
**ОЧЕРКИ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ
ПЕТРОЛОГИИ**

Посвящается
Дмитрию Сергеевичу
КОРЖИНСКОМУ
в связи с 70-летием

ACADEMY OF SCIENCES USSR
INSTITUTE OF SOLIDS

CONTRIBUTIONS
TO PHYSICO-CHEMICAL
PETROLOGY

VOL II



PUBLISHING OFFICE «NAUKA» MOSKOW 1970

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

552.43:549

ОЧЕРКИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ ПЕТРОЛОГИИ

ТОМ II

17790 20766



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА» МОСКВА



Очерки физико-химической петрологии, т. 2. Изд-во «Наука», 1970 г.

Рассматриваются вопросы генезиса метаморфических пород, гранитоидов, метасоматических пород и руд, рассмотренных на основе теоретических расчетов, экспериментальных исследований и результатов изучения природных комплексов.

Ответственные редакторы

В. А. ЖАРИКОВ, А. А. МАРАКУШЕВ, Л. Л. ПЕРЧУК

Editors

V. A. ZHARIKOV, A. A. MARAKUSHEV, L. L. PERCHUK

М. А. БОГОМОЛОВ

*Институт минералогии, геохимии
и кристаллохимии редких элементов, Москва*

ОБ ИЗВЕСТКОВЫХ СКАРНАХ МАГМАТИЧЕСКОЙ СТАДИИ

Известно, что в послемагматическую стадию скарнообразование в контактах доломитов с изверженными породами кислого и среднего состава протекает различно, в зависимости от глубинности контакта. Это различие заключается главным образом в поведении в послемагматический этап кальция и магния на разной глубине. В фации больших глубин магний решительно преобладает в течение всего скарнового процесса — даже в послемагматическую стадию здесь развиваются почти исключительно магнезиальные скарны. С уменьшением глубинности активность кальция в послемагматическом процессе быстро возрастает, и в гипабиссальной фации в этот этап развиваются уже исключительно известковые скарны.

Скарнообразование магматической стадии больших и малых глубин протекает в принципе без существенных различий, однако и здесь намечается та же тенденция к увеличению роли магния с глубиной: например, скарны, сложенные энстатитом, встречаются только в абиссальной фации. Характер этой закономерности в условиях дальнейшего уменьшения глубинности, в фации наименьших глубин, до сих пор не был установлен главным образом потому, что такие контакты весьма редки.

Изучавшиеся автором и описанные в литературе примеры скарновых контактов малых и наименьших¹ глубин показывают, что в фации наименьших глубин имеет место резкое увеличение активности кальция в процессах магматической стадии, что приводит к образованию в эту стадию чисто известковых скарнов. Увеличение активности кальция заметно уже на малых глубинах, где еще сохраняется ведущая роль магния в минеральных парагенезисах скарновых пород. Приводимые ниже два примера изучавшихся автором контактов показывают различие в составе скарновых образований малых и наименьших глубин при близком составе исходных пород.

Первый из них расположен в юго-западном продолжении Гиндукушского антиклинория (Центральный Афганистан), в 60 км к северу от г. Кандагара, вблизи сел. Кала-и-Асад. В этом районе содержащая доломиты предположительно юрская толща прорывается Дара-и-Нурским гранитоидным массивом мелового возраста, на юго-западной окраине которого развиты диориты и монцититы. Здесь в отдельных участках пологой кровли, сложенной доломитистыми и бруситовыми мраморами, развиты субгоризонтально залегающие тела геленит-спурритовых пород. В осмотренном нами участке (фиг. 1) находятся три подобных тела. Наибольшей видимой мощностью обладает самое северное из них — около 15 м.

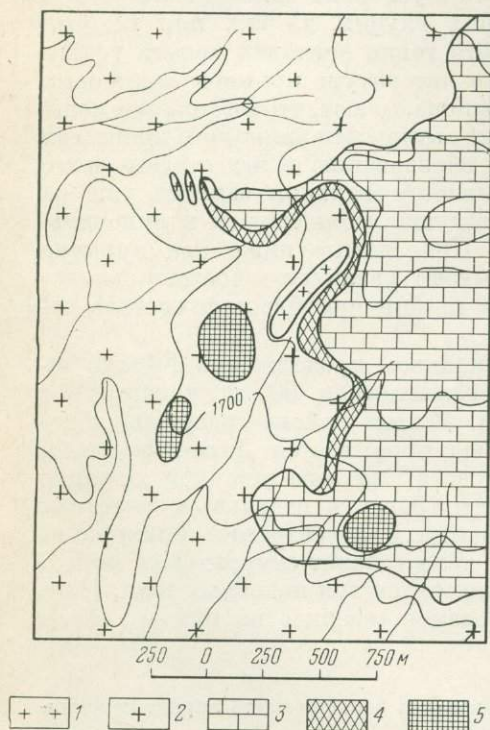
¹ Под наименьшими глубинами здесь понимается верхняя часть ларнит-мервинитовой фации по Д. С. Коржинскому (см. ниже).

Исходные породы, по которым развиваются геленит-спурритовые скарны, — доломитистые известняки и мраморы, превращенные вблизи контактов с изверженными породами массива в бруситовые мраморы (фиг. 2, 3). Доломитистые известняки представляют собой светло-серую мелкозернистую породу массивной текстуры, состоящую из приблизительно равных количеств кальцита и доломита. Бруситовые мраморы также обладают массивной текстурой и среднезернистым сложением. Брусит содержится в виде мелких округлых апопериклазовых псевдоморфоз, включенных в более крупные зерна кальцита (фиг. 4). Подсчет минералов в шлифах дал следующий минеральный состав породы (в объемн. %): кальцит — 82,6; брусит — 15,6; форстерит, наполовину замещенный серпентином, — 1,8, что соответствует содержанию MgO в породе около 10 вес. %. Это количество магнезии отвечает содержанию около 50% доломита в исходном доломитистом известняке. Мощность ореола бруситовых мраморов составляет 10—20 м.

Интрузия, с которой связано скарнирование, сложена диоритами и кварцевыми диоритами. Это среднезернистые серые породы с массивной текстурой, сложенные темно-зеленой роговой обманкой, коричневым биотитом, плагиоклазом № 40 и кварцем, достигающим в кварцевых диоритах содержания 10%. Вторичные изменения ограничиваются замещением биотита зеленым хлоритом и незначительной серицитизацией плагиоклаза. Вблизи контакта со скарновым телом минеральный состав породы существенно меняется при сохранении прежнего цветного числа — порода переходит в авгитовый сиенит. Он сложен бледно-зеленым авгитом и темно-коричневым биотитом, обрастающими темно-бурой роговой обманкой, олигоклазом № 22 и подчиненным количеством микроклина. Эта ассоциация, по сравнению с ассоциацией диорита, отвечает условиям заметно более высокой щелочности. Как показали Д. С. Коржинский (1953) и В. А. Жариков (1959), такое повышение щелочности магматической породы в эндоконтакте с карбонатной породой свидетельствует

об интенсивном процессе инфильтрационного замещения карбонатной породы в магматическую стадию.

Геленит-спурритовая порода, которой в основном сложено описываемое скарновое тело, представляет собой макроскопически светло-серую породу полосчатой текстуры, особенно хорошо наблюдаемой на выветрелой поверхности (см. фиг. 3). Состоит она из грубозернистого светло-серого спуррита с полосами и струями мелкозернистого буроватого геленита. Мощность этих полос обычно ограничивается первыми миллиметрами; распределены они весьма неравномерно, нередко сливаются и пересекаются. Такой характер текстуры ука-



Фиг. 1. Схематическая геологическая карта участка развития геленит-спурритовых пород (составил А. Трифонов)

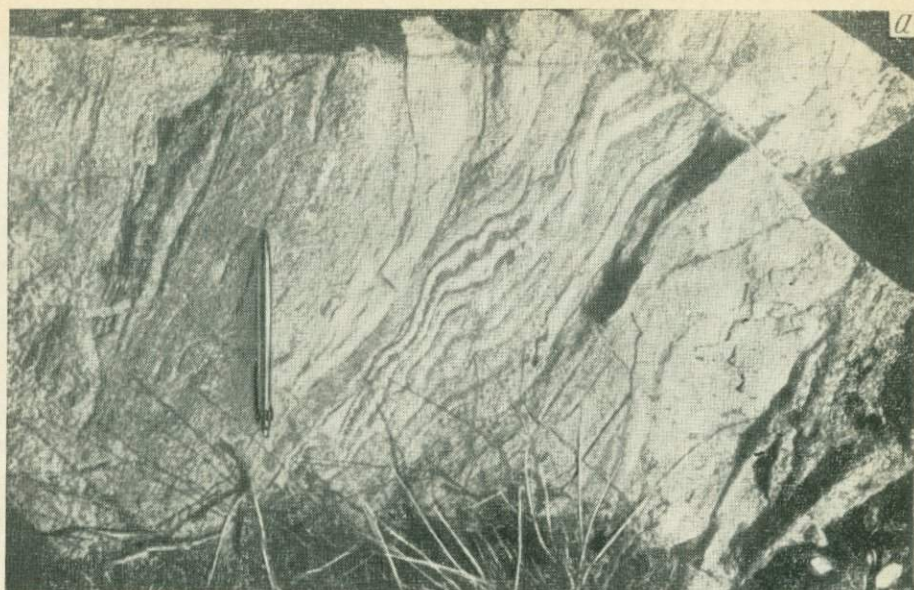
1 — граниты; 2 — диориты, кварцевые диориты, монцониты; 3 — доломитистые известняки, бруситовые мраморы; 4 — гранатовые, гранат-пироксеновые, везувиановые скарны; 5 — геленит-спурритовые породы



Фиг. 2. Контакт геленит-спурритовой породы (светлое) с диоритом. Вдоль контакта развита узкая зона гранатового скарна

зывает [на то, что эта полосчатость не наследует первичную слоистость породы, а развилась в процессе метасоматического замещения. Нередки гнездовидные и линзовидные участки, сложенные мономинеральным гигантозернистым спурритом, размер зерен которого достигает здесь 10 см. Эти участки отличаются наибольшей трещиноватостью.

Под микроскопом геленит-спурритовая порода обнаруживает гранобластовую структуру (фиг. 5). Крупные зерна спуррита обычно полисинтетически сдвойникованы и несколько вытянуты вдоль двойниковых пластин. Его оптические свойства: $N_g = 1,678$; $N_m = 1,672$; $N_p = 1,639$; $2V_{N_p} = 40^\circ$; дисперсия $r > v$; спайность плохая. Геленитовые выделения сложены гранобластовым агрегатом изометричных зерен с хорошей спайностью и синеватыми аномальными интерференционными окрасками. Оптические свойства геленита ($N_o = 1,667$; $N_e = 1,657$) указывают на низкое (около 10—15%) содержание акерманитовой составляющей, а следовательно, на высокое содержание глинозема и низкое — магнезия. Неправильные мелкие зерна акцессорного магнетита образуют скопления, главным образом в гелените; в перекристаллизованных участках размер зерен магнетита достигает 5 мм. Зерна магнетита часто обрастают каемками ярко-желтого граната, а мелкие зерна замещаются целиком; при этом гранат не имеет кристаллографических очертаний (фиг. 6). Судя по величине ребра элементарной ячейки этого граната, равной $12,00 \pm 0,02 \text{ \AA}$ (определена в рентгеноструктурной лаборатории ИМГРЭ), содержание в нем андрадитовой составляющей около 80%. В небольшом количестве встречаются также мелкие, округлые и прямоугольные зернышки перовскита, как и магнетит, приуроченные в основном к гелениту и тоже обрастающие каемками андрадита. Изредка встречающиеся интерстиции между зернами спуррита выполнены крупнозернистым кальцитом. Части неправильные, амебовидные зерна и прожилки розовато-бурого везувiana, достигающие 10—15 мм и сопровождающиеся обычно выделениями крупнозернистого кальцита. Вторичные изменения в спуррите выражаются в развитии мелкозернистого агрегата, состоящего в основном из кальцита, вдоль трещинок и краев зерен и расположены очень неравно-



Фиг. 3. Текстура геленит-спурритовой породы, наблюдаемая на выветрелой поверхности. Темные полосы — геленит

мерно; местами первичный минерал нацело замещен. Геленит вторичным изменениям не подвергается.

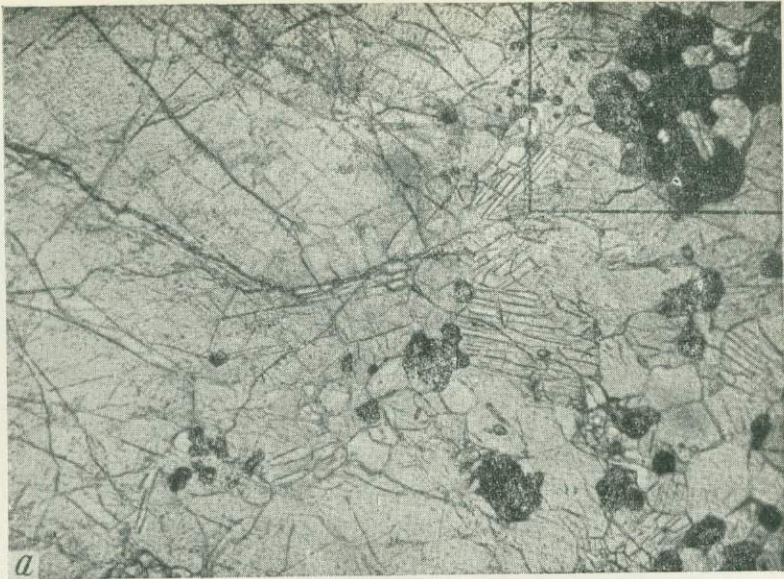
Замещение доломитистого известняка геленит-спурритовой породой требует привноса весьма значительных количеств глинозема в карбонатную породу. Высокий химический потенциал глинозема в гелените, превышающий таковой даже в анортите, несомненно, указывает на инфильтрационный характер процесса замещения. Как показали исследования Д. С. Коржинского (1953), В. А. Жарикова (1959), Л. И. Шабынина и др. (1961), высокотемпературный инфильтрационный привнос



Фиг. 4. Бруситовый мрамор (прозрачный шлиф); темные округлые выделения — брусит. С анализатором, увел. 60

глинозема в карбонатную среду возможен только в процессе магматического замещения карбонатной породы. На интенсивные процессы инфильтрационного замещения карбонатов указывает и повышенная щелочность приконтактных фаций интрузивных пород. Текстура геленит-спурритовой породы также характерна для процесса гранитизации. Все эти факты, несомненно, свидетельствуют о том, что геленит-спурритовые породы представляют собой продукт магматического замещения диоритом доломитистого известняка, происходящего на весьма малых глубинах. Замечательно, что магний проявляет в этом процессе полную подвижность: при замещении породы, содержащей около 10% магнезии, последняя выносится практически полностью, т. е. наблюдается картина, противоположная той, которая обычна на больших глубинах, где в аналогичной обстановке полностью выносятся кальций и развиваются шпинель-форстеритовые породы. Таким образом, геленит-спурритовая порода представляет собой известковый скарн магматической стадии — образование неизвестное и, по-видимому, невозможное в более глубоких условиях.

Другим бесспорным доказательством принадлежности геленит-спурритовых пород к образованиям магматической стадии является наличие узкой зоны высокотемпературных послемагматических диффузионных скарнов, развитых по контакту между геленит-спурритовой и интрузивной породами. Эти скарны сложены волластонитом, гранатом, везувианом, растумитом и тиллеитом и имеют мощность около 20—30 см, т. е. на два порядка меньше, чем геленит-спурритовый скарн. Волластонит, везувиан, растумит и тиллеит развиты в экзоконтактной зоне, гранатовый скарн развивается в обе стороны от первоначального контакта. Волластонит образует крупные и грубые таблитчатые зерна и пойкилобласты, везувиан — амёбовидные гнезда и прожилковидные выделения в спуррите, растумит — крупные неправильные полисинтетически сдвойникованные зерна в спуррите и волластоните. Тиллеит зернистыми прожилками замещает растумит и спуррит. Зона гранатового скарна на 80—90% сложена сливным гранатом, имеющим переменный состав: в экзоконтактной части гранат более светлый, а в направлении к диориту цвет его постепенно переходит



a



b

Фиг. 5. Геленит-спурритовая порода (прозрачный шлиф, увел. 30)

a — без анализатора, мелкие зерна со спайностью — геленит, крупные сдвойникованные зерна — спуррит, темное — магнетит, рамкой обведен участок, увеличенный на фиг. 6;

b — с анализатором

в темно-бурый, что является признаком диффузионного характера процесса. В эндоконтактной части гранат содержит многочисленные реликты клинопироксена и плагиоклаза, которые, по-видимому, слагали зону пироксен-плагиоклазовых околоскарновых пород магматической стадии. Эти скарны обычны для гипабиссальной фации послемагматических образований (если не считать, конечно, таких редких минералов, как тиллеит и растумит, которые и здесь тоже встречаются спорадически).

Аналогичного характера геленит-спурритовые скарны описаны Клабо (Clabaugh, 1953) в Техасе, где существуют прямые доказательства магматического характера этих скарнов в виде пересечений последних



Фиг. 6. Деталь фиг. 5 (прозрачный шлиф, без анализатора, увел. 70). Видны каемки граната, обрастающего магнетит

апофизами нефелиновых сиенитов, являющихся местными дифференциатами габбро, слагающих основную интрузию.

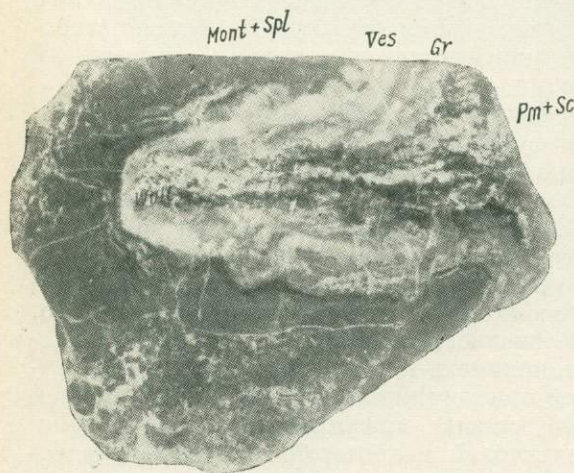
По-видимому, содержание магнезии в исходной карбонатной породе, подвергающейся метасоматозу, не играет существенной роли при образовании того или иного парагенезиса в магматическую стадию. В описанном нами примере известковые парагенезисы развивались при содержании MgO в породе около 10%, а в Крестморе (Калифорния) при содержании 5—8% MgO тем не менее развиваются шпинель-форстеритовые и другие типично магнезиально-скарновые породы (Burnham, 1959).

Примером более глубинного контакта могут служить скарны вблизи Кондерского массива, кратко описанные автором ранее (Богомолов, 1964) и служившие предметом острой дискуссии с Г. В. Андреевым (Кицул, Богомолов, 1961; Андреев, 1961). Первоначально все монтичеллитовые породы долины р. Кондер рассматривались автором как послемагматические по форстеритовым скарнам. Однако дальнейшее изучение этого скарнового комплекса заставило основную часть содержащих монтичеллит скарнов, а именно шпинель-монтичеллитовые породы, отнести к образованиям магматической стадии.

Скарны долины р. Кондер приурочены к небольшим прослоям доломитовых мраморов, залегающих среди архейских метаморфических пород, метаморфизованных в условиях гранулитовой и амфиболитовой фаций, и связаны с гранодиоритами, диоритами и габбро-диоритами мезозойской кольцевой интрузии. Состав кольцевой интрузии закономерно изменяется: от внешнего к внутреннему краю кольца основность пород повышается. Монтичеллитовые скарны со шпинелью были встречены нами только вблизи внутреннего контакта кольцевой интрузии, что, вероятно, связано с повышенной основностью интрузивной породы. В левом борту долины р. Кондер тело шпинель-монтичеллитовых пород обнажается на протяжении около 50 м при ширине выхода до 10 м. Основная масса шпинель-монтичеллитового скарна представляет собой средне- и крупнозернистую породу с реликтовой полосчатой текстурой, унаследованной от замещаемых им кальцифилов, и состоит из неправильных

изометричных зерен монтichelлита и мелких неправильных зерен зеленой шпинели, распределение которой подчеркивает полосчатую структуру породы, а содержание не превышает 5—10%. Местами порода перекристаллизована с образованием крупных (до 3 см) огранных кристаллов монтichelлита, промежутки между которыми выполнены крупнокристаллическим голубоватым кальцитом. Размер зерен шпинели при этом почти не изменяется. В таких перекристаллизованных участках монтichelлит обыкновенно сильно серпентинизирован; иногда встречаются целиком баститовые псевдоморфозы с кристаллографической огранкой монтichelлита. Встречаются отдельные зерна и кристаллы перовскита. Состав монтichelлита из разных частей тела сохраняется постоянным, судя по постоянству показателей преломления ($N_g = 1,655$; $N_m = 1,648$; $N_p = 1,643$). Состав шпинели, если судить по ее цвету, колеблется в разных частях скарного тела очень незначительно, но в каждом зерне внутренняя зона обыкновенно окрашена менее интенсивно. Условия обнаженности описываемого тела не позволили проследить дальнейшую зональность в сторону карбонатных пород. В других обнажениях того же района долины р. Кондер зона монтichelлитового скарна в сторону карбонатных пород сменяется зоной форстеритового скарна и затем — форстеритового кальцифира, за которым иногда следует сохранившийся от замещения бруситовый мрамор. От аподиоритовых околоскарновых пород шпинель-монтichelлитовый скарн отделяется узкой (1—3 см) зонкой диффузионных скарнов, состоящих из везувиана с реликтами флогопита, и граната с реликтами моноклинного пироксена (фиг. 7). Гранатовая зона сменяется, в зависимости от формы контакта, пироксен-волластонитовой (с гранатом) или пироксен-мариалитовой (с гранатом) породой, которые имеют небольшую (несколько сантиметров) мощность и переходят в пироксен-плагноклазовую околоскарновую породу, за которой следует неизменный диорит или габбро-диорит. Волластонитсодержащие породы развиты в тех участках контакта, где алюмосиликатная порода вдается в шпинель-монтichelлитовый скарн. Диффузионный характер гранатовой и везувиановой зон отчетливо проявляется в постепенном изменении окраски от одного контакта к другому — интенсивность окраски увеличивается в сторону алюмосиликатных пород, вероятно, за счет увеличения титанистости.

Таким образом, в скарнах долины р. Кондер, так же как и в предыдущем примере, четко различаются две стадии высокотемпературного скарнообразования различного генетического типа: очень мощные инфильтрационные шпинель-монтichelлитовые скарны и более поздние известко-

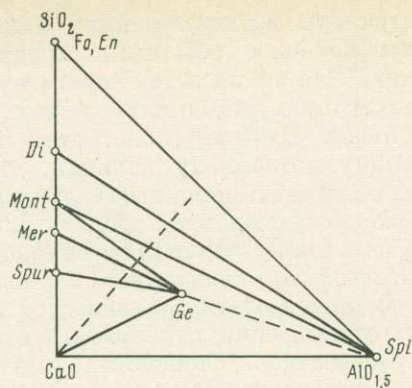


Фиг. 7. Диффузионные известковые скарны, развитые на контакте шпинель-монтichelлитовых пород с околоскарновыми (Кондерский массив)

Spl — шпинель; *Mont* — монтichelлит; *Ves* — везувиан; *Gr* — гранат; *Pm* — моноклинный пироксен; *Sc* — скаполит; *Woll* — волластонит. Полурованный штупф, $1/2$ натур. вел.

Фиг. 8. Диаграмма состав — парагенезис скарновых пород магматической стадии для различных глубин

Fo — форстерит; *En* — энстатит;
Di — диопсид; *Mont* — монтичеллит;
Mer — мервинит; *Spur* — спуррит;
Ge — геленит; *Spl* — шпинель



вые диффузионные скарны очень малой мощности. Шпинель-монтичеллитовые скарны, следовательно, также являются образованиями магматической стадии. Нужно подчеркнуть, что отнесение монтичеллитосодержащих скарнов к магматической стадии должно быть в каждом конкретном случае обосновано геологическими данными, поскольку известны и несомненно послемагматические монтичеллитовые скарны, например в Полярной Якутии (Перцев, 1961). Вероятно, режим кислотности-щелочности растворов играет существенную роль в определении места появления монтичеллита в скарновом процессе, поскольку скарны Полярной Якутии связаны с кислыми гранитными интрузиями.

Чрезвычайно интересно наличие в различных участках одного и того же месторождения, а иногда даже в непосредственной близости монтичеллитовых и даже мервинитовых пород и обычных магнезиальных скарнов, например шпинель-форстеритовых. Такие ассоциации имеются на том же Кондерском месторождении, на Леспромхозном в Горной Шории (Синяков, 1967), в Крестморе, Калифорния (Burnham, 1959). Соотношения между теми и другими метасоматическими образованиями изучены еще совершенно недостаточно, но такая тесная пространственная ассоциация говорит о том, что глубинность не является единственным фактором минералообразования, влияющим на фаціальность рассматриваемых метасоматических образований.

Смена парагенезисов с уменьшением глубинности может быть наглядно проиллюстрирована при помощи диаграммы состав — парагенезис системы $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ (фиг. 8), где изображены парагенезисы магматической стадии контактов различной глубинности. Прямая, проведенная из вершины CaO и пересекающая конноды и соответствующие им эквипотенциальные линии, показывает, что парагенезис геленит — спуррит отвечает наибольшему химическому потенциалу кальция и, по-видимому, наименьшей глубинности, близкой к условиям ларнит-мервинитовой фации глубинности, по Д. С. Коржинскому (1950). Парагенезис геленит — мервинит, известный, например, по личному сообщению Н. Н. Перцева на месторождении Гава-сай в Средней Азии, принадлежит к той же фации, по Д. С. Коржинскому, но отвечает, как видно из диаграммы, меньшему химическому потенциалу кальция и уже содержит в своем составе магний. По-видимому, внутри предложенных Д. С. Коржинским фаций глубинности возможно будет произвести более дробное подразделение на субфации или ступени. То же относится и к парагенезисам следующей фации глубинности: геленит — монтичеллит и шпинель — монтичеллит, различающимся по химическому потенциалу кальция и магния. Парагенезис геленит — шпинель, показанный на диаграмме пунктиром, не наблюдался нами, но, очевидно, не является «запрещенным». Следующие парагенезисы: шпинель — диопсид и шпинель — форстерит уже широко

распространены во всех фациях малых, средних и больших глубин и являются наиболее обычными продуктами магматического замещения доломитов. Что же касается парагенезиса шпинель — энстатит, то он характеризует лишь фацию наибольших глубин и известен только в архейских толщах. Действительно, этот парагенезис отвечает наименьшему химическому потенциалу кальция, что может быть проиллюстрировано лишь на четырехкомпонентной диаграмме, включающей MgO.

Изложенное позволяет сделать следующие выводы.

1. В магматическую стадию скарнового процесса, так же как и в послемагматическую, существует зависимость минеральных парагенезисов скарновых пород от глубинности (от парциального давления углекислоты). При уменьшении глубинности происходит формирование минеральных парагенезисов, сложенных только известковыми минералами, несмотря на возможное высокое содержание магнезии в первичной карбонатной породе. Такие породы, следовательно, являются известковыми скарнами магматической стадии.

2. Реакции карбонатизации, обуславливающие зависимость минеральных парагенезисов скарновых пород от парциального давления углекислоты, растущего с глубиной, протекают в магматическую стадию более интенсивно, чем в послемагматическую, так как в магматическую стадию полная карбонатизация богатых кальцием минералов происходит уже при переходе от малых к средним глубинам. Чисто известковые парагенезисы устойчивы в магматическую стадию только в верхах ларнит-мервинитовой фации, тогда как в послемагматическую стадию они устойчивы во всем интервале глубин, вплоть до безгрессулярной фации.

3. Приведенные факты и соображения, по-видимому, дают основания для дальнейшего подразделения ларнит-мервинитовой фации, по Д. С. Коржинскому, с выделением верхней субфации, где устойчивы лишь известковые парагенезисы магматической стадии, и нижней субфации, где в магматическую стадию устойчивы магнезиальные парагенезисы.

ЛИТЕРАТУРА

- Андреев Г. В. Контактново-инфильтрационные скарны вблизи карбонатитовых тел Кондерского массива. — Докл. АН СССР, 1959, 128, № 4.
- Андреев Г. В. Ответ на замечания В. И. Кицула и М. А. Богомолова по поводу статьи «Контактово-инфильтрационные скарны вблизи карбонатитовых тел Кондерского массива». — Изв. АН СССР, серия геол., 1961, № 12.
- Богомолов М. А. О природе кристаллических сланцев и карбонатных пород вблизи Кондерского массива. — В кн. «Петрография метаморфических и изверженных пород Алданского щита». Изд-во «Наука», 1964.
- Жариков В. А. Геология и метасоматические явления скарново-полиметаллических месторождений Западного Кармазара. — Труды ИГЕМ АН СССР, 1959, вып. 14.
- Кицул В. И., Богомолов М. А. О статье Г. В. Андреева «Контактово-инфильтрационные скарны вблизи карбонатитовых тел Кондерского массива». — Изв. АН СССР, серия геол., 1961, № 1.
- Коржинский Д. С. Факторы минеральных равновесий и минеральные фации глубинности. — Труды Ин-та геол. наук АН СССР, 1940, вып. 12.
- Коржинский Д. С. Очерк метасоматических процессов. — В кн. «Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях». Изд-во АН СССР, 1953.
- Перцев Н. Н. Харкерит и котоит в скарнах Полярной Якутии. — Геол. и геофиз., 1961, № 7.
- Синяков В. И. Особенности формирования магнезиально-скарновых магнетитовых месторождений Горной Шории. Новосибирск, изд-во «Наука», 1967.
- Шабинин, Л. И., Лицарев М. А., Перцев Н. Н., Шмакин Б. М. Шпинелево-пироксеновые породы как метасоматические образования. — В кн. «Физико-химические проблемы формирования горных пород и руд». Т. I. Изд-во АН СССР, 1961.
- Burnham C. W. Contact metamorphism of magnesium limestones at Crestmore, California. — Bull. Geol. Soc. Amer., 1959, 70 № 7.
- Clabaugh S. E. Contact metamorphism in the Cristmas Mountains, Brewster county, Texas. — Bull. Geol. Soc. Amer., 1953, 64, № 12, pt. 2.

И. Н. ГОВОРОВ

Дальневосточный геологический институт ДВФ СО
АН СССР, Владивосток

К ТЕРМОДИНАМИКЕ ПРОЦЕССА ГРЕЙЗЕНИЗАЦИИ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ ПОРОД

В общем комплексе эндогенных рудных месторождений грейзены и сопровождающие их кварцевые жилы занимают особое место. Тесная пространственная связь с интрузивными массивами, высокие температуры кристаллизации и богатство летучими компонентами грейзеновых минералов указывают на прямое родство этих образований с гранитоидами и пегматитами. В то же время по геологической структуре, морфологии рудных тел, ассоциации рудных минералов кварцевожильно-грейзеновые месторождения мало чем отличаются от типичных гидротермальных месторождений. Эти особенности грейзенов, привлекая к ним внимание исследователей различного профиля — петрографов, минералогов, геохимиков, геологов-рудников, способствовали накоплению обширного фактического материала, но вместе с тем не могли не вызвать острую дискуссию по самым кардинальным вопросам постмагматического рудообразования.

Так, прежде всего обсуждается вопрос о самом существовании собственно пневматолитовых месторождений и о принадлежности к ним грейзенов как наиболее характерных по сравнению с другими возможными представителями этого класса. Далее, большой не только теоретический, но и практический интерес представляет вопрос о месте грейзенов в общей эволюции постмагматического метасоматизма и о генетическом отношении их к другим типам рудоносных метасоматитов — скарнам, альбититам, вторичным кварцитам и пр. Наконец, до сего времени существуют различные представления о физико-химических условиях грейзенового процесса: источнике грейзенизирующих растворов, их агрегатном состоянии и химическом составе (в частности, режиме кислотности-щелочности), механизме метасоматической зональности.

В разработке этих общих вопросов генезиса грейзеновых месторождений решающее значение имели труды Д. С. Коржинского. Рассматривая эволюцию постмагматического процесса, он выделил грейзены как образования, типичные для кислотной стадии метасоматоза, сменяющей во времени раннюю щелочную стадию с характерным для нее развитием скарнов (Коржинский, 1953). Установление различного относительного возраста скарнов и грейзенов, которые ранее некоторыми исследователями относились к сингенетичным образованиям, явилось основой для выделения самостоятельной рудной формации апокарбонатных грейзенов, сопровождающейся специфическим комплексом полезных ископаемых. Вместе с тем при изучении месторождений апокарбонатных грейзенов нашли фактическое подтверждение представления Д. С. Коржинского о более раннем возрасте скарнов в сравнении с грейзенами.

Как образования кислотной стадии, отделенной от кристаллизации гранитоидов ранним щелочным метасоматозом, грейзены, по концепции Д. С. Коржинского (1953, 1962, 1965), являются продуктами деятельно-

сти конденсированных (жидких) растворов, что обуславливает развитие четкой метасоматической зональности и другие признаки грейзеновых тел, свойственные типичным гидротермальным месторождениям. Это представление, сформулированное еще в ранних работах А. Д. Левицкого (1939), в настоящее время разделяется большинством исследователей (Барабанов, 1961; Жариков, Омеляненко, 1965; Смирнов, 1965 и др.) и находит дополнительное обоснование при рассмотрении форм переноса минерального вещества (Беус, Соболев, 1962) и соотношения коэффициентов активностей щелочей в постмагматических растворах (Говоров, 1964).

Термодинамические условия грейзенового процесса в последние годы были существенно уточнены методами геологической термобарометрии (Щерба, 1960; Вартанова, Щербакова, 1964; Хитаров, 1965; Сущевская, Иванова, 1967; Говоров и др. 1968). Судя по данным этих исследований, температура начала процесса грейзенизации, выраженного в мусковитизации биотита и плагиоклаза, т. е. в образовании двуслюдяных гранитов, может подниматься до 700°C ; однако основная масса минералов зональных грейзенов и кварцевых жил отлагалась в диапазоне температур $450\text{--}250^{\circ}\text{C}$. При этом в большинстве случаев даже самые высокотемпературные газово-жидкие включения гомогенизируются в жидкую фазу, т. е. являются остатками конденсированных, а не газовых (пневматолитовых) растворов.

Точные данные по определению давления воды при образовании грейзенов и кварцевых жил отсутствуют. Геологические наблюдения показывают, что подавляющее число месторождений формировалось в условиях средних глубин, порядка $2\text{--}4$ км, т. е. при давлении нагрузки вышележащих пород около $500\text{--}1000$ бар. Глубина формирования некоторых месторождений, особенно корней грейзеновых зон и жильных тел, могла опускаться, по-видимому, до $5\text{--}6$ км ($1300\text{--}1500$ бар). Верхние же части месторождений, связанных с субвулканическими интрузивами, находились на глубине $0,5\text{--}1$ км, т. е. в условиях литостатической нагрузки порядка $130\text{--}260$ бар.

Изучение газово-жидких включений в минералах грейзенов и кварцевых жил (кварц, полевые шпаты, флюорит, топаз и др.) позволило получить интересные данные по химизму минералообразующих растворов, необходимые для количественных термодинамических расчетов. Общая минерализация растворов включений колеблется для жильных минералов от 1 до 5%, для грейзеновых — от 5 до 12%. Основными компонентами растворов являются Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , F^- , анионы угольной, серной и кремневой кислот, причем по особенностям распределения все компоненты могут быть разделены на несколько групп. К первой группе относятся ионы Na^+ и Cl^- , концентрация которых поддерживается на довольно высоком постоянном уровне ($0,1\text{--}1$ г·ион/кг H_2O) во всех типах грейзеновых образований. В противоположность этим ионам концентрация K^+ показывает более значительные колебания — от $0,001$ до 1 г·ион/кг H_2O . Таким образом, в условиях постмагматического процесса калий ведет себя менее подвижно, чем натрий, и определяет развитие тех или иных минеральных ассоциаций. В третью группу можно включить Ca^{2+} , F^- и анионы угольной кислоты, почти постоянно присутствующие в небольших количествах ($0,001\text{--}0,1$ г·ион/кг H_2O) в минералообразующих средах кварцевожильно-грейзеновой формации и дающие более высокие концентрации (до $1\text{--}2$ г·ион) в растворах, формирующих апокарбонатные флюоритсодержащие грейзены. Наконец, к четвертой группе относятся ионы магния, алюминия, железа, марганца, серной, кремневой и борной кислот, концентрации которых, как правило, колеблются в пределах тысячных — сотых долей и лишь в отдельных случаях поднимаются до десятых долей г·иона (моля) на 1 кг H_2O .

Приведенные данные показывают, что главными параметрами (факторами равновесия) для всех грейзеновых образований являются температура, давление, активность калия и водородных ионов; в случае проявления специфических типов метасоматоза (фтористого, борного, натрового, железо-магнезиального), а также при грейзенизации карбонатных пород к этим параметрам будут добавляться активности ионов фтора, борной и кремневой кислот, натрия, магния, железа, алюминия. В зависимости от физико-химических условий и исходного состава минералообразующих растворов возникают грейзеновые тела с определенным минеральным составом и типом метасоматической зональности. Обобщение обширных литературных и собственных данных автора позволяют свести многочисленные варианты зональных грейзеновых тел, залегающих в алюмосиликатных породах, к четырем главным типам метасоматических колонок, которые характеризуют размещение грейзеновых зон не только в горизонтальном сечении, но, что более важно, и в вертикальном разрезе.

1. Приконтактовое и околотрещинное выщелачивание гранитоидных массивов средних и повышенных глубин.

2. Приконтактовое выщелачивание субвулканических интрузивов (вторичные кварциты грейзенового типа).

3. Щелочно-кислотный калиево-фтористый околотрещинный метасоматоз в субвулканических интрузивах.

4. Щелочно-кислотный натриево-фтористый околотрещинный метасоматоз в среднеглубинных интрузивах.

Общая схема приконтактового выщелачивания и типовая метасоматическая колонка, характерная для высокотемпературных грейзеновых месторождений, генетически связанных с вмещающими интрузивами лейкократовых биотитовых гранитов, рассмотрены Д. С. Коржинским (1953). Главным фактором процесса в данном случае является нарастающая кислотность остаточных (поровых) постмагматических растворов, которые поднимаются вверх вследствие сжатия затвердевшего интрузивного тела и начинают взаимодействовать с породообразующими минералами. Увеличение кислотности и реактивной способности растворов обуславливается, очевидно, их охлаждением и конденсацией, так как уменьшение температуры и увеличение плотности усиливают диссоциацию кислот и ацидокомплексных соединений. В результате возникает следующая вертикальная колонка метасоматических зон (сверху вниз):

- 1) боковая порода (гранитоид, контактовый роговик, слабо метаморфизованная терригенная порода);
- 2) двуслюдяная измененная порода (кварц + калиевый полевой шпат + плагиоклаз + биотит или хлорит + мусковит);
- 3) мусковитизированная порода (кварц + калиевый полевой шпат + альбит + мусковит);
- 4) бесплагиоклазовая грейзенизированная порода (кварц + калиевый полевой шпат + мусковит);
- 5) кварц-мусковитовый грейзен (кварц + мусковит);
- 6) околосконтактовый кварцевый грейзен;
- 7) кварц-мусковитовый грейзен (кварц + мусковит);
- 8) бесплагиоклазовый грейзенизированный гранитоид (кварц + калиевый полевой шпат + мусковит);
- 9) мусковитизированный гранитоид (кварц + калиевый полевой шпат + альбит + мусковит);
- 10) двуслюдяной гранитоид (кварц + калиевый полевой шпат + плагиоклаз + биотит + мусковит);
- 11) гранитоид (кварц + калиевый полевой шпат + плагиоклаз + биотит).

Кроме перечисленных новообразований, во внутренних зонах (5, 6, 7) могут присутствовать топаз, турмалин, флюорит, андалузит, пиррофиллит, рудные минералы (касситерит, вольфрамит, берилл, молибденит и др.) в средних зонах (3, 4, 8, 9) — турмалин и флюорит, во внешних (2, 10) — карбонат и флюорит.



17790 20466
06811

В процессе просачивания растворов экзоконтактовая область расширяется кверху с обычным для метасоматизма надвиганием внутренних более высокотемпературных зон на внешние. Затухание метасоматоза в экзоконтактовой области связано с тем, что, как показывает расчет ионных реакций при свойственном метасоматизму сохранении объема твердых фаз, замещение полевых шпатов кварцем и мусковитом, биотита — мусковитом происходит с поглощением водородных ионов, т. е. ведет к нейтрализации кислых растворов. В противоположность этому эндоконтактовые зоны разрастаются книзу — навстречу течению растворов и с замещением более высокотемпературных ассоциаций менее высокотемпературными. Как указал Д. С. Коржинский (1953), такой ход процесса возможен только при опускании геоизотерм по мере остывания интрузива. Таким образом, описанный тип вертикальной зональности может использоваться в качестве признака прямой генетической связи рудной минерализации с вмещающей активной интрузией.

Основные геохимические особенности рассмотренного типа метасоматической зональности отмечаются и во многих кварцевожилыно-грейзеновых месторождениях, приуроченных к крутопадающим трещинным структурам в гранитоидных массивах. Отличительной чертой метасоматических колонок околотрещинного выщелачивания, сопровождающих жильное выполнение, является отчетливо выраженное перераспределение минерального вещества с отложением оснований, вынесенных из нижних и средних зон, в верхних зонах, представляющих уже область «ощелачивания» — разгрузки нейтрализованных растворов. Такое различие колонок околконтактового и околотрещинного выщелачивания объясняется гораздо более интенсивной инфильтрацией растворов и завершенностью обменных реакций во втором случае по сравнению с первым.

Примеры вертикальной зональности околжилыных грейзеновых зон описаны Ф. В. Чухровым (1960) и Г. Н. Щербой (1960) для месторождений кварц-вольфрамит-молибденитовой формации Центрального Казахстана, В. Т. Покаловым (1958) и Н. А. Хрущевым (1936) для Умальтинского молибденового месторождения Дальнего Востока, А. А. Беусом (1960) для месторождений кварц-берилловой формации.

Идеализированная метасоматическая колонка месторождений этого типа может быть представлена в следующем виде (сверху вниз):

- 1) гранитоид;
- 2) мусковитизированный гранитоид;
- 3) кварц-мусковитовый грейзен (кварц + мусковит \pm флюорит, берилл, вольфрамит, молибденит);
- 4) слюдяной грейзен (мусковит \pm кварц, флюорит, берилл, вольфрамит, молибденит, касситерит);
- 5) кварц-топазовый грейзен (топаз + кварц \pm мусковит, флюорит, касситерит, вольфрамит, молибденит);
- 6) существенно кварцевый грейзен (кварц \pm мусковит, топаз, вольфрамит, молибденит);
- 7) кварц-мусковитовый грейзен (кварц + мусковит \pm флюорит, берилл);
- 8) мусковитизированный гранитоид;
- 9) гранитоид.

Вертикальная протяженность колонки в большинстве случаев 200—300 м, но в отдельных случаях, как на месторождении Центральном, достигает 1—1,2 км (Щерба, 1960).

Проведенное в последние годы изучение массивов вторичных кварцитов как в традиционных для них областях (Центральный Казахстан), так и в районах, ранее мало исследованных в этом отношении (Камчатка, Приморье, Нижнее Приамурье), дало много новых данных по зональности месторождений, причем не только горизонтальной, но и мало известной прежде вертикальной. Сопоставляя эти данные, можно выделить два типа месторождений, отличающихся по характеру зональности: месторождения в

кислых комплексах с зональностью кислотного приконтактового выщелачивания и месторождения в комплексах средних пород (гранодиориты, дациты и др.) с проявлением щелочно-кислотного метасоматоза.

Месторождения первого типа, связанные с субвулканическими интрузивами лейкократовых гранитов, по характеру метасоматической зональности очень близки к грейзеновым, что дало Д. С. Коржинскому (1953) основание рассматривать вторичные кварциты этого типа как близкочастотные аналоги грейзеновых месторождений. Вертикальная метасоматическая колонка отличается здесь от рассмотренной выше колонки грейзеновых месторождений подчиненным проявлением или отсутствием зоны полного окварцевания и развитием вместо нее зоны высокоглиноземистых кварцитов, состоящих из двух или большего количества минералов. Кроме того, мусковит большей частью представлен мелкочешуйчатой разновидностью — серицитом, а наряду с резко подчиненным топазом появляется зуннит.

Вертикальная метасоматическая колонка этого типа, изученная Р. И. Романовой (1967) на Тегюхинском месторождении, в схематичном виде представлена следующими зонами (сверху вниз):

- 1) серицитизированные туфы липаритовых порфиров или пропилитизированные (хлоритизированные) гранодиориты;
- 2) серицитовые кварциты (кварц + серицит + турмалин);
- 3) высокоглиноземистые кварциты (кварц + диксит + пирофиллит + диаспор ± андалузит, топаз, зуннит);
- 4) каолинит-серицитовые кварциты (кварц + серицит + каолинит + пирофиллит);
- 5) слюдяные грейзены (кварц + мусковит + турмалин);
- 6) мусковитизированный гранит.

Для месторождений второго типа, связанных с комплексами средних пород (диориты, гранодиориты, монзониты, дациты), характерна метасоматическая колонка, представленная в нижней части не грейзеновыми (кислотными), а высокотемпературными пропилитовыми (близнеитральными зонами). Так, для Коунрадского месторождения порфировых медных руд Н. И. Наквник (1964) дает следующую вертикальную метасоматическую колонку (сверху вниз):

- 1) риолит;
- 2) серицитовый кварцит (кварц + серицит);
- 3) высокоглиноземистые кварциты (кварц + андалузит ± пирофиллит, корунд, диаспор, диксит);
- 4) контакт с гранодиорит-порфиром;
- 5) серицитовый кварцит (кварц + серицит);
- 5) пропилитизированные породы (альбит + вторичный биотит + хлорит + эпидот);
- 6) гранодиорит-порфир (андезин + ортоклаз + кварц + роговая обманка + биотит).

В случае залегания кварцитовых массивов в средних вулканиках верхние и, соответственно, внешние зоны метасоматической колонки представлены аргиллизированными породами, а еще далее — низкотемпературными пропилитами. В зоне аргиллитов, по Г. М. Власову (1965), выделяются: а) внутренняя подзона, непосредственно прилегающая к серицитовым кварцитам и сложенная ассоциацией кислотных глинистых минералов (каолинит, диксит, галлуазит), и б) внешняя подзона, переходящая в пропилиты, с ассоциацией относительно щелочных глинистых продуктов (монтмориллонит, бейделлит) и гидрослюд (гидробиотит, глауконит и др.).

Для нижней части месторождений рассматриваемого типа, наряду с зоной альбитовых пропилитов, нередко (например, в Нижнем Приамурье, по В. И. Сухову, 1967) отмечается развитие биотит-калишпатовых метасоматитов, наиболее глубоких и высокотемпературных.

Таким образом, для месторождений вторичных кварцитов контактового типа, связанных с гранитоидами повышенной основности, намечается следующий сводный ряд метасоматических зон: в вертикальном разрезе снизу вверх — 1) биотит-калишпатовые метасоматиты, 2) высокотемпературные альбитовые пропилиты, 3) серицитовые кварциты (кварц-мусковитовые грейзены), 4) высокоглиноземистые кварциты; в вертикальном и горизонтальном разрезе по направлению к неизменным боковым породам — 5) серицитовые кварциты, 6) аргиллизированные породы, 7) низкотемпературные пропилиты.

Возникновение рассмотренной метасоматической зональности с характерным для нее проявлением кислотного выщелачивания на общем фоне близнеутрального метасоматоза не может быть объяснено вскипанием и переходом гидротермы в кислотный газ или окислением сероводорода в серную кислоту, как это принимается Бэрбенком (Burbank, 1950), Д. С. Коржинским (1953) и С. И. Набоко (1963) для приповерхностных сольфатарных процессов. В данном случае, т. е. в глубинных субвулканических условиях, более вероятно постепенное уменьшение плотности восходящих надкритических гидротермальных растворов и появление кислой среды вследствие уменьшения растворимости щелочных соединений. Рассмотрим это предположение более подробно.

Судя по глубине залегания (около 1 км) и минеральным ассоциациям высокоглиноземистых кварцитов (пирофиллит + андалузит, пирофиллит + корунд), образование этих пород происходило при температуре выше 400° и давлении 200—300 бар. В то же время корни метасоматических тел с зонами альбитовых пропилитов и биотит-ортоклазовых пород достигали, вероятно, глубины 2—3 км (600—800 бар), а температура минералообразования поднималась здесь до 450—550°. Экспериментальные данные показывают, что в интервале указанного перепада температур (150—50°) и давлений (500—400 бар) происходит резкое снижение растворимости солей натрия и калия в воде, тогда как на растворимость летучих соединений с низкими критическими температурами (HCl, HF, SiF₄, BF₃, AlCl₃, FeCl₃) уменьшение плотности раствора не оказывает существенного влияния. Например, по данным Сарираяна и Кеннеди (Sourirajan, Kennedy, 1962), детально изучивших систему H₂O — NaCl при повышенных температурах и давлениях, растворимость NaCl в надкритической водной фазе составляет при 700 бар и 550°—3 вес.%, при 250 бар и 425°—0,03%, т. е. уменьшается в 100 раз.

Таким образом, при снижении давления и температуры восходящих жидкообразных растворов примерно до критических величин воды могло происходить нарастание кислотности за счет уменьшения концентраций сильных оснований в растворах. Соответственно этому в вертикальном разрезе пропилиты сменялись серицитовыми кварцитами (кварц-мусковитовыми грейзенами), а последние — бесщелочными андалузитовыми, пирофиллитовыми, дикиитовыми и другими кварцитами. Выше области интенсивного кислотного выщелачивания и в стороны от нее, вследствие взаимодействия гидротермы с холодными боковыми породами и поверхностными водами, происходили резкое падение температуры (до 200—150°), уплотнение, нейтрализация и насыщение растворов сильными основаниями. С деятельностью этих растворов было связано последовательное образование зон серицитовых, аргиллизированных и пропилитизированных пород.

Много общего с месторождениями вторичных кварцитов контактового типа имеют грейзеноподобные касситерит-силикатные месторождения, связанные с кислыми субвулканическими комплексами. Эта рудная формация довольно широко распространена в пределах Хингано-Олонойского вулканогенного прогиба в Среднем Приамурье. Наиболее изучено здесь в отношении вертикальной зональности Карадубское месторождение,

для которого Ф. Г. Федчин (1964) дает следующую метасоматическую колонку (сверху вниз):

- 1) кварц-топазовый грейзен;
- 2) кварц-топаз-турмалиновый грейзен;
- 3) кварц-серицитовая порода;
- 4) кварц-биотитовая порода;
- 5) кварцевые порфиры и фельзит-порфиры.

Биотитовая зона, переходящая в боках рудного тела в хлоритизированные эффузивы, у поверхности выклинивается, и с неизменными породами граничит кварц-серицитовый метасоматит. Касситерит концентрируется в трех первых зонах; во всех метасоматитах присутствует флюорит, а в ассоциации с биотитом встречается эпидот.

Таким образом, от месторождений вторичных кварцитов минерализация Карадуба отличается интенсивным развитием топаза, вытесняющего комплекс высокоглиноземистых минералов.

Проведенные в последние годы разведочные работы показали, что многие штокверково-грейзеновые и кварцевожилвно-грейзеновые месторождения с интенсивным проявлением кислотного выщелачивания в верхней части на глубине представлены метасоматитами щелочного характера — альбитизированными гранитоидами, альбититами, бескварцевыми слюдисто-альбитовыми грейзенами. Сводный разрез метасоматической зоны, составленный по материалам для различных месторождений (Барсуков, 1957; Некрасов, 1960; Говоров, 1963), имеет следующий вид (снизу вверх):

- 1) гранодиориты или биотитовые граниты;
- 2) альбититы или слюдисто-альбитовые грейзены;
- 3) кварц-мусковитовые грейзены;
- 4) кварц-топазовые (иногда с пиррофиллитом и диаспором) или кварц-топаз-турмалиновые грейзены;
- 5) кварц-мусковитовые или мусковит-турмалиновые грейзены;
- 6) кварц-турмалин-хлоритовые и кварц-хлоритовые метасоматиты;
- 7) слабо метаморфизованные гранитоиды.

Необходимо подчеркнуть, что в большинстве месторождения данного типа связаны со среднеглубинными интрузивами, что не дает возможности объяснить трансформацию щелочной или близнеитральной среды в кислую уменьшением плотности и вскипанием гидротермы, как в случае субвулканических образований. С другой стороны, первоначальное богатство растворов щелочами, т. е. отсутствие в них свободных кислот, исключало, вероятно, процесс окисления, обусловленный увеличением диссоциации кислотных компонентов при остывании гидротерм. Следовательно, правильнее считать, что причиной нарастания кислотности в этом случае являлось осаждение щелочей при отложении полевых шпатов и слюд и освобождение плавиковой кислоты в результате распада щелочных ацидокомплексных соединений.

