР (в каждой точке колонки) и предложен общий алгоритм расчета зональности для чистой диффузии и комбинированного случая инфильтрации и диффузии в квазистационарном приближении. Следует отметить высокую ценность общего алгоритма и установление авторами ряда новых закономерностей строения колонок: возможности производства или убыли минералов внутри зон, изменения количественных соотношений минералов на протяжении

¹Приняты следующие условные обозначения: *Aam* – щелочной амфибол; *Ab* – альбит; *Adr* – андрадит; *Aeg* – эгирин; *Am* – амфибол ряда роговой обманки и актинолита; *An* – анортит; *And* – х-андалузит; *Bi* – биотит; *Brc* – брусит; *Can* – канкринит; *Cc* – кальцит; *Chl* – хлорит; *Cpx* – клинопироксен; *Di* – диопсид; *Fo* – форстерит; *Fsp* – полевой шпат; *Gbs* – гиббсит; *Gr* – гранат ряда гроссуляр-андрадит; *Hed* – геденбергит; *Kl* – каолинит; *Ksp* – калиевый полевой шпат; *Ms* – мусковит; *Mt* – магнетит; *Mtc* – монтичеллит; *Nar* – нарсарсуцит; *Ne* – нефелин; *Pl* – плагиоклаз; *Pph* – пиррофиллит; *Prn* – пренит; *Q* – кварц; *Sod* – содалит; *Srp* – серпентин; *Tlc* – тальк; *Wo* – волластонит; (П) – пустота, высокая пористость. Исходные породы и минералы: *Грд* – гранодиорит; *Дол* – доломит и кальцит-бруситовый мрамор; *Изв* – известняк (кальцитовый мрамор); *Кв* – кварц; *Брс* – синтетический брусит. Числовые индексы у символов плагиоклаза означают содержание анортитовой составляющей, у остальных минералов – железистой составляющей. Числа над схемами колонок – расстояние от начала колонки или от контакта (в мм), цифры под схемами колонок – номера зон.

зоны, правила направления движения межзонной границы. В качестве примера рассчитана зональность биметасоматических колоннок в трехкомпонентной системе $MgO-CaO-SiO_2-CO_2-H_2O$. Несомненно, работы Дж. Франца и Х. Мао являются важной вехой на пути к количественному описанию метасоматической зональности. Недостаток предложенной модели заключается в требовании механического перемещения вещества при заданной малой пористости сплошного твердофазового континуума и внутреннем производстве минералов в зонах. Это допущение противоречит обычному постоянству объема при метасоматозе и маловероятно с физической точки зрения.

В работах Г. Фишера [44–46] процесс описан качественно с позиций неравновесной термодинамики. В виде примера автор использует сегрегации минералов при метаморфизме, неравновесные с окружающей матрицей. Рассматривается диффузионный транспорт компонентов в межзерновом флюиде между сегрегациями и матрицей в изотермобарических условиях локального равновесия. Особенность подхода состоит в выражении транспортных уравнений через градиенты химических потенциалов (вместо градиентов концентрации) и использовании феноменологических коэффициентов диффузии вместо концентрационных. Интересен анализ соотношений между скоростями внешней диффузии – в межзерновом поровом растворе и внутренней – в отдельном зерне через пористый слой продукта. Показано, что локальное равновесие на протяжении зоны достигается в таких условиях достаточно быстро. Автор указывает, что метод может быть применен и к более сложным случаям локально неравновесных процессов при добавлении диссипативного члена, отражающего скорость и сродство химических реакций.

В обстоятельной работе Дж. Виера, Дж. Стефенса и Г. Эйгстера [66] рассмотрены основы приложения неравновесной термодинамики к диффузионному метасоматозу. Подчеркивается большая реальность классического выражения диффузионного потока компонента согласно первому закону Фика по сравнению с феноменологическим. Анализ ограничивается моделями постоянной пористости. Подробно рассматривается однокомпонентный случай, а для многокомпонентной зональности при полном ЛХР предложены преобразования системы уравнений диффузионного транспорта и закона действия масс, позволяющие получить ряд аналитических соотношений для потоков на границах зон. Авторами получено численное решение для однокомпонентной модели с ЛХР только на границах зон на примере инконгруэнтного растворения полевого шпата с формированием колонки одноминеральных зон: раствор $[Gbs|Kl|Fsp]$. Показано, что при ограниченном объеме раствора повышение концентрации кремнезема в ходе процесса приводит к последующему исчезновению гиббситовой зоны.

В отечественной литературе за этот же период появилась интересная работа Ю.И. Демина, В.И. Дмитриева и В.А. Жарикова [9], в которой аналитически решена задача развития простой диффузионной зональности с выделением или поглощением вещества на границах зон. Как и во всех других работах, рассматриваются изотермобарические условия. Основные допущения – постоянство состава и пористости породы в пределах зон. Постоянны и концентрации компонентов на границах зон. Уравнения материального баланса записываются только для границ зон, внутри них принимается свободная диффузия. Уравнения химического равновесия в модели не учитываются. Проведенное авторами [9] сопоставление расчетов по модели с нашими данными по экспериментальному моделированию метасоматической зональности при кислотном выщелачивании микроклина [38] обнаружило хорошее соответствие мощностей зон и реальность полученных концентраций K, Na, Si в поровом растворе.

Соблюдение равновесных соотношений при метасоматозе позволяет получать некоторую количественную информацию о составе раствора и без анализа динамики процесса, только на основании расчета равновесий между минералами и раствором. С использованием принципа частичного равновесия такой подход предложен И.К. Карповым и др. [27] для модели образования зональности в корках выветривания. Близкий способ расчета, но с учетом полного равновесия между твердыми фазами и раствором использован И.П. Ивановым и М.В. Борисовым [24] в применении к метасоматическим колонкам

известного вида. Раствор заданного исходного состава приводится в равновесие с минералом (или минералами) самой тыловой зоны при постоянном отношении раствор/порода. Затем полученный в результате "взаимодействия" измененный раствор приводится в равновесие со следующей зоной и так далее, вплоть до последней. Вариацией различных исходных растворов подбирается диапазон составов, совместных с заданным строением метасоматической колонки. Этот метод может быть полезен для некоторой общей оценки. Ограничения связаны не только с невозможностью получения важных динамических характеристик развития зональности (длительности процесса, скоростей разрастания, мощностей зон и др.), но и с иными соотношениями материального баланса в динамических моделях, вытекающими из одновременного и взаимно сопряженного развития всех зон колонки.

В работе В.Н. Балашова [1] приведена полная система уравнений изотермической метасоматической зональности для модели с химическим равновесием только на границах зон. Это пока единственный пример строгого рассмотрения многокомпонентной транспортной модели с одновременным учетом равновесий минерал-раствор и равновесий в растворе. В модели исключена возможность механического перемещения твердых фаз, которая реализовалась в алгоритме Дж. Франца и Х. Мао, границы зон могут двигаться только за счет растворения, роста или замещения минералов. Система уравнений включает транспортные уравнения диффузии и фильтрации, уравнения материального баланса на границах зон и уравнения химических равновесий на границах зон. Модель является обобщением классической системы уравнений для химического равновесия в точке на множество транспортно-сопряженных точек, представляющих границы зон ($Z = M$, где M — число минералов в колонке). Сопряжение осуществляется уравнениями материального баланса. Модель описывает метасоматическую колонку без ритмики с Z -плоскими фронтами замещения, характеризующимися стационарными концентрациями. В работе [22] получено численное решение на ЭВМ для биметасоматической колонки, развивающейся при контактовом взаимодействии кварца с бруситом. В зависимости от a_{HCl} в исходном растворе (от 0 до 10^{-2} m) проанализировано изменение структуры колонки, пористости, скорости роста зон и определены концентрации SiO_2 и MgCl_2 на границах.

Наряду с локально-равновесным подходом Д.С. Коржинского существует кинетическая интерпретация метасоматической зональности, основанная на совместном рассмотрении кинетических схем необратимых реакций и уравнений транспорта. Анализ многих геохимических процессов, в том числе и метасоматоза, с позиций химической кинетики наиболее активно и последовательно проводится В.С. Голубевым и В.Н. Шарповым [6–8]. Этими авторами рассмотрена динамика изотермического и неизотермического инфильтрационного и диффузионного метасоматоза в ходе необратимых параллельных или последовательных реакций по схемам: $A \xrightarrow{k_1} B$, $A \xrightarrow{k_2} C$, $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$. В любом случае главными закономерностями строения метасоматических колонок, формирование которых связывается с различиями в скоростях химических реакций, будут постепенность изменения минерального и химического состава, отсутствие резких фронтов замещения, совместное нахождение в зонах исходных и новообразованных минералов. В.А. Жариковым [11] наглядно показано, что принципиальные особенности природных колонок совершенно иные и не могут быть объяснены различной скоростью необратимых параллельных или последовательных реакций замещения.

В последнее время появились и другие работы, количественно характеризующие развитие метасоматоза при протекании необратимых реакций. Н.И. Волковой и В.С. Шепелевым [5] для простейшей из подобных схем $Q_2 + C \xrightarrow{k^*} Q_1$ выполнен детальный математический анализ в квазистационарном приближении. Ими описана возникающая в этом случае двухзонная структура колонки, найдено аналитическое выражение для скорости движения границы полного замещения, установлено, что при $k^* \rightarrow \infty$ возникает резкий фронт замещения с параболическим законом его распространения.

А.А. Игнатовым и Н.М. Черновой [25] получено численное решение на ЭВМ для

весьма интересной модели, описывающей развитие процесса взаимодействия раствора с твердой фазой при фильтрации в пористой среде, состоящей из первоначально непроницаемых сферических блоков. На поверхности блоков образуется пористый слой продуктов реакции, сквозь который осуществляется диффузионный транспорт раствора к поверхности реагента.

Как впервые показано Д.С. Коржинским, подтверждено термодинамическими расчетами и экспериментальными исследованиями, метасоматические процессы в подавляющем большинстве развиваются в направлениях, предсказываемых анализом равновесных соотношений минералов данной мультисистемы.

Однако нельзя полностью игнорировать некоторые признаки отклонения от равновесного состояния, наблюдающиеся в метасоматических породах. Если для скарнов, грейзенов и других высокотемпературных образований все свойства колонок доказывают приближение к ЛХР, то для пропилитов, вторичных кварцитов, аргиллизитов и некоторых других средне-низкотемпературных метасоматитов резкие границы между метасоматическими зонами являются скорее исключением, чем правилом, в зонах колонок часто сохраняются реликтовые минералы. Не всегда эти отклонения могут быть объяснены структурными и литологическими неоднородностями пород. Можно полагать, что в этих случаях химическое взаимодействие протекало недостаточно быстро по сравнению со скоростью диффузионного или инфильтрационного транспорта компонентов в растворе. Следовательно, кинетические параметры также необходимо учитывать в количественных моделях.

Очевидно, общий подход к моделированию метасоматической зональности должен включать полное кинетическое описание околоравновесной области. Это может быть сделано на основе рассмотрения обратимых химических реакций. Принципиальная схема такой реакции для простейшего случая с одним компонентом в растворе может быть записана так: $Q_2 + C \xrightleftharpoons[k^-]{k^+} Q_1$. М.И. Лебедевой и нами [33] аналитически обоснован предельный переход от кинетического описания системы к локально-равновесному. Показано, что при $k^+ \rightarrow \infty$ решение системы диффузионно-кинетических уравнений, описывающих процесс, сводится к решению двухфазной задачи Стефана, которая используется для описания процесса в приближении локального равновесия.

Всесторонний обзор современных физико-химических положений о транспортных моделях с химическим взаимодействием в пористых средах сделан П. Лихтнером [59].

Мы уделили большое внимание рассмотрению различных подходов к разработке численных моделей метасоматической зональности в связи с появлением в последнее десятилетие значительного числа разрозненных публикаций на эту тему при отсутствии каких-либо обобщающих работ и критических оценок. Дальнейшее продвижение требует подведения таких предварительных итогов. Все рассмотренные модели характеризуются общностью макроподхода при теоретическом описании метасоматоза. Выделим главные особенности этого подхода.

1. Система описывается через локальные макропеременные: давление, температуру, концентрации, плотности термодинамических величин.

2. Каждая точка общего гетерофазного континуума представляет собой суперпозицию континуумов всех фаз, имеющих место в данной области. В реальной системе существует некоторый критический размер области, так называемый представительный объем. При размерах области меньше этого объема континуальный макроподход неверен.

3. Запись химических превращений подчинена макрокинетическим правилам — основывается на использовании результирующих реакций. Уравнения переноса являются линейными формами, связывающими плотности потоков с градиентами интенсивных параметров.

4. Основной перенос вещества осуществляется в более подвижной флюидной фазе, заполняющей поры среды. В общем случае предполагается наличие бесконечно протяженной связанной системы пор.

Химический состав исходных горных пород, минералов (в мас. %) и пористость их уплотненных порошков (в об.%)

Таблица 1

Породы, минералы	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO
Гранит	72,91	0,30	15,03	0,60	1,63
Гранодиорит	65,90	0,72	15,60	—	3,66
Доломит	2,11	—	0,31	0,31	—
Известняк	—	—	—	0,02	—
Кварц	100,0	—	—	—	—
Брусит	—	—	—	—	—
Смесь Q + Bi (1:2)	60,10	0,80	8,60	—	13,50

Макромодели метасоматоза представляют единственно возможную основу для дальнейших физико-химических уточнений природы метасоматической зональности, кинетики и механизмов реакций, явлений переноса, свойств отдельных фаз. Разработка теоретических моделей должна сочетаться с экспериментальным и численным моделированием. В последующих разделах работы изложены результаты такого комплексного подхода, применяемого нами на протяжении ряда последних лет.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТАСОМАТИЧЕСКОЙ ЗОНАЛЬНОСТИ

Ясность представлений о причинах и механизмах возникновения метасоматической зональности, достигнутая благодаря трудам Д.С. Коржинского, побудила нас начать исследования по экспериментальному моделированию метасоматизма. Отдельные попытки воспроизведения метасоматического преобразования горных пород и минералов предпринимались и ранее. Среди них можно назвать работы Дж. Рея [61], Р. Гаррелса и Л. Стайна [52], Я.И. Ольшанского и С.А. Брусилковского [35], Л. Эймса [40], И.П. Иванова [23], Л.Н. Овчинникова и В.Г. Максенова [34], Е. Гловера и Р. Зипшеля [53], Х. Винклера и В. Йоханнеса [67], Ю.В. Казицына и др. [26], Р. Видаль [65].

Наши исследования, предпринятые в Институте экспериментальной минералогии АН СССР в 1967 г., с самого начала преследовали две цели: 1) воспроизведение главных типов околорудных изменений горных пород (метасоматических формаций), определение физико-химических условий их образования (по T , P , рН, составу породы, раствора, X_{CO_2} , f_{O_2} и другим параметрам); 2) изучение метасоматической зональности как явления. Концепция Д.С. Коржинского о том, что каждый метасоматический процесс должен характеризоваться своей метасоматической колонкой, включающей последовательную серию зон от конечных продуктов преобразования, равновесных с воздействующим раствором, до неизменной исходной породы, равновесной со своим поровым раствором, оказалась при этом методологически чрезвычайно полезной. Если при изучении метаморфических пород оценка P - T параметров возникновения метаморфических фаций может быть сделана на основании знания пределов стабильности соответствующих минеральных ассоциаций, то для определения условий формирования метасоматитов этого недостаточно. Необходимо установление условий образования типовых колонок, характеризующих метасоматические формации, поскольку только строение всей колонки в целом позволяет судить о процессе.

Разработанная методика экспериментального моделирования диффузионной метасоматической зональности оказалась весьма эффективной для изучения физико-химических условий метасоматизма. В разные годы нами были воспроизведены все главные типы (формации) околорудных метасоматитов: грейзены, кварц-полевошпатовые, кварц-турмалиновые, кварц-серицитовые метасоматиты, березиты, пропициты, вторич-

MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	CO ₂ + п.п.п.	H ₂ O + п.п.п.	Сумма	Пористость порошка
0,10	0,92	4,26	3,48	—	0,48	99,71	40,0
2,20	4,00	3,78	3,50	—	1,16	100,52	40,0
21,37	36,53	0,13	0,08	39,63	—	100,47	40,0
—	56,0	0,07	0,04	44,00	—	100,13	31,0
—	—	—	—	—	—	100,0	40,0
69,13	—	—	—	—	30,87	100,0	51,0
8,10	0,36	0,20	5,50	—	2,84	100,0	40,0

ные кварциты, аргиллизиты, щелочные метасоматиты, известковые и магнезиальные скарны [13—22, 38]. В этих работах принимали участие сотрудники ИЭМ АН СССР В.А. Жариков, Ю.Б. Шаповалов, Ф.М. Стояновская, Е.В. Рядчикова, В.П. Абрамов, которым авторы, пользуясь случаем, выражают глубокую благодарность. В настоящей статье мы не касаемся многих сторон проблемы, отраженных в упомянутых публикациях, а основное внимание уделяем тем общим свойствам диффузионной метасоматической зональности, которые установлены по данным изучения почти 1000 экспериментальных колонок, полученных за эти годы.

Принципиальная особенность методики заключалась в воспроизведении открытой системы с вполне подвижными компонентами (ВПК), по Д.С. Коржинскому. Это достигалось заданием большого объема раствора, в 100 раз превышавшего объем горной породы, помещавшейся в небольшой открытой пробирке из Au или Pt ($d = 5$, $l = 50$ мм). Для повышения интенсивности и равномерности взаимодействия использовали тонкоизмельченный порошок породы ($\leq 0,1$ мм), который плотно набивали в пробирку в смоченном дистиллированной водой виде. Наряду с породами использовали отдельные минералы и их смеси. В табл. 1 приведен химический состав исходных веществ и значения пористости уплотненных порошков в пробирке, определенные методом водонасыщения.

Пробирку с измельченной породой помещали вертикально в автоклавный вкладыш из титанового сплава ВТ-8 объемом 150 см³, куда заливали воздействующий раствор, при необходимости вводили минеральные буферы, измельченный кварц с целью насыщения раствора кремнеземом, добавляли твердую углекислоту, дозируя по весу, или другие компоненты в зависимости от условий опытов. Большой объем позволял сохранять концентрацию компонентов раствора примерно на одном уровне, благодаря чему активность ВПК не зависела от реакций, протекавших в системе (в пробирке), а подобно T и P задавалась извне.

Такой режим моделирует, например, распространенный случай околотрещинного диффузионного метасоматоза, когда состав флюида в трещине остается неизменным вследствие непрерывного поступления свежих порций из внешнего источника, а взаимодействие со стенками трещины осуществляется путем диффузии компонентов в боковую породу по тонкой сети межзерновых границ, заполненных неподвижным поровым раствором. Возможность экспериментального изучения строения метасоматических колонок в зависимости не только от T , P , но и от активности ВПК имеет для метасоматизма первостепенное значение.

После опыта колонку в пробирке пропитывали циакрином, затем извлекали в виде консолидированного столбика, укрепляли эпоксидной смолой и разрезали вдоль тонкой алмазной пилой. Препарат с ненарушенной структурой полировали и исследовали на микросонде. Наряду с точечным анализом состава минералов широко использовали метод сканирования по профилям, перпендикулярным к оси колонки, что позволяло

определять валовой состав измененной породы по сечениям и судить о привносе—выносе вещества [22].

Фотографии под биноклем позволяют представить общий облик экспериментальных колонок (рис. 1). Все они, кроме 6, характеризуют внешнюю цилиндрическую поверхность столбика породы после извлечения из пробирки. Строение внутренних частей колонок идентично поверхностному. Стрелками показано, с какой стороны в пробирку поступал раствор. Для биметасоматических колонок (см. рис. 1, 6–9) двойными стрелками наверху отмечено положение исходного контакта силикатной и карбонатной пород, находившегося примерно на половине высоты пробирки. Условия опытов и схемы строения колонок приведены в табл. 2.

Общие черты строения колонок. Самой общей особенностью всех экспериментальных колонок является зональное строение, отчетливо выраженное на фотографиях. Экспериментальное моделирование диффузионного метасоматоза подтвердило тезис Д.С. Коржинского о том, что взаимодействие породы первоначально однородного состава с неравновесным с ней раствором должно приводить к образованию серии метасоматических зон, сменяющих друг друга в закономерной последовательности, отражающей ступенчатое сближение составов породы и раствора или двух контрастных по составу пород, находящихся в контакте. На фотографиях (см. рис. 1) и схемах строения колонок (см. табл. 2) видно, что число таких зон в зависимости от сложности состава исходных сред и условий опытов изменяется от 2–3 до 6–7. Обращает на себя внимание резкость границ метасоматических зон, подчеркнутая изменением окраски или структуры и связанная с качественным изменением минерального состава на границах.

Смена зон наиболее отчетливо выражена визуально в тех случаях, когда исчезающий или новообразованный минерал обладает отличительной окраской или габитусом. Так, например, в кол. 1 и 2 (см. рис. 1) хорошо видна резкая граница между зонами с крупными призмами и веерообразными сростаниями канкринита и с мелкими изометричными кристалликами полевых шпатов. Всегда отчетливо выделяется волластонитовая зона, образованная длиннопризматическими и волокнистыми кристаллами, ориентированными субпараллельно оси колонки (кол. 6–8). В колонках кислотного выщелачивания, как правило, подчеркнут фронт исчезновения темноцветных минералов исходной породы: биотита (кол. 5), амфибола и хлорита (кол. 4). В биметасоматических колонках на контакте гранодиорита с известняком или доломитом обычно наиболее темной окраской обладают приконтактные зоны, тогда как гранодиорит или исходная карбонатная порода вблизи них часто обесцвечивается (кол. 7–9).

Мощности метасоматических зон в разных колонках различны. В опытах с агрессивными растворами 0,1–1,0 *m* HCl, CaCl₂, MgCl₂, KCl, HF, KF, NaF, NaOH Na₂CO₃ и др. порода изменяется на большую глубину, иногда вплоть до дна пробирки, и мощность отдельных зон достигает нескольких миллиметров и даже первых сантиметров за время опыта 100–300 ч. Нейтральные и слабоконцентрированные растворы производят менее яркие изменения, ограниченные за то же время первыми миллиметрами от открытого конца пробирки, тогда как глубже сохраняется почти не измененная порода.

Самыми маломощными оказываются серии приконтактных биметасоматических зон, обладающие при этом наиболее четким зональным строением и наиболее контрастными изменениями химического состава. На рис. 2 приведены фотографии таких колонок под микроскопом в полированных шлифах (см. также табл. 2, кол. 10–13). Отметим, что эти фотографии отражают типичные схемы биметасоматической зональности, наблюдавшиеся в наших экспериментах [19, 22]. Близкие типы колонок получали также Х. Винклер и В. Йоханнес [67] в опытах по взаимодействию гранодиорита с доломитом и В.Н. Шарпов и др. [39] на контакте кальцитового мрамора с различными алюмосиликатными породами. Более сложные последовательности многоминеральных зон описаны Р. Видаль [65], моделировавшей взаимодействие кальцита с синтетическим кварц-сланцевым сланцем.

Сопоставление экспериментальных последовательностей метасоматических зон самых различных колонок с расположением полей стабильности минералов на фазовых

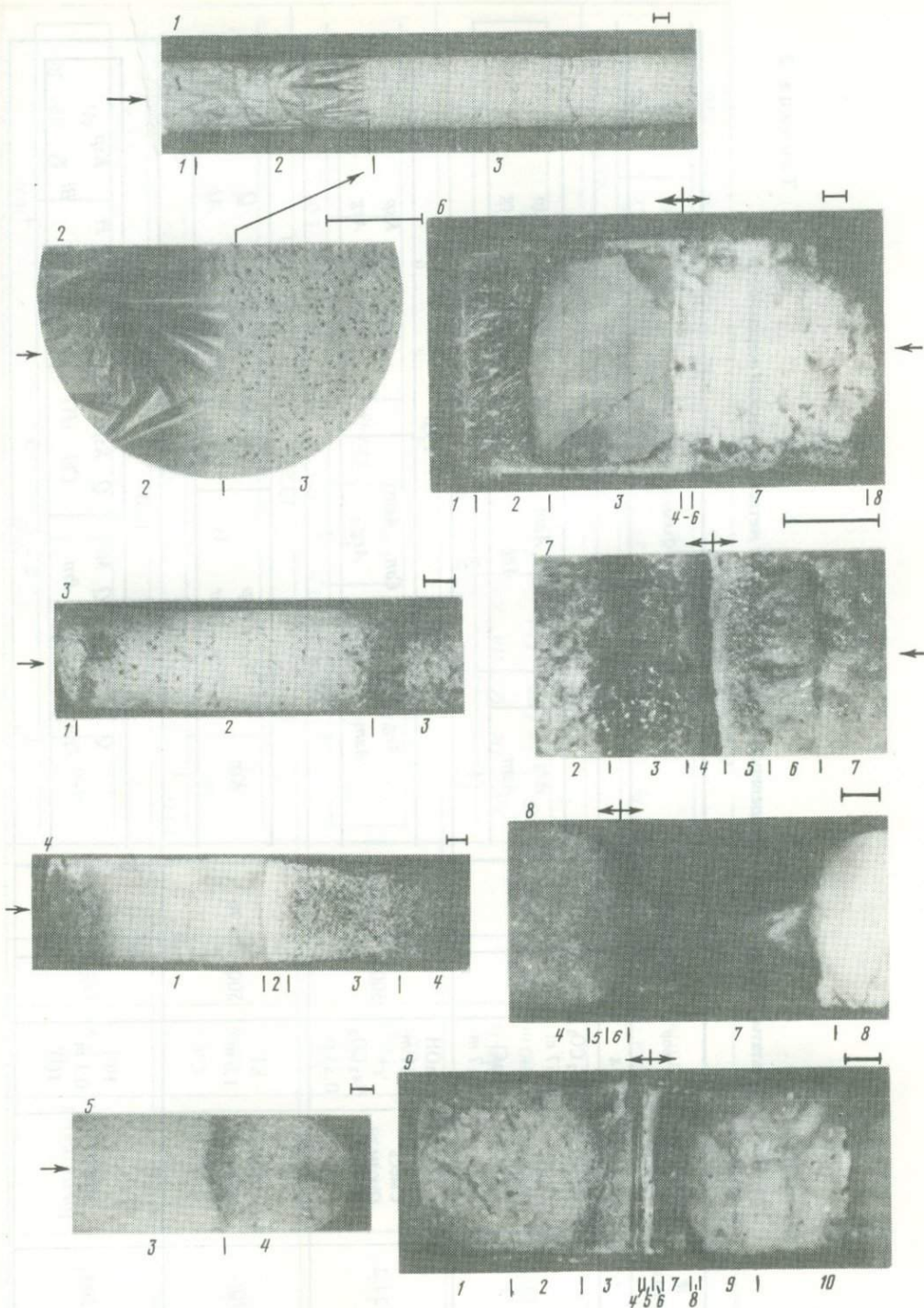


Рис. 1. Фотографии под бинокулярной лупой некоторых экспериментальных зональных колонок диффузионного метасоматоза
 Длина масштабного отрезка справа над снимками равна 1 мм; условия экспериментов и схему строения колонок см. в табл. 2; пояснения в тексте

Таблица 2

Условия и результаты экспериментов по моделированию диффузионной метасоматической зональности (P=1 кбар)

№ колонки	№ опыта	Исходная порода	Раствор	t, °C	Время, ч	Схема строения колонки					
1	2	3	4	5	6	7					
1	13/2	Смесь Q + Bi	Na ₂ CO ₃ 0,57 m + NaCl 0,17 m	500	257	2,0		13,0			
						Aeg Aam	Can Aam	Aam Aeg	Ab Aam	Ksp Aeg	
						1	2	3			
2	24/2	Смесь Q + Bi	NaOH 0,61 m + Na ₂ CO ₃ 0,33 m	500	166	4,0		13,0			
						Aeg Aam	Can Aam	Aam Aeg	Ab Aam	Ksp Aeg	
						1	2	3			
3	70/2	Биотитовый гранит	KF 1,0 m	500	96	1,5		13,5		35,0	
						Ksp	Ksp Nar	Ksp Aam	Q Ab	Q Aam	Ksp
						1	2	3		4	
4	509	Грд	HCl 0,1 m (Q)	350	334	8,3		10,0		14,5	
						Q Pph	Q Prn	Q Ksp Am Chl (Pl)	Q Am	Pl Bi	Ksp
						1	2	3		4	