Приведенные фактические материалы показывают, что поля устойчивости минеральных парагенезисов, а следовательно, и физико-химические (фациальные) условия формирования метасоматических пород при грейзенизации будут определяться следующими равновесными реакциями: 1) мусковита и топаза, 2) мусковита с пиррофиллитом и диаспором (до 400°) и с пиррофиллитом и корундом (выше 400°), 3) мусковита и каолинита, 4) топаза и пиррофиллита, 5) топаза и каолинита, 6) пиррофиллита и каолинита, 7) турмалина и мусковита, 8) турмалина и биотита, 9) турмалина и хлорита, 10) биотита и мусковита, 11) биотита и топаза, 12) биотита и каолинита, 13) биотита и хлорита, 14) хлорита и каолинита. Для большинства этих реакций были вычислены стандартные изобарные потенциалы, а затем константы равновесия по уравнению Вант-Гоффа ($\Delta Z_T^0 = -$

— $RT \ln K$) при температурах 100, 200, 300, 400, 500, 600° и давлениях 500, 1000, 1500 бар. Поскольку грейзены и вторичные кварциты в большинстве случаев насыщены в отношении кварца, реакции перечисленных минералов с кварцем не рассчитывались, т. е. термодинамические параметры чисто монокварцевой зоны в этой работе не рассматриваются. Определена константа равновесия лишь для реакции кварца с альбитом, позволяющая наметить положение фациальной границы бескварцевых альбитов и слюдисто-альбитовых грейзенов.

Для минералов переменного состава взяты следующие формулы, вычисленные по анализам образцов, отобранных из изученных грейзеновых пород:

топаз — $\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{F}_{1,75}\text{OH}_{0,25})$,

турмалин — $\text{Na Mg}_{1,8} \text{Fe}_{1,2}^{2+} \text{Fe}_{0,2}^{3+} \text{Al}_{2,8} [\text{B}_3\text{Al}_3\text{Si}_6\text{O}_{28} (\text{OH})_2]$,

биотит — $\text{KMg}_{1,1} \text{Fe}_{1,1}^{2+} \text{Fe}_{0,6}^{3+} \text{Al}_{0,2} [\text{Al}_{1,2}\text{Si}_{2,8} \text{O}_{10,3}] (\text{OH})_2$,

хлорит (диабантин) — $\text{Mg}_{2,7}\text{Fe}_{2,3}^{2+}\text{Fe}_{0,37}^{3+}\text{Al}_{0,6} [\text{Al}_{0,9}\text{Si}_{3,1}\text{O}_{10}] (\text{OH})_8$.

Расчет производился разработанным автором методом, общее описание которого с соответствующими литературными ссылками опубликовано ранее (Говоров, 1967). Остановимся на некоторых положениях метода, не освещенных в упомянутой статье.

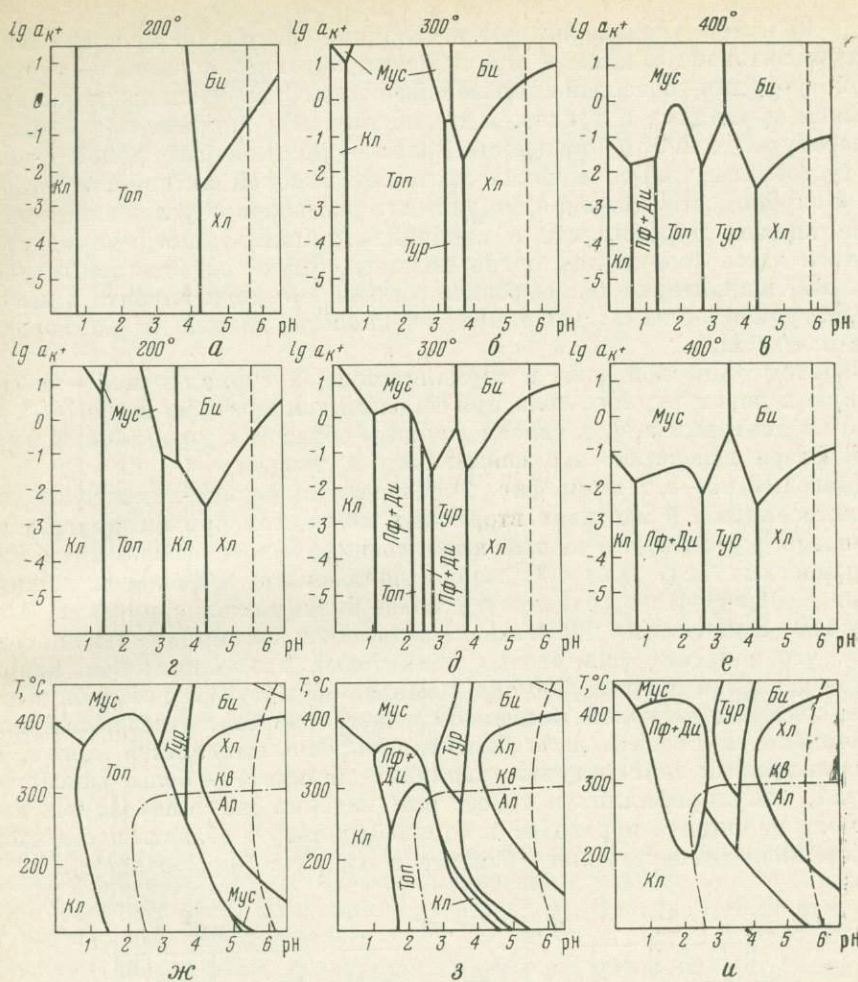
Реакция рассчитывалась, исходя из равенства объемов твердых фаз левой и правой частей (правило постоянства объема пород при метасоматозе), а баланс вещества уравнивался ионно-молекулярной компонентой раствора. Поэтому при расчетах использовались изобарные потенциалы.

Поскольку степенные уравнения теплоемкости типа $C_p = a + bT - cT^{-2}$ для растворенных ионов отсутствуют, стандартный изобарный потенциал реакции при повышенных температурах вычислялся путем алгебраического суммирования стандартных изобарных потенциалов каждого реагента в отдельности при избранной температуре. В качестве таких условных потенциалов для твердых фаз взяты алгебраические суммы стандартных изобарных потенциалов и температурных приращений истинных изобарных потенциалов, отсчитанные от температуры 298° К, т. е.

$$\Delta Z_{\phi}^T = \Delta Z_{\phi}^0 - (T - 298) S_{\phi}^0 - aA_z - bB_z + cC_z.$$

Возможность применения этого способа вытекает из закона Гесса и может быть показана несложным расчетом. Неизвестные величины стандартной энтальпии силикатов при полном отсутствии экспериментальных данных рассчитывались методом изокомпонент. Например, для топаза состава $\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{F}_{1,75}\text{OH}_{0,25})$ была получена изокатиона (стандартная теплота образования из окислов и галогенидов, поделенная на число атомов катионов в формуле), равная — 1,0 ккал/моль, исходя из соотношения изокатион других водных силикатов алюминия. Отсюда для топаза этого состава вычислены $\Delta H^0 = -720,8$ ккал/моль, $\Delta Z^0 = -679,1$ ккал/моль; другими способами получены $S^0 = 28,5$ э. е., $C_p = 39,87 + 12,49 \cdot 10^{-3}T - 11,6 \cdot 10^5 T^{-2}$. Для прочих минералов, фигурирующих в расчетах (за исключением турмалина), без изменения приняты константы, приведенные в упомянутой статье (Говоров, 1967). В связи с уточнением изокатионы турмалина несколько изменились величины его энтальпии и изобарного потенциала. В данной работе приняты $\Delta H^0 = -3502$ ккал/моль, $\Delta Z^0 = -3288$ ккал/моль.

Изобарные потенциалы растворенных ионов и молекул при повышенных температурах и давлении до 500 бар рассчитывались по методу Крисса и Коббла (Criss, Cobble, 1964) с использованием имеющихся экспериментальных данных и уравнений типа Харнеда и Оуэна по температурной зависимости констант диссоциаций. Расчет температурных приращений изобарного потенциала ионов при давлении около 1000 бар проводился по



Фиг. 1. Поля устойчивости минералов грейзенов и вторичных кварцитов при давлении порядка 500 бар

Активности растворенных компонентов, взятые при построении диаграмм: а, б, в, ж — калий и натрий 0,1 *m*, другие 0,01 *m*; г, д, е, з — те же, за исключением фтора, активность которого 0,001 *m*; и — калий и натрий — 0,01 *m* для 400° и 0,1 *m* для 300—100°, алюминий — 0,01 *m* для 400—300° и 0,001 *m* для 200—100°, фтор < 0,001 *m*, другие — 0,01 *m*. Ал — альбит; Би — биотит; Ди — диаспор; Кв — кварц; Кл — каолинит; Кор — корунд; Мус — мусковит; Пф — пирофиллит; Топ — топаз; Тур — турмалин; Хл — хлорит. Штрих-пунктирная линия — равновесие альбита с кварцем, пунктирная — pH нейтральной точки воды

уравнению Питцера, а при давлении порядка 1500 бар — по уравнению, выведенному автором. Величины изобарного потенциала воды при различных температурах и давлениях взяты из работы Писториуса и Шарпа (Pistorius, Sharp, 1960).

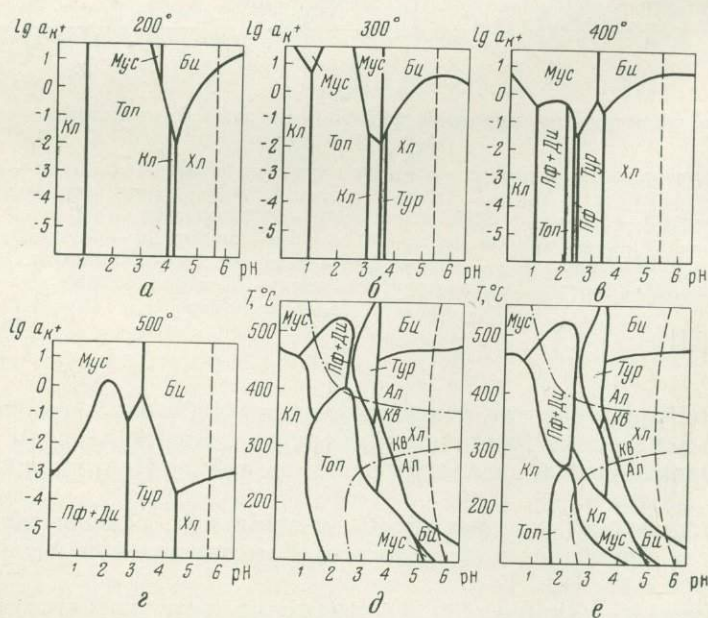
Полученные сводные диаграммы минеральных равновесий и полей устойчивости минералов для грейзеновых месторождений различных типов приведены на фиг. 1—3.

Диаграммы а—в, ж, з (см. фиг. 1) описывают метасоматическую зональность субвулканических грейзеновых месторождений типа Карадуба, характеризующихся первоначально высокой активностью фтора и калия в растворах. Биотитовая зона, развитая в нижней части месторождения, формируется при температуре выше 400° в условиях слабокислой среды

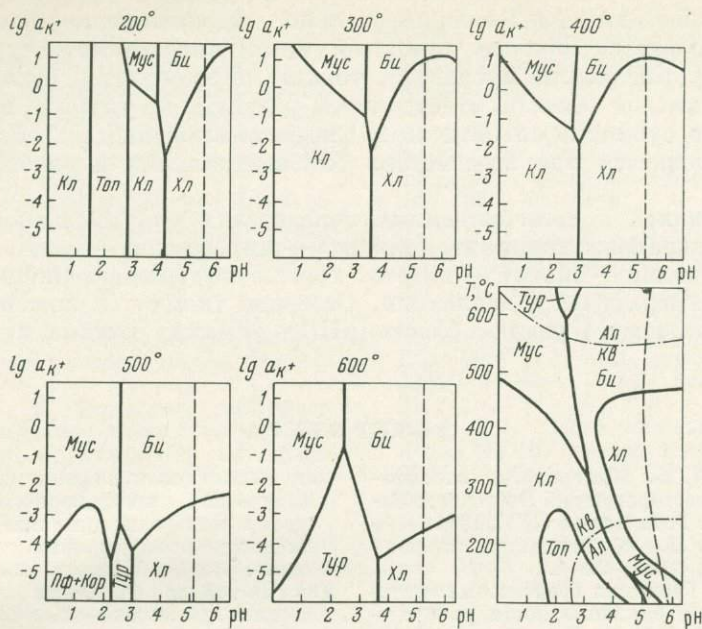
($pH > 3$) и при уменьшении pH восходящих растворов сначала сменяется мусковитовой, а затем — при падении активности калия — турмалиновой, турмалин-топазовой и топазовой зонами. Сравнительно редкие парагенезисы турмалина и топаза, а также топаза и хлорита при снижении температуры до 200° и активности калия — до тысячных долей $г\cdotион/кг$ H_2O устойчивы только в таких условиях высокой активности фтора и малой глубинности. Высокая фтористость растворов обуславливает вытеснение топазом пиррофиллита и каолинита (диккита), которые могут отлагаться здесь только при очень низких, обычно недостижимых значениях pH . Характерно также резкое сокращение поля альбита в высокотемпературной области, даже при активности натрия в растворах до $0,1 г\cdotион/кг$ H_2O .

Переход топазовой зоны в турмалиновую, а турмалиновой — в серицитовую в боках рудного тела при падении температуры ниже 300° , как видно из диаграмм $г, д, з$, связан главным образом с уменьшением активности фтора вследствие его связывания в топазе.

Диаграммы $г-е, з, и$ (см. фиг. 1) отображают физико-химические условия метасоматоза в массивах вторичных кварцитов, причем диаграмма $и$ составлена с учетом отмеченных выше специфических особенностей близповерхностных зон. Для 400° взяты пониженные активности калия и натрия ($0,01 г\cdotион$) по сравнению с более низкими температурами, а при 200 и 100° снижена (до $0,001 г\cdotион$) активность алюминия. Из диаграмм видно, что зоны пиррофиллитовых, диккитовых и каолинитовых кварцитов при давлении порядка $500 бар$ и меньше не могут развиваться в нижней высокотемпературной (выше 400°) части разреза, отвечающей полю устойчивости мусковита либо биотита. Хорошо выявляется также, что при повышенных температурах каолинит (диккит) — более кислотный минерал, чем пиррофиллит и топаз; при падении же температуры ниже 300° поле каолинита переходит в близонейтральную область и смыкается с полем низкотемпературного биотита и хлорита (диаграмма $г$).



Фиг. 2. Поля устойчивости минералов грейзенов при давлении порядка $1000 бар$. Активности компонентов, принятые при построении диаграмм: $a-d$ — калий (d) и натрий $0,1 m$, другие — $0,01 m$; e — те же, за исключением фтора, активность которого $0,001 m$. Обозначения те же, что и на фиг. 1



Фиг. 3. Поля устойчивости минералов грейзенов при давлении порядка 1500 бар и активности компонентов 0,1 *m* (натрий, калий) и 0,01 *m* (все другие)

Обозначения те же, что и на фиг. 1

Таким образом, находит объяснение двойственное положение зоны аргиллизированных пород в метасоматическом разрезе, которое обсуждалось в статьях Н. И. Наковника (1957), Г. М. Власова (1965) и некоторых зарубежных авторов.

Судя по диаграммам, развитие в нижней части таких месторождений, как Коунрад, альбит-хлоритовых пропилитов происходит в щелочной среде ($pH > 6$) и при повышенной активности натрия (более 0,1 *г*-ион) либо в более глубоких условиях (фиг. 2).

Диаграммы фиг. 2 и 3 показывают физико-химические условия грейзеновых месторождений умеренных глубин. Их средняя, наиболее продуктивная зона (см. фиг. 2) характеризуется резким разрастанием поля альбита, устойчивостью турмалина и его парагенезиса с хлоритом даже при высокой активности калия (диаграмма *в*), достаточно широкими полями устойчивости пиррофиллита и топаза. Возможность развития пиррофиллита не только в близповерхностных, но и в среднеглубинных условиях подтверждается и экспериментальными данными Хемли (Hemley, 1959), которые в основном совпадают с данными наших расчетов. Иные фациальные особенности свойственны корневым частям грейзеновых тел, формировавшимся при более значительной нагрузке вышележащих толщ. Как видно из диаграмм фиг. 3, здесь почти полностью исчезают пиррофиллит, топаз и турмалин, значительно сокращается поле альбита (т. е. температурный диапазон альбитизации), а развитие высокотемпературных хлорит-альбитовых пропилитов возможно только при высокой активности натрия (около 1 *г*-ион) или в крайне щелочной области.

Раскрывая физико-химический смысл фактических данных по зональности конкретных месторождений, проведенный термодинамический анализ вместе с тем позволяет сделать некоторые выводы общего порядка.

Прежде всего подтверждается принятое большинством исследователей представление о кислотном характере грейзенового процесса. Даже при

значительном смещении равновесной кривой мусковит — биотит в сторону нейтральной среды (если экспериментально найденная величина энтальпии биотита окажется больше принятой нами) высокотемпературные части полей устойчивости мусковита, топаза, пиррофиллита, каолинита останутся в кислой области. Вместе с тем развитие на глубине высокотемпературные субфации альбититов и слюдисто-альбитовых грейзенов могли формироваться при воздействии близнейтральных и слабощелочных растворов.

Определился в количественных показателях ряд кислотности-основности минералов: каолинит (диккит) — пиррофиллит — топаз — мусковит — турмалин — биотит — хлорит, хорошо выдерживающийся при различных температурах и давлениях. Особенно типично положение турмалина, занимающего узкую область (рН 3—4) между полями мусковита и биотита.

ЛИТЕРАТУРА

- Барабанов В. Ф. Минералогия вольфрамитовых месторождений Восточного Забайкалья. Т. I. Изд-во ЛГУ, 1961.
- Барсуков В. Л. К геохимии олова. — Геохимия, 1957, № 1.
- Беус А. А. Геохимия грейзеновых месторождений и закономерности распределения в них редких элементов. — В кн. «Доклады сов. геологов на XXI сессии МГК. Геохимические циклы». Госгеолтехиздат, 1960.
- Беус А. А., Соболев Б. П. О галоидном переносе элементов в эндогенном процессе. — В кн. «Экспериментальные исследования в области глубинных процессов». Изд-во АН СССР, 1962.
- Вартанова Н. С., Щербакова З. В. О температурах постмагматических процессов в гранитах. — Докл. АН СССР, 1964, 159, № 6.
- Власов Г. М. О двух типах гидротермальной аргиллизации. — Геол. рудн. месторождений, 1965, № 5.
- Говоров И. Н. Значение геохимических исследований при изучении металлогении редких элементов. — В кн. «Геология и металлогения советского сектора Тихоокеанского рудного пояса». Изд-во АН СССР, 1963.
- Говоров И. Н. Зависимость постмагматического минералообразования от особенностей кристаллизации гранитной магмы, агрегатного состояния растворов и специфического взаимодействия ионов. — В кн. «Физико-химические условия магматизма и метасоматоза». Изд-во «Наука», 1964.
- Говоров И. Н. Контактный метаморфизм гранитоидных интрузий и его термодинамика. — Геол. и геофиз., 1967, № 10.
- Говоров И. Н., Филиппова Т. Г., Ефимова М. И. Химизм минералообразующих растворов редкометалльных месторождений, связанных с гранитоидами. — В кн. «Физическая геохимия рудообразующих растворов». Изд-во «Наука», 1968.
- Жариков В. А., Омеляненко Б. И. Некоторые проблемы изучения изменений вмещающих пород в связи с металлогеническими исследованиями. — В кн. «Изучение закономерностей размещения минерализации при металлогенических исследованиях рудных районов». Изд-во «Недра», 1965.
- Коржинский Д. С. Очерк метасоматических процессов. — В кн. «Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях». Изд-во АН СССР, 1953.
- Коржинский Д. С. Проблемы физико-химической теории петрологических процессов. — Изв. АН СССР, серия геол., 1962, № 1.
- Коржинский Д. С. Общие закономерности постмагматических процессов. — В кн. «Конференция. Проблемы постмагматического рудообразования». Т. II. Прага, Изд-во Чехословацкой Академии наук, 1965.
- Левицкий А. Д. Вольфрамовые месторождения Восточного Забайкалья. — В кн. «Месторождения редких и малых минералов СССР». Т. II. Изд-во АН СССР, 1939.
- Левицкий А. Д. Минералогия и генезис Этыкинского оловянного месторождения. — В кн. «Геология рудных месторождений Забайкалья». Изд-во «Наука», 1964.
- Набоко С. И. Гидротермальный метаморфизм пород в вулканических областях. Изд-во АН СССР, 1963.
- Наковник Н. И. О новом типе околорудных изменений. — Записки Всес. мин. об-ва, 1957, 36, № 6.
- Наковник Н. И. Вторичные кварциты СССР и связанные с ними месторождения полезных ископаемых. Изд-во «Недра», 1964.
- Некрасов И. Я. О новом типе бериллиевого оруденения. — Геол. рудн. месторождений, 1960, № 2.
- Покалов В. Т. Структура, возраст и околожильные изменения Умалтинского молибденового месторождения. — Сов. геология, 1958, № 3.
- Романова Р. И. Минералого-петрографические и генетические особенности вторичных кварцитов и ассоциирующих

- с ними пропилитов Приморья. Автореф. канд. дисс. Владивосток, 1967.
- Смирнов В. И.* Геология полезных ископаемых. Изд-во «Недра», 1965.
- Сухов В. И.* Позднемеловой и третичный вулканизм и гидротермальный метаморфизм пород Нижне-Амурской вулканической зоны. Автореф. канд. дисс. Хабаровск, 1967.
- Суцеская Т. М., Иванова Г. Ф.* О составе минералообразующих растворов некоторых вольфрамитовых месторождений Восточного Забайкалья.— *Геохимия*, 1967, № 91
- Федчин Ф. Г.* Особенности структуры, магматизма и оловоносности Хинганско-Олонойского прогиба. Изд-во «Наука», 1964.
- Хитаров Д. Н.* Результаты исследования химического состава газовой-жидкой включений во флюоритах из грейзенов.— В кн. «Минералогическая термометрия и барометрия». Изд-во «Наука», 1965.
- Хрущов Н. А.* Примеры вертикальной зональности молибденовых месторождений.— В кн. «Конференция. Проблемы постмагматического рудообразования». Т. I. Прага, Изд-во Чехословацкой Академии наук, 1963.
- Чухров Ф. В.* Минералогия и зональность Восточного Коунрада.— Труды ИГЕМ АН СССР, 1960, № 50.
- Щерба Г. Н.* Формирование редкометалльных месторождений Центрального Казахстана. Алма-Ата, Изд-во АН Каз. ССР, 1960.
- Burbank W. S.* Problems of wall-rock alteration in shallow volcanic environments.— *Quart. Colorado School Mines*, 1950, 45, № 1.
- Criss C. M., Cobble J. W.* The thermodynamic properties of high temperature aqueous solutions. IV. Entropies of the ions up to 200° and the correspondence principle. V. The calculation of ionic heat capacities up to 200°. Entropies and heat capacities above 200°.— *J. Amer. Chem. Soc.*, 1964, 86, № 24.
- Hemley J. J.* Some mineralogical equilibria in the system $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$.— *Amer. J. Sci.*, 1959, 257, p. 241.
- Pistorius C. W. F. T., Sharp W. E.* Properties of water. Part IV. Entropy and Gibbs free energy of water in the range 10–1000° C and 1–250 000 bars.— *Amer. J. Sci.*, 1960, 258, № 10.
- Sourirajan S., Kennedy G. C.* The system $H_2O - NaCl$ at elevated temperatures and pressures.— *Amer. J. Sci.*, 1962, 260, № 2.

А. А. ГОДОВИКОВ

Институт геологии и геофизики СО АН СССР, Новосибирск

НЕКОТОРЫЕ ХИМИКО-МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ЭКЛОГИТОВ РАЗНОГО ТИПА

О ТЕРМИНОЛОГИИ

Впервые термин «эклогит» был предложен Гаюи (Haüy, 1822) для метаморфической зернистой породы, состоящей из зеленого диаллага и граната, содержащей в качестве аксессуариев дистен, кварц, эпидот, амфибол, пирит. Леонард (Leonhard, 1823) добавил к аксессуариям слюду, хлорит, магнетит.

В последнее время в связи с повышением интереса к эклогитам и уточнением особенностей их химизма и минерального состава появилась необходимость в конкретизации понятия «эклогит». Это нашло свое отражение в записке рабочей группы по составлению карты метаморфических поясов мира (Zwart et al., 1967), определяющей эклогиты как гранат-клинопироксеновые породы, содержащие иногда оливин, кианит, кварц, ортопироксен, роговую обманку, цоизит и не содержащие плагиоклаз.

По существу аналогичное определение эклогита дают Грин и Рингвуд (Green, Ringwood, 1967), рассматривающие эклогиты как породы, отвечающие по химизму базальтам и состоящие из граната + клинопироксен (с жадеитовым компонентом) \pm кварц, кианит, гиперстен, оливин. В качестве необходимого условия отнесения породы к эклогитам они также особо подчеркивают отсутствие в ней плагиоклаза¹.

На наш взгляд, в этих двух определениях дальнейшего уточнения требует вопрос о появлении в эклогитах оливина. Дело в том, что породы состоящие из пироксена, граната и оливина, на парагенетической диаграмме $RO - SiO_2 - R_2O_3$ (фиг. 1) попадают в область, лежащую ниже линии $Rx - R_2O_3$, т. е. принципиально отличаются от кварц- и кианитсодержащих кианитов, лежащих вверх от этой линии, недосыщенностью кремнеземом, по существу являются не основными, а ультраосновными породами. В связи с этим подобные породы нами ниже не рассматриваются, и их вряд ли целесообразно объединять с эклогитами.

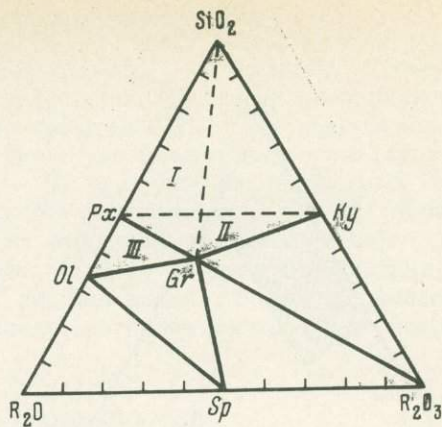
Вместе с тем ограничение минерального состава эклогитов Mg-Fe-гранатами фактически исключает из их числа гроспидиты, генетически тесно связанные с эклогитами и являющиеся по существу породами того же семейства. Кроме того, как показано Н. В. Соболевым, И. К. Кузнецовой и Н. И. Зюзиным (Sobolev et al., 1968), гранаты даже кианитовых эклогитов могут содержать до 50% гроссулярового компонента. Поэтому ниже на понятие эклогита не накладывается ограничений относительно состава граната.

¹ Они считают также, что эклогиты характеризуются пироксеном с высоким отношением жадеитового компонента к молекуле Чермака в противоположность гранулитам, у которых это отношение низко. Однако далеко не все анализы эклогитов, которые удалось обнаружить, сопровождаются анализами пироксенов, что не позволило использовать этот критерий.

Фиг. 1. Парагенетическая диаграмма фаций высокого давления основных и ультраосновных пород

I — поле $Px + Gr + Q$ — бескианитовых эклогитов; II — поле $Px + Gr + Ky$ — кианитовых эклогитов и гроспидитов; III — поле $Px + Gr + Ol$. Пунктиром показаны границы, определяемые соотношением $MgO : CaO : FeO$.

Здесь и далее на иллюстрациях и в тексте приняты следующие обозначения: RO — сумма окислов двухвалентных металлов; R_2O_3 — сумма окислов трехвалентных металлов; Px — пироксен; Gr — гранат; $Gross$ — гроссуляр; Pyr — пироп; Ky — кианит; Ol — оливин; Sp — шпинель; Jd — жадеит; Gl — стекло; Ap — апатит; A — точка пересечений линий $Px - Ky$ и $Gr - SiO_2$ на графике $Px - SiO_2 - R_2O_3$; $f = \frac{FeO + MnO}{FeO + MnO + MgO} \%$



Под эклогитами мы будем понимать породы, состоящие в основном из клинопироксена и граната, содержащие иногда кварц, кианит и небольшие количества амфибола, цоизита, слюды, рутила и не содержащие плагиоклаз.

Породы, называвшиеся рядом авторов эклогитами, но содержащие плагиоклаз (Маракушев, 1956), большое количество амфибола (Удовкина, 1959) и цоизита (Williams, 1932), нами не рассматриваются. К сожалению, во многих случаях минеральный состав пород описан недостаточно полно, и исключение того или иного анализа становилось возможным лишь после выявления особенностей их состава, прежде всего с помощью диаграммы $Px - SiO_2 - R_2O_3$.

ПОСТАНОВКА ВОПРОСА

Уже в работе А. П. Бобривича, Г. И. Смирнова и В. С. Соболева (1960) было показано, что минеральный состав эклогитов в значительной мере определяется относительной ролью в них CaO , в зависимости от чего в семействе эклогитов выделялись бескианитовые и кианитовые эклогиты и гроспидиты. Специфическое место кианитовых эклогитов, определяемое, в частности, ролью CaO , было показано также Йодером и Тилли (Yoder, Tilley, 1962).

Исходя из результатов экспериментов по превращению оливинового толеита с добавками кварца и кианита при высоких температурах и давлениях, принципиального изменения хода реакции $3Px + Ky \rightleftharpoons Gr + Q$ в зависимости от отношения в системе $CaO : MgO : FeO$ и химизма природных эклогитов, было показано (Годовиков, Кеннеди, 1968₁), что эклогиты, содержащие кианит (в том числе и гроспидиты), существенно отличаются по отношению $CaO : MgO : FeO$ от бескианитовых эклогитов (см. фиг. 2). Было предложено (Годовиков, Кеннеди, 1968₁; Godovikov, Kennedy, 1968) рассматривать эклогиты как семейство пород, подразделяемое на следующие типы.

Тип I. Бескианитовые эклогиты магматического происхождения:

A/I — ксенолиты в кимберлитах,

B/I — ксенолиты в дунитах и серпентинитах.

Тип II. Кианитовые эклогиты и гроспидиты:

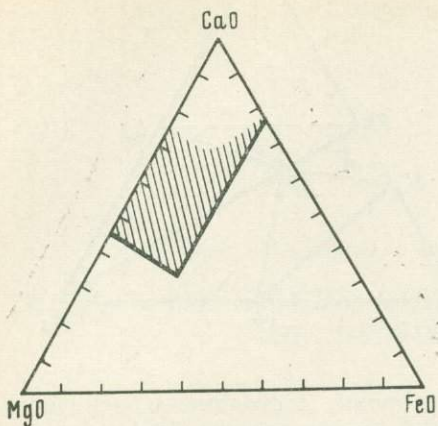
A/II — магматического происхождения,

B/II — метаморфического происхождения.

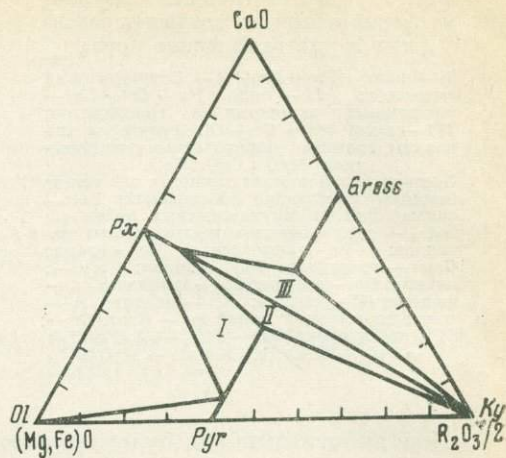
Тип III. Бескианитовые эклогиты метаморфического происхождения:

A/III — из глаукофановых сланцев,

B/III — из гнейсов.



Фиг. 2. Границы поля кианитовых эклогитов и гроспидитов (заштриховано), отделяющие их от эклогитов других типов, в зависимости от отношения $MgO : CaO : FeO$ в породе (Годовиков, 1968)



Фиг. 3. Положение бескианитовых эклогитов (I), кианитовых эклогитов (II) и гроспидитов (III) на диаграмме $(Mg, Fe)O - CaO - R_2O_3/2$ (Бобривич и др., 1960; вместо прямоугольного треугольника использован равносторонний)

Содержание FeO в кианитовых эклогитах и гроспидитах не превышает 22,7 мол. % от суммы $CaO + MgO + FeO$ (Годовиков, 1968). Ограничения в содержании CaO и MgO определяются линией, берущей начало в точке с координатами $CaO - 32,8$, $MgO - 44,5$, $FeO - 22,7\%$ и оканчивающейся на стороне $MgO - CaO$ в точке $CaO - 45\%$ (фиг. 2).

А. Б. Бобривич и др. (1960), выделившие на диаграмме $(Mg, Fe)O - CaO - 2R_2O_3$ поля бескианитовых эклогитов, кианитовых эклогитов и гроспидитов (фиг. 3), считали, что две последние породы должны отличаться друг от друга и от бескианитовых эклогитов своими гранатами, которые для каждой из указанных пород должны иметь постоянное (экстремальное) содержание гросулярового компонента. Н. В. Соболев и др. (Sobolev et al., 1968) показали, однако, что содержание гросулярового компонента в гранатах из кианитовых эклогитов и гроспидитов изменяется в широких пределах. Сопоставляя состав гранатов с составом пироксенов соответствующих пород, они пришли к выводу, что границы полей выделенных типов пород должны меняться в зависимости от их щелочности.

Однако этот вывод, сделанный ими на основании химического состава породообразующих минералов, не был проверен на породах. Кроме того, он требовал пересмотра выделенных типов, полученных ранее из других исходных предпосылок, учитывающих прежде всего соотношение $MgO : CaO : FeO$ в рассматриваемой породе.

Все это привело к необходимости уточнения имеющегося материала, тем более, что к настоящему времени удалось собрать много новых анализов эклогитов и большое число новых экспериментальных данных.

ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Из различных источников было собрано 110 анализов пород, относимых авторами к эклогитам, и 30 анализов пород и искусственных смесей, использованных для экспериментальных исследований, приведших к синтезу эклогитов. Все эти анализы были пересчитаны, после вычита-

ния Ar и Jd , для нанесения на диаграмму $RO - SiO_2 - R_2O_3$ ($Px - SiO_2 - R_2O_3$). Те из них, которые имели недостаток SiO_2 , т. е. оказались на диаграмме ниже линии $Px - R_2O_3$, или избыток R_2O_3 , т. е. лежали выше линии $Px - Ky$, или ниже $Gr - Ky$ (в случае кианитовых эклогитов и гроспидитов), или правее линии $SiO_2 - Gr$ (в случае бескианитовых эклогитов), из дальнейшего рассмотрения исключались. Такой подход особенно неблагоприятно отразился на анализах эклогитов типов А/І, В/І и А/ІІІ, которых и так было мало. Однако обеспечение указанных условий при отборе анализов делает, на наш взгляд, более надежными выводы, базирующиеся на меньшем числе, но более достоверных исходных данных.

ХАРАКТЕРИСТИКА ОСОБЕННОСТЕЙ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ЭКЛОГИТОВ

Эклогиты І типа

Известные анализы эклогитов этого типа характеризуются невысоким относительным содержанием SiO_2 . Почти все они находятся в треугольнике $Px - Gr - A$, т. е. они с равной вероятностью по отношению $RO:SiO_2:R_2O_3$ могли бы отвечать как бескианитовым, так и кианитовым эклогитам (фиг. 4, а). На диаграмме $(Mg, Fe)O - CaO - 1/2 R_2O_3$ (см. фиг. 4, б)¹ большинство из них оказывается в поле бескианитовых эклогитов, и лишь два анализа (4-А/І, 2-В/І) попадают в поле $Px - Gr - Ol$. Сопоставление остальных характеристик этих двух анализов ($FeO : Fe_2O_3$, f , Jd и п. п. п.) с подобными характеристиками анализов, попадающих в поле бескианитовых эклогитов (табл. 1), не позволило выявить каких-то их специфических особенностей. Точно так же нет существенных отличий между эклогитами А/І и В/І.

На диаграмме $MgO - CaO - FeO$ (см. фиг. 4, в) все рассматриваемые анализы лежат ниже границы между бескианитовыми и кианитовыми эклогитами.

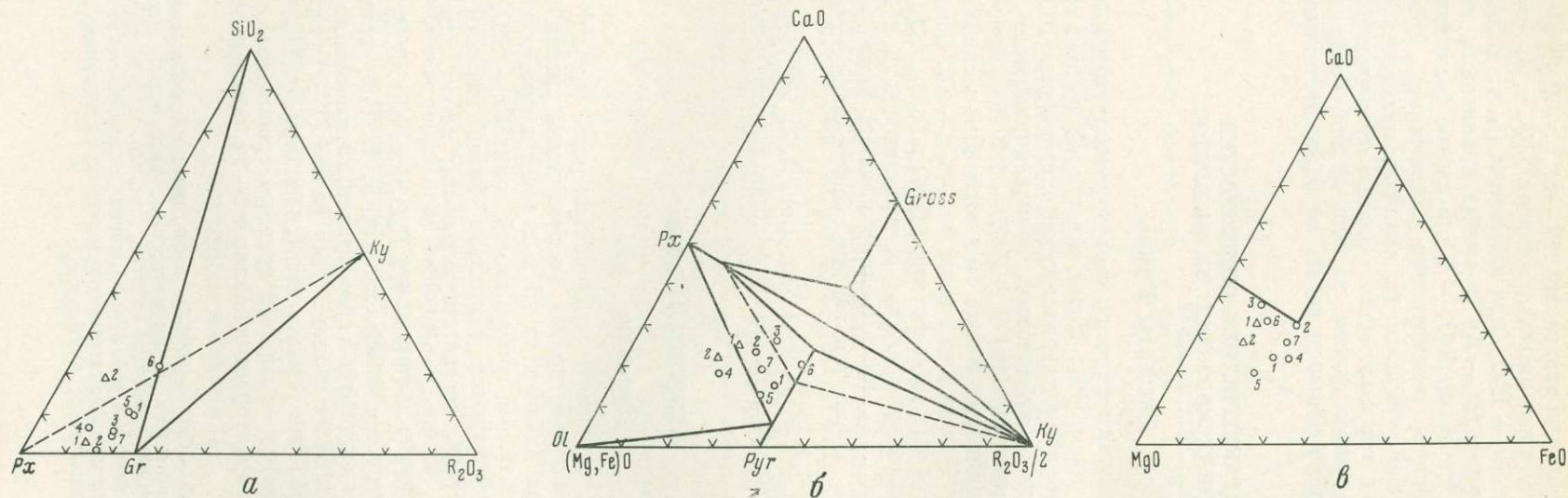
Эклогиты ІІ типа

Эклогиты А/ІІ

Для эклогитов А/ІІ характерна повышенная роль R_2O_3 , и благодаря этому основная их масса лежит правее воображаемой линии $Gr - SiO_2$ (фиг. 5, а). Лишь три анализа из 25 находятся в пределах треугольника $Px - Gr - A$ и то вблизи воображаемой линии $Gr - SiO_2$. Три анализа (7, 13, 18) характеризуются несколько более высоким содержанием кремнезема, и точки, соответствующие им, лежат немного выше линии $Px - Ky$.

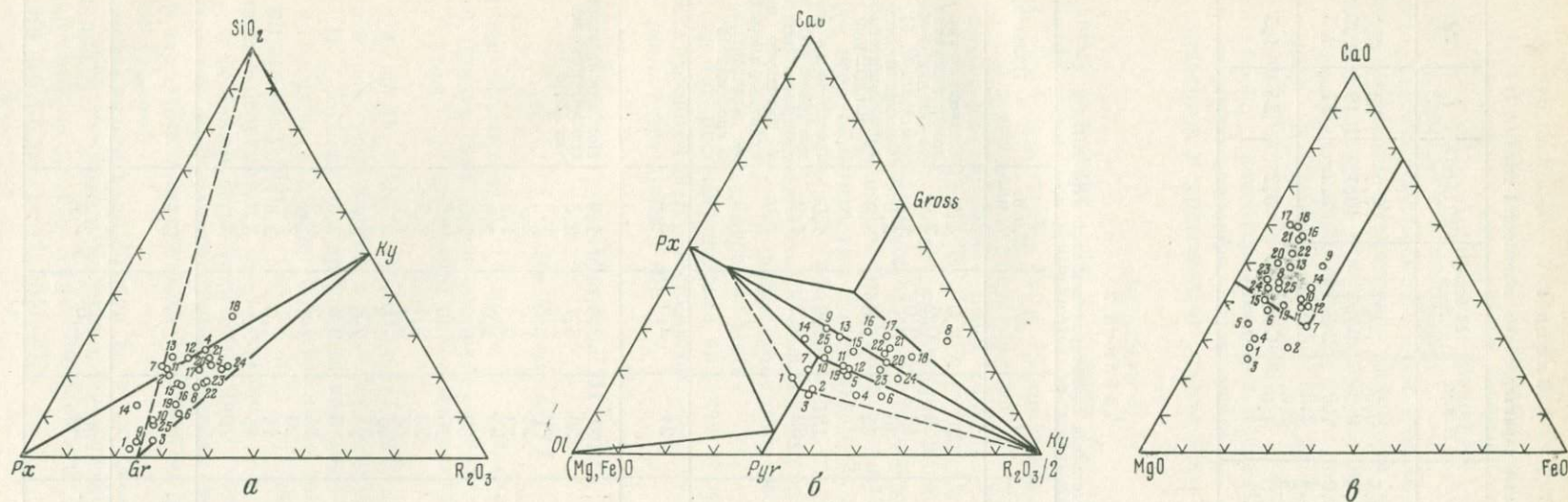
На диаграмме $(Mg, Fe)O - CaO - 1/2 R_2O_3$ (см. фиг. 5, б) основная масса анализов группируется в выделенных А. П. Бобривичем и др. (1960) полях кианитовых эклогитов и гроспидитов, хотя восемь из 25 анализов существенно удалены от их границ. Семь из них (1—7) укладываются лишь в расширенное поле кианитовых эклогитов (см. примечание на стр. 28), а один (8) находится кверху от верхней границы гроспидитов. Сопоставление дополнительных характеристик анализов 1—7 с остальными (табл. 2)

¹ На графике $(Mg, Fe)O - CaO - 1/2 R_2O_3$ здесь, как и на последующих рисунках, граница между кианитовыми и бескианитовыми эклогитами, установленная А. П. Бобривичем и др. (1960), показана сплошной линией. Однако часть анализов кианитовых эклогитов (см. фиг. 5, б и 6, б) оказывается за пределами этой границы. Граница между кианитовыми и бескианитовыми эклогитами, включающая все анализы кианитовых эклогитов, показывается пунктиром.



Фиг. 4. Диаграммы $Px - SiO_2 - R_2O_3$ (а), $(Mg, Fe)O - CaO - R_2O_3/2$ (б) и $MgO - CaO - FeO$ (в) для эклогитов типа I

Эклогиты типа А/1 (кружки): 1 — Робертс-Виктор, ЮАР (Williams, 1932; № 371); 2 — Као, Басутоленд (Knorring, Kennedy, 1958; № Е4); 3 — Ягерсфонтейн, ЮАР (Williams, 1932, № 351); 4, 5 — Робертс-Виктор, ЮАР (там же; № 376, 382); 6 — Ягерсфонтейн, ЮАР (там же, № 356); 7 — Мир, Якутская АССР (Соболев, Кузнецова, 1966; № 1). Эклогиты типа В/1 (треугольники): 1 — Алмкловдален, Норвегия (Escola, 1921); 2 — Харри Инлет, Гренландия (Hentschel, 1937, № 2)



Фиг. 5. Диаграммы $Px - SiO_2 - R_2O_3$ (а), $(Mg, Fe)O - CaO - R_2O_3/2$ (б) и $MgO - CaO - FeO$ (в) для эклогитов типа А/II (кванитовые эклогиты и гроспидиты)

1 — Ягерсфонтейн, ЮАР (Williams, 1932; № 362); 2 — Робертс-Виктор, ЮАР (там же; № G*); 3—6 — Загадочная, Якутская АССР (Sobolev, Kuznetsova, Zyuzin, 1968; № Z 15, Z 17, Z 7, Z 52); 7 — Робертс-Виктор, ЮАР (Williams, 1932; ND); 8 — Загадочная, Якутская АССР (Sobolev, Kuznetsova, Zyuzin, 1968; № 37); 9—13 — Робертс-Виктор (Williams, 1932; № 390/2, 373, 384, B*, A*); 14, 15 — Додома, Восточная Африка (там же; № 504, 501); 16, 17 — Загадочная, Якутская АССР (Бобривич, Смирнов, Соболев, 1960; № 2, 1); 18 — Зарница, Якутская АССР (там же; № 3); 19—25 — Загадочная, Якутская АССР (Sobolev, Kuznetsova, Zyuzin, 1968; № Z 48, Z 28, Z 8, Z 11, Z 33, Z 56, Z 3)

Таблица 1

Дополнительные характеристики аклогитов I типа (A/I)

№ анализа	FeO : Fe ₂ O ₃	f	Jd	П.п.п.	№ анализа	FeO : Fe ₂ O ₃	f	Jd	П.п.п.
1-A/I	2,4	27	0,5	0,5	7-A/I	5,0	30	3,4	2,3
2-A/I	15,3	33	2,4	0,0	1-B/I	10,7	19	0,5	1,5
3-A/I	3,1	18	2,0	1,0	2-B/I	2,2	17	0,5	0,5
4-A/I	3,6	32	1,4	2,5	Среднее (n=9)	5,2	24	1,5	1,3
5-A/I	2,6	23	0,8	2,2					
6-A/I	1,7	22	2,0	1,0					

Таблица 2

Дополнительные характеристики эглогитов A/II

№ анализа	FeO : Fe ₂ O ₃	f	Jd	П.п.п.	Примечание
1	3,1	20	2,0	4,9	Выходят за границу кианитовых эглогитов на диаграмме (Mg, Fe)O—CaO—1/2R ₂ O ₃ (см. фиг. 5, б) и за границу кианитовых эглогитов и гроспидитов на диаграмме MgO—CaO—FeO (см. фиг. 5, в)
2	4,7	29	0,2	2,4	
3	6,2	17	3,0	4,2	
4	8,0	26	2,7	3,5	
5	3,9	25	1,6	3,8	
6	5,6	18	1,9	1,9	Имеют то же положение на диаграмме фиг. 5, б, но на диаграмме фиг. 5, в анализ 6 находится недалеко от границы, а анализ 7 — в поле кианитовых эглогитов и гроспидитов
7	13,4	33	6,2	1,9	
Среднее из 7 анализов	6,3	24	2,5	3,2	
8	8,6	21	2,4	1,9	Находятся выше границы гроспидитов на диаграмме фиг. 5, б
9	6,9	36	8,7	2,5	
10	2,3	80	2,9	1,4	
11	2,8	31	1,3	2,7	
12	—	33	0,4	1,9	
13	7,2	22	5,0	2,0	
14	2,1	30	0,0	1,5	
15	0,6	16	0,0	0,9	
16	2,3	23	2,1	1,2	
17	0,8	14	2,1	1,6	
18	0,4	18	4,8	2,4	
19	5,4	24	2,5	2,6	
20	4,8	16	2,4	2,3	
21	6,0	21	3,2	0,9	
22	6,3	20	1,7	2,0	
23	5,7	14	1,8	3,6	
24	5,2	15	3,0	3,7	
25	6,5	20	2,3	2,1	
Среднее из 18 анализов	4,3 (без анализа 12)	22	2,6	2,1	
Среднее из 25 анализов	4,9 (без анализа 12)	23	2,6	2,4	

показывает, что основное различие заключается в более высоком коэффициенте п. п. п. и немного более высоком отношении $\text{FeO} : \text{Fe}_2\text{O}_3$, тогда как f и Jd практически имеют то же значение, что и у анализов, попадающих в указанное поле. Анализ 8 не отличается существенно по этим показателям от остальных 17 анализов.

По отношению $\text{MgO} : \text{CaO} : \text{FeO}$ (см. фиг. 5, *е*) 19 из 25 анализов укладываются в границы кианитовых эклогитов и гроспидитов, тогда как шесть анализов из семи, отличавшихся от остальных и на предыдущем графике, оказываются ниже границы этого поля и иногда весьма существенно. Анализы 7 и 8 оказываются на этом графике в пределах указанного поля, а анализ 6 недалеко от его нижней границы.

Таким образом, сопоставление двух последних графиков показывает, что не менее шести анализов рассматриваемых пород отличается от кианитовых эклогитов и гроспидитов весьма существенными особенностями состава.

Эклогиты В/II

По своему положению на диаграмме $Px - \text{SiO}_2 - \text{R}_2\text{O}_3$ (фиг. 6, *а*) анализы этих эклогитов отличаются от анализов эклогитов А/II прежде всего меньшей ролью R_2O_3 . 14 из 19 анализов рассматриваемых эклогитов находятся в пределах треугольника $Px - Gr - A$, а шесть анализов (5, 13—15, 17, 18) лежат выше прямой $Px - Ky$.

На диаграмме $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O} - \text{CaO} - 1/2\text{R}_2\text{O}_3$ (см. фиг. 6, *б*) восемь из 19 анализов (1—8) лежат существенно ниже границы поля кианитовых эклогитов, установленной А. П. Бобривичем и др. (1960). Сопоставление этих анализов с остальными (табл. 3) показывает, что они отличаются прежде всего значительно более высокой величиной Jd , что может приводить, согласно Н. В. Соболеву и др., к смещению границы между кианитовыми и бескианитовыми эклогитами. Для окончательного решения этого вопроса нужны дополнительные исследования.

Интересно, что на диаграмме $\text{MgO} - \text{CaO} - 1/2 \text{R}_2\text{O}_3$ (см. фиг. 6, *б*) практически все рассматриваемые анализы эклогитов В/II лежат в поле кианитовых эклогитов и гроспидитов. За его пределы, и то недалеко, выходит лишь один анализ (6).

Эклогиты III типа

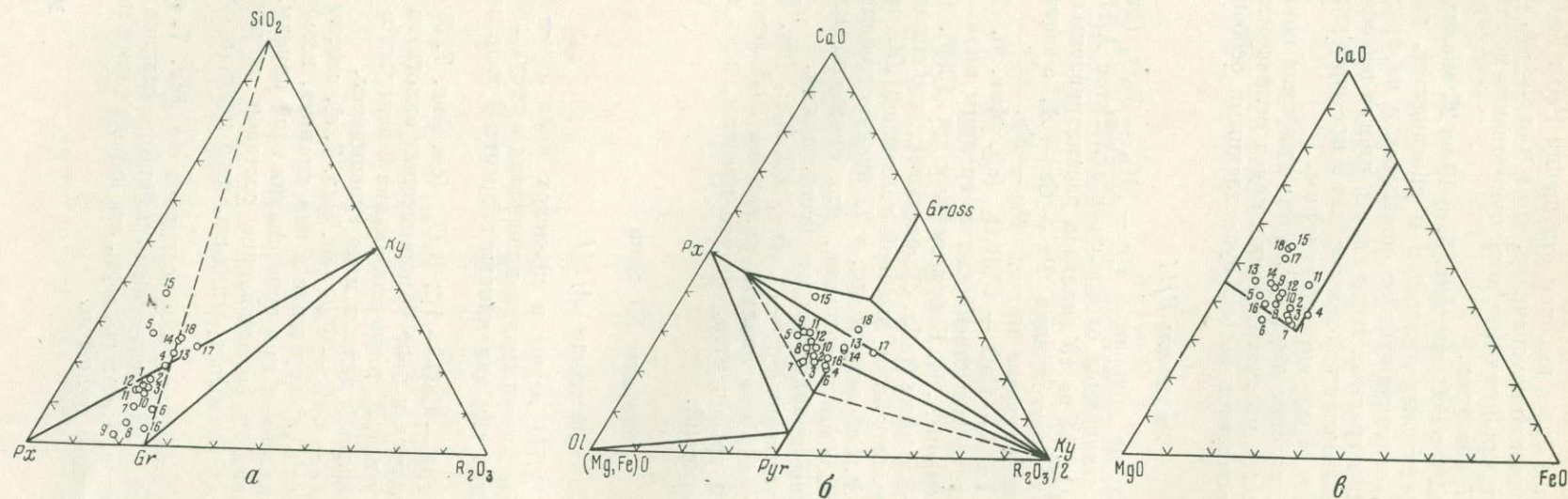
Эклогиты А/III

Анализы эклогитов А/III лежат в пределах поля $Px - Gr - \text{SiO}$ (фиг. 7, *а*), причем семь из восьми анализов попадают в треугольник $Px - Gr - A$. В этом отношении они напоминают эклогиты I типа и эклогиты В/II.

На графике $(\text{Fe}, \text{Mg})\text{O} - \text{CaO} - 1/2 \text{R}_2\text{O}_3$ (см. фиг. 7, *б*) шесть из восьми анализов оказываются в поле бескианитовых эклогитов (в границах по А. П. Бобривичу и др.), тогда как анализ 6 попадает в поле кианитовых эклогитов, а анализ 7 даже в поле гроспидитов.

Судя по графику $\text{MgO} - \text{CaO} - \text{FeO}$ (см. фиг. 7, *в*), анализ 7 мог бы соответствовать гроспидиту, и отсутствие в нем кианита, возможно, связано с недостаточным давлением при образовании этой породы. Поэтому особый интерес представляет сопоставление составов ее пироксена и граната с таковыми аналогичного гроспидита, чего пока, к сожалению, сделать не удалось.

В поле кианитовых эклогитов и гроспидитов на фиг. 7, *в* попадает также анализ 8, который и на предыдущем графике оказывался в большом поле кианитовых эклогитов. Таким образом, эта порода также может быть «недожатой» до кианитового эклогита.



Фиг. 6. Диаграммы $Px - SiO_2 - R_2O_3$ (а), $(Mg, Fe)O - CaO - R_2O_3/2$ (б) и $MgO - CaO - FeO$ (в) для эклогитов типа В/II (кианитовые эклогиты и гроспидиты)

1 — Междугорье, Польша (Smulikowski, 1960; № 3); 2 — Нова Весь, Польша (Smulikowski, 1964; № 7); 3 — Междугорье, Польша (там же; № 9); 4 — Фалтср-хёс, ФРГ (Williams, 1932; № 8); 5 — Зильбербах, ФРГ (там же; № 2); 6 — Марун Кей, Полярный Урал (Удовкина, 1959; № 327/123); 7, 8 — Мюнхенбергер, ФРГ (Hahn-Weinheimer, 1959; № 68, 67); 9 — Компонтри, Франция (Briere, 1920; № 10); 10 — Пуи Ферриер, Франция (там же; № 7); 11 — Ла Фаври, Франция (там же; № 8); 12 — Сен Дени, Франция (там же; № 6); 13 — Зильбербах, ФРГ (Yoder, Tilley, 1962; № 958); 14 — Виссенштейн, ФРГ (Tilley, 1936); 15 — Эппенреутх, ФРГ (Williams, 1932; № 2); 16—18 — Марун Кей, Полярный Урал (Удовкина, 1959; № 455/267, 430/262, 283/261)

Таблица 3

Дополнительные характеристики эклогитов В/II

№ анализа	FeO : Fe ₂ O ₃	<i>f</i>	<i>Jd</i>	П.п.п.	Примечание
1	4,4	30	3,6	0,3	На диаграмме (Mg, Fe)O— —CaO—1/2R ₂ O ₃ находятся ниже границы малого поля кианитовых эклогитов
2	5,2	30	2,9	0,3	
3	8,9	29	2,8	0,3	
4	2,8	37	3,7	0,1	
5	2,7	16	3,0	0,3	
6	12,8	20	1,8	0,8	
7	3,1	32	3,8	0,3	
8	2,2	24	5,9	0,4	
Среднее из 8 анализов	5,2	27	3,4	0,4	
9	5,1	21	1,8	0,3	Вблизи малого поля киани- товых эклогитов на диаг- рамме (Mg, Fe)O — CaO— —1/2R ₂ O ₃ На диаграмме (Mg, Fe)O— —CaO—1/2R ₂ O ₃ в малом по- ле кианитовых эклогитов То же, что 9 и 10
10	6,7	21	1,7	0,2	
11	7,9	35	2,1	0,2	
12	4,8	25	3,2	0,4	
13	4,8	12	2,3	0,3	
14	20,7	19	1,4	1,2	
15	2,4	23	3,8	0,5	
16	7,2	20	1,5	0,2	
17	6,1	22	2,4	0,3	
18	7,0	22	3,5	0,7	
Среднее из 10 анализов	5,8 (без ана- лиза 14)	22	2,4	0,4	
Среднее из 18 анализов	5,5 (без ана- лиза 14)	24	2,8	0,4	

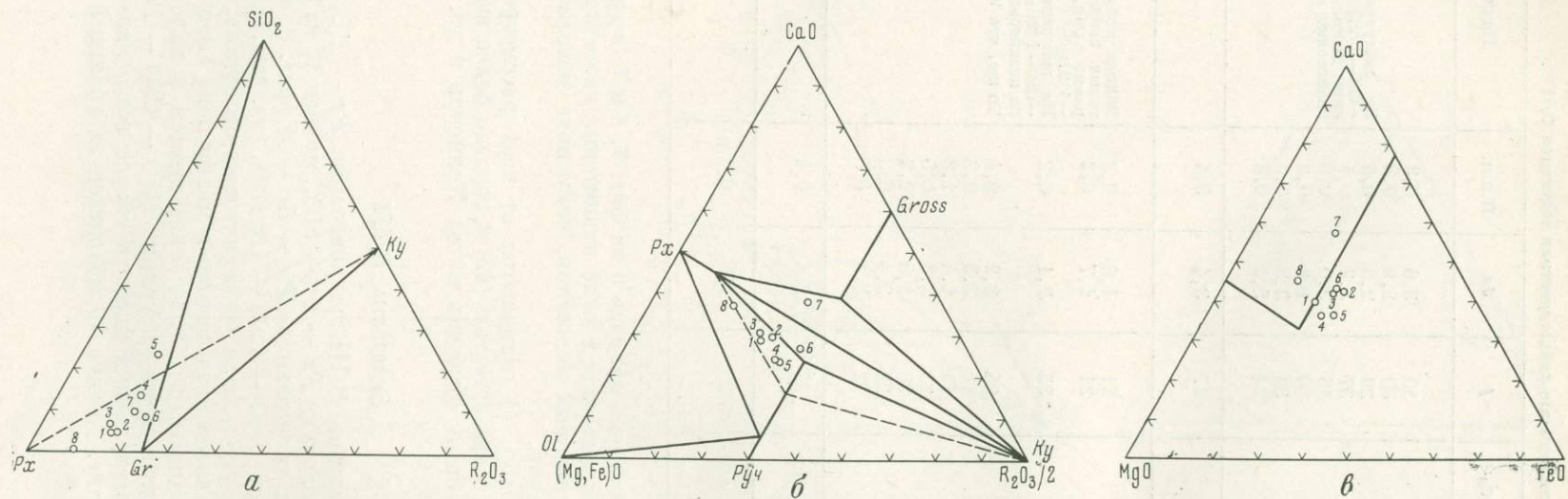
В то же время положение анализа 6 на фиг. 7, б и 7, в остается неясным. На первом он оказывается в поле кианитовых эклогитов, а на втором — в поле бескианитовых эклогитов, чему пока невозможно найти подходящего объяснения.

Эклогиты А/III (табл. 4) отличаются от всех рассмотренных ранее значительно большей железистостью (42) и гораздо более высоким показателем *Jd* (5,2), что было отмечено также Колменом и др. (Coleman et al., 1965).

Эклогиты В/III

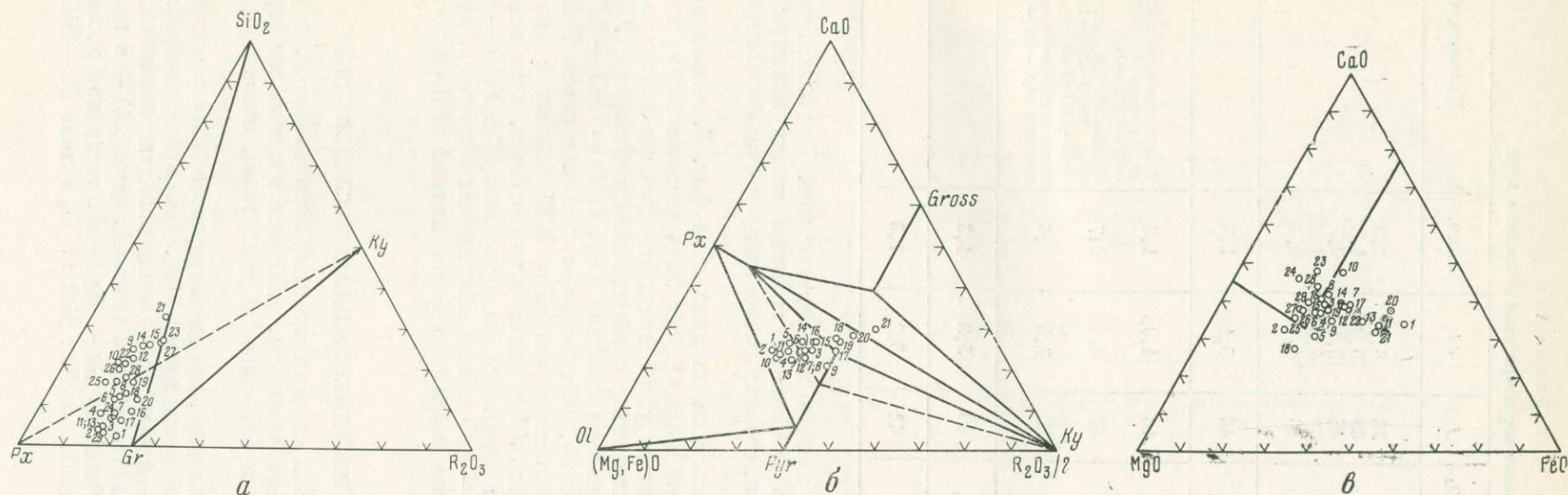
Все анализы эклогитов В/III на диаграмме *Px* — SiO₂ — R₂O₃ лежат в пределах треугольника *Px* — *Gr* — SiO₂, причем 17 из 29 анализов находятся в пределах треугольника *Px* — *Gr* — *A* (фиг. 8, а).

На диаграмме (Mg, Fe)O — CaO — 1/2 R₂O₃ (см. фиг. 8, б) основная масса анализов попадает в поле бескианитовых эклогитов, а лишь три (10, 23, 24) из 29 анализов оказываются в малом поле кианитовых эклогитов. Два из этих анализов (23, 24) оказываются в поле кианитовых эклогитов и гроспидитов и на диаграмме MgO — CaO — FeO (см. фиг. 8, в). Поэтому отсутствие в них кианита скорее всего является результатом их «недожатости». Анализ 10 находится за границей кианитовых



Фиг. 7. Диаграммы $Px - SiO_2 - R_2O_3$ (а), $(Mg, Fe)O - CaO - R_2O_3/2$ (б) и $MgO - CaO - FeO$ (в) для эклогитов типа А/III

1 — Джанкши Скул, Калифорния (Coleman et al., 1965; № 102 — RGS — 58); 2 — Вард Крик, Калифорния (там же; № 62 — RGS — 58); 3 — Джанкши Скул, Калифорния (там же; № Н 6); 4, 5 — Шубино, Южный Урал (Чесноков, 1959; № 2, 1); 6 — Трибурон, Калифорния (Coleman et al., 1965; № 100 — RGC — 58); 7 — Оксидентл, Калифорния (там же; № 113 — RGC — 58); 8 — Форд Валлей, Калифорния (там же; № 207 — RGC — 59)



Фиг. 8. Диаграммы $Px - SiO_2 - R_2O_3$ (а), $(Mg, Fe)O - CaO - R_2O_3/2$ (б) и $MgO - CaO - FeO$ (в) для эклогитов В/III

1 — Ванелвсдаллен, Норвегия (Escola, 1921); 2 — Нова Весь, Польша (Smulikowski, 1960; № 4); 3 — Нова Весь, Польша (Smulikowski, 1964; № 2); 4 — Войтовка, Польша (там же; № 1); 5 — Войтовка, Польша (Smulikowski, 1960; № 3); 6 — Бьелице, Польша (там же; № 1); 7 — Пуи Ферриер, Франция (Briere, 1920; № 5); 8 — Ле Селье, Франция (там же; № 3); 9 — Ле Герш, Франция (там же; № 9); 10 — Фай, Франция (там же; № 2); 11 — Лох-Дюир, Шотландия (Yoder, Tilleu, 1962; № 35083); 12 — Гленелг, Шотландия (там же; № 35090); 13—15 — Мюнхенбергер, ФРГ (Hahn-Weinheimer, 1959; №97,35, 98); 16, 17 — Гертруск, Альпы (Angel, Schaidt, 1950); 18 — Зюдвенедигер, Альпы (там же); 19 — Гатчер Венде, Альпы (Weiseneder, 1934); 20 — Гертруск, Альпы (там же); 21 — Марун Кеу, Полярный Урал (Удовкина, 1959; № 335/36); 22 — Гленелг, Шотландия (Alderman, 1936; № 368); 23 — Шобургриппе, Альпы (Weiseneder, 1934); 24 — Бургштейн, ФРГ (Hezner, 1903); 25 — Зилден, Норвегия (Escola, 1921); 26 — Ле Селье, Франция (Briere, 1920; № 2); 27 — Мюнхенбергер, ФРГ (Hahn-Weinheimer; 1959; № 25); 28 — Мюнхенбергер, ФРГ (там же; № 23); 29 — Марун Кеу, Полярный Урал (Удовкина, 1959, № 161/51)

Таблица 4

Дополнительные характеристики эклогитов А/Ш

№ анализа	FeO : Fe ₂ O ₃	<i>f</i>	<i>Jd</i>	П.п.п.	Примечание
1	3,0	38	6,1	2,0	
2	3,2	49	5,9	1,8	
3	6,0	45	5,1	0,7	
4	3,5	41	4,0	1,3	
5	3,1	46	4,4	0,9	
Среднее из 5 анализов	3,8	44	5,1	1,3	
6	3,3	46	4,0	1,6	Кианитовый эклогит только на диаграмме (Mg, Fe)O—CaO—1/2R ₂ O ₃
7	3,8	44	4,4	0,7	Гроспидит на диаграммах (Mg, Fe)O—CaO—1/2R ₂ O ₃ и MgO—CaO—FeO
8	2,3	30	7,5	1,6	Кианитовый эклогит на диаграмме MgO—CaO—FeO
Среднее из 3 анализов	3,1	40	5,3	1,3	
Среднее из 8 анализов	3,5	42	5,2	1,3	

эклогитов и гроспидитов, хотя и недалеко от нее. Учитывая, что и на фиг. 8, б он сравнительно недалек от границы между кианитовыми и бескианитовыми эклогитами, его положение следует считать неопределенным.

В поле кианитовых эклогитов на диаграмме фиг. 8, в попадает еще пять анализов (24—28). Они также могут быть «недожатыми» кианитовыми эклогитами, если удастся установить, что граница между кианитовыми и бескианитовыми эклогитами с повышением щелочности (*Jd*) столь существенно сдвигается вниз на графике (Mg, Fe)O — CaO — 1/2 R₂O₃ (сравни с подобными данными, полученными для эклогитов В/Ш).

По своей высокой железистости эклогиты В/Ш близки к эклогитам А/Ш (табл. 5), но показатель *Jd* у них несколько ниже, хотя также довольно высок. Анализы, попадающие на графиках (Mg, Fe)O — CaO — 1/2 R₂O₃ или MgO — CaO — FeO в поле кианитовых эклогитов, по своим характеристикам отличаются несколько более низкой железистостью.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Все исходные материалы, служившие для экспериментов, в результате которых были получены эклогиты, отобранные с теми же ограничениями, были пересчитаны и нанесены на диаграммы, аналогичные рассмотренным ранее.

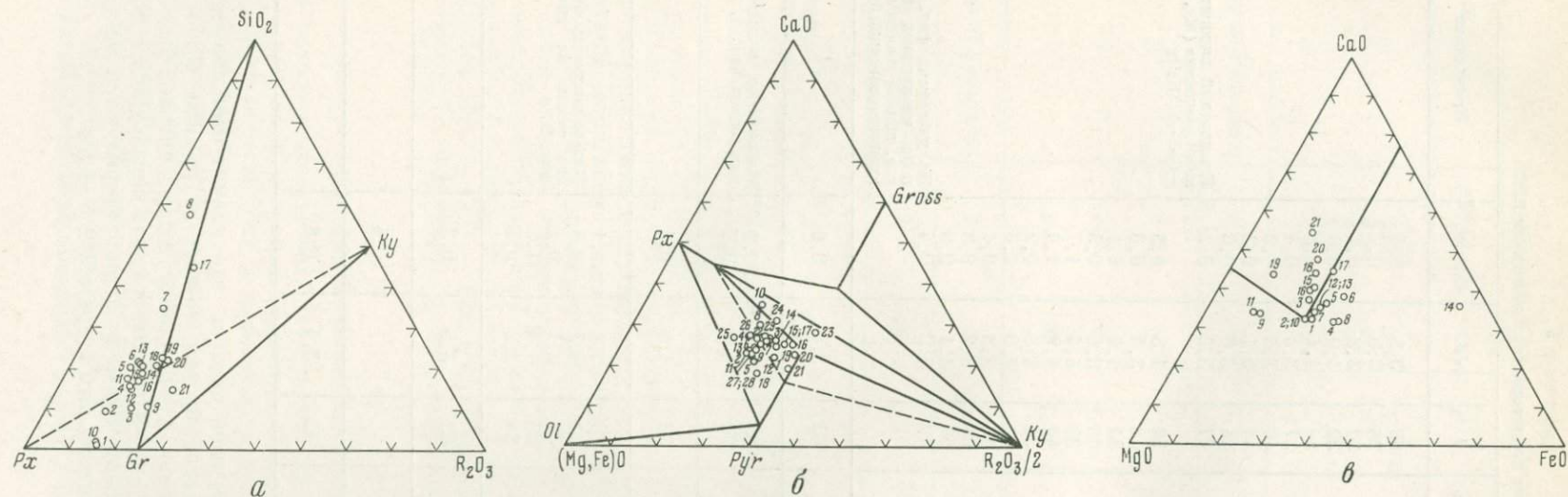
Из диаграммы фиг. 9, а видно, что эти материалы более разнообразны, особенно по относительной роли в них SiO₂, чем природные эклогиты. В треугольник *Px* — *Gr* — *A* и на его границы попадают восемь анализов, три анализа (18—20) находятся вблизи точки *A*, один (21) — в поле кианитовых эклогитов и гроспидитов *Gr* — *Ky* — *A*, тогда как восемь анализов оказываются по отношению *Px*: SiO₂: R₂O₃ в поле *Px* — SiO₂ — *A*.

Таблица 5

Дополнительные характеристики эклогитов В/III

№ анализа	FeO : Fe ₂ O ₃	<i>f</i>	<i>Jd</i>	П.п.п.	Примечание
1	10,6	69	3,3	0,4	
2	9,8	28	3,0	0,2	
3	5,6	39	3,8	0,1	
4	17,7	39	4,0	0,3	
5	23,4	38	4,4	1,3	
6	36,9	37	3,3	0,4	
7	4,4	46	3,5	0,2	
8	5,1	41	5,1	0,2	
9	2,9	44	3,0	0,6	
10	3,1	47	5,2	0,2	Кианитовый эклогит только на диаграмме (Mg, Fe)O—CaO—1/2R ₂ O ₃
11	10,7	56	1,3	0,5	
12	6,2	48	3,4	0,6	
13	7,7	54	1,9	1,1	
14	5,2	46	3,6	0,5	
15	3,7	39	5,4	1,7	
16	9,1	40	1,9	1,0	
17	13,0	51	1,8	0,2	
18	6,1	32	6,0	2,6	
19	10,0	42	3,8	0,4	
20	31,5	66	3,2	0,3	
21	20,9	59	1,1	0,0	
22	16,9	49	3,0	0,4	На диаграмме фиг. 8, б в поле кианитовых эклогитов, вблизи границы с бескианитовыми эклогитами
Среднее из 22 анализов	11,8	45	3,4	0,6	
23	1,5	35	3,8	0,2	
24	4,9	28	4,2	0,7	Кианитовые эклогиты на диаграммах фиг. 8, б и 8, в
Среднее из 2 анализов	3,2	32	4,0	0,4	
25	7,4	30	3,1	0,1	
26	4,8	32	4,7	0,3	
27	2,0	32	2,1	0,1	
28	8,5	36	4,4	1,0	
29	6,8	34	3,2	0,2	В поле кианитовых эклогитов только на диаграмме фиг. 8, в
Среднее из 5 анализов	5,9	32	3,5	0,3	
Среднее из 7 анализов	5,1			0,4	
Среднее из 29 анализов	10,2	42	3,4	0,6	

Из результатов экспериментов следует, что кианит был получен при использовании материала, отвечающего точкам 21 (в поле *Gr — Ky — A*) 18 (?), 19 и 20 (вблизи точки *A*). Во всех остальных случаях были получены ассоциации $Px + Gr \pm Q \pm Gl$. Это хорошо согласуется с положением точки 21, тогда как точки 18, 19 и 20 характеризуются некоторым избытком SiO₂ и лежат немного выше прямой *Px — Ky*.



Фиг. 9. Диаграммы $Px - SiO_2 - R_2O_3$ (а), $(Mg, Fe)O - CaO - R_2O_3/2$ (б) и $MgO - CaO - FeO$ (в) для исходных материалов эксперимента

В результате опытов получены $Px + Gr + Q \pm Gl$: 1 — базальт, Хуалалии, Гавайи (Yoder, Tilley, 1962; № 65992); 2 — оливиновый толеит, Килауэа (там же; № 57364); 3 — базальт, Медисон Лейк, Калифорния (там же; № 65998); 4 — толеитовый базальт, Сан Хуан, Нью Мехико (Cohen, Ito, Kennedy, 1967; Годовиков, Кеннеди, 1968); 5 — толеит, Килауэа, Гавайи (Yoder, Tilley, 1962; № 57358); 6 — эклогит, Гленелг, Шотландия (там же; № 35090); 7 — кварцевый долерит, Палоло, Гавайи (там же; № 48589); 8 — 70% толеитового базальта (точка 4) + 30% кварцевого стекла (Годовиков Кеннеди, 1968); 9 — окисленный щелочной оливиновый базальт (Green, Ringwood, 1967); 10 — бедный щелочью оливиновый толеит (там же); 11 — магниальный кварцевый толеит (там же); 12 — кварцевый толеит (там же); 13 — бедный щелочью кварцевый толеит (там же); 14 — богатый железом кварцевый толеит (там же); 15 — высокоглиноземистый базальт (Green, 1967); 16 — высокоглиноземистый базальт (Green, Ringwood, 1967); 17 — базальтовый андезит (там же).

В результате опытов получены $Px + Gr + Ky \pm Cl$:

18 — высокоглиноземистый базальт + 10% анортита (Green, 1967); 19 — кианитовый эклогит (там же); 20 — высокоглиноземистый базальт + 20% анортита (там же); 21 — гроспидит (там же)

Появление кианита в указанных анализах хорошо согласуется с их положением на графиках фиг. 9, б и 9, в. Из графика фиг 9, в также следует, что кианит мог бы появиться и в анализах 3, 15, 16 и отсутствие его скорее всего связано с трудностями кинетического характера.

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ ДАННЫХ

О химических границах эклогитов разного типа

На рассмотренных диаграммах $MgO - CaO - FeO$ граница между бескианитовыми и кианитовыми эклогитами (с гроспидитом) по содержанию FeO остается той же, что и была определена ранее (Годовиков, 1968). Граница по $CaO : MgO$ в основном та же, но некоторые кианитовые эклогиты (см. фиг. 5, в) богаче магнием, и точки их анализов лежат книзу от рассматриваемой границы. Сопоставление этих анализов с другими анализами пород этого же типа (см. табл. 2), как уже отмечалось, не дает возможности наметить каких-либо существенных особенностей, позволяющих объяснить положение этих точек. Не представляется возможным пересмотреть рассматриваемую границу и опустить ее вниз от установленного ранее положения, объяснив ее смещение повышенной ролью щелочей в эклогитах А/II ($Jd = 1,9$) по сравнению с эклогитами типа I (1,5), так как примерно половина эклогитов типа I имеет более высокий показатель Jd (2, 3, 6, 7) и в этом случае попала бы в поле кианитовых эклогитов.

Из этого затруднения можно было бы выйти, признав эклогиты типов I и III, попадающие в новые границы, «недожатыми». Однако это трудно допустить для эклогитов типа I, встречающихся в виде ксенолитов в кимберлитах. Кроме того, новая граница, опустившаяся бы практически ниже всех анализов как кианитовых, так и бескианитовых эклогитов, теряет свою определенность и смысл.

В то же время ранее (Годовиков, Кеннеди, 1968) было показано, что на основе объемных эффектов реакции $3Px + Ky \rightleftharpoons Gr + Q$, определяемых отношением $MgO : CaO : FeO$ в породе, возможно появление кианита при содержании CaO около 50% от суммы $CaO + MgO + FeO$.

Учитывая все сказанное, а также недостаточно полное минералогическое описание рассматриваемых пород, границу $MgO : CaO$ кианитовых эклогитов (и гроспидитов) с бескианитовыми эклогитами на диаграмме $MgO : CaO : FeO$ пока целесообразно оставить прежней (см. фиг. 2).

Те же анализы эклогитов А/II, которые не укладывались в границы поля кианитовых эклогитов и гроспидитов на диаграмме $MgO - CaO - FeO$, оказываются ниже границы кианитовых и бескианитовых эклогитов, намеченной А. П. Бобривичем и др. на диаграмме $(Mg, Fe)O - CaO - 1/2 R_2O_3$ (см. фиг. 5, б).

Эклогиты В/II, располагающиеся ниже указанной границы (см. фиг. 6, б), отличаются значительно более высокой щелочностью ($Jd = 3,7$; см. табл. 3) по сравнению с эклогитами А/I, В/I, А/II и даже В/II ($Jd = 2,1$), лежащими выше рассматриваемой границы. Все они оказываются в поле кианитовых эклогитов и гроспидитов на графике фиг. 6, в. Это позволяет опустить границу между кианитовыми и бескианитовыми эклогитами для эклогитов В/II на графике $(Mg, Fe)O - CaO - 1/2 R_2O_3$ до точки граната с содержанием 26 мол.% гросулярового компонента, допустив, что это связано с увеличением роли щелочей. Эта граница показана пунктиром на всех диаграммах $(Mg, Fe)O - CaO - 1/2 R_2O_3$ и является нижней границей «большого» поля кианитовых эклогитов.

В его пределы попадают и все анализы эклогитов А/II, вышедшие за пределы малого поля кианитовых эклогитов, о чем говорилось выше. Однако анализы этих эклогитов отличаются низкой щелочностью от лежащих в этом же поле анализов эклогитов В/II.

В пределы увеличившегося поля кианитовых эклогитов попадает также большое число анализов эклогитов А/III (см. фиг. 7, б) и В/III (см. фиг. 8, б). Однако как те, так и другие отличаются от эклогитов А/II и В/II более высокой железистостью (табл. 6). Поэтому скорее всего их следует трактовать как нормальные бескианитовые эклогиты. В пользу последнего говорит то, что эти анализы лежат за пределами поля кианитовых эклогитов и гроспидитов на фиг. 7, в и 8, в. Поэтому нижняя граница кианитовых эклогитов может определяться не только, а возможно, и не столько щелочностью, сколько железистостью. Для окончательного решения этого вопроса нужны дополнительные данные как по природному материалу, так и экспериментальные.

Таблица 6
Сопоставление средних величин дополнительных характеристик эклогитов различного типа

Тип эклогита	Число анализов	FeO : Fe ₂ O ₃	<i>f</i>	<i>Jd</i>	П.п.п.
I	9	5,2	24	1,5	1,3
А/II	25	4,9*	23	2,6	2,4
В/II	19	5,5*	24	2,8	0,4
А/III	8	3,5	42	5,2	1,3
В/III	28	10,2	42	3,4	0,6

* Исключены анализы, в которых установлен только FeO.

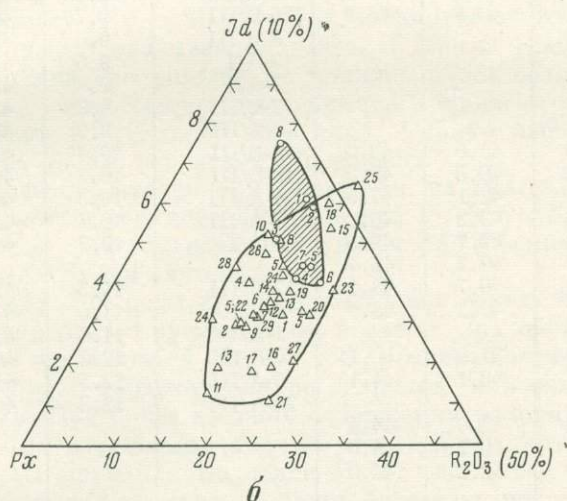
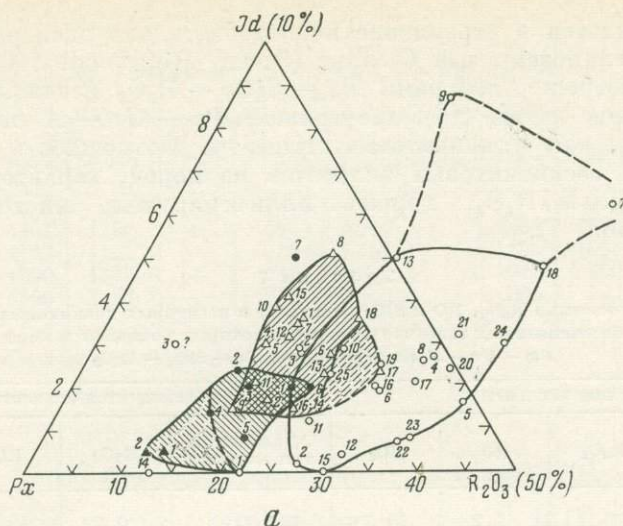
Особого внимания заслуживает тот факт, что все анализы пород типа А/II, названных Н. В. Соболевым и др. гроспидитами на основании того, что их гранат содержит более 50% гроссулярового компонента, за исключением одного (обр. 22; Sobolev et al., 1968; № Z 11), попадают в поле кианитовых эклогитов или на границу их с гроспидитами (обр. 20; Sobolev et al., 1968, № Z 28).

Следовательно, пока необходимо остановиться на каком-то одном критерии выделения гроспидитов — либо составе их гранатов, либо положении их анализов в поле гроспидитов на диаграмме (Mg, Fe)O — CaO — 1/2 R₂O₃. Нам представляется более правильным последнее, поскольку состав гранатов может изменяться также и от давления и поэтому может быть разным для изохимических аналогичных пород в зависимости от давления при их образовании. В то же время выяснение состава граната может дать ключ к определению этого давления и, с этой точки зрения, представляет особый интерес.

Изменение положения границы кианитовых эклогитов на графике (Mg, Fe)O — CaO — 1/2 R₂O₃ до граната, содержащего 26% гроссулярового компонента, так же как и появление богатого кальцием граната в породах, являющихся изохимическими аналогами кианитовых эклогитов, может явиться результатом каких-то иных, в первую очередь неравновесных парагенезисов, и этот вопрос нуждается в дополнительном изучении.

Роль щелочей

Выяснение относительной роли щелочей в эклогитах заслуживает особого внимания и прежде всего по двум причинам: 1) относительная щелочность является специфической характеристикой эклогитов определенного типа (см. табл. 6) и 2) относительное содержание щелочей, согласно Н. В. Соболеву и др., влияет на границу между полями бес-



Фиг. 10. Диаграмма $Px - Jd - R_2O_3$ для эклогитов разного типа
 а — эклогиты А/І (затитые кружки), В/І (затитые треугольники), А/ІІ (не-
 затитые кружки) и В/ІІ (незатитые треугольники); б — эклогиты А/ІІІ (круж-
 ки) и В/ІІІ (треугольники)

кианитовых эклогитов, кианитовых эклогитов и гросспидитов. На значе-
 ние щелочности как специфической характеристики эклогитов того или
 иного типа обращали внимание Колмен и др. (Coleman et al., 1965).

Наименьшей средней щелочностью (см. табл. 6) характеризуются
 эклогиты типа А, затем в порядке возрастания щелочности идут эклогиты
 типов А/ІІ, В/ІІІ и А/ІІІ. На диаграмме $Px - Jd - R_2O_3$ (фиг. 10) каж-
 дый из выделенных типов эклогитов имеет свою область распределения
 анализов. Наибольшее перекрытие характеризует эклогиты В/ІІ и
 В/ІІІ.

Роль глинозема

Среди исследователей господствует представление, что кианитовые
 эклогиты должны характеризоваться повышенной ролью глинозема, по-
 скольку последний необходим для образования кианита. Этим же, оче-

видно, объясняется и стремление использовать для экспериментальных работ высокоглиноземистый базальт (Green, Ringwood, 1967).

При рассмотрении диаграмм $Px - SiO_2 - R_2O_3$ неоднократно обращалось внимание на то, что в треугольник $Px - Gr - A$ попадают как бескианитовые, так и кианитовые эклогиты. Возможность образования кианитовых и бескианитовых эклогитов из пород, характеризующихся одинаковой ролью R_2O_3 , хорошо иллюстрируется многочисленными примерами (табл. 7).

Таблица 7

Отношения R_2O_3 , RO и SiO_2 (в мол.%) в некоторых кианитовых и бескианитовых эклогитах, анализы которых попадают в поле $Px - Gr - A$ на диаграммах $Px - SiO_2 - R_2O_3$

Кианитовые эклогиты				Бескианитовые эклогиты			
№ анализа и тип эклогита	R_2O_3	RO	SiO_2	№ анализа и тип эклогита	R_2O_3	RO	SiO_2
11-B/II	9,5	41,2	49,3	2-A/III	9,6	43,9	46,5
9-B/II	9,6	44,5	45,9	28-B/III	9,7	44,4	45,9
				3-B/III	9,8	43,1	47,1
				3-A/I	9,8	43,5	46,7
				7-A/I	9,9	43,9	46,2
				7-B/III	9,9	42,9	47,2
				23-B/III	9,9	43,1	47,0
12-B/II	10,0	41,0	49,0	18-B/III	10,0	41,2	48,7
1-B/II	10,3	40,5	49,2	19-B/III	10,3	40,2	49,5
7-B/II	10,4	42,1	47,5	4-A/III	10,3	40,8	48,8
8-B/II	10,6	43,2	46,3	7-A/III	10,7	41,9	47,4
2-B/II	10,8	39,7	49,5	5-A/I	10,9	41,6	47,6
10-B/II	10,9	40,7	48,4				
14-A/II	11,1	40,7	48,2	17-B/III	11,3	42,7	46,0
3-B/II	11,2	40,2	48,6	1-B/III	11,6	43,6	44,8
				1-A/I	11,6	41,4	46,9
4-B/II	12,0	37,8	50,1	16-B/III	12,2	41,5	46,2
1-A/II	12,7	43,1	44,1	6-A/III	12,5	41,3	46,2
				20-A/III	12,8	40,3	46,9
9-A/II	13,2	42,4	44,4				
6-A/II	13,3	40,7	46,0				
16-A/II	13,3	42,2	44,5				

Появление кианита определяется не относительной ролью R_2O_3 , а иными причинами, главнейшей из которых является, как уже отмечалось, отношение $MgO : CaO : FeO$ в исходной породе. В пользу этого свидетельствуют и экспериментальные исследования с высокоглиноземистым базальтом. Кианитовый эклогит был получен лишь при добавлении к базальту анортита, т. е. при повышении в системе относительной роли CaO (Green, Ringwood, 1967).

В то же время кианитовые эклогиты и гроспидиты, анализы которых лежат вправо от треугольника $Px - Gr - A$, содержат более высокое количество глинозема, чем бескианитовые эклогиты, попадающие в поле $Px - Gr - SiO_2$. В этом отношении прежде всего необходимо отметить кианитовые эклогиты и гроспидиты А/II, большинство из которых характеризуется повышенной ролью глинозема.

Иногда в сумме полуторных окислов значительную роль играет Fe_2O_3 (табл. 8): например, в двух анализах эклогитов типа I (1-A/I и 2-B/I), оказавшихся на графике $(Mg, Fe)O - CaO - 1/2 R_2O_3$ в поле $Ol - Gr - Px$, т. е. за пределами поля эклогитов.

Значительная роль Fe_2O_3 характерна и для некоторых эклогитов А/III (1—3,8).

Таблица 8

Роль окислов трехвалентных металлов в сумме R_2O_3 (в мол. количествах)
в эклогитах I типа

№ анализа и тип эклогита	R_2O_3	Al_2O_3	Cr_2O_3	Fe_2O_3	№ анализа и тип эклогита	R_2O_3	Al_2O_3	Cr_2O_3	Fe_2O_3
1-A/I	1802	1256	—	546	6-A/I	1684	1263	—	421
2-A/I	1123	1123	—	89	1-B/I	1152	1063	1	88
3-A/I	1390	1175	—	215	4-A/I *	947	500	9	438
5-A/I	1599	1163	—	436	2-B/I *	860	503	—	357

* Выходят за границы бескианитовых эклогитов.

Об избытке в кианитовых эклогитах SiO_2

В некоторых кианитовых эклогитах (особенно В/II) при нанесении их на диаграмму $Px - SiO_2 - R_2O_3$ обнаруживается избыток SiO_2 , благодаря чему они оказываются выше, и иногда значительно, прямой $Px - Ky$. Это явление раньше (Годовиков, 1968) связывалось с более поздними процессами, сопровождающимися привнесом SiO_2 , в частности при образовании жил альпийского типа. Однако избытку SiO_2 можно дать и другое, более вероятное объяснение.

Парагенетические ассоциации минералов на диаграмме $Px - SiO_2 - R_2O_3$ определяются реакцией $3Px + Ky \rightleftharpoons Gr + Q$. Ход этой реакции в ту или иную сторону зависит, как уже не раз указывалось, от отношения $MgO : CaO : FeO$ в системе.

При значительной роли кальция в системе гранат будет неустойчив. Он будет реагировать с кремнеземом, и вместо них образуются пироксен и кианит. При недостатке в системе SiO_2 реакция, очевидно, прекратится раньше, чем будет израсходован весь гранат, и возникнет ассоциация $Px + Gr + Ky$. При более высоком содержании кварца, вероятно, должны образоваться ассоциации сначала $Px + Ky$, а затем $Px + Ky + Q$.

В некоторых случаях отношение $MgO : CaO : FeO$ может быть, очевидно, таковым, что реакция не будет протекать ни в ту, ни в другую сторону, т. е. установится невариантное равновесие, и образуется парагенезис $Px + Gr + Ky + Q$. Именно такое положение может иметь место в ряде рассмотренных кианитовых эклогитов, точки которых на диаграмме $Px - SiO_2 - R_2O_3$ оказываются выше прямой $Px - Ky$, тогда как при описании парагенезиса указываются $Px + Gr + Ky + Q$.

Таблица 9

Показатель железистости (f) для кианитовых эклогитов и гроспидитов, обнаруживающих избыток SiO_2 на диаграмме $Px - SiO_2 - R_2O_3$

№ анализа и тип эклогита	f	№ анализа и тип эклогита	f
7-A/II	33	15-B/II	23
13-A/II	22	18-B/II	22
18-A/II	18		
5-B/II	16	Среднее из 8 анализов	21
13-B/II	12		
14-B/II	19	Среднее из 7 анализов (без анализа 7)	17

Особо надо отметить, что гранат и пироксен в таких породах должны иметь строго фиксированный экстремальный состав, определяемый в первую очередь температурой и давлением.

Сопоставление особенностей анализов эклогитов, характеризующихся ассоциацией $Px + Gr + Ky + Q$, показывает, что они отличаются очень низкой железистостью (табл. 9). Если исключить один из анализов с $f = 33$ (7-А/II), то для остальных семи анализов средняя величина f составит 17, что существенно ниже этой характеристики практически у всех рассмотренных эклогитов, в том числе и эклогитов I (см. табл. 6).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенный материал подтверждает целесообразность выделения среди эклогитов установленных ранее типов (Годовиков, Кеннеди, 1968^{1,2}; Godovikov, Kennedy, 1968). Вместе с тем ясно, что целый ряд вопросов, и прежде всего вопрос о границе между кианитсодержащими и бескианитовыми породами (Годовиков, 1968) в зависимости от щелочности породы, нуждается в дополнительном исследовании, тем более, что положение указанной границы зависит также от давления и температуры, определяющих и составы сосуществующих гранатов и пироксенов. Решение этих вопросов позволит использовать составы указанных минералов для целей петрологической баро- и термометрии. Важную роль в их решении должен сыграть эксперимент, в том числе с углекислотой и водным паром.

В заключение автор считает своим приятным долгом выразить признательность А. М. Дорошеву за помощь в сборе аналитического материала и его пересчете, а также Н. В. Соболеву, содействовавшему сбору более полного фактического материала и обратившего внимание автора на возможную роль щелочей в изменении границ эклогитов разного типа.

ЛИТЕРАТУРА

- Бобревич А. П., Смирнов Г. И., Соболев В. С. К минералогии ксенолитов гроссуляр-пироксен-дистеновой породы (гросидита) из кимберлитов Якутии. — Геол. и геофиз., 1960, № 3.
- Годовиков А. А. Отношение $CaO : MgO : FeO$ и минералогический состав эклогитов. — Докл. АН СССР, 1968, 179, № 3.
- Годовиков А. А., Кеннеди Дж. К. Эклогиты. Сборник, посвященный 60-летию академика В. С. Соболева. Т. I. Изд-во «Наука», 1968.
- Годовиков А. А., Кеннеди Дж. К. Поведение толеитового базальта при высоких температурах и давлениях и условиях образования эклогитов. — Тезисы докладов VIII Всесоюзного совещания по экспериментальной и технической минералогии и петрографии. Новосибирск, 1968.
- Маракушев А. А. Проблемы минеральных фаций метаморфических и метасоматических горных пород. Изд-во «Наука», 1965.
- Соболев Н. В., Кузнецова И. К. Новые данные по минералогии эклогитов из кимберлитовых трубок Якутии. — Докл. АН СССР, 1965, 163, № 2.
- Соболев Н. В., Кузнецова И. К. Минералогия алмазных эклогитов. — Докл. АН СССР, 1966, 167, № 6.
- Удовкина Н. Г. К вопросу об эклогитизации ультраосновных пород в южной части хребта Марун-Кеу. — Труды ИГЕМ АН СССР, 1959, вып. 32.
- Чесноков Б. В. Рутилсодержащие эклогиты Шубинского месторождения на южном Урале. — Изв. выпш. учебн. завед., серия «Геология и разведка», 1959, № 4.
- Alderman A. R. Eclogites in the neighbourhood of Glenelg Inverness-shire. — Quart. J. Geol. Soc. London, 1936, 92.
- Angel F., Schaidler F. Granat und Omphazit aus dem Eklogit des Gertrusk (Saulpe, Kärnten). — Naturwiss. Beitr. Kärntens, 1950, 58.
- Borg I. Y. Glaucophane schists and eclogites near Healdsburg, California. — Bull. Geol. Soc. America, 1956, 67.
- Briere J. Les eclogites françaises. Leur composition minéralogique et chimique; leur origine. — Bull. Soc. Franc. Min., 1920, 43.
- Cohen L., Ito K., Kennedy G. C. Melting and phase relations in an anhydrous basalt to 40 kilobars. — Amer. J. Sci., 1967, 265, № 6.
- Coleman R. G., Lee D. E., Beatty L. B., Brannock W. W. Eclogites and eclogites: their differences and similarities. — Bull. Geol. Soc. America, 1965, 76, № 5.

- Engel A. E. Y., Engel C. G. Igneous rocks of the East Pacific Rise.— *Science*, 1964, 146.
- Escola P. On the eclogites of Norway. Videnskapsselskapets Skrifter. I. Mat.-Naturv. Kl., 1921, № 8.
- Godovikov A., Kennedy G. Kyanite eclogite.— *Contribs Mineral. Petrol.*, 1968, 19.
- Green T. H. An experimental investigation of sub-solidus assemblages formed at high pressure in high-alumina basalt, kyanite, eclogite and grosspyrite composition.— *Contribs Mineral. Petrol.*, 1967, 16, № 1.
- Green H., Ringwood A. E. An experimental investigation of the gabbro to eclogite transformation and its petrological application.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 1967, 31, № 5.
- Hahn-Weinheimer P. Geochemische Untersuchungen an den ultrabasischen Gesteinen der Münchberger Gneissmasse Fichtelgebirge.— *Neues Jahrb., Mineral.*, 1959, 92, № 3.
- Haüy R. J. *Traité de minéralogie*, t. IV. 2-e ed. Paris, 1822.
- Hentschel H. Der Eklogit von Gilsberg im Sächs. Granulitgebirge und seine metamorphen Umwandlungsstufen.— *Tschermaks mineral. und petrogr. Mitt.*, 1937, 49.
- Hezner L. Ein Beitrag zur Kenntnis der Eklogite und Amphibolite mit besonderer Berücksichtigung der Vorkommnisse des mittleren Ötztals.— *Tschermaks mineral. und petrogr. Mitt.*, 1903, 22.
- Knorring O. von, Kennedy W. Q. The mineral paragenesis and metamorphic status of garnet-hornblende-pyroxene-scapolite gneiss from Ghana (Gold Coast).— *Mineral. Mag.*, 1958, 31.
- Larsen E. S., Irving J., Gonyer F. A. Petrologic results of a study of the minerals from the Tertiary volcanic rocks of the San Juan Region, Colorado.— *Amer. Mineralogist*, 1938, 23.
- Leonhard K. S. Charakteristik der Felsarten. Heidelberg, 1823.
- Lokka L. Neuere chemische Analysen von finnischen Gesteinen.— *Bull. Commiss. geol. Finlande*, 1934, 105.
- Nixon P. H., Knorring O. von, Rooke J. M. Kimberlites and associated inclusions of Basutoland: A mineralogical and geochemical study.— *Amer. Mineralogist*, 1963, 48.
- O'Hara M. J. A garnet-hornblende-pyroxene rock from Glenelg, Inverness-shire.— *Geol. Mag.*, 1960, 97.
- Philipsborn H. V. Die Mineralkomponenten des Pyroxengranulits von Hartmannsdorf.— *Chem. Erde*, 1930, 5.
- Shido F. Notes on rock-forming minerals (9). Hornblende-bearing eclogite from Gongen-yama of Higasi-Akai in the Bessi district, Sikoku.— *J. Geol. Soc. Japan*, 1959, 65, № 770.
- Smulikowski K. Petrographical notes on some eclogites of the East Sudetes.— *Acad. sci. polon., ser. geol.*, 1960, 8, № 1.
- Smulikowski K. Le problème des eclogites.— *Geol. sudetica*, 1964, 1.
- Sobolev N. V., Kuznetsova I. K., Zyzin N. I., Petrology of grosspyrite xenoliths from Zagadochnaja kimberlite pipe in Yakutia.— *J. Petrol.*, 1968, 9.
- Switzer G. Eclogite from the California glaucophane schists. *Amer.— T. Sci.*, 1945, 243.
- Tilley C. E. The paragenesis of kyanite eclogites.— *Mineral. Mag.*, 1936, 24.
- Wagner P. A. The diamond fields of Southern Africa. Transvaal Leader, Johannesburg, 1914.
- Wieseneder H. Beiträge zur Kenntnis der ostalpinen Eklogite.— *Mineral. und petrogr. Mitt.*, 1934, 46.
- Williams A. F. The genesis of the diamond. London, 1932.
- Wiseman G. The central and southwest Highland epidiorites; a study in progressive metamorphism.— *Quart. J. Geol. Soc.*, London, 1934, 90.
- Yoder H. S., Tilley C. E. Origin of basaltic magmas.— *J. Petrol.*, 1962, 3, № 3.
- Zwart H. J., Corvalen J., James H. L. et al. A scheme of metamorphic facies for the cartographic representation of regional metamorphic belts.— *IUGS Geol. Newsletter*, 1967, № 2.

И. П. ИВАНОВ, В. Ф. ГУСЫНИН, Ю. Е. ГОРБАТЫЙ,
М. Б. ЭПЕЛЬБАУМ, М. А. ГЛАГОЛЕВА

Институт физики твердого тела АН СССР, Москва

К ВОПРОСУ О ГИДРОТЕРМАЛЬНОМ СИНТЕЗЕ ГИДРОКСИЛ-СОДАЛИТА И КАРБОНАТ-СОДАЛИТА

При изучении минеральных равновесий в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ был синтезирован водусодержащий содалит. Среди минералов группы содалита этот член, который теоретически должен содержать гидроксильную группу вместо хлора или серы, изучен очень слабо. По предложению О. А. Воробьевой, занимавшейся изучением природных содалитов, такой содалит был назван гидросодалитом (Герасимовский и др., 1960).

Этот минерал ранее был синтезирован Виаром и Мишель-Леви (Wyart, Michel-Levi, 1949) в гидротермальных условиях при температурах 420—600° С. Они тоже назвали эту фазу гидросодалитом. Р. Баррер и Е. Уайт (1956), синтезировавшие минерал со структурой содалита из гелей состава $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ в растворе NaOH при температурах 350—420° С, назвали его «основным» содалитом. Занд, Рой и Осборн (Sand et al., 1957), изучавшие равновесия в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$, приводят диаграммы, на которых этот минерал устойчив в ассоциации с нефелином и корундом при температурах до 700° С и давлении 1000 кг/см^2 (фиг. 1), причем они не достигли температуры разложения содалита. Они назвали этот минерал гидроксил-содалитом, но описания его свойств не привели.

Мы проследили устойчивость этой фазы при более высоких температурах. Выше 700° С она легко кристаллизуется со 100%-ным выходом из навесок, отвечающих составу содалита, которые были приготовлены нами по «гелевому» методу Роя (Sand et al., 1957). При температуре $825 \pm 5^\circ \text{C}$ и давлении 1000 кг/см^2 водусодержащий содалит разлагается на нефелин и гидрат окиси натрия (раствор).

Прежде чем далее рассматривать вопрос об устойчивости водусодержащего содалита в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$, необходимо дать определение его как фазы, которая может существовать в данной системе. Известная склонность минералов содалитовой группы к изоморфным замещениям в анионной части позволяет синтезировать содалиты, содержащие в качестве внутрикаркасных ионов анионы большой группы кислот. Но при изучении системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ речь может идти только о таком содалитовом минерале, в котором в качестве внутрикаркасного иона выступает анион OH^- и в структуре не имеется других анионов, занимающих те же позиции. Этот минерал, отвечающий идеализированной формуле $\text{Na}_8 [\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}] (\text{OH})_2$, мы здесь и будем называть гидроксил-содалитом. Тогда, например, гидросодалит, синтезированный О. К. Мельниковым и Б. Н. Литвиным (1965) и содержащий гидроксильные группы, не подходит под данное нами определение, поскольку в нем, как это следует из химического анализа, имеется Cl и, как показали нейтронографические исследования В. И. Букина и Е. С. Макарова (1967), им занята часть позиций в центрах кубооктаэдров, тогда как часть ионов

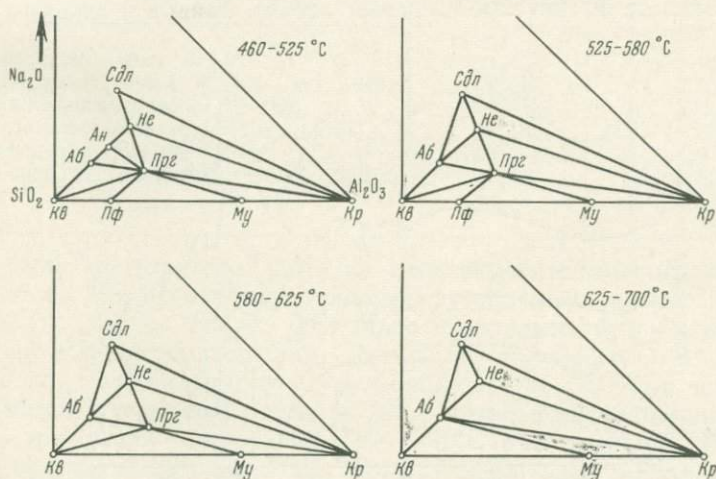
гидроксила, объединяясь в дитетраэдрические группы $[O_4H_4]^{4-}$, замещает кремнекислородные тетраэдры SiO_4 (точнее, происходит замена Si^{4+} на $4H^+$). Впрочем, последнее обстоятельство не противоречит нашему определению, и это можно учесть в теоретической формуле $Na_8Al_6Si_{6-x}(H_4)_x \cdot O_{24}(OH)_2$.

Разложение гидроксил-содалита должно отвечать реакции дегидратации в системе. Этот вопрос представляет несомненный геологический интерес, так как в литературе описаны примеры изверженных пород, где водосодержащий содалит оказывается устойчивым при весьма высоких температурах. Так, В. И. Герасимовский и др. (1960) указывают, что эта фаза находится в первично-магматическом парагенезисе с нефелином и калиевым полевым шпатом.

С другой стороны, эксперименты по системам $Na_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ и $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ показывают, что все гидроксилсодержащие фазы в этих системах, за исключением только рассматриваемого содалита, разлагаются при значительно более низких температурах. Как видно из фиг. 1, при давлении 1000 кг/см^2 температура разложения анальцима (реакция $An = Ab + He + H_2O$) равна 550°C ; пирофиллита (реакция $Pf = 3Kv + And + H_2O$) — 580°C (по нашим данным 490°C); парагонита (реакция $Pr = Ab + Kr + H_2O$) — 625°C . Более высокую температуру разложения имеет мусковит в реакции $Ms = Kfs + Kr + H_2O$, которая разными исследователями оценивается в интервале $636-690^\circ \text{C}$ (Жариков и др., 1969). Таким образом, даже мусковит разлагается при температуре примерно на 150° ниже, чем исследуемый гидроксил-содалит.

Объяснение этой аномалии мы попытались найти путем изучения физических свойств и состава кристаллов синтезированного гидроксил-содалита. Оказалось, что в так называемом гидроксил-содалите в значительной степени присутствует анион CO_3^{2-} . Углекислота непроизвольно вносится в систему вместе с исходной навеской, с водой и с другими агентами в зависимости от техники и методики эксперимента. Это обстоятельство оставалось незамеченным предыдущими исследователями.

После того как был установлен этот факт, в ряде опытов по синтезу содалита мы специально вводили в систему углекислоту в виде раствора

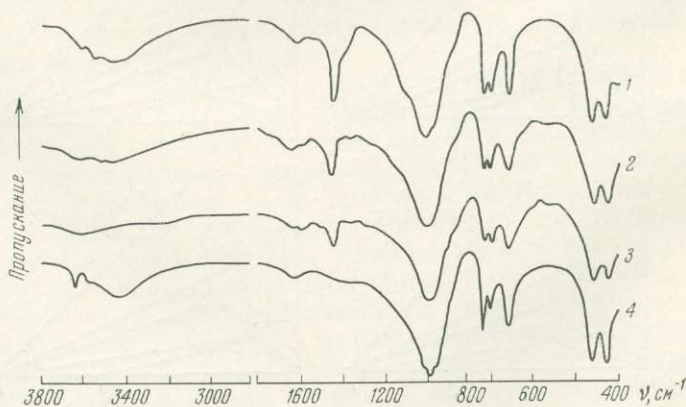


Фиг. 1. Устойчивые ассоциации минералов в системе $Na_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ в зависимости от температуры и состава
 Kv — кварц; Ab — альбит; An — анальцим; Pf — пирофиллит; He — нефелин; Pr — парагонит; Mu — муллит; Kr — корунд; Cdl — гидроксил-содалит (Sand, Roy, Osborn, 1957)

Na_2CO_3 . В таких опытах синтезировался карбонат-содалит, в котором ион CO_3^{2-} входит в структуру в качестве внутрикаркасного аниона. ИК-спектры синтезированных нами гидросодалитов (фиг. 2) всегда содержали более или менее интенсивную полосу поглощения при 1430 см^{-1} , которая относится к антисимметричным валентным колебаниям ν_3 плоской треугольной молекулы CO_3^{2-} . Наличие заметного поглощения при 3640 см^{-1} , т. е. в области валентных колебаний группы $\text{O} - \text{H}$, не может служить достаточным критерием для отнесения образца к гидроксил-содалиту, точно так же, как отсутствие полос, которые могут быть приписаны комплексным анионам (например, образец гидросодалита с существенным содержанием Cl^- , синтезированный О. К. Мельниковым и Б. Н. Литвиным). Только наличие полос поглощения, относящихся к CO_3^{2-} или к другим комплексным анионам, позволяет уверенно классифицировать образец как не относящийся к гидроксил-содалиту изучаемой системы. В процессе многочисленных опытов с различными гелевыми смесями у нас иногда синтезировались содалиты со значительным количеством гидроксила, если судить по поглощению валентных колебаний $\text{O} - \text{H}$, но во всех этих случаях спектры имели также полосу поглощения при 1430 см^{-1} , характерную для CO_3^{2-} . Вероятнее всего, мы при этом имели дело с водусодержащим содалитом типа синтезированного О. К. Мельниковым и Б. Н. Литвиным, но с ионами CO_3^{2-} вместо Cl^- .