5	235	Биотитовый гранит	HCl 1,0 m	500	336	4,0		20,0		36,0						
						And	Q And	Q Ms	Q Ab Bi	Ms						
						1	2	3		4						
6	003/2	Кв/Дол массивные породы	CaCl ₂ 1,0 m	600	717	13,0	10,0	7,0	0,25 ↔ 0,05	0,1	9,0	9,5				
						Wo (II)	Wo	Q	Wo Di	Fo	Cc Fo	Cc Brc	Fo			
						1	2	3	4	5	6	7	8			
7	111/3	Грд/Изв	NaCl 1,0 m X _{CO₂} = 0,07	600	330	3,5		1,5	0,3 ↔ 0,4	1,0						
						Pl ₂₅ Ksp	Q Am	Pl ₂₅ Am	Q Cpx ₅₀	Cpx ₇₀	Wo Adr	Wo	Cc			
						1	2	3	4	5	6	7				
8	143/4	Грд/Изв	MgCl ₂ 1,0 m	600	338	11,7	7,4	5,5	0,5 ↔ 0,2	5,9						
						Tlc Chl	Q An Cpx	An Cpx ₁₀	An Cpx ₁₀	Cpx ₁₅ Gr	Cpx ₅₅ Adr	Wo Di	Cc			
						1	2	3	4	5	6	7	8			
9	147/6	Грд/Дол	NaCl 1,0 m	600	334	2,8		1,8	0,2	0,1 ↔ 0,2	0,9	1,1	3,0			
						Pl Am	Q Am	Ksp Am	Pl Cpx	Wo	Cpx	Mtc	Fo	Fo Mt	Cc Fo	Cc Brc
						1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	

1	2	3	4	5	6	7								
10	1124/28	Кв/Дол	NaCl 1.0 m	600	235	0,55		0,05	0,02	↔	0,6	1,35		
						Q	Wo (II)	Wo	Di		Fo	Cc Fo	Cc Brc	
						1	2	3	4	5	6	7		
11	144/6	Грд/Дол	NaCl 1.0 m	600	1338	18,2		4,2	0,1	↔	0,2	0,4	1,4	
						Pl Q Am(Bi)	Pl Q Am	Pl ₂₅ Cpx ₄₅	Cpx ₄₅		Fo	Fo Mt	Cc Fo	Cc Brc
						1	2	3	4	5	6	7	8	
12	1034/2	Грд/Изв	NaCl 1.0 m	600	168	8,5		0,9	0,05	↔	0,1	0,3		
						Pl Q Bi Am	Pl Q Am	Pl Cpx	Cpx		Adr Wo	Wo (II)	Cc	
						1	2	3	4	5	6	7		
13	155/4	Грд/Изв	KCl 1.0 m	600	333	13,5		8,0	0,1	↔	0,1	0,6		
						Q Ksp Am Bi	Q Ksp Am	Ksp Di	Di		Gr	Wo Gr ₄₀₋₁₀₀	Cc	
						1	2	3	4	5	6	7		
14-19	Серия	Кв/Изв	NaCl 1.0 m	600	1-720	↔								
						Q	Wo (II)	Wo		Wo	Wo (II)	Cc		
						1	2	3	3	4	5			
20-22	Спец. серия	Кв/Брс	NaCl 1.0 m	600	1-523	↔								
						Q	Tlc (II)	Tlc		Fo	Fo	Tlc (II)	Brc	
						1	2	3	4	4	5	6		

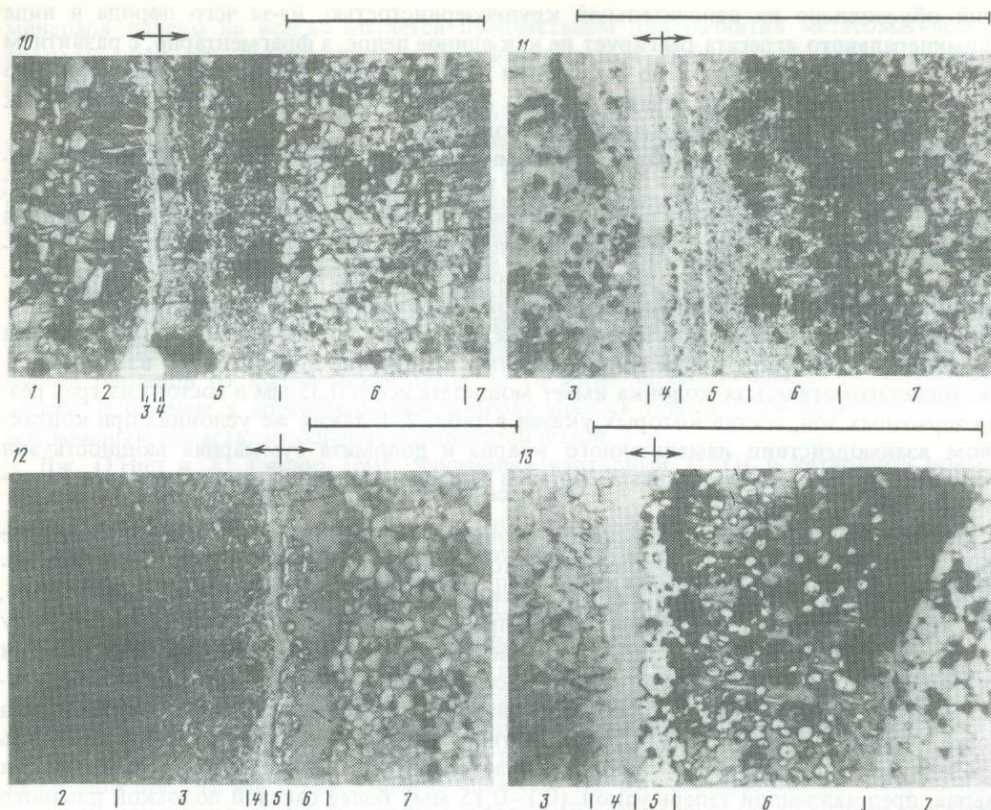


Рис. 2. Экспериментальная биметасоматическая зональность на контакте кварца с доломитом (кол. 10), гранодиорита с доломитом (кол. 11) и гранодиорита с известняком (кол. 12, 13). Полир. шл. Условия опытов и схемы строения колонок см. в табл. 2; см. также рис. 1

диаграммах, построенных в координатах активностей или химических потенциалов компонентов, показывает, что смена минеральных парагенезисов зон вдоль колонки всегда отвечает некоторому однонаправленному пути на соответствующей равновесной диаграмме. Все наблюдающиеся варианты строения колонок (последовательностей зон), как правило, соответствуют возможным вариациям путей на диаграммах [14, 22]. Это наиболее существенный аргумент в пользу достижения равновесных соотношений при образовании экспериментальной зональности.

В колонках простого метасоматоза мы никогда не наблюдали признаков ритмичного строения, чередования одинаковых зон или повторного появления хотя бы одного минерала после его исчезновения в предыдущих зонах. В биметасоматических колонках такие явления в редких случаях отмечались. К ним, например, относится образование двух зон волластонита, разделенных зоной граната или клинопироксена. Возможно, это связано с изменением граничных условий при длительных экспериментах.

Мощности метасоматических зон обычно последовательно возрастают от тыловых зон к передовым, наступающим на неизменную породу. Эта же закономерность проявлена и в биметасоматических колонках с удалением от контакта в обе стороны. Конечно, на фоне этой общей тенденции, имеются и некоторые исключения [например, см. табл. 2, кол. 4, зону (2)].

Отдельные эксперименты проводились с массивными породами. В порядке обсуждения отметим, что использование массивных пород при моделировании метасоматической зональности не столь универсально, как применение порошков. Одно из ограни-

чений обусловлено их относительной крупнозернистостью, из-за чего порода в виде полиминерального агрегата реагирует не как единое целое, а фрагментарно, с развитием своих метасоматических зон по отдельным зернам разных исходных минералов. Это особенно существенно для опытов малой длительности или в случае мало мощных зон, как, например, в биметасоматических колонках.

Однако использование массивных мономинеральных пород или кристаллов отдельных минералов дает хорошие результаты. В качестве примера приведена кол. 6 (см. рис. 1 и табл. 2), полученная при взаимодействии массивного кварца и доломита, из которых были приготовлены цилиндрические образцы ($d = l = 10$ мм), плотно вставленные в платиновую трубку, открытую с обоих концов. Кварц и доломит контактировали по хорошо шлифованной торцевой поверхности. Фотография (см. рис. 1, б) представляет плоскость продольного разреза этой пары по оси колонки. После опыта оба минерала оказались прочно скрепленными вследствие контактового взаимодействия. Биметасоматическая колонка имеет мощность всего 0,35 мм и состоит из трех резко очерченных зон, состав которых указан в табл. 2. В таких же условиях при контактовом взаимодействии измельченного кварца и доломита суммарная мощность зон достигала 1–2 мм, а минеральный состав и последовательность зон оставались аналогичными: $Wo + Di | Fo | Cc + Fo$.

Заслуживает внимания интенсивное развитие волластонита по кварцу, имевшее место в этом же опыте со стороны открытого отверстия трубки в результате взаимодействия кварца с раствором 1,0 *m* CaCl₂. На фотографии (см. рис. 1, б) хорошо видно, как кварц заместился агрегатом длиннопризматического волластонита на глубину 3–4 мм (большую у стенок трубки). Примечательно, что замещение происходило при постоянном объеме, о чем свидетельствует сохранение четкого, квадратного в продольном сечении контура исходного образца кварца. Игольчатые кристаллы волластонита растут как внутрь этого контура, так и частично наружу, в сторону раствора, срастаясь основаниями по отцеливой линии, соответствующей первоначальной поверхности кварца, представленной теперь узкой (0,1–0,15 мм) более светлой полоской плотного тонкозернистого волластонита.

Агрегат волластонита, замещающего кварц, имеет сноповидную структуру. Сростки кристаллов веерообразно расходятся внутрь от ростовых центров, локализованных на первоначальной поверхности кварца, толщина отдельных кристаллов постепенно увеличивается по направлению к отступающей границе кварцевого ядра. При этом никаких зародышей волластонита в массивном кварце нет, граница между ними резкая, отступает единым фронтом. Как известно, волластонит имеет почти вдвое больший мольный объем, чем кварц (39,93 и 22,69 см³/моль соответственно), тем не менее при замещении никаких механических перемещений не происходит, волластонитовая зона обладает довольно рыхлой структурой (пористость $\approx 10\%$). Очевидно, в этом случае механизм замещения кварца включает его растворение и вынос почти половины SiO₂ от кварцевой границы за пределы метасоматической зоны через пористый агрегат волластонита. Подтверждением этого служит синхронное нарастание волластонита на исходной торцевой поверхности кварца. Этот слой волластонита является как бы зеркальным отражением внутреннего псевдоморфного. Его сноповидные срастания веерообразно расходятся в сторону свободного раствора, что ясно видно на фотографии. Мощность внешнего волластонитового слоя также достигает 3–4 мм, но структура более рыхлая, чем у внутреннего.

Иную картину псевдоморфного развития волластонита по кальциту наблюдали С. Таннер и др. [64] в опытах при $P = 1$ кбар, $T = 800^\circ\text{C}$ в присутствии существенно углекислого флюида ($X_{\text{CO}_2} = 0,96$). Волластонит образовывал плотный экранирующий слой на поверхности мелких зерен кальцита, сильно затрудняющий диффузию кремнезема. По расчетам авторов, в этих условиях полное замещение волластонитом зерна кальцита величиной 1 мм потребует 360 лет. Укажем, что в этом случае соотношение объемов более благоприятно, чем в наших экспериментах (объем на 8% больше у волластонита, чем у кальцита). Таким образом, больший мольный объем замещающего

минерала далеко не всегда является препятствием для развития метасоматического процесса, как это предполагалось Дж. Францем и А. Вайсбродом [51] и подробно обсуждалось Е.В. Добровольским [10].

Р. Хейманном [54] на небольших (6 x 6 x 10 мм) мономинеральных образцах щелочных полевых шпатов изучалось замещение адуляра альбитом и альбита калиевым полевым шпатом в растворах 2,0 *m* NaCl и KCl при $P = 2$ кбар, $T = 700^\circ\text{C}$. В образцах возникли резкие неровные фронты замещения с пальцеобразными выступами по трещинкам спайности. Мощность зоны новообразованного полевого шпата достигала 1 мм за 10 сут. Хотя автор предлагает в качестве вероятного механизма замещения катионный обмен (атом за атом), на приведенных фотографиях, сделанных под оптическим и электронным микроскопами, привлекает внимание присутствие во всех случаях на границе между исходным и новообразованным минералом цепочек щелевидных пустот шириной от долей микрометра до 10 мкм. Можно полагать, что метасоматическое замещение в микромасштабе сопровождалось транспортом вещества через эту пограничную область, заполненную флюидной фазой.

Дж. О'Нил и Х. Тэйлор [60], изучавшие изотопный (^{18}O) и катионный обмен в щелочных полевых шпатах и плагиоклазах при $P = 1$ кбар, $T = 350\text{--}800^\circ\text{C}$ в 1–3*m* растворах KCl, NaCl, CaCl₂, установили, что в замещающем полевым шпате достигается полное изотопное равновесие с внешним раствором по кислороду при отсутствии признаков кислородного обмена между раствором и реликтовым ядром замещаемого полевого шпата. Кайма санидина, развивающегося по альбиту, пронизана мириадами мельчайших флюидных включений. Такими же многочисленными включениями подчеркнута граница между ними, неровная, но резкая. В то же время в альбитовом ядре включения отсутствуют. Скорость замещения намного выше, чем можно объяснить диффузией через кристаллическую решетку. На основании этих наблюдений авторы делают вывод о механизме замещения путем растворения и переотложения вещества на границе при участии тонких пленок флюида. По данным анализа на микрозонде с шагом 2 мкм, граница имеет ширину порядка 10 мкм и промежуточный состав между альбитом и санидином.

Итак, экспериментальное моделирование диффузионного метасоматоза в изотермоизобарических условиях показывает, что ступенчато-последовательное преобразование породы с формированием дискретных метасоматических зон является результатом динамического взаимодействия первоначально однородной породы с неравновесным раствором, состав которого поддерживается постоянным на входе в породу. Метасоматические зоны (одна или несколько) с резкими границами возникают при замещении как отдельных минералов, так и полиминеральных горных пород.

Миграция вещества при метасоматозе. Экспериментальные колонки дают большие возможности для изучения закономерностей перемещения компонентов в процессе метасоматоза. Они сохраняют застывшую картину миграции на момент окончания опыта, продолжительность которого в отличие от природных условий точно известна. Обычно известны также исходные и конечные размеры, форма и контуры образцов. Это позволяет точно фиксировать привнос и вынос вещества в интересующем объеме, что необходимо для характеристики процесса замещения, но редко может быть сделано однозначно в применении к природным метасоматитам, несмотря на множество существующих способов пересчета.

Валовой химический состав экспериментальных колонок определяли по нескольким поперечным сечениям (до 10–15) в каждой зоне. Сканирование проводили при неподвижном локально-фокусированном электронном пучке путем перемещения колонки под зондом по заданному профилю с постоянной скоростью около 6 мм/мин. Поскольку длина анализируемого сечения обычно составляла 3–4 мм (участки колонки у стенок исключались), каждый профиль проходили 2–3 раза в течение времени накопления 100 с. Использование энергодисперсионного спектрометра (ППД) позволило одновременно анализировать все породообразующие элементы, что повышало надежность определения количественных соотношений между ними.

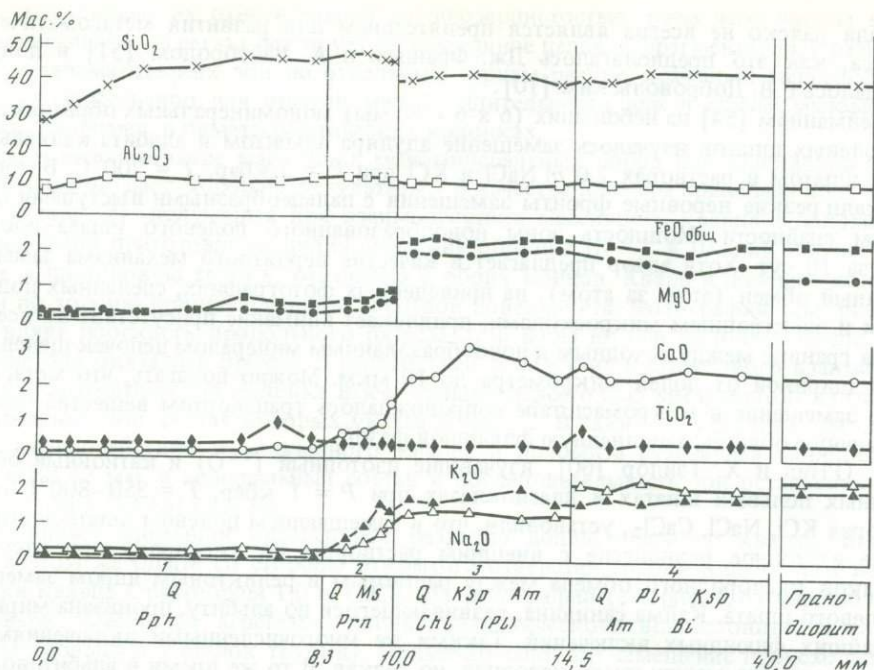


Рис. 3. Строение колонки и изменение валового химического состава, по данным сканирования на микрозонде, среднетемпературный кислотный метасоматоз гранита, колонка кварц-пирофиллитовых метасоматитов (см. рис. 1, кол. 4, табл. 2)

На рис. 3–5 показано изменение химического состава пород при диффузионном метасоматозе на примере трех экспериментальных колонок, характеризующих особенности развития процесса в условиях кислотного выщелачивания, щелочного метасоматоза и биметасоматического взаимодействия пород.

При среднетемпературном кислотном метасоматозе гранодиорита под действием 0,1*m* раствора HCl в присутствии избытка кварца общей закономерностью является уменьшение содержания компонентов исходной породы от передовых зон колонки к тыловым (см. рис. 3). Тыловая зона кварц-пирофиллитового состава (мощностью 8,3 мм) сложена только кремнеземом и глиноземом, а все остальные компоненты гранодиорита из нее вынесены или присутствуют на уровне примеси (0,1–0,3 мас.%). На фотографии (см. рис. 1, 4) эта зона хорошо выделяется более светлой окраской.

Особенностью трех остальных зон является частичное сохранение реликтовых минералов (*Pl*, возможно *Ksp* и *Am*), что смягчает резкость границ на концентрационном графике, затушевывает дискретность смены минерального состава и усложняет оценку последовательности перехода компонентов во вполне подвижное состояние. Как отмечалось, сохранение реликтовых минералов в передовых зонах колонок обычно для опытов в относительно низкотемпературных условиях. В этих случаях мы имеем дело с так называемым частичным равновесием, обсуждавшимся Г. Хелгесоном, а также И.К. Карповым и др. [27]. Межзерновой раствор при этом находится в ЛХР с новообразованными минералами, но неравновесен по отношению к частично замещенным зернам исходных минералов, от которых он обычно отделен оболочкой равновесных продуктов. Такие взаимоотношения могут быть следствием ускоренной диффузии в межзерновом флюиде по сравнению с диффузией к поверхности реликтового зерна сквозь слой продуктов реакции. В результате на фоне зональности в масштабе всей колонки возникает микрозональность в пределах отдельных зерен. Примечательно, что образование и исчезновение новых минералов на границах зон колонки при этом

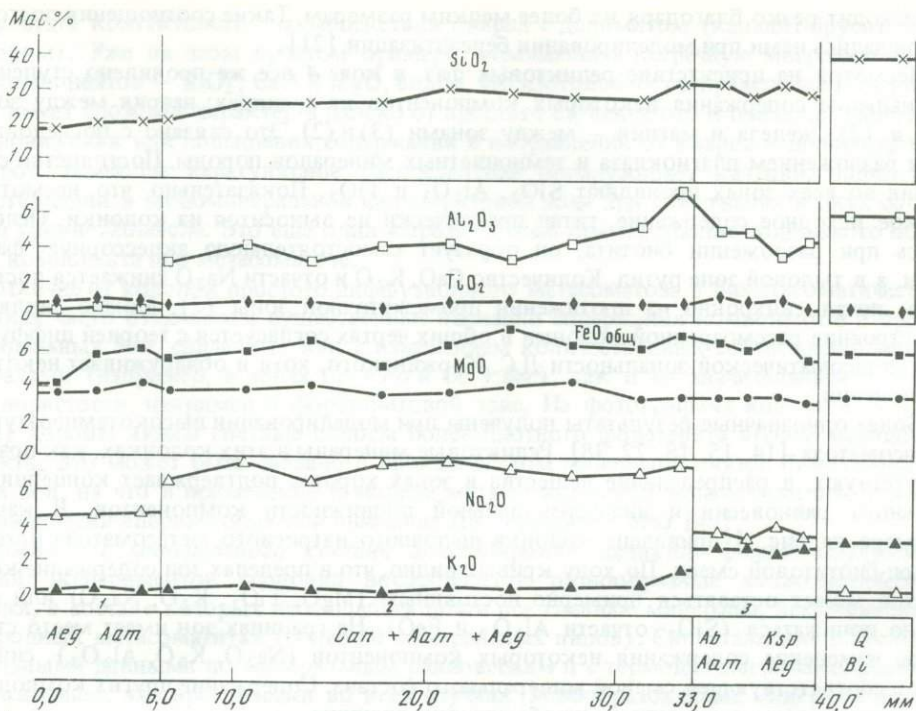


Рис. 4. Схема строения колонки и изменение валового химического состава, по данным сканирования на микрозонде, высокотемпературный щелочной метасоматоз кварц-биотитовой породы (оп. 63/1, 500°С, 1 кбар, раствор 0,57 м Na_2CO_3 + 0,17 м $NaCl$, 450 ч)

Значки соответствуют положению профилей сканирования, перпендикулярных к оси колонки, $FeO_{общ}$ здесь и далее – железо, пересчитанное на FeO

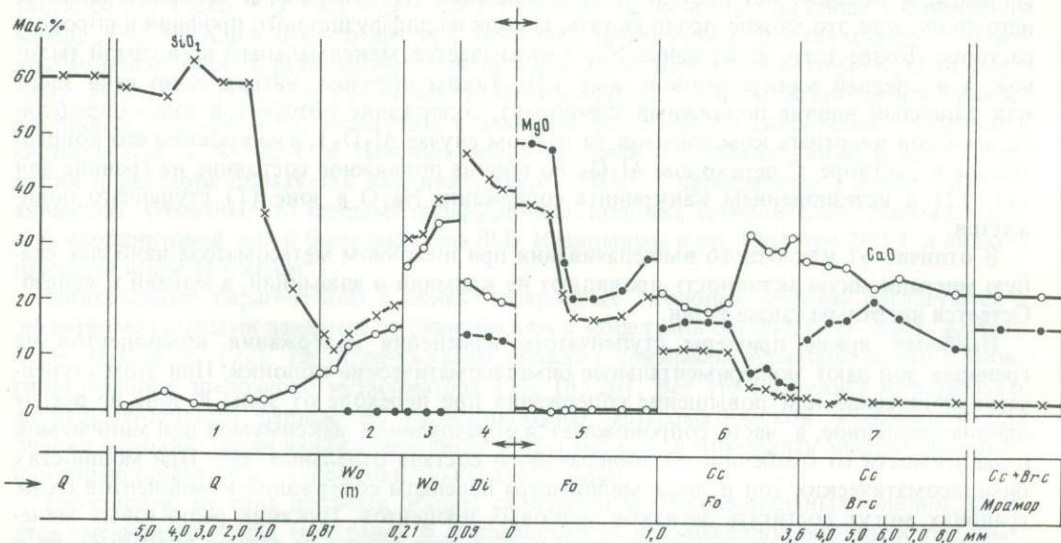


Рис. 5. Схема строения колонки и распределение вещества в зонах, по данным сканирования на микрозонде, биметасоматическое взаимодействие кварца с доломитом (оп. 144/2, 600°С, 1 кбар, раствор 1,0 м $NaCl$, 1338 ч)

происходит резко благодаря их более мелким размерам. Такие соотношения постоянно наблюдались нами при моделировании березитизации [21].

Несмотря на присутствие реликтовых фаз, в кол. 4 все же проявлено ступенчатое уменьшение содержания некоторых компонентов на границах: натрия между зонами (4) и (3), железа и магния — между зонами (3) и (2). Это связано с последовательным разложением плагиоклаза и темноцветных минералов породы. Постоянство содержания во всех зонах проявляют SiO_2 , Al_2O_3 и TiO_2 . Показательно, что, несмотря на низкое исходное содержание, титан практически не выносятся из колонки. Освобождаясь при разложении биотита, он образует самостоятельную аксессуарную фазу — сфен, а в тыловой зоне рутил. Количество CaO , K_2O и отчасти Na_2O снижается постепенно и почти синхронно на протяжении промежуточной зоны (2). Можно заключить, что строение рассмотренной колонки в общих чертах согласуется с теорией диффузионной метасоматической зональности Д.С. Коржинского, хотя и обнаруживает некоторые отклонения.

Более однозначные результаты получены при моделировании высокотемпературного метасоматоза [14, 15, 18, 22, 38]. Реликтовые минералы в этих колонках, как правило, отсутствуют, а распределение вещества в зонах хорошо подтверждает концепцию локального равновесия и дифференциальной подвижности компонентов. В качестве примера на рис. 4 приведена колонка щелочного натриевого метасоматоза исходной кварц-биотитовой смеси. По ходу кривых видно, что в пределах зон содержание компонентов может оставаться примерно постоянным (MgO , TiO_2 , K_2O , Na_2O) или монотонно понижаться (SiO_2 , отчасти Al_2O_3 и FeO). На границах зон имеет место ступенчатое изменение содержания некоторых компонентов (Na_2O , K_2O , Al_2O_3), синхронное с соответствующей сменой минерального состава. Содержание других компонентов при этом остается одинаковым по обе стороны границы.

Можно полагать, что метасоматические реакции приурочены к границам зон и протекают с поглощением твердой фазой одних компонентов из межзернового раствора и выделением других в раствор, в результате чего на границах происходит смена минеральных парагенезисов и скачкообразное изменение химического состава зон. Показательно распределение Na_2O . Хотя натрий поступал в пробирку из внешнего объема раствора, в колонке нет постепенного повышения его содержания по направлению к источнику, как это можно предполагать, исходя из диффузионного профиля в поровом растворе. Более того, содержание Na_2O оказывается максимальным не в самой тыловой, а в средней канкринитовой зоне (2). Таким образом, натрий ведет себя здесь как типичный вполне подвижный компонент, содержание которого в зонах определяется массой инертных компонентов (в данном случае Al_2O_3), а не уровнем его концентрации в растворе. С переходом Al_2O_3 во вполне подвижное состояние на границе зон (1)–(2) и исчезновением канкринита содержание Na_2O в зоне (1) ступенчато понижается.

В отличие от кислотного выщелачивания при щелочном метасоматозе наиболее слабую миграционную активность проявляют не кремний и алюминий, а магний и железо. Остается инертным также титан.

Наиболее яркие примеры ступенчатого изменения содержания компонентов на границах зон дают экспериментальные биметасоматические колонки. При этом ступенчатое понижение или повышение содержания при переходе от зоны к зоне не всегда однонаправленное, а часто сопровождается образованием максимумов или минимумов в зависимости от особенностей минерального состава отдельных зон. При мощностях биметасоматических зон в доли миллиметра перепады содержания компонентов на их границах могут достигать десятков массовых процентов. Никаких реликтовых минералов в зонах нет, границы между ними необычайно резкие не только визуально, но и на микроскопическом уровне, что фиксируется непрерывной записью концентрационных кривых на самописце и фотографиями в рентгеновских лучах на микрозонде [17, 22].

На рис. 5 показано распределение вещества в одной из таких колонок, полученной

в результате контактового взаимодействия кварца с доломитом (кальцит-бруситовым мрамором). Уже на этом простом примере, отражающем встречную миграцию всего трех компонентов — SiO_2 , CaO и MgO , видно, что итоговое их распределение в твердых фазах имеет сложный характер и далеко от простого ступенчатого и тем более монотонного понижения или повышения содержания в направлении от кварца к доломиту или наоборот. Наиболее нерегулярное распределение обнаруживает кальций, полностью отсутствующий в мономинеральной форстеритовой зоне при содержании в двух соседних на уровне 20 мас.%. Это еще один выразительный пример вполне подвижного поведения компонента при метасоматозе.

В отличие от колонок простого диффузионного метасоматоза в биметасоматических колонках часто отмечаются существенные вариации содержания компонентов в пределах отдельных зон, связанные как с изменением количественных соотношений между минералами (например, в зонах $Cc + Fo$ и $Cc + Brc$), так и со значительным изменением пористости, например в форстеритовой зоне. На фотографиях кол. 10 и 11 (см. рис. 2) хорошо видны светлые полосы более плотного форстерита вблизи исходного контакта. Это может быть связано с производством минералов внутри биметасоматических зон, на что в применении к модели метасоматической зональности при локальном равновесии впервые обратили внимание Дж. Франц и Х. Мао [49].

Особенности минерального состава зон. Широкий диапазон физико-химических условий экспериментов позволил воспроизвести разнообразные метасоматические колонки, в составе которых наблюдались почти все главные минералы, встречающиеся в природных метасоматитах (более 60 минеральных видов). Сопоставление с экспериментальными данными по минеральным равновесиям и с термодинамическими расчетами показывает, что практически во всех случаях новообразованные минералы возникли в условиях стабильности. Единичные исключения связаны либо с воздействием ультракислых растворов (метастабильные кристобалит и гидральсит [38]), либо с такими аномальными фазами, как x -андалузит, синтезирующийся вместо андалузита и при "равновесных" экспериментах [21].