Дифференциальные кривые нагревания гидросодалита (фиг. 3) имеют эндотермический эффект около 860°C (840°C , по Букину и Макарову, 1967). Поскольку этот эффект связывается лишь с потерей гидроксильных групп из содалитового каркаса, он не может считаться характерным для гидроксил-содалита, отвечающего данному нами выше определению. На фиг. 3 приводится также термограмма синтезированного нами карбонат-содалита, на которой имеется два эндотермических эффекта, один из которых при 1100°C отвечает разложению содалита и имеет значительную величину. Дифференциальные кривые нагревания содалитов, полученных из смеси, приготовленной по гелевому способу, примененному Зандом, Роем и Осборном при изучении системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$, показывают большое сходство с термограммами карбонат-содалита.

И, наконец, периоды решетки получавшихся в наших опытах содалитов и их показатели светопреломления весьма близки к таковым для кар-

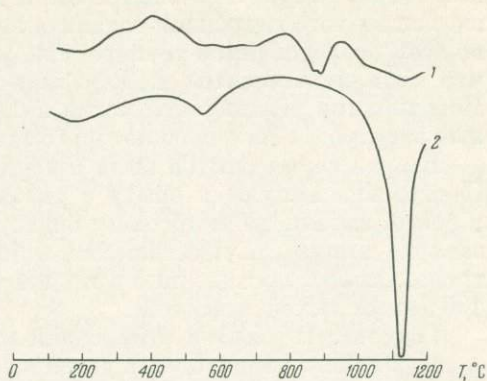


Фиг. 2. ИК-спектры поглощения проб синтезированного содалита

1 — CO_3 -содалит; 2 — содалит опыта 62 (гелевая смесь 18); 3 — содалит опыта 199 (гелевая смесь 52); 4 — содалит О. К. Мельникова

бонат-содалита. В табл. 1 приводятся данные по параметрам ячейки и показателям светопреломления типичных для наших опытов гидросодалита и карбонат-содалита, а также некоторых содалитов по литературным данным. Как видно из таблицы, наш гидросодалит и гидросодалит Виара и Мишель-Леви ближе к карбонат-содалиту, в то время как гидросодалит О. К. Мельникова и Б. Н. Литвина — к хлор-содалиту.

Приведенные материалы позволяют сделать заключение о том, что мы, а также, вероятно, Занд, Рой и Осборн, исследуя равновесия в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$, имели дело не с чистым гидроксил-содалитом, а с содалитом, который в качестве внутрикрасного аниона, наряду с группой $(\text{OH})_2$, содержал анион CO_3^{2-} . Этим можно объяснить столь высокую температуру его разложения. Анализ литературных данных показал, что во всех случаях как искусственные, так и природные гидросодалиты в разных количествах содержат углекислоту или хлор и серу. Поэтому неудивительно, что в природных условиях этот минерал находится в изверженных породах в парагенезисе с нефелином и калиевым полевым шпатом.



Фиг. 3. Кривые дифференциально-термического анализа

1 — карбонат-содалит, синтезированный нами;
2 — содалит, синтезированный О. К. Мельниковым

Таблица 1

Показатели светопреломления и параметры решетки минералов группы содалита

Минерал	Показатель светопреломления	a , Å
Гидросодалит (опыт № 99)	1,474	9,018
Гидросодалит (Wyart, Michel-Levi, 1949)	1,478	9,020
Карбонат-содалит (опыт № 168)	1,475	9,002
Гидросодалит (Букин, Макаров, 1967)	1,482	8,887
Хлор-содалит (Taylor, 1967)	1,484—1,486	8,877
Хлор-содалит, синтезированный нами (опыт № 236)	1,482	8,865

Нами была предпринята попытка синтезировать чистый гидроксил-содалит, чтобы затем изучить температуру его разложения в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$. Для этого необходимо было максимально очистить систему от загрязнений. Все опыты проводились в экзоклаве системы Ф. В. Сыромятникова (Сыромятников и др., 1962) в заваренных золотых ампулах, имеющих длину 40 мм, диаметр 7 мм и толщину стенки 0,2 мм, в интервале температур 550—850° С при давлении 1000 атм. Исходная навеска составляла 100—200 мг, коэффициент заполнения ампулы водой или раствором рассчитывался по таблицам Кеннеди (Kennedy, 1950). Длительность опытов составляла от 8 час (время практически полной раскристаллизации) до 4—5 суток.

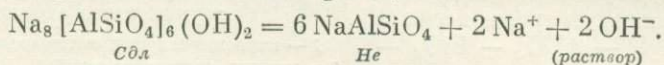
В первой серии опытов навеска, отвечающая составу содалита по соотношению окислов Na_2O , Al_2O_3 и SiO_2 , бралась в виде порошка из специально приготовленного стекла. Это стекло не содержало углекислоты, что проверялось методом ИКС. Ампула заполнялась дважды дистиллирован-

ной водой. Результаты опытов были таковы: мы получили вместо ожидавшегося чистого гидроксил-содалита нефелин (85—95%) и содалит (5—15%) во всем исследованном температурном интервале. Причем анализ показал, что содалит относится к карбонат-содалиту ($N = 1,478$; $a = 9,01 \text{ \AA}$). Источниками углекислоты могли являться воздух в ампуле, вода и угольный электрод, с помощью которого заваривались ампулы в вольтовой дуге.

Вторая серия опытов была проведена в более «стерильных» условиях. Подготовка ампулы к опыту с указанной выше навеской производилась в боксе, заполненном аргоном; бидистиллят брался свежеприготовленным; заварка ампулы осуществлялась в боксе с помощью вольфрамового электрода. Опыты, проведенные в тех же условиях, что и в первой серии, дали 100%-ный выход нефелина.

Результаты опытов этих серий можно истолковать различно.

1. Не было найдено поле устойчивости гидроксил-содалита вследствие того, что в растворе была недостаточно высокая активность иона натрия для смещения равновесия влево в реакции:



2. Кинетика реакции в наших опытах такова, что вместо стабильного гидроксил-содалита кристаллизуется метастабильный нефелин.

3. Гидроксил-содалит в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ без примесей других анионов в исследованном интервале температур при давлении 1000 атм не имеет поля устойчивости и, вполне возможно, вообще не существует.

Для проверки первого допущения была проведена третья серия опытов. От второй серии она отличалась тем, что в ампулу вводился не бидистиллят, а специально приготовленный раствор NaOH, молярность которого в опытах постепенно увеличивалась от 1 до 17 M, что отвечало концентрациям от 4 до 46 вес. % NaOH в растворе. Освобождение раствора от карбоната натрия производилось путем «высаливания» последнего и центрифугированием раствора с последующей его декантацией. В части опытов вместо стекла использовался чистый синтетический нефелин. При концентрации NaOH от 0 до 11% образуется нефелин. При более высокой концентрации (от 18 до 32%) вместо нефелина образуется новая фаза, которая пока не идентифицирована. По оптическим данным, она близка к натродэвину (вытянутые таблички прямого погасания, положительного удлинения, $n'_e = 1,519$; $n'_o = 1,540$), по рентгеновским — отлична от последнего (d/n , соответствующие наиболее сильным отражениям — 3.002; 2.852; 2.576,2; 526,1.762; 1.674). Повышение концентрации NaOH выше 32% дает после закалки аморфную массу. Результаты этих опытов интересно сопоставить с данными Б. Н. Литвина (устное сообщение). При температурах ниже 550° в растворах с концентрацией NaOH до 15% у него образуется нефелин, от 15 до 25 — натродэвин и свыше 25% — гидросодалит. Как видно из сравнения наших данных с приведенными, нефелин устойчив в достаточно концентрированных растворах NaOH при более высоких температурах. Но вместо натродэвина здесь образуется новая фаза, а содалит при отсутствии других дополнительных анионов в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ не синтезируется.

Для выяснения роли кинетического фактора нами были продолжены опыты второй серии, длительность которых была существенно увеличена. Однако во всех этих опытах синтезировался только нефелин.

Таким образом, мы приходим к выводу, что гидроксил-содалит в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при исследованных T и P не образуется. Поэтому в диаграммах Занда, Роя и Осборна (Sand et al., 1957), показанных на фиг. 1, стабильная ассоциация $\text{Сдл} - \text{Не} - \text{Кр}$ не должна иметь места.

Далее кратко остановимся на характеристике «карбонат-содалита», имеющего формулу $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6(\text{CO}_3^{2-}, \text{OH}^-) \cdot aq$. Мы обратим внимание на то, что в наших экспериментах он синтезировался без всяких затруднений; более того, от него трудно было «избавиться», а в природных условиях он отсутствует. В последнем легко можно убедиться, если просмотреть справочники по минералогии: среди минералов группы содалита мы нигде не обнаружим члена, отвечающего карбонат-содалиту.

Встает вопрос, как объяснить тот факт, что карбонат-содалит легко синтезируется в лабораторных условиях, но не образуется в природных условиях, где в растворах недостатка в углекислоте нет. Естественно это объяснить тем, что в природных растворах кроме углекислоты присутствует хлор. При высоких температурах его активность значительно выше активности углекислоты. Поэтому вместо карбонат-содалита образуется хлор-содалит.

Для проверки этого предположения была проведена еще одна серия опытов по гидротермальному синтезу содалита из стекла нефелинового состава в присутствии солей NaCl и Na_2CO_3 . К 200 г тонкоизмельченного стекла в золотую ампулу с водой прибавлялось 50 мг смеси двух солей. Температура 600°C , давление 1000 кг/см^2 . Содержание NaCl и Na_2CO_3 в солевой смеси дано в табл. 2.

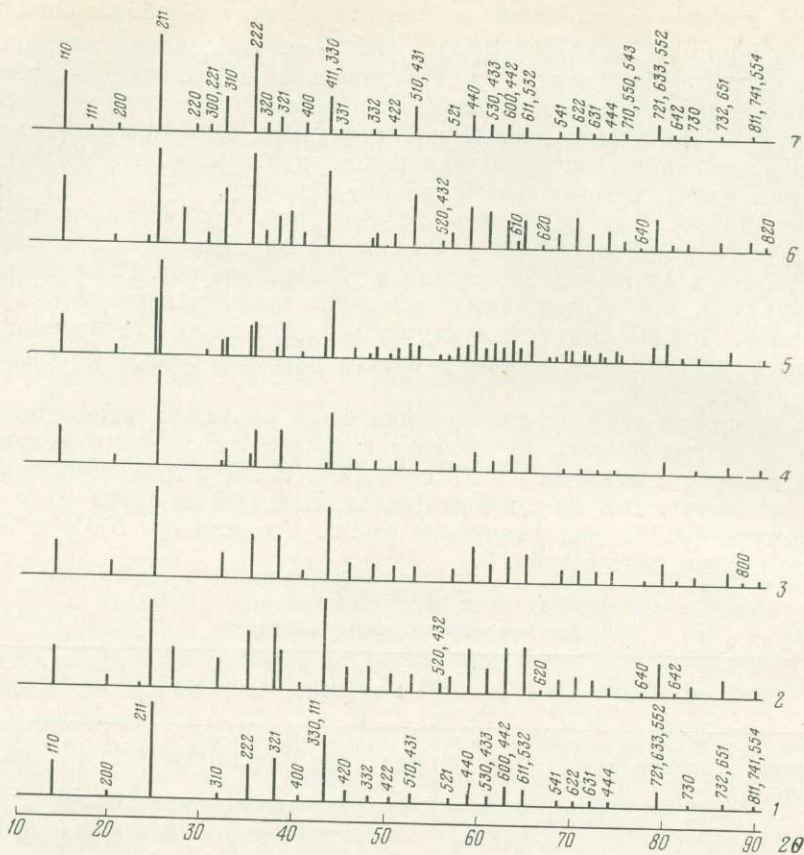
Таблица 2
Составы солевых смесей в опытах

№ опыта		1	2	3	4	5	6	7
Содержание в смеси двух солей, вес. %	NaCl	100	80	66,6	50	33,3	20	0
	Na_2CO_3	0	20	33,3	50	66,6	80	100

Из приведенных на фиг. 4 рентгенограмм образцов, полученных в результате синтеза, можно заключить, что во всех случаях, кроме опытов № 2 и № 6, в которых имеется некоторое количество примеси вещества с отражениями, соответствующими 3,81; 3,30 и 2,33 Å, получены практически чистые содалитовые минералы.

Рентгенограммы содалитов, полученных в опытах № 2—4, близки к рентгенограмме хлор-содалита (опыт № 1). Так же как и хлор-содалит, полученные минералы относятся к пространственной группе $P43n$; следует только отметить небольшое увеличение параметра решетки ($\sim 8,880 \text{ Å}$ вместо $8,868 \text{ Å}$ для Cl -содалита в опыте № 1). На рентгенограмме содалита из опыта № 4 ($\text{NaCl} : \text{Na}_2\text{CO}_3 = 1 : 1$) имеется несколько слабых линий, которые могут быть отнесены к содалиту, близкому по параметру решетки к карбонат-содалиту, и при дальнейшем увеличении содержания Na_2CO_3 в навеске (опыт № 5) получена смесь двух содалитов с преобладанием (судя по интенсивности отражений) минерала, близкого к хлор-содалиту. В опытах № 6 (80 : 20) и № 7 (100 : 1) получился карбонат-содалит с отражениями, соответствующими пространственной группе $P43m$. Но в опыте № 6 параметр ячейки несколько меньше, чем в опыте № 7 ($8,991 \text{ Å}$ вместо $9,002 \text{ Å}$). Приводим значения параметров решетки содалитов, синтезированных при различном соотношении солей в исходной смеси:

№ опыта	Параметр ячейки, Å	№ опыта	Параметр ячейки, Å	№ опыта	Параметр ячейки, Å
1	8,868	4	8,878	6	8,991
2	8,880	5	8,878—9,009	6'	8,886
3	8,876	5'	8,882	7	9,002

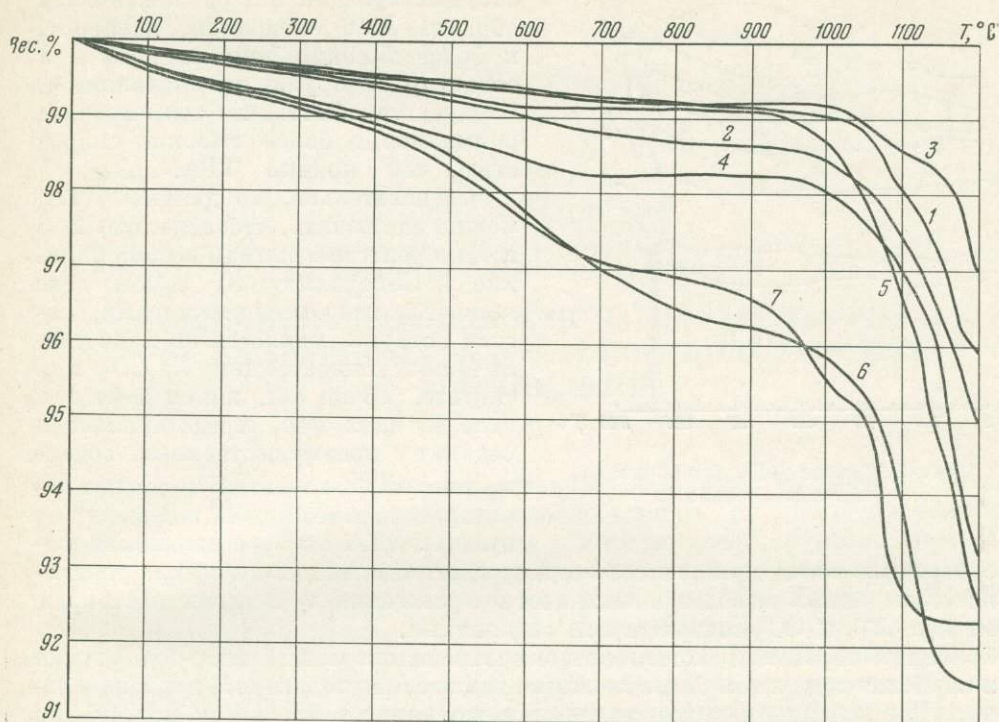


Фиг. 4. Рентгенограммы образцов, синтезированных в присутствии солевых смесей, указанных в табл. 2 (1—7 — номера опытов)

Следует обратить внимание на то обстоятельство, что в опыте № 4 при равном количестве NaCl и Na_2CO_3 в подавляющем количестве синтезировался минерал, близкий к хлор-содалиту. Точно так же в опыте № 5, в котором концентрация Na_2SO_3 в 2 раза больше, чем концентрация NaCl , преимущественно синтезируется хлорсодержащий содалит. Поэтому если учесть, что для образования хлор-содалита из 200 мг исходного стекла требуется 25,6 мг, а солевая смесь в опыте № 4 содержала 25 мг NaCl , то можно предположить, что реакция протекала без существенного участия Na_2CO_3 . В опыте № 5, когда имеющиеся 17 мг NaCl были израсходованы, что по расчету дает 66% хлор-содалита, оставшееся стекло вступило в реакцию с Na_2CO_3 с образованием меньшего количества CO_3 -содалита. В то же время в опыте № 6, где, казалось бы, должно образоваться около 40% хлорсодержащего содалита, получается один минерал, близкий к карбонат-содалиту. Это, вероятно, указывает на возможность частичного вхождения Cl^- в решетку.

Было проведено два дополнительных опыта (№ 5' и 6'), в которых отношение солей было такое же, как в опытах № 5 и 6, но общее количество солей по отношению к навеске стекла в 4 раза больше. В обоих случаях синтезировался содалит, близкий по рентгеновским данным к хлор-содалиту, но с несколько более высоким значением параметра ячейки (до 8,886 Å).

Таким образом, если судить по рентгенограммам синтезированных в опытах № 4 и 5 содалитов, не наблюдается непрерывный изоморфный ряд между хлор- и карбонат-содалитами. В то же время, по-видимому, хлор-



Фиг. 5. Кривые ТГА для образцов, указанных в табл. 2

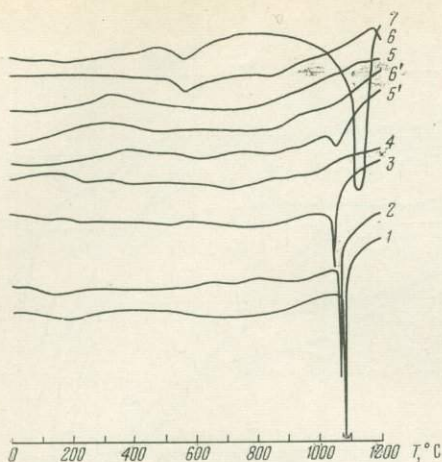
содалит может содержать в своей решетке некоторое количество ионов CO_3^{2-} , и, наоборот, в карбонат-содалите часть позиций может быть занята Cl^- .

Очевидно, активность Cl^- значительно выше, чем CO_3^{2-} , и в тех случаях, когда его достаточно для образования содалита, несмотря на более высокую концентрацию CO_3^{2-} , всегда образуется содалит с преимущественным содержанием хлора.

На фиг. 5 приведены кривые ТГА, которые показывают, что содалит из опыта № 6 при нагревании ведет себя так же, как и карбонат-содалит (опыт № 7), содалиты № 2 и 3 по характеру кривых потери веса подобны хлор-содалиту, а содалиты № 4 и 5 по величине потери при 700—1000° С близки к хлорсодержащему содалиту, но по общей величине потери веса при 1200° С приближаются к карбонат-содалиту.

Рентгенограммы образцов, обожженных при 1200° С, разделяются на две группы: 1, 2, 3 и 4 не обнаруживают сколько-нибудь значительных изменений по отношению к исходным образцам, что характерно для хлор-содалита, разлагающегося, по-видимому, при более высоких температурах; образцы же 6 и 7 разложились полностью с образованием нефелина. В образце 5, который состоял из смеси двух содалитов, хлор-содалитовая фаза практически сохранилась, в то время как содалит с преимущественным содержанием CO_3^{2-} исчез.

Дифференциальные кривые нагревания (фиг. 6) синтезированных содалитов показывают по мере уменьшения концентрации Cl^- в солевой смеси постепенное уменьшение величины эндотермического эффекта при 1080° С, характерного для чистого хлор-содалита и проявляющегося на его термограммах в виде узкого интенсивного пика. Уменьшение пика сопровождается его смещением к более низким температурам и значительным расширением. Характерный для карбонат-содалита эндотермический эффект,



Фиг. 6. Кривые ДТА для образцов, указанных в табл. 2

отношения солей при синтезе подтверждает сделанный на основе рентгеновских данных вывод о возможности ограниченных твердых растворов между Cl^- - и CO_3^{2-} -содержащими содалитами.

Таким образом, действительные соотношения между хлор-содалитами и карбонат-содалитом более сложные, чем это предполагалось первоначально. Для исчерпывающего решения этого вопроса требуется постановка систематических экспериментальных исследований.

ЛИТЕРАТУРА

- Баррер Р., Уайт Е. Гидротермальная химия силикатов. Синтетические кристаллические алюмосиликаты натрия. — В кн. «Физическая химия силикатов». ИЛ, 1956.
- Букин В. И., Макаров Е. С. Кристаллическая структура гидросодалита по данным нейтронной дифракции. — Геохимия, 1967, № 1.
- Герасимовский В. И., Поляков А. И., Воронина Л. П. Гидросодалит — породообразующий минерал нефелиновых сиенитов Ловозерского массива. — Докл. АН СССР, 1960, 131, № 2.
- Жариков В. А., Иванов И. П., Фоанрев В. И., Дюжикова Т. М., Шмонов В. М. Исследование системы $\text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$. — В кн. «Проблемы геологии минеральных месторождений, петрологии и минералогии». Т. 2. Изд-во «Наука», 1969.
- Мельников О. К., Литвин Б. Н. Гидротермальный синтез монокристаллов содалита $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6(\text{OH}, \text{Cl})_2$. — Кристаллография, 1965, 10, вып. 2.
- Сыромятников Ф. В., Иванов И. П., Макарова А. П. Новая конструкция экзоклава и ее возможности по экспериментированию в условиях закрытой и открытой системы при температуре 800—1000° и давлении до 1000—1200 кг/см². — В кн. «Экспериментальные исследования в области глубинных процессов». Изд-во АН СССР, 1962.
- Kennedy G. C. Pressure-volume-temperature relations in water at elevated temperatures and pressures. — Amer. J. Sci., 1950, 248.
- Sand L. B., Roy R., Osborn E. F. Stability relations of some minerals in the $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ system. — Econ. Geol., 1957, 52, N 2.
- Taylor D. The sodalite group minerals. — Contribs. Mineral. and Petrol., 1967, 16, № 2.
- Wyart J., Michel-Levy M. Crystallisation du melange $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}\text{AlSiO}_4$ en presence d'eau sous pression. — C. r. Acad. sci. Paris, 1949, 229, № 2.

соответствующий его разложению, в образце № 6 смещается, наоборот, к более высоким температурам и в содалите № 5 уже не проявляется. Следует учитывать, что термограммы снимались с более высокой скоростью, чем кривые ТГА.

Следовательно, по данным ДТА, можно заключить, что содалиты 2, 3 и 4, по рентгенограммам весьма близкие к Cl^- -содалиту, на самом деле являются твердыми растворами, состав которых меняется по мере увеличения концентрации Na_2CO_3 при синтезе. Точно так же содалит 6 и одна из двух фаз, представляющая содалит с преимущественным содержанием CO_3^{2-} , в опыте 5 содержат некоторое количество Cl^- . Изменение кривых ДТА по мере изменения со-

С. П. КОРИКОВСКИЙ

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

ВЛИЯНИЕ ГЛУБИНОСТИ НА ПАРАГЕНЕЗИСЫ НЕДОСЫЩЕННЫХ K_2O ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТЫХ МЕТАПЕЛИТОВ

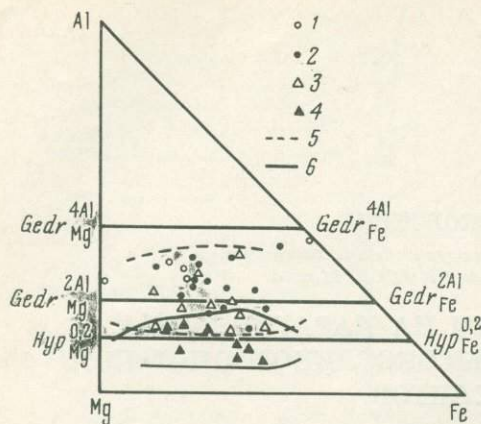
Признаком недосыщенности метапелитов калием служит не только отсутствие мусковита и калиевого полевого шпата, но и широкое развитие парагенезисов с жедритом, а также с антофиллитом, куммингтонитом и тальком. Подобные породы распространены гораздо меньше, чем мусковит- или микроклинсодержащие метапелиты. Наиболее обычны они в среднетемпературных зонах, поскольку в высокотемпературных условиях вследствие региональной мигматитовой фельдшпатизации и нарастающего эндотермического распада биотита роль микроклина в сланцах возрастает.

В настоящей статье рассматриваются относительно богатые глиноземом породы, содержащие ставролит, гранат, жедрит, гиперстен, кордиерит, кианит, андалузит, силлиманит, хлорит, хлоритоид, плагиоклаз и кварц. Единственной фазой, содержащей K_2O , является биотит, и его количество в этом случае прямо пропорционально содержанию калия в породе. Впервые некоторые температурные фации и фации глубинности недосыщенных K_2O метапелитов были выделены А. А. Маракушевым (1965). В дальнейшем им (Маракушев, 1968) были детально рассмотрены сложные соотношения между жедрит-антофиллитом, гиперстеном, оливином, куммингтонитом, хлоритом и тальком, т. е. равновесия в малоглиноземистой области составов.

ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА ТИПИЧНЫХ МИНЕРАЛОВ И ПАРАГЕНЕЗИСОВ БЕДНЫХ K_2O МЕТАПЕЛИТОВ ПОД ВЛИЯНИЕМ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДАВЛЕНИЯ

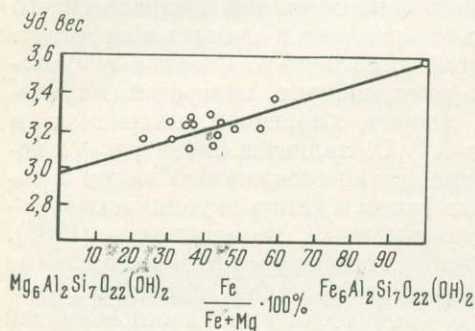
Мольные объемы ряда минералов известны из справочников (Николаев, Доливо-Добровольский, 1961) или частично были выведены по величинам удельных весов (Кориковский, 1969₂₋₃). Например, для ставролита, формула которого $(Mg, Fe)_2Al_9Si_4O_{23}(OH)$, мольные объемы (V) равны: для чисто железистого ставролита $(St_{100})^1 - 228,5 \text{ см}^3$, для ставролита с общей железистостью 50% $(St_{50}) - 221,0 \text{ см}^3$; для хлоритоида $(Mg, Fe)_2Al_4Si_2O_{10}(OH)_4$: $Chld_{1,00} - 140,3 \text{ см}^3$, $Chld_{70} - 138,3 \text{ см}^3$; для хлорита

¹ Здесь и далее применяются следующие условные обозначения: *Andl* — андалузит, *Bi* — биотит, *Chl* — хлорит, *Chld* — хлоритоид, *Cor* — кордиерит, *Cum* — куммингтонит, *Gedr* — жедрит, *Gr* — пироп-альмандиновый гранат, *Hyp* — гиперстен, *Ky* — кианит, *Mu* — мусковит, *Ort* — ортоклаз (микроклин), *Pl* — плагиоклаз, *Q* — кварц, *Sill* — силлиманит, *St* — ставролит, ΔV — объемный эффект реакций, F — общая железистость ($\frac{Fe}{Fe + Mg} \cdot 100\%$). Цифра внизу при индексе минерала (St_{70}) означает его общую железистость, цифра сверху ($Hyp^{0,2}$) — его глиноземистость (в формульных единицах).



Фиг. 1. Составы природных жадритов и гиперстенов из высокоглиноземистых метапелитовых парагенезисов

1—3 — жадриты в ассоциациях: 1 — с *Sill* или *Ky*, 2 — с *Gr*, [3 — с *Cor* (*Gr*±); 4 — гиперстены. Поля составов: [5 — жадритов,]6 — гиперстенов



Фиг. 2. Диаграмма удельный вес — железистость для жадритов из высокоглиноземистых парагенезисов

удельный вес — железистость (фиг. 2), согласно которой для жадритовой серии состава $(Mg, Fe)_6Al_2Si_7O_{22}(OH)_2$ мольные объемы равны: $Gedr_0$ — 264,3 $см^3$, $Gedr_{100}$ — 271,3 $см^3$.

Высокоглиноземистые гиперстены (Дир и др., 1965; Маракушев, Кудрявцев, 1965; Barker, 1964; Savolahti, 1966), преимущественно из силлиманит-гранат-кордиеритовых ассоциаций, имеют средний состав $(Mg, Fe)_{1,1}Al_{0,2}Si_{0,8}O_3$ (см. фиг. 1, линия $Hyp_{Mg}^{0,2} - Hyp_{Fe}^{0,2}$). Отдельные замеры их удельных весов попадают на линию состав — удельный вес для энстатита — ферросилита в справочнике Дира и др. (1965, фиг. 10). С использованием этой диаграммы получены средние мольные объемы гиперстенов серии $(Mg, Fe)_{1,1}Al_{0,2}Si_{0,8}O_3$: $Hyp_0^{0,2}$ — 31,96 $см^3$, $Hyp_{100}^{0,2}$ — 34,66 $см^3$.

Фаши глубинности и температурные фаши бедных K_2O метапелитов представляется удобным выделять с помощью диаграммы $P - \mu_{H_2O}$ (см. фиг. 3); подобные диаграммы хорошо отражают зависимость метаморфических реакций гидратации-дегидратации как от общего давления, так и от температуры. Кроме линий моновариантных равновесий, на диаграмму

среднего состава $(Mg, Fe)_{4,8}Al_{2,4}Si_{2,8}O_{10}(OH)_8$: $Chl_{100} = 238,2$ $см^3$, $Chl_0 = 210,2$ $см^3$.

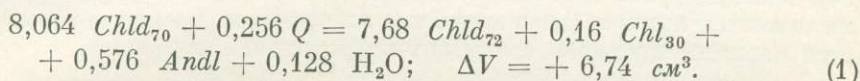
Для выведения средних составов жадрита и гиперстена из высокоглиноземистых парагенезисов построена диаграмма $Mg - Fe - Al$ (фиг. 1). Составы природных жадритов взяты из работы В. С. Соболева и Е. А. Костюк (1965) с использованием также новых данных Саволахти (Savolahti, 1966) и автора. Наиболее богатыми Al_2O_3 оказались жадриты из парагенезисов с силлиманитом и кианитом, менее глиноземистыми — из гранатовых и кордиеритовых сланцев. Хотя известно (Маракушев, 1968), что глиноземистость жадритов растет с температурой и уменьшается с ростом давления, мы примем для упрощения расчетов его глиноземистость постоянной (что, как выяснилось, почти не отражается на положении моновариантных линий на диаграмме $P - \mu_{H_2O}$). Средний состав жадрита в метапелитах отвечает формуле $(Mg, Fe)_6Al_2Si_7O_{22}(OH)_2$ (см. фиг. 1, линия $Gedr_{Mg}^{2Al} - Gedr_{Fe}^{2Al}$). Жадриты, соответствующие формуле конечного члена $(Mg, Fe)_5Al_4S_6O_{22}(OH)_2$ (см. фиг. 1, линия $Gedr_{Mg}^{4Al} - Gedr_{Fe}^{4Al}$), в природе неизвестны.

Чтобы получить мольные объемы крайних по железистости жадритов из высокоглиноземистых ассоциаций, построена диаграмма, согласно которой для жадритовой серии состава $(Mg, Fe)_6Al_2Si_7O_{22}(OH)_2$ мольные объемы равны: $Gedr_0$ — 264,3 $см^3$, $Gedr_{100}$ — 271,3 $см^3$.

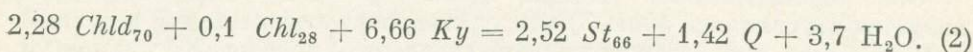
нанесены линии инверсий $Sill \rightleftharpoons Ky$, $Sill \rightleftharpoons Andl$ и $Ky \rightleftharpoons Andl$, исходя из того, что ось μ_{H_2O} в определенной пропорции соответствует оси $(-T^\circ)$. Углы наклона равновесий $Sill \rightleftharpoons Ky$ и $Sill \rightleftharpoons Andl$ соответствуют экспериментальным данным, а равновесия $Ky \rightleftharpoons Andl$ (еще слабо изученного экспериментально) — природным соотношениям (Кориковский, 1967).

Влияние глубинности и температуры на равновесия в низкотемпературных метapelитах (с участием хлорита, хлоритоида, альмандина, биотита и ставролита) было рассмотрено для пород с избыточным мусковитом (Кориковский, 1969₂). Парагенетические соотношения в недосыщенных K_2O метapelитах в низкотемпературной области близки к тем, которые наблюдаются при избытке мусковита и сводятся к следующему (см. фиг. 3).

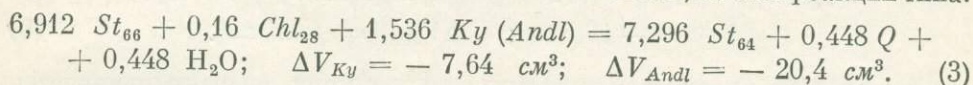
Первые зерна новообразованных ставролитов, возникающие в хлорит-хлоритоид-кианитовых (андалузитовых) филлитах, имеют относительно магнезиальный состав и образуются при реакции типа $Chld + Chl + Ky (Andl) = St + Q + H_2O$. Снижение давления препятствует кристаллизации магнезиальных хлоритоидов, поскольку вместо них устойчив менее плотный парагенезис андалузит + хлорит + более железистый хлоритоид, например:



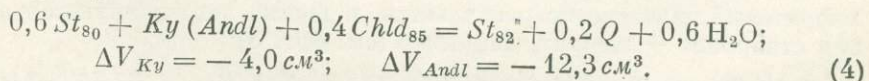
Соответственно и новообразованные ставролиты в андалузитовых сланцах более железистые, а в глубинных кианитовых — более магнезиальные, например:



С дальнейшим повышением температуры происходит серия эндотермических реакций, в результате которых образуются ставролиты очень широкого интервала железистости (см. фиг. 5, 2—3 и 7, 2—3). В хлорит-кианитовых (андалузитовых) парагенезисах становятся возможными магнезиальные ставролиты, железистость которых составляет 60—65% в андалузитовых и до 55—60% в кианитовых комплексах, за счет реакций типа:



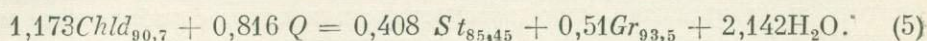
В хлоритоид-кианитовых (андалузитовых) парагенезисах, наоборот, возникают все более железистые ставролиты, вплоть до крайне железистых, например:



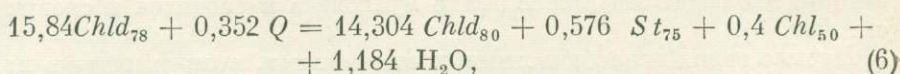
Между тем чисто железистые ставролиты (St_{100}), образованные при распаде хлоритоид-кианитовой ($Chld_{100} + Ky$) или хлоритоид-андалузитовой ($Chld_{100} + Andl$) ассоциаций, стабильны в значительно более ограниченной области давлений, чем магнезиальные разновидности ставролитов (см. фиг. 3).

Но образование ставролитов и распад парагенезиса $Chld + Ky (Andl)$ еще не означает исчезновения хлоритоида — он остается стабильным в парагенезисах со ставролитом, хлоритом и гранатом (см. фиг. 5, 2—3; 7, 2—3 и 8, 3). Устойчивое сосуществование ставролита и хлоритоида в некотором температурном интервале соответствует ставролит-хлоритоидной субфации метаморфизма, нередко выделяемой в низкотемпературной части кианитовых комплексов (Великославинский, Петров, 1964; Williamson, 1953; Chinner, 1967); наблюдается этот парагенезис и в андалузитовых

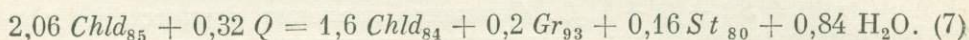
сланцах. Но дальнейшее расширение стабильности ставролита с ростом температуры приводит к постепенному распаду хлоритоидов и, наконец, к их полному исчезновению. Сложные соотношения между ставролитом и хлоритоидом, зависящие и от температуры, и от давления, были рассмотрены специально (Кориковский, 1969₃). Здесь только отметим, что первыми на ставролит + гранат распадаются относительно железистые хлоритоиды ($F_{Chld} \approx 90,7\%$) в результате экстремальной реакции:



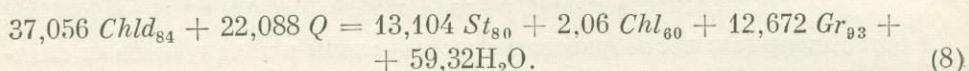
Затем распадаются наиболее магнезиальные хлоритоиды например:



а также относительно железистые разности:

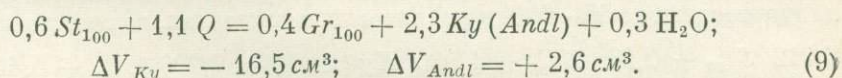


При совместном действии эндотермических реакций типа (6) и (7) у верхней температурной границы ставролит-хлоритоидной субфации последними остаются лишь среднежелезистые хлоритоиды, распад которых и является верхним пределом ставролит-хлоритоидной субфации:

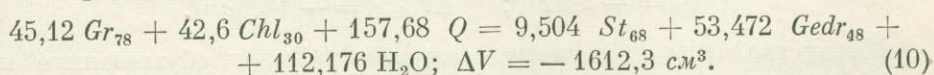


Эта моновариантная реакция ($Chld + Q = St + Chl + Gr + H_2O$) является пограничной (фиг. 3) между ставролит-хлоритоидной и сменяющей ее более высокотемпературной ставролит-хлоритовой субфациями.

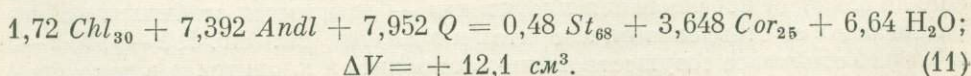
В пределах ставролит-хлоритовой субфации продолжается образование все более магнезиальных ставролитов (реакции типа (3)), минимальная железистость которых в кианитовых комплексах достигает примерно 45%. Но железистые ставролиты, начиная со St_{100} , уже делаются неустойчивыми:



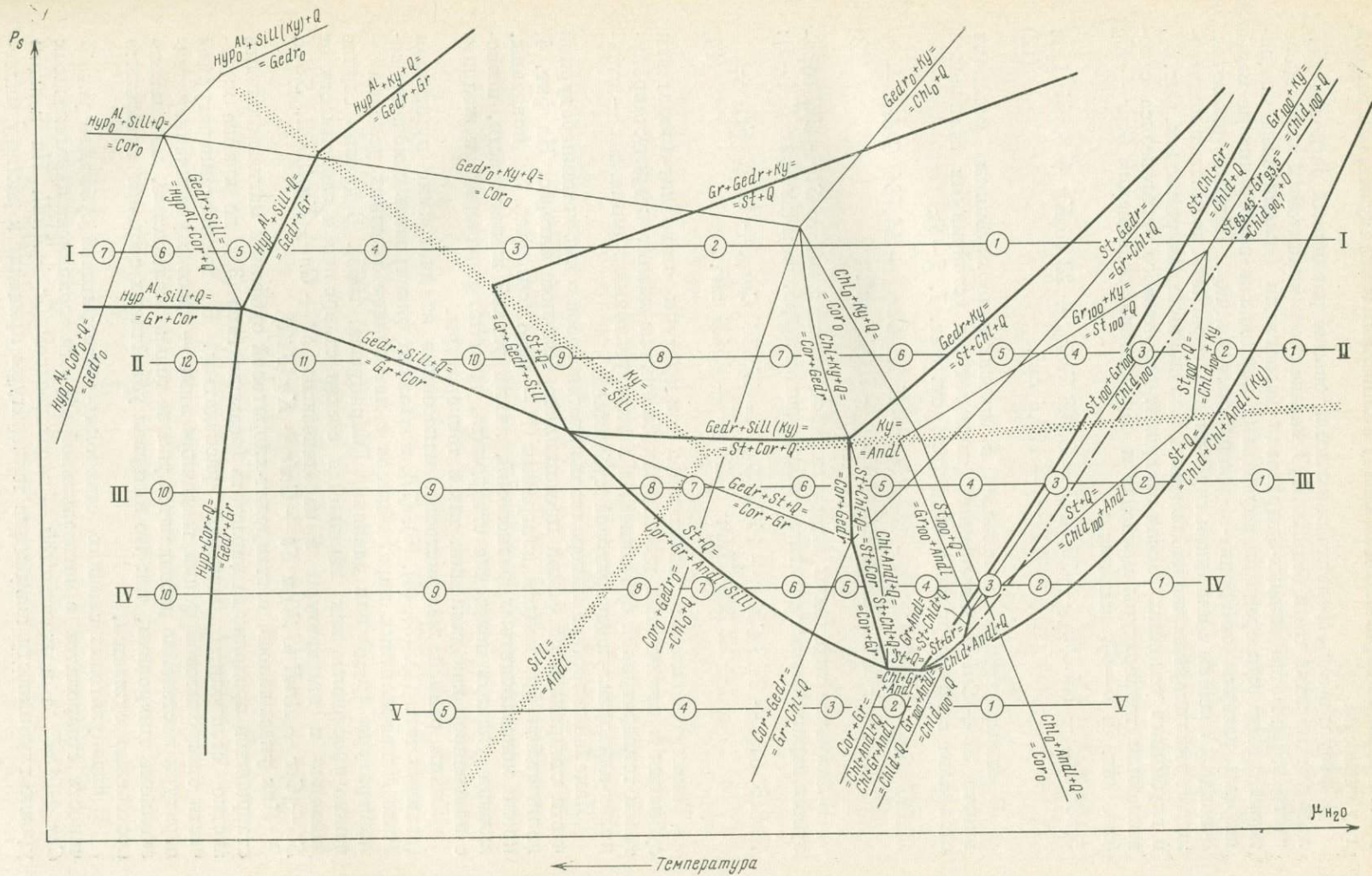
В ставролит-хлоритовой субфации, по-видимому, впервые начинается кристаллизация жедритов, а в малоглубинных породах появляются магнезиальные кордиериты. В высокотемпературной области этой субфации в кианитовых и глубинной части андалузитовых комплексов гранат-хлоритовый парагенезис распадается, и вместо него появляется ассоциация ставролит + жедрит, например (см. фиг. 3):



В малоглубинных частях ставролит-хлоритовой субфации за счет резкого увеличения стабильности кордиерита (что весьма характерно для малых глубин) возникает ставролит-кордиеритовый парагенезис (см. фиг. 3):



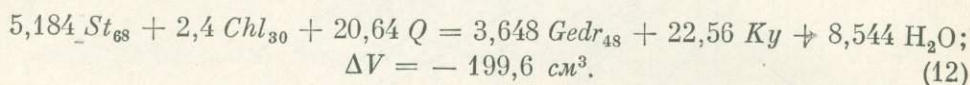
Высокотемпературная граница ставролит-хлоритовой субфации в андалузитовых комплексах совершенно иная, чем в кианитовых. Именно в этой части ставролитовой фации начинаются принципиальные различия



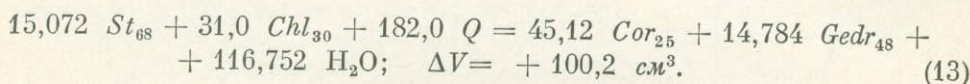
Фиг. 3. Общая диаграмма $P - \mu_{H_2O}$ для подсыщенных K_2O метапелитов

в минеральных парагенезисах между кианитовым и андалузитовым типами глубинности.

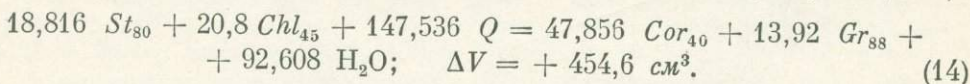
В результате петрологических исследований различных регионов удалось установить, что в бедных K_2O метapelитах кианитовых комплексов часто встречается кианит-жедритовая ассоциация («кианитовые жедрититы»), тогда как среди андалузитовых комплексов вместо них не менее широко развиты ставролит-кордиеритовые сланцы. Данные различия, очевидно, связаны с влиянием глубинности, и расчеты полностью подтверждают эти эмпирические наблюдения. Как видно на диаграмме (см. фиг. 3), в глубинных условиях распад ставролит-хлоритового парагенезиса с повышением температуры приводит к образованию ассоциации $Gedr + Ky$ (см. фиг. 5, 5—6), например:



В андалузитовых комплексах в относительно глубинных условиях вместо $St + Chl$ с повышением температуры устойчивыми становятся ставролит с кордиеритом и жедритом (см. фиг. 7, 5—6):



В наименее глубинных андалузитовых сланцах вместо $St + Chl$ образуется парагенезис ставролита с кордиеритом и гранатом (см. фиг. 8, 4—5):



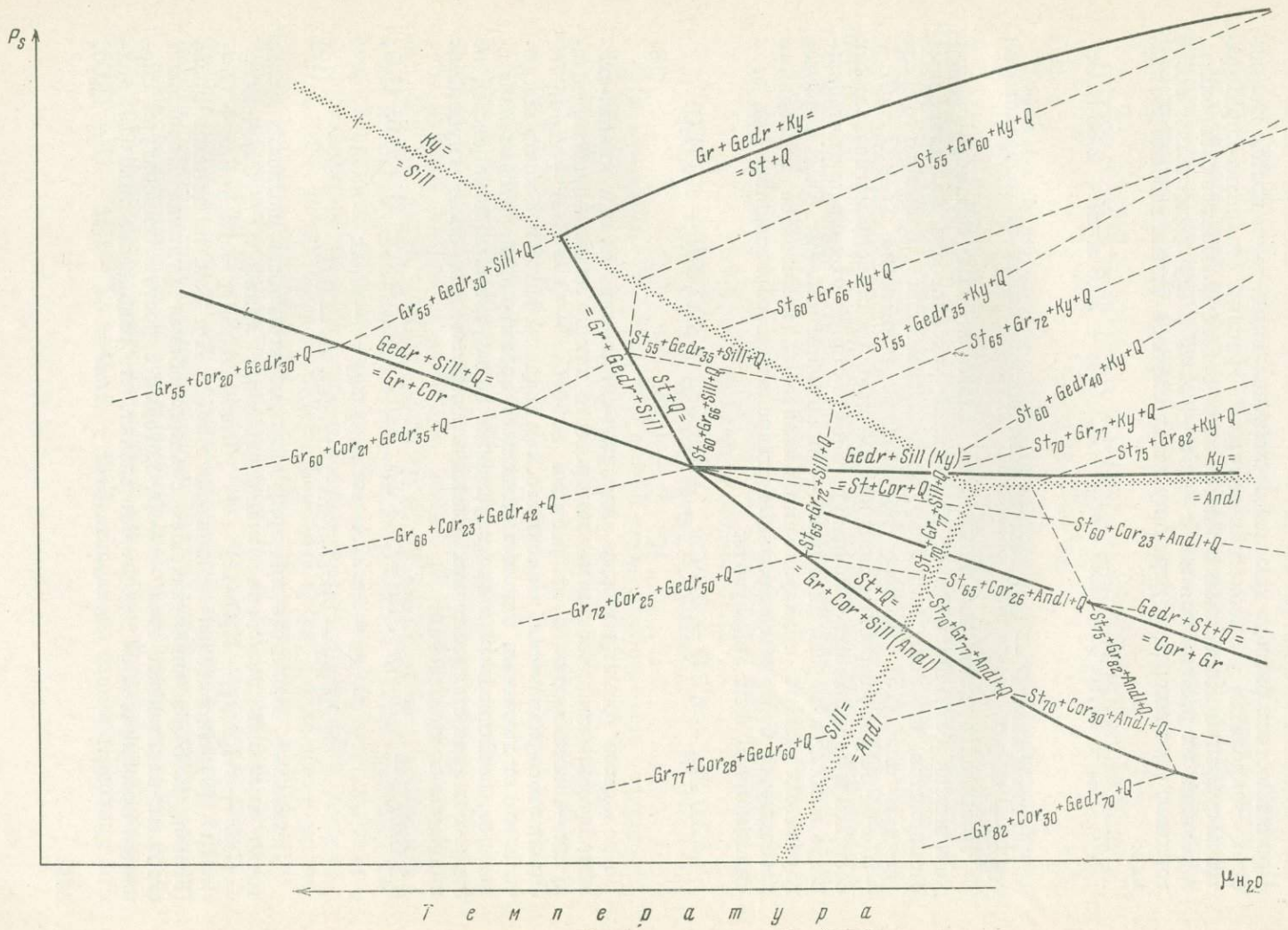
Таким образом, с повышением температуры ставролит-хлоритовая субфация в кианитовых комплексах сменяется кианит-жедрит-ставролитовой температурной субфацией, а в андалузитовых комплексах — ставролит-андалузит-кордиеритовой субфацией.

Изменение состава минералов и парагенезисов в высокотемпературной части ставролитовой фации представляет большой интерес. На фиг. 4, являющейся фрагментом диаграммы $P - \mu_{H_2O}$ (см. фиг. 3), показаны, кроме моновариантных равновесий, линии равной железистости, позволяющие уяснить поведение ставролита, граната, кордиерита и жедрита с изменением как давления, так и температуры.

Линии равной железистости, нанесенные на диаграмме пунктиром (реакции типа (1), (3), (4), (6), (7)), позволяют фиксировать изменение состава невариантных парагенезисов с изменением внешних условий — температуры (μ_{H_2O}) или давления (Маракушев, 1965). В данном случае важно проследить, как изменяется состав ставролита в зависимости от давления и температуры в парагенезисах $St + Gr + Ky$ (*Andl*, *Sill*), $St + Cor + Andl$ (*Sill*) и $St + Gedr + Ky$ (*Sill*).

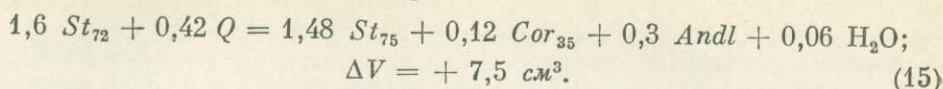
Как указывалось, в ставролит-хлоритовой субфации магнезиальность ставролитов продолжала нарастать (реакции типа (3)), но крайне железистые ставролиты начинают распадаться. В высокотемпературной части ставролитовой фации тенденции иные — здесь с увеличением температуры постепенно распадаются уже не только железистые, но и магнезиальные ставролиты, так что интервал устойчивых составов ставролита постепенно сужается.

В андалузитовых сланцах ставролит-кордиеритовой субфации устойчивость ставролитов в магнезиальной области ограничена парагенезисом $Cor + Andl$, а в железистой — парагенезисом $Gr + Andl$. На каждом уровне глубинности повышение температуры приводит к распаду магне-

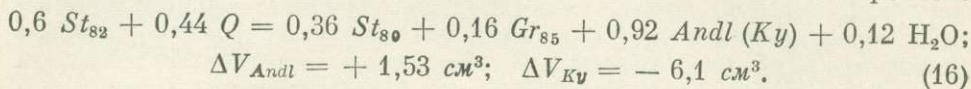


Фиг. 4. Фрагмент диаграммы $P - \mu_{H_2O}$ (см. фиг. 3) для высокотемпературной части ставролитовой фации; пунктиром нанесены линии равной железистости

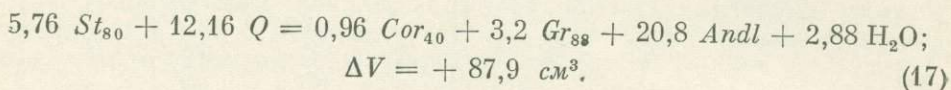
зиальных ставролитов, например:



Одновременно продолжают распадаться и самые железистые ставролиты:

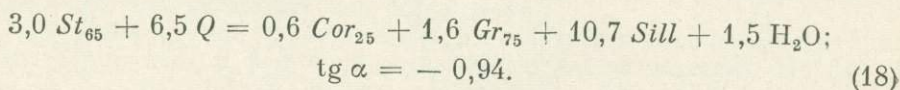


При совместном распаде как крайне магнезиальных, так и крайне железистых ставролитов у высокотемпературной границы ставролит-кордиеритовой субфации последними остаются лишь среднежелезистые ставролиты, и реакция их разложения на $Gr + Cor + Andl (Sill)$ представляет собой верхнюю (по температуре) границу ставролитовой фации вообще. Например:

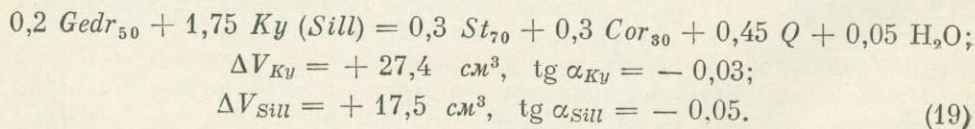


На диаграмме $P - \mu_{H_2O}$ тангенс угла наклона линии этого равновесия ($\text{tg } \alpha$) = - 0,6.