Смена минерального состава тыловых зон колонок высокотемпературного кислотного метасоматоза гранита по мере повышения активности калия в воздействующем растворе ($Q + And \rightarrow Q + Ms \rightarrow Q + Ksp$) отражает равновесные фазовые соотношения между And , Ms , Ksp и происходит при значениях $\lg [m_{\text{KCl}}/m_{\text{HCl}}]$, отвечающих положению моновариантных равновесий гидролиза в хорошо изученной системе $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{HCl}$ [14, 21]. Совпадают и температурные пределы развития в колонках каолинита, пирофиллита, андалузита с данными по реакциям гидратации в указанной системе. При $T \leq 300^\circ\text{C}$ в тыловых зонах колонок в условиях низкой активности калия в растворе образуется каолинит, выше 300°C — пирофиллит, а выше 400°C — андалузит. Отметим, что впервые диффузионная колонка аргиллизации гранита с тыловой каолиновой зоной была получена Ю.В. Казицыным и др. [26] при 280°C и низком давлении воды (65 кг/см^2).

Минеральные парагенезисы в зонах "скарновых" колонок хорошо согласуются с экспериментальными данными по равновесиям в модельной системе $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ [22]. Не обнаруживают никаких признаков неравновесности и минералы колонок щелочного метасоматоза [15, 18, 20]. Все это позволяет использовать экспериментальные данные по моделированию метасоматической зональности для оценки условий образования природных метасоматитов и применять аппарат равновесной термодинамики к экспериментальным колонкам.

Независимо от типа процесса общим свойством экспериментальных колонок является уменьшение числа минералов в направлении от неизменной породы к тыловым зонам. Эта закономерность выражена наиболее отчетливо при кислотном выщелачивании полиминеральных пород типа гранита, когда исходные минералы последовательно разлагаются и исчезают по мере усиления степени изменения породы. Однако и при щелочном метасоматозе, протекающем с привнесом в породу натрия или калия, имеет место та же тенденция [18, 20]. Обычно в передовых зонах колонок не происходит

заметного привноса или выноса вещества и преобразование породы носит метаморфический характер. Число минералов при этом иногда даже увеличивается по сравнению с исходной породой. Однако затем оно начинает последовательно сокращаться к тыловым зонам, обнаруживая стремление к мономинеральности. Тыловые зоны, граничащие с раствором, как правило, сложены одним-двумя минералами.

В биметасоматических колонках мономинеральные зоны приурочены к исходному контакту, от которого по обе стороны число минералов в зонах возрастает. Для биметасоматоза характерно появление нескольких одно- или двуминеральных зон подряд. И только в самых внешних зонах, образованных по изначальное полиминеральному гранодиориту, присутствуют три или четыре минерала. По кварцу, известняку или доломиту развиваются одно- или двуминеральные зоны, а три минерала встречаются редко [22].

Ступенчатое изменение минерального и химического составов на границах зон дает основания записать для каждой границы соответствующую химическую реакцию. Используя правило фаз Коржинского для изотермобарической системы с ВПК [32]

$$r_{T,P,\mu\text{ВПК}} \leq k_{\text{ин}},$$

где $r_{T,P,\mu\text{ВПК}}$ — число фаз в системе; $k_{\text{ин}}$ — число инертных компонентов, и руководствуясь последовательностью расположения по колонке фронтов замещения с сохранением одних компонентов в твердых фазах и переходом других в раствор, можно установить ряды дифференциальной подвижности компонентов для каждой конкретной колонки, полученной в известных экспериментальных условиях.

Анализ большого экспериментального материала позволяет сделать уверенное заключение, что подвижность компонентов наиболее сильно зависит от кислотности раствора. Этот вывод представляется очевидным, учитывая определяющее влияние рН раствора на растворимость минералов и уровень концентрации компонентов в растворе, который изменяется иногда на несколько порядков в широком диапазоне изменения рН.

Для кислых и близонейтральных условий обобщенный ряд подвижности главных породообразующих элементов выглядит следующим образом:

K, Na, Ca, Mg, Fe, Si, Al, Ti.

Этот ряд близок к расположению соответствующих катионов в порядке возрастания электроотрицательности (по В.А. Жарикову) и к ряду понижения основности породообразующих окислов (по А.А. Маракушеву). Единственное исключение в обоих случаях представляет кремний, оказывающийся более кислотным по энергетическим характеристикам. Несомненно, приведенный ряд отражает фундаментальные свойства элементов в отношении способности к ионизации по основному (катионному) типу.

Однако подвижность компонентов в метасоматических колонках является неким интегральным показателем условий процесса и, кроме свойств элементов, зависит от многих других факторов, способных нарушать указанную последовательность. В общем случае увеличение как содержания компонента в породе, так и его концентрации в воздействующем растворе способствует повышению инертности компонента при метасоматическом процессе. Эти закономерности хорошо описываются приближенным выражением скорости продвижения фронта полного растворения однокомпонентного минерала [32]:

$$\frac{dx}{dt} = \sqrt{D_i \frac{C_i^0 - C_i}{2t\rho_i}}, \quad (3)$$

где C_i^0 — концентрация насыщения; C_i — концентрация компонента в воздействующем растворе.

В колонках высокотемпературного кислотного выщелачивания при малой величине отношения $m_{\text{КСл}}/m_{\text{НСл}}$ в растворе (< 3) первым из минералов исходного гранита исчезал калиевый полевой шпат [21]. С повышением концентрации КСл ($m_{\text{КСл}}/m_{\text{НСл}} > 3$) калий становился более инертным, чем натрий. Минералогически это выразилось в

более раннем разложении альбита. Подобным образом влияло введение в раствор железа. В этих условиях биотит исчезал из колонки позже полевых шпатов и вместо характерной для грейзенов зоны $Q + Ms + Ksp$ возникала зона двуслюдяного грейзена: $Q + Ms + Bi$. В растворах, ненасыщенных кремнеземом, в зависимости от условий опыта тыловые зоны колонок кислотного метасоматоза обычно сложены одним из глиноземсодержащих минералов — *And*, *Pph*, *Kl*, *Ms*, *Ksp*. Добавление к раствору избыточного кварца или аморфного SiO_2 всегда способствовало сохранению в тыловой зоне свободного кварца и образованию двуминеральных зон: $Q + And$, $Q + Pph$, $Q + Kl$, $Q + Ms$, $Q + Ksp$. В более редких случаях проявлялась тенденция к развитию монокварцевой зоны.

В.А. Жариков [12] подчеркивает, что для грейзенов, вторичных кварцитов и кварц-полевошпатовых метасоматитов характерна большая подвижность кальция, магния и железа по сравнению со щелочами в ряду: Ca, Fe, Mg, Na, K, Al. Это может быть свидетельством относительно высоких концентраций K и Na в воздействующих кислых растворах при недосыщенности их железом и магнием. Низкие содержания феррических компонентов в исходных ультракислых изверженных породах, по которым обычно развиваются грейзены и вторичные кварциты, также должны способствовать повышению подвижности Fe, Mg, Ca.

Экспериментально подтверждено влияние на подвижность компонентов анионного состава раствора. Так, например, введение серы повышает инертность железа, связывая его в пирит. Фтор препятствует выносу из породы кальция, фиксируя его во флюорите. Воздействие углекислых растворов приводит к появлению карбонатов и соответственно способствует понижению подвижности Ca, Mg, Fe.

В условиях высокой щелочности ($pH_{исх} = 9,5-11,0$) ряд подвижности компонентов испытывает частичную инверсию, связанную с заметным увеличением растворимости кремния, алюминия и возрастанием их подвижности. Для колонок щелочного натриевого метасоматоза гранитоидных пород и кварц-биотитовых сланцев [16, 18, 20] обобщенный ряд подвижности имеет вид:

Na, Si, K, Al, Ca, Mg, Fe, Ti.

Принципиальна большая подвижность Si, Al по сравнению с Mg, Fe, при этом алюминий менее подвижен, чем кремний. Минералогически это проявляется в исчезновении свободного кварца из средних зон колонок при сохранении полевых шпатов и темноцветных минералов. Наиболее интересно достоверно установленное подвижное поведение алюминия в тыловой эгирин-амфиболовой зоне колонки щелочного метасоматоза кварц-биотитовой породы (см. табл. 2 и рис. 4). Этому, несомненно, способствовало сравнительно невысокое исходное содержание глинозема.

Как известно, алюминий редко подвижен в природных метасоматитах, что свидетельствует об отсутствии растворов столь высокой щелочности, как использовавшиеся в эксперименте. В то же время подвижность кремнезема в щелочных метасоматитах — явление вполне обычное, наблюдающееся не только в породах, бедных им изначально, но и в гранитах при замещении их щелочными альбититами. Как и в наших экспериментальных колонках [15, 18], в метасоматических альбититах, помимо альбита, присутствуют богатые железом и магнием щелочные амфиболы и эгирин.

Привлекает внимание уменьшение подвижности калия при щелочном натриевом метасоматозе, что можно объяснить возрастанием валового коэффициента активности K_2O , наряду со всеми другими основаниями, при повышении щелочности раствора в соответствии с принципом кислотно-основного взаимодействия Д.С. Коржинского. В колонках калиевого метасоматоза аналогичным образом ведет себя натрий [18].

Титан остается наиболее инертным компонентом как в кислых, так и в щелочных условиях. Анализ валового состава зон на микрозонде почти никогда не обнаруживает его выноса из колонки, несмотря на низкое исходное содержание. И все же в растворах очень высокой щелочности наблюдается миграция титана — привнос в колонку из стенок титанового вкладыша с образованием высокотитанистых щелочных амфиболов,

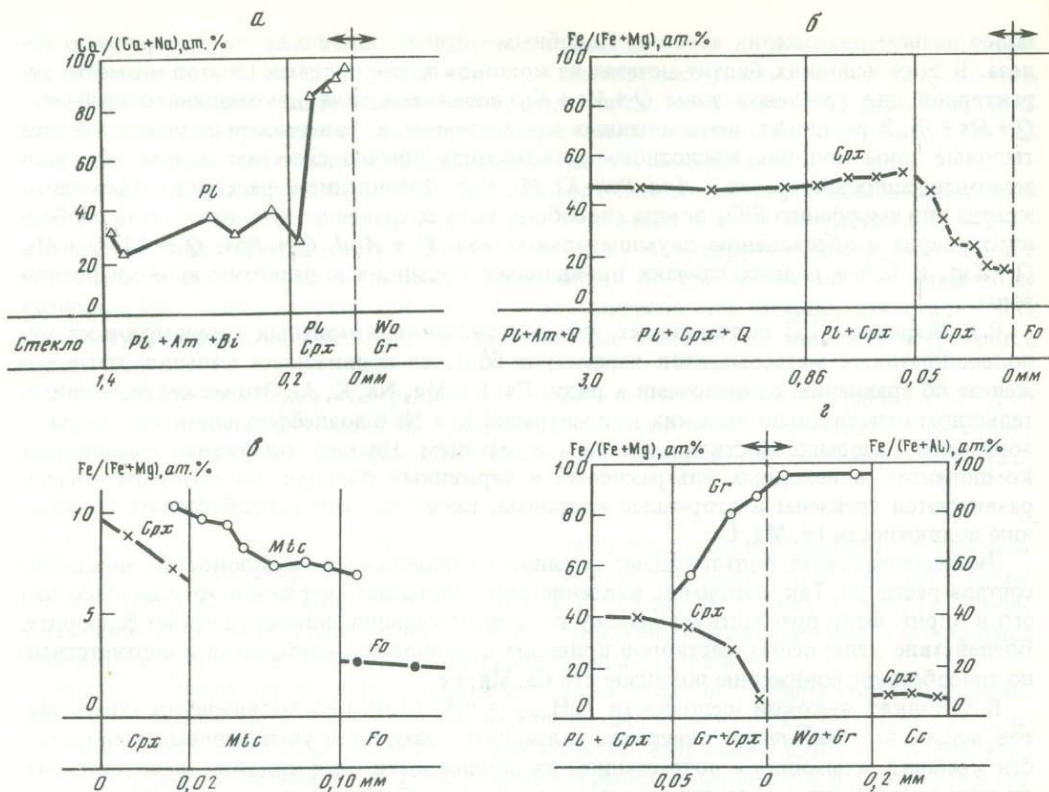


Рис. 6. Изменение состава минералов в зонах биметасоматических колонок, по данным локально-го анализа на микрозонде; $P = 1$ кбар

a — контактивное взаимодействие гранодиорита с известняком (оп. 1057/2, 800°C , $1,0\text{ m NaCl}$, 66 ч); *б* — взаимодействие гранодиорита с доломитом (оп. 132/12, 600°C , $1,0\text{ m NaCl}$, 335 ч); *в* — взаимодействие гранодиорита с доломитом (оп. 148/6, 600°C , $1,0\text{ m NaCl}$, 672 ч); *г* — взаимодействие гранодиорита с известняком (оп. 1090, 600°C , $0,1\text{ m HCl}$, 332 ч)

эгиринов и даже перовскита. Возрастанию мобильности титана способствует также повышение температуры. В биметасоматических колонках перенос титана в экзоконтактовую область отмечался только при $T \geq 800^{\circ}\text{C}$. С повышением температуры до 800°C и более связано также резкое возрастание миграционной активности глинозема, которое фиксируется по появлению в экзоконтактовых зонах мелилита, гроссулярового граната, шпинели [22].

При экспериментальном диффузионном метасоматозе широко и разнообразно проявлена переменность состава минералов—твердых растворов, наиболее детально изученная на примере биметасоматической зональности (рис. 6). Состав минералов изменяется закономерно в соответствии с диффузионным распределением концентраций компонентов в поровых растворах. Как правило, содержание компонента в минерале возрастает по направлению к его источнику. На рис. 6, *a* хорошо выражено резкое повышение основности плагиоклаза в приконтактовой пироксен-плагиоклазовой зоне от олигоклаза-андезина до битовнита и анортита по мере приближения к контакту с известняком, служившим источником Ca. На рис. 6, *б-г* видно, что железистость *Cpx*, *Mtc* и *Fo* монотонно понижается, а магнизиальность возрастает по направлению от гранодиорита к доломиту — источнику Mg. Увеличение железистости граната к контакту с известняком вплоть до андрадита (см. рис. 6, *г*) связано с крайне незначительным диффузионным переносом Al в область экзоконтакта и локальным повышением f_{O_2} на фронте замещения кальция силикатными минералами [22].

Обратим внимание, что переменность состава минералов выражена наиболее сильно

в узких приконтактных зонах, где градиенты концентрации компонентов в потоках встречной диффузии были наиболее значительными. В то же время на протяжении более мощных внешних зон состав минералов обычно испытывает лишь небольшие местные колебания. При выравнивании концентрации ВПК в пределах всей колонки состав минерала, переменного по данному компоненту, становится постоянным и одинаковым во всех зонах. Так, например, в опытах, проводившихся с раствором 1,0 *m* NaCl при 600 °С, плагиоклаз во всех зонах имел одинаковый состав, отвечающий олигоклазу (25–30 мол.% An). В противоположность этому в присутствии 1,0 *m* CaCl₂ или кислых растворов, в которых концентрация Ca была высокой вследствие растворения кальцита, плагиоклаз на протяжении всей колонки замещался почти чистым анортитом.

Отмеченные закономерности поведения минералов переменного состава многократно воспроизводятся в опытах, проведенных в аналогичных условиях, и, по-видимому, отражают равновесные соотношения между минералами и поровым раствором в зонах колонок, несмотря на неравновесность процесса в целом.

Динамика развития метасоматической зональности. Эксперименты различной длительности позволяют наблюдать развитие зональности во времени и определять скорость роста метасоматических колонок. Заманчиво выглядит перспектива использования феномена метасоматической зональности для оценки длительности геологических процессов, в первую очередь связанных с образованием рудных месторождений.

На рис. 7 представлены графики разрастания главных типов экспериментальных колонок. Во всех случаях отчетливо проявлено замедление скорости роста со временем и расстоянием в соответствии с законами диффузии. Форма кривых в основном подчиняется простой зависимости $x = w\sqrt{t}$, выведенной Д.С. Коржинским [31, 32] для диффузионного метасоматоза.

Напомним, что постоянная w характеризует данный фронт замещения и при линейной аппроксимации диффузионного потока определяется выражением

$$w = \sqrt{2D_i \frac{\Delta C_i}{\Delta \rho_i}} \quad (4)$$

Численные значения w для разных зон и колонок, естественно, различны, чем и определяются различия в скоростях разрастания колонок. На рис. 7 значения w даны в см/год^{1/2} для удобства приложения к геологическим объектам.

Экстраполяция с поправкой на меньшую пористость массивных пород показывает, что образование диффузионным путем обычных околожильных и околотрещинных ореолов измененных пород мощностью 0,5–2,0 м требует времени порядка 1–10 тыс. лет. Узкие (1–5 см) метасоматические оторочки, часто окаймляющие мелкие рудные прожилки, могут возникать за несколько лет. Для формирования мощных (до 10 м и более) ореолов метасоматического преобразования пород диффузионный способ транспорта вещества недостаточен, требуется участие инфильтрации.

Приведенные значения следует рассматривать как ориентировочные. Точное определение продолжительности образования конкретных природных колонок возможно после создания численной модели, адекватно описывающей сложный процесс развития метасоматической зональности. Состояние дел в этой области позволяет надеяться на успех в ближайшие годы. Мы параллельно с экспериментальным моделированием ведем систематические исследования по развитию теоретической модели метасоматической зональности и созданию универсального вычислительного алгоритма. Основные результаты опубликованы в работах [1, 22, 33]. Анализ закономерностей строения экспериментальных колонок является необходимым звеном этой более общей задачи.

Сопоставление экспериментальных и расчетных данных показывает, что колонки кислотного и щелочного метасоматоза развиваются в хорошем соответствии с локально-равновесной моделью и подчиняются простой параболической зависимости продвижения фронта замещения $x = w\sqrt{t}$, вытекающей из диффузионного способа транс-

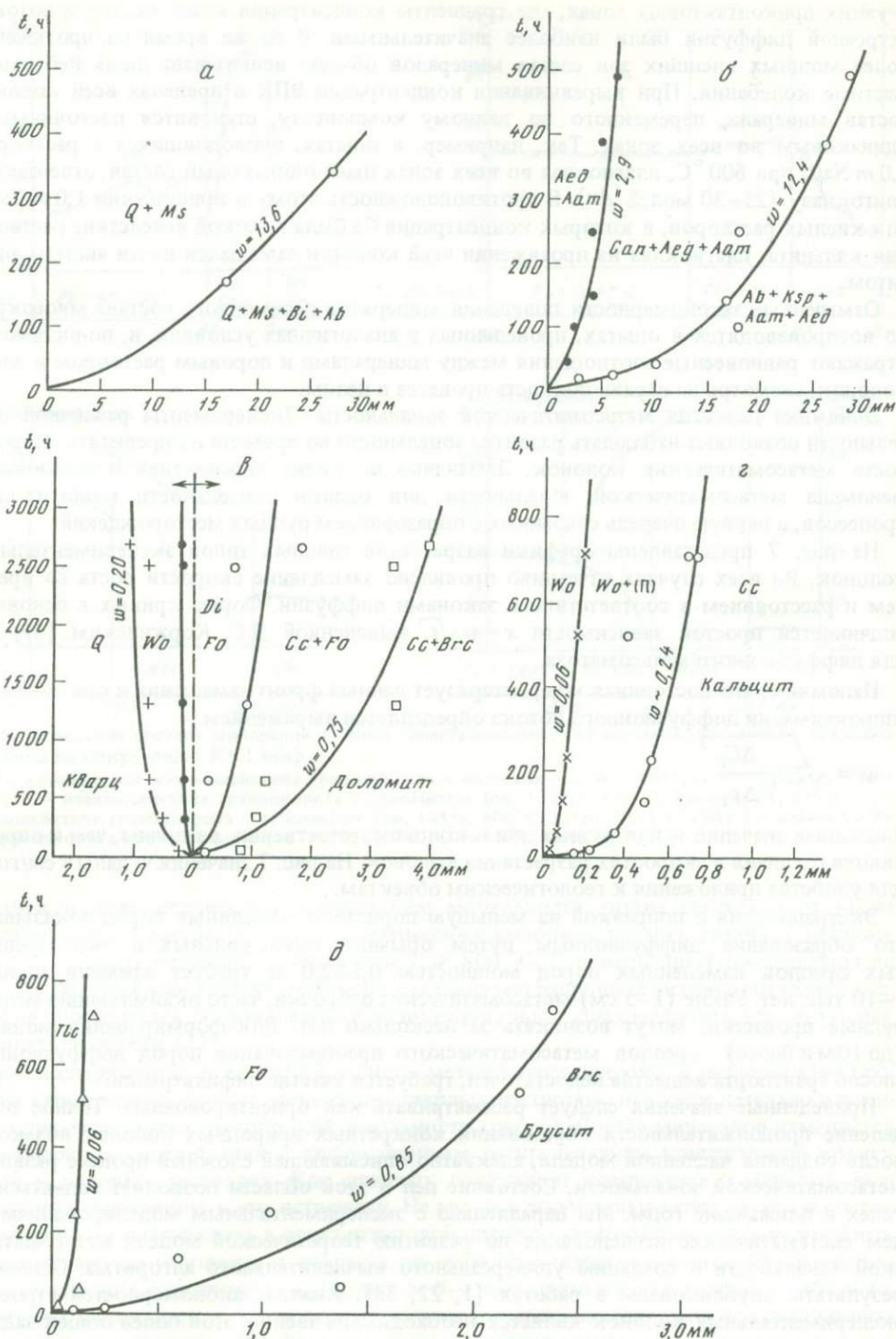
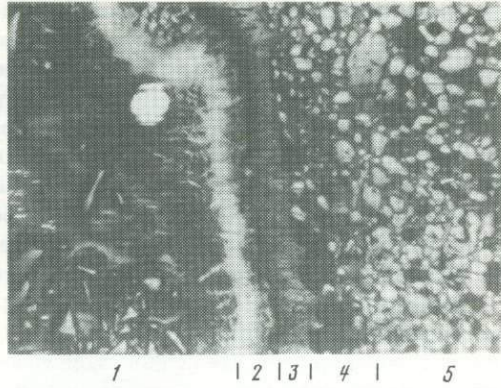
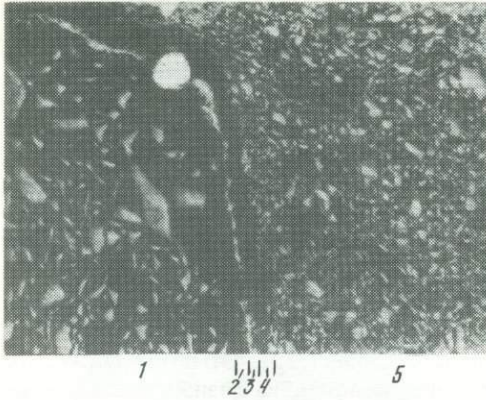


Рис. 7. Скорость разрастания экспериментальных диффузионных колонок; $P = 1$ кбар
 а – высокотемпературный кислотный метасоматоз гранита (500°C , $0,3 \text{ m HCl}$); б – высокотемпературный щелочной метасоматоз кварц-биотитовой породы (500°C , $0,57 \text{ m Na}_2\text{CO}_3 + 0,7 \text{ m NaCl}$); в-д – биметасоматическое взаимодействие (600°C , $1,0 \text{ m NaCl}$): в – кварца и доломита, з – кварца и кальцита, д – кварца и брусита

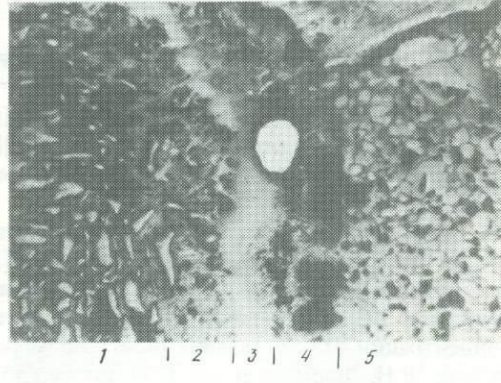
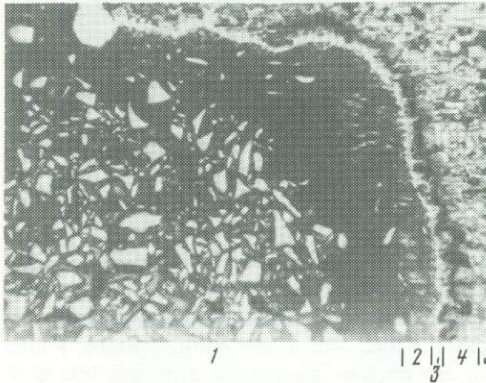


15

15ч

18

235ч



16

63ч

19

720ч

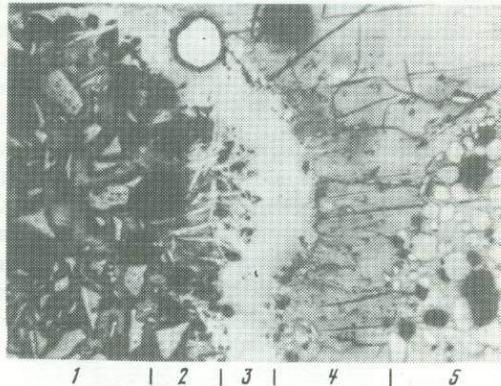
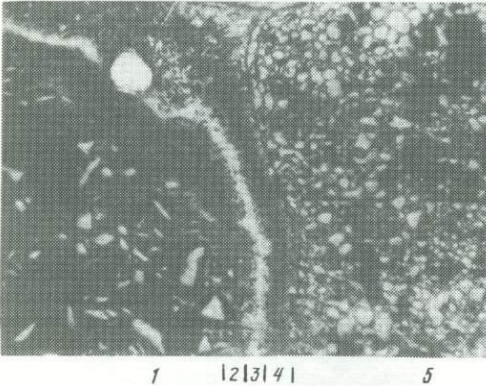


Рис. 8. Зависимость мощности биметасоматических зон от времени при контактовом взаимодействии кварца с кальцитом; полир. шл.

Условия опытов и схему строения см. в табл. 2, кол. 14-19; длина масштабного отрезка - 1 мм

порта вещества (см. рис. 7, а, б). Однако биметасоматические колонки обнаруживают некоторые отклонения от теоретической модели.

На рис. 7, в приведена динамика роста колонки на контакте кварца с доломитом. Сравнение с рис. 7, а, б обнаруживает замедление скорости роста относительно колонок простого метасоматоза в 10–15 раз. Расчет по локально-равновесной модели, выполненным для более простой колонки, образующейся на контакте кварца с бруситом [22], установлено, что биметасоматическая зональность в условиях наших опытов, действительно, должна развиваться медленнее колонок кислотного и щелочного метасоматоза, но тем не менее в 2–3 раза быстрее, чем наблюдается в экспериментах. Причиной замедления может быть образование в экспериментальных колонках плотных зон диопсида и волластонита, пористость которых обычно ниже 5%.

Для более сложных биметасоматических колонок, возникающих при контактовом взаимодействии гранодиорита с доломитом или с известняком, нам не удалось получить воспроизводимой временной зависимости разрастания [22]. Отметим также, что в этих случаях имела место вариативность строения колонок из разных опытов, проведенных в одинаковых условиях. При этом наиболее обычная последовательность зон никогда не нарушалась, но изменялись соотношения мощностей зон, отдельные зоны выпадали, иногда появлялись новые зоны.

Даже при контактовом взаимодействии таких относительно простых исходных пород, как кварц и доломит ($T = 600^\circ\text{C}$, $P = 1$ кбар, раствор 1,0 *m* NaCl), наряду с типичным строением колонки $Q|Wo| \leftarrow Di || Fo \rightarrow |Cc + Fo|Cc + Brc$ наблюдалось строение $Q| \leftarrow Di || Fo \rightarrow |Cc + Fo|Cc + Brc$ или $Q| \leftarrow Di || Di \rightarrow |Cc + Fo|Cc + Brc$. В более кратковременных опытах (до 100 ч) иногда появлялась монтичеллитовая зона: $Q|Wo| \leftarrow \leftarrow Di || Mtc \rightarrow |Fo|Cc + Fo|Cc + Brc$, которая при длительной выдержке исчезала. Все эти варианты строения соответствуют незначительным отклонениям пути на равновесной диаграмме $\lg a_{\text{SiO}_2} - \lg a_{\text{CaCl}_2} / M_{\text{GCl}_2}$ [22] и могут быть связаны с небольшими неконтролируемыми изменениями в граничных условиях процесса. Так, например, появление и последующее исчезновение монтичеллита хорошо объясняется повышением концентрации CO_2 в течение опыта по мере замещения доломита силикатными минералами. В.Н. Шарпов и др. [39] также наблюдали последовательное образование волластонитовой, гранатовой и геденбергитовой зон на контакте с алюмосиликатной породой в результате постепенного повышения концентрации железа во внешнем растворе при его взаимодействии со стенками стального автоклава. Нельзя исключать, конечно, и возможности влияния кинетических причин, различной степени пересыщения раствора, неравномерного изменения пористости зон в различных опытах и др.

Для более детального изучения особенностей развития биметасоматических колонок во времени мы провели две специальные серии экспериментов с наиболее простыми контактами кварц|кальцит и кварц|брусит, стараясь как можно строже выдержать граничные условия опытов. Результаты этих экспериментов частично отражены в монографии [22], ниже приведены некоторые новые данные.

На фотографиях (рис. 8, 9) представлены экспериментальные колонки, полученные в опытах разной длительности (1–720 ч) при одинаковых прочих условиях ($T = 600^\circ\text{C}$, $P = 1$ кбар, раствор 1,0 *m* NaCl). Минеральный состав и последовательность зон указаны в табл. 2, кол. 14–22. Они идентичны при любом времени для данного исходного типа контакта.

По контакту кварца с кальцитом (см. рис. 8) образуется узкая зона плотного волластонита (3), выраженная на фотографиях сплошной светлой полосой, ширина которой закономерно увеличивается с ростом продолжительности опыта. В верхней части каждого снимка виден поперечный срез кольцеобразной метки из платиновой проволоки, уложенной по окружности вдоль стенки пробирки и маркирующей местоположение исходного контакта. В опыте пробирка стояла вертикально, раствор поступал со стороны кварца.

Несмотря на идентичность методики заполнения пробирки измельченной породой, нам не удавалось достичь всегда одинаковой степени уплотнения порошка, из-за чего

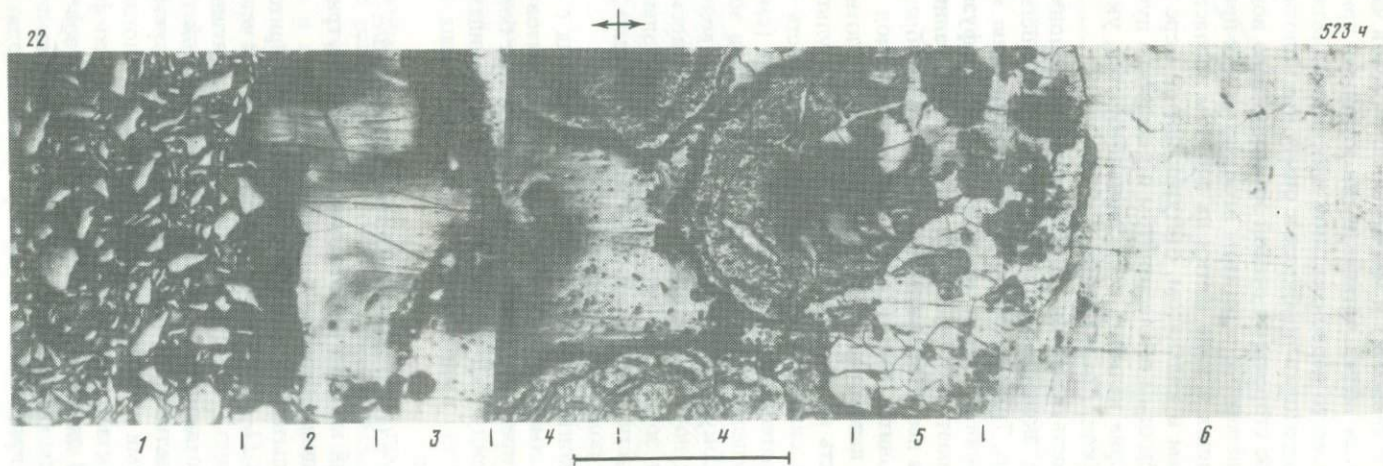
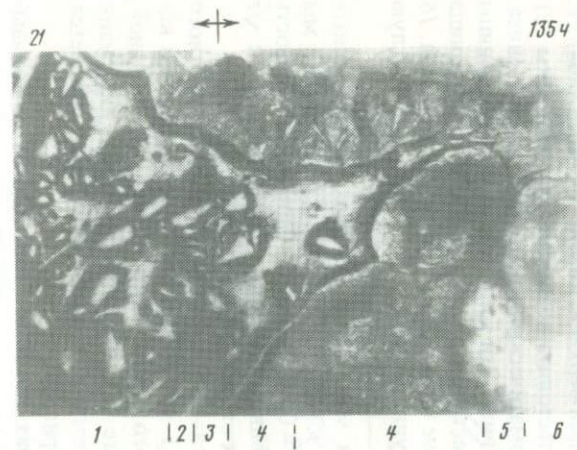
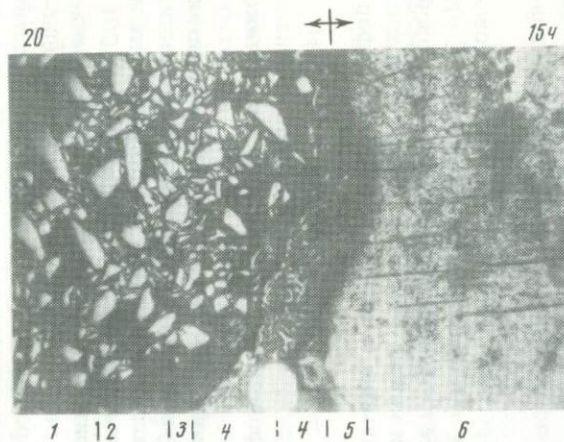


Рис. 9. Зависимость мощности биметасоматических зон от времени при контактовом взаимодействии кварца с бруситом; полир. шл.
Условия опытов и схему строения колонки см. в табл. 2, кол. 20–22

в некоторых опытах происходила значительная усадка (см. кол. 15). При этом платиновое кольцо, прижатое к стенке пробирки, не смещалось, но плоскость контакта дугообразно прогибалась в сторону дна пробирки, меньше вблизи ее стенок (в верхней части снимков) и максимально в осевой части. Как хорошо видно на фотографии, платиновая метка оставалась на контакте, приобретавшем более или менее вогнутую форму вместо первоначальной плоской. Возможно, эти деформации происходили в процессе подготовки пробирки к опыту при уплотнении верхней, кварцевой части набивки.

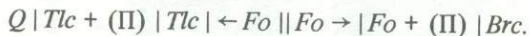
По обе стороны от осевой зоны плотного волластонита возникали рыхлые зоны (2) и (4), сложенные агрегатом игольчатых или призматических кристаллов волластонита, нараставших в виде щетки на плотном волластоните. Эти зоны имеют резкие границы с кварцем и кальцитом, отступающие по мере растворения последних. Четкая граница между рыхлым волластонитом и кальцитом лучше всего видна на фотографиях кол. 16 и 17. Зерна кальцита перекристаллизуются, укрупняясь и приобретая более округлую форму (кол. 17–19).

Скорость развития волластонитовой колонки минимальна из всех установленных в наших экспериментах. Суммарная мощность зон за 720 ч достигает лишь 0,7 мм (см. рис. 7, з). Это соответствует значению $w = 0,24$ см/год^{1/2}. Однако зависимость разрастания колонки не подчиняется диффузионному закону, она близка не к \sqrt{t} , а к $\sqrt[3]{t}$, поэтому формальное значение w на ранних стадиях выше $\sim 0,5$ см/год^{1/2}.

Такое несоответствие можно объяснить образованием экранирующего слоя плотного волластонита [зона (2)]. В начальный период (1–63 ч) этот слой прерывистый и колонка в целом растет быстрее. Затем зона плотного волластонита становится сплошной, пористость ее уменьшается до 1–2%, в результате чего скорость встречной диффузии Si и Ca сильно замедляется. Справедливость этого вывода хорошо подтверждается последовательными фотографиями процесса (см. рис. 8).

Распределение содержания SiO₂ и CaO в зонах колонки (рис. 10) также доказывает высокую плотность зоны сплошного волластонита, достигающую на отдельных участках почти 100% даже в самых кратковременных опытах. При этом скорость разрастания зоны плотного волластонита довольно строго подчиняется параболической зависимости (см. рис. 7, з), и можно ожидать, что с течением времени плотный волластонит полностью заместит рыхлый.

При контактовом взаимодействии кварца с бруситом образуются две контактово-реакционные зоны – тальковая и форстеритовая (см. табл. 2, кол. 20–22 и рис. 9). Как и в предыдущем случае, колонка имеет более плотное сложение в приконтактной части, между которой и отступающими границами кварца (брусита) образуются пустоты, частично выполненные со стороны кварца тальком, а со стороны брусита – форстеритом:



Исходный контакт при этом оказывается внутри форстеритовой зоны, несколько ближе к ее границе с тальком.

Любопытна внутренняя структура форстеритовой зоны. На ранних стадиях развития колонки (1–15 ч) зона представляет собой четкую полосу невыдержанной мощности, непрерывно, с некоторыми изгибами, протягивающуюся по всему контакту брусита и кварца, отделяясь от последнего более узкой тальковой зоной (см. рис. 9, кол. 20). При длительности опыта 63–235 ч полоса форстерита приобретает фестончатое строение с сильными изгибами, ориентированными иногда перпендикулярно плоскости исходного контакта (см. рис. 9, кол. 21). Поверхность форстеритовой зоны имеет почковидный облик. В длительных опытах (523–720 ч) зона распадается на округлые обособления диаметром 0,5–1,0 мм, сложенные довольно плотным мелкозернистым форстеритом, в узкие промежутки между которыми заходит тальковая зона (см. рис. 9, кол. 22). Со стороны брусита форстеритовые скопления более мелкие и имеют неправильную форму. Тальковая зона как бы облекает снаружи форстеритовую, подчиняясь ее морфологии.

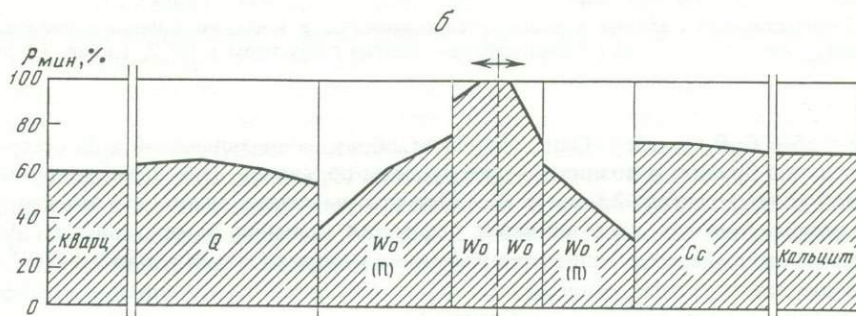
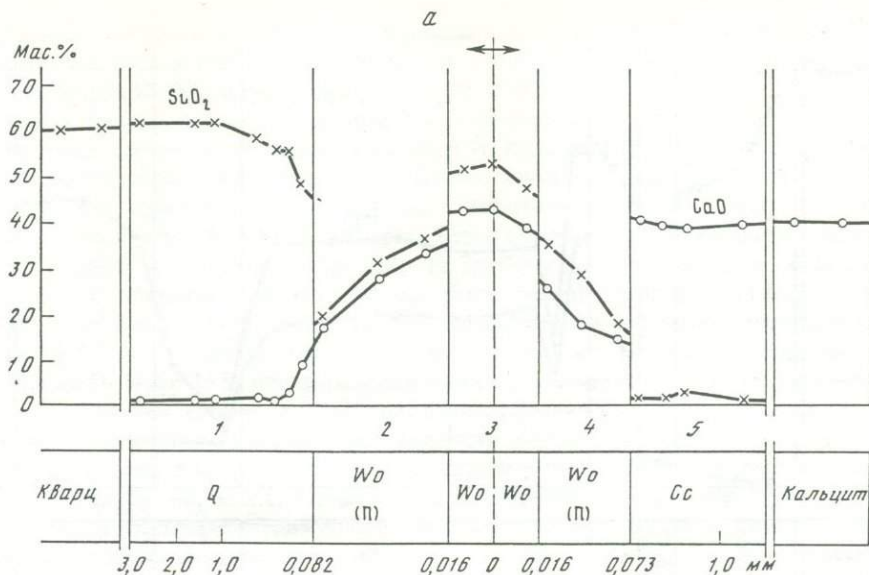


Рис. 10. Биметасоматическое взаимодействие кварца с кальцитом (600°C , 1 кбар, 1,0 т NaCl, 1 ч)
 а — схема строения колонки и распределение вещества в зонах, по данным сканирования на микрозонде; б — изменение пористости; $\rho_{\text{мин}}$ — минеральная плотность (доля объема, занятого твердыми фазами)

На рис. 11 показано распределение вещества в зонах этой колонки при продолжительности опыта 15 ч. График отражает равномерную плотность форстеритовой зоны с некоторым уплотнением на контакте с тальком и наличие двух сильно пористых участков — между тальком и кварцем и между форстеритом и бруситом. Плотный экранирующий слой в этой колонке не образуется, минимальная пористость, наблюдаемая вблизи границы талька с форстеритом, составляет 15%. Скорость разрастания тальк-форстеритовой зональности в 3,5 раза выше, чем волластонитовой (см. рис. 7, з, д), однако это экспериментальное значение в 4 раза ниже, чем следует из расчетов по локально-равновесной модели [22]. Причина такого замедления пока остается неизвестной.

В наших более ранних опытах [19], проводившихся в тех же условиях, но с использованием порошка окиси магния вместо брусита, скорость роста колонки была в 4 раза больше, т.е. соответствовала теоретической. При этом кремнезем интенсивно диффундировал в сторону экзоконтакта и обе зоны, тальковая и форстеритовая, развивались по MgO, достигая суммарной мощности 6,5 мм за 288 ч, а со стороны кварца возникала пустота шириной 1,5 мм. Аналогичные результаты получили Ж.-П. Ильдефонс и В. Габис [56], изучавшие взаимодействие уплотненных порошков кварца и брусита в чистой во-

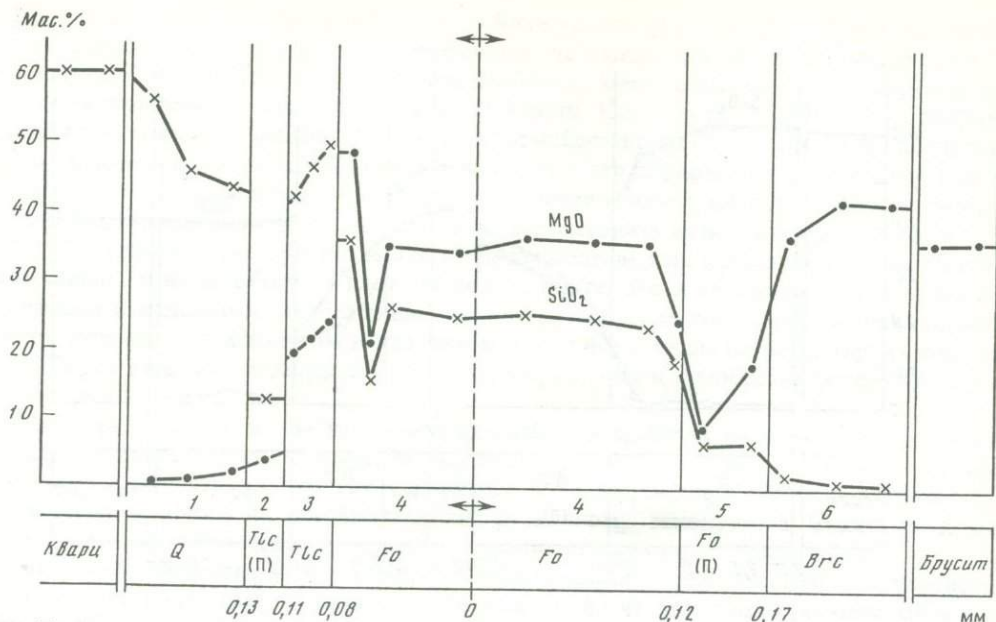


Рис. 11. Схема строения колонки и распределение вещества в зонах, по данным сканирования на микрозонде; биметасоматическое взаимодействие кварца с бруситом (600°C , 1 кбар, 1,0 *m* NaCl, 15 ч)

де при $T = 550^{\circ}\text{C}$, $P = 1$ кбар. Они наблюдали образование тальковой и форстеритовой зон со стороны брусита и возникновение пустоты по кварцу. При этом мощность форстеритовой зоны достигала 2,5 мм за 60 ч. Эти авторы делают вывод, что лимитирующей стадией разрастания колонки является диффузия кремния в межзерновом флюиде. Рассчитанное значение коэффициента диффузии в условиях опыта равно $2,4 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$. Оно хорошо согласуется с нашими экспериментальными определениями коэффициентов диффузии методом ячейки с мембраной [3, 22].

Иную картину наблюдал Дж. Брэди [42] при взаимодействии монокристалла синтетического периклаза с окружающим порошком кварца в присутствии воды или раствора NaCl при $T = 650\text{--}700^{\circ}\text{C}$ и $P = 1\text{--}2$ кбар. Вокруг периклаза уже в первые часы опыта возникала узкая кайма форстерита средней мощностью 0,025 мм с размером зерен ≤ 1 мкм. С увеличением длительности опытов до 2, 3, 4 и 8 недель мощность форстеритовой зоны практически не возрастала. По оценке автора, эффективный коэффициент диффузии кремния через тонкозернистый агрегат форстерита должен быть менее $10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$.

На этом основании Дж. Брэди делает общий вывод о непригодности механизма межзерновой диффузии для объяснения транспорта компонентов при метасоматозе и в качестве примера указывает, что для формирования таким образом тальковой зоны мощностью 1 м на контакте ультрабазитов с вмещающими силикатными породами потребовалось бы более 400 млн лет. Конечно, такая экстраполяция неправомерна, но сам по себе пример очень нагляден. Он показывает, насколько осторожно следует использовать экспериментальные данные при интерпретации геологических процессов. В опытах Дж. Брэди при односторонней диффузии кремния и почти полной неподвижности магния процесс быстро тормозился из-за возникновения крайне плотной форстеритовой оболочкой, поскольку мольный объем форстерита в 4 раза выше, чем у периклаза. Однако полученные результаты нельзя распространять на диффузионный метасоматоз в целом.

Есть немало других случаев, когда даже при гораздо более низкой температуре замещение монокристаллов минералов идет значительно быстрее. Кроме рассмотренных

ранее примеров, сошлемся на работу У. Виршинга [68], в которой описано интенсивное образование каолинита и монтмориллонита по ортоклазу и плагиоклазу в чистой воде и 0,01 *m* растворах H_2SO_4 и HCl в интервале 150–250 °С.

Имеются и непосредственные данные по моделированию оталькования массивных ультраосновных пород. В опытах Й. Сузуки и Й. Кирино [62, 63], проводившихся по методике, аналогичной использованной Д. Брэди, изучалось замещение пластин серпентинита тальком в присутствии чистой воды и избыточного кварца при $P = 1$ кбар, $T = 360\text{--}540$ °С, за время 16–1000 ч. Авторы наблюдали образование мощной тальковой зоны, замещавшей массивный серпентинит на глубину до 10 мм и более, хотя соотношение мольных объемов и в этом случае было неблагоприятным (136,2 см³/моль у *Tlc* и 108,5 см³/моль у *Srp*). Эффективный коэффициент диффузии через слой талька составлял $10^{-5,5}\text{--}10^{-6,5}$ см²/с. Хорошо разрастающиеся контактово-реакционные зоны получал также П. Кунс [58] при взаимодействии мусковитового сланца и ультрабазита. По сланцу развивался хлорит, а форстерит-антигоритовая порода замещалась тальком.

Очевидно, существуют различные возможности обеспечить достаточно высокие скорости замещения при диффузионном метасоматозе в природных и экспериментальных условиях, несмотря на неблагоприятное соотношение мольных объемов, закрытие пористости в результате внутризонного производства минералов и другие причины, тормозящие метасоматический процесс.

Эволюцию пористости в наших экспериментах с измельченными породами отражает рис. 12. Заштрихованная площадь соответствует доле объема (в %), занятого твердыми фазами, а незаштрихованная — межзерновому пространству. В правой части каждого графика показана пористость уплотненного порошка исходной породы перед опытом, определенная методом водонасыщения (см. табл. 1). Пористость в зонах определяли по данным валового анализа на микрозонде как разность между 100% и суммой содержаний всех породообразующих окислов. В присутствии неанализировавшихся H_2O и CO_2 их содержание учитывалось расчетным путем.

Очевидно, в колонках щелочного метасоматоза и кислотного выщелачивания (см. рис. 12, *а, б*) вынос отчетливо преобладал над привносом. При этом в передовых зонах изменение пористости выражено слабо, а по направлению к тыловым пористость постепенно возрастает, достигая 70–80% у открытого конца пробирки в непосредственном контакте со свободным раствором.

В биметасоматических колонках наблюдается накопление вещества в приконтактных зонах и некоторый вынос из примыкающих частей исходных пород. Это наиболее отчетливо выражено на рис. 12, *г* в колонке, полученной на контакте кварца с бруситом. При контактовом взаимодействии кварца с доломитом (см. рис. 12, *е*) также происходит уплотнение приконтактных зон, но существенное возрастание пористости наблюдается только со стороны кварца.

Вообще следует отметить, что накопление вещества и уменьшение пористости в приконтактной области характерно почти для всех биметасоматических колонок. В то же время сильный вынос материала из близлежащих участков исходных пород отчетливо фиксируется только в опытах с мономинеральными контактами, такими как $Q|Cs$, $Q|Brc$, $Q|CaO$, $Q|MgO$, $Q|MgCO_3$, где в зависимости от кислотности раствора по кварцу, кальциту, бруситу или другим исходным веществам часто возникают пустоты. Для таких колонок характерно также проявление асимметричного строения, выражающегося в преимущественном развитии биметасоматических зон по одну сторону от контакта. Наиболее резко это проявлено в опытах, проведенных в чистой воде. Как правило, в таких случаях по кварцу образовывалась пустота (шириной до нескольких миллиметров).

При более сложном, многокомпонентном, составе исходных пород в опытах с гранодиоритом, доломитом и др. колонки имеют более симметричное строение, а пустоты не образуются [22]. Главные причины этого — почти полная неподвижность глинозема в гранодиорите и достаточно высокая встречная диффузия Si и Ca. Вынос в этом случае компенсируется привносом, как чаще всего и происходит в природных условиях.

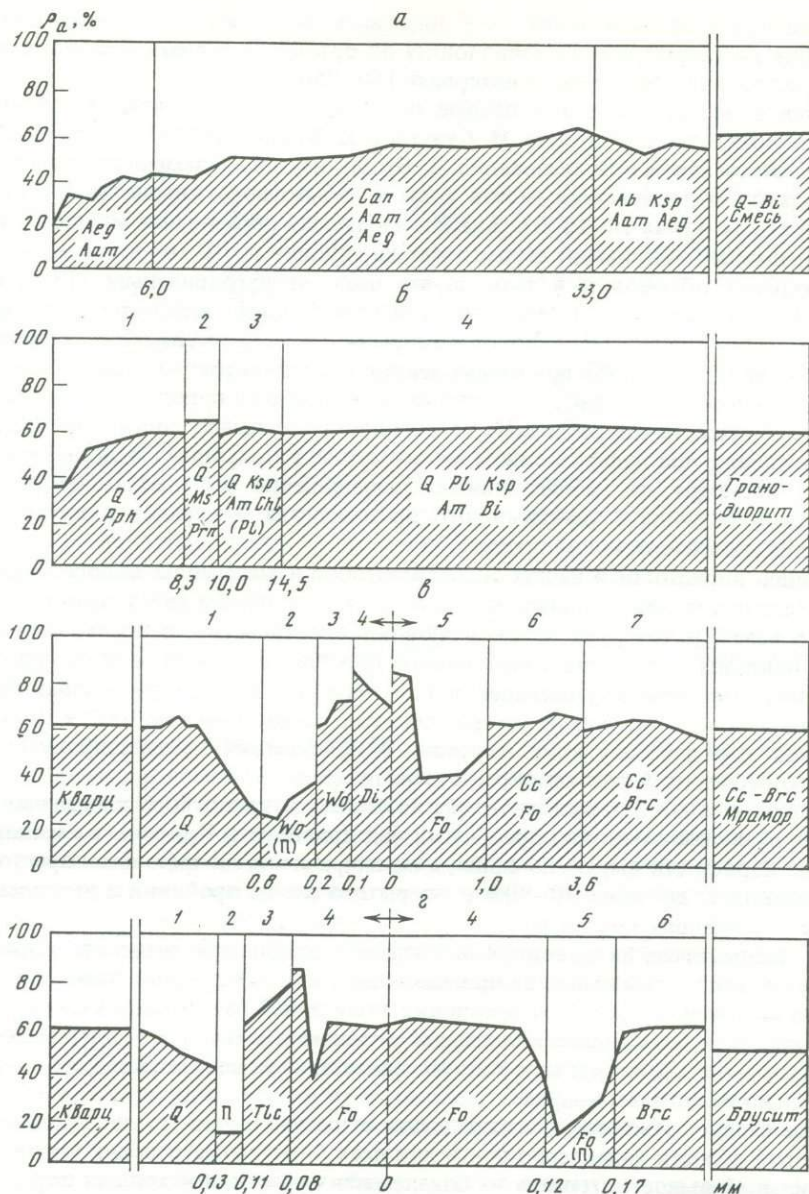


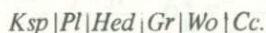
Рис. 12. Изменение пористости при экспериментальном диффузионном метасоматозе
 а — щелочной метасоматоз (см. рис. 4); б — кислотный метасоматоз (см. рис. 1, кол. 4, табл. 2, кол. 4); в, г — биметасоматическое взаимодействие: в — кварца с доломитом (см. рис. 5), г — кварца с бруситом (см. рис. 11, 9, кол. 20)

Инфильтрационный метасоматоз. Все успехи экспериментального исследования метасоматической зональности связаны с воспроизведением диффузионного метасоматоза. Попытки получения инфильтрационных колонок с таким же ясно выраженным и определенным зональным строением, как у диффузионных, единичны и малоуспешны, хотя необходимая для этого аппаратура имеется. Проточные (циркуляционные) установки характеризуются большим разнообразием конструкций и используются в основном для изучения кинетики взаимодействия твердых фаз с движущимся раствором. Основной акцент при этом делается на анализ последовательных проб раствора, в мень-

шей степени изучаются преобразования твердых фаз. Как правило, протекание раствора через поровое пространство сплошной среды или мимо помещенных в реакторе кусочков пород и минералов происходит слишком быстро, и система далека от условий локального равновесия. Зональность обычно не развивается. Прообразом экспериментов такого рода являются работы Дж. Мори и Дж. Хессельгессера (1951 г.).

По-видимому, впервые в гидротермальных условиях инфильтрационная метасоматическая колонка была получена И.П. Ивановым [23] при щелочном натриевом метасоматозе кварц-биотитовых сланцев. Опыты проводились в проточном реакторе при $P = 0,5$ кбар, $T = 350-600^\circ\text{C}$ и линейной скорости раствора от 2,3 до 20 см/ч. Продолжительность их составляла 1-10 ч. Измельченный кварц-биотитовый сланец (0,5-0,25 мм) равномерно распределялся в нижней части горизонтального реактора, а раствор $0,019\text{ м Na}_2\text{CO}_3 + 0,017\text{ м NaCl}$ протекал над ним и, очевидно, частично через поровое пространство. После опыта в породе возникали три зоны: фельдшпатоидов, альбитизации и мусковитизации. Границы зон нерезкие, с течением времени они перемещались по ходу раствора. При увеличении скорости потока первая зона сильно расширялась и совмещалась со второй.

Эксперименты Ф.В. Сыромятникова и И.М. Воробьева [37] хотя и проводились с протоком раствора, не могут быть отнесены к моделирующим инфильтрационную зональность, так как описанная авторами колонка возникала, по-видимому, биметасоматически в результате контактового взаимодействия скрепленных вместе пластин микроклина и мрамора:



Минеральный состав и последовательность зон этой колонки близки наблюдавшимся в наших диффузионных экспериментах по взаимодействию гранодиорита с известняком [22].

Очень наглядные и простые опыты по моделированию инфильтрационной зональности в комнатных условиях проведены Я.И. Ольшанским и С.А. Брусиловским еще в 1953 г. [35]. В качестве исходных веществ авторы использовали смеси кварца с бихроматом и хроматом калия. Благодаря контрастной окраске зоны, возникавшие в стеклянной трубке, заполненной смесью, были хорошо видны и развитие процесса можно было наблюдать непосредственно. Раствор просачивался под действием гидростатического давления, скорость его можно было легко регулировать и замедлять до 1 капли за 2-10 мин.

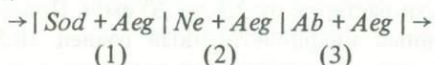
В первой серии экспериментов, проведенной со смесью $Q + K_2Cr_2O_7$ при просачивании чистой воды, в трубке образовались две зоны: верхняя, белая, чисто кварцевая, и нижняя, оранжевая, сложенная исходной смесью. Граница между зонами была очень резкой и по мере просачивания воды перемещалась вниз. Обе зоны однородны, равномерно окрашены по всей длине.