Повышение давления в пределах андалузитовых метаморфических комплексов благоприятствует длительной устойчивости магнезиальных ставролитов, что ясно, например, из положительного объемного эффекта реакции типа (15). Поэтому пограничное равновесие $St + Q = Gr + Cor + Al_2SiO_5$ с ростом давления смещается в сторону магнезиальных составов и повышенных температур, так что ставролит сохраняет стабильность и после инверсии андалузит \rightarrow силлиманит (см. фиг. 4). В наиболее глубинных частях андалузит-силлиманитовых комплексов последними распадаются более магнезиальные ставролиты с образованием при этом силлиманита, а не андалузита:



По давлению границу между андалузит-силлиманитовым и кианит-силлиманитовым комплексами можно провести как по линии инверсии андалузит \rightarrow кианит, так и по реакции $St + Cor + Q = Gedr + Ky (Sill)$. Линия этого равновесия, зависящего, как видно на фиг. 3 и 4, почти исключительно от давления, отделяет область ставролит-кордиеритовых парагенезисов, свойственных менее глубинным андалузитовым комплексам, от жедрит-кианит-ставролитовых сланцев, свойственных более глубинным кианитовым комплексам:

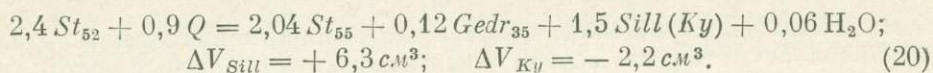


Детальные исследования природных парагенезисов позволяют более точно выяснить положение моновариантных линий $St + Chl + Q = Gedr + Al_2SiO_5 + H_2O$ (12) и $Gedr + Al_2SiO_5 = St + Cor + Q + H_2O$ (19) относительно равновесия $Andl \rightleftharpoons Ky$. Так, по данным Фрозе (Froese, 1968), в андалузитовых сланцах вблизи рудника Коронэйши стабилен парагенезис $Andl + Gedr$, который с ростом температуры сменяется ассоциацией $St + Cor$. Это значит, что равновесие типа (19) должно проходить в поле андалузита ($Gedr + Andl = St + Cor + Q + H_2O$),

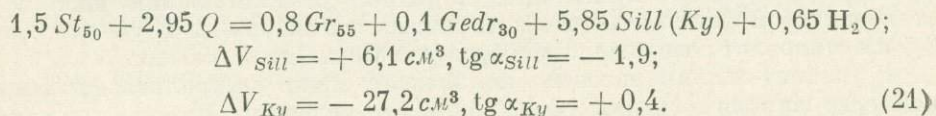
а не кианита, как показано на фиг. 3 и 4, но все же вблизи линии инверсии $Andl \rightleftharpoons Ky$. Поэтому в первом приближении равновесие типа (19) может рассматриваться в качестве границы, разделяющей кианитовые и андалузитовые метаморфические комплексы.

В кианит-силлиманитовых комплексах устойчивость магнезиальных ставролитов ограничена жедрит-кианитовым или жедрит-силлиманитовым парагенезисом (см. фиг. 5, 6—9 и 6, 1—2). Поэтому высокотемпературный распад последних ставролитов происходит согласно реакции $St + Q = Gr + Gedr + Ky$ (Sill), а не на $Gr + Cor + Andl$ (Sill), как при меньших давлениях. Но в зависимости от того, с силлиманитом или кианитом ассоциирует ставролит, влияние давления на его стабильность совершенно различно.

Эндотермический распад магнезиальных ставролитов вблизи высокотемпературной границы ставролитовой фации в глубинных условиях происходит согласно реакции:



Обратные знаки объемных эффектов означают, что повышение давления в силлиманитовых парагенезисах увеличивает стабильность магнезиальных ставролитов, а в кианитовых — уменьшает. Поэтому и пограничное равновесие $St + Q = Gr + Gedr + Sill(Ky)$ с ростом давления сдвигается в силлиманитовых породах в область магнезиальных составов и более высоких температур, а в кианитовых породах — в сторону более низких температур и немного более железистых составов. Очевидно (см. фиг. 4), что наиболее магнезиальные ставролиты должны разлагаться при давлении и температуре, отвечающих пересечению линий $St + Q = Gr + Gedr + Sill(Ky)$ и $Sill \rightleftharpoons Ky$:



При давлениях, больших, чем в этой точке, стабильность ставролита в кианитовых сланцах резко уменьшается (на диаграмме $P - \mu_{H_2O}$ равновесие $St + Q = Gr + Gedr + Ky$ смещается в низкотемпературную область), и он полностью исчезает задолго до появления силлиманита (см. фиг. 3, сечение I).

Минеральный парагенезис, отвечающий такой переломной точке, обнаружен Хьетанен (Hietanen, 1959) среди метапелитовых сланцев вблизи Орофино, в районе батолита Айдахо. В исследованном ею образце ассоциируют: кианит, жедрит ($F = 30,2\%$), гранат ($F = 54\%$, содержание пирропа $42,7\%$), кварц, олигоклаз № 20 и призматический силлиманит. Кроме того, внутри жедрита и граната встречаются мелкие реликтовые зерна ставролита; согласно диаграмме корреляции железистости, с гранатом с железистостью 54% должен сосуществовать ставролит с железистостью 50% . Реликтовый характер ставролита и кристаллизация в одном образце кианита и силлиманита не оставляют сомнений, что данный парагенезис отвечает пересечению равновесий $Ky \rightleftharpoons Sill$ и $St + Q = Gr + Ged + Ky$ (Sill). Из диаграммы на фиг. 4 следует, что в таком парагенезисе должны быть самые магнезиальные ставролиты и гранаты. Действительно, ставролит с железистостью 50% — наиболее магнезиальный из известных в природе, и, по-видимому, еще более магнезиальные разновидности с железистостью менее $45-50\%$ в естественных условиях не возникают.

На диаграмме фиг. 4 положение линий равной железистости позволяет наглядно выявить своеобразное влияние давления на стабильность относительно железистых ставролитов в парагенезисе $St + Gr + Ky$ (*Andl*, *Sill*). Как указывалось выше, начиная примерно от границы ставролит-хлоритоидной и ставролит-хлоритовой субфаций происходит постепенный, по мере повышения температуры, распад железистых ставролитов (реакции типа (9) и (16)), на гранат + Al_2SiO_5 + более магнезиальный ставролит. При температурах, близких к температуре тройной точки $Ky + Andl + Sill$, распад ставролитов с железистостью, например, 72% протекает следующим образом:

$$0,42 St_{72} + 0,22 Q = 0,3 St_{70} + 0,08 Gr_{77} + 0,46 (Ky, Andl, Sill) + 0,06 H_2O;$$

$$\Delta V_{Andl} = + 0,9 \text{ см}^3, \text{ tg } \alpha_{Andl} = - 1,2;$$

$$\Delta V_{Sill} = - 0,3 \text{ см}^3, \text{ tg } \alpha_{Sill} = + 3,6;$$

$$\Delta V_{Ky} = - 3,0 \text{ см}^3, \text{ tg } \alpha_{Ky} = + 0,36. \quad (22)$$

Перемена знака объемного эффекта для реакций с кианитом и андалузитом говорит о том, что внутри андалузитовых комплексов с ростом глубинности устойчивость более магнезиальных ставролитов возрастает, а в кианитовых с ростом давления их стабильность уменьшается; в силлиманитовых парагенезисах эта реакция мало зависит от давления. Соответственно, на диаграмме $P - \mu_{H_2O}$ (см. фиг. 4) меняется наклон линии равной железистости $St_{70} + Gr_{77} + Andl$ (*Ky*, *Sill*).

Общая конфигурация поля ставролитовой фации на диаграмме $P - \mu_{H_2O}$ (см. фиг. 3) позволяет оценить влияние давления и температуры на ставролитовые парагенезисы. С уменьшением глубинности во всех температурных субфациях (ставролит-хлоритоидной, ставролит-хлоритовой и ставролит-кордиеритовой) становятся последовательно неустойчивыми и железистые, и магнезиальные ставролиты (Кориковский, 1969₁). Это приводит к сужению и, наконец, к полному выклиниванию поля всей ставролитовой фации, так что в типичных роговиках на глубинах 3,0 – 3,5 км ставролит совершенно не образуется (см. фиг. 3, сечение V).

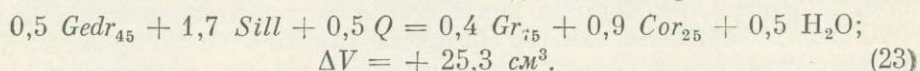
В кианит-силлиманитовых комплексах поле ставролитовой фации наиболее широко в средних по глубинности условиях. Именно при таких давлениях возникает наиболее широкий интервал составов ставролита, железистость которого меняется от 45 до 100%. По-видимому, этим условиям отвечает образование ставролит-кианитовых жедрититов Орофино (Heitanen, 1959), чему на диаграмме $P - \mu_{H_2O}$ (см. фиг. 3) соответствуют давления, промежуточные между сечениями I и II. Дальнейшее увеличение глубинности внутри кианит-силлиманитовых комплексов ограничивает стабильность ставролита, особенно в кианит-жедрит-ставролитовой субфации, что приводит к заметному сужению поля всей ставролитовой фации, и теоретически на еще больших глубинах должно произойти полное его выклинивание. Но на современном эрозионном срезе неизвестны такие ультраглубинные комплексы, где ставролит был бы полностью неустойчив.

Исчезновение ставролитов с повышением температуры означает, в зависимости от глубинности, переход к гранат-кордиеритовой или жедрит-силлиманитовой (кианитовой) температурной фации.

Гранат-кордиеритовая фация является типичной высокотемпературной фацией в андалузит-силлиманитовых комплексах и малоглубинной части кианитовых комплексов. Жедрит в таких сланцах устойчив лишь в ассоциациях с кордиеритом, гранатом и гиперстеном, но не с силлиманитом. Повышение температуры приводит к увеличению магнезиальности граната и железистости кордиерита (т. е. изменению корреляции их железистости) и к постепенному распаду относительно железистых жедритов, так что в гранулитовой фации последними остаются лишь магне-

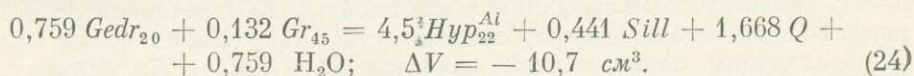
зиальные жедриты, ассоциирующие с кордиеритом и гиперстеном, но не с гранатом.

В более глубинных условиях кианит-силлиманитовых комплексов ставролитовые сланцы сменяются кианит (силлиманит)-гранат-жедритовыми. Парагенезис $Gedr + Sill$ является более плотным, чем $Gr + Cor$, и его появление связано с повышенным давлением при метаморфизме:



В бедных K_2O метапелитах в глубинных условиях с жедритом могут возникать очень магнезиальные гранаты с железистостью до 45—50%. Поэтому жедрит-силлиманит-гранат-кордиеритовое равновесие смещается с увеличением температуры и давления в весьма магнезиальную область, так что реакция типа (23) проходит при ином составе минералов, например: $Gedr_{20} + Sill + Q = Gr_{45} + Cor_{12} + H_2O$.

Как и в менее глубинных условиях, в высокотемпературных зонах железистые жедриты постепенно распадаются, и возникают глиноземистые гиперстены с содержанием до 5—10% Al_2O_3 , которые первоначально ассоциируют с жедритами. Но усиливающийся распад более железистых жедритов приводит к неустойчивости парагенезиса $Gedr + Gr$, вместо которого возникает характерная ассоциация наиболее глубинных частей кианит-силлиманитовых комплексов — глиноземистый гиперстен + силлиманит:



Очевидно, гиперстен-силлиманитовая температурная субфация в бедных K_2O метапелитах появляется в менее глубинных условиях, чем гиперстен-силлиманит-ортоклазовая субфация при избытке K_2O . Но все же она характеризует наиболее глубинные гранулитовые формации — на меньших глубинах альтернативный парагенезис $Gr + Cor$ сохраняется до самых высоких температур.

МИНЕРАЛЬНЫЕ АССОЦИАЦИИ В МЕТАПЕЛИТАХ КИАНИТ-СИЛЛИМАНИТОВОГО ТИПА ГЛУБИНОСТИ

Различия в давлении при метаморфизме заметно отражаются на парагенезисах бедных K_2O метапелитов, что позволяет внутри кианит-силлиманитовых комплексов выделить по крайней мере два типа глубинности. К менее глубинному типу относится метаморфизм мамского комплекса (Великославинский и др., 1963) и гнейсовой серии юго-западного Нью-Хэмпшира (Robinson, Jaffe, 1969), к более глубинному — метаморфизм беломорского комплекса (Игнатьев, 1934; Шуркин и др., 1962), и промежуточное положение занимает часть серии Белт вблизи Орофино (Nielsen, 1959, 1962).

Метаморфическая зональность наименее глубинных частей кианит-силлиманитовых комплексов, отвечающая мамской серии, представлена на фиг. 3 сечением II. Ассоциации низкотемпературных субфаций очень сходны с парагенезисами мусковитовых метапелитов (Кориковский, 1969₂), но начиная со среднетемпературных субфаций различия очень существенны.

Среди филлитов с биотитом наиболее низкотемпературной является хлоритоидная субфация (фиг. 5,1); хлоритоид в таких породах ассоциирует с кианитом, хлоритом ($F_{Cl} = 0-70\%$) и гранатом ($F_{Gr} = 92-100\%$), содержащим обычно много MnO и CaO .

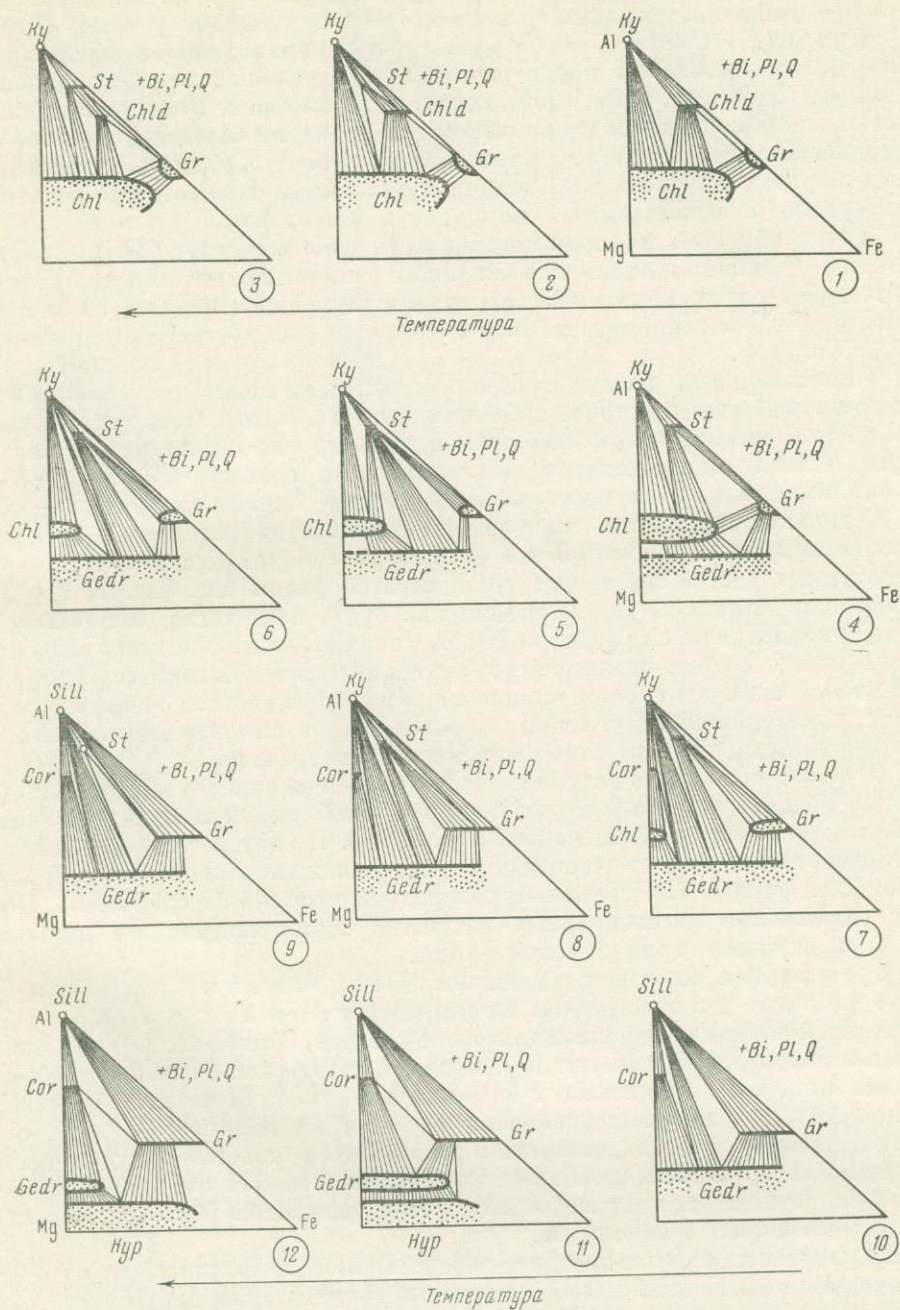
Ставролит-хлоритоидная субфация, в которой впервые появляется ставролит (см. фиг. 5,2—3), отличается парагенезисом $St + Chld$, устой-

чивым независимо от присутствия мусковита (Великославинский, Петров, 1964; Chinner, 1967). В верхах этой субфации постепенно распадаются магнезиальные и железистые хлоритоиды, и, наконец, полное их разложение означает переход к ставролит-хлоритовой субфации (без хлоритоида).

В пределах *ставролит-хлоритовой субфации* сначала наиболее обычна (см. фиг. 5, 4) ассоциация ставролитов с хлоритом и гранатом ($F_{Gr} = 88-93\%$). Гранаты, особенно в парагенезисе с хлоритом, обычно зональны (Atherton, 1968): кайма заметно обедняется MnO и CaO , и к краям несколько возрастает его магнезиальность. Эта зональность отражает ряд непрерывных эндотермических реакций, за счет которых гранат с повышением температуры обедняется спессартиновой и гроссуляровой составляющими, но становится более магнезиальным. Одновременно рост температуры приводит к неустойчивости наиболее железистых хлоритов — если в более низкотемпературной части этой субфации максимальная железистость хлоритов достигала 50% (в парагенезисе с гранатом), то в ее верхах снижается до 30%. За счет этого впервые возникает парагенезис ставролита с жедритом (см. фиг. 5, 5); магнезиальность граната еще более возрастает. В этих же условиях образуются особенно магнезиальные ставролиты с минимальной железистостью до 45—50%.

Прогрессирующий распад железистых хлоритов приводит, наконец, к полной неустойчивости парагенезиса $St + Chl$ и переходу к *кианит-жедрит-ставролитовой температурной субфации*, составляющей большую часть ставролитовой фации в кианитовых комплексах (см. фиг. 5, 6—8); аналогом этой субфации в насыщенных K_2O метапелитах служит кианит-биотит-мусковит-ставролитовая субфация (Кориковский, 1969₂). Определяющим парагенезисом является $St + Gedr + Ky$. Такая ассоциация была изучена в составе мамского комплекса С. Б. Лобач-Жученко (1960). Вместе со ставролитом, кианитом и жедритом, по данным С. Б. Лобач-Жученко, ассоциирует чермакитовая роговая обманка; гранат из ставролит-жедритового парагенезиса довольно магнезиальный — показателем преломления (N) — 1,782—1,791, что соответствует железистости 67—75%. С повышением температуры в сланцах кианит-жедрит-ставролитовой субфации постепенно исчезают самые магнезиальные хлориты и образуются магнезиальные кордиериты (см. фиг. 5, 6—7); в то же время особо железистые и магнезиальные ставролиты разлагаются (см. фиг. 5, 8). Но среднежелезистые ставролиты сохраняются вплоть до появления силлиманита вместо кианита (см. фиг. 5, 9), поэтому парагенезис ставролита с силлиманитом весьма обычен в силлиманитовой зоне метаморфизма мамского комплекса (Великославинский и др., 1963).

Широко распространено убеждение, что в кианитовых комплексах на ставролитовой температурной ступени кордиерит еще не образуется. Действительно, в наиболее обычных среднежелезистых кварцсодержащих метапелитах, в которых устойчивы кианит, ставролит и гранат, кордиерит не был встречен ни в одном регионе. Но в менее распространенных магнезиальных метапелитах (не содержащих ни граната, ни ставролита) кордиерит является характерным минералом кианит-жедрит-ставролитовой субфации, причем с ростом температуры его максимальная железистость возрастает. Например, в метаморфическом комплексе юго-западного Нью-Хэмпшира (Robinson, Jaffe, 1969) ставролит-силлиманит(кианит)-гранат-биотит-мусковит-кварцевые и силлиманит(кианит)-жедрит-ставролит-гранат-биотит-кварцевые сланцы переслаиваются с кордиерит-жедрит-кианит(силлиманит)-биотитовыми сланцами, железистость кордиерита в которых достигает 16—20%. Присутствие ставролита в этой толще и сосуществование кианита и силлиманита указывают на температуры, отвечающие верхам ставролитовой фации и линии инверсии кианит → силлиманит, а устойчивость парагенезиса ставролит + силлиманит — на сравнительно небольшую глубинность «мамского» типа; фазовые равно-



Фиг. 5. Парагенезисы метаморфических субфаций в недосыщенных K_2O метапелитах менее глубинных частей кyanит-силлиманитовых комплексов (см. фиг. 3, сечение II)

Субфации: 1 — хлоритоидная; 2—3 — ставролит-хлоритоидная; 4—5 — ставролит-хлоритовая; 6—8 — кyanит-жедрит-ставролитовая; 9 — силлиманит-жедрит-ставролитовая; 10 — силлиманит-жедритовая; 11 — гранат-кордиерит-жедритовая; 12 — гранат-кордиерит-гиперстеновая

весия данных пород показаны на фиг. 5, 9. В этих сланцах наблюдаются реакционные каймы кордиерита между жедритом и кианитом (силлиманитом) — очевидно, следствие эндотермической реакции типа $Cor_{Mg} + Ky (Sill) + Gedr + Q = Cor_{Mg-Fe} + H_2O$, приводящей к стабильности все более железистых кордиеритов. Но, по наблюдениям Робинсона и Джаффи (Robinson, Jaffe, 1969), кордиерит никогда не появляется в кварцсодержащих сланцах со ставролитом или гранатом вследствие полной стабильности альтернативного парагенезиса $Gedr + Ky (Sill)$; в бескварцевых породах кордиерит и ставролит устойчивы совместно в некотором интервале (в ассоциациях с корундом и шпинелью).

Таким образом, широкая устойчивость ассоциации $Ky (Sill) + Gedr + St + Q$ является одним из важнейших отличий кианит-силлиманитовых метаморфических комплексов от андалузит-силлиманитовых, в которых вместо этой ассоциации не менее широко распространен парагенезис $St + Cor + Q$.

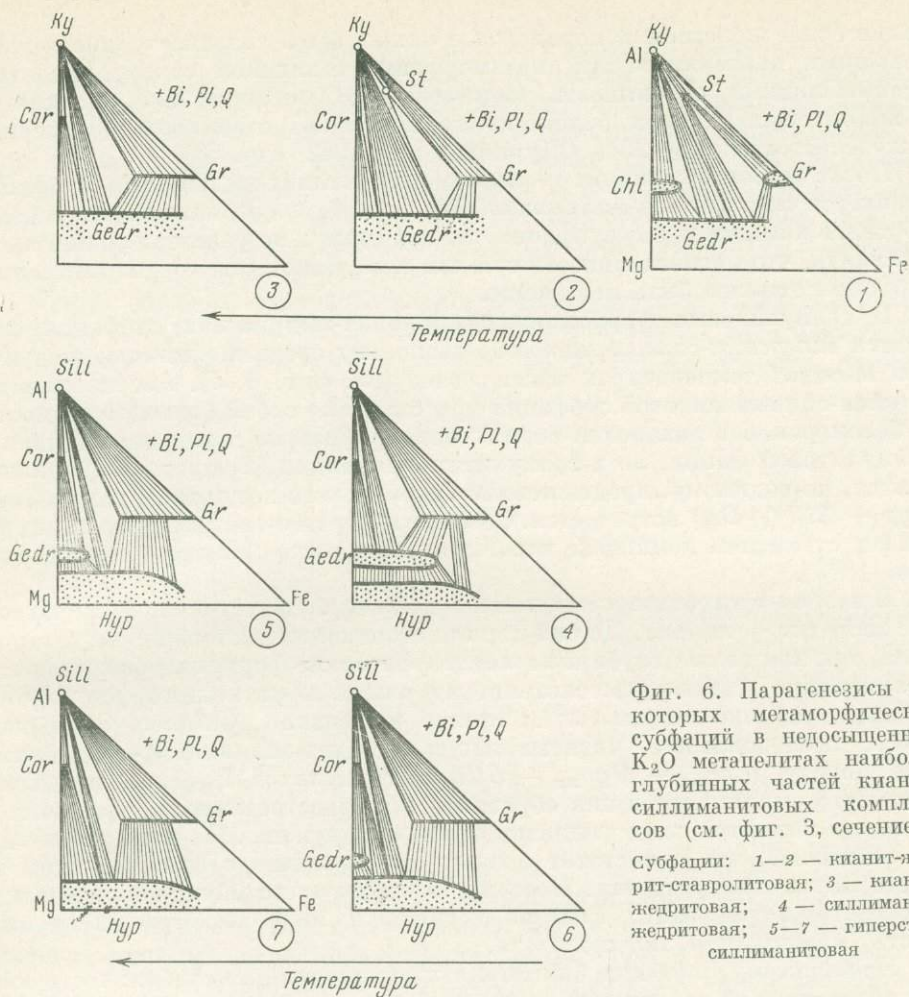
Окончательный распад ставролита означает переход к *силлиманит-жедритовой температурной субфации* (см. фиг. 5, 10). Поле устойчивости жедрита с силлиманитом невелико, поскольку оно ограничено в железистой области парагенезисом магнезиального граната ($F_{Gr} = 55-60\%$) с силлиманитом, в магнезиальной области — парагенезисом $Cor + Sill$.

С дальнейшим ростом температуры силлиманит-жедритовая субфация сменяется *гранат-кордиеритовой фацией*, устойчивой до самых высокотемпературных частей собственно гранулитовой фации (см. фиг. 5, 11—12). В мамском комплексе метаморфизм как будто не доходит полностью до гранат-кордиеритовой фации; но Ю. М. Соколов любезно показал мне образец и шлиф жедрит-силлиманит-гранат-кордиеритовой породы из силлиманитовой зоны в мамском комплексе. Этот парагенезис, очевидно, отражает моновариантные условия, переходные от силлиманит-жедритовой к гранат-кордиеритовой фации мамского метаморфизма.

В более низкотемпературной части гранат-кордиеритовой фации (ее можно назвать *гранат-кордиерит-жедритовой субфацией*) среднежелезистые жедриты еще стабильны (см. фиг. 5, 11). Но затем они распадаются, и кордиериты начинают ассоциировать с высокоглиноземистыми гиперстенами (см. фиг. 5, 12) (*гранат-кордиерит-гиперстеновая субфация*). Полное разложение магнезиальных жедритов соответствует уже наиболее высоким ступеням гранулитовой фации.

С повышением глубинности метаморфизма в пределах кианит-силлиманитовых комплексов поле устойчивости ставролита заметно сужается. Таким более глубинным условиям (см. фиг. 3, сечение I) отвечает метаморфизм беломорского комплекса Карелии и Кольского п-ва (Игнатьев, 1934; Шуркин и др., 1962; Tilley, 1939) и, возможно, ваханской серии на Памире (Зотов, 1968). Низкотемпературные парагенезисы метапелитов подобной глубинности подробно не изучались (в беломорском комплексе они отсутствуют), но, очевидно, отличаются от менее глубинных филлитов лишь отсутствием особо железистых ставролитов.

Парагенезисы *кианит-жедрит-ставролитовой субфации* (фиг. 6, 1—2) отличаются повышенной магнезиальностью граната; ставролиты достигают предельной (наиболее низкой) железистости 45—50%, но особо железистые его разности вряд ли возникают. Ограничение устойчивости и железистых, и особо магнезиальных ставролитов у верхней границы кианит-жедрит-ставролитовой субфации вследствие действия реакций типа (16) и (20) приводит к окончательному исчезновению ставролита (см. фиг. 6, 3). Но в отличие от меньших глубин разложение ставролита осуществляется задолго до появления силлиманита, и продуктом распада являются $Gr + Gedr + Ky$. Поэтому силлиманит-жедрит-ставролитовая зона не возникает, а ставролитовая фация меняется кианит-жедритовой субфа-



Фиг. 6. Парагенезисы некоторых метаморфических субфаций в недосыщенных K_2O метапелитах наиболее глубинных частей кианит-силлиманитовых комплексов (см. фиг. 3, сечение I)
 Субфации: 1—2 — кианит-жедрит-ставролитовая; 3 — кианит-жедритовая; 4 — силлиманит-жедритовая; 5—7 — гиперстен-силлиманитовая

цией, являющейся аналогом кианит-биотит-мусковитовой субфации в насыщенных K_2O метапелитах (Кориковский, 1969₂).

К *кианит-жедритовой субфации* (см. фиг. 6, 3) относятся широко известные кианитовые жедриты беломорского комплекса из окрестностей с. Шуерецкого (Игнатьев, 1934; Tilley, 1939). По-видимому, их парагенезисы близки к температурной границе ставролитовой фации, поскольку в образце кианитового жедритита, исследованного Тилли (Tilley, 1939), наблюдаются отдельные небольшие зерна ставролита (очевидно, реликты); в кианитовых жедрититах развиты парагенезисы: $Gedr + Gr + Ky$; $Gedr + Gr + Bi$; $Gedr + Ky$; $Bi + Gedr + Gr + Ky$. В парагенезисе $Gr + Gedr + Bi$ железистость граната 73% (Игнатьев, 1934), но в ассоциации с кианитом и жедритом она намного ниже. Если железистость жедрита из парагенезиса $Gr + Gedr + Ky + Q \pm Bi \pm Pl$, проанализированного Тилли (Tilley, 1939), составляет 35%, то согласно корреляционной диаграмме железистость сосуществующего граната должна составлять 57%. По этим данным и построена фазовая диаграмма для кианитовых жедритов (см. фиг. 6, 3).

Магнезиальные парагенезисы кианит-жедритовой субфации изучены И. А. Зотовым (1968) в ваханской серии Памира. По его наблюдениям, в кианит-жедритовых сланцах устойчивы лишь крайне магнезиальные кордиериты ($F_{Cor} = 1-2\%$); критический парагенезис имеет состав: $Ky + Cor_{1-2} + Gedr_{4-5}$. Неустойчивость в этой высокотемпературной суб-

фации более железистых кордиеритов может быть связана только с очень большими давлениями при метаморфизме ваханской серии, вероятно, превышающими глубинность «беломорского» метаморфизма, поскольку в кианитовых сланцах беломорского комплекса стабильны кордиериты с железистостью 15—25% (Шуркин и др., 1962, стр. 58).

После инверсии кианит → силлиманит кианит-жедритовая субфация сменяется *силлиманит-жедритовой* (см. фиг. 6, 4). В большей части беломорского комплекса эта субфация, по-видимому, не развита; можно предположить, что магнезиальность граната и железистость кордиерита в этой субфации должны быть повышены.

В гранулитовых формациях силлиманит-жедритовая субфация сменяется *гиперстен-силлиманитовой*, поскольку среднежелезистые жедриты при высоких температурах распадаются (см. фиг. 6, 5). Ассоциации гиперстен-силлиманитовой субфации представляют собой большую редкость. В беломорской и ваханской сериях метаморфизм не дошел до собственно гранулитовой фации, но в гранулитах Лапландии (Eskola, 1952), являющихся, по-видимому, продолжением беломорского комплекса, парагенезис *Hyp + Sill* (\pm Ort) встречается. Обычны гиперстен-силлиманитовые породы и в сутаемском комплексе юга Алданского щита (Маракушев, Кудрявцев, 1965).

В наиболее глубоких комплексах должен быть устойчивым парагенезис энстатит + кианит. До сих пор эта ассоциация достоверно не установлена, так как самые глубокие метаморфические формации оказываются, как правило, самыми высокотемпературными и из полиморфов Al_2SiO_5 содержат обычно силлиманит. Чиннер и Свитмен (Chinner, Sweatman, 1968), исследовавшие магнезиальную энстатит-силлиманит-кордиеритовую породу ($Cor_{0.2} - Hyp_{3.2} - Sill$) из гранулитов Родезии, предполагают, что силлиманит в них образовался в качестве псевдоморфоз по первичному кианиту, хотя реликтов его не обнаружено. Но если это и так, не исключено, что и энстатит возник одновременно с силлиманитом на месте первичного жедрита. Поэтому совместную устойчивость энстатита с кианитом в гранулитах Родезии, несмотря на явно высокую их глубинность, можно лишь предполагать.

По-видимому, наиболее благоприятные условия для стабильности кианит-энстатитовой ассоциации имеются в ваханской серии Памира (Зотов, 1968), где встречаются кианитовые жедрититы с наиболее магнезиальными кордиеритами (Cor_{1-2}); парагенезис *Hyp + Ky + Q* должен появляться в сравнительно высокотемпературных участках, где маложелезистые жедриты распадаются. На диаграмме фиг. 3 подобные давления отвечают самой верхней части диаграммы, выше сечения I.

Промежуточное положение по глубинности между «беломорским» и «мамским» типами зональности занимает комплекс серии Белт в районе Орофино и Клируотер Каунти, восточнее батолита Айдахо (Hietanen, 1959, 1962). Этот комплекс, содержащий кианит-гранатовые жедрититы с очень магнезиальным гранатом, ставролитом и силлиманитом, рассматривался как наиболее глубокий (Маракушев, 1965). Однако минеральные ассоциации пород, вмещающих жедрититы, и сопряженных с ними более высокотемпературных зон свидетельствуют о довольно умеренных для кианитовых комплексов давлениях. Так, сланцы, вмещающие кианитовые жедрититы, переходят непосредственно к востоку в силлиманит-мусковит-биотитовые сланцы без кианита, т. е. ставролитовая фация сразу же сменяется биотит-силлиманит-мусковитовой субфацией. Такая зональность характерна для неглубинных частей кианит-силлиманитовых комплексов (Кориковский, 1969₂), тогда как в более глубоких срезах ставролит-кианитовая зона всегда сменяется кианит-биотит-мусковитовой (или кианит-жедритовой) зоной, как, например, в беломорском комплексе; иначе говоря, между исчезновением ставролита и появлением силлиманита

в глубинных условиях существует заметный разрыв в температуре. Поэтому петрологические критерии глубинности и данные диаграммы на фиг. 3 дают основание рассматривать серию Белт в районе Орофино как промежуточную по давлению между «мамским» и «беломорским» комплексами; на фиг. 3 ее положение определяется в точке пересечения равновесий $Ky \rightleftharpoons Sill$ и $St + Q = Gr + Gedr + Sill$. В то же время, как следует из этой диаграммы, при подобной глубинности верхняя граница ставролитовой фации проходит в области наиболее высоких температур в сравнении с другими возможными условиями.

Таким образом, последовательность температурных субфаций в недоспелых K_2O метapelитах кианит-силлиманитового типа следующая.

Субфации более глубинных частей кианит-силлиманитовых комплексов:

1. Хлоритоидная.
2. Ставролит-хлоритоидная.
3. Ставролит-хлоритовая.
4. Кианит-жедрит-ставролитовая.
5. Кианит-жедритовая.
6. Силлиманит-жедритовая.
7. Гиперстен-силлиманитовая.

Субфации менее глубинных частей кианит-силлиманитовых комплексов:

1. Хлоритоидная.
2. Ставролит-хлоритоидная.
3. Ставролит-хлоритовая.
4. Кианит-жедрит-ставролитовая.
5. Силлиманит-жедрит-ставролитовая.
6. Силлиманит-жедритовая.
7. Гранат-кордиерит-жедритовая.
8. Гранат-кордиерит-гиперстеновая.

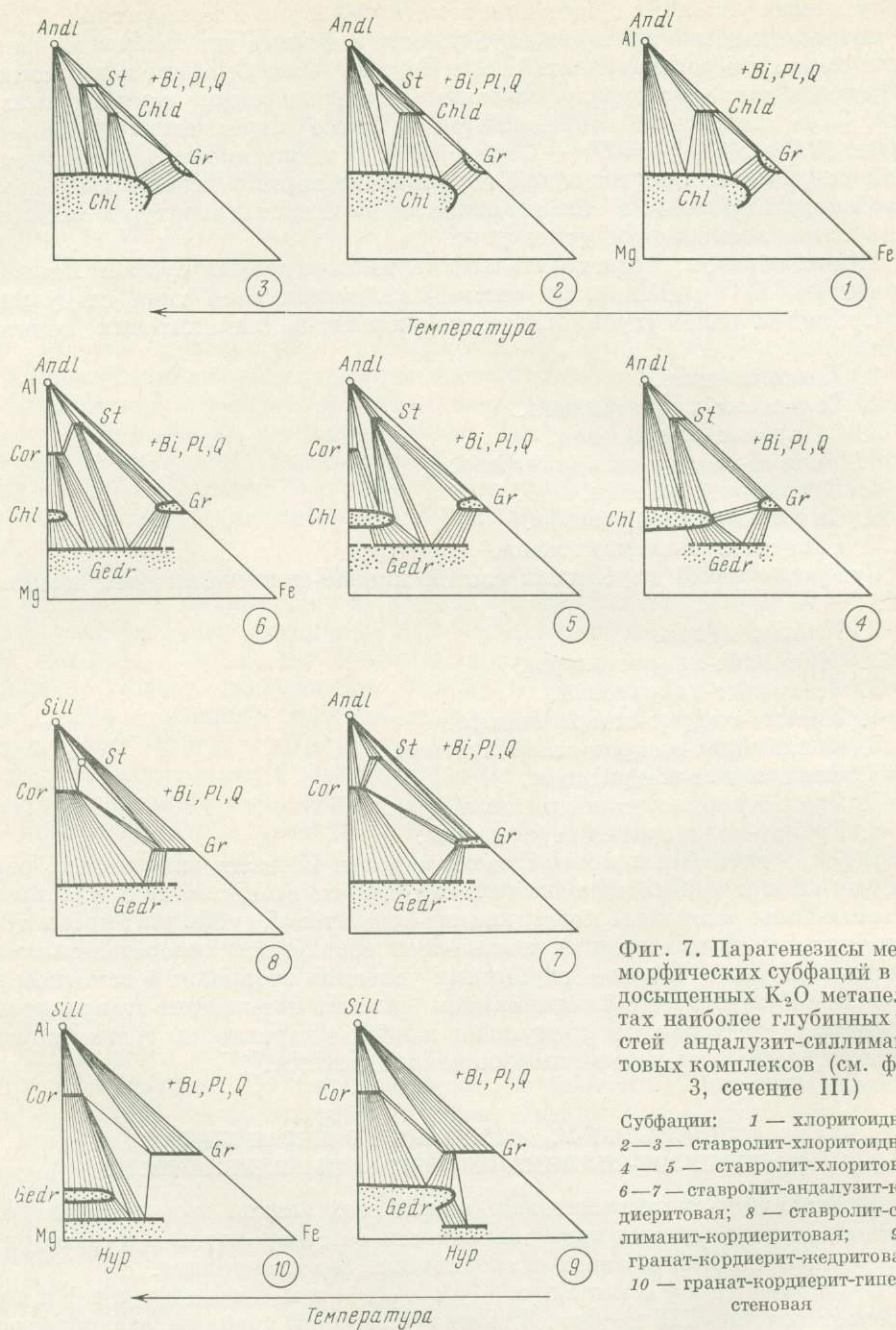
В более глубинных комплексах ставролит исчезает значительно раньше, чем кианит переходит в силлиманит, так что ставролитовая и силлиманитовая зоны разделены полем кианит-жедритовой субфации; кроме того, в гранулитовой части таких комплексов образуются гиперстен-силлиманитовые сланцы. В менее глубинных условиях ставролит в заметном интервале сосуществует с силлиманитом (силлиманит-жедрит-ставролитовая субфация), тогда как для гранулитов наиболее характерны гранат-кордиеритовые, но не гиперстен-силлиманитовые сланцы.

МИНЕРАЛЬНЫЕ АССОЦИАЦИИ В МЕТАPEЛИТАХ АНДАЛУЗИТ-СИЛЛИМАНИТОВОГО ТИПА ГЛУБИНОСТИ

В андалузит-силлиманитовых комплексах можно выделить два различных по глубинности вида зональности со ставролитом и характерную для малоглубинных роговиков зональность без ставролита.

Более глубинным условиям метаморфизма отвечает сечение III на фиг. 3, когда у верхней границы ставролитовой фации возникает парагенезис ставролит + силлиманит. Подобной глубинности примерно соответствуют: удоканская серия в северной и восточной частях хребта Кодар (Кориковский, Телешова, 1970), ладожская формация (Судовиков, 1954), метаморфические комплексы Ханкайского массива (Мишкин, 1968), палеозойская формация массива Канигу (Guitard, 1965). Более высокотемпературные (субгранулитовые) ассоциации таких комплексов исследованы в составе китойской свиты Восточного Саяна (Хлестов, Ушакова, 1965) и в районе Киурувеси, в Финляндии (Savolahti, 1966).

Субфации низкотемпературных андалузитовых филлитов отличаются от кианитовых сланцев лишь более железистым составом хлоритоида



Фиг. 7. Парагенезисы метаморфических субфаций в недосыщенных K_2O метапелитах наиболее глубоких частей андалузит-силлиманитовых комплексов (см. фиг. 3, сечение III)

Субфации: 1 — хлоритоидная; 2—3 — ставролит-хлоритоидная; 4—5 — ставролит-хлоритовая; 6—7 — ставролит-андалузит-кордиеритовая; 8 — ставролит-силлиманит-кордиеритовая; 9 — гранат-кордиерит-жедритовая; 10 — гранат-кордиерит-гиперстеновая

в парагенезисе с хлоритом и ставролитом и кристаллизацией андалузита вместо кианита. В хлоритоидной субфации в присутствии биотита возможны ассоциации $Chld + Chl + Andl$ или $Chld + Chl + Gr$ (фиг. 7, 1). Появление ставролитов, сначала среднежелезистых, а затем широко меняющегося состава означает переход к ставролит-хлоритоидной субфации (см. фиг. 7, 2—3).

Исчезновение хлоритоидов при устойчивости ставролита с хлоритом фиксирует нижнюю границу ставролит-хлоритовой субфации (см. фиг. 7,

4—5). Ставролит-хлорит-андалузитовые и ставролит-хлоритовые сланцы являются, например, типичной составной частью средне-и низкотемпературных филлитов удоканской серии на хребте Кюдар; наблюдаются они также в кабаргинском комплексе Ханкайского массива (Мишкин, 1968). В пределах этой субфации происходит кристаллизация все более магнезиальных ставролитов (реакции типа (3)), но все же его железистость вряд ли опускается ниже 58—60%, как в кианитовых сланцах; одновременно начинается и распад крайне железистых ставролитов (реакции типа (9)). У верхней границы ставролит-хлоритовой субфации, когда среднежелезистые хлориты делаются неустойчивыми, возникает ассоциация $Gedr + St$ (см. фиг. 7, 5). Затем вследствие неуклонного, по мере роста температуры, уменьшения железистости хлоритов и возрастания железистости кордиеритов распадается хлорит-андалузитовый парагенезис и образуется характерная для андалузитовых сланцев ассоциация $St + Cor$. Почти одновременно кордиерит становится стабильным с жедритом (антофиллитом), что означает полный переход к ставролит-кордиеритовой субфации.

Ставролит-кордиеритовая температурная субфация с андалузитом или силлиманитом (см. фиг. 7, 6—8) составляет наиболее высокотемпературную часть ставролитовой фации. Наряду с определяющим парагенезисом $St + Cor$, не встречающимся в типичных кианитовых комплексах, в этой субфации становятся весьма обычными кордиерит-жедритовые (кордиерит-антофиллитовые) сланцы. Соотношения ставролита с кордиеритом, наблюдаемые в шлифах, двоякого рода. С одной стороны, они встречаются в строго равновесных отношениях, хотя четкий идиоморфизм кристаллов ставролита и бесформенные амебовидные контуры кордиеритовых зерен, иногда как бы обволакивающих более мелкие ставролиты, говорят о более поздней кристаллизации кордиерита. С повышением температуры начинается распад магнезиальных ставролитов (реакции типа (15)); параллельный рост железистости кордиеритов приводит к тому, что равновесие $St + Cor$ сдвигается в железистую область. При этом возникают очень характерные тонкие реакционные каймы кордиерита вокруг резорбированных зерен ставролита, теряющих свой идиоморфизм и приобретающих явный реликтовый характер (Кориковский, 1967, фиг. 76). Повышение температуры внутри ставролит-кордиеритовой субфации, как указывалось, приводит к одновременному распаду и железистых, и магнезиальных ставролитов; параллельно происходит рост железистости кордиерита и магнезиальности граната. Следствием этого является то, что парагенезис $St + Gedr$, устойчивый в низах этой субфации (см. фиг. 7, 6), распадается, и вместо него появляется парагенезис $Gr + Cor$ (см. 7, 7), стабильный далее до самых высоких температур. Ассоциации данной ступени: $St + Cor + Gr + Bi$; $St + Gr + Andl + Bi$ и $St + Cor + Andl$ характерны для удоканской серии на хребте Кюдар, а также для ладожской формации (Судовиков, 1954), где среди ставролитовых сланцев наблюдается также парагенезис $Cor + Gr + Gedr$.

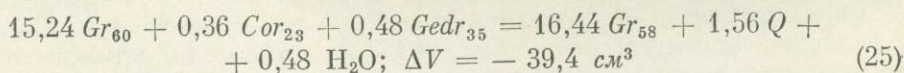
Единственным известным исключением из данной последовательности ступеней равновесия являются наблюдения Фрозе (Froese, 1968) над метаморфическими породами сульфидного месторождения Коронэйшн в Канаде. В рудовмещающих сланцах вблизи рудника впервые обнаружен стабильный парагенезис $Gedr + Andl + Q$, который с повышением температуры сменяется ассоциацией $St + Cor + Q$ и затем — наиболее высокотемпературным для данного региона парагенезисом $Cor + Gr + St$. Жедрит-андалузитовый сланец, шлиф которого был любезно прислан мне д-ром Э. Фрозе из Геологической службы Канады, состоит из жедрита, ставролита, кордиерита, андалузита, кислого плагиоклаза и кварца. Жедрит образует изолированные иглы или розетчатые скопления; андалузит встречается в виде крупных самостоятельных порфиробласт или же

мелких зерен, изъеденных кордиеритом. Ставролит дает мелкие, но хорошо ограненные кристаллы, незначительная часть которых окружена реакционными кордиеритовыми каймами. Кристаллы жедрита и андалузита находятся очень близко друг от друга, но разделены агрегатом зерен кварца и эмбриональной кордиеритовой каймой; тем не менее ясно, что до возникновения кордиерита парагенезис $Gedr + Andl + Q$ был стабилен. Таким образом, взаимоотношения минералов в данном шлифе указывают на условия, переходные от андалузит-жедритовой к ставролит-кордиеритовой субфации и связанные главным образом с эндотермическим нарастанием железистости кордиерита. Соответствующие реакции: $Cor_{Mg} + Andl + Gedr + Q = Cor_{Mg-Fe} + H_2O$; $Gedr + Andl = St + Cor + Q + H_2O$ и частично $St_{Mg} + Q = St_{Mg-Fe} + Cor + Andl + H_2O$.

Подобная последовательность субфаций должна соответствовать наиболее глубинным условиям в андалузит-силлиманитовых комплексах (вблизи линии инверсии $Andl \rightleftharpoons Ky$). Если аналогичные наблюдения повторятся, невариантный узел $Gedr + Ky(Andl) + St + Cor + Chl + Q$ и моновариантное равновесие $Gedr + Sill(Ky, Andl) = St + Cor + Q + H_2O$ на диаграмме $P - \mu_{H_2O}$ фиг. 3 должны быть несколько смещены вниз, в поле стабильности андалузита. У верхней границы ставролитовой фации на данном уровне глубинности (см. фиг. 7, 8) андалузит замещается силлиманитом, и в пределах заметного температурного интервала ставролит сосуществует с силлиманитом (ставролит-силлиманит-кордиеритовая субфация). Последними остаются ставролиты с железистостью 63—68% (в удоканской серии — St_{63-68}), и их распад на $Cor + Gr + Sill$ является верхней границей ставролитовой фации в бедных K_2O метапелитах (Кориковский, Телешова, 1969).

Гранат-кордиеритовая температурная фация бедных K_2O метапелитов, сменяющая ставролитовую, занимает весь высокотемпературный интервал амфиболитовой и гранулитовую фации. По устойчивости жедрита эту фацию можно разделить на гранат-кордиерит-жедритовую и гранат-кордиерит-гиперстеновую субфации.

Наиболее полно изучены в различных регионах минеральные ассоциации *гранат-кордиерит-жедритовой субфации*. Они довольно просты (см. фиг. 7, 9): $Gr + Cor + Sill \pm Bi$; $Gr + Cor + Gedr + Bi$; $Gedr + Gr \pm Hup(Cum) + Bi$. Железистость сосуществующих минералов и ее корреляция зависят от температуры и особенно от давления. Например, реакция образования более магнезиального граната в кордиерит-гранат-жедритовой ассоциации:



является эндотермической, но ее отрицательный объемный эффект настолько велик, что ведущим фактором сдвига равновесия в магнезиальную область составов будет повышение давления (на диаграмме $P - \mu_{H_2O} (tga) = +0,22$). По-видимому, наиболее глубинным условиям гранат-кордиерит-жедритовой субфации в андалузит-силлиманитовых комплексах соответствует метаморфизм китойской свиты в Восточном Саяне (Хлестов, Ушакова, 1965). В недосыщенных K_2O кварцсодержащих сланцах этой свиты, по данным В. В. Хлестова и Е. Н. Ушаковой, встречаются очень магнезиальные гранаты — с железистостью до 58% в парагенезисе $Gr_{58-73} + Gedr_{22-45} + Cor_{15-25} + Bi_{18-40} + Pl + Q$. Ассоциация $Gedr + Sill$ в этих породах не образуется, как это свойственно вообще комплексам андалузит-силлиманитового типа. В то же время в силлиманитовых (андалузитовых) сланцах железистость граната намного выше — 75—81% (парагенезис $Sill(Andl) + Gr_{75-81} + Cor_{25-43} + Bi_{30-50} + Pl + Q$), что полностью соответствует ассоциациям удоканской серии в районе оз. Ни-

чатка (хребет Кодар). Очевидно, в пределах развития китойской свиты, в целом метаморфизованной в условиях гранат-кордиерит-жедритовой субфации, существовал термальный градиент — от температур, близких к границе ставролитовой фации (отдельные находки магнезиального ставролита), до границы кордиерит-гранат-гиперстеновой субфации (наличие парагенезиса $Gedr + Hup + Cor + Bi + Q$).

Несколько менее глубинным является метаморфизм гранат-кордиерит-жедритовых пород Ханкайского массива (Мишкин, 1969) и района Киурувеси в Финляндии (Savolahti, 1966). В иннокентьевском комплексе Ханкайского массива (Мишкин, 1969) температуры, очевидно, не доходили до высоких ступеней гранат-кордиерит-жедритовой субфации, поскольку в нем вместо парагенезисов $Gedr + Gr + Hup$ и $Gedr + Cor + Hup$ встречена ассоциация с куммингтонитом ($Gr + Gedr + Cum$). Железистость граната в жедрит-кордиеритовых сланцах не ниже 65%: $Gr_{65-83} + Cor_{28-37} + Gedr_{39-55} + Q$.