Во второй серии просачивание 10%-ного раствора H_2SO_4 через смесь $Q + K_2CrO_4$ приводило к образованию трех контрастных зон: белой кварцевой, оранжевой $Q + K_2Cr_2O_7$ и желтой, сложенной исходной смесью. На границе между последними зонами протекала реакция замещения хромата калия бихроматом: $2K_2CrO_4 + H_2SO_4(p-p) = K_2Cr_2O_7 + K_2SO_4(p-p)$. Авторы подчеркивают, что границы зон и в этом случае были достаточно резкими, их ширина не превышала 1-2 мм. Таким образом, раствор на границе очень быстро успевал насыщаться твердой фазой и при дальнейшем его просачивании никаких изменений не происходило.

Мы пытались моделировать инфильтрационный метасоматоз в гидротермальных условиях на массивных породах и уплотненных порошках. В отличие от опытов И.П. Иванова раствор просачивался через все сечение, занятое породой, а продолжительность непрерывного протока достигала 7-10 сут. Опыты с массивными породами не удалось провести в необходимом режиме из-за технических трудностей. По уплотненным измельченным породам наблюдалось развитие зональности при кислотном выщелачивании, щелочном метасоматозе и контактово-инфильтрационном взаимо-

действии. Однако границы зон были расплывчатыми, а наряду с новообразованными минералами почти всегда присутствовали реликтовые. Очевидно, скорость потока, составлявшая 1–3 см³/ч, была слишком велика.

Наиболее удачная инфильтрационная колонка была получена при щелочном натриевом метасоматозе гранита (500 °С, 1 кбар, раствор 0,05 м NaCl + 0,05 м Na₂CO₃). Фильтрация раствора через уплотненный порошок гранита в течение 108 ч привела к полному исчезновению из колонки всех минералов исходной породы. По граниту образовались три зоны:



(1) (2) (3)

Граница между зонами (1) и (2) находится на глубине 4 мм от входа раствора в породу, а между (2) и (3) – на глубине 17 мм. Последняя зона развита до конца трубки – 37 мм. Интенсивность инфильтрационного замещения намного выше, чем в тех же условиях при моделировании диффузионного метасоматоза. При сопоставлении опытов разной длительности устанавливается прямо пропорциональная зависимость скорости разрастания инфильтрационной колонки от времени.

Таким образом, инфильтрационную зональность, по-видимому, можно изучать с помощью экспериментального моделирования столь же успешно, как и диффузионную, хотя аппаратных и методических сложностей здесь намного больше. Пока в этом направлении сделаны только первые шаги.

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТАСОМАТИЧЕСКОЙ ЗОНАЛЬНОСТИ

Назовем ряд основных с нашей точки зрения задач численного моделирования в экспериментальном и геологическом планах.

1. Решение прямой задачи: создание полной и самосогласованной рабочей физико-математической модели метасоматической зональности.

2. Решение обратной задачи в приложении к экспериментальной и природной информации для определения коэффициентов переноса, термодинамических и кинетических постоянных.

3. Количественное предсказание эволюции природных метасоматических систем.

Упрощенные численные модели диффузионной метасоматической зональности. Рассмотрение чисто балансовой схемы массопереноса на границах зон при свободной внутризонной диффузии привело к определенному успеху в формулировке на этой основе, решении упрощенной обратной задачи [9, 56] и разработке алгоритма¹.

Для колонки щелочного метасоматоза, возникающей при взаимодействии раствора Na₂CO₃ с кварц-биотитовой смесью (см. рис. 1 и табл. 2 кол. 1 и 2), нами путем решения аналогичной системы трансцендентных уравнений задачи Стефана рассчитаны коэффициент диффузии натрия ($D_{\text{Na}} = D_{\text{Na}}^* l$, где D_{Na}^* – коэффициент диффузии Na в поровом растворе, l – коэффициент извилистости $\approx \pi/2$) и стационарные граничные концентрации Na:

$D_{\text{Na}}, \text{см}^2/\text{с}$	m_0	m_1	m_2	m_3
$1,9 \cdot 10^{-4}$	1,13	0,58	0,38	0,01

Исходными для расчета служили следующие экспериментальные величины: распределение плотности Na₂O по минеральным зонам колонки; значения постоянных продвижения фронтов замещения; концентрация Na (моляльность) в исходном растворе m_0 (на 0-й границе) и концентрация Na на границе канкринитовой и полево-

¹ *Авилина И.В.* Динамика диффузионного метасоматоза // Кинетика и динамика геохимических процессов. Киев: Наук. думка, 1983. С. 27–28.

Мощность зоны альбитизации при диффузионном метасоматозе гранита
($P = 1$ кбар, $m_{\text{Na}}^0 = 0,1$ моль/кг H_2O)

$t, ^\circ\text{C}$	Мощность зоны (в см) за время (в годах)				$t, ^\circ\text{C}$	Мощность зоны (в см) за время (в годах)			
	100	1000	10000	100000		100	1000	10000	100000
300	3	9,5	30	95	500	5,5	17,4	55	174
400	4,3	13,6	43	136					

шпатовой зон m_2 . Концентрация m_0 задавалась в ходе опытов, m_2 принята по данным И.П. Иванова (личное сообщение).

Приложение к природным объектам иллюстрирует применение простой обменной модели с ЛХР только на реакционном фронте к процессу альбитизации биотитового гранита. Пусть гранит контактирует с внешним водным раствором NaCl постоянной концентрации $m_{\text{Na}}^0 > 0$ и $m_{\text{K}}^0 = 0$, тогда для толщины альбитизированной зоны справедливо следующее выражение:

$$L = \sqrt{\frac{\rho_{fl}}{\rho_{Ksp}} D_K^* F \frac{2m_{\text{Na}}^0 \cdot 10^{-3}}{\left(\frac{1}{K} + \frac{D_K^*}{D_{\text{Na}}^*}\right)}} \cdot \sqrt{t}, \quad (5)$$

где F – структурный фактор, контролирующий диффузионный перенос через горную породу (фактор электропроводности) [2]; D_a^* – коэффициент диффузии в поровом растворе (в $\text{см}^2/\text{с}$); ρ_{fl} – плотность водного раствора (в $\text{г}/\text{см}^3$); ρ_{Ksp} – молярная плотность Ksp в исходном граните; $K = m_{\text{K}}^*/m_{\text{Na}}^*$ – константа обменного равновесия между ортоклазом и альбитом в хлоридном растворе.

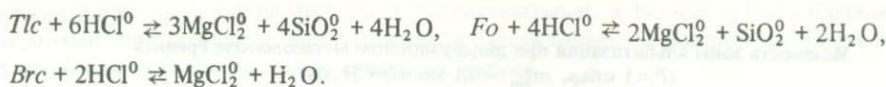
При давлении внешней нагрузки, равном давлению флюида, D_a^* , F , K , ρ_{fl} являются известными функциями температуры. Результаты расчета при $P = 1000$ бар приведены в табл. 3.

Макрокинетическая модель диффузионной метасоматической зональности с обратимыми реакциями. Несмотря на возможность использования различных упрощенных численных моделей, следует подчеркнуть, что главный прогресс в расчетах количественной эволюции природных метасоматических систем и в решении обратных задач в полной постановке становится реальным только после решения прямой метасоматической задачи. Наиболее общее физико-химическое описание метасоматической зональности как сложного процесса реакционного переноса в пористой среде достигается при использовании макрокинетических моделей с обратимыми реакциями [33, 59]. Такая модель разрабатывается нами совместно с М.И. Лебедевой [33]. Для некоторых простых колонок получены численные решения на БЭСМ-6.

В качестве примера применения кинетической модели с обратимыми реакциями для описания биметасоматической зональности рассмотрим результаты численного моделирования процессов образования и развития зональной колонки при контактовом взаимодействии кварца с бруситом. Эта колонка хорошо изучена экспериментально (см. табл. 2, кол. 20–22, рис. 7, д, 9, 11, 12, г), имеет простое строение и поэтому представляет удобный объект для моделирования на ЭВМ. Расчет ведется при заданной постоянной активности HCl и исходной пористости $\alpha_Q = 0,4$, $\alpha_{Brc} = 0,6$.

Минимальная совокупность обратимых реакций в системе $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{HCl}$ может быть записана следующим образом:





Соответствующие системы уравнений переноса и химической кинетики:

$$\kappa \frac{\partial (\alpha C_1)}{\partial t} = \kappa D_1 \frac{\partial}{\partial x} \left(\alpha \frac{\partial C_1}{\partial x} \right) - \frac{\partial \rho_Q}{\partial t} - 4 \frac{\partial \rho_{Tlc}}{\partial t} - \frac{\partial \rho_{Fo}}{\partial t},$$

$$\kappa \frac{\partial (\alpha C_2)}{\partial t} = \kappa D_2 \frac{\partial}{\partial x} \left(\alpha \frac{\partial C_2}{\partial x} \right) - 3 \frac{\partial \rho_{Tlc}}{\partial t} - 2 \frac{\partial \rho_{Fo}}{\partial t} - \frac{\partial \rho_{Brc}}{\partial t}, \quad (7)$$

$$\frac{\partial \rho_Q}{\partial t} = \begin{cases} k_Q^- (C_1 - C_{10}), & C_{10} = \frac{k_Q^+}{k_Q^-}, \\ 0 & \end{cases},$$

$$\frac{\partial \rho_{Tlc}}{\partial t} = \begin{cases} k_{Tlc}^- C_1^4 C_2^3 - k_{Tlc}^+ (a_{HCl})^6, \\ 0 & \end{cases}$$

$$\frac{\partial \rho_{Fo}}{\partial t} = \begin{cases} k_{Fo}^- C_1 C_2^2 - k_{Fo}^+ (a_{HCl})^4, \\ 0 & \end{cases}$$

$$\frac{\partial \rho_{Brc}}{\partial t} = \begin{cases} k_{Brc}^- (C_2 - C_{20}), & C_{20} = \frac{k_{Brc}^+ (a_{HCl})^2}{k_{Brc}^-}, \\ 0 & \end{cases}$$

Здесь C_1, C_2 — моляльная концентрация SiO_2^0 и $MgCl_2^0$ в поровом водном растворе; ρ_a — плотность минералов ($a = Q, \dots, Brc$) на 1 см^3 пористой среды; κ — коэффициент пересчета C_i от моляльной шкалы к моль/ см^3 ; α — пористость ($\alpha = 1 - \sum_a V_a \rho_a$,

где V_a — мольный объем минерала a); k_a^+, k_a^- — константы растворения, осаждения минерала a (величина, равновесной термодинамической константы растворения минерала $K_a^T = k_a^+ / k_a^-$); D_1, D_2 — коэффициенты диффузии в поровом растворе SiO_2^0 и $MgCl_2^0$.

На рис. 13 представлены результаты численного решения системы уравнений (7) при $a_{HCl} = 3 \cdot 10^{-3}$ для исходного контакта Q ($\alpha = 0,40$) с Brc ($\alpha = 0,60$), $P = 1$ кбар, $T = 600^\circ \text{C}$ (по данным расчета М.И. Лебедевой).

Термодинамические постоянные, положенные в основу расчета, соответствуют [22]. Данные по диффузии взяты из [2, 22]. Значения принятых кинетических констант:

	Q	Tlc	Fo	Brc
k^+	$9,8 \cdot 10^{-5}$	10^4	10	10
k^-	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$4,22 \cdot 10^{10}$	$3,83 \cdot 10^{-2}$	$2,21 \cdot 10^{-1}$

Решение показывает формирование Tlc - Fo зональности, характеризующейся разрастанием форстеритовой зоны стационарной плотности, в то время как первоначально сформированная тальковая зона мало изменяется во времени. Несмотря на значительные величины некоторых кинетических констант, наблюдаются высокие уровни пересыщения растворов относительно талька и форстерита: $W_a = K_a^* / K_a^T$, где $K_a^* = C_1^{\nu_1} a C_2^{\nu_2} a$.

Для случая простой реакции замещения с одним реагирующим компонентом раствора в [33] доказан предельный переход кинетической системы в локально химически равновесную систему при $k^\pm \rightarrow +\infty$.

Можно полагать, что и в рассматриваемом случае увеличение $k_a^\pm \rightarrow +\infty$ должно привести к аналогичным следствиям. Однако приведенные численные данные свидетельствуют о необходимости принять в некоторых случаях (для талька) очень высокие значения k_a^+ для практической реализации предельного перехода к ЛХР.

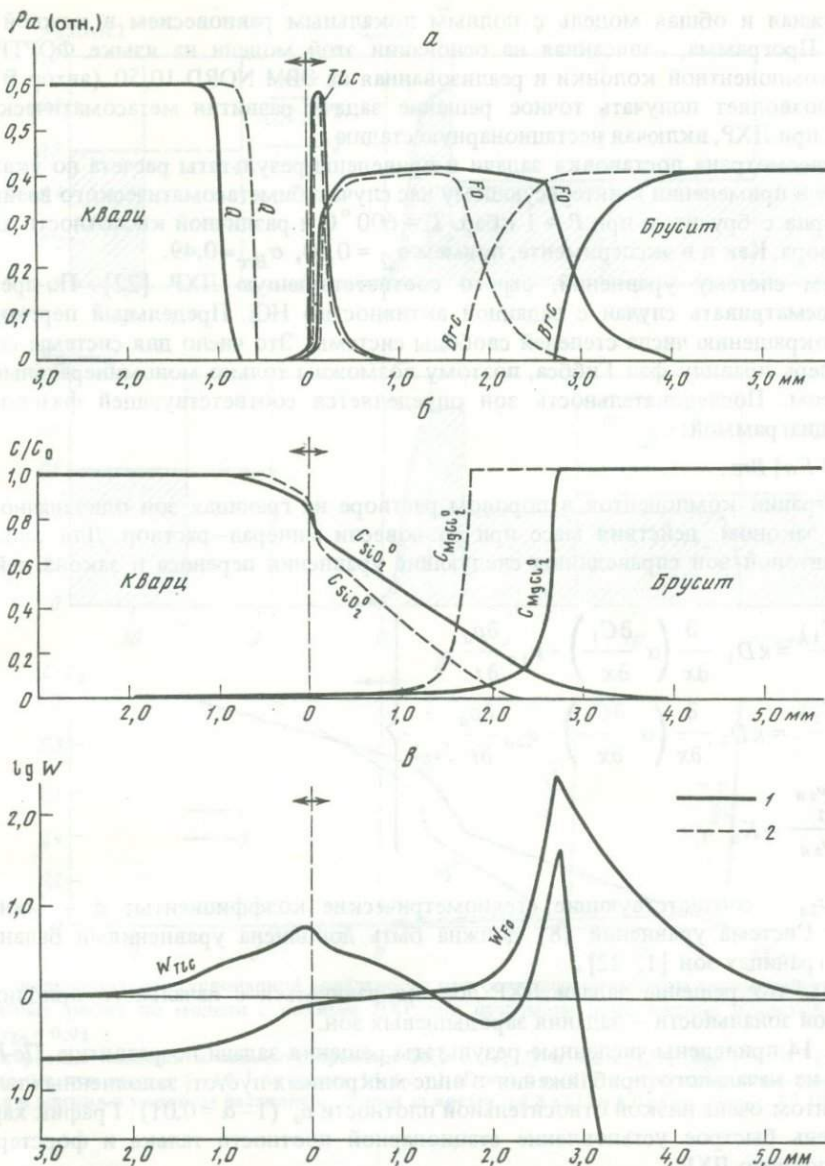


Рис. 13. Численные результаты по развитию тальковой и форстеритовой зон при биметасоматическом взаимодействии кварца с бруситом ($a \text{ HCl} = 3 \cdot 10^{-3}$, макрокинетическая модель с обратимыми реакциями)

а, б – распределение: а – плотностей минералов, б – относительных концентраций кремния и магния в поровом растворе; в – относительные уровни пересыщения раствора по тальку и форстериту за 52 ч; 1 – 52 ч от начала процесса; 2 – 26 ч

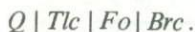
Математическая модель диффузионной метасоматической зональности с полным локальным химическим равновесием. В работе [1] предложена полная система уравнений, описывающих инфильтрационно-диффузионную метасоматическую зональность с химическим равновесием только на границах зон. По этой модели в [22] получено численное решение для рассмотренной выше биметасоматической колонки, развивающейся на контакте кварца с бруситом.

В настоящей работе для расчета этой же зональности в условиях ЛХР используется

более сложная и общая модель с полным локальным равновесием в каждой точке колонки. Программа, написанная на основании этой модели на языке ФОРТРАН-77 для двухкомпонентной колонки и реализованная на ЭВМ NORD 10/50 (автор В.Н. Балашов), позволяет получать точное решение задачи развития метасоматической зональности при ЛХР, включая нестационарную стадию.

Ниже рассмотрена постановка задачи и приведены результаты расчета по указанной программе в применении к интересующему нас случаю биметасоматического взаимодействия кварца с бруситом при $P = 1$ кбар, $T = 600^\circ \text{C}$ и различной кислотности хлоридного раствора. Как и в эксперименте, примем $\alpha_Q = 0,40$, $\alpha_{BrC} = 0,49$.

Запишем систему уравнений, строго соответствующую ЛХР [22]. По-прежнему будем рассматривать случай с заданной активностью HCl . Предельный переход приводит к сокращению числа степеней свободы системы. Это число для системы соответствует теперь правилу фаз Гиббса, поэтому возможны только мономинеральные зоны с переносом. Последовательность зон определяется соответствующей фазовой равновесной диаграммой:



Концентрации компонентов в поровом растворе на границах зон однозначно определяются законом действия масс при равновесии минерал-раствор. Для тальковой и форстеритовой зон справедливы следующие уравнения переноса и закона действия масс:

$$\left. \begin{aligned} \kappa \frac{\partial (\alpha C_1)}{\partial t} &= \kappa D_1 \frac{\partial}{\partial x} \left(\alpha \frac{\partial C_1}{\partial x} \right) - \nu_{1a} \frac{\partial \rho_a}{\partial t}, \\ \kappa \frac{\partial (\alpha C_2)}{\partial t} &= \kappa D_2 \frac{\partial}{\partial x} \left(\alpha \frac{\partial C_2}{\partial x} \right) - \nu_{2a} \frac{\partial \rho_a}{\partial t}, \\ \frac{C_1^{\nu_{1a}} C_2^{\nu_{2a}}}{(a_{\text{HCl}})^{2\nu_{2a}}} &= K_a^T, \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

где ν_{1a} , ν_{2a} — соответствующие стехиометрические коэффициенты; a — минералы (Tlc , Fo). Система уравнений (8) должна быть дополнена уравнениями баланса вещества на границах зон [1, 22].

Заметим, что решение задачи ЛХР должно начинаться с начального приближения исследуемой зональности — задания зародышевых зон.

На рис. 14 приведены численные результаты решения задачи по развитию Tlc - Fo зональности из начального приближения в виде микронных пустот, заполненных тальком и форстеритом очень низкой относительной плотности ρ_a ($1 - \alpha = 0,01$). График характеризует очень быстрое установление стационарной плотности талька и форстерита в условиях полного ЛХР.

При невысокой кислотности ($a_{\text{HCl}} = 10^{-3}$) форстерит формируется главным образом по бруситу. Отличие граничной плотности Fo от стационарной внутри зоны составляет всего 0,01 отн.ед. При $a_{\text{HCl}} = 5 \cdot 10^{-3}$ величина стационарной плотности $Fo = 0,42$, а граничной — 0,16. Превышение стационарной плотности над граничной однозначно указывает на увеличение производства форстерита за счет внутреннего осаждения, этот процесс доминирует при $a_{\text{HCl}} = 5 \cdot 10^{-3}$. Как показывает рис. 14, большая часть талька образуется по форстериту. Осаждение форстерита из порового раствора происходит в непосредственной близости от границы с бруситом, что как бы соответствует макромеханизму реализации известной схемы замещения через растворение с последующим осаждением.

На рис. 14, в показано распределение относительных концентраций SiO_2^0 и MgCl_2^0 в поровых растворах при $a_{\text{HCl}} = 5 \cdot 10^{-3}$. Как видно из сравнения, общая картина структуры зональной колонки очень близка к кинетическому случаю (см. рис. 13, а, б), что

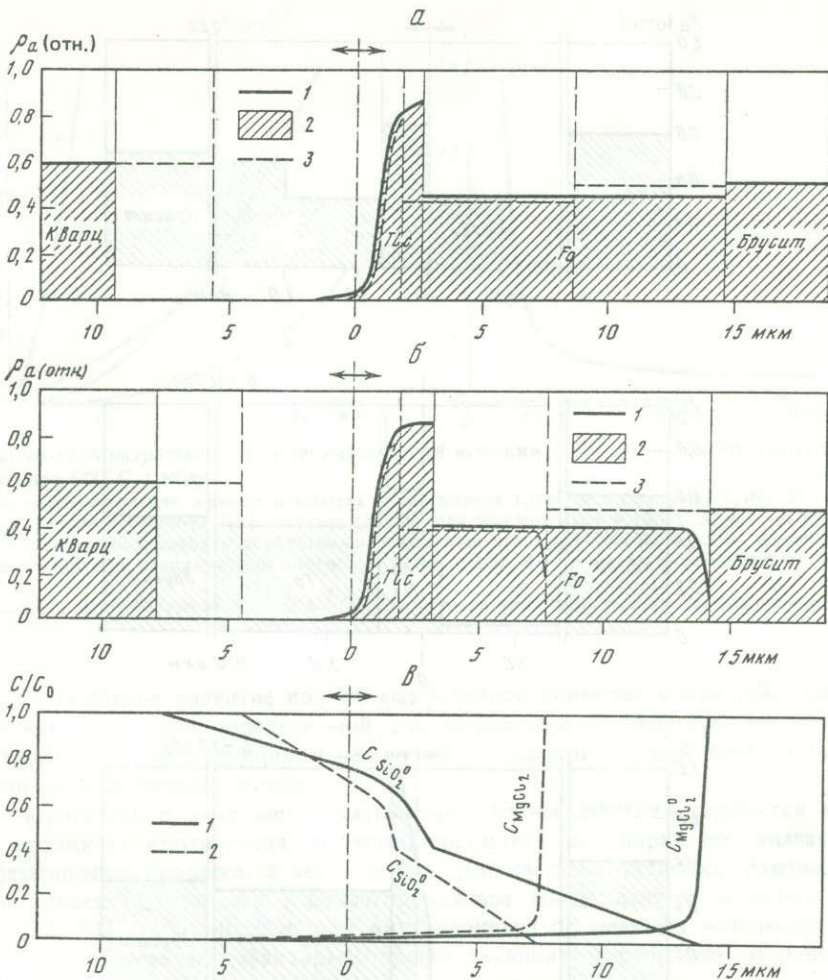


Рис. 14. Формирование стационарной зональности при биметасоматическом взаимодействии кварца с бруситом; расчет по модели с полным ЛХР при начальном приближении исходной плотности $\rho_{Fo} = \rho_{Tlc} = 0,01$

а — строение колонки к моменту времени 20,2 с (1, 2) и 5,5 с (3), $a_{HCl} = 10^{-3}$; б — то же, для колонки при $a_{HCl} = 5 \cdot 10^{-3}$ за время 14,8 с (1, 2) и 4,0 с (3); в — распределение концентраций кремния и магния в поровом растворе колонки за время 14,8 с (1) и 4,0 с (2), $a_{HCl} = 5 \cdot 10^{-3}$

подтверждает гипотезу о предельном переходе кинетической системы в систему ЛХР при достаточно больших константах скоростей химических реакций.

Рис. 15 иллюстрирует возникновение стационарной последовательности зон по начальному приближению относительных плотностей для Tlc и Fo , равному 0,3 при $a_{HCl} = 10^{-3}$. Возникающая стационарная структура колонки аналогична представленной на рис. 14, а, характеризующей ее развитие при очень низком начальном приближении плотностей Tlc и Fo . Идентичность колонок в обоих случаях показывает независимость стационарных значений от начальных приближений.

Полученная зональность практически точно соответствует результатам, приведенным ранее для этой же колонки, но основанным на расчете по более простой модели с ЛХР только на границах зон [22]. Такое совпадение обусловлено крайне незначительной миграцией магния при хорошо выраженном переносе кремнезема.

На рис. 16 сопоставлены кривые динамики развития при взаимодействии Q и

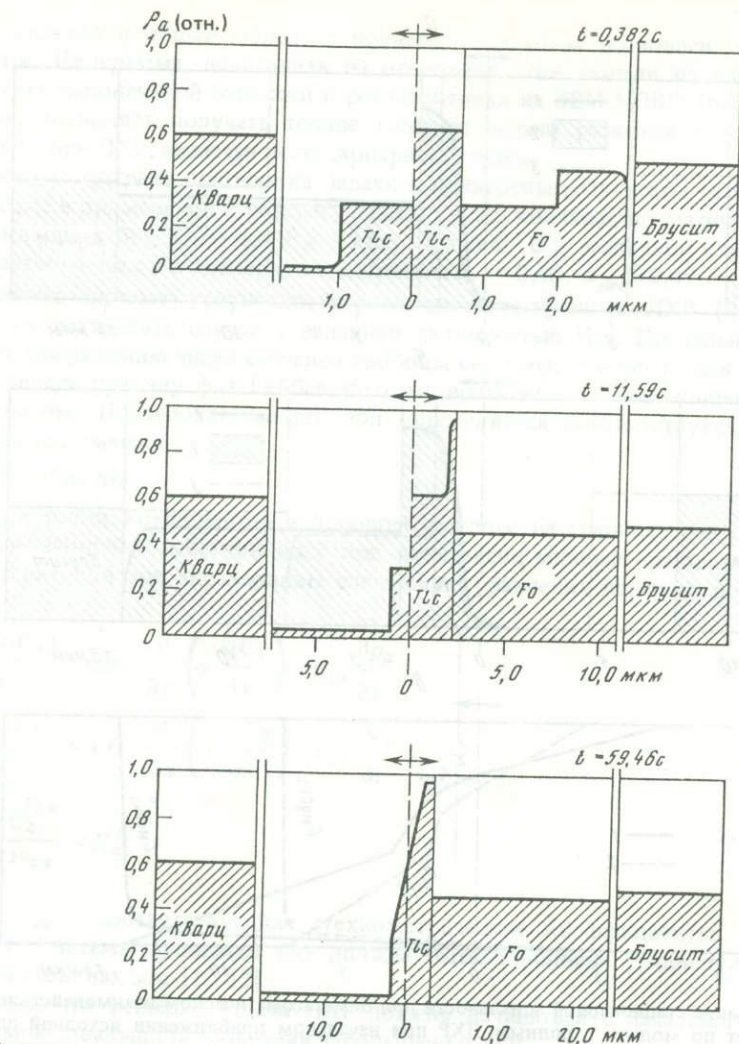


Рис. 15. Развитие стационарной зональности за время t на контакте кварца с бруситом при начальном приближении плотности для минералов в зонах $\rho_{Tлс} = \rho_{Fo} = 0,3$ ($a_{HCl} = 10^{-3}$, расчет по модели с полным ЛХР)

Vrc для различных теоретических моделей при $a_{HCl} = 10^{-3} - 3 \cdot 10^{-3}$ и экспериментальных колонок, полученных в растворе $1,0m$ NaCl в тех же $P-T$ условиях (см. рис. 7, δ). Кинетический фронт (кривые 3, 4) характеризуется некоторой расплывчатостью, хотя область продвижения резкого перегиба плотности форстерита при ее изменении от стационарного к более низким значениям (кривая 3) за время до 100 ч неплохо согласуется с теоретической кривой (2) равновесной модели.

Заметное отставание скорости разрастания экспериментальных колонок от теоретических моделей частично может быть объяснено проведением опытов в $1,0m$ NaCl, что соответствует более высокой активности HCl (порядка $(2-4) \cdot 10^{-2}$) [22]. Повышение кислотности не сказывается на растворимости кремнезема, но приводит к росту концентрации магния. В результате вместо практически односторонней диффузии кремния появляются сопоставимые встречные потоки Si и Mg. Это должно изменять структуру и скорость разрастания колонки, в частности влиять на плотность зон.

Численные результаты, представленные на рис. 13-15, наглядно демонстрируют,

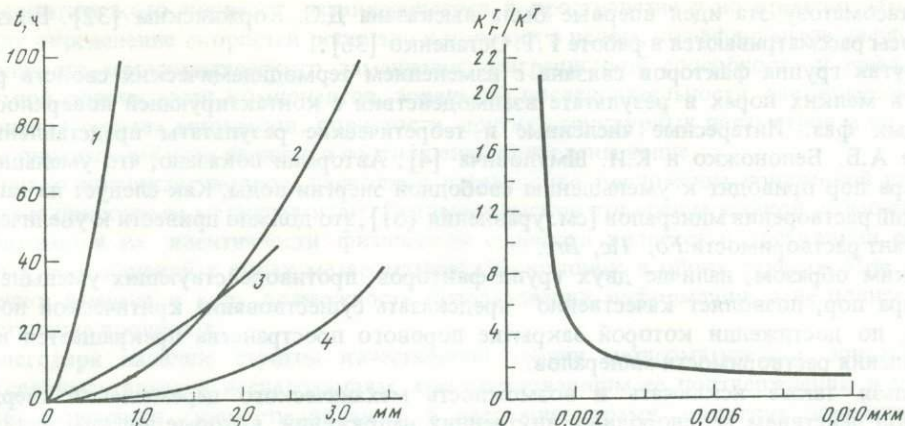


Рис. 16. Динамика разрастания биметасоматической колонки (зоны $Tlc + Fo$) от контакта кварца с бруситом при $600^\circ C$, 1 кбар

1 — экспериментальная кривая в опытах с раствором 1,0*m* NaCl (см. рис. 7, д); 2 — расчетная кривая по модели с полным ЛХР только на границах зон при $a_{HCl} = 10^{-3}$; 3, 4 — расчетные кривые по кинетической модели с обратимыми реакциями при $a_{HCl} = 3 \cdot 10^{-3}$; 3 — фронт форстеритовой зоны выбран по стационарной плотности (0,35–0,40), 4 — то же, по плотности 0,01

Рис. 17. Оценка зависимости величины K_r^T/K^T от размера кристаллического зародыша минерала

что последовательное развитие полной макротеории приводит к представлению о пористости как о величине определяемой, а не задаваемой. Подчеркнем, что это положение является совершенно общим и не связано с высокой средней пористостью экспериментальных и численных систем.

Если пористость в ходе метасоматического взаимодействия стремится к уменьшению, возникает критическая ситуация, поскольку закупорка пор вначале приводит к замедлению процесса, а затем к его практической остановке. Уменьшение пористости может быть вызвано неблагоприятным соотношением мольных объемов [10, 36, 42, 51] либо интенсивным внутризонным осаждением минералов. Однако в природе существуют факторы, препятствующие зарастанию порового пространства.

Например, возможно локальное повышение свободной энергии твердофазовой матрицы и, следовательно, возрастание ее растворимости в соответствии с зависимостью

$$\Delta \bar{G} = \left(\beta \frac{\sigma}{r_0 + r_c} + \Delta P_{cr} \right) V, \quad (9)$$

где σ — величина поверхностной энергии на плоской границе раздела фаз раствор–минерал; $r_0 \approx 2 \cdot 10^{-8}$ см; r_c — характерный размер кристаллита внутри поры; ΔP_{cr} — локальное превышение кристаллизационного давления над средним; V — мольный объем минерала.

Первый член выражен известным соотношением Кельвина с поправкой на зависимость поверхностного натяжения от радиуса кривизны и указывает, что процесс растворения–осаждения внутри поры должен определяться характерным размером кристаллитов, причем r_c меньше размера поры. Рис. 17 иллюстрирует этот момент, отражая зависимость растворимости кристаллических сферических зародышей от их размера. K_r^T — константа растворимости при радиусе кривизны r ; K^T — константа растворимости при $r \rightarrow \infty$. Значение σ при расчете принято по данным работы [41].

Второй член описывает растворение под давлением. Здесь предполагается, что в процессе метасоматического взаимодействия, сопровождающегося уменьшением пористости, формируется зона неоднородных внутренних напряжений. В применении

к метасоматозу эта идея впервые была высказана Д.С. Коржинским [32]. Близкие вопросы рассматриваются в работе Г.Т. Остапенко [36].

Другая группа факторов связана с изменением термодинамических свойств раствора в мелких порах в результате взаимодействия с контактирующей поверхностью твердых фаз. Интересные численные и теоретические результаты представлены в статье А.Б. Белоножко и К.И. Шмуловича [4]. Авторами показано, что уменьшение размера пор приводит к уменьшению свободной энергии воды. Как следует из записи реакций растворения минералов [см. уравнения (6)], это должно привести к увеличению констант растворимости F_0 , T_c , Vrc .

Таким образом, наличие двух групп факторов, противодействующих уменьшению размера пор, позволяет качественно предсказать существование критической пористости, по достижении которой закрытие порового пространства прекращается из-за повышения растворимости минералов.

Нельзя также исключать и возможность механического перемещения твердых фаз под действием неоднородных внутренних напряжений, которые должны являться функцией упаковки зерен и уменьшения пористости. В экспериментах по биметасоматическому взаимодействию мы регулярно наблюдали подобные подвижки в тех случаях, когда в колонках возникали приконтактные зоны высокой плотности, сложенные обычно волластонитом или диопсидом, реже форстеритом. Морфологически это выражалось образованием кольцевого вздутия стенок пробирки в области контакта. При исходном диаметре пробирки 5 мм диаметр утолщения достигал 6–6,5 мм, благодаря чему местоположение контактно-реакционных зон было хорошо видно еще до вскрытия пробирки.

Механическое перемещение кристаллической матрицы заложено в модели с постоянной пористостью Дж. Франца и Х. Мао [49, 50]. Однако в этом случае необходимо модифицировать уравнения переноса, введя в них компоненту твердофазового потока и дополнительную конвективную составляющую переноса в растворе, что не было сделано авторами. При необходимости такие дополнения могут быть сделаны в приведенных выше уравнениях (7) и (8), однако в природных условиях при протекании метасоматического процесса в локальных участках среди огромных масс горных пород подобное механическое раздвижение зон колонки маловероятно, хотя обратный процесс метасоматической контракции при значительном возрастании пористости более реален, как это неоднократно отмечал Д.С. Коржинский [32].

Заключение

Результаты экспериментального и теоретического исследования метасоматической зональности, обобщенные в настоящей статье, показывают, что за последние годы в этой области достигнуты значительные успехи, способствующие практически полному качественному пониманию этого сложного природного явления.

Прямое экспериментальное моделирование зональных метасоматических колонок обнаруживает их удивительное сходство с природными образованиями и хорошее согласование с основными положениями и следствиями теории метасоматической зональности Д.С. Коржинского. Изложенный экспериментальный материал красноречиво свидетельствует об этом и не требует дополнительных комментариев.

Результаты прямого моделирования метасоматизма наглядно показывают, что каждому набору параметров и граничных условий опыта (T , P , составу исходного раствора и породы) отвечает вполне определенная метасоматическая колонка, характеризующаяся своим минеральным составом, последовательностью зон, закономерностями миграции вещества и др. Это открывает широкие возможности для определения физико-химических условий образования метасоматических формаций и фаций, установления границ между ними [14, 20–22].

Важное преимущество метода моделирования состоит в возможности получения разнообразной количественной и качественной информации о кинетике и динамике

метасоматического процесса, развивающегося в пространстве и во времени. Имеется в виду определение скоростей роста зон и колонки в целом, коэффициентов диффузии, механизмов метасоматического замещения, миграционной способности и дифференциальной подвижности компонентов, зональной последовательности, закономерностей изменения состава минералов, пористости, других структурных параметров и пр. Примеры определения этих величин и соотношений приведены выше.

Однако возникает вопрос, насколько справедливо приложение полученной информации к природным метасоматитам. Оптимистическое отношение к такой возможности основывается на идентичности физической сущности процесса и достижении равновесных соотношений в зонах метасоматических колонок в обоих случаях. При этом, конечно, имеется в виду возможность использования информации, а не полное отождествление процессов.

Благодаря наличию строгой качественной теории метасоматической зональности и экспериментальным исследованиям, способствовавшим ее подтверждению и углублению понимания сущности явления, в настоящее время достигнут определенный рубеж, позволяющий перейти на новый уровень описания метасоматоза — физико-математический. Развитие метасоматической зональности принадлежит к сложному классу процессов материального транспорта с химическим взаимодействием в пористой среде. Создание общей модели, позволяющей количественно описывать этот процесс в различных вариациях, является настоятельным требованием времени.

Вся совокупность геологических и экспериментальных данных свидетельствует о том, что метасоматические породы, так же как метаморфические и магматические, в большинстве случаев обнаруживают термодинамически равновесные соотношения между слагающими их минералами на локальных участках, хотя вся макросистема в целом (метасоматическая колонка) является неравновесной. В то же время и в природных и в экспериментальных колонках наблюдаются случаи отклонения от локального химического равновесия: постепенные переходы между зонами, совместное нахождение реликтовых и новообразованных минералов, несоответствие правилу фаз и др.

Следовательно, общая математическая модель метасоматической зональности должна быть универсальной — включать описание равновесных и неравновесных соотношений, охватывать как диффузионный, так и инфильтрационный метасоматоз. Состояние равновесия достигается в результате протекания химических реакций, когда скорости прямой и обратной реакций становятся равны. Поэтому наиболее общий подход отражает предложенная макрокинетическая модель с обратимыми химическими реакциями [33]. Локально-равновесная модель [1, 22] является ее предельным случаем. Применение общей модели позволяет сопоставлять свойства "кинетических" и "равновесных" колонок, анализировать степень отклонения от локального химического равновесия и в перспективе — определять значения кинетических и термодинамических постоянных.

Результаты численного моделирования, изложенные в последней части работы, представляют принципиальный шаг в этом направлении. Хотя имеющиеся программы пока позволяют рассчитывать только наиболее простые колонки с ограниченным числом компонентов, получение численных решений по двум вариантам макрокинетической модели (локально-равновесному и с обратимыми химическими реакциями) и возможность их использования для интерпретации природных и экспериментальных колонок означает выход на новый, более высокий уровень исследования метасоматических процессов.

Сопоставление результатов численного и экспериментального моделирования метасоматической зональности, развивающейся при контактовом взаимодействии кварца с бруситом (см. рис. 13—16, 7, д, 9, 11, 12, г), обнаруживает, что колонка имеет подобное строение во всех трех случаях. Одинаковы минеральный состав и последовательность зон, близки соотношения мощностей тальковой и форстеритовой зон, плотности минералов в зонах, образование пустот со стороны кварца, а в некоторых

случаях и со стороны брусита. Главное отличие состоит в меньшей скорости роста экспериментальной колонки и более симметричном развитии биметасоматических зон относительно местоположения исходного контакта (не только по бруситу, но частично и по кварцу), что, как указывалось, может быть связано с более высокой кислотностью раствора при эксперименте.

В отношении особенностей внутренней структуры экспериментальная колонка ближе к локально-равновесному варианту численной модели, чем к кинетическому. Как следует из рис. 13, *a*, характерной особенностью кинетического решения является совместное присутствие талька и форстерита на большей части тальковой зоны и наличие брусита в передовой части форстеритовой зоны. В то же время в экспериментальной колонке границы зон $Tlc|Fo$ и $Fo|Brc$ очень резкие, как это хорошо видно на рис. 9 (кол. 22) и следует из локально-равновесной модели (см. рис. 14 и 15). Можно полагать, что кинетические взаимоотношения сильнее проявлены на ранних стадиях зарождения зональности. Так, например, по данным анализа на микрозонде, в колонке из опыта продолжительностью 15 ч (см. рис. 11) обнаруживаются следы талька среди кварца [”шлейф” MgO в зоне (1)] и присутствие примесного форстерита в краевой части бруситовой зоны [зона (6)].

Сочетание численного моделирования с экспериментальным открывает дополнительные возможности для решения обратных задач — определения необходимых термодинамических и кинетических констант на основе обработки экспериментального и природного материала по метасоматической зональности. Некоторые примеры получения таких данных с помощью упрощенных моделей были приведены выше. Можно надеяться, что для наиболее простых систем это вскоре станет возможным на основании строгого макрокинетического подхода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Балашов В.Н. О математическом описании одной модели метасоматической зональности с многокомпонентными минералами // Докл. АН СССР. 1985. 280, № 3. С. 746–750.
2. Балашов В.Н., Зарайский Г.П. Экспериментальное и теоретическое исследование процесса разуплотнения горных пород при нагревании // Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1982. Вып. 10. С. 69–109.
3. Балашов В.Н., Зарайский Г.П., Тихомирова В.И., Постнова Л.Е. Экспериментальное исследование диффузии породообразующих компонентов в поровых растворах при $T = 250^\circ C$ и $P = 100$ МПа // Геохимия. 1983. № 1. С. 30–42.
4. Белоножко А.Б., Шмулович К.И. Исследование плотного флюида в микропорах методом молекулярной динамики // Там же. 1986. № 11. С. 1523–1534.
5. Волкова Н.И., Шелле В.С. Модель диффузионного метасоматоза в квазистационарном приближении // Докл. АН СССР. 1980. 252, № 5. С. 1224–1227.
6. Голубев В.С. К общей теории метасоматоза // Геология руд. месторождений. 1970. № 6. С. 28–36.
7. Голубев В.С. Динамика геохимических процессов. М.: Недра, 1981. 208 с.
8. Голубев В.С., Шаратов В.Н. К теории динамики инфильтрационного метасоматоза при наличии последовательных реакций // Докл. АН СССР. 1969. 189, № 6. С. 1347–1350.
9. Демин Ю.И., Дмитриев В.И., Жариков В.А. Математическая модель диффузионного метасоматизма с взаимодействием зон // Проблемы физико-химической петрологии. М.: Наука, 1979. Т. 2. С. 97–118.
10. Добровольский Е.В. Роль экспериментальных кинетических исследований при моделировании метасоматических процессов // Метасоматизм и рудообразование. М.: Наука, 1984. С. 320–329.
11. Жариков В.А. О динамической теории метасоматоза // Геология руд. месторождений. 1971. № 5. С. 113–117.
12. Жариков В.А. Физико-химические исследования околорудного метасоматизма // Геохимия. 1982. № 12. С. 1754–1779.
13. Жариков В.А., Зарайский Г.П. Экспериментальные исследования метасоматизма: состояние, перспективы // Геология руд. месторождений. 1973. № 4. С. 3–18.
14. Жариков В.А., Иванов И.П., Зарайский Г.П. Экспериментальные исследования физико-химических условий метасоматизма // XXVII МГК: Докл. сов. геологов. М.: Наука, 1984. Т. 9. С. 68–84.
15. Зарайский Г.П. Экспериментальное моделирование диффузионной зональности при щелочном метасоматозе // Докл. АН СССР. 1969. 184, № 6. С. 1409–1412.
16. Зарайский Г.П. О дифференциальной подвижности компонентов при экспериментальном диффузионном метасоматозе // Про-

- блемы физико-химической петрологии. М.: Наука, 1979. Т. 2. С. 118–145.
17. *Зарайский Г.П., Зырянов В.Н.* Экспериментальное исследование щелочного метасоматоза гранитов // Фазовые равновесия и процессы минералообразования. М.: Наука, 1973. Вып. 3. С. 119–156.
 18. *Зарайский Г.П., Лапутина И.П.* Распределение вещества в экспериментальных биметасоматических зональных колонках по данным рентгеновского микроанализа // Геология руд. месторождений. 1976. 18, № 2. С. 34–48.
 19. *Зарайский Г.П., Жариков В.А., Стояновская Ф.М.* Экспериментальное моделирование биметасоматической скарновой зональности // XXIV МКК: Докл. сов. геологов. М.: ВИНТИ, 1972. Т. 3, кн. I. С. 38–56.
 20. *Зарайский Г.П., Рядчикова Е.В., Шаповалов Ю.Б.* Экспериментальное моделирование натриевого метасоматоза гранодиорита // Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1984. Вып. 12. С. 84–118.
 21. *Зарайский Г.П., Шаповалов Ю.Б., Беляевская О.Н.* Экспериментальное исследование кислотного метасоматоза. М.: Наука, 1981. 218 с.
 22. *Зарайский Г.П., Жариков В.А., Стояновская Ф.М., Балашов В.Н.* Экспериментальное исследование биметасоматического скарнообразования. М.: Наука, 1986. 232 с.
 23. *Иванов И.П.* Эксперименты по гидротермальному метаморфизму сплошных сланцев в динамических условиях // Тр. VI совещ. по эксперим. и технич. минералогии и петрографии. М.: Изд-во АН СССР, 1962. С. 53–60.
 24. *Иванов И.П., Борисов М.В.* Оценка состава исходного раствора при метасоматическом замещении пород // Геохимия, 1980. № 2. С. 1797–1806.
 25. *Игнатов А.А., Чернова Н.М.* Динамика изотермического инфильтрационного метасоматоза в однородно-трещиноватых породах // Геология и геофизика. 1986. № 10. С. 191–195.
 26. *Казыцын Ю.В., Чернорук С.Г., Нечипоренко Г.О., Дубик О.Ю.* Диффузионная метасоматическая колонка аргиллизации // Докл. АН СССР. 1967. 173, № 1. С. 181–184.
 27. *Карпов И.К., Кашик С.А., Казьмин Л.А.* Расчет на ЭВМ методом оптимального программирования типичной модели инфильтрационного метасоматоза – образования зональной коры выветривания в гранитах // Там же. 1974. 214, №4. С. 913–916.
 28. *Коржинский Д.С.* Подвижность и инертность компонентов при метасоматозе // Изв. АН СССР. Отд-ние математ. и естеств. наук. 1936. №1. С. 35–59.
 29. *Коржинский Д.С.* Метасоматическая зональность при околотрещинном метаморфизме и жилы // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. Сер. 2. 1946. Ч. 75, вып. 4. С. 321–332.
 30. *Коржинский Д.С.* Вывод уравнения инфильтрационной метасоматической зональности // Докл. АН СССР. 1951. 77, №2. С. 305–308.
 31. *Коржинский Д.С.* Вывод уравнения простой диффузионной метасоматической зональности // Там же. 1952. 84, № 4. С. 761–764.
 32. *Коржинский Д.С.* Теория метасоматической зональности. М.: Наука, 1969. 112 с.
 33. *Лебедева М.И., Зарайский Г.П., Балашов В.Н.* Применение метода малого параметра для исследования диффузионного метасоматоза в случае обратимых реакций. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1985. 17 с.
 34. *Овчинников Л.Н., Максенов В.Г.* Экспериментальное изучение контактовых процессов // Экспериментальные исследования в области глубинных процессов. М.: Изд-во АН СССР, 1962. С. 34–42.
 35. *Ольшанский Я.И., Брусиловский С.А.* Простые лабораторные опыты, демонстрирующие явления инфильтрационной метасоматической зональности // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1958. №10. С. 102–103.
 36. *Остапенко Г.Т.* Термодинамика негидростатических систем и ее применение в теории метаморфизма. Киев: Наук.думка, 1977. 240 с.
 37. *Сыромятников Ф.В., Воробьев И.М.* Опыт экспериментального моделирования процесса образования известковых скарнов // Докл. АН СССР. 1969. 184, №3. С. 390–393.
 38. *Шаповалов Ю.Б., Зарайский Г.П.* Экспериментальное исследование диффузионной метасоматической зональности при кислотном выщелачивании гранитов // Метасоматизм и рудообразование. М.: Наука, 1974. С. 314–329.
 39. *Шарапов В.Н., Голубев В.С., Рыбалкина Р.Д.* Экспериментальное изучение элементов динамики формирования биметасоматических и диффузионных известковых скарнов // Тр. ИГГ СО АН СССР. 1973. Вып. 35. С. 115–133.
 40. *Ames L.L. (Jr.).* The metasomatic replacement of limestones by alkaline, fluorine-bearing solutions // Econ. Geol. 1961. 56. P. 730–739.
 41. *Brace W.F., Walsh J.B.* Some direct measurements of the surface energy of quartz and orthoclase // Amer. Miner. 1962. 47. P. 1111–1122.
 42. *Brady J.B.* Intergranular diffusion in quartz-periclase reaction couples // Carnegie Inst. Wash. Yb. 1979. 78. P. 577–580.
 43. *Fenteilles par Michel.* Les mécanismes de la métasomatose // Bull. minér. 1978. 101, N 2. P. 166–194.
 44. *Fisher G.W.* Nonequilibrium thermodynamics as a model for diffusion-controlled metamorphic processes // Amer. J. Sci. 1973. 273, N 10. P. 897–924.
 45. *Fisher G.W.* The thermodynamics of diffusion-controlled metamorphic processes // Mass transport phenomena in ceramics. N.Y.: Plenum press, 1975. P. 111–122.
 46. *Fisher G.W., Elliot D.* Criteria for quasi-steady diffusion and local equilibrium in metamorphism // Geochemical transport and kinetics. Wash.: Carnegie Inst. Publ., 1974. P. 231–241.
 47. *Fletcher R.C., Hofmann A.W.* Simple models

- of diffusion and combined diffusion-infiltration metasomatism // *Ibid.* P. 245–261.
48. *Fletcher R.C., Vidale R.J.* A finite-difference model for diffusion and combined diffusion-infiltration metasomatism in a multicomponent system // *Carnegie Inst. Wash. Yb.* 1975. 74. P. 148–161.
 49. *Frantz J.D., Mao H.K.* Bimetasomatism resulting from intergranular diffusion. I. A theoretical model for monomineralic reaction zone sequences // *Amer. J. Sci.* 1976. 276, N 7. P. 817–840.
 50. *Frantz J.D., Mao H.K.* Bimetasomatism resulting from intergranular diffusion. II. Prediction of multiminerale zone sequences // *Ibid.* 1979. 279, N 3. P. 302–323.
 51. *Frantz J.D., Weisbrod A.* Infiltration metasomatism in the system $K_2O-SiO_2-Al_2O_3-H_2O-HCl$ // *Geochemical transport and kinetics.* Wash.: Carnegie Inst. Publ., 1974. P. 261–271.
 52. *Garrels R.M., Stine L.O.* Replacement of calcite by atacamite // *Econ. Geol.* 1948. 43, N 1. P. 153–168.
 53. *Glover E.D., Sippel R.E.* Experimental pseudomorph replacement of calcite by fluorite // *Geol. Soc. Amer. Spec. Pap.* 1962. 68. P. 182–183.
 54. *Heimann R.B.* Hydrothermale Verdrängungsreaktionen an Alkalifeldspäten der Zusammensetzungen $Or_{93}Ab$ und $Ab_{96}Or_4$ // *Neues Jb. Mineral. Abh.* 1979. 137, H. 1. S. 1–19.
 55. *Hofmann A.* Chromatographic theory of infiltration metasomatism and its application to feldspars // *Amer. J. Sci.* 1972. 272, N 1. P. 68–90.
 56. *Ildefonse J.-P., Gabis V.* Experimental study of silica diffusion during metasomatic reactions in the presence of water at 550°C and 1000 bars // *Geochim. et cosmochim. acta.* 1976. 40, N 3. P. 297–303.
 57. *Joesten R.* Evolution of mineral assemblage zoning in diffusion metasomatism // *Ibid.* 1977. 41, N 5. P. 649–670.
 58. *Koons P.O.* A study of natural and experimental metasomatic assemblages in an ultramafic-quartzofeldspathic metasomatic system from the Haast Schist, South Island, New Zealand // *Contribs Mineral. and Petrol.* 1981. 78, N 2. P. 189–195.
 59. *Lichtner P.C.* Continuum model for simultaneous chemical reactions and mass transport in hydrothermal systems // *Geochim. et cosmochim. acta.* 1985. 49, N 3. P. 779–800.
 60. *O'Neil J.R., Taylor H.P. (Jr.)* The oxygen isotopes and cation exchange chemistry of feldspars // *Amer. Miner.* 1967. 52, N 9/10. P. 1414–1437.
 61. *Ray J.C.* Synthetic sulphide replacement of ore minerals // *Econ. Geol.* 1930. 25, N 5. P. 433–451.
 62. *Suzuki Y., Kirino Y.* Reactions between natural serpentinite and quartz under hydrothermal conditions. 1. On synthesis of diopside fiber under hydrothermal conditions // *Miner. J.* 1984. 12, N 2. P. 47–63.
 63. *Suzuki Y., Kirino Y.* Reactions between natural serpentinite and quartz under hydrothermal conditions. 2. On migration of SiO_2 and calcium through serpentinite under hydrothermal conditions // *Ibid.* P. 64–71.
 64. *Tanner S.B., Kerrik D.M., Lasaga A.C.* Experimental kinetic study of the reaction: calcite + quartz = wollastonite + carbon dioxide, from 1 to 3 kilobars and 500 to 850°C // *Amer. J. Sci.* 1985. 285, N 7. P. 577–620.
 65. *Vidale R.* Metasomatism in a chemical gradient and the formation of calc-silicate bands // *Ibid.* 1969. 267, N 8. P. 857–874.
 66. *Weare J.H., Stephens J.R., Eugster H.P.* Diffusion metasomatism and mineral reaction zones: general principles and application to feldspar alteration // *Ibid.* 1976. 276, N 7. P. 767–816.
 67. *Winkler H., Johannes W.* Experimentelle Metasomatose an einem Granitkontakt // *Naturwissenschaften.* 1963. 24. S. 730–731.
 68. *Wirsching U.* Experimental studies on hydrothermal alteration of feldspars to montmorillonite and kaolinite minerals // *Neues. Jb. Mineral. Monatsh.* 1977. 8. S. 333–343.

ФАЦИИ ГЛУБИННОСТИ МЕТАСОМАТИТОВ В ВУЛКАНИЧЕСКИХ ТОЛЩАХ

Термодинамически обоснованную систему фаций метасоматических и метаморфических пород впервые разработал Д.С. Коржинский [3]. Многолетние геологические наблюдения привели его к открытию, заключавшемуся в том, что фугитивность углекислоты зависит от общего давления и температуры, т.е. от глубинности, тогда как фугитивность воды является функцией главным образом температуры. На этом основании Д.С. Коржинский предложил разделять фации глубинности реакциями карбонатизации—декарбонатизации. Фугитивность углекислоты оказалась эффективным индикатором глубинности в большом интервале — от областей высокого давления до приповерхностных условий. Для малых глубин предложенные Д.С. Коржинским фации могут быть уточнены и детализированы с учетом современного уровня изученности метасоматических пород и режима углекислоты при метасоматизме. Исследования метасоматических процессов в вулканических толщах дают благоприятные возможности для этого вследствие широкого развития в подобных толщах пропилитизации и березитизации.

При изучении рудных месторождений возникает необходимость сопоставления глубины формирования и степени эрозионного среза соседних месторождений или даже рудных тел. Такие различия часто оказываются слишком малыми и не фиксируются по парагенезисам нерудных минералов. Рудные минералы гораздо более чувствительны к вариациям кислотности среды, окислительных условий и температуры. Д.С. Коржинский [3] обращал внимание на то, что в условиях малых глубин фугитивность кислорода является фактором равновесия, что отражается в смене пирротина пиритом и магнетита гематитом. Более поздними исследованиями была выявлена приуроченность к малым глубинам ассоциаций сульфидов, содержащих металлы (мышьяк, сурьму, теллур) в наивысшей положительной валентности [5, 9]. На весьма малых глубинах приповерхностной — субвулканической фации окислительные условия определяются фугитивностью кислорода, а последняя зависит от глубины, степени аэрированности подземных вод [10]. Благодаря этому ассоциации с отмеченными выше сульфидами позволяют более детально расчленять фации глубинности руд, которые совпадают с фациями глубинности вмещающих их околорудных метасоматитов [9].

Геологические условия реакций карбонатизации. Характерными процессами, связанными с реакциями карбонатизации в гипабиссальной и субвулканической фациях глубинности, являются березитизация и пропилитизация. Пропилиты образуются в интервале глубин приблизительно от 0,5 до 3 км при температуре 150–300°С. Их формирование происходит в условиях нейтральной или слабокислой среды. Главным карбонатным минералом является кальцит. Температура березитизации, по оценкам разных исследователей, составляет в среднем 200–300°С. Интервал кислотности растворов соответствует области устойчивости мусковита: кислотность выше, чем для равновесия мусковита с пиррофиллитом, но ниже, чем для равновесия мусковита с калиевым полевым шпатом, поскольку пиррофиллит и полевой шпат при березитизации неустойчивы.

В процессе березитизации вулканических пород магматические минералы замещаются в конечном счете карбонатами с серицитом, кварцем и пиритом. Обычно породы предельно хотя бы слабо изменены, цветные минералы хлоритизированы. Во внешних зонах березитизации устойчивы хлоритсодержащие ассоциации, сходные с пропилитовыми, за исключением того, что магматический плагиоклаз обычно не альбитизирован. В более внутренней зоне он замещается карбонатом, серицитом и кварцем или серицитом с кварцем. Различаются три случая замещения плагиоклаза при березитизации: на кварц + серицит ± пирит, на анкерит + серицит + кварц, на кальцит + серицит + кварц.