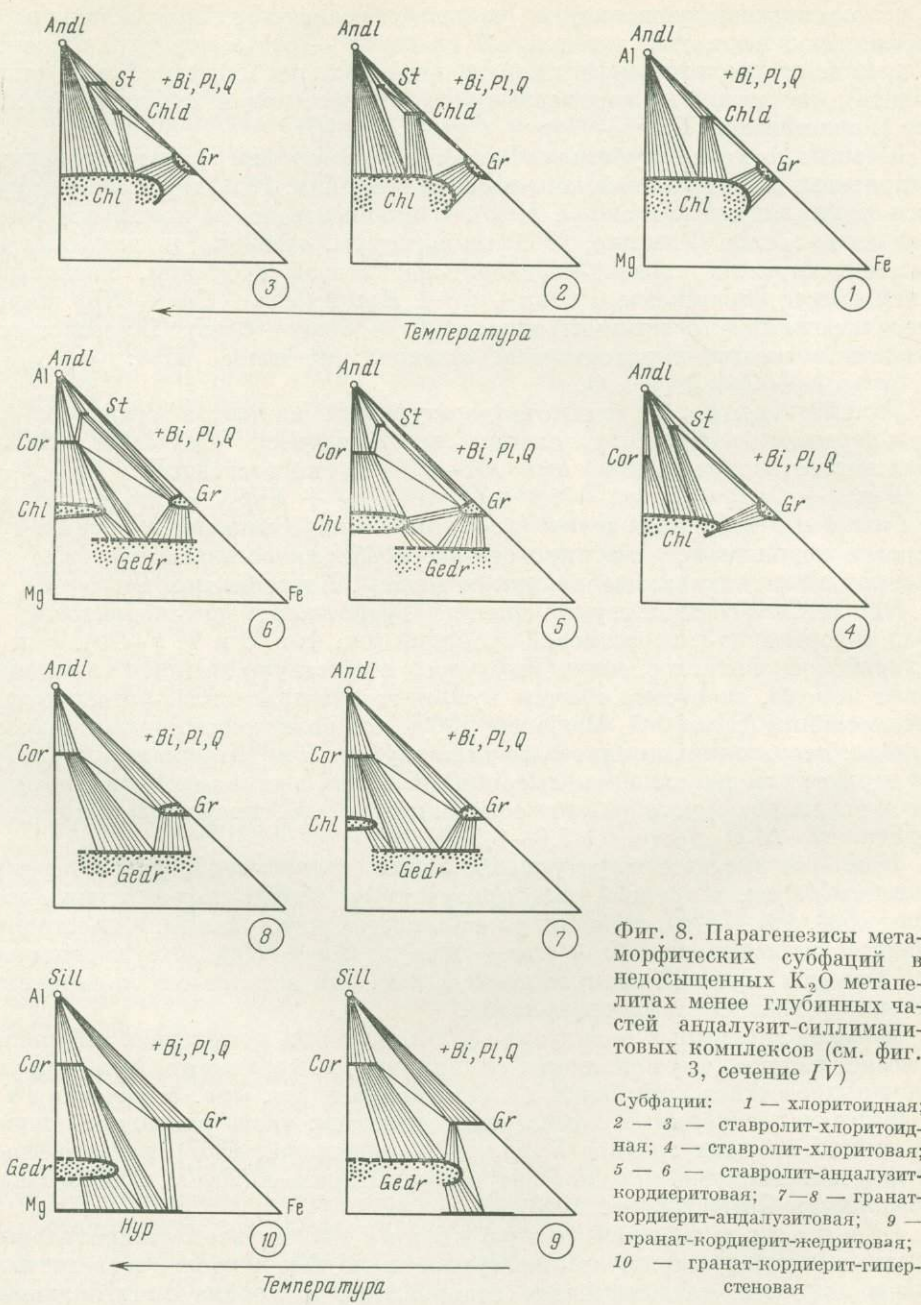
Значительно более высокотемпературными являются гранат-гиперстен-кордиерит-жедритовые сланцы из Киурувеси (Savolahti, 1966). Железистость граната в них 64—67% в парагенезисах: $Gr_{64-67} + Hup_{45} + Cor_{21} + Gedr_{42} + Pl + Q$ и $Gr_{68} + Hup_{47} + Cor_{24} + Bi + Gedr + Pl + Q$. С этими породами переслаиваются гранат-гиперстен-жедритовые, двупироксен-роговообманково-плагноклазовые и гиперстен-плагноклазовые сланцы и гнейсы. Парагенезисы $Gedr + Gr + Hup + Cor$ соответствуют границе гранат-кордиерит-жедритовой и гранат-кордиерит-гиперстеновой субфаций (см. фиг. 3 и 7, 9—10). Как и в китойской свите, в сланцах Киурувеси отсутствуют жедрит-силлиманитовые породы, но весьма обычны куммингтонит-плагноклаз-роговообманковые сланцы (Savolahti, Marjonen, 1966), что является типичным показателем андалузит-силлиманитового типа глубинности (Кориковский, 1967). Но несмотря на не слишком высокие давления, в парагенезисах с жедритом и кордиеритом устойчивы высокоглиноземистые гиперстены, в которых содержание Al_2O_3 достигает 5,8—6,5 вес. %.

Наиболее высокотемпературной является *гранат-кордиерит-гиперстеновая субфация*, в которой либо присутствуют только магнезиальные жедриты (см. фиг. 7, 10), либо они уже полностью неустойчивы, и вместо них развиты парагенезисы $Gr + Cor + Hup$ и $Cor + Hup$, что характерно для высоких ступеней гранулитовой фации. Эти ассоциации свойственны формации эндербитовых гранулитов.

В менее глубинных андалузит-силлиманитовых комплексах ставролит исчезает раньше, чем появляется силлиманит, и, кроме того, интервал устойчивых составов ставролита более ограничен (см. фиг. 3, сечение IV). К таким малоглубинным комплексам относятся: часть удоканской серии на южных склонах гольцов Бурпала (Кориковский, 1967), метаморфизованные палеозойские породы Центральных Пиренеев (Zwart, 1962) и Нью-Хэмпшира, США (Green, 1963).

С уменьшением глубинности во всех ставролитовых парагенезисах сужается температурное поле как наиболее железистых, так и наиболее магнезиальных ставролитов, а крайне магнезиальные ставролиты вообще не образуются. При этом интервал устойчивости ставролитовой фации в целом, и особенно чисто железистых ставролитов, становится значительно меньше, что хорошо видно на фиг. 3 (сечение IV). Но и в этих условиях последовательность субфаций сохраняется, хотя и с некоторыми изменениями.

Как обычно, *хлоритовидная субфация* (фиг. 8, 1) сменяется *ставролит-хлоритовидной* (см. фиг. 8, 2—3), где стабильны ставролиты с железистостью не ниже 70—75%. У верхней границы этой субфации, при гораздо более низких температурах, чем в глубинных условиях, появляется магнезиальный кордиерит.



Фиг. 8. Парагенезисы метаморфических субфаций в недосыщенных K_2O метапелитах менее глубинных частей андалузит-силлиманитовых комплексов (см. фиг. 3, сечение IV)

Субфации: 1 — хлоритоидная; 2 — 3 — ставролит-хлоритоидная; 4 — ставролит-хлоритовая; 5 — 6 — ставролит-андалузит-кордиеритовая; 7—8 — гранат-кордиерит-андалузитовая; 9 — гранат-кордиерит-жедритовая; 10 — гранат-кордиерит-гиперстенная

В условиях *ставролит-хлоритовой* субфации также не образуются особенно магниезные ставролиты (см. фиг. 8, 4). Характерным примером малоглубинного проявления данной субфации служат метапелиты удоканской серии в верховьях р. Халлас на хребте Кодар, где ставролит-хлорит-биотитовые и ставролит-хлорит-андалузитовые филлиты имеют площадное развитие, переслаиваясь с биотит-хлорит-гранатовыми и гранат-ставролитовыми сланцами. В низах ставролитовой зоны Нью-Хэмпшира (Green, 1963) также обычны парагенезисы $St + Chl + Gr + Bi$ и $St + Andl + Chl$.

При повышении температуры хлорит-андалузитовый и ставролит-хлоритовый парагенезисы распадаются; железистость кордиерита в условиях малой глубинности быстро возрастает, и с переходом к *ставролит-кордиеритовой субфации* (см. фиг. 8, 5—6) возникают парагенезисы $St + Cor$ и $Cor + Gr$. В нижней части ставролит-кордиеритовой субфации еще сохраняется гранат-хлоритовая ассоциация (см. фиг. 8, 5), но у верхней границы субфации впервые появляются кордиерит-жедритовые (антофиллитовые) сланцы (см. фиг. 8, 6).

Последние ставролиты распадаются на $Gr + Cor + Andl$, и ставролитовая фация сменяется *гранат-кордиерит-андалузитовой субфацией* (см. фиг. 8, 7—8). Данная субфация впервые была выделена Цвартом (Zwart, 1962) в Пиренеях под названием андалузит-кордиеритовой зоны, сменяющей более низкотемпературную ставролит-андалузит-кордиеритовую зону. Аналогичная последовательность метаморфических зон выявлена на восточном фланге Удоканской зоны (Кориковский, 1967) и в породах Нью-Хэмпшира (Green, 1963), где ставролит также исчезает до появления силлиманита. Стабильность весьма железистых кордиеритов ($F_{Cor} = 35-40\%$) приводит к широкой устойчивости кордиерит-жедритовых или кордиерит-антофиллитовых ассоциаций.

Но еще чаще кордиерит-жедритовые сланцы встречаются в более высокотемпературных силлиманитовых сланцах *гранат-кордиерит-жедритовой субфации* (см. фиг. 8, 9). По-видимому, этой глубинности соответствуют высокотемпературные лептиты, кордиерит-антофиллитовые, кордиерит-гранатовые сланцы района Ориярви (Eskola, 1914). Неустойчивость жедрит-андалузитовых и жедрит-силлиманитовых парагенезисов в породах Ориярви связана с образованием вместо них гранат-кордиеритовых ассоциаций. В затронутых железом-магнезиальным метасоматозом андалузитовых и силлиманитовых лептитах, как подчеркивает Эскола, никогда не возникает парагенезис $Andl (Sill) + Gedr$, поскольку зерна первичного андалузита или силлиманита всегда отделяются от новообразованного жедрита реакционной каймой кордиерита.

Наиболее высокотемпературной при данном типе зональности является *гранат-кордиерит-гиперстеновая субфация* (см. фиг. 8, 10), в условиях которой глиноземистые гиперстены не образуются из-за невысоких давлений.

Таким образом, последовательность температурных субфаций в недосыщенных K_2O метапелитах андалузит-силлиманитового типа со ставролитом следующая.

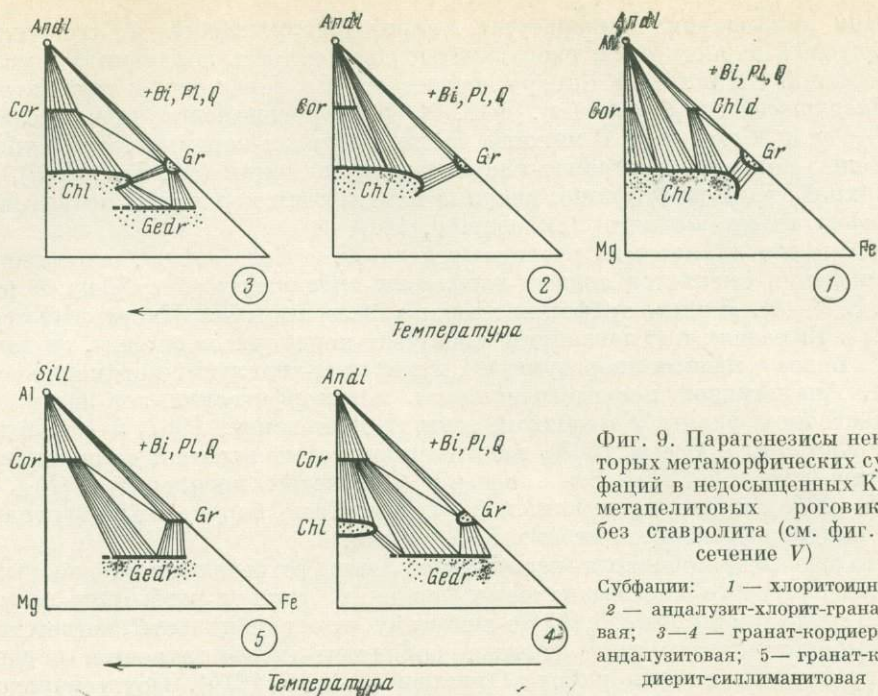
Субфации более глубинных частей андалузит-силлиманитовых комплексов:

1. Хлоритоидная.
2. Ставролит-хлоритоидная.
3. Ставролит-хлоритовая.
4. Ставролит-андалузит-кордиеритовая.
5. Ставролит-силлиманит-кордиеритовая.
6. Гранат-кордиерит-жедритовая.
7. Гранат-кордиерит-гиперстеновая.

Субфации менее глубинных частей андалузит-силлиманитовых комплексов:

1. Хлоритоидная.
2. Ставролит-хлоритоидная.
3. Ставролит-хлоритовая.
4. Ставролит-андалузит-кордиеритовая.
5. Гранат-кордиерит-андалузитовая.
6. Гранат-кордиерит-жедритовая.
7. Гранат-кордиерит-гиперстеновая.

В более глубинных условиях возможна ассоциация $St + Sill$ (ставролит-силлиманит-кордиеритовая субфация), тогда как в менее глубинных



Фиг. 9. Парагенезисы некоторых метаморфических субфаций в недосыщенных K_2O метапелитовых роговиках без ставролита (см. фиг. 3, сечение V)

Субфации: 1 — хлоритоидная; 2 — андалузит-хлорит-гранатовая; 3—4 — гранат-кордиерит-андалузитовая; 5 — гранат-кордиерит-силлиманитовая

породах ставролитовая и силлиманитовая зоны разделяются довольно широкой зоной гранат-кордиерит-андалузитовой субфации. Кроме того, на небольших глубинах расширяется устойчивость кордиерита, и его многочисленные парагенезисы, особенно парагенезис $Gr + Cor$, возникают при гораздо более низких температурах, чем в условиях повышенных давлений.

Дальнейшее уменьшение давления и переход к малоглубинным роговикам сопровождается полным исчезновением ставролита во всех субфациях, так как вместо него возникают менее плотные минеральные ассоциации (Кориковский, 1969₁). Такой бесставролитовый тип зональности характерен для роговиковых ореолов, формирующихся на глубине менее 3,7—4,0 км (см. фиг. 3, сечение V). Парагенезисы недосыщенных K_2O роговиков сходны с богатыми K_2O метапелитами, но вместо биотита в них кристаллизуется жедрит.

В хлоритоидной субфации (фиг. 9, 1) вместе с хлоритом и андалузитом образуются не слишком магниезальные хлоритоиды (Seki, 1954); возможны магниезальные кордиериты. В андалузит-хлорит-гранатовых роговиках (см. фиг. 9, 2) хлоритоид уже неустойчив, кордиерит более железистый; определяющий парагенезис — $Andl + Chl + Gr_{95-97}$.

Затем их сменяют субфация гранат-кордиерит-андалузитовых роговиков (см. фиг. 9, 3—4), в низах которой сохраняется парагенезис $Gr + Chl$ (см. фиг. 9, 3); распад железистых хлоритов приводит к устойчивости кордиерита с жедритом (см. фиг. 9, 4) или антофиллитом. В гранат-кордиеритовой зоне встречаются жедрит-антофиллиты широко меняющейся глиноземистости и, в частности, своеобразные высокоглиноземистые феррожедриты (Seki, Yamasaki, 1957), обогащенные MnO (2,30 вес. %). В этом жедрите отношение $Al/(Mg + Fe) = 0,78$, т. е. выше, чем в гранате, и поэтому точка его состава лежит на конноде $Andl + Gr$. Повышенная марганцовистость и глиноземистость данного жедрита обуславливают и его необычный парагенезис: $Gedr + Gr + Cor + Andl$ (составы всех других известных в литературе жедритов лежат ниже конноды $Gr + Cor$). Темпе-

ратурное поле гранат-кордиерит-андалузитовых роговиков в недосыщенных K_2O породах соответствует, очевидно, области андалузит-биотит-мусковитовой и андалузит-гранат-кордиерит-ортоклазовой субфаций в насыщенных K_2O метапелитах (Кориковский, 1969₂).

С появлением силлиманита вместо андалузита осуществляется переход к *гранат-кордиерит-силлиманитовой субфации* (см. фиг. 9, 5). К этой ступени относятся гранат-кордиерит-биотит-жедритовые роговики в ореоле Быстринского массива на Колыме (Гельман, 1961) с парагенезисом $Qr_{80} + Gedr_{66} + Bi_{54} + Cor + Pl + Q$. Железистость в гранат-жедрит-кордиеритовом парагенезисе в сильной мере зависит от давления (увеличивается с уменьшением глубинности), так что парагенезисы роговиков Быстринского массива должны рассматриваться как относительно глубокие.

СРАВНЕНИЕ ПАРАГЕНЕЗИСОВ НАСЫЩЕННЫХ И НЕДОСЫЩЕННЫХ K_2O МЕТАПЕЛИТОВ

Недосыщенность метапелитов калием приводит не только к тому, что в них кристаллизуются жедрит, куммингтонит и тальк, неустойчивые в присутствии мусковита или ортоклаза. Вместе с тем заметно изменяется стабильность минералов, возникающих как при избытке, так и при недостатке K_2O , особенно ставролита и кордиерита. Температурный интервал существования ряда парагенезисов со ставролитом и кордиеритом расширяется, изменяются объем и границы многих субфаций: например, в недосыщенных K_2O сланцах с жедритом или кордиеритом ставролит сохраняет устойчивость до более высоких температур, чем в породах с избыточным мусковитом. Поэтому при изучении границ минеральных фаций необходимо отделять влияние такого чисто литологического фактора, как насыщенность пород калием, от действия температуры или давления.

В целях сопоставления метаморфических субфаций метапелитов сравним диаграмму $P - \mu_{H_2O}$ для недосыщенных K_2O пород (см. фиг. 3 и 4 настоящей статьи) и аналогичную диаграмму для сланцев, насыщенных K_2O (Кориковский, 1969₂, фиг. 1). При анализе этих диаграмм намечается ряд важных различий, наиболее ярко выраженных в средне- и высокотемпературной областях.

1. Температурное поле ставролит-хлоритовой субфации в бедных K_2O метапелитах значительно шире, чем поле ставролит-хлорит-мусковитовой субфации в насыщенных K_2O породах. На этих температурных ступенях с повышением температуры образуются все более магнезиальные ставролиты (реакции типа (3)), и более широкий интервал существования ставролит-хлоритовой субфации способствует тому, что предельная магнезиальность ставролитов в недосыщенных K_2O породах выше, чем в мусковитосодержащих сланцах.

2. Аналогами кианит-биотит-мусковит-ставролитовой и андалузит-биотит-мусковит-ставролитовой субфаций (насыщенные K_2O породы) в недосыщенных K_2O сланцах являются соответственно кианит-жедрит-ставролитовая и ставролит-андалузит-кордиеритовая субфации. Особенно интересны различия в породах андалузитовых комплексов: так, парагенезис $St + Cor$ устойчив лишь в недосыщенных K_2O породах (без мусковита), тогда как в мусковитосодержащих сланцах вместо этого парагенезиса устойчивы $Bi + Andl + St + Mu$, т. е. ассоциация $St + Cor + Mu$ не возникает. В частности, в удоканской серии, где оба альтернативных парагенезиса широко развиты (Кориковский, 1967), специальное изучение ставролитовых ассоциаций показало, что в сланцах с парагенезисами $St + Cor + Andl + Bi$, $St + Cor + Gr + Bi$ всегда отсутствует мусковит (он возникает лишь тогда, когда данные породы попадают в локальные

зоны позднего гидротермального диафореза); в то же время в мусковит-содержащих метапелитах парагенезис $St + Cor$ отсутствует, но зато весьма обычен парагенезис $St + Andl + Bi + Mu$.

В то же время в литературе имеются упоминания о наличии ассоциации $St + Cor + Mu$ (Guitard, 1965), правда, без строгих доказательств ее парагенетичности. Рассмотрим возможность существования такого парагенезиса и вытекающие из этого петрологические выводы. Равновесие $St + Cor + Mu = Bi + Andl + H_2O$, связывающее оба парагенезиса, показывает, что ассоциация $St + Cor + Mu$ является более низкотемпературной, чем $Bi + Andl \pm (Mu)$, и менее плотной ($\Delta V = -15 \sim 18 \text{ см}^3$). Предварительная диаграмма $P - \mu_{H_2O}$ для высокотемпературной части ставролитовой фации, первоначально построенная на допущении, что парагенезис $St + Cor + Mu$ возникает в наиболее глубоких сланцах (Кориковский, 1967, фиг. 83), показывает, что в таком случае в малоглубинных ставролитовых сланцах не должен возникать парагенезис $Bi + Andl + Mu$, вместо которого устойчивы менее плотные парагенезисы $St + Cor + Mu$ или $Gr + Cor + Mu$. Между тем ассоциация $Bi + Andl + Mu$ на всех уровнях глубинности характерна для насыщенных K_2O ставролитовых метапелитов, сменяя ассоциацию $St + Chl + Mu$. Более того, биотит-андалузит-мусковитовая зона очень характерна и для значительно менее глубоких роговиков без ставролита, где она сменяет андалузит-хлорит-гранатовую зону (Seki, 1957). Таким образом, наблюдения над природными парагенезисами указывают на невозможность в обычных условиях ассоциации $St + Cor + Mu$, вместо которой при любой глубинности образуется ассоциация $Bi + Andl + Mu$. Но при повышенном отношении Na:K в породе среднетемпературные мусковиты могут содержать до 25 % парагонитовой молекулы (Iijama, 1964). Возможно, именно такие высоконатровые мусковиты и встречаются в ставролит-кордиеритовых сланцах массива Канигу (Guitard, 1965), но такой парагенезис уже представляет пятикомпонентную систему $MgO - FeO - Al_2O_3 - K_2O - Na_2O$, т. е. устойчивость мусковита связана не с насыщенностью породы калием, а с избытком натрия.

3. Высокотемпературная граница ставролитовой фации для недосыщенных K_2O метапелитов проходит в области более высоких температур, чем для насыщенных K_2O пород, т. е. левее линии $St + Mu + Q = Bi + Gr + Andl (Ky)$ на диаграмме. Например, в андалузитовом поле тангенс угла наклона линии пограничной реакции $St + Mu + Q = Bi + Gr + Andl$ на диаграмме $P - \mu_{H_2O}$ (Кориковский, 1969₂, фиг. 1) $tg \alpha$ — от $-0,61$ до $-0,80$, тогда как для реакции $St + Q = Cor + Gr + Andl$ $tg \alpha$ — от $-0,59$ до $-0,65$, т. е. несколько положе. Особенно заметно расхождение пограничных линий в силлиманитовых парагенезисах. В мусковитовых сланцах наклон линии пограничной реакции обнаруживает небольшую зависимость от давления, например:

$$2,05 St_{75} + 0,32 Mu + 3,225 Q = 0,32 Bi_{42} + 1,1 Gr_{83} + 8,285 Sill + 1,025 H_2O; \quad [\Delta V_{Sill} = +1,74 \text{ см}^3, \quad tg \alpha_{Sill} = -10,6 \text{ см}^3. \quad (26)$$

В то же время в недосыщенных K_2O породах зависимость от давления намного более заметна: например, для пограничной линии $St_{65} + Q = Cor_{25} + Gr_{75} + Sill + H_2O$ (реакция (18)) $tg \alpha = -0,94$, а для реакции (20), проходящей в более глубоких условиях ($St_{50} + Q = Gr_{55} + Gedr_{30} + Sill + H_2O$), $tg \alpha = -1,9$. Следовательно, линия высокотемпературной границы ставролитовой фации в недосыщенных K_2O силлиманитовых метапелитах проходит на диаграмме $P - \mu_{H_2O}$ значительно левее, в области более высоких температур. Это различие целиком сохраняется и в кианитовых сланцах, поскольку линии реакций $St + Q =$

$= Gr + Gedr + Ky + H_2O$ и $St + Mu + Q = Bi + Gr + Ky + H_2O$ имеют почти одинаковый наклон.

Таким образом, верхняя температурная граница ставролитовой фации в любых условиях глубинности в недосыщенных калием породах отвечает более высоким температурам, чем в мусковитовых метапелитах. Так, в сланцах Орофино (Niitanen, 1959, 1962) в районе силлиманитовой изограды последние ставролиты сохраняются лишь в гранатовых жедрититах, тогда как в мусковитосодержащих метапелитах они уже полностью отсутствуют.

4. В недосыщенных K_2O метапелитах последними на границе ставролитовой фации распадаются значительно более магнезиальные ставролиты, чем в мусковитосодержащих сланцах. Это связано не только с тем, что при недостатке K_2O могут возникать особо магнезиальные разновидности ставролита. Как было показано, в андалузитовых комплексах с приближением границы ставролитовой фации одновременно распадаются и железистые ставролиты (реакции типа (16)): $St_{Fe} + Q = St_{>Fe} + Gr + Andl + H_2O$ и магнезиальные (реакции типа (15)): $St_{Mg} + Q = St_{>Mg} + Cor + Andl + H_2O$; $tg \alpha = -0,14$. Но в мусковитовых породах реакции распада магнезиальных ставролитов несколько иные, например: $St_{Mg} + Mu + Q = St_{>Mg} + Bi + Andl + H_2O$; $tg \alpha = -0,30$.

Наклон линии реакции в недосыщенных калием парагенезисах вдвое более пологий, т. е. реакция значительно меньше зависит от температуры. Поэтому при избытке мусковита магнезиальные ставролиты с ростом температуры распадаются быстрее, чем при его отсутствии, и, значит, у верхней границы ставролитовой фации в недосыщенных K_2O метапелитах последние ставролиты сохраняют более магнезиальный состав. Например, в безмусковитовых метапелитах удоканской серии последними на $Gr + Sill + Cor$ распадаются ставролиты с железистостью около 68% (Кориковский, Телешева, 1970), тогда как в мусковитовых сланцах последние ставролиты имеют железистость около 75—77%.

Еще более магнезиальные ставролиты сохраняются в более глубоких жедрит-силлиманитовых сланцах, поскольку в парагенезисах $Gedr + Sill + St$ повышение температуры не препятствует, а, наоборот, способствует стабильности магнезиальных ставролитов (реакции типа (20)). Поэтому в кианит-силлиманитовых комплексах пограничная реакция типа $St + Q = Gr + Gedr + Sill + H_2O$ проходит уже при намного более магнезиальном составе ставролита, чем для силлиманит-мусковитовых парагенезисов (реакция $St + Mu + Q = Bi + Gr + Sill + H_2O$).

5. В недосыщенных K_2O породах парагенезис $Gr + Cor$ возникает при гораздо более низких температурах, чем при избытке K_2O . Например, в регионально-метаморфических сланцах ассоциация $Gr + Cor + Ort$ появляется только после полного распада мусковита, тогда как в сланцах без мусковита и ортоклаза парагенезис $Gr + Cor$ характерен уже для верхних субфаций ставролит-андалузитовой фации (см. фиг. 3).

6. Необычайным распространением в недосыщенных K_2O метапелитах пользуется парагенезис $Bi + Andl (Sill, Ky)$. В насыщенных калием сланцах парагенезис $Bi + Andl (Ky)$ появляется лишь при температурах выше ставролит-хлорит-мусковитовой субфации, а ассоциация $Bi + Sill + Ort$ исчезает с переходом к гранат-кордиерит-ортоклазовой фации. Но при недостатке K_2O , когда единственным минералом, содержащим калий, является биотит, парагенезис $Bi + Andl (Ky)$ обычен уже в хлоритоидной субфации (до появления ставролита), а парагенезис $Bi + Sill$ (без Ort) сохраняется до самых высоких ступеней гранулитовой фации (эндербиты).

7. В недосыщенных K_2O сланцах парагенезисы кордиерита гораздо более разнообразны и возникают при значительно меньших температурах, чем при избытке K_2O . Так, в породах с мусковитом или ортоклазом маг-

независимые кордиериты возникают за счет реакции $Chl_0 + And_1 (Ky) + Q = Cor_0$ при довольно низких температурах, но до самой границы гранат-кордиерит-ортотлазовой фации кордиерит ассоциирует сначала с хлоритом, а потом только с биотитом и полиморфом Al_2SiO_5 (силлиманитом, кианитом или андалузитом). В недосыщенных K_2O сланцах кордиерит ассоциирует с каким-либо полиморфом Al_2SiO_5 , биотитом, жедритом, ставролитом, гранатом и хлоритом уже в среднетемпературных условиях, причем в андалузитовых комплексах глубинности парагенезисы $Cor + St$ и $Cor + Gr$ образуются в средней части ставролитовой фации.

8. Наконец, самое важное отличие недосыщенных калием метapelитов — это широкое развитие в их составе жедрита, куммингтонита и талька в разнообразных парагенезисах. При избытке мусковита парагенезисы $Gedr + Mu$ и $Cum + Mu$ невозможны, так как оба минерала реагируют с образованием биотита.

Таким образом, степень насыщенности метapelитовых сланцев калием весьма существенно отражается на составе их минералов и парагенезисов и должна учитываться при установлении границ метаморфических субфаций бедных CaO пород наряду с такими главными факторами метаморфизма, как температура и давление.

ЛИТЕРАТУРА

- Великославинский Д. А., Казаков А. Н., Соколов Ю. М. Мамский комплекс Северо-Байкальского нагорья. Изд-во АН СССР, 1963.
- Великославинский Д. А., Петров Б. В. Геология и метаморфизм верхнего докембрия Северо-Байкальского нагорья. — В кн. «Доклады сов. геологов на XXII сессии МГК. Проблема 10. Геология докембрия». Изд-во «Недра», 1964.
- Гельман М. Л. Новая находка жедрита в СССР. — Докл. АН СССР, 1961, 141, № 3.
- Дир У. А., Хаун Р. А., Зусман Дж. Породообразующие минералы. Т. 2. Изд-во «Мир», 1965.
- Зотов И. А. Некоторые особенности магматизма и метаморфизма кристаллического комплекса юго-западного Памира. Автореф. канд. дисс. М., ИГЕМ АН СССР, 1968.
- Игнатьев Н. А. Амфиболиты, гранатовые жедрититы и слюдиты окрестностей с. Шуеречского. — Труды Петрогр. ин-та АН СССР, 1934, вып. 6.
- Кориковский С. П. Метаморфизм, гранитизация и постмагматические процессы в докембрии Удокано-Становой зоны. Изд-во «Наука», 1967.
- Кориковский С. П. Границы ставролитовой субфации метаморфизма в области низких давлений. — Докл. АН СССР, 1969, 184, № 1.
- Кориковский С. П. Влияние глубинности на соотношения метаморфических зон в насыщенных K_2O метapelитовых сланцах и роговиках. — В кн. «Очерки физико-химической петрологии». Т. I. Изд-во «Наука», 1969.
- Кориковский С. П. Фазовые равновесия в низкотемпературной части ставролитовой фации в условиях различной глубинности. — Изв. АН СССР, серия геол., 1969, № 8.
- Кориковский С. П., Телешова Р. Л. Ставролит в кордиерит-силлиманитовых сланцах удоканской серии и верхняя граница ставролитовой фации в андалузит-силлиманитовых комплексах. — Докл. АН СССР, 1970, 191, № 2.
- Лобач-Жученко С. Б. Метасоматические амфиболовые породы кварцито-гнейсовой свиты мамской серии. — Труды Лабор. геол. докембрия АН СССР, 1960, вып. 9.
- Маракушев А. А. Проблемы минеральных фаций метаморфических и метасоматических горных пород. Изд-во «Наука», 1965.
- Маракушев А. А. Термодинамика метаморфической гидратации минералов. Изд-во «Наука», 1968.
- Маракушев А. А., Кудрявцев В. А. Парагенезис гиперстена с силлиманитом и его петрологическое значение. — Докл. АН СССР, 1965, 164, № 1.
- Мишкин М. А. Петрология докембрийских метаморфических комплексов Ханкайского массива Приморья. Изд-во «Наука», 1969.
- Николаев В. А., Доливо-Добровольский В. В. Основы теории процессов магматизма и метаморфизма. Госгеолтехиздат, 1961.
- Соболев В. С., Костюк Е. А. Минералогия амфиболов. Очерк I. Группа ромбических амфиболов (антофиллита-жедрита). — Труды Ин-та геологии и геофизики СО АН СССР, 1965, вып. 31.
- Судовиков Н. Г. Тектоника, метаморфизм, мигматизация и гранитизация пород ладожской формации. — Труды Лабор. геол. докембрия АН СССР, 1954, вып. 4.

- Хлестов В. В., Ушакова Е. Н. Метаморфизм пород китойской свиты в Восточном Саяне.— Труды Ин-та геологии и геофизики СО АН СССР, 1965, вып. 31.
- Шуркин К. А., Горлов Н. В. и др. Беломорский комплекс северной Карелии и юго-запада Кольского полуострова. Изд-во АН СССР, 1962.
- Atherton M. P. The variation in garnet, biotite and chlorite composition in medium grade pelitic rocks from the Dalradian, Scotland, with particular reference to the zonation in garnet.— *Contribs. Mineral. and Petrol.*, 1958, 18, № 4.
- Barker F. Saphirine-bearing rock, Val Cordera, Italy.— *Amer. Mineralogist*, 1964, 49, № 1—2.
- Chinner G. A. Chloritoid, and the isochemical character of Barrows zones.— *J. Petrol.*, 1967, 8, № 2.
- Eskola P. On the petrology of the Orjervi region.— *Bull. Commiss. géol. Finlande*, 1914, № 40.
- Eskola P. On the granulites of Lapland.— *Amer. J. Sci.*, 1952, Bowen vol., pt. 1.
- Froese E. Metamorphic rocks from the Coronation mine and surrounding area. Paper Geol. Survey Canada, 1968, № 5.
- Green J. C. High-level metamorphism of pelitic rocks in part of the Klamath Mountains, N. Carolina.— *Amer. Mineralogist*, 1963, 48, № 9—10.
- Guitard G. Associations minérales, sub-faciés et types de métamorphisme dans les micaschistes et les gneiss pélitiques du massif du Canigou (Pyrénées-Orientales).— *Bull. Soc. géol. France*, 1965, ser. 7, 7, № 3.
- Hietanen A. Kyanite-garnet gedrite near Orofino, Idaho.— *Amer. Mineralogist*, 1959, 44, № 5—6.
- Hietanen A. Metasomatic metamorphism in western Clearwater County, Idaho.— *US Geol. Surv. Profess. Paper*, 1962, № 344-A.
- Iijama J. T. Etude des reactions d'échange d'ions Na-K dans la série muscovite-paragonite.— *Bull. Soc. franç. Mineral. Cristallogr.*, 1964, 87, № 4.
- Robinson P., Jaffe H. W. Aluminous enclaves in gedrite — cordierite gneiss from southwestern New Hampshire.— *Amer. J. Sci.*, 1969, 267, № 3.
- Savolahti A. On rocks containing garnet, hypersthene, cordierite and gedrite in the Kiuruvesi region, Finland.— *Compt. rend. Soc. géol. Finlande*, 1966, № 38.
- Savolahti A., Marjonen R. On the petrography of the metamorphic schist belt of Hautajärvi, Kiuruvesi commune, Finland.— *Compt. rend. Soc. géol. Finlande*, 1966, № 38.
- Seki Y. On chloritoid rocks in the Kitakami median metamorphic zone NE Japan.— *Sci. Repts Saitama Univ.*, 1954, ser. B, 1, № 3.
- Seki V. Petrological study of hornfelses in the central part of the median zone of Kitakami Mountainland, Iwate prefecture.— *Sci. Repts Saitama Univ.*, 1957, ser. B, 2, № 3.
- Seki Y., Yamasaki M. Aluminian ferro-anthophyllite from the Kitakami Mountainland, NE Japan.— *Amer. Mineralogist*, 1957, 42, № 7—8.
- Tilley C. E. Kyanite-gedrite parageneses.— *Geol. Mag.*, 1939, 76, № 901.
- Williamson D. H. Petrology of chloritoid and staurolite rocks north of Stonehaven, Kincardineshire.— *Geol. Mag.*, 1953, 90, № 5.
- Zwart H. J. On the determination of polymetamorphic mineral associations, and their application to the Bosost area.— *Geol. Rundschau*, 1962, 52, № 1.

С. М. КРАВЧЕНКО

*Институт минералогии, геохимии и кристаллохимии
редких элементов, Москва*

КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОМПОНЕНТОВ ПРИ ФРАКЦИОНИРОВАНИИ БАЗАЛЬТОВЫХ МАГМ

Как отмечают Йодер и Тилли (1965), большинство геологов полагает, что состав первичной магмы был близок к составу базальтов. В подтверждение этого они ссылаются на специфическое положение базальтов в сравнении с другими типами изверженных пород, существование соответствующих им расплавов, поразительное однообразие их по составу, большой объем и чрезвычайно широкую распространенность во всех геологических эпохах. Указанные особенности базальтов отражают огромный масштаб и относительное постоянство процессов выплавления, или «дегазации» верхней мантии (Виноградов, 1961, 1962). По мнению В. В. Белоусова (1966), выплавление огромных масс базальтов является главным процессом, происходящим в верхней мантии.

Очевидно, что процессы дифференциации, или фракционирования, базальтовой магмы, происходящие преимущественно в верхних частях земной коры, принадлежат к числу важнейших геологических явлений. Анализ их на основе концепции Д. С. Коржинского (1955, 1959, 1960_{1,2}) о кислотно-основном взаимодействии компонентов представляет значительный интерес. Процессы фракционирования базальтовой магмы приводят к появлению пород существенно различного состава (Kennedy, 1933; Barth, 1936; Йодер, Тилли, 1965), часто эвтектического: гранитов или риолитов, щелочных сиенитов или щелочных трахитов, нефелиновых сиенитов или натровых фонолитов. Продуктами дифференциации отчасти являются и многочисленные эндогенные месторождения, связанные с базальтоидными формациями (Кузнецов, 1964).

В результате процессов фракционирования базальтовых расплавов могут наблюдаться, как отмечал Ф. Ю. Левинсон-Лессинг (1949), и микро неоднородности эффузивных пород, и дифференцированные эффузивные штоки, силлы и лакколиты, а также эффузивные, эффузивно-интрузивные или интрузивные дифференцированные серии (Боуэн, 1934; Йодер, Тилли, 1965). Н. Л. Боуэн (1934) подчеркивал, что существуют определенные оптимальные условия кристаллизации, способствующие максимальному разделению исходного базальтового расплава на фракции. Такие условия возникают при направленной кристаллизации в стационарном режиме, когда осуществляется достаточно быстрое конвективное перемешивание жидкой фазы, в равновесии с которой находятся лишь внешние зоны кристаллов.

Если осуществляется достаточное приближение к этим условиям, то направление дифференциации, последовательность и характер образующихся фракций при прочих равных условиях в лавовых потоках, силлах и лакколитах, в близповерхностных магматических камерах и в каналах вулканов будут в принципе одинаковы. Отделение жидкой фазы при дифференциации не вносит принципиальных изменений в ход дифференциации.

СОТНОШЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ МИКРОКОМПОНЕНТОВ В ДИФФЕРЕНЦИРОВАННЫХ СЕРИЯХ

Вкрапленники и основная масса эффузивов, большая часть долеритов и их кварц- или цеолитсодержащие интерстиции, отдельные части дифференциальных силлов, члены эффузивных, эффузивно-интрузивных и интрузивных дифференцированных серий в большинстве случаев являются последовательными продуктами разделения базальтовых расплавов на фракции. Широкая распространенность различных дифференцированных серий свидетельствует о частой реализации в природных процессах условий, близких к оптимальным для интенсивной дифференциации базальтовых расплавов.

В настоящее время накоплено значительное количество данных о соотношении концентраций микрокомпонентов в последовательных дифференциатах либо со стадией дифференциации, либо друг с другом. Макинтайр (McIntire, 1963), используя данные Уайджера и Митчелла (Wager, Mitchell, 1957) по дифференцированной интрузии Скергаард, показал, что концентрации Ba, Cu, Mn, Ga, Sc, Co, Cr и Ni в последовательно кристаллизовавшихся породах почти идеально совпадают с теоретическими расчетами в предположении, что комбинированные коэффициенты распределения перечисленных элементов оставались постоянными. Автором (Кравченко, 1968) также было показано, что изменения концентраций Zr и Be в последовательно кристаллизовавшихся тешенитах, монцонитах и щелочных сиенитах дифференцированного силла Каменка на Сахалине очень близки к расчетным.

Сравнение характера изменения концентраций малых элементов в базальтоидных дифференцированных силлах и базальтоидных дифференцированных эффузивных сериях одинаковой щелочности обнаруживает их общее большое сходство и различия лишь в деталях (Нокколдс, Аллен, 1958; Кравченко, 1968).

Хайер и Роджерс (Heier, Rodgers, 1963) установили для базальтов различных частей земного шара и для двух дифференцированных серий габбро-гранита из массивов Дулут и Южной Калифорнии линейную зависимость логарифмов концентраций U, Th и K. Нами получены данные, свидетельствующие о линейной зависимости логарифмов концентраций K и Rb в кайнозойских базальтоидах Курил и Малого Кавказа, а также в мезозойских калиевых щелочных эффузивах Центрального Алдана. Аналогичные данные, свидетельствующие о линейных соотношениях логарифмов концентраций калия и рубидия в дифференцированных сериях, ранее были получены рядом исследователей (см. фиг. 2) (Taylor et al., 1956; Abbott, 1967).

Т. И. Ньюпеннен (1966) использовал логарифмический график с линейными соотношениями логарифмов концентраций кремнекислоты и никеля для оценки потенциальной никельности массивов основных ультраосновных пород. Им получена формула $C_{\text{SiO}_2} = aC_{\text{Ni}}^{-1/b}$, где C_{SiO_2} — содержание кремнекислоты, в %; C_{Ni} — содержание никеля в породе, в %; a — коэффициент = 30; $1/b$ — коэффициент = -0,125. Содержания кремнекислоты в данном случае (как это часто делается в петрохимии, — в частности, при построении диаграмм Харкера) следует рассматривать как индексы стадии дифференциации. Т. И. Ньюпенненом установлено, что на неравномодульной функциональной сетке средние содержания никеля, определенные для пород различной основности, незначительно отклоняются от усредненной прямой. Исследуемые объекты, как и в упоминающейся работе Хайера и Роджерса (Heier, Rodgers, 1963), принадлежат к широкой гамме пород различных регионов.

Исследуя вулканические породы Японии, Ивасаки и Катсура (Iwasaki, Katsura, 1967) пришли к выводу, что в основных породах из юго-восточной

части Японии вариации содержаний Cr и Ni подчиняются соотношению: $\lg C_{ppm} = I_0 - K(\text{Fe/Mg})$, где $\lg C_{ppm}$ — концентрация хрома или никеля в породе, в g/m ; Fe/Mg — отношение концентраций железа и магния в породе; I_0 и K — константы, имеющие различное значение для хрома и никеля. Это выражение можно привести к виду:

$$C_{ppm} = a \lg I_0 - \{a \lg (\text{Mg/Fe})\}^K,$$

где $a \lg I_0$ и K , как отмечают Ивасаки и Катсура, являются константами, зависящими от природы родоначальной магмы и хода фракционной кристаллизации (Iwasaki, Katsura, 1967). Величина Mg/Fe здесь, так же как и величина SiO_2 в формуле Ньюеннена, является индексом дифференциации.

Наконец, следует указать на так называемый сериальный индекс Ритмана, по которому им классифицируются дифференцированные серии различной щелочности (Rittmann, 1958). Предполагается, что конкретные значения величин суммы щелочей и соотношения кремнекислоты ($\text{SiO}_2 - 43$) являются реализациями параболической зависимости; при этом на графике $(\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}) - (\text{SiO}_2 - 43)$ приводятся параболы, разделяющие дифференцированные серии различной щелочности. Следует заметить, что, как и в предыдущих случаях, величина ($\text{SiO}_2 - 43$) является индексом стадии дифференциации, а поведение калия в базальтоидах, особенно низкой щелочности, во многих отношениях аналогично поведению микрокомпонентов (Heier, Rogers, 1963; Грин, Рингвуд, 1968).

Мы можем описать процесс направленной кристаллизации с помощью математической модели (Рябчиков, 1965). Изменение концентрации микрокомпонента в жидкой фазе в зависимости от стадии кристаллизации в закрытой системе описывается уравнением $C_L = C_0 \exp\left(\int_0^{M_c} \frac{1-K}{M-M_c} dM_c\right)$,

для интегрирования которого необходимо знать характер изменения K в качестве функции M_c ; C_0 — начальная концентрация компонента во всей системе; M_c — масса выпавших к данному моменту кристаллов; M — масса всей системы; K — коэффициент распределения.

При постоянных значениях комбинированного коэффициента распределения уравнение значительно упрощается и сводится к так называемому «логарифмическому соотношению» МакФи (McFee, 1947):

$$C_L = C_0 (M_L/M)^{K-1},$$

где M_L — масса жидкой фазы на данной стадии кристаллизации.

Эта упрощенная математическая модель, как видно из приведенных выше данных, в ряде случаев описывает природное фракционирование некоторых компонентов при кристаллизации базальтовых расплавов при постоянных значениях комбинированных коэффициентов распределения. Характер изменения концентраций некоторых микрокомпонентов в породах комагматических базальтоидных серий в зависимости от величин, характеризующих стадию дифференциации (включая и содержания аналогичных микрокомпонентов), описывается функцией $y = ax^b$, степенной функцией или «логарифмическим соотношением» МакФи. В выражении $y = ax^b$: y — содержание микрокомпонента; x — любой индекс стадии дифференциации; a — коэффициент, зависящий от начальной концентрации; b — коэффициент, зависящий от химической природы элемента, характера индекса стадии фракционирования и от щелочности магмы.

**КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ
ПРИ ФРАКЦИОНИРОВАНИИ БАЗАЛЬТОВЫХ РАСПЛАВОВ**

Д. С. Коржинским впервые было показано значение кислотно-основного взаимодействия компонентов в природных магматических процессах (1955, 1959, 1960_{1,2}). Им была получена зависимость активности компонентов от кислотности сухих силикатных расплавов и установлено, что увеличение щелочности расплава приводит при прочих равных условиях к относительному увеличению полей кристаллизации основных компонентов. Применительно к дифференцированным сериям это означает, что в остаточных расплавах более щелочных исходных магм будут интенсивнее накапливаться относительно менее щелочные компоненты. Это означает также, что увеличение щелочности расплава при прочих равных условиях приводит к увеличению коэффициентов распределения элементов тем большему, чем резче выражены их щелочные свойства.

Рассмотрим в связи с этим данные по силлу Каменка с о-ва Сахалин (Кравченко, 1968). По нашим данным, в составе верхнеиоценового (?) силла Каменка соотношение объемов тешенитов, монцонитов и щелочных сиенитов примерно 36 : 6 : 1. Переходы между тремя главными разновидностями пород обычно постепенны, зоны закалки у жильных тел монцонитов и сиенитов отсутствуют. По мнению Яги (Яги, 1953), Ф. Тернера и Дж. Ферхугена (1961), все эти данные свидетельствуют о возникновении монцонитов и щелочных сиенитов в результате фракционной кристаллизации щелочно-базальтовой магмы *in situ*, причем процесс осаждения кристаллов не играл сколько-нибудь существенной роли в генезисе пород. Ф. Тернер и Дж. Ферхуген полагают, что направление дифференциации от тешенитов через монцониты к сиенитам тесно увязывается с переходами от щелочных оливиновых базальтов к муджиеритам и трахитам в других провинциях.

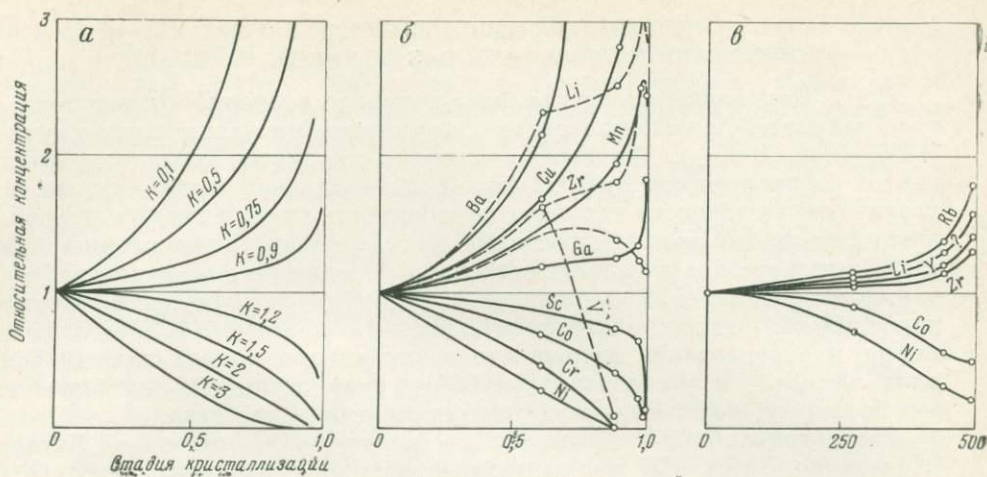
Нами получены данные по содержанию в тешенитах, монцонитах и сиенитах рубидия, лития, ниобия, циркония, редких земель, бериллия, скандия и бора (см. таблицу), а также дополнительные силикатные анализы перечисленных пород, использованные вместе с данными Яги (Яги, 1953) для подсчета средних составов:

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O ⁺	H ₂ O ⁻	P ₂ O ₅
Тешениты	46,00	1,89	16,83	3,40	7,01	0,12	6,42	8,88	3,15	1,27	3,40	0,34	0,23
Монцониты	54,70	1,36	18,35	3,61	3,87	0,10	1,75	4,46	6,21	2,83	2,09	0,40	0,27
Сиениты	59,31	0,83	17,76	63,95	2,41	0,10	0,51	1,96	6,88	13,72	2,11	0,22	0,24

Для определения концентрации различных микрокомпонентов в жидкой фазе на различных стадиях кристаллизации магмы силла Каменка мы располагаем всеми необходимыми данными. Так, начальная концентрация компонента в расплаве C_L соответствует его содержанию в зонах закалки или средневзвешенному содержанию по всему силлу. На стадии кристаллизации $M^L/M = 0,836$, когда оставшаяся часть расплава соответствовала валовому составу всех монцонитов и сиенитов силла; C^L равно средневзвешенному содержанию монцонитов и сиенитов на стадии кристаллизации (0,976); C^L равно содержанию микрокомпонента в сиенитах. Этих данных достаточно, чтобы приближенно определить комбинированные коэффициенты распределения микрокомпонентов по формуле МакФи для различных стадий кристаллизации:

$$K = (\lg C_L - \lg C_0) / (\lg M_L - \lg M) + 1.$$

Как видно на фиг. 1, при относительно постоянных комбинированных коэффициентах распределения фракционировались цирконий, бериллий и литий.



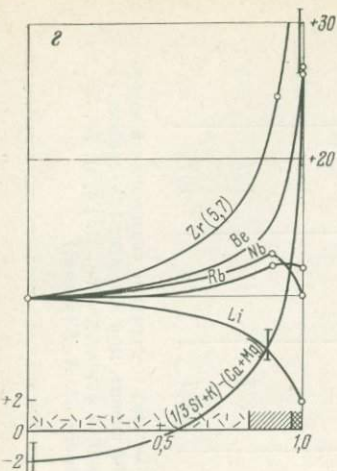
Вилкинсоном (Wilkinson, 1959) было изучено распределение редких элементов в слабо дифференцированном тешенитовом силле Джек Блек в Австралии. При приближенном определении комбинированных коэффициентов распределения и концентраций компонентов в жидкой фазе при кристаллизации силла Блек Джек нами было использовано то обстоятельство, что уравнение МакФи для твердой фазы $C_S = K C_0 (M_L/M)^{K-1}$ в логарифмической форме представляет собой линейное уравнение: $\lg C_S = \lg K + \lg C_0 + (K - 1) \lg (M_L/M)$. Так как $\lg C_S$ и $\lg M_L/M$ известны для пород силла, то по имеющимся реализациям уравнения была построена прямая, а по параметрам прямой вычислены K и C_0 . Далее по приведенной выше формуле вычислялись C_L для различных значений M_L/M .

По мнению Вилкинсона, магма силла Блек Джек представляет щелочную оливин-базальтовую, в то время как магма силла Скергаард—толеитовую (Wilkinson, 1959). Несомненно, что магмы тешенитовых силлов и силла Скергаард существенно отличались по щелочности, что не могло не отразиться на поведении редких элементов при кристаллизации расплавов.

На фиг. 2 показана зависимость коэффициентов распределения редких элементов от их кислотно-основных свойств, выраженных с помощью электроотрицательности по Грину (Green, 1959), при кристаллизации интрузий Скергаард, Каменка и Блек Джек. Зависимость этих величин в общем случае нелинейна.

Названные кривые в различных точках пересекают линию, соответствующую $K = 1$, и имеют различный наклон и кривизну. Они дают весьма полную информацию об интенсивности рассеяния и концентрации элементов, характеризующихся постоянным коэффициентом распределения в ходе фракционирования толеитовой и щелочно-базальтовой магм (при разной интенсивности фракционирования). В соответствии с концепцией кислотно-основного взаимодействия увеличения щелочности расплава силла Блек Джек по сравнению с расплавом, давшим начало Скергаардской интрузии, при слабом фракционировании ведет к увеличению коэффициентов распределения щелочных элементов и уменьшению для элементов, обладающих менее четко выраженными основными свойствами. Для интенсивно дифференцированного тешенитового силла Каменка (исходный расплав которого был богаче водой) коэффициент распределения циркония меньше, чем соответствующий коэффициент распределения для силла Блек Джек, а коэффициент распределения рубидия, по-видимому, больше, чем для силла Блек Джек.