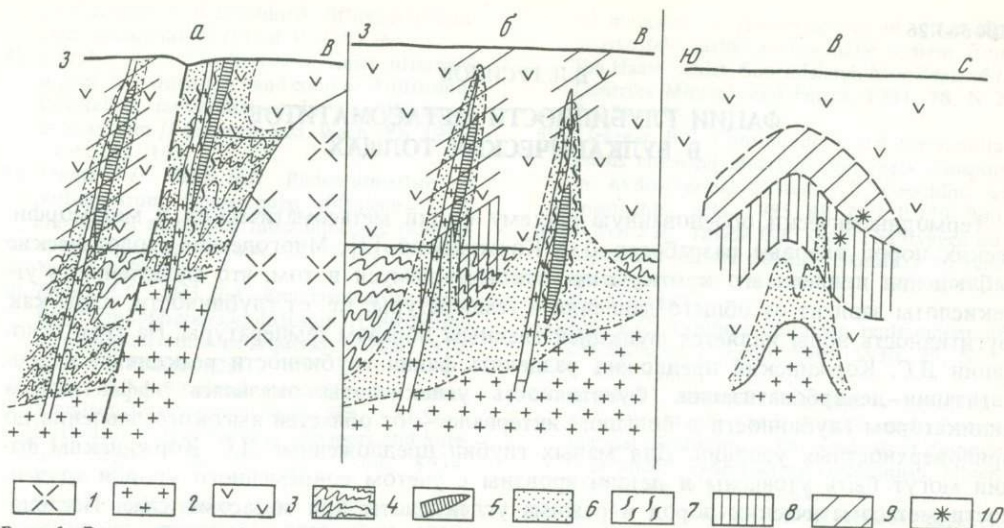


Рис. 1. Расположение фаций березитов на схематических геологических разрезах через проявление сульфидной минерализации

а, б — проявление убогой сульфидной минерализации в Сихотэ-Алине (а — современное положение, б — реконструкция на момент рудообразования); в — проявление сульфидно-кварцевой минерализации с теллуридами в Средней Азии; 1 — послерудные гранодиорит-порфиры; 2 — дорудные гранодиорит-порфиры, сиенит-диоритовые порфиры; 3 — андезит-дацитовая вулканическая толща; 4 — терригенные породы фундамента; 5 — кварцеворудные жилы; 6 — биотитовые метасоматиты; 7—9 — фации березитов: 7 — кварц-серпичитовая, 8 — кальцит-серпичитовая, 9 — анкерит-серпичитовая; 10 — рудопоявления

Порой березитизация накладывается на пропилитизированные породы с эпидотом или кальцитом. Ниже рассматриваются типичные примеры разных вариантов березитизации.

В Сихотэ-Алинском вулканическом поясе расположено проявление убогой сульфидной минерализации, приуроченное к вулканитам (P_1) андезито-дацитового состава, которые пропилитизированы в эпидот-хлоритовой фации. Проявление представлено кварцевыми жилами, прорванными дайками порфировидных гранитоидов. Жилы окружены чехлом окolorудных метасоматитов, строение которого различно для западной и восточной жил. Около восточной жилы с удалением от нее зоны сменяются в следующем порядке: кварцевая, кварц-серпичитовая, кварц-серпичит-хлоритовая, кварц-серпичит-хлорит-альбитовая, а далее развиты вмещающие пропилиты (альбит + хлорит + кальцит + эпидот + магнетит + кварц). Около западной жилы наряду с таким же кварц-серпичитовым изменением характерно развитие карбонатов. В участках карбонатизации наблюдается следующая зональность по направлению от жилы к пропилитам: кварц, кварц + анкерит, кварц + анкерит + серпичит, кварц + кальцит + серпичит + хлорит, а далее — переход к пропилитам. В обоих случаях характерна ассоциация хлорита с кальцитом и неустойчивость парагенезиса хлорита с анкеритом. По геологическим построениям в совокупности с данными по вертикальной зональности [11] и геотермометрии [4], восточная жила в современном залегании более эродирована и расположена ближе к кровле гранитоидного интрузива, чем западная (рис. 1). Вмещающие пропилиты в районе восточной жилы включают актинолит-эпидотовую ассоциацию, более высокотемпературную, чем эпидот-хлоритовая. Таким образом, восточная жила с кварц-серпичитовой фацией березитов формировалась в более высокотемпературных условиях и на большей глубине, чем западная с анкерит-серпичитовой фацией.

Взаимоотношения кальцит- и анкерит-серпичитовой фаций березитов демонстрируют на примере двух соседних проявлений сульфидно-кварцевой формации с теллуридами в Средней Азии. Оба проявления заключены в толще андезито-дацитов S_{2-3} и представлены зонами окварцевания, часть которых имеет крутое залегание. Проявление,

расположенное юго-западнее, образовалось на несколько большей глубине, чем северо-восточное, и более эродировано. Соответственно в березитизированных породах юго-западного проявления главным карбонатом является кальцит, а внутренние зоны представлены окварцованными и кварц-серицитовыми породами. В северо-восточном проявлении наряду с кальцитом широко развит анкерит, а во внутренних зонах возникли анкерит-серицитовые породы, кварц-карбонатные прожилки с рудными минералами. Таким образом, при более глубинном проявлении березитизация ведет к формированию кальцит-серицовой фации с сильным кислотным выщелачиванием во внутренних зонах, а при менее глубинном — анкерит-серицовой фации с кварц-карбонатными ассоциациями во внутренних зонах.

Интересный пример вертикальной зональности в березитах описан в Забайкалье [14], где фоновые ассоциации содержат кальцит, а ближе к кварцевой жиле появляются магнезиально-железистые карбонаты. При этом наиболее железистые из них (сидерит, сидероплезит) отмечены на самых глубоких горизонтах, выше которых железистость карбонатов уменьшается, появляются брейнерит, анкерит, доломит и все большее значение приобретает кальцит. Главным фактором вертикальной зональности авторы считают температуру. Возможно, однако, что наряду с температурой на зональности карбонатов сказался режим кислотности. Действительно, если разложение анкерита на кальцит и пистомезит зависит только от температуры:



то переход пистомезита в сидерит в значительной степени определяется кислотностью:



Внутренним зонам описываемых березитов свойственна смена снизу вверх ассоциаций: сидерит + кальцит—пистомезит + кальцит—анкерит + кальцит; более внешних: пистомезит + кальцит—брейнерит + кальцит—доломит + кальцит (рис. 2). Следовательно, с приближением к поверхности возрастает магнезиальность, а затем и кальциевость карбонатов, что может свидетельствовать о нарастании щелочности среды в этом направлении и указывает на особые условия, отличные от типичных для березитизации.

Все рассмотренные примеры минералообразования протекают на глубине около 1,5 км и более. На глубинах менее 1 км карбонаты в продуктах кислотных процессов не характерны. Например, в окolorудно-аргиллизированных породах (глубина около 0,5—1 км), принадлежащих к кварц-каолиновой, кварц-алунитовой и кварц-гидро-слюдистой фациям, карбонаты не образуются. Они распространены в аргиллизированных породах цеолит-монтмориллонитовой фации в геотермальных полях вулканических областей и на урановых месторождениях, для которых характерна относительно щелочная среда минералообразования.

В группе колчеданных месторождений в большинстве случаев окolorудные метасоматиты принадлежат к кварц-серицовой или кварц-гидро-слюдистой фации, но в колчеданно-полиметаллических месторождениях, образовавшихся метасоматически на глубине 1—1,5 км, как, например, в зонах смятия на Алтае, березитизированные породы содержат доломит, брейнерит, кальцит [12]. Намечается, таким образом, тенденция к ослаблению реакций карбонатизации с уменьшением глубины в кислой среде. Березитизация происходит на глубинах не менее 1—1,5 км, низкотемпературная пропилитизация с кальцитом возможна на глубине около 0,7—1 км, а выше развиты процессы аргиллизации, когда карбонаты возникают только в относительно щелочной среде (рис. 3).

Главными карбонатами березитизированных и пропилитизированных пород являются кальцит, анкерит и доломит. Температура их диссоциации значительно превышает температуру соответствующих процессов минералообразования, поэтому смена с глубиной анкерита кальцитом прямо не может быть связана с различием температур их диссоциации, а зависит от условий прохождения реакций замещения силикатов исходных пород карбонатами и от величины растворимости последних. Самыми типичными

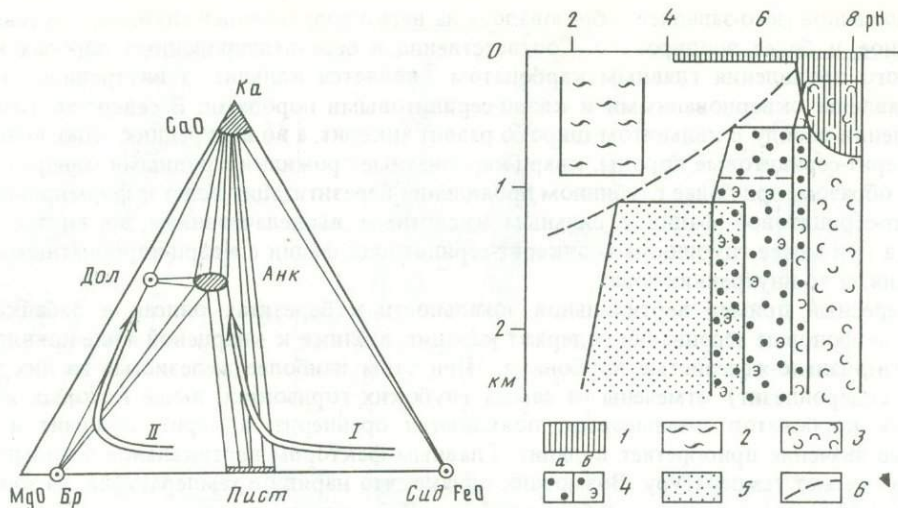


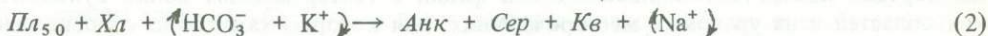
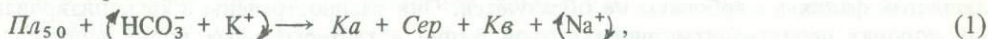
Рис. 2. Диаграмма парагенезисов карбонатных минералов в березитах Забайкальского месторождения, по [14]

Стрелками показано изменение состава и парагенезисов карбонатов в вертикальной зональности березитов по направлению снизу вверх: I — для внутренних, II — для промежуточных зон; Анк — анкерит, Бр — брейнерит, Дол — доломит, Ка — кальцит, Пист — пистомезит, Сид — сидерит

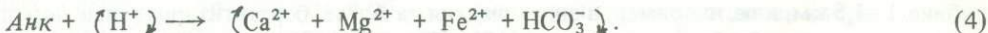
Рис. 3. Схема распределения формаций метасоматитов по глубине

Формации: 1 — сольфатарно-аргиллизитовая; 2 — эпитермально-аргиллизитовая; 3 — щелочно-аргиллизитовая; 4 — пропилитовая с фашиями: а — кальцит-хлоритовой, б — эпидот-хлоритовой; 5 — березитовая; 6 — верхняя граница реакций карбонатизации

реакциями карбонатизации при березитизации слабо измененных вулканических пород являются реакции замещения плагиоклаза. Обычно плагиоклаз замещается либо кальцитом с серицитом, либо анкеритом (доломитом) с серицитом. В последнем случае магний и железо заимствуются карбонатом из порового раствора, насыщенного относительно магниезильно-железистых силикатов породы (обычно представленных хлоритом). Таким образом, смена фаций березитов определяется относительной глубиной реакций



и их отношением с равновесиями, ограничивающими устойчивость кальцита и анкерита в растворе:



Термодинамические расчеты. Рассчитаны реакции (1)–(4) и их зависимость от T , pH и f_{CO_2} в интервале 25–325°C для давления 10^5 – 10^8 Па, что соответствует глубине 0–3 км. Исходные данные для расчетов взяты из справочников [7, 15] и оригинальных работ [1, 13]. Были приняты следующие концентрации компонентов в растворе (в г-ион/л): $[K^+] = 10^{-2}$, $[Na^+] = 10^{-1}$, $[Fe^{2+}] = 10^{-4}$, $[Mg^{2+}] = 10^{-4}$, $[Al^{3+}] = 10^{-3}$, $[Ca^{2+}] = 10^{-2}$, ионная сила раствора

$$I = 0,5 \sum (m_i Z_i^2) = 0,5 (m_{Na^+} + m_{K^+} + m_{HCO_3^-} + m_{H^+} + 4 m_{Ca^{2+}} + 9 m_{Al^{3+}} + 4 m_{Mg^{2+}} + 4 m_{Fe^{2+}}) = 0,11,$$

где m_i — моляльность компонента. Величина коэффициентов активности оценивалась по теории Дебая–Хюккеля для разбавленных растворов. Коэффициенты A и B взяты 186

Таблица 1

Коэффициенты активности компонентов раствора

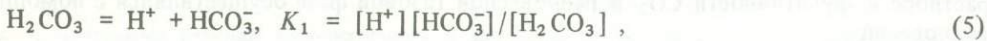
Ион	T, K			
	298	400	500	600
K ⁺	-0,139	-0,177	-0,239	-0,416
Na ⁺	-0,128	-0,162	-0,218	-0,376
Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Fe ²⁺	-0,439	-0,555	-0,739	-1,261
H ⁺	-0,090	-0,114	-0,150	-0,254

Таблица 2

Концентрация бикарбонат-иона (lg [HCO₃⁻])
в водных растворах
при суммарной концентрации углекислоты 10^{-3,5} м
(в г-ион/л)

рН	T, K			рН	T, K		
	298	400	500		298	400	500
1	-11,4	-11,9	-12,4	10	-6,2	-8,7	-11,1
5	-6,4	-6,9	-7,4				

из [7], \bar{a} — из [2], рассчитанные величины коэффициентов активности приведены в табл. 1. Исследованные реакции в сильной степени зависят от концентрации карбонатных ионов, поэтому наряду с ними рассчитаны первая и вторая константы диссоциации угольной кислоты:



Полагаем, что суммарная концентрация углекислоты равновесна с атмосферой ($P_{\text{CO}_2} = 10^{-3,5}$ атм), т.е. $\Sigma [\text{H}_2\text{CO}_3] = 10^{-5}$ м. Поскольку $[\text{H}_2\text{CO}_3] = 10^{-5} - [\text{HCO}_3^-] - [\text{CO}_3^{2-}]$ и $K_1 = [\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]/10^{-5} - [\text{HCO}_3^-] - [\text{CO}_3^{2-}]$; $10^{-5}K_1 - K_1[\text{HCO}_3^-] - K_1[\text{CO}_3^{2-}] = [\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]$, то, проведя упрощения, получим

$$[\text{HCO}_3^-] = 10^{-5} K_1 [\text{H}^+] / K_1 [\text{H}^+] + [\text{H}^+]^2 + K_1 K_2. \quad (7)$$

Выражение (7) показывает зависимость [HCO₃⁻] от рН и температуры (табл. 2). Константы диссоциации угольной кислоты оценены по [2], полученные данные для контроля сопоставлялись с величиной растворимости углекислоты по экспериментальному графику С.Д. Малинина [6]. Результаты расчетов по этому графику приведены в табл. 3, а расчет реакций диссоциации — в табл. 4. Оба подхода дают сходные результаты. По результатам вычислений построена диаграмма для реакций карбонизации в углекислых водных растворах (рис. 4). На диаграмме видно, что при температуре, близкой к стандартной, линии реакций (1) и (2) расположены в области, где кальцит и анкерит неустойчивы. С повышением температуры эти реакции становятся возможными в области высоких значений рН, где соответствующие им линии (см. рис. 4) пересекаются линиями реакций (3), (4). Для сравнения полученных результатов с литературными данными по реакциям карбонизации диаграмма (см. рис. 4) была пересчитана на f_{CO_2} в предположении, что фугитивность CO₂ при низкой температуре равна атмосферной, т.е. составляет 10^{1,5} Н/м². Поскольку, согласно Д.С. Коржинскому, величина

Растворимость и фугитивность CO_2 в водных растворах, по [6], $P_{\text{общ}} \cdot 10^{-5}$ Па

Таблица 3

T, K	[CO ₂], г/л		lg fCO ₂		T, K	[CO ₂], г/л		lg fCO ₂	
	100	300	100	300		100	300	100	300
298	63	—	1,62	—	500	30	82	1,95	2,37
400	35	60	1,96	2,20	600	8	140	1,05	2,30

Зависимость констант диссоциации угольной кислоты от температуры

Таблица 4

T, K	$\Delta G_T^{(10)}$, кДж/моль	Уравнение зависимости lg [CO ₂] _p на изотерме	Константы диссоциации H ₂ CO ₃	
			K ₁	K ₂
298	-8,35	lg [CO ₂] _p = 7,82 + lg [HCO ₃ ⁻] - pH	-6,37	1,451
400	-18,14	lg [CO ₂] _p = 8,93 + lg [HCO ₃ ⁻] - pH	-5,56	2,368
500	-37,76	lg [CO ₂] _p = 11,33 + lg [HCO ₃ ⁻] - pH	-7,39	3,944
600	-48,5	lg [CO ₂] _p = 12,80 + lg [HCO ₃ ⁻] - pH	-8,58	4,221

Примечание. $K_1 = [\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]/[\text{H}_2\text{CO}_3]$; $\lg K_1 = -(2022,5/T) + 5,982 - 0,01868 T$ [7]; $K_2 = [\text{CO}_2]_p/[\text{H}_2\text{CO}_3] = K_1[\text{CO}_2]_p/[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]$; $\lg K_2 = -\Delta G_T^{(10)}/2,303 RT$.

P_{CO_2} , а значит и f_{CO_2} , является функцией общего давления и температуры, т.е. глубинности, то диаграмма $\lg f_{\text{CO}_2} - T$ (рис. 5) более удобна для интерпретации относительной глубинности гидротермального процесса. Переход от концентрации иона HCO_3^- в растворе к фугитивности CO_2 в равновесной газовой фазе осуществлялся с помощью равновесий



$$K_1 = [\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]/[\text{H}_2\text{CO}_3]; K_2 = [\text{CO}_2]/[\text{H}_2\text{CO}_3];$$

откуда, комбинируя значения K_1 и K_2 , получаем выражение

$$[\text{CO}_2]_{(\text{p})} = K_2/K_1 [\text{H}^+][\text{HCO}_3^-], \quad (11)$$

из которого выведены уравнения для разной температуры (см. табл. 4). В соответствии с законом Генри $f_{\text{CO}_2}^{(\text{r})} = [\text{CO}_2]_{(\text{p})}/B_{T,P}$, где для малых давлений $B_{T,P} = 1519/T + 1,056 + 0,011169 T - 4,463 \lg T$.

Аналогично рассчитаны реакции (1)–(4), результаты пересчетов которых представлены в табл. 5. Для этих реакций в уравнение (11) подставлялись значения $[\text{HCO}_3^-]$ из уравнений (1)–(4) и определялась $[\text{CO}_2]_p$, после чего вычислялась f_{CO_2} .

Градиенты f_{O_2} и f_{CO_2} и фации глубинности. Относительное расположение кривых реакций (1) и (2) на диаграммах (см. рис. 4, 5) показывает, что при малом температурном градиенте при движении от поверхности в глубину (увеличение $\lg f_{\text{CO}_2}$) должна наблюдаться смена кальцит-серицитово́й фации анкерит-серицитово́й. По-видимому, именно этому случаю соответствует упомянутый выше пример Забайкальского месторождения, где кальцит господствует на верхних, а железистые карбона-

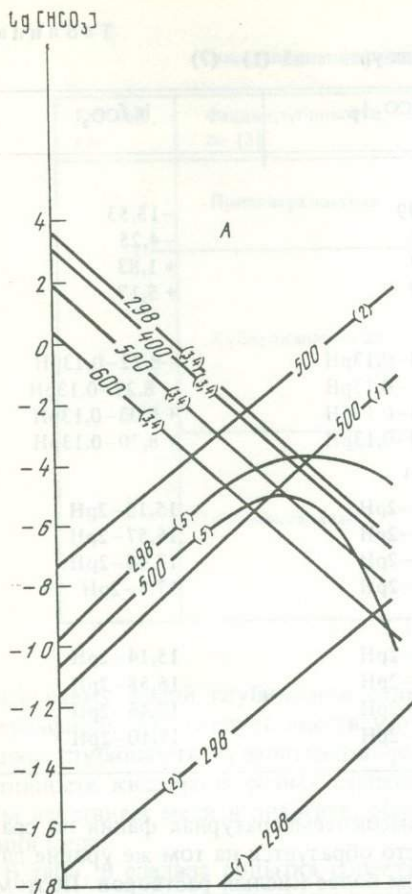


Рис. 4. Диаграмма реакций карбонатизации в координатах щелочность–концентрация бикарбоната-иона при суммарном содержании карбонатных частиц в растворе, соответствующем $P_{CO_2} = 10^{-3,5}$ атм

Цифры в скобках – номера реакций в тексте, на линиях – температура (в К); А – область устойчивого существования *Ka* и *Ank*

Рис. 5. Диаграмма зависимости реакций карбонатизации от температуры и $lg f_{CO_2}$ при содержании CO_2 , соответствующем $P_{CO_2} = 10^{-3,5}$ атм ($T = 298$ К, $P = 1$ атм)

Цифры в скобках – номера реакций в тексте, на линиях – величина рН в стандартных условиях, заштрихованы области возможной реализации реакции; моновариантные линии проведены с учетом зависимости рН от температуры параллельно кривой равновесия мусковит–каолинит; стрелками показаны направления тренда; I–I, II–II – тренды минералообразования

ты – на нижних горизонтах [14]. В большинстве случаев, однако, наблюдается обратное – кальцитовые ассоциации характерны для более глубоких горизонтов, чем анкеритовые, что и наблюдалось в других описанных выше примерах. Такие соотношения связаны со значительным вертикальным температурным градиентом, увеличение глубинности здесь сопровождается ростом температуры, поэтому при удалении от поверхности на глубину наблюдается смена анкерит-серицитовой фации кальцит-серицитовой (см. рис. 4), как показывает тренд II. Учитывая, что безградиентный тип вертикальных разрезов в метасоматитах весьма редок и может быть выявлен по геологическим и термометрическим данным, анкерит-серицитовая фация выделяется как наименее глубинная в березитах в соответствии с трендом II. Возникновение кварц-серицитовой фации определяется, по-видимому, главным образом кислотностью среды. В некоторых

Расчет фугитивности углекислоты для уравнений (1) – (7)

T, K	ΔG_T , кДж/моль	$\lg [\text{HCO}_3^-]$	$\lg [\text{CO}_2]_p$	$\lg f_{\text{CO}_2}$
Реакция (1)				
298	+ 68,4	pH–22,8	–14,99	–13,53
400	+ 60,0	pH–14,7	–6,31	–4,25
500	+ 60,0	pH–11,6	–0,27	+ 1,83
600	+ 60,0	pH–9,4	+ 3,37	+ 5,17
Реакция (2)				
298	–1442,8	0,87 pH–17,5	–9,68–0,13pH	–8,22–0,13pH
400	–1077,2	0,87pH–9,5	–1,11–0,13pH	8,22–0,13pH
500	–1066,0	0,87pH–7,4	–3,93–0,13pH	+ 6,03–0,13pH
600	–1042,1	0,87pH–5,9	–6,90–0,13pH	+ 8,70–0,13pH
Равновесие (3)				
298	+ 1,07	5,87–pH	13,70–2pH	15,15–2pH
400	+ 12,2	5,58–pH	14,51–2pH	16,57–2pH
500	+ 0,27	4,03–pH	14,36–2pH	17,46–2pH
600	–17,24	2,50–pH	15,30–2pH	17,1–2pH
Равновесие (4)				
298	+ 10,6	5,86–pH	13,68–2pH	15,14–2pH
400	+ 12,2	5,59–pH	14,52–2pH	16,58–2pH
500	+ 0,3	4,03–pH	15,36–2pH	17,46–2pH
600	–17,24	2,50–pH	15,30–2pH	17,10–2pH

случаях она отмечается как более глубинная и высокотемпературная фация по сравнению с карбонатсодержащими березитами, но часто образуется на том же уровне глубинности, при такой же температуре, под действием более кислых растворов. Поэтому кварц-серицитовая фация может быть выделена как наиболее кислотная фация березитов, мало зависящая от глубинности процесса. Выше анкерит-серицитовой фации березитизация сменяется аргиллизацией. При этом вместо серицита возникают смешанно-слоистые образования типа слюда–монтмориллонит, а карбонаты становятся неустойчивыми. Граница соответствует верхней части субвулканической фации, т.е. приблизительно глубине 0,7–1 км. Между березитовой и аргиллизитовой формациями расположена переходная зона, в которой вместо серицита присутствует гидрослюда (различия между серицитом и гидрослюдой обсуждались в [8]). В менее кислых растворах область устойчивости карбонатов расширяется в сторону низких температур (см. рис. 4). Действительно, в ходе пропилитизации кальцит образуется на глубинах 0,5 км и более, а при более щелочном процессе аргиллизации в цеолит-монтмориллонитовой фации карбонаты устойчивы на любой глубине вплоть до земной поверхности. Сдвиг верхней границы реакций карбонатизации в зависимости от кислотности среды показан на рис. 2. Вопрос о нижней границе березитов менее ясен, но в условиях гипабиссальной–мезоабиссальной фации в кислой среде развиваются вторичные кварциты с серицитом или высокоглиноземистыми минералами либо грейзены, а в менее кислой среде – высокотемпературные пропилиты. Березиты здесь не развиты.

Малые глубины минералообразования характеризуются тем, что целый ряд параметров оказывает влияние на процесс и возникающие парагенезисы. Поэтому невозможно выделять фации метасоматитов малых глубин только по величине фугитивности углекислоты. Помимо кислотности, здесь большую роль играет фугитивность кислорода, к которой особенно чувствительны рудные минералы, содержащие металлы переменной валентности, например мышьяк, сурьму, теллур, железо, медь. В предлагающуюся

Сопоставление фаций глубинности метасоматитов и руд

Глубина, км	Фация глубинности, по [3]	Фация по степени окисления	Фация по f_{CO_2} в кислой среде	
1	Приповерхностная	Аурипигментовая	Аргиллизированных пород	
	Субвулканическая	Энергитовая	Анкерит-серицитовая	Березиты
2		Блеклых руд	Кальцит-серицитовая	
	Гипабиссальная	Арсенопиритовая		

ранее схему фаций глубинности сульфидных руд по степени окисленности мышьяка в сульфидах [9] следует внести уточнение: энаргит, содержащий As^{5+} , соответствует фации глубинности аурипигмента—реальгара, содержащих As^{3+} . При одинаковой фугитивности кислорода разная степень окисления мышьяка обусловлена каталитическим действием меди в энаргите, облегчающим окисление мышьяка за счет восстановления меди.

В табл. 6 сделана попытка сопоставить фации глубинности, выделенные по величинам фугитивности углекислоты и кислорода [9]. Фации рудных минералов выделялись для руд, богатых сульфидами, так как только в них отчетливо прослеживается выявленная закономерность. Фации по углекислоте выделены для умеренно кислой среды, тогда как в щелочной среде карбонаты устойчивы во всем интервале глубин, а в кислой они, наоборот, не образуются. Возможно выделение фаций глубинности в аргиллизитах, но только в самой приповерхностной области, где образуется алунит. Там выделяется вверху алунит-каолинитовая, а ниже — гидрослюдистая фации. Обе они соответствуют общепринятой приповерхностной фации глубинности.

Проведенный анализ выявил различия в условиях формирования анкерит- и кальцит-серицитовых фаций березитов, позволил рассматривать первую из них как более приповерхностную. Установлена примерная минимальная глубина березитизации карбонат-серицитовых фаций — 1–1,5 км и показано некоторое соответствие между выделенными фациями и распространением по глубине сульфидов с разной степенью окисленности мышьяка. Аурипигмент—реальгар примерно соответствуют аргиллизитовой формации, энаргит — анкеритовой и верхам кальцитовой фации березитов. Блеклые руды имеют большой интервал распространения, перекрывающий область березитов и опускающийся в гипабиссальные глубины, а возможно, и ниже. Арсенопирит характерен только для гипабиссальных и больших глубин. Березиты образуются в интервале субвулканической и гипабиссальной фаций.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бороденков А.Г., Русинов В.Л. Физико-химические условия образования карбонатов в некоторых рудных месторождениях // Геохимия. 1982. № 9. С. 1257–1275.
2. Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л. Растворы, минералы, равновесия. М.: Мир, 1968. 367 с.
3. Коржинский Д.С. Фации минеральных равновесий и минералогические фации глубин

- ности. М.: Изд-во АН СССР. 1940. 96 с. (Тр. ИГН АН СССР; Вып. 12).
4. Косовец Т.Н., Крылова В.В., Щитова В.И. и др. Использование палеотемпературных данных для выяснения генетических особенностей оруденения и выявления рудоподавляющих структур // Термобарогеохимия земной коры и рудообразование. М.: Наука, 1978. С. 135–139.
 5. Логинов В.П., Магриби А.А., Русинов В.Л. Первая находка голдфилдита в месторождениях колчеданного типа // Докл. АН СССР. 1983. 273, № 2. С. 437–440.
 6. Малинин С.Д. Физическая химия гидротермальных систем с углекислотой. М.: Наука, 1979. 110 с.
 7. Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин. М.: Атомиздат, 1971. 238 с.
 8. Омеляненко Б.И., Воловикова Н.М., Дриц В.А. и др. О содержании термина "серицит" // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1984. № 2. С. 86–93.
 9. Русинов В.Л. Вертикальная зональность рудоносных метасоматитов // Вертикальная зональность магматогенных рудных месторождений. М.: Наука, 1984. С. 24–43.
 10. Русинов В.Л., Русинова О.В. Вариации вертикальной метасоматической зональности в окологорно-аргиллизированных породах // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1977. № 10. С. 147–158.
 11. Русинов В.Л., Тихомиров В.С. Новые данные о вертикальной зональности в пропилитах // Проблемы вертикальной метасоматической зональности. М.: Наука, 1982. С. 60–73.
 12. Чеквадзе В.Б. Вертикальная метасоматическая зональность колчеданно-полиметаллических месторождений // Там же. С. 89–103.
 13. Шмулович К.И. Активность и концентрация двуокси углерода в метаморфическом флюиде // Проблемы физико-химической петрологии. М.: Наука, 1979. Т. 2. С. 87–97.
 14. Щербань И.П., Дроздовская А.А., Широких И.Н. Некоторые черты вертикальной зональности березитов // Проблемы вертикальной метасоматической зональности. М.: Наука, 1982. С. 47–59.
 15. Robie R.A., Hemingway B.S., Fisher J.R. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298,15 K and 1 bar (10^5 Pascals) pressure and at higher temperatures // Geol. Surv. Bull. 1978. N 1452. 456 p.

УДК 553.22

Н.Н. ПЕРЦЕВ

ДЕСИЛИКАЦИЯ ПРИ КОНТАКТОВО-МЕТАСОМАТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

Разрабатывая теорию скарнообразования, Д.С. Коржинский [1] обратил внимание на явления десиликации, выражающиеся в относительном обогащении приконтактовых метасоматических зон глиноземом и титаном, т.е. наиболее инертными компонентами, при обеднении этих зон кремнеземом. Объяснение этому процессу состоит в значительно более высоких скоростях диффузии для кремния, чем для алюминия и титана. При ограниченности объема алюмосиликатной породы, например в выпуклых ее контактах, в окружении карбонатной или ультраосновной породы, происходит "прогрессивная десиликация" вплоть до образования недосыщенных кремнеземом пород (например, корунд- или шпинельсодержащих) на месте пород, имевших первоначально избыточный кварц. Диффузионная десиликация проявляется, однако, и в ровных контактах крупных тел, хотя и менее ярко. Д.С. Коржинский объяснял десиликацию в таких случаях неравномерной пористостью, большей проницаемостью для флюидов приконтактовых частей алюмосиликатных пород. На диаграммах состав-парагенезис для скарновых пород в координатах SiO_2 , Al_2O_3 и CaO (или MgO) прогрессивная десиликация фиксируется появлением характерной "петли десиликации", отражающей относительное накопление глинозема при обеднении кремнеземом в эндозонах и резкое падение концентрации глинозема и относительное обогащение кремнеземом в ближайшей к ним экзоконтактовой зоне [1].

Д.С. Коржинский рассмотрел два случая этого процесса из наблюдаемых в природе. Более редкий — десиликация с уменьшением объема (метасоматическая контракция) и более обычный — с сохранением общего объема и выполнением образовавшихся полостей жильным минералом, чаще всего кальцитом. Десиликация с контракцией наблю-

дается в корундовых плагиоклазитах, развитых по пегматитовым жилам, рассекающим гипербазиты [7]. Сохранение объема при десиликации часто наблюдается в скарнах.

При изучении метаморфических карбонатных пород в последние годы удалось показать, что при метаморфизме высоких ступеней карбонатные породы ведут себя пластично, внедряются в виде даек и жил в зоны разрывных нарушений и несут обломки вмещающих алюмосиликатных пород, захваченные карбонатным материалом при его перемещении в трещины. Благодаря значительно большей проницаемости для флюидов пластически текущего карбонатного материала по сравнению с проницаемостью вмещающих пород [6] карбонатные тектоногенные жилы являлись флюидопроводниками и поэтому обычно хорошо перекристаллизованы, а силикатные обломки в них сильно метасоматически изменены.

Обломки алюмосиликатных пород в карбонатной массе служат идеальными объектами для проявлений прогрессивной десиликации. Оказалось, однако, что метасоматические изменения в существенно доломитовых породах значительно отличаются по характеру десиликации от изменений в известковых мраморах. При этом могут наблюдаться проявления как диффузионной, так и, вероятно, инфильтрационной десиликации. Рассмотрим эти вопросы подробнее.

Десиликация в доломитах. Явления диффузионной десиликации в доломитах широко известны в литературе. Простейшим случаем могут служить нацело скарнированные кремнистые включения в мраморах с образованием эндо- и экзоконтактных зон. Однако алюминий или титан в таких кремнях, как правило, отсутствует, и проследить первоначальную границу включения трудно, тем более трудно определить дифференциальную подвижность компонентов. Остановимся на более ярком примере, описанном в брекчии с доломитовым цементом на месторождении Яхтон (Западный Узбекистан) [4]. Здесь небольшим, сечением до нескольких сантиметров, обломки силикатных пород (по-видимому, гранодиоритов или диоритов) в доломитовом цементе полностью преобразованы в отчетливо зональные агрегаты, причем центральная часть большого обломка сложена клиноцоизитом, сфеном и кальцитом (рис. 1, 1). Ее окаймляет зона клинтона со шпинелью, сфеном и кальцитом (см. рис. 1, 2). Далее следует зона клинтона со сфеном и кальцитом, сменяющаяся зоной флогопита со сфеном и кальцитом. Следующая за ней зона флогопита и кальцита (см. рис. 1, 3) "размывает" первоначальные контуры обломка и проявляется неравномерно, давая "языки" во вмещающую породу. Эта зона окаймлена зоной форстерита с кальцитом (4). Далее следует неизменный доломит. На диаграмме состав—парагенезис (см. рис. 1) видна характерная "петля диффузионной десиликации", накопления глинозема в зоне клинтонит-шпинелевого состава. Процесс проходил изохорически, дефицит объема в десицированных зонах восполнялся жильным минералом — кальцитом. Любопытна значительно большая инертность титана по сравнению с глиноземом. Последний все же перемещается во флогопитовую экзозону.

В качестве другого примера "диффузионной десиликации" приведу алюмосиликатные обломки в периклазовом мраморе Тажеранского массива (Прибайкалье). Мелкие (до 1–2 см) обломки алюмосиликатных пород преобразованы в шпинель-форстерит-кальцитовый агрегат в пределах контуров обломков и окаймлены тонкими (миллиметры) зонами форстерита с примесью кальцита. На диаграмме состав—парагенезис здесь также отображается "петля диффузионной десиликации".

Наиболее широко распространена десиликация обломков в доломитах, не проявляющая признаков диффузионного процесса. Изучая карбонатные породы в областях метаморфизма [2] гранулитовой и амфиболитовой фаций, видим, что измененные (десицированные) обломки полностью сохраняют первоначальные угловатые контуры и не окаймляются никакими "экзозонками". Доломитовый мрамор или кальцифир, содержащий такие обломки, несет рассеянную редкую минерализацию форстерита (или гумитового минерала) и шпинели. Обломки также сложены шпинелью и форстеритом (или гумитовым минералом) и кальцитом. Из-за обилия шпинели и силиката обломки хорошо видны в светлой матрице породы и полностью сохраняют пер-

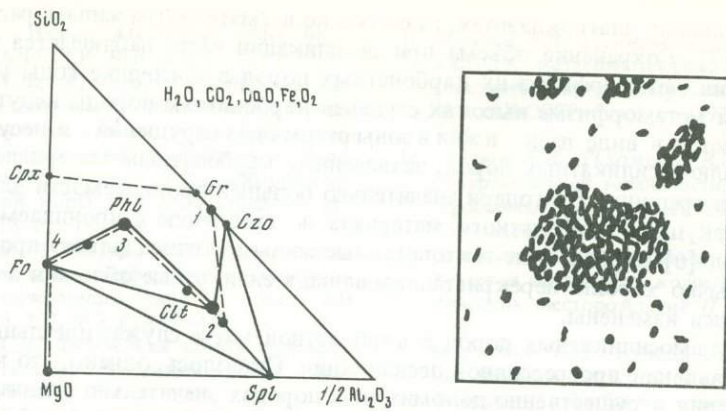


Рис. 1. Диаграмма состав-парагенезис для десилицированных обломков в брекчии с доломитовым цементом, месторождение Яхтон

Clf – клинфонит; *Cpx* – клинопироксен; *Czo* – клиноцоизит; *Fo* – форстерит; *Phl* – флогопит; *Spl* – шпинель; *Gr* – гранат; точками и цифрами показаны составы зон (см. текст); пунктир – линия изменения состава зон; отчетливо видна "петля диффузионной десиликации" с резким изгибом в зоне 2

Рис. 2. Обломки десилицированных алюмосиликатных пород в доломитовом кальцифоре, месторождение Таежное (Алданский щит), зарисовка плашки зерна, 1/2 натур. вел.

Кратом схематически показаны форстерит и шпинель

воначальную угловатую форму (рис. 2). Процесс десиликации и в этих случаях происходил изохорически с выделением избыточного минерала – кальцита. Минералы, слагающие бывшие обломки, распределены более или менее равномерно, без намеков на какую-либо зональность. Наиболее крупные обломки из числа наблюдавшихся автором достигали в поперечнике 15 см. Самые мелкие (миллиметровые) обломки соизмеримы с отдельными зернами силикатов и шпинели в кальцифорах и трудноотличимы от них, поскольку фактически утрачивают форму обломков. В отличие от диффузионных зон десиликации минералы, находящиеся в контурах обломков, имеют постоянный состав. Интересно поведение титана. Он сохраняется преимущественно внутри контуров обломков в виде рутила, ильменита (гейкилита), титанклиногумита или варвикита. Редкое присутствие этих титановых минералов рядом с контурами крупных включений, вероятно, объясняется существованием бывших мелких включений алюмосиликатов, сопровождавших более крупные при пластическом течении доломитов.

Специфика образования таких "инфильтрационно"-десилицированных агрегатов состояла, вероятно, в интенсивной промывке тектонически перемещаемых карбонатных пород высокотемпературными флюидами. Действительно, даже при пластическом течении карбонатных пород, не говоря уже о дроблении, проницаемость их существенно возрастает [6]. Интенсивное направленное движение флюидов и растворов, насыщенного кремнеземом, вызывает десиликацию инфильтрационного типа. Глинозем и титан при этом остаются в контурах бывших обломков, а кремнезем частично фиксируется в ортосиликате, но главным образом выносятся этими флюидами. Магний почти целиком привносится флюидами и идет на образование ортосиликата и шпинели. Около 20–30% объема бывшего обломка занимает кальцит. Поскольку появляющиеся в контурах обломков минералы типичны для магнезиальных скарнов, их формирование вероятно на магматическом или раннем постмагматическом этапе параллельно со скарнообразованием при щелочном характере флюидов.

Десиликация в известковых мраморах. Кальцит в широком интервале $T-P_{CO_2}$ условий стабилен в ассоциации с кварцем и этим сильно отличается от доломита, равновесного с кварцем только в низкотемпературных условиях. Кальцитовые породы реагируют с кварцем при температуре выше стабильности волластонита. В более низкотем-

пературной области немагнезиальные кальцитовые породы насыщены кремнеземом, и, следовательно, десиликация в них невозможна. Так и наблюдается в природе. Обломки гнейсов в тектонических кальцитовых мраморах хотя и подвержены преобразованиям скарного типа (скаполит—клинопироксен—сфен вместо биотит-полевошпатовой ассоциации), но кварц в этих породах стабилен, его обломки и агрегаты могут присутствовать в кальците. Эта картина изменяется в поле стабильности волластонита. Обломки кварцосодержащих пород преобразуются в зональные агрегаты, причем во внутренней зоне увеличивается химический потенциал глинозема, возникает ядро, сложенное основным скаполитом, скаполитом и гроссуляровым гранатом или одним гранатом, а внешняя кайма представлена волластонитом. При этом контуры бывших обломков "размазываются", округляются, они превращаются в зональные нодули. Кальцит во внутренней зоне таких нодулей отсутствует, поскольку он является реагирующим минералом и не может выполнять функции жильного (избыточного). Таким образом, внутреннее ядро нодулей образуется с уменьшением объема. Процесс этот, несомненно, диффузионный. Инфильтрационная десиликация приводит к появлению в мраморе нодулей однородного гранатового или гранат-кальцитового состава.

Повышение температуры, как и падение давления CO_2 , значительно расширяет возможность появления десиликации в контактах известковых карбонатных пород с алюмосиликатными, а также сильно разнообразит ее минеральные формы. Ассоциация кальцита с волластонитом при указанном изменении $T-P_{\text{CO}_2}$ параметров последовательно сменяется его ассоциациями с тиллеитом, затем спурритом; вместо гроссулярового граната образуется геленит. При зараженности известковых пород магнием возникают и некоторые известково-магнезиальные силикаты: монтичеллит, акерманит, мелилит, мервинит. Химическая активность кремнезема в ассоциации с кальцитом значительно уменьшается при росте температуры и падении давления CO_2 , что приводит к возрастанию градиентов химических потенциалов SiO_2 в контактах кальцита с алюмосиликатной породой и, следовательно, к усилению диффузии SiO_2 и десиликации. Примером могут служить зональные алюмосиликатные нодули (первоначально глинисто-кремнистые стяжения) в мергелистых доломитистых известняках в контактово-метаморфическом ореоле Анакитского долеритового купола на Нижней Тунгуске [3, 5]. Здесь в разных зонах метаморфизма нодули представлены разными минеральными ассоциациями. В наиболее высокотемпературной зоне десилицированные нодули имеют следующие наборы зон: волластонит (иногда в ядре сохраняются кварц или тридимит) с геленитовым мелилитом | ранкинит | спуррит | мрамор с мервинитом, спурритом, мелилитом. Более мелкие нодули в этом мраморе сложены зонами: спуррит+мелилит (в ядре), затем спуррит (без мелилита).

В следующей, более низкотемпературной зоне метаморфизма, сложенной уже без мервинитовым спуррит-мелилитовым или монтичеллит-мелилитовым мрамором, содержатся нодули агрегатов спуррита (загрязненного мелким кальцитом) и мелилита, которые окаймлены чистым спурритом.

В третьей зоне (мелилит-тиллеитовых мраморов) нодули сложены тиллеитом и волластонитом с мелилитом (иногда преобладающим) и окаймлены зонкой чистого тиллеита.

Четвертая зона — мраморов с волластонитом, гранатом и клинопироксеном — содержит гранатовые нодули с волластонитом, кальцитом и клинопироксеном, окаймленные волластонит-кальцитовыми зонками.

Во всех этих примерах из Анакитского ореола прослеживается отчетливое накопление глинозема в центральных зонах нодулей и окаймление их безглиноземистыми силикатными зонками. Диффузионный характер десиликации здесь не вызывает сомнения. Однако в самой высокотемпературной зоне процесс десиликации проходит с уменьшением объема (в силу нестабильности кальцита во внутренних зонах), тогда как нодули более низкотемпературных зон контактового метаморфизма образовались, по-видимому, изохорически, с избыточным кальцитом.

Таким образом, продолжая систематизацию явлений контактовой десиликации, обнаруженных Д.С. Коржинским, давшим им научное объяснение, приходим к выводу о широком развитии этих процессов, особенно в карбонатно-силикатных или серпентинитовых тектоногенных жилах, синхронно с их образованием или в ходе повторного контактового или регионального метаморфизма и метасоматизма при повышенных температурах.

Кроме процессов диффузионного характера, в природе достаточно широко развита инфильтрационная десиликация. Удастся наметить одну из причин того, как идет десиликация — с сохранением или уменьшением первоначального объема алюмосиликатной породы. Эта причина кроется в стабильности или нестабильности минералов десилицированной породы с кальцитом в условиях десиляции. Однако она не может быть единственной. Другой причиной может быть, как предположил Д.С. Коржинский, влияние всестороннего или стрессового давления, увеличение которого способствует реакциям с уменьшением объема. Роль этого фактора кажется все же не очень существенной, потому что в доломитовых породах гранулитовых комплексов достаточно широко распространены десилицированные породы с избыточным кальцитом. Скорее всего, есть и другие, пока не ясные причины этого явления. В частности, контракционное образование корундовых плагиоклазитов по десилицированным пегматитам в гипербазитах, возможно, происходит из-за недосыщенности последних кальцием. Следует отметить значительно большую частоту встречаемости примеров десиляции с сохранением объема.

Не вполне ясной остается также причина диффузионного или инфильтрационного механизма процесса десиляции. Вероятно, главную роль здесь играет интенсивность потока флюида через карбонатную (гипербазитовую) среду.

Постоянное присутствие уже измененных, десилицированных или скарнированных обломков в карбонатных тектонически перемещенных породах среди комплексов метаморфических пород высоких ступеней свидетельствует о том, что эти пластически текучие породы — хорошие флюидопроводники, обеспечивающие циркуляцию флюидов на магматическом и постмагматическом этапах. Все эти вопросы требуют дальнейшего изучения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коржинский Д.С. Очерк метасоматических процессов // Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях. М.: Изд-во АН СССР. 1953. С. 332—452.
2. Кулаковский А.Л., Перцев Н.Н. Аллохтонные карбонатные породы Центрального Алдана // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1987. № 1. С. 65—79.
3. Перцев Н.Н. Высокотемпературный метаморфизм и метасоматизм карбонатных пород. М.: Наука, 1977. 256 с.
4. Перцев Н.Н., Зиновьева Н.Г. Постмагматическое скарнообразование в магнезиальной брекчии Яхтона (Узбекская ССР) // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1984. № 3. С. 66—78.
5. Ревердатто В.В. Метаморфизм в контактовой зоне Анакитского траппового массива на р. Нижней Тунгуске // Тр. ИГиГ СО АН СССР. 1964. Вып. 30. С. 97—168.
6. Чернышев В.Ф. Геологоструктурные условия формирования шеелитоносных скарнов. М.: Наука, 1985. 280 с.
7. Шабынин Л.И. Борзовское месторождение корунда // Минералогия Урала. М.; Л.: Изд-во АН СССР. 1949. С. 176—180.

СОДЕРЖАНИЕ

Памяти академика Дмитрия Сергеевича Коржинского	3
<i>Жариков В.А.</i> Парциальные величины в системах с вполне подвижными компонентами	12
<i>Маракушев А.А.</i> Магматическое замещение и его петрогенетическая роль	24
<i>Перчук Л.Л.</i> Базификация как магматическое замещение	39
<i>Гаврикова С.Н.</i> Раннепротерозойская гранитизация в южной части Алдано-Витимского щита	64
<i>Зырянов В.Н.</i> Взаимодействие расплава фонолита с флюидом и образование псевдолейцита	91
<i>Аранович Л.Я., Шмулович К.И., Федькин В.В.</i> Особенности режима H_2O и CO_2 при региональном метаморфизме	96
<i>Фонарев В.И., Графчиков А.А.</i> Двупироксеновая геотермометрия (критический анализ)	118
<i>Зарайский Г.П., Балашов В.Н.</i> Метасоматическая зональность: теория, эксперимент, расчеты	136
<i>Русинов В.Л.</i> Фации глубинности метасоматитов в вулканических толщах	183
<i>Перцев Н.Н.</i> Десиликация при контактово-метасоматических процессах	192

УДК 541.121/123+552.11+550.41

Ж а р и к о в В.А. Парциальные величины в системах с вполне подвижными компонентами // Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1987. Вып. 14.

Статья посвящена развитию термодинамики систем с вполне подвижными компонентами. Проанализировано понятие парциальных величин инертных компонентов применительно к системам с вполне подвижными компонентами, показана их тождественность во всех типах систем, определены условия стандартизации, выведены соотношения между интегральными и дифференциальными характеристиками в системах с вполне подвижными компонентами с участием парциальных величин.

Библиогр. 9 назв.

УДК 552.313:553.535

М а р а к у ш е в А.А. Магматическое замещение и его петрогенетическая роль // Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1987. Вып. 14.

В статье разработаны новые модели происхождения как кислых и средних пород корового типа, связанных с магматическим замещением складчатого сиалического субстрата земной коры, так и пород щелочного ряда, возникающих в ходе магматического замещения гипербазитов. Подчеркнуто влияние на эти процессы флюидного давления, растущего с глубиной и смещающего эвтектические составы (температурные минимумы), отвечающие породам, генерируемым в процессах магматического замещения, — от андезитов и диоритов к гранитам (в ходе эволюции формаций корового магматизма) и от щелочных базальтов к лампроитам и кимберлитам (в формационном развитии щелочного магматизма). Петрографическим признаком пород, связанных с магматическим замещением, служит систематическое включение в них останцов от замещения материнского субстрата — сиалических пород в андезитах и гранитных мигматитах и ультраосновных разностей в щелочных образованиях (щелочных базальтах, ийолитах, лампроитах и кимберлитах).

Табл. 1. Ил. 8. Библиогр. 30 назв.

УДК 552.3

П е р ч у к Л.Л. Базификация как магматическое замещение // Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1987. Вып. 14.

Приведены петрологические и геологические доказательства возможности магматического замещения пород земной коры высокотемпературными ультраосновными расплавами. На основе термодинамической обработки экспериментальных данных выведены ликвидусные геотермометр и геобарометры, с помощью которых показано, что большинство базальтовых серий островных дуг сформировалось вблизи поверхности Мохо и дифференцировалось в интервале температуры от 1460 до 1150°С. Оценки P - T параметров процессов и возникших в результате пород показывают, что они могли образоваться в ходе магматического замещения коры дацитового состава на глубинах от 10 до 20 км. Развивается модель формирования окраинных морей и островных дуг как производных базификации континентальной земной коры в ходе ее расплавления и смешения полученных расплавов с исходной ультраосновной магмой.

Табл. 3. Ил. 13. Библ. 116 назв.

УДК 533.3.4.1.1

Г а в р и к о в а С.Н. Раннепротерозойская гранитизация в южной части Алдано-Витимского щита // Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1987. Вып. 14.

Рассмотрена гранитизация пород гранулитовой и амфиболитовой фаций метаморфизма. Механизм и главные особенности этих типов гранитизации сохраняются в широком интервале глубин (от 22–25 до 10–12 км). Отличия между ними выявляются сопоставлением геохимических характеристик процесса. Установлено, что в условиях амфиболитовой фации развивается только калиевая гранитизация, на больших глубинах — и калиевая, и натриевая. Менее глубинная гранитизация характеризуется более интенсивным привнесом редких щелочей и редких земель, сопровождается более интенсивной дифференциацией последних, с преобладанием легких элементов над средними и тяжелыми. Гранитизация вызывается ювенильным щелочным водно-углекислым флюидом с высоким содержанием кремнезема и щелочей.

Табл. 7. Ил. 14. Библиогр. 38 назв.

УДК 552.11

З ы р я н о в В.Н. Взаимодействие расплава фонолита с флюидом и образование псевдолейцитита // Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1987. Вып. 14.

Изучено взаимодействие расплава фонолита с сухим расплавом $(K, Na)Cl^{m}$ при 1100, 1300°С и давлении насыщенного пара (~6 бар) и с водно-солевыми флюидами

(K, Na)Cl^{aq} при 1100°С и давлении 5000 бар. Расплавы фонолита в равновесии с модельными (K, Na) флюидами имеют слабое отклонение от идеальности. Они всегда более калиевые, чем сосуществующие с ними флюиды или солевые расплавы. Показано, что стабильность твердого раствора лейцита в сухих условиях определяется содержанием калия в равновесном солевом расплаве ($X_K \geq 0,6$). Образование псевдолейцита по реакции $ZLc = Ne + Fsp$ происходит за счет ионного обмена кристаллов лейцита с флюидом или соевым расплавом при $X_K^fl < 0,6$. Особенностью генерации щелочных магм является соответствие их составов равновесному флюиду в отношении калия и натрия. Высококалиевые магмы с кальсилитом и лейцитом могут возникать при условии $1 \geq X_K^fl \geq 0,6$.

Табл. 2. Ил. 3. Библиогр. 10 назв.

УДК 552.49

Аранович Л.Я., Шмулович К.И., Федькин В.В. Особенности режима H₂O и CO₂ при региональном метаморфизме // Очерки физико-химической петрологии М.: Наука, 1987. Вып. 14.

На основе комплекса данных по термодинамике твердых растворов и реакций дегидратации проведена ревизия P - T - a_{H_2O} оценок для гранулитов и зональных метаморфических комплексов складчатых областей. В зональных комплексах намечается уменьшение a_{H_2O} с ростом давления. В гранулитах четкому P - T тренду соответствуют довольно постоянные значения a_{H_2O} , близкие к 0,2. Термодинамика флюида сложного состава позволяет согласовать наблюдаемые соотношения с моделью существенно водного состава, близкого к пропорции летучих в современной литосфере. Для гранулитов необходимо учитывать дополнительный вклад размерных эффектов микропористой среды.

Табл. 5. Ил. 6. Библиогр. 91 назв.

УДК 552.11:549.642

Фонарев В.И., Графчиков А.А. Двупироксеновая геотермометрия (критический анализ) // Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1987. Вып. 14.

По новым экспериментальным данным уточнен двупироксеновый биминеральный геотермометр и выведен новый — "мономинеральный". В области умеренного давления выполнен критический анализ "работоспособности" существующих двупироксеновых геотермометров для оценки температуры образования магматических и метаморфических комплексов с достаточно железистыми минералами. Геотермометры Б. Вуда и др. (1973), Д. Генри и др. (1976), П. Велса (1977), Р. Кретца (1982) и др. не могут уверенно использоваться в интервале 700–1200°С. Выше 900°С близкие показания дают геотермометры В.В. Славинского (1983), П. Давидсон и др. (1985), П. Бертрана и др. (1985) и предлагаемые авторами, которые и рекомендуются. Ниже 850–900°С можно использовать только геотермометры В.И. Фонарева и др. (1982) и биминеральный, выведенный в работе. Проведен анализ зависимости определений температуры рекомендуемыми геотермометрами от возможных ошибок в определении состава пироксенов, что ограничило области температуры и составов с гарантированной точностью оценок. Примеси дополнительных компонентов существенно не влияют на работу геотермометров при содержании их до 3–5 мас.%.

Табл. 2. Ил. 6. Библиогр. 49 назв.

УДК 553.22:550.89:550.4

Зарайский Г.П., Балашов В.Н. Метасоматическая зональность: теория, эксперимент, расчеты // Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1987. Вып. 14.

Изложены результаты экспериментального исследования и численного моделирования метасоматической зональности. На основании анализа закономерностей строения экспериментальных диффузионных колонок показано хорошее согласование с основными положениями и следствиями теории метасоматической зональности Д.С. Коржинского. Обсуждается возможность получения разнообразной количественной и качественной информации о физико-химических параметрах метасоматизма по экспериментальным данным. Для колонки, развивающейся при контактовом взаимодействии кварца с бруситом, получены численные решения на ЭВМ по двум вариантам макрокинетической модели: локально-равновесному и с обратимыми химическими реакциями, которые сравниваются между собой и с результатами экспериментов. Устанавливается подобное строение колонки во всех трех случаях. Имеющиеся различия указывают на необходимость дальнейших уточнений.

Табл. 3. Ил. 17. Библиогр. 68 назв.

УДК 553.26

Русинов В.Л. Фации глубинности метасоматитов в вулканических толщах // Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1987. Вып. 14.

Исследованы реакции карбонатизации плагиоклаза и выявлены три фации березитов: кварц-серицитовая, кварц-кальцитовая и анкерит-серицитовая. Две последние различаются по глубинности образования: в системах со значительным вертикальным градиентом температуры анкерит-серицитовая фация наименее глубинная. Верхний предел распространения названных реакций карбонатизации по глубине – около 1–1,5 км в кислой среде, но с повышением щелочности он поднимается, достигая поверхности в случае щелочно-аргиллизитовой формации. Фации березитов сопоставляются с таковыми при различной f_{O_2} , выделенными по степени окисленности мышьяка в рудных минералах.

Табл. 6. Ил. 5. Библиогр. 15 назв.

УДК 553.22

Перцев Н.Н. Десиликация при контактово-метасоматических процессах // Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1987. Вып. 14.

Кроме диффузионной прогрессивной десиликации, рассмотренной Д.С. Коржинским, описана инфильтрационная десиликация в карбонатных породах. Исследованы причины хода десиликации по одному из двух путей – с сохранением первоначального объема и выделением избыточного жильного минерала и с уменьшением объема (метасоматическая контракция).

Ил. 2. Библиогр. 7 назв.

Очерки физико-химической петрологии, вып. XIV:

Памяти академика Д.С. Коржинского

Утверждено к печати

Институтом экспериментальной минералогии АН СССР

Редактор Г.Г. Лихойдов. Редактор издательства Т.А. Николаева

Художественный редактор В.В. Алексеев

Технические редакторы А.Л. Шелудченко, И.И. Джиева. Корректор Л.А. Агеева

Набор выполнен в издательстве на наборно-печатающих автоматах

ИБ № 35205

Подписано к печати 28.07.87. Т – 05909. Формат 70 X 100 1/16

Бумага офсетная № 1. Гарнитура Пресс-Роман. Печать офсетная

Усл.печ.л. 16,3 + 0,1 вкл. Усл.кр.-отт. 16,7. Уч.-изд.л. 18,6

Тираж 600 экз. Тип.зак. 1799. Цена 3 р. 60 к.

Ордена Трудового Красного Знамени издательство "Наука"

117864 ГСП-7, Москва В-485, Профсоюзная ул., д. 90

Ордена Трудового Красного Знамени 1-я типография издательства "Наука"

199034, Ленинград В-34, 9-я линия, 12

3 р. 60 к.

18461