К сожалению, до последнего времени отсутствовали надежные данные по содержанию микрокомпонентов в эффузивных дифференцированных



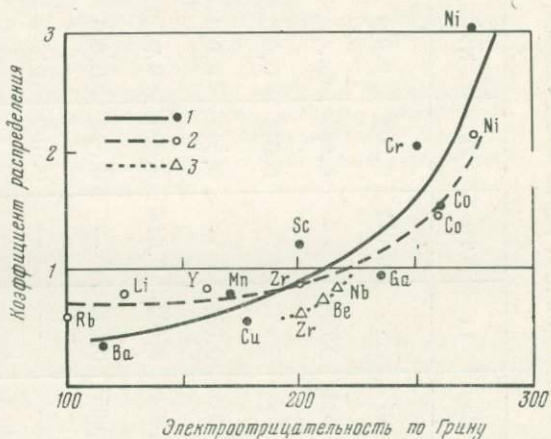
Фиг. 1. Изменение относительной концентрации микрокомпонентов в расплаве в зависимости от стадии кристаллизации

a — рассчитанные Науманном и др. (Neumann et al., 1957) в предположении, что комбинированные коэффициенты распределения постоянны; *b* — в магме интрузии Скергаард (Mc Intire, 1963), пунктирными линиями показан характер изменения относительных концентраций тех микрокомпонентов, поведение которых не согласуется с предположением о постоянстве комбинированных коэффициентов распределения; *в* — в магме силла Блек Джек, рассчитанные по данным Уилкинсона (Wilkinson, 1959); вместо долей единицы по горизонтальной оси показана мощность соответствующих зон силла в футах от подошвы к кровле; *г* — в магме силла Каменка; на горизонтальной оси различными значками показаны следы направо: тешениты, монзониты, щелочные сиениты; по вертикальной оси, кроме характера изменения относительных концентраций микрокомпонентов, показан характер изменения индекса дифференциации Ларсена $(1/3 \text{ Si} + \text{K}) - (\text{Ca} + \text{Mg})$ (шкала дана справа)

сериях различной щелочности. Благодаря внедрению в геохимию высокоточных и чувствительных ядерных методов анализа (гамма-спектрометрия, изотопное разбавление, нейтронная активация и др.) появилась возможность использования количественных методов при изучении геохимии дифференцированных серий.

Рассмотрим упоминавшиеся данные Хайера и Роджерса (Heier, Rodgers, 1963) по содержанию урана, тория и калия в базальтоидах различной щелочности, дополненные данными по содержанию урана и калия в кайнозойских толеитовых базальтоидах Курильских о-вов и субщелочных базальтоидах Малого Кавказа (Берзина и др., 1969). Хайером и Роджерсом проанализированы долериты силлов Палисейд и Пиджон-Пойнт и базальты р. Колумбия в США, базальты Гавайских о-вов, базальты Карро-Бушвелд в Африке, японские толеиты, высокоалюминиевые базальты и щелочные оливиновые базальты, щелочные базальты провинции Осло, гранофировые габбро и гранофир массива Дулут, габбро, тоналит, гранодиорит и гранит массива Южной Калифорнии.

Наклон прямой на графике $\lg U - \lg Th$ (фиг. 3) связан с относительными скоростями накопления этих элементов в последовательных дифференциатах и, таким образом, с соотношением постоянных комбинированных коэффициентов распределения. Если обозначить через $\text{tg } \alpha$ угол наклона прямой на графике $\lg U - \lg Th$, а через K_U и K_{Th} комбинированные коэффициенты распределения соответственно урана и тория, то, используя логарифмическое соотношение МакФи, можно показать, что соотношение названных коэффициентов выражается следующим образом: $K_U = \text{tg } \alpha K_{Th} - \text{tg } \alpha + 1$. Таким



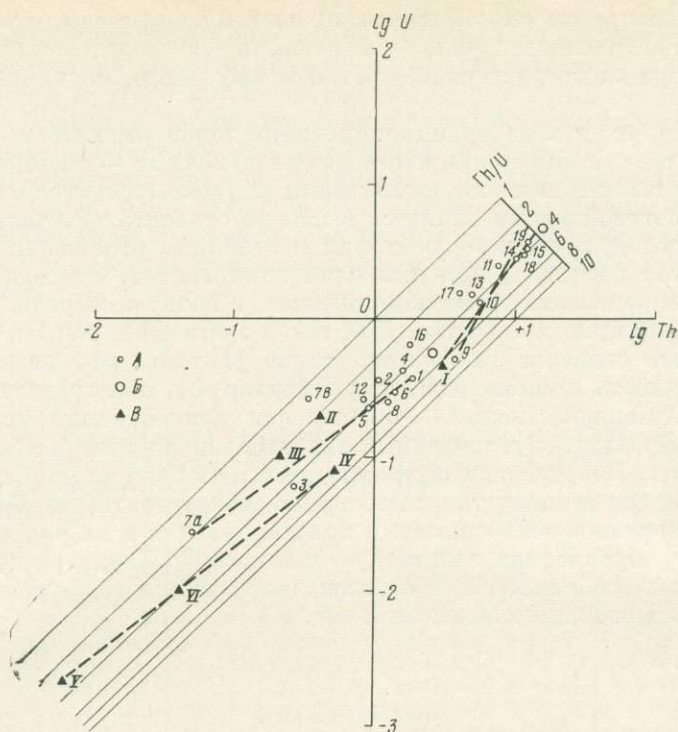
Фиг. 2. Изменение комбинированных постоянных коэффициентов распределения микрокомпонентов (K) в зависимости от их электроотрицательности при кристаллизации магмы силлов

1 — Каменка (о-в Сахалин); 2 — Блек Джек (Австралия); 3 — Скергаард (Гренландия)

Содержание рубидия, лития, редких земель, ниобия, циркония, бериллия, скандия и бора в породах дифференцированного силла Каменка и прилегающих районов (в вес.%)

№ п/п	№ обр.	Rb	Li	TR	Zr	Nb	Be	Sc	B	K/Rb	Mg/Li	Ca/TR	Ti/Zr	Ti/Nb	Al/Be
1	11-64	—	—	0,014	0,008	0,003	0,00012	—	He обн.	—	—	454	141	377	7440
2	1203	0,004	0,005	—	0,005	Сл.	He обн.	—	0,004	264	—	—	226	—	—
3	5/1-64	—	—	—	0,008	0,005	—	0,0076	He обн.	—	780	—	102	162	3140
4	1/1-64	0,005	0,001	—	0,005	0,003	0,00014	—	—	211	3900	—	226	377	6380
5	—	0,004	0,003	0,014	0,006	0,0036	0,00013	—	0,004	237	234	—	174	305	5653
6	1202	0,005	0,002	—	0,024	0,008	0,00017	—	0,003	470	525	—	34	240	5530
7	3/3-64	—	—	—	0,014	0,005	0,0001	0,0051	—	—	—	—	67	162	941
8	5/2-64	—	—	—	0,012	0,005	0,0002	0,0031	—	—	—	—	68	162	4700
9	—	0,005	0,002	—	0,015	0,0043	0,00019	—	0,003	470	525	—	58	168	3723
10	3/2-64	0,005	0,0007	0,011	0,042	0,003	0,00032	—	0,003	686	680	—	12	167	3020
11	6-64	0,005	0,0009	—	0,027	0,003	0,0004	—	0,003	686	378	127	15	167	2430
12	—	0,005	0,0008	0,011	0,034	0,003	0,00036	—	0,003	686	512	127	13	167	2725

1 — долерит зоны закалки, мыс Каменка; 2 — долерит, р. Каменка; 3—4 — биотит-пироксеновый долерит, мыс Каменка; 5 — средние содержания в долеритах 6 — монзонит, р. Надеждинка; 7—8 — монзонит, мыс Каменка; 9 — средние содержания в монзонитах; 10—11 — щелочной сиенит, мыс Каменка; 12 — средние содержания в щелочных сиенитах. Zr, Nb и TR определены гравиметрически (Богомолова, Чулкова); Rb, Li — методом пламенной фотометрии (Л. И. Боум); Be, Sc, B — методом пламенной фотометрии (Л. И. Боум); Be, Sc, B — количественно-спектрально (Н. С. Бодрягина, С. М. Черногорова, Н. А. Коровина).



Фиг. 3. Соотношение логарифмов концентраций урана и тория в породах

A — по данным Хайера и Роджерса (Heier, Rogers, 1963): 1 — долериты сипла Палисейд, 2 — базальты р. Колумбия, 3 — базальты Гавайских о-вов, 4 — породы сипла Пиджон Пойнт, 5 — долериты Карро-Бухшвельд, 6 — среднее по всем толеитам, 7-а, 6 — японские толеиты, 8 — японские высокоалюминиевые базальты, 9 — японские щелочные оливиновые базальты, 10 — щелочные базальты провинции Осло, 11 — анортитовые габбро Дулут, 12 — слоистое габбро Дулут, 13 — феррогранодиорит Дулут, 14 — гранофировое габбро Дулут, 15 — гранофир Дулут, 16 — габбро Южной Калифорнии, 17 — тоналит Южной Калифорнии, 18 — гранодиорит Южной Калифорнии, 19 — гранит Южной Калифорнии.

B — усредненные данные Хайера и Роджерса (Heier, Rogers, 1963); верхний кружок без номера — среднее для 166 гранитов, нижний — среднее для 23 базальтов и габбро (Tatsumoto et al., 1965).

B — среднее по данным Татсумото и др. (Tatsumoto et al., 1965): I — для щелочных базальтов Гавай и Японии, II — для толеитовых базальтов, исключая примитивные океанические толеиты; III — для подводных океанических примитивных толеитов, IV — для высококальциевых ахондритов, V — для низкокальциевых ахондритов, VI — для хондритов

образом, если известен комбинированный коэффициент распределения одного элемента, то, найдя $\text{tg } \alpha$ по логарифмическому графику, можно определить коэффициент распределения второго.

В последовательных дифференциатах оливин-базальтовой магмы уран накапливается интенсивнее, т. е. имеет меньший коэффициент распределения, чем торий. В то же время на графиках $\text{lg Th} - \text{lg K}$ и $\text{lg U} - \text{lg K}$ (Heier, Rodgers, 1963) видно, что в более щелочных базальтоидах накопление урана и тория относительно калия происходит более интенсивно, чем в толеитовых. Эти соотношения, как видно из изложенного, вытекают из концепции кислотно-основного взаимодействия. Методом регистрации осколков деления урана при заданном режиме облучения нейтронами удалось приблизительно определить коэффициент распределения урана при кристаллизации базальтоидов Курил и Малого Кавказа (Берзина и др., 1969). Эффузивы в общем можно рассматривать как расплавы, закален-

ные на разной стадии кристаллизации, поэтому возможно, что значения коэффициентов распределения, определенные по соотношению концентраций во вкрапленниках и основной массе эффузивов, могут иметь общее значение.

Интересно, что в ходе фракционирования толеитовых магм отношение Th/U возрастает, а при фракционировании щелочных — уменьшается.

Одним из важных выводов из изучения микрокомпонентов в дифференциатах базальтовой магмы является вывод об относительно частой реализации условий фракционирования при постоянном отношении значений коэффициентов распределения для ряда компонентов. Это означает, что характер распределения таких компонентов, в первую очередь, определяется динамикой кристаллизации. Для таких элементов, как U, Th, Rb, K и других, это означает также, что такие факторы, как режим кислорода, подвижность компонентов, если и варьируют, то в пределах величин на один-два порядка меньше, чем перепад концентраций между жидкой и твердой фазой, обусловленный низкими значениями коэффициентов распределения. Перечисленные компоненты, а также ряд других: Zr, Nb, Pb, Ba относятся к числу так называемых «некогерентных» (Грин, Рингвуд, 1968). Ведущая роль динамики кристаллизации в их распределении, по-видимому, обуславливает их тесную взаимосвязь (несмотря на различие геохимических особенностей) и относительно слабую корреляцию с соответствующими ведущими компонентами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты анализа данных о содержаниях микрокомпонентов в породах дифференцированных силлов и эффузивных серий свидетельствуют о проявлении кислотно-основного взаимодействия компонентов при процессах фракционирования базальтовых магм. Концепция кислотно-основного взаимодействия компонентов Д. С. Коржинского позволяет проанализировать основные закономерности изменения концентраций микрокомпонентов в породах базальтовых комагматических серий различной щелочности.

Исследование базальтовых дифференцированных серий показывает, что целый ряд микрокомпонентов фракционировался при постоянных отношениях комбинированных коэффициентов распределения. Последнее позволяет при анализе соотношений микрокомпонентов в породах дифференцированных серий использовать функцию $y = ax^b$, степенную функцию и «логарифмическое соотношение» МакФи, являющееся математической моделью направленной кристаллизации.

Представляется возможным показать, что при образовании дифференцированных силлов в ходе кристаллизаций толеитовой (Скергаард) и щелочной оливин-базальтовой магм (Каменка, Блек Джек) существовало закономерное различие комбинированных коэффициентов распределения одних и тех же микрокомпонентов. При кристаллизации щелочной оливин-базальтовой магмы коэффициенты распределения наиболее щелочных микрокомпонентов были большими, а наименее щелочных — меньшими, чем при кристаллизации толеитовой магмы.

Так, при кристаллизации силла Блек Джек коэффициенты распределения Rb и Y были выше, а Ni — ниже соответствующих значений на кривой для силла Скергаард.

Графики логарифмов концентраций изучаемых пар микрокомпонентов с изолиниями равных отношений несут ценную информацию и могут быть использованы для изучения любых процессов фракционирования, в том числе и фракционирования предполагаемых мантийных источников базальтовых магм. В то же время экспериментальное определение комбини-

рованного коэффициента распределения одного из компонентов позволяет при использовании логарифмического графика рассчитать коэффициент распределения другого компонента.

Низкие значения комбинированных коэффициентов распределения, относительное постоянство их отношений и, возможно, самих величин при фракционировании базальтовых магм характерны для таких элементов, как U, Th, K, Rb, а также Cs, Zr и других, и обуславливают ведущую роль динамики кристаллизации в их распределении, объясняют их «некогерентность» и сходство поведения, несмотря на различие геохимических особенностей.

ЛИТЕРАТУРА

- Асланян А. Г. Региональная геология Армении. Изд-во «Айнетрат», 1958.
- Белюсов В. В. Земная кора и верхняя мантия материков. Изд-во «Наука», 1966.
- Берзина И. Г., Кравченко С. М., Гурвич Ю. М., Золотарев Б. П. Определение концентраций урана и его пространственного распределения в кайнозойских базальтоидах по следам от осколков деления.— Изв. АН СССР, серия геол., 1969, № 7.
- Бюэн Н. Л. Эволюция изверженных пород. ОНТИ, 1934.
- Виноградов А. П. О происхождении вещества земной коры. Сообщение 1.— Геохимия, 1961, № 1.
- Виноградов А. П. Зонная плавка как метод изучения некоторых радиальных процессов в Земле.— Геохимия, 1962, № 3.
- Грин Т., Рингвуд А. Петрология верхней мантии. Изд-во «Мир», 1968.
- Йодер Г. С. мл., Тилли К. Происхождение базальтовых магм. Изд-во «Мир», 1965.
- Коржинский Д. С. Проблемы петрографии магматических пород, связанные с сквозьмагматическими расстояниями и гранитизацией.— В кн. «Магматизм и связь с ним оруденения». Изд-во АН СССР, 1955.
- Коржинский Д. С. Кислотно-основное взаимодействие компонентов в силикатных расплавах и направление котектических линий.— Докл. АН СССР, 1959, 128, № 2.
- Коржинский Д. С. Кислотность-щелочность как важнейший фактор магматических и постмагматических процессов.— В кн. «Магматизм и связь с ним полезных ископаемых». Госгеолтехиздат, 1960.
- Коржинский Д. С. Кислотность-щелочность при магматических процессах.— В кн. «Доклады сов. геологов на XXI сессии МГК. Проблема 14. Гранито-гнейсы». Киев, Изд-во АН СССР, 1960.
- Кравченко С. М. К геохимии дифференцированного тешенитового силла Каменка (о-в Сахалин).— Докл. АН СССР, 1968, 180, № 2.
- Кузнецов Ю. А. Главные типы магматических формаций. Изд-во «Недра», 1964.
- Левинсон-Лессинг Ф. Ю. Несколько мыслей о дифференциации и о природе магмы. Избр. труды. Т. I. Изд-во АН СССР, 1949.
- Маршин Е. К. Роль вулканизма в формировании земной коры. Изд-во «Наука», 1967.
- Нокколдс С. Р., Аллен Р. Геохимические наблюдения. ИЛ, 1958.
- Ньюленнен Т. И. О методике оценки потенциальной никеленосности массивов основных-ультраосновных пород.— Геохимия, 1966, № 1.
- Рябчиков И. Д. Термодинамический анализ поведения малых элементов при кристаллизации силикатных расплавов. Изд-во «Наука», 1965.
- Тернер Ф., Ферхуген Дж. Петрология изверженных и метаморфических пород. ИЛ, 1961.
- Abbott M. J. K and Rb in continental alkaline igneous rock suite.— Geochim. et cosmochim. acta, 1967, 31, № 6.
- Barth T. Differentiation of basaltic magmas.— Amer. J. Sci., 1936, 31.
- Engel A. E. J., Engel C. G., Havens R. G. Chemical characteristic of oceanic basalts and the upper mantle.— Bull. Geol. Soc. America, 1965, 76.
- Green J. Geochemical table of the elements for 1958. London, 1959.
- Heier K. J., Rodgers J. N. Radiative determination of thorium, uranium and potassium in basalts and two magmatic differentiation series.— Geochim. et cosmochim. acta, 1963, 27.
- Iwasaki J., Katsura T. Minor element contents in basic rocks XIV Gen. Assambly Switzerland 1967. Internat. Assoc. Geod. Geophys. Abstracts of Papers, VII. Intern. Assoc. Volcanology, 1967.
- Jagi K. Petrochemical studies on the alkalic rocks of Morotzu district Sahalin.— Amer. J. Sci., 1953, 64.
- Kennedy W. Q. Trends of differentiation in basaltic magmas.— Amer. J. Sci., 1933, 23.
- McFee R. H. Foring ion rejection in the growth of sodium chloride single

- crustals from melt.— *J. Chem. Phys.*, 1947, 15, № 12.
- McIntire W. J.* Trace element partition coefficient — a review of theory and application of geology.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 1963, 27, № 12.
- Neumann H., Mead J., Vitaliano C. J.* Trace element variation during fractional crystallization as calculated from distribution law.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 1957, 11, № 4.
- Rittmann A.* Determination of serial index of volcanic rocks.— *Bull. Volkanol.*, Ser. II, 1958, 19.
- Tatsumoto M., Hedge C. E., Engel A. E.* Potassium, rubidium, strontium, thorium, uranium and the ratio strontium-87 to strontium-86 in oceanic tholeiitic basalt.— *Science*, 1965, 150, № 3698.
- Taylor S. R., Emelens C. H., Exley C. S.* Some anomalous K/Rb ratios in igneous rocks and their petrological significance.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 1956, 10.
- Wager J. R., Mitchell R. L.* Distribution of trace element during strong fractionation of basic magma — a further study of the Skergaard intrusion.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 1957, 1.
- Wilkinson J. F. G.* The geochemistry of differentiated teschenite sill near Gunnedon, New South Wales.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 1959, 16.

Л. Д. КУРШАКОВА

Институт физики твердого тела АН СССР, Москва

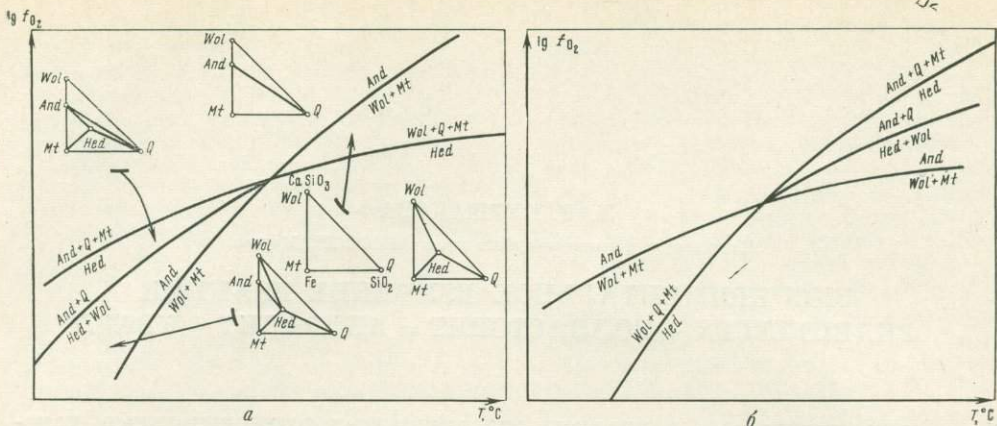
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ГЕДЕНБЕРГИТ + ВОЛЛАСТОНИТ = АНДРАДИТ + КВАРЦ

Экспериментально изучались окислительно-восстановительные условия андрадитизации геденбергита, в частности равновесие $2\text{CaFeSi}_2\text{O}_6 + \text{CaSiO}_3 + 0,5\text{O}_2 = \text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12} + 2\text{SiO}_2$, т. е. геденбергит + волластонит + $0,5\text{O}_2 =$ андрадит + кварц, имеющее большое значение в познании условий образования месторождений известково-железистых скарнов. Известно большое количество примеров андрадитизации геденбергитовых скарнов. В предыдущей статье (Куршакова, 1968) нами был рассчитан бескальцитовый пучок равновесий пятикомпонентной системы из Ca, Fe, Si, O₂ и CO₂. Для минеральной ассоциации $\text{And} + \text{Hed} + \text{Wol} + \text{Q} + \text{Mt}^1$ характерны следующие реакции:

- $$9\text{CaSiO}_3 + 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + 0,5\text{O}_2 = 3\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12},$$
- т. е. $9\text{Wol} + 2\text{Mt} + 0,5\text{O}_2 = 3\text{And};$
- $$2\text{CaFeSi}_2\text{O}_6 + \text{CaSiO}_3 + 0,5\text{O}_2 = \text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12} + 2\text{SiO}_2,$$
- т. е. $2\text{Hed} + \text{Wol} + 0,5\text{O}_2 = \text{And} + 2\text{Q};$
- $$9\text{CaFeSi}_2\text{O}_6 + 2\text{O}_2 = 3\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12} + 9\text{SiO}_2 + \text{Fe}_3\text{O}_4,$$
- т. е. $9\text{Hed} + 2\text{O}_2 = 3\text{And} + 9\text{Q} + \text{Mt};$
- $$3\text{CaFeSi}_2\text{O}_6 + 0,5\text{O}_2 = 3\text{CaSiO}_3 + 3\text{SiO}_2 + \text{Fe}_3\text{O}_4,$$
- т. е. $3\text{Hed} + 0,5\text{O}_2 = 3\text{Wol} + 3\text{Q} + \text{Mt}.$

Использование термодинамических потенциалов Д. С. Коржинского (1957) позволяет рассчитать эти равновесия, для которых кислород является единственным вполне подвижным компонентом. Приведенным выше четырем реакциям отвечают линии моновариантных равновесий на двух возможных вариантах качественной диаграммы $\lg f_{\text{O}_2} - T$ (фиг. 1, а, б). Без экспериментальных исследований трудно сказать, какая из этих двух диаграмм будет более правильной, поскольку неясно, какие ассоциации стабильны и какие метастабильны при определенно взятых условиях. Как выявилось при опытах, стабильное состояние равновесия $2\text{Hed} + \text{Wol} = \text{And} + 2\text{Q}$ и ассоциаций $\text{And} + \text{Hed} + \text{Wol}$ и $\text{And} + \text{Hnd} + \text{Q}$ находится в низкотемпературной области этой диаграммы, т. е. истинной является диаграмма $\lg f_{\text{O}_2} - T$ на фиг. 1, а. На диаграмме выделились области устойчивости андрадита, геденбергита и волластонита с кварцем и магнетитом. Условия устойчивости андрадита по сравнению с геденбергитом характеризуются более высоким давлением кислорода и несколько более узким температурным диапазоном. В наиболее низкотемпературных парагенезисах при сравнительно пониженном давлении кислорода области андрадита и геденбергита перекрываются. Область устойчивости волласто-

¹ Использовались следующие символы минералов: *And* — андрадит; *Ftr* — ферротремолит; *Hem* — гематит; *Hed* — геденбергит; *I* — железо; *K* — кирштейнит; *Mt* — магнетит; *Q* — кварц; *Wol* — волластонит; *X* — ксонотлит.



Фиг. 1. Возможные варианты фазовой диаграммы $\lg f_{O_2} - T$ системы Ca — Fe — Si (намечены поля устойчивости геденбергита, андрадита, волластонита, кварца и магнетита. Экспериментальными работами подтвердилась истинность диаграммы на фиг. (a). Утолщенная линия — экспериментальная линия равновесия $Hed + Wol = And + Q$

нита с магнетитом и кварцем сравнительно с областью устойчивости андрадита характеризуется более высокой температурой, а сравнительно с областью устойчивости геденбергита — повышенным давлением кислорода и более высокой температурой. В пределах устойчивости андрадита и геденбергита выделяется несколько минеральных фаций с разными минеральными ассоциациями. Так, в области устойчивости геденбергита выделяются поля устойчивости его парагенезисов: геденбергит + волластонит + магнетит, геденбергит + волластонит + андрадит и геденбергит + андрадит + кварц, причем первое является самым обширным. В андрадитовой области намечаются поля устойчивости следующих ассоциаций: андрадит + волластонит + геденбергит, андрадит + кварц + геденбергит и андрадит + кварц + магнетит (наиболее широкое поле устойчивости). Минеральные ассоциации намеченных фаций охарактеризованы на треугольных схемах $CaSiO_3 - SiO_2 - Fe$. С целью определения температуры и давления кислорода для рассчитанных равновесий и для построения количественной диаграммы этой системы были поставлены эксперименты по методике окислительно-восстановительных буферов Эйгстера (1961), которая в последнее время получила широкое распространение при изучении минеральных равновесий, в которых участвуют элементы с переменной валентностью (Ernst, 1966; Eugster, Wones, 1962; Wones, Eugster, 1965; Wones, 1963; Густавсон, Эрнст, 1969 и др.). Как известно, буферные смеси или растворы характеризуются устойчивой концентрацией водородных ионов и, следовательно, определенной активностью кислорода, почти не зависящими от разведения и лишь слабо изменяющимися при прибавлении к ним небольших количеств сильной кислоты или щелочи. В присутствии воды кислородные буферные смеси также имеют фиксированное давление водорода при данных температуре и давлении. Окислительно-восстановительные буферы состоят из смеси окисленной и восстановленной форм того или иного химического соединения. В наших экспериментах кислородными буферами служили твердые смеси $BaO_2 - BaO$, $Cu_2O - Cu$, $CuO - Cu_2O$, $Fe_2O_3 - Fe_3O_4$, $NiO - Ni$, $Fe_3O_4 - FeO$, $Fe_3O_4 - Fe$, $FeO - Fe$, $MnO - Mn$. Использование кислородных буферов позволяет держать давление кислорода (f_{O_2}) при данных температуре и давлении постоянными в течение эксперимента. Если поместить среди кислородной буферной смеси запаянную ампулу из металла, пропускающего водород, например из платины или сплава $Ag_{70}Pd_{30}$, то давление кислорода в этой ампуле будет постоянным до тех пор, пока в буферной смеси будут

существовать оба химических соединения, т. е. пока одно из соединений не перейдет в другое в результате утечки или притока водорода. Смысл опыта состоит в том, что, окружая исследуемую навеску, находящуюся в запаянной платиновой ампуле, той или иной буферной системой, в свою очередь окруженной непроницаемым металлом, например золотом, мы тем самым задаем для навески определенное давление кислорода. Таким образом, в платиновой ампуле мы получаем закрытую систему в отношении всех компонентов, кроме водорода. Давление кислорода выражается через величину, характеризующую активность или фугативность кислорода, численно равную отрицательному десятичному логарифму этой активности. Логарифм активности кислорода может быть выражен в виде линейной функции обратной температуры (Eugster, Wones, 1962):

$$\lg f_{O_2} = -\frac{A}{T^\circ \text{K}} + B + \frac{C(P-1)}{T^\circ \text{K}}.$$

В табл. 1 даны значения констант A , B и C .

Таблица 1
Значения констант A , B и C

Буфер	A	B	C	Буфер	A	B	C
$\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_3\text{O}_4$	24 912	14,41	0,019	$\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{Fe}$	29 260	8,99	0,061
$\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{FeO}$	32 730	13,12	0,083	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{SiO}_2 - \text{Fe}_2\text{SiO}_4$	27 300	10,30	0,092
$\text{FeO} - \text{Fe}$	27 215	6,57	0,055	$\text{Fe}_2\text{SiO}_4 - \text{Fe} + \text{SiO}_2$	29 382	7,51	0,050
$\text{NiO} - \text{Ni}$	24 709	8,94	0,046				

Пример расчета давления кислорода приводится ниже для буферной смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_3\text{O}_4$ при температуре 500°C (773°K) и давлении 1000 атм:

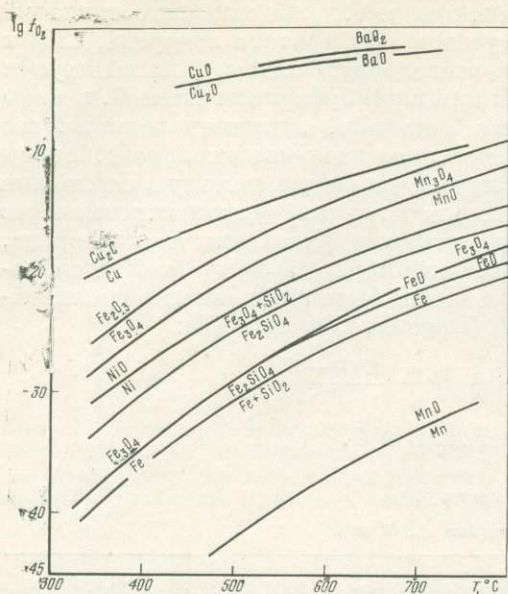
$$\begin{aligned} \lg f_{O_2} &= -\frac{A}{T} + B + \frac{C(P-1)}{T} = -\frac{24912}{773^\circ \text{K}} + 14,41 + \frac{0,019(1000-1)}{773^\circ \text{K}} = \\ &= -32,23 + 14,41 + 0,02 = -17,80, \text{ т. е. } f_{O_2} = 1 \cdot 10^{-17,8} \text{ атм.} \end{aligned}$$

Результаты расчета давлений кислорода для приведенных в табл. 1 буферов помещены в табл. 2.

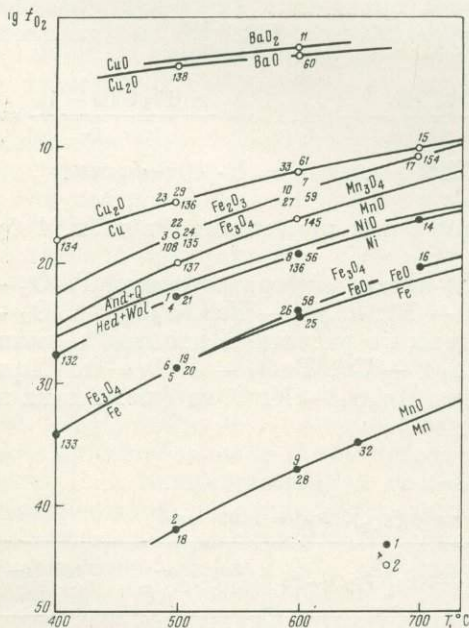
На диаграмме $\lg f_{O_2} - T$ (фиг. 2) линии буферных смесей $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_3\text{O}_4$, $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{FeO}$, $\text{FeO} - \text{Fe}$, $\text{NiO} - \text{Ni}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{Fe}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{SiO}_2 - \text{Fe}_2\text{SiO}_4$ и $\text{Fe}_2\text{SiO}_4 - \text{Fe} + \text{SiO}_2$ нанесены по расчетным данным, а линии буферов $\text{MnO} - \text{Mn}$, $\text{CuO} - \text{Cu}_2\text{O}$, $\text{Cu}_2\text{O} - \text{Cu}$, $\text{BaO}_2 - \text{BaO}$ — по Справочнику химика (1964). Линия буфера $\text{Mn}_3\text{O}_4 - \text{MnO}$ на фиг. 2 дана по Хану и Муану (Hahn, Muan, 1960).

Таблица 2
Кислородная активность буферов ($\lg f_{O_2}$), $P_{\text{пол}} = 1000 \text{ атм}$

T°, C	$\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_3\text{O}_4$	$\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{FeO}$	$\text{FeO} - \text{Fe}$	$\text{NiO} - \text{Ni}$	$\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{Fe}$	$\text{Fe}_2\text{SiO}_4 - \text{SiO}_2 + \text{Fe}_3\text{O}_4$	$\text{Fe}_2\text{SiO}_4 - \text{Fe} + \text{SiO}_2$
400	-22,57	-35,39	-33,85	-27,70	-34,4	-30,12	-36,04
500	-17,8	-29,20	-28,60	-22,96	-28,78	-24,87	-30,43
600	-14,11	-24,26	-24,64	-19,31	-24,46	-20,84	-26,09
700	-11,2	-20,43	-21,4	-16,40	-21,02	-17,65	-22,64
800	-8,73	-17,3	-18,8	-14,05	-18,22	-15,04	-19,83



Фиг. 2. Диаграмма $\lg f_{O_2} - T$ твердых кислородных буферов при общем (флюидном) давлении 1000 ат.м



Фиг. 3. Линия равновесия $Hed + Wol = And + Q$ на диаграмме $\lg f_{O_2} - T$ по экспериментальным данным

1 — послеопытные пробы, состоящие из геденбергита и волластонита; 2 — пробы с андрадитом и кварцем; тонкие линии — кислородные буфера; цифры — номера опытов в табл. 3 и 6

Эксперименты проводились как с природными минералами, так и с химическими смесями. Природные минералы тщательно отбирались под биноклем, причем для отбора брались наиболее свежие и без примесей образцы геденбергита, волластонита и андрадита, взятые из известково-скарновых месторождений. Вместо природного кварца использовалась безводная кремневая кислота. Отобранные пробы, растертые до состояния пудры, смешивались в стехиометрических пропорциях, образуя пробы $Hed + Wol$ и $And + Q$, соответствующие левой и правой частям равновесия $2Hed + Wol \rightleftharpoons And + 2Q$. Для опыта бралась навеска, соответствующая левой или правой половине равновесия, весом 30—60 мг и помещалась в платиновую ампулу, имеющую диаметр 3 мм, вместе с определенным количеством воды, соответствующим коэффициенту заполнения для данных температуры и давления, по таблице Кеннеди (Kennedy, 1950). Вода использовалась как среда, передающая давление. Платиновая ампула запаивалась, и состав навески оставался в течение эксперимента постоянным, за исключением водорода, который свободно проходит через платину как через полупроницаемую мембрану. Запаиваемая платиновая ампула помещалась в более крупную золотую ампулу (диаметр 5 мм) вместе с буферной смесью весом от 30 до 120 мг и водой. Так как золото относится к металлам, не пропускающим водород, то обуславливается изоляция системы навески — буфер от внешних химических воздействий. Окружая исследуемую навеску той или иной буферной смесью, которая при данной температуре имеет фиксированную упругость кислорода, не зависящую от потери водорода через стенки платиновой ампулы, мы тем самым

создаем определенное давление кислорода в навеске. Для большей устойчивости (повышения емкости) буферов количественные соотношения составных частей буферной смеси мы меняли в зависимости от ожидаемого направления реакции. Так, если при буфере $\text{Cu}_2\text{O} - \text{Cu}$ в навеске из смеси геденбергита и волластонита должен протекать процесс окисления смеси до андрадита, то при этом в буферной смеси будет протекать процесс восстановления до Cu . Исходя из этого, для такой буферной системы молекулярное содержание Cu_2O устанавливается выше. Запаянная золотая ампула помещается вместе с водой в металлический автоклав из нержавеющей термостойкого сплава ЭИ-437Б или ЭИ-929, который в свою очередь ставится в вертикально расположенную электропечь с регулируемой и регистрируемой температурой с помощью хромель-алюмелевых термопар, связанных с самописцем. Общее давление регулируется температурой и коэффициентом заполнения ампул и автоклавов. Размеры автоклавов следующие: длина 9,5 см, наружный диаметр 4 см, внутренний диаметр 1,2 см, объем около 10 000 мм³. Затвор состоит из нажимной гайки, обтюлятора, гайки для подтягивания и медной прокладки, помещаемой между нажимной гайкой и обтюратором. После окончания опыта автоклав извлекается из печи и закаливается в воде комнатной температуры. С минеральными смесями проведено 30 опытов продолжительностью от 11 до 270 час при температуре 500—700° С и общем давлении 750—1150 атм. Из них 14 опытов с минеральной смесью геденбергита и волластонита и 16 опытов с минеральной смесью андрадита и кварца. Продукты опытов удалялись из ампул, промывались, сушились и обрабатывались с помощью рентгенометрического и иммерсионного методов.

Кроме того, было проведено 15 опытов с химическими смесями $3\text{CaO} \cdot 2\text{FeO} \cdot 5\text{SiO}_2$ и $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$, стехиометрически соответствующими той или другой половине изучаемого равновесия, а именно: $2\text{Hed} + \text{Wol}$ и $\text{And} + 2\text{Q}$. Условия проведения опытов аналогичны описанным.

Результаты опытов с минеральными и химическими смесями геденбергита и волластонита. Минеральная проба $2\text{Hed} + \text{Wol}$ с буферными смесями $\text{BaO}_2 - \text{BaO}$, $\text{Cu}_2\text{O} - \text{CuO}$, $\text{Cu} - \text{Cu}_2\text{O}$ при 500, 600 и 700° С и общем давлении 1000 атм и с буферной смесью $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_3\text{O}_4$ при 600 и 700° С и 1000 атм изменяется в процессе опыта с образованием андрадита и кварца, хотя в ней после опыта все же количественно преобладают (не меньше 70%) исходные минералы. Эта же проба в опытах с буферной смесью $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_3\text{O}_4$ при температуре 500° С и давлении 1000 атм и меньше остается практически без изменений. Проба из минеральной смеси геденбергита и волластонита с буферными смесями $\text{MnO} - \text{Mn}$, $\text{FeO} - \text{Fe}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{FeO}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{Fe}$ и $\text{NiO} - \text{Ni}$ в процессе опытов не меняется по минеральному составу, т. е. является устойчивой в этих окислительно-восстановительных условиях.

Опыты, проведенные с химической смесью $3\text{CaO} \cdot 2\text{FeO} \cdot 5\text{SiO}_2$, стехиометрически соответствующей составу $2\text{Hed} + \text{Wol}$, подтверждают результаты, полученные в опытах с минеральной смесью и данные расчетов. Из этой химической смеси с буферами $\text{CuO} - \text{Cu}_2\text{O}$, $\text{Cu}_2\text{O} - \text{Cu}$, $\text{Mn}_3\text{O}_4 - \text{MnO}$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_3\text{O}_4$ при 500, 600 и 700° С и 1000 атм и больше легко синтезируются андрадит с кварцем, что отчетливо определяется по дифрактограммам и в иммерсионных жидкостях (опыты № 59—61, 108, 135—138, 145, 154).

В табл. 3 приведены результаты опытов как с минеральной смесью $2\text{Hed} + \text{Wol}$, так и с химической смесью $3\text{CaO} \cdot 2\text{FeO} \cdot 5\text{SiO}_2$, которые определяют границу геденбергит-волластонитового и андрадит-кварцевого полей. На графике $\lg f_{\text{O}_2} - T$ (фиг. 3) кривая равновесия геденбергит-волластонитовой и андрадит-кварцевой ассоциаций показана линией проходящей при температуре 500° С на уровне $f_{\text{O}_2} = 1 \cdot 10^{-22}$ атм

Таблица 3

Результаты опытов с минеральной смесью $2Hed + Wol$ и химической смесью $3CaO \cdot 2FeO \cdot 5SiO_2$

№ опыта	Исходный материал	T, °C	P, атм	Продолжительность, час	Буферная смесь	Продукты опытов
11	$2 Hed + Wol$	600	1000	240	$BaO_2 - BaO$	$(Hed + Wol) * + And + Q$
60	$3CaO \cdot 2FeO \cdot 5SiO_2$	600	1000	721	$CuO - Cu_2O$	$And + Q$
138	$3CaO \cdot 2FeO \cdot 5SiO_2$	500	1000	141	$CuO - Cu_2O$	$And + Q + Hem$
61	$3CaO \cdot 2FeO \cdot 5SiO_2$	600	1000	721	$Cu_2O - Cu$	$And + Q$
33	$2 Hed + Wol$	600	1150	100	$Cu_2O - Cu$	$(Hed + Wol) + And + Q$
29	$2 Hed + Wol$	500	740	270	$Cu_2O - Cu$	$(Hed + Wol) + And + Q$
136	$3CaO \cdot 2FeO \cdot 5SiO_2$	500	1000	141	$Cu_2O - Cu$	$And + Q$
154	$3CaO \cdot 2FeO \cdot 5SiO_2$	700	1000	100	$Fe_2O_3 - Fe_3O_4$	$And + Q$
59	$3CaO \cdot 2FeO \cdot 5SiO_2$	600	1000	721	$Fe_2O_3 - Fe_3O_4$	$And + Q$
27	$2 Hed + Wol$	600	1150	270	$Fe_2O_3 - Fe_3O_4$	$(Hed + Wol) + And + Q$
10	$2 Hed + Wol$	600	1000	240	$Fe_2O_3 - Fe_3O_4$	$(Hed + Wol) + And + Q$
108	$3CaO \cdot 2FeO \cdot 5SiO_2$	500	2000	140	$Fe_2O_3 - Fe_3O_4$	$And + Q$
135	$3CaO \cdot 2FeO \cdot 5SiO_2$	500	1000	141	$Fe_2O_3 - Fe_3O_4$	$And + Q$
24	$2 Hed + Wol$	500	740	270	$Fe_2O_3 - Fe_3O_4$	$(Hed + Wol)$
3	$2 Hed + Wol$	500	740	190	$Fe_2O_3 - Fe_3O_4$	$(Hed + Wol)$
145	$3CaO \cdot 2FeO \cdot 5SiO_2$	600	1000	230	$Mn_3O_4 - MnO$	$And + Q$
137	$3CaO \cdot 2FeO \cdot 5SiO_2$	500	1000	141	$Mn_3O_4 - MnO$	$And + Q + Mt$
13	$2 Hed + Wol$	600	1000	240	$NiO - Ni$	$Hed + Wol$
4	$2 Hed + Wol$	500	740	190	$NiO - Ni$	$Hed + Wol$
1	$2 Hed + Wol$	500	1000	190	$NiO - Ni$	$Hed + Wol$
5	$2 Hed + Wol$	500	1000	190	$Fe_3O_4 - FeO$	$Hed + Wol$
6	$2 Hed + Wol$	500	1000	190	$FeO - Fe$	$Hed + Wol$
28	$2 Hed + Wol$	600	1150	270	$MnO - Mn$	$Hed + Wol$
2	$2 Hed + Wol$	500	1000	190	$MnO - Mn$	$Hed + Wol$

* В скобках показаны фазы, находящиеся в метастабильном состоянии.

при $600^\circ C$ на уровне $f_{O_2} = 1 \cdot 10^{-18,5}$ атм, а при $700^\circ C$ — на уровне $f_{O_2} = 1 \cdot 10^{-16}$ атм. При этом наши результаты подтверждаются данными Эрнста (Ernst, 1966) и Густавсона и Эрнста (1969), получивших экспериментально ассоциацию андрадита с кварцем при температурах 507 и $488^\circ C$ при давлениях 2000 и 3000 атм.

Анализируя результаты опытов, приходим к выводу, что фазовые превращения в химических смесях происходят значительно быстрее, чем в минеральных. В последних для достижения равновесия, по-видимому, необходимы какие-то катализаторы. Расширение температурного интервала в исследовании этой реакции, а также увеличение длительности опытов и проведение повторных опытов с использовавшимися уже навесками уточнит границу геденбергит-волластонитового и андрадит-кварцевого полей.

В табл. 4 приведены типичные рентгенограммы проб геденбергита и волластонита, снятые до опыта (обр. 2к) и после опытов в Рентгеновской лаборатории группы экспериментальной минералогии и петрографии Института физики твердого тела АН СССР научными сотрудниками Н. И. Безменом, В. Б. Чубурковым и А. И. Голодновой. Съемка проводилась на дифрактометре УРС-50 с использованием $Co_{K\alpha}$ -излучения с Fe-фильтром (опыты № 28, 29, 59 и обр. 2к) и $Fe_{K\alpha}$ -излучения с Mn-фильтром (опыт № 10) в интервале $2\theta = 15-85^\circ$, в условиях 7 ма, 35 кв,

Таблица 4

Рентгенограммы проб исходного состава 2Hed + Wol; снятые до опыта (обр. 2к) и после опытов

Обр. 2к			28			29			10			59		
d, Å	I	минерал	d, Å	I	минерал	d, Å	I	минерал	d, Å	I	минерал	d, Å	I	минерал
6,53	22	Hed	6,55	18	Hed	6,55	14	Hed	4,76	24	Hed	4,26	21	And
4,75	26	Hed	4,76	18	Hed	4,76	14	Hed	4,51	11	Hed	3,72	21	?
3,83	44	Wol	3,83	13	Wol	3,83	22	Wol	4,26	22	And	3,41	46	?
3,51	20	Wol	3,52	11	Wol	3,51	14	Wol	3,83	36	Wol	3,34	51	Q
3,31	29	Wol	3,31	17	Wol	3,34	13	Q	3,52	24	Wol	3,01	67	And
3,27	52	Hed	3,18	31	Hed	3,31	20	Wol	3,35	12	Q	2,99	35	Mt
2,996	100	Hed	3,00	100	Hed	3,29	24	Hed	3,32	32	Wol	2,695	100	And
2,58	14	Hed	2,91	17	Hed	2,995	100	Hed	3,28	38	Hed	2,57	22	And
2,55	40	Hed	2,59	19	Hed	2,91	13	Hed	3,08	8	Wol	2,53	27	Mt
2,537	53	Hed	2,56	37	Hed	2,695	19	And	3,03	8	And	2,45	69	And
2,30	12	Wol	2,34	23	Wol	2,58	14	Hed	2,99	100	Hed	2,37	30	And
2,18	29	Wol	2,18	17	Wol	2,55	38	Hed	2,91	8	Hed	2,20	25	And
2,15	14	Hed	2,15	21	Hed	2,46	15	And	2,698	25	And	2,10	11	Mt
1,915	14	Wol	2,12	17	Hed	2,36	9	And	2,59	18	Hed	1,95	38	And
1,77	14	Hed	1,77	18	Hed	2,34	14	Wol	2,56	62	Hed	1,81	12	Q
1,64	31	Hed	1,64	23	Hed	2,30	13	Wol	2,45	20	And	1,74	17	And
1,587	44	Hed	1,58	13	Hed	2,18	18	Wol	2,37	9	And	1,67	43	And
1,569	16	Hed	1,57	11	Hed	2,15	14	Hed	2,30	11	Wol	1,61	81	And, Mt
1,535	14	Wol	1,54	10	Hed	2,12	17	Hed	2,18	22	Hed	1,54	8	Q
1,51	13	Hed	1,51	9	Hed	2,01	13	Hed	2,12	11	Hed	1,51	20	And
1,447	15	Hed	1,45	17	Hed	1,95	9	And	1,77	13	Hed	1,48	18	Mt
						1,77	14	Hed	1,64	18	Hed			
						1,64	28	Hed	1,61	14	And			
						1,61	13	And	1,58	19	Hed			
						1,58	12	Hed	1,53	9	Wol			
						1,50	9	And	1,44	11	Wol			
						1,44	16	Wol						

1000 *мм/сек*, $R_c = 3,2$ *град/мин*; щели: 2—1—0,5. Так как каждая опытная проба представляет собой ассоциацию ряда минералов, то в таблице показана принадлежность каждой линии тому или другому минералу. Как видим, навеска после опыта № 28 сохраняет свой первоначальный состав из геденбергита и волластонита и содержит такие же линии, как и доопытная навеска (обр. 2к). Навески после опытов № 10 и 29 состоят из остаточных геденбергита и волластонита и вновь образованных граната и кварца, а навеска после опыта № 59 состоит только из вновь образованных андрадита, магнетита и кварца. Две сравнительно сильные линии (3,72 и 3,41) являются неопределенными в отношении их принадлежности к какому-либо минералу.

Изучение в иммерсионных жидкостях показало, что геденбергит после экспериментов сохраняет следующие свойства: $N_g = 1,752 \pm 0,003$, $N_p = 1,732 \pm 0,003$ и зеленую окраску без заметного плеохроизма. Новообразованный андрадит находится в виде мелких (до 0,01 *мм*) изометричных зерен с сечениями гексагональной формы, нередко зональный по краям, с отдельными анизотропными зонами, иногда слабо секториальный. Встречаются псевдоморфозы андрадита по мелким (0,02 *мм*) зернам геденбергита, хотя чаще андрадит расположен в пределах зерна геденбергита вдоль спайности или в виде отдельных скоплений. Особенно хорошо и в большом количестве синтезируется андрадит в опытах с химическими смесями. Показатели преломления новообразованного граната приведены в табл. 5.

Таблица 5
Показатели преломления синтезированного андрадита

№ опыта	T°, C	$P, атм$	Продолжительность, час	Буферная смесь	N
60	600	1000	721	$CuO - Cu_2O$	$1,871 \pm 0,002$
138	500	1000	141	$CuO - Cu_2O$	$1,878 \pm 0,002$
29	500	740	270	$Cu_2O - Cu$	$1,879 \pm 0,002$
33	600	1150	100	$Cu_2O - Cu$	$1,871 \pm 0,002$
10	600	1000	240	$Fe_2O_3 - Fe_3O_4$	$1,871 \pm 0,002$
27	600	1150	270	$Fe_2O_3 - Fe_3O_4$	$1,873 \pm 0,002$
59	600	1000	721	$Fe_2O_3 - Fe_3O_4$	$1,871 \pm 0,002$
137	500	1000	141	$Mn_3O_4 - MnO$	$1,878 \pm 0,002$

Результаты опытов с минеральными и химическими смесями андрадита и кварца. Минеральная смесь $And + 2Q$ в процессе опытов с буферами $Fe_3O_4 - Fe_2O_3$, $Cu - Cu_2O$ при температурах 500, 600 и 700° C и при давлении флюида 740 и 1000 *атм* осталась практически неизменной, что и следовало ожидать при данных давлениях кислорода. В опытах с буферами $Mn - MnO$, $Fe - FeO$, $FeO - Fe_3O_4$, $Ni - NiO$ при общем давлении 1000 и 1150 *атм* и при температурах 600 и 700° C опытная навеска изменилась с появлением геденбергита и волластонита, которые отчетливо наблюдаются в иммерсионной жидкости и по дифрактограмме, хотя преобладающим в пробе является исходный материал. С этими же буферами, но при более низкой температуре (500° C) и при более низких давлениях флюида (740 и 820 *атм*) изменения в минеральной смеси $And + 2Q$ очень незначительны, и фазы геденбергита и волластонитом не появляются (опыты № 18—21). Таким образом, обратный ход реакции $2Hed + Wol = And + 2Q$ в опытах с минеральными смесями происходит не полностью, т. е. реакция сильно заторможена, особенно при пониженном общем давлении (менее 1000 *атм*) и сравнительно низкой температуре (500° C), и нуждается

Т а б л и ц а 6
 Результаты опытов с минеральной смесью $And + 2Q$ и химической смесью
 $3CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 5SiO_2$

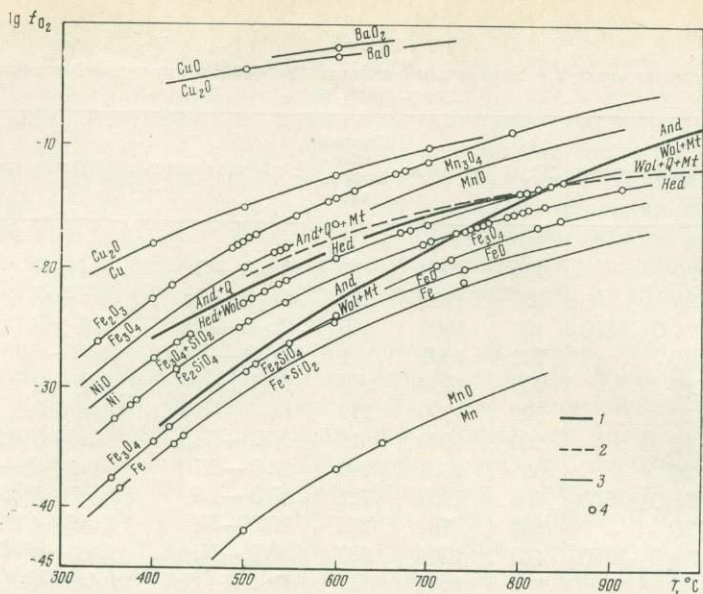
№ опыта	Исходный материал	T°, C	$P, атм$	Продолжительность, час	Буферная смесь	Продукты опытов
15	$And + 2Q$	700	1000	70	$Cu_2O - Cu$	$And + Q$
23	$And + 2Q$	500	750	270	$Cu_2O - Cu$	$And + Q$
134	$3CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 5SiO_2$	400	1000	620	$Cu_2O - Cu$	$And + Q$
17	$And + 2Q$	700	1000	11	$Fe_2O_3 - Fe_3O_4$	$And + Q$
7	$And + 2Q$	600	1000	240	$Fe_2O_3 - Fe_3O_4$	$And + Q$
22	$And + 2Q$	500	750	270	$Fe_2O_3 - Fe_3O_4$	$And + Q$
14	$And + 2Q$	700	1000	70	$NiO - Ni$	$(And + Q) * Hed + Wol$
8	$And + 2Q$	600	1000	240	$NiO - Ni$	$(And + Q) + Hed + Wol$
56	$3CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 5SiO_2$	600	1000	721	$NiO - Ni$	$Hed + Wol$
21	$And + 2Q$	500	750	270	$NiO - Ni$	$(And + Q)$
132	$3CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 5SiO_2$	400	1000	620	$NiO - Ni$	$Hed + Wol$
16	$And + 2Q$	700	1000	11	$Fe_3O_4 - FeO$	$(And + Q) + Hed + Wol$
26	$And + 2Q$	600	1150	270	$Fe_3O_4 - FeO$	$(And + Q) + Hed + Wol$
58	$3CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 5SiO_2$	600	1000	721	$Fe_3O_4 - FeO$	$Hed + Wol$
19	$And + 2Q$	500	750	270	$Fe_3O_4 - FeO$	$(And + Q)$
133	$3CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 5SiO_2$	400	1000	620	$Fe_3O_4 - Fe$	$Hed + Wol$
25	$And + 2Q$	600	1150	270	$FeO - Fe$	$(And + Q) + Hed + Wol$
20	$And + 2Q$	500	750	270	$FeO - Fe$	$(And + Q)$
32	$And + 2Q$	650	820	100	$MnO - Mn$	$(And + Q) + Hed + Wol$
9	$And + 2Q$	600	1000	240	$MnO - Mn$	$(And + Q) + Hed + Wol$
18	$And + 2Q$	500	740	270	$MnO - Mn$	$(And + Q)$

* В скобках показаны фазы, находящиеся в метастабильном состоянии.

в специальном исследовании ее кинетики. Результаты опытов с минеральными смесями $And + 2Q$ приведены в табл. 6. Там же приведены и результаты опытов с химической смесью $3CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 5SiO_2$, схематически соответствующей составу $And + 2Q$. В опытах с этой химической смесью, проводившихся при температурах 400, 500 и 600° C и давлении флюида 1000 атм, с буферными смесями $Ni - NiO$, $Mn - MnO$ и $FeO - Fe_3O_4$, получены новые фазы $Hed + Wol$, которые выявляются как на дифрактограммах, так и иммерсионным методом. Данные опытов показывают, что успех реакции $2Hed + Wol = And + 2Q$ зависит, по-видимому, не только от величины давления кислорода, температуры, общего давления и длительности опытов, но и от состояния навески (минеральная или химическая смесь). Результаты опытов (см. табл. 6) нанесены на фиг. 3, куда нанесены и данные опытов со смесями, соответствующими по составу геденбергиту с волластонитом (см. табл. 3).

На фиг. 3 видно, что результаты опытов как с геденбергит-волластонитовыми, так и с андрадит-кварцевыми смесями совпадают и граница геденбергит-волластонитового и андрадит-кварцевого полей является наклонной линией, лежащей между линиями буферов гаусманит — манганозит и никель — бунзенит. Она отвечает условиям: $T = 500^\circ C$ и $f_{O_2} = 1 \cdot 10^{-22}$; $T = 600^\circ C$ и $f_{O_2} = 1 \cdot 10^{-13,5}$; $T = 700^\circ C$ и $f_{O_2} = 1 \cdot 10^{-16}$.

Необходимо отметить, что опыты с химическими смесями более удачны, чем с минеральными, так как в первых почти половина навески переходит в процессе опыта в кристаллическое состояние, соответствующее той или другой паре фаз в зависимости от давления кислорода. Для неполной перекристаллизации химических смесей обычно достаточно 3—5 суток,



Фиг. 4. Сводная диаграмма $\lg f_{O_2} - T$ экспериментальных данных с химическими смесями в системе $CaO \cdot FeO \cdot Fe_2O_3 \cdot SiO_2 + H_2O$

1 — экспериментально определенные линии равновесий $Hed + Wol = And + Q$ и $And = Wol + Mt$; 2 — рассчитанные линии равновесий $Hed = And + Q + Mt$ и $Hed = Wol + Q + Mt$; 3 — кислородные буферы; 4 — результаты экспериментов, которые приведены в табл. 7

причем чем меньше температура опыта, тем должна быть больше его длительность. Почти полная перекристаллизация химической смеси $3CaO \cdot 2FeO \cdot 5SiO_2$ произошла в результате опыта (№ 60) длительностью 721 час с буфером $CuO - Cu_2O$. В этих условиях ($600^\circ C$ и 1000 атм) химическая смесь, соответствующая стехиометрически $2Hed + Wol$, перекристаллизовалась больше чем на 90 % в андрадит ($N = 1,871 \pm 0,002$) и кварц. Для ускорения опытов, вероятно, необходимо применять некоторые катализаторы, практически не влияющие на активность кислорода той или другой буферной системы, а также не нарушающие по составу систему $Ca - Fe - Si$. Результаты наших исследований хорошо согласуются с данными Эрнста (Ernst, 1966), который, используя в виде исходного материала химическую смесь $2CaO \cdot 5FeO_x \cdot 8SiO_2 \cdot H_2O$ (где x колебался от 1 до 1,5), составленную в стехиометрических катионных пропорциях ферротремолита, получал андрадит с кварцем, магнетитом и гематитом с буфером $Fe_2O_3 - Fe_3O_4$ при всех исследованных температурах, а с буфером $Mn_3O_4 - MnO$ — при температурах 548 и $543^\circ C$. С никель-бунзенитовым буфером ассоциация андрадита с кварцем не была получена. В этих условиях образуется лишь геденбергит, а при температурах $509^\circ C$ и ниже появляется ферротремолит (табл. 7).

Фазовые отношения между андрадитом и геденбергитом являются предметом экспериментального изучения Густавсона и Эрнста (1969), которые также показывают их примерную границу между линиями буферов $Fe_2O_3 - Fe_3O_4$ и $NiO - Ni$. Ими же в основном была изучена равновесная реакция $9CaSiO_3 + 2Fe_2O_4 + 0,5O_2 = 3Ca_3Fe_2Si_3O_{12}$, т. е. $9Wol + 2Mt + 0,5O_2 = 3And$. Исследования проводились в температурном интервале $340 - 854^\circ C$ при давлениях флюида $500, 2000$ и 2075 атм с буферами $Fe_2O_3 - Fe_3O_4 \cdot NiO - Ni, Fe_3O_4 + SiO_2 - Fe_2SiO_4, Fe_3O_4 - FeO, Fe_3O_4 - Fe, FeO - Fe$ и $Fe_2SiO_4 - SiO_2 + Fe$. Линия равновесия $9Wol + 2Mt + 0,5O_2 = 3And$ относится к бескальцитовому минеральному пучку (см. фиг. 1, а) и на диаграмме $\lg f_{O_2} = T$ (фиг. 4) проходит

Т а б л и ц а 7

Эксперименты с природными, синтетическими и химическими смесями в системе
CaO : FeO · Fe₂O₃ · SiO₂ + H₂O

Буфер	Исходный материал	T, °C	P _{фл.} , ат.м.	fO ₂	Продолжи- тельность, час	Продукты опыта	Литературный источник
BaO ₂ — — BaO	2Hed + Wol	600	1000	-2	240	And + Q (+ Hed + + Wol) *	Данные автора
CuO — — Cu ₂ O	3CaO · 2FeO · · 5SiO ₂ (+H ₂ O)	600	1000	-2,6	721	And + Q	То же
	3CaO · 2FeO · · 5SiO ₂ (+H ₂ O)	500	1000	-3,7	141	And + Q + Hem	» »
	And + 2Q	700	1000	-10	70	And + 2Q	» »
	2Hed + Wol	600	1150	-12,5	100	And + Q (+ Hed + + Wol)	» »
	3CaO · 2FeO · · 5SiO ₂ (+H ₂ O)	600	1000	-12,5	721	And + Q	» »
	And + Q	500	740	-15	270	And + Q	» »
2Hed + Wol	500	740	-15	270	And + Q (+ Hed + + Wol)	» »	
Cu ₂ O — Cu	3CaO · 2FeO · · 5SiO ₂ (+H ₂ O)	500	1000	-15	141	And + Q	» »
	3CaO · Fe ₂ O ₃ · · 5SiO ₂ (H ₂ O)	400	1000	-18	620	And + Q	» »
Fe ₂ O ₃ — — Fe ₃ O ₄	3CaO · 2Fe · · 3SiO ₂ (+H ₂ O)	791	2075	-9,5	96	And (+ Mt + Q + + Wol)	Густавсон, Эрнст 1969)
	2Hed + Wol	700	1000	-11,8		And + Q	Данные автора
	And + 2Q	700	1000	-11,8	11	And + Q	То же
	2CaO · Fe ₂ O ₃ · · 4SiO ₂ (+H ₂ O)	676	2075	-12	88	And + Hem + Mt + + Q (+ Hed + K + + Wol)	Густавсон, Эрнст (1969)
	3CaO · Fe ₂ O ₃ · · 3SiO ₂ (+H ₂ O)	676	2075	-12	88	And (+ Hem + Mt + + Q + Wol)	То же
	CaO · Fe · · 2SiO ₂ (H ₂ O)	666	2075	-12,2	88	And + Mt + + Q (+ Wol + K)	» »
	3CaO · 2Fe · · 3SiO ₂ (+H ₂ O)	666	2075	-12,2	88	And (+ Mt + Q + + Wol)	» »
	2CaO · 5FeO _x · · 8SiO ₂ (+H ₂ O)	620	500	-14	316	And + Hem + Mt + Q	Ernst (1966)
	2Hed + Wol	600	1150	-14,3	270	And + Q (+ Hed + + Wol)	Данные автора
	2Hed + Wol	600	1000	-14,3	240	And + Q (+ Hed + + Wol)	То же
	And + 2Q	600	1000	-14,3	240	And + Q	» »
	3CaO · 2FeO · · 5SiO ₂ (+H ₂ O)	600	1000	-14,3	721	And + Q	» »
	2CaO · 5FeO _x · · 8SiO ₂ (+H ₂ O)	594	3010	-14,5	362	And + Hem + Mt + Q	Ernst (1966)
	2CaO · 5FeO · · 8SiO ₂ (+H ₂ O)	557	3010	-16	362	And + Hem + Mt + Q	То же
	2CaO · 5FeO _x · · 8SiO ₂ (+H ₂ O)	514	2990	-17,6	2423	And + Hem + Mt + Q	» »
2CaO · 5FeO _x · · 8SiO ₂ (+H ₂ O)	514	3000	-17,6	136	And + Hem + Mt + + Q (+ Hed)	» »	

Таблица 7 (продолжение)

Буфер	Исходный материал	T°, C	$P_{\text{фл}}, \text{ атм}$	f_{O_2}	Продолжи- тельность, час	Продукты опыта	Литературный источник
$Fe_2O_3 - Fe_3O_4$	$2CaO \cdot 5FeO_x \cdot 8SiO_2 (+ H_2O)$	507	3000	-17,8	1135	$And + Hem + Mt + Q (+ Hed)$	Ernst (1966)
	$And + 2Q$	500	740	-18	270	$And + Q$	Данные автора
	$2Hed + Wol$	500	740	-18	190	$(Hed + Wol)$	То же
	$2Hed + Wol$	500	740	-18	270	$(Hed + Wol)$	» »
	$3CaO \cdot 2FeO \cdot 5SiO_2 (+ H_2O)$	500	2000	-18	140	$And + Q$	» »
	$3CaO \cdot 2FeO \cdot 5SiO_2 (+ H_2O)$	500	1000	-18	141	$And + Q$	» »
	$3CaO \cdot 2Fe \cdot 3SiO_2 (+ H_2O)$	495	2075	-18,1	284	$And (+ Mt + Q + Wol)$	Густавсон, Эрнст (1969)
	$CaO \cdot Fe \cdot 2SiO_2 (+ H_2O)$	488	2000	-18,8	808	$And + Mt + Q (+ Fe)$	То же
	$2CaO \cdot 5FeO_x \cdot 8SiO_2 (+ H_2O)$	426	2000	-22	433	$And + Hem + Mt \times (+ Q + Hed)$	Ernst (1966)
	$3CaO \cdot 2FeO \cdot 5SiO_2 (+ H_2O)$	400	1000	-22,5	166	$And + Q$	Данные автора
	$3CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 3SiO_2 (+ H_2O)$	361	2000	-24,3	1270	$And (+ Hem + K + Q + Wol + X)$	Густавсон, Эрнст (1968)
	$3CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 3SiO_2 (+ H_2O)$	340	2000	-25,7	1384	$And (+ Hem + K + Q + X)$	То же
	$Mn_3O_4 - MnO$	$3CaO \cdot 2FeO \cdot 5SiO_2 (+ H_2O)$	600	1000	-17,4	—	$And + Q$
$2CaO \cdot 5FeO_x \cdot 8SiO_2 (+ H_2O)$		548	1990	-18,7	2420	$And + Hem + Mt + Q$	Ernst (1966)
$2CaO \cdot 5FeO_x \cdot 8SiO_2 (+ H_2O)$		543	1990	-18,8	2420	$And + Hem + Mt + Q$	То же
$3CaO \cdot 2FeO \cdot 5SiO_2 (+ H_2O)$		500	1000	-20	141	$And + Q + Mt$	» »
NiO - Ni	$And + Mt + Wol$	854	2000	-13,3	24	$Mt + Wol + (+ And)$	Густавсон, Эрнст (1968)
	$And + Mt + Wol$	839	2000	-13,6	72	$Mt + Wol (+ And)$	То же
	$And + Mt + Wol$	827	2000	-13,9	142	$And (+ Mt + Wol)$	» »
	$2CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 4SiO_2 (+ H_2O)$	806	2000	-14,3	186	$Hed (+ Mt + Q + Wol)$	» »
	$3CaO \cdot 2Fe \cdot 3SiO_2 (+ H_2O)$	805	2000	-14,3	137	$And (+ Mt + Wol)$	» »
	$And + 2Q$	700	1000	-16,7	70	$Hed + Wol \times (+ And + Q)$	Данные автора
	$3CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 3SiO_2 (+ H_2O)$	681	2000	-18	168	$And (+ K + Mt + Q + Wol)$	Густавсон, Эрнст (1968)
	$CaO \cdot Fe \cdot 2SiO_2 + (H_2O)$	671	2000	-19	168	$Hed (+ K + Mt + Q + Wol)$	То же
	$And + 2Q$	600	1000	-20	240	$Hed + Wol + (+ And + Q)$	Данные автора
	$2Hed + Wol$	600	1000	-20	240	$Hed + Wol$	То же
	$3CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 5SiO_2 (+ H_2O)$	600	1000	-20	721	$Hed + Wol$	» »
	$2CaO \cdot 5FeO_x \cdot 8SiO_2 (+ H_2O)$	548	2000	-21	548	$Mt + Q + Hed$	Ernst (1966)
	$2CaO \cdot 5FeO_x \cdot 8SiO_2 (+ H_2O)$	548	3000	-21,1	1176	$Mt + Q + Hed$	То же

Таблица 7 (продолжение)

Буфер	Исходный материал	T°, C	P _{фл.} , атм	f _{O₂}	Продолжительность, час	Продукты опыта	Литературный источник	
NiO—Ni	2CaO·5FeO _x · ·8SiO ₂ (+H ₂ O)	540	3000	-21,3	1176	Mt + Q + Hed	Ernst (1966)	
	2CaO·5FeO _x · ·8SiO ₂ (+H ₂ O)	521	3000	-22,2	1176	Mt + Q + Hed	То же	
	2CaO·5FeO _x · ·8SiO ₂ (+H ₂ O)	509	3010	-22,5	957	Mt + Q + + Hed (+ Ftr)	» »	
	2Hed + Wol	500	1000	-23,6	190	Hed + Wol	Данные автора	
	2Hed + Wol	500	740	-23,6	190	Hed + Wol	То же	
	2CaO·5FeO _x · ·8SiO ₂ (+H ₂ O)	440	3000	-25,5	2111	Mt + Q + + Hed (+ Ftr)	Ernst (1966)	
	3CaO·Fe ₂ O ₃ · ·3SiO ₂ (+H ₂ O)	429	2000	-26,2	308	And (+ Hed + + Hem + K + Mt + + Q + Wol)	Густавсон, Эрнст (1968)	
	3CaO·Fe ₂ O ₃ · ·5SiO ₂ (+H ₂ O)	400	1000	-27,7	620	Hed + Wol	Данные автора	
	Fe ₃ O ₄ + + SiO ₂ - - Fe ₂ SiO ₄	CaO·Fe· ·2SiO ₂ (+H ₂ O)	912	500	-13,3	40	Hed (+ Mt + Q)	Густавсон, Эрнст (1969)
		K + Wol	828	2000	-15	24	Mt + Wol	То же
3CaO·Fe ₂ O ₃ · ·3SiO ₂ (+H ₂ O)		807	2000	-15,2	163	Mt + Wol	» »	
3CaO·2Fe· ·3SiO ₂ (+H ₂ O)		802	2000	-15,3	141	Mt + Wol (+ Hed + + Q)	» »	
CaO·Fe· ·2SiO ₂ (+H ₂ O)		799	2000	-15,5	163	Hed (+ Mt + Q + + Wol)	» »	
And + Mt + Wol		779	2000	-15,9	239	Mt + Wol	» »	
And + Mt + Wol		767	2000	-16,1	144	And	» »	
And + Mt + Wol		760	2000	-16,3	164	And	» »	
And + Mt + Wol		755	2000	-16,4	140	And	» »	
And + Mt + Wol		748	2000	-16,6	121	And	» »	
And + Mt + Wol		744	2000	-16,8	170	And	» »	
And + Mt + Wol		736	2000	-17	170	And	» »	
3CaO·2Fe· ·3SiO ₂ (+H ₂ O)		704	2000	-18,3	162	And (+ K + Mt + + Wol)	» »	
2CaO·Fe ₂ O ₃ · ·4SiO ₂ (+H ₂ O)		696	2075	-18,5	88	And + Hem + Mt + + Q (+ Hed + K + + Wol)	» »	
K + Wol		543	2000	-23,2	142	And	» »	
3CaO·2Fe· ·3SiO ₂ (+H ₂ O)		504	2075	-24,7	185	And (+ K + Mt + + Wol)	» »	
2CaO·Fe ₂ O ₃ · ·4SiO ₂ (+H ₂ O)		497	2000	-25,1	709	Hed (+ And + Mt + + Q)	» »	
3CaO·2Fe· ·3SiO ₂ (+H ₂ O)		426	2000	-28,2	2726	Hed (+ K + Mt + + Wol)	» »	
3CaO·Fe ₂ O ₃ · ·3SiO ₂ (+H ₂ O)		371	2000	-31	1490	And (+ Hem + K + + Mt)	» »	
CaO·Fe· ·2SiO ₂ (+H ₂ O)		370	2000	-31,1	2136	Hed (+ Fir + Mt + + Q + X)	» »	
3CaO·2Fe· ·3SiO ₂ (+H ₂ O)	365	2000	-31,2	2038	And (+ K + Mt + Q)	» »		

Таблица 7 (окончание)

Буфер	Исходный материал	T°, C	P _{фл.} , атм	f _{O₂}	Продолжительность, час	Продукты опыта	Литературный источник
Fe ₃ O ₄ — — FeO	Mt + Wol	847	2000	-16	18	K + Wol	Густавсон, Эрнст (1969)
	Mt + Wol	820	2000	-16,9	16	K + Wol	То же
	3CaO · Fe ₂ O ₃ · · 3SiO ₂ (+ H ₂ O)	727	2000	-19,6	164	K + Wol	» »
	And	715	2000	-20	39	K + Wol (+ And)	» »
	And + 2Q	700	1000	-20,7	11	Hed + Wol (+ And + + Q)	Данные автора
	And + 2Q	600	1000	-25,3	270	Hed + Wol (+ And + + Q)	То же
	3CaO · Fe ₂ O ₃ · · 5SiO ₂ (+ H ₂ O)	600	1000	-25,3	721	Hed + Wol	» »
	2Hed + Wol	500	1000	-29,5	190	Hed + Wol	» »
	3CaO · Fe ₂ O ₃ · · 5SiO ₂ (+ H ₂ O)	400	1000	-35,4	620	Hed + Wol	» »
	And	551	2000	-27	142	K + Wol (+ And)	» »
	3CaO · 2Fe · · 3SiO ₂ (+ H ₂ O)	515	2075	-27,8	187	K + Wol (+ I + Mt)	» »
	3CaO · 2Fe · · 3SiO ₂ (+ H ₂ O)	418	2000	-33,5	955	K + X (+ I)	» »
	3CaO · 2Fe · · 3SiO ₂ (+ H ₂ O)	357	2000	-37	2038	K + X (+ I + Wol)	» »
FeO — Fe	3CaO · Fe ₂ O ₃ · · 3SiO ₂ (+ H ₂ O)	742	2000	-20,1	189	K + Wol (+ And + + I + Q)	» »
	And + 2Q	600	1150	-25,5	270	Hed + Wol (+ And + + Q)	» »
	And + 2Q	500	740	-29,8	270	Hed + Wol (+ And + + Q)	» »
	2Hed + Wol	500	1000	-29,8	190	Hed + Wol	» »
Fe ₂ SiO ₄ — — Fe + + SiO ₂	2CaO · Fe ₂ O ₃ · · 4SiO ₂ (+ H ₂ O)	742	2000	-21,5	137	Hed (+ I + Q + Wol)	» »
	3CaO · Fe ₂ O ₃ · · 3SiO ₂ (+ H ₂ O)	435	2000	-34,5	308	K + Wol (+ And + + I + Q)	Густавсон, Эрнст (1969)
	2CaO · Fe ₂ O ₃ · · 4SiO ₂ (+ H ₂ O)	428	2000	-34,8	308	Hed (+ K + Q)	То же
	3CaO · 2Fe · · 3SiO ₂ (+ H ₂ O)	364	2000	-38,8	1490	K + X + I (+ Q + + Wol)	» »

между линиями буферов Fe₃O₄ + SiO₂ — Fe₂SiO₄ и Fe₃O₄ — FeO, а при температуре 800° C и выше пересекает линии буферов Fe₃O₄ + SiO₂ — Fe₂SiO₄ и NiO — Ni. Для разных температур этого равновесия характерно различное давление кислорода:

T°, C	f _{O₂} , атм	lg f _{O₂}	T°, C	f _{O₂} , атм	lg f _{O₂}
500	1 · 10 ⁻²⁸	-28	800	1 · 10 ⁻¹⁵	-15
600	1 · 10 ⁻²³	-23	900	1 · 10 ⁻¹¹	-11
700	1 · 10 ⁻¹⁹	-19			

В пересчете на градусы Кельвина получаем:

T°, K	lg f _{O₂}	T°, K	lg f _{O₂}
500	-45	700	-31,8
900	-22,4	1100	-14,2

Из этих данных мы можем рассчитать свободную энергию андрадита. Например, при 700° К и общем давлении 1000 атм давление кислорода по линии равновесия $9Wol + 2Mt + 0,5O_2 = 3And$ равно $1 \cdot 10^{-31,8}$. Свободную энергию или термодинамический потенциал образования (ΔZ) андрадита для этих условий рассчитываем по такой схеме: $\Delta Z_{700^\circ K} = 3\Delta Z And - 9\Delta Z Wol - 2\Delta Z Mt = -RT/0,43 (-0,5 \lg f_{O_2}) = -31,8$. Если принять свободную энергию андрадита за x , а значения свободных энергий волластонита и магнетита известны (см. табл. 8), то свободная энергия реакции равна:

$$\begin{aligned} \Delta Z_{700^\circ K} &= (3 \cdot x) - [9 \cdot (-342)] - [2 \cdot (-211,2)] = \\ &= -\frac{1,987 \cdot 700}{0,43} \cdot \frac{1}{2} \lg f_{O_2} = 1617 \lg f_{O_2}. \end{aligned}$$

Нам уже известно, что $\lg f_{O_2}$ для 700° К = -31,8. Отсюда $\Delta Z_{700^\circ K} = 1617 \cdot -31,8 = -51,4$ ккал.

Теперь определяем термодинамический потенциал андрадита: $-51,4$ ккал = $3x + 3078 + 422,4$; $3x = -3551,8$; $x = -1183,9$ ккал/моль.

Таким образом, свободная энергия андрадита при 700° К равна -1183,9 ккал/моль. Так же рассчитываем свободную энергию андрадита и для других температур.

Из экспериментального положения кривой реакции $2Hed + Wol + 0,5O_2 = And + 2Q$ на графике $T + \lg f_{O_2}$, зная термодинамические потенциалы волластонита, андрадита и кварца, можем рассчитать таким же образом и свободную энергию геденбергита. Как мы уже знаем, экспериментальное положение этой кривой на графике $T - \lg f_{O_2}$ следующее:

$T, ^\circ C$	f_{O_2}	$\lg f_{O_2}$
500	$1 \cdot 10^{-22}$	-22
600	$1 \cdot 10^{-18,5}$	-18,5
700	$1 \cdot 10^{-16}$	-16

В пересчете на градусы Кельвина получаем:

$T, ^\circ K$	$\lg f_{O_2}$	$T, ^\circ K$	$\lg f_{O_2}$
500	-36	700	-25
900	-18	1100	-13

Термодинамический потенциал геденбергита, например, для условий 500° К и 1000 атм общего давления рассчитываем по такой схеме:

$$\Delta Z_{500^\circ K} = \Delta Z And + 2\Delta Z Q - 2\Delta Z Hed - \Delta Z Wol = -\frac{RT}{0,43} (-0,5 \lg f_{O_2}).$$

Определяем вначале термодинамический потенциал реакции

$$\begin{aligned} \Delta Z_{500^\circ K} &= -\frac{RT}{0,43} (0,5 \lg f_{O_2}) = -\frac{1,987 \cdot 500}{0,43} \cdot \frac{1}{2} \lg f_{O_2} = \\ &= 1155 \lg f_{O_2}; \lg f_{O_2} = \frac{-\Delta Z}{1155} = -36; \Delta Z = -41,5 \text{ ккал}. \end{aligned}$$

Затем определяем термодинамический потенциал геденбергита, принимая его пока за x : $\Delta Z_{500^\circ K} = -1233,3 + \{2 \cdot (-196)\} - (2 \cdot x) - (-355) = -1270,5 + 2x = -41,5$ ккал. Отсюда $x = -614,5$ ккал.

Таким же образом рассчитываем свободную энергию геденбергита и для 700, 900 и 1100° К. Результаты расчета термодинамических потенциалов (ΔZ) образования андрадита и геденбергита для ряда температур и термодинамические потенциалы других минералов, использовавшиеся в наших расчетах, приведены в табл. 8. Результаты наших расчетов отличаются от данных Ф. А. Летникова (1965).

Таблица 8

Термодинамические потенциалы (ΔZ) образования минералов (в ккал/моль)

Минерал	500° К	700° К	900° К	1100° К	Литературный источник
β -кварц	-196	-188	-180	-172	Маркушев, 1968
Волластонит	-355	-342	-329	-316	То же
Андрадит	-1233,5	-1183,9	-1132,9	-1080	Данные автора
Геденбергит	-614,3	-588,7	-563,2	-537,7	То же
Магнетит	-226,8	-211,2	-195,6	-180	» »

На фиг. 4 изображена сводная диаграмма $\lg f_{O_2} - T$, на которой дано положение двух изученных экспериментально линий равновесия: линия равновесия $2Hed + Wol = And + Q$, изученная нами, и линия равновесия $And = Wol + Mt$, изученная Густавсоном и Эрнстом (1969). На эту диаграмму нанесены результаты экспериментов автора статьи и Эрнста (Ernst, 1966) и Густавсона и Эрнста (1969), приведенные в табл. 7, в которой опыты перечислены в порядке буферов с понижающимся давлением кислорода и с понижением температуры. На эту же диаграмму нанесены пунктирной линией и расчетные равновесия $9Hed + 2O_2 = 3And + 9Q + Mt$ и $3Hed + 1/2O_2 = 3Wol + 3Q + Mt$, рассчитанные с учетом новых данных по термодинамическому потенциалу андрадита. На диаграмме (см. фиг. 4) видно, что обе экспериментально изученные линии $And + Q = Hed + Wol$ и $And = Wol + Mt$ пересекаются при температуре 820° С. Таким образом, данные экспериментов (см. табл. 7) хорошо укладываются в общую фазовую диаграмму, на которой отчетливо выделяются поля андрадита и геденбергита, перекрывающиеся в небольшом интервале умеренных давлений кислорода ($1 \cdot 10^{-30} - 1 \cdot 10^{-15}$) и в сравнительно широком интервале температур (300—800° С). В совмещенном участке полей андрадита и геденбергита устойчивы следующие минеральные ассоциации, как можно видеть на треугольных схемах фиг. 1, а: $And + Q + Hed$; $Hed + Wol + And$; $And + Q + Wol$; $And + Mt + Hed$; $Hed + Q + Mt$; $Hed + Q + Wol$. Если ограничивающая поле андрадита линия равновесия $And = Wol + Mt$ уже точно определена экспериментальными работами и расчетами, то моновариантные равновесия рассматриваемого пучка $Hed = And + Q + Mt$ и $Hed = Wol + Q + Mt$, ограничивающие поле геденбергита, нанесены на фиг. 4 по расчетным данным и еще требуют экспериментальной проверки. Эта работа, а также уточнение положения равновесия $Hed + Wol = And + Q$ является следующим этапом исследования по методике окислительно-восстановительных буферов.

ЛИТЕРАТУРА

- Густавсон В. И., Эрнст В. Г. Предварительные данные по фазовым соотношениям андрадита и геденбергита.— Тезисы докладов VIII Всесоюзного совещания по экспериментальной и технической минералогии и петрографии. Новосибирск, 1968.
- Коржинский Д. С. Физико-химические основы анализа парагенезисов минералов. Изд-во АН СССР, 1957.
- Куршакова Л. Д. Окислительно-восстановительные условия андрадитизации геденбергита.— В кн. «Теоретические и экспериментальные исследования минеральных равновесий». Изд-во «Наука», 1968.
- Летников Ф. А. Изобарные потенциалы образования минералов (химическое сродство) и применение их в геохимии. Изд-во «Недра», 1965.
- Маркушев А. А. Термодинамика метаморфической гидратации минералов. Изд-во «Наука», 1968.
- Справочник химика. Т. 3. Изд-во «Химия», 1964.
- Эйгстер Г. П. Новые экспериментальные исследования стабильности и фазовых соотношений водных силикатов желе-

- за.— В кн. «Физико-химические проблемы формирования горных пород и руд». Т. I. Изд-во АН СССР, 1961.
- Ernst W. G.* Synthesis and stability relations of ferrotremolite.— Amer. J. Sci., 1966, 264, № 1.
- Eugster H. D.* Heterogeneous reactions involving oxidation and reduction at high pressures and temperatures.— J. Chem. Phys., 1957, 26.
- Eugster H. P.* Reduction and oxidation in metamorphism. Researches in Geochemistry, New York, 1959.
- Eugster H. P.*, *Wones D. R.* Stability relations of the ferruginous biotite, annite.— J. Petrol., 1962, 3, № 1.
- Hahn W. C. Jr.*, *Muan A.* Studies in the system Mn—O: the Mn_2O_3 — Mn_3O_4 — MnO equilibria.— Amer. J. Sci., 1960, 258.
- Kennedy G. C.* Pressure-volume-temperature relations in water. at elevated temperatures and pressures.— Amer. J. Sci., 1950, 248, N 8.
- Wones D. R.* Physical properties of synthetic biotites on the join phlogopite-annite.— Amer. Mineralogist, 1963, 48.
- Wones D. R.*, *Eugster H. P.* Stability of biotite: experiment, theory and application.— Amer. Mineralogist, 1965, 50.

В. П. ЛОГИНОВ

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

КОНТАКТОВЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ГРАУВАККОВЫХ ПЕСЧАНИКОВ ОКОЛО УЛЬТРАОСНОВНОГО МАССИВА ЮЖНЫЙ КРАКА НА ЮЖНОМ УРАЛЕ

Четыре дунит-перидотитовых массива Крака — Северный, Восточный, Южный и Западный — разместились на Южном Урале непосредственно западнее полосы метаморфических сланцев водораздельного хребта Уралтау. Массивы Крака располагаются в замыкающейся на севере и частью на юге брахисинклинальной депрессии, западное и северное крылья которой представляют полный разрез палеонтологически охарактеризованных отложений от нижнего силура до фаменского яруса девона (Ожиганов, 1955_{1,2}). Мощность этого разреза, слагающегося снизу вверх сначала трансгрессивной, а затем регрессивной сериями толщ (кварцевых песчаников, глинистых сланцев, доломитов, известняков, глинистых сланцев и граувакковых песчаников) измеряется не менее, чем 1800—2000 м. В ядре депрессии над верхнедевонскими граувакками размещается пачка тонкоплитчатых пород, прикрываемая спилит-туфтитовым горизонтом, выше которого залегают аркозовые и кварцевые песчаники. Эта палеонтологически немая серия с видимой мощностью не более 250—300 м имеет петрографическое сходство с ближайшими отложениями турне как западного, так и восточного склонов Южного Урала. Она давно относилась предположительно к турнейскому ярусу карбона (Соколов, 1938), хотя это допущение оспаривалось Д. Г. Ожигановым (1955₁). Граувакковые песчаники и сланцы D_3^1 — D_3^2 и вышележащие кремнистые породы, спилиты и туффиты оказываются непосредственно вмещающими породами для гипербазитов Крака.

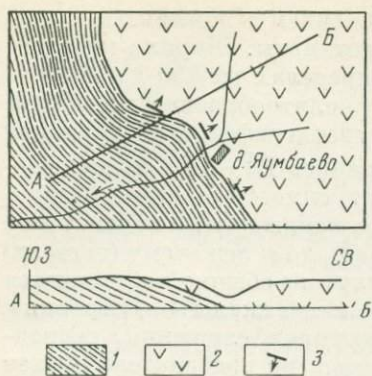
Суммарная площадь ультраосновных пород в этом районе составляет около 1000 км². Из них около 470 км² занимают гипербазиты массива Южный Крака. На геологической карте этот массив характеризуется грубо изометричными сердцевидными очертаниями с выпуклой на севере и извилисто-вогнутой на юге границами. Рельеф гипербазитов выражается крутонаклонными хребтиками — водоразделами многочисленных радиально расходящихся ручьев — притоков р. Каги на севере, р. Южный Узян на юге и р. Белой на западе. В середине массива эти водораздельные хребтики сходятся, образуя слегка холмистое плато. Превышение вершин, сложенных перидотитами, над руслами ручьев достигает местами 400 м, причем вмещающие породы в центре массива еще не вскрыты эрозией. В участках с наибольшей амплитудой размыва отчетливо различается зонально-дифференцированное строение массива (Логинов, Павлов, 1966). Самая нижняя из обнажающихся на дневной поверхности зон (с вертикальной мощностью более 100 м) слагается дунит-гарцбургитовым полосчатым комплексом; вышележащая зона (мощностью около 50 м) — гарцбургитами, еще более высокая зона (с сохранившейся от размыва мощностью более 100 м) — лерцолитами. Переходы между зонами — нерезкие.

Краевые части массива Южный Крака сложены серпентинизирован-

выми перидотитами, переходящими с приближением к контактам с осадочно-эффузивными породами в чистые серпентиниты. Ширина краевого пояса серпентинитов постепенно меняется в пределах от 150 до 1000 м. По форме залегания массив представляется лакколитообразным плутоном, внедрившимся более или менее согласно со стратиграфической границей между свитой граувакковых песчаников и сланцев $D_3^1 - D_3^2$ и вышележащей спилит-туффит-песчаниковой серией. В зависимости от степени денудации того или иного краевого участка массива наблюдаемые контактовые границы его принадлежат то к висячему (кровле), то к лежащему (постели) бокам. Контакты серпентинитов с кровлей плутона обычно наблюдаются в так называемых «останцах кровли». Это небольшие скалы — «островки» спилитов, туффитов и песчаников на вершинах гор, сложенных серпентинитами. Такие останцы встречаются, например, на водоразделе ручьев Малый Башарт и Бала-Елга, Саргая и Анкыз, а также в 200—300 м к юго-западу от пос. Узянова. Контактные изменения в останцах кровли особенно отчетливо проявляются в диабазах и спилитах при сохранении их микроструктур в контактово-измененных породах. У непосредственных контактов с серпентинитами диабазы превращены обычно в диопсид-гроссуляровые породы с хлоритом и сфеном, а при удалении на 20—30 см от контакта — в хлорит-пренитовые породы с включениями в прените биотита, актинолита и рутила. При этом в зернистых разностях диабазов приконтактовому замещению либо гроссуляром, либо пренитом подвергались избирательно лишь зерна плагиоклаза, а породообразующий пижонит диабазов только у самого контакта преобразовывался в диопсид. Мощность зоны пренитизации обычно не превышает 0,5 м. Дальше от контакта в диабазах на малом расстоянии произошла альбитизация плагиоклаза, а также актинолитизация и хлоритизация пироксена с образованием метасоматических альбитовых прожилков. Контактные изменения резче выражены в мелких ксенолитах диабазовых пород.

От останцов кровли плутона следует отличать ксенолиты вмещающих пород, представленные в ряде мест перекристаллизованными известняками. Судя по находкам фаунистических остатков верхнего силура в некоторых известняковых выходах (Ожиганов, 1955₁) среди серпентинитов, можно допускать отторжение известняков от нижележащей карбонатной толщи $S_2 - D_2$. Она поднимается на дневную поверхность из-под граувакковых песчаников и сланцев верхнего девона западнее массива Южный Крака.

Контакты серпентинитов с постелью плутона, представленной верхнедевонскими граувакками, наблюдаются на юго-западной границе массива Южный Крака между поселками Магадеево и Яумбаево. Здесь в ряде мест видно пологое налегание серпентинитов на слоистую граувакковую толщу с углами погружения последней к восток-юго-востоку не более 25—30°. Вверх по склонам возвышенностей серпентиниты здесь постепенно сменяются все менее серпентинизированными перидотитами, в составе которых присутствуют как ромбический, так и моноклинный пироксены. Цель настоящей статьи состоит в более подробном рассмотрении контактового ореола в граувакковых песчаниках и сланцах, обнаженного на южном склоне долины руч. Кайнуй у пос. Яумбаево (фиг. 1). Здесь в обрыве правого берега ручья пласты слоистых песчаников, подстилаемые серпентиниты, наклонены к северо-востоку под углами 27—30°. Несколько выше по склону восточный наклон слоистости пластов у контакта становится более пологим, далее вверх — почти горизонтальным и, наконец, западным (5—10°). Еще выше по склону падение контакта снова постепенно становится восточным. Эти небольшие складочки имеют ширину 10—15 м. Благодаря крутизне северного склона долины ручья контактовая граница серпентинитов обнажается почти непрерывно на протяжении более 200 м. Голубовато-зеленые серпентиниты у контакта несколько расланцованы. Однако их непосред-



Фиг. 1. Строение краевой части лакколита Южный Крак в районе пос. Яумбаево

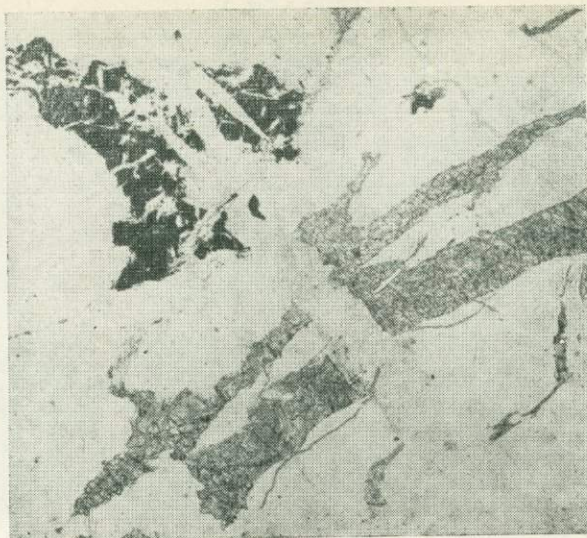
1 — граувакковые отложения $D_3^1 - D_3^2$; 2 — перидотиты и серпентиниты; 3 — падение граувакковых песчаников у контакта массива — восток-северо-восточное, $< 15 - 25^\circ$

в коричневых тонах. В прозрачных шлифах, изготовленных из серпентинита, непосредственно примыкающего в контактовой породе, среди антигорита изредка наблюдались микроскопические жилки моноклинного пироксена, разветвляющиеся и пересекающиеся друг с другом. Эти жилочки состоят из серийно ориентированных длиннопризматических зернышек пироксена с характерными клиновидными концами их. Длина зерен не более $0,3 - 0,4$ мм. Окраска минерала без анализатора — светло-бурая, рельеф резкий, положительный; максимальная интерференционная окраска — фиолетовая первого порядка; $Ng: c$ пироксена на этих разрезах — около 50° . Мощность одной и той же пироксеновой жилки в пределах шлифа обычно колеблется, указывая на метасоматический способ развития ее вдоль существовавших трещинок. Интересно, что некоторые жилки моноклинного пироксена секутся поперечноволокнистыми жилочками хризотила (фиг. 2). Это обстоятельство указывает на возникновение пироксена еще до окончания процесса серпентинизации. Химический состав приконтактного серпентинита (табл. 1, ан. 8) существенно не отличается от составов серпентинитов, возникших при серпентинизации дунитов или перидотитов (Розенбуш, 1934, стр. 670, колонки 1 и 2).

Рядом с серпентинитами различаются три узкие зоны контактового ореола с общей мощностью его не более $1,5 - 2$ м. Серпентиниты подстилаются сначала тонкой ($10 - 15$ см) зоной пироксен-гранатовой породы с зеленовато-желтой окраской. Под микроскопом эта порода либо состоит из тонко чередующихся полосок (мощностью $1 - 2$ мм), сложенных то моноклинным пироксеном, то гранатом, либо имеет более неправильную текстуру. В последнем случае тонкопризматические зернышки пироксена (длиной $0,05 - 0,2$ мм) бывают вкраплены в массу изотропного граната, неравномерно скапливаясь в отдельных линзовидных участках и местами образуя радиально-лучистые сростки или жилки мощностью $0,2 - 0,5$ мм. В более крупных зернах пироксена, слагающих полную толщину шлифа, интерференционная окраска достигает синих тонов второго порядка; на таких разрезах $Ng: c = 41 - 42^\circ$, хотя в некоторых зернах доходит до 46° ; $2V = (+) 58 - 59^\circ$ (измерялся на федоровском столике по выходам обеих осей). Светопреломление, определенное с помощью иммерсионных жидкостей: $N_g = 1,713 \pm 0,002$; $N_p = 1,680 \pm 0,002$; $N_g - N_p = 0,033$.

ственный «спай» со светло-желтыми контактово-метаморфизованными (пироксен-гранатовыми) породами можно наблюдать в ряде мест. Кое-где контактовая граница пересекается единичными белыми жилками пренита, секущими и пироксен-гранатовую зону ореола. Эти жилки (при мощности их не более $0,5 - 1$ см) проникают в серпентинит на расстояние до $2 - 3$ см и здесь резко выклиниваются. В связи с рассланцованностью серпентинитов жилки тоже подвергались смятию.

Сами серпентиниты у контакта слагаются тонкочешуйчатым антигоритом, в массе которого присутствуют прожилки хризотила и мельчайшие зерна магнетита. В окружении листочков антигорита встречаются и псевдоморфозы серпентина (бастит) по ромбическому пироксену, и единичные неправильные зерна акцессорного хромшпинелида. Последние вследствие метаморфизма обычно непрозрачны, и лишь редкие участки их просвечивают



Фиг. 2. Серпентинит на расстоянии 1,5—2 см от контакта с метаморфизованными граувакками. Жилки диопсида (серое) среди массы антигорита (белое) пересекаются жилкой хризотила (светло-серое), которая сечет и ксеноморфное зерно хромшпинелида (темное). Без анализатора, увел 30

Оптические константы пироксена указывают, согласно диаграмме А. Н. Винчелла (1949, фиг. 145), на состав диопсида с небольшими примесями молекул геденбергита и клиноэнстатита. Пироксены с большими углами погасания требуют специального исследования. Некоторые зерна пироксена заместились оптически положительным бесцветным хлоритом с аномально коричневой низкой интерференционной окраской. В одном из шлифов приконтактной породы существенно пироксенового состава был встречен микроскопический прожилок и оптически отрицательного антигоритоподобного хлорита.

Зернышки граната (диаметр 0,1—0,15 мм) образуют мономинеральные агрегаты и местами линзовидные прожилки. Участки граната более бесцветны и прозрачны сравнительно с буровато-окрашенными участками пироксена. В некоторых участках гранат аномально анизотропен и обладает секториальным погасанием. Показатель преломления граната $1,734 \pm 0,002$. Его дебаеграмма (№ 2803, Лаборатория минераграфии ИГЕМ АН СССР, Г. В. Басова) оказалась наиболее сходной с дебаеграммой гроссуляра (Михеев, 1957). Рассчитанная величина $a^0 = 11,86 \pm 0,01 \text{ \AA}$, как и показатель преломления, не отличается от справочных данных по гроссуляру (Дир и др., 1965, т. I, стр. 36).

В виде тонких включений в участках пироксена и граната присутствуют многочисленные мелкие зернышки титанита. Они образуют субпараллельные волнисто-изгибающиеся цепочки, намечая реликтовую слоистую текстуру замещенной породы. Встречающиеся у самого контакта птитматитовые микроскладочки реликтовой слоистости при отсутствии деформации и волнистого погасания в зернах пироксена, возможно, указывают на размягчение и деформацию породы до возникновения контактовых минералов. В одном из шлифов (103/3-58)¹ гранат-пироксеновой породы наблюдалась реликтовая обломочная структура первоначальной породы

¹ Коллекция шлифов передана в фонд эталонных коллекций Отдела метасоматизма и метаморфизма ИГЕМ АН СССР.

Таблица 1

Химический состав горных пород (в %), слагающих и вмещающих контактовый ореол гипербазитового массива Южный Крака на северном берегу руч. Кайчуй (по данным Центральной химической лаборатории ИГЕМ АН СССР)

Окислы	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO ₂	38,44	44,69	44,08	58,90	62,38	62,28	63,93	41,31
TiO ₂	0,63	0,42	1,20	1,07	1,36	0,97	0,94	Сл.
Al ₂ O ₃	15,50	16,15	18,30	16,79	12,81	12,92	12,87	0,88
Fe ₂ O ₃	3,02	1,85	2,33	2,16	2,22	1,83	3,53	5,52
FeO	4,29	2,51	5,66	5,63	5,88	4,29	4,00	0,72
MnO	0,14	0,12	0,11	0,09	0,15	0,17	0,20	0,08
MgO	6,85	6,03	4,02	3,75	5,42	5,12	4,52	38,14
CaO	27,48	24,07	19,60	1,53	2,46	2,78	0,91	0,00
Na ₂ O	0,05	0,04	0,48	3,94	3,48	2,95	2,42	0,04
K ₂ O	0,03	0,00	0,00	2,94	0,80	0,87	1,69	0,03
H ₂ O ⁺	2,69	3,54	3,58	2,75	2,77	3,66	4,20	12,35
H ₂ O ⁻	0,40	1,16	0,55	0,93	0,81	0,35	0,65	1,02
CO ₂	0,15	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	1,56	0,13	Не опр.
C	Не опр.	» »	» »	» »	» »	0,04	0,26	» »
Сумма	100,09	100,58	90,91	100,48	100,54	99,79	100,25	100,09

1 — диопсид-гроссуляровская контактовая порода из ксенолита в серпентинитах (аналитик Е. М. Нактинас); 2 — диопсид-пренитовая контактовая порода (аналитик П. Н. Нисенбаум); 3 — тремолит-пренитовая контактовая порода (аналитик П. Н. Нисенбаум); 4 — контактовый роговик с новообразованиями тремолита, альбита, стильпномелана, кварца, гидрослюда (аналитик П. Н. Нисенбаум); 5 — граувакковый песчаник (аналитик В. Н. Малышева); 6 — граувакковый песчаник, более удаленный от контактового ореола (аналитик В. М. Некрасова); 7 — глинистый сланец из прослая в граувакковом песчанике (аналитик В. М. Некрасова); 8 — серпентинит из приконтактной зоны ультраосновного массива (аналитик В. М. Некрасова).

(фиг. 3). Размеры округлых контуров не превышает 0,5 мм. Одни из них слагаются агрегатами лишь моноклинного пироксена при субпараллельной ориентировке их призмочек, неодинаковой в соседних округлых агрегатах. Другие агрегаты представлены тонкими срастаниями граната с пироксеном и сфеном.

Диопсид-гроссуляровые породы у границы со следующей зоной контактового ореола местами пересекаются жилками пренита. Как уже отмечалось, лишь единичные из этих жилок пересекают всю зону диопсид-гроссуляровых пород и переходят через контактовую границу серпентинита, резко выклиниваясь в последнем¹.

Ниже первой зоны контактового ореола располагается тоже узкая (15—20 см) зона темно-серой среднезернистой породы, сложенной преимущественно пренитом. Метасомы пренита (размером в среднем 2 × 4 мм и меньше) обычно удлинены параллельно поверхности контакта, определяя этим ориентированную текстуру контактовой породы. Наряду с метасомами пренит образует и сеть прожилков с такой же оптической ориентировкой, что и в соседних метасомах, и слагает даже небольшие пластовые жилы (в осевой части упомянутой антиклинальной складочки). Химический анализ наиболее чистого пренита из жилки обр. УГ-65 (коллекция

¹ В связи с неоднородностью строения диопсид-гроссуляровых пород контактового ореола мы отказались от попытки определить их вещественный состав химическим анализом. Вместо этого был проанализирован образец диопсид-гроссуляровой породы более однородного строения из метаморфизованного ксенолита в серпентинитах (см. табл. 1, ан. 1), описываемого ниже.



Фиг. 3. Реликтовая обломочная (псаммитовая) структура контактной
гроссуляр-диопсидовой породы

a — без анализатора, увел. 30 (сравни с фиг. 5); *b* — с анализатором, увел. 70; видна
различная ориентировка метасом диопсида (со спайностью) в соседних контурах быв-
ших обломков; темное — тонкозернистые сращения граната с пироксеном и сфеном

Ю. В. Алехина) и результаты пересчета данных анализа приводятся в
табл. 2.

Оптические свойства пренита: $N_g = 1,648 \pm 0,002$; $N_m = 1,626 \pm 0,001$; $N_p = 1,616 \pm 0,002$; $2V = +65^\circ$ (несколько измерений на федоровском столике по выходам обеих оптических осей). Из сопоставления со справочными данными (Дир и др., 1966; Hashimoto, 1964) вытекает, что анализируемый пренит представляет разновидность, несколько обогащенную закисным и бедную окисным железом.

Метасомы пренита обычно содержат обильные включения зернышек сфена и пылевидные частицы, чем определяется макроскопически серая и даже темно-серая окраска пренитовых пород.

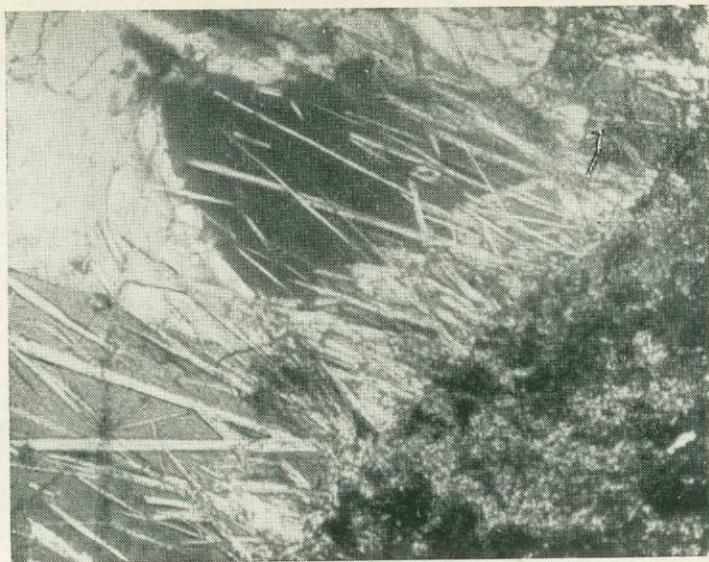
Таблица 2

Расчет данных химического анализа пренита на его формулу

Оксиды	Вес. %	Атомные количества катионов	Множитель	Атомные количества кислорода	Количества ионов в ячейке минерала при (O, OH) = 24
SiO ₂	43,81	0,729	2	1,458	Si — 6,029—6,029
TiO ₂	—	—	—	—	
Al ₂ O ₃	24,60	0,482	1,5	0,723	Al — 3,986
Fe ₂ O ₃	0,20	0,002	1,5	0,003	Fe ³⁺ — 0,016
FeO	0,40	0,006	1	0,006	Fe ²⁺ — 0,050
MgO	0,16	0,004	1	0,004	Mg — 0,033
CaO	26,48	0,473	1	0,473	Ca — 3,912
Na ₂ O	0,06	0,002	0,5	0,001	Na — 0,016
K ₂ O	0,09	0,002	0,5	0,001	K — 0,016
H ₂ O ⁻	0,21	1,700			
H ₂ O ⁺	4,14	0,460	0,5	0,230	OH — 3,804
Сумма	100,15			2,899	

Аналитик В. А. Волченкова. Рассчитанный состав пренита близко соответствует двум формульным единицам вида Ca₂Al [AlSi₃O₁₀] (OH)₂.

Граница пренитовых пород с зоной диопсид-гроссуляровых пород довольно резкая, но у этой границы в метасомах пренита под микроскопом обнаруживаются вкрашенность и реликтовые микрожилки пироксена, пересекаемые прожилками пренита. Пироксеновые жилки (мощностью 0,1—0,2 мм) по их простиранию местами сменяются прожилочками аномально-двупреломляющего граната, которые тоже кое-где секутся жилками пренита. Следовательно, вдоль сети трещин минерализация более внутренней зоны контактового ореола проникала и в зону позднее происходившей пренитизации. Однако у стыков с реликтовыми скоплениями пироксена в прените местами встречаются и равномерно размещившиеся новообразования длиннопризматических зернышек такого же пироксена, но с ориентировкой, подчиненной спайности пренита (фиг. 4). Таким образом, местами пренитизация сопровождалась либо переотложением более раннего пироксена, либо новообразованием его. В соответствии с этим наряду с парагенезисом диопсида с гроссуляром должен различаться и парагенезис диопсида с пренитом. Диопсид-пренитовые агрегаты встречаются обычно лишь у внутренней границы описываемой зоны. Отношения пренита с гранатом, по-видимому, неравновесные. Однако в одном из шлифов ($108^{\circ}/S = 58$) из образца аргиллитов, взятого в 20 см от контакта с серпентинитами, наблюдается равномерное размещение различно ориентированных призмочек пренита и тремолита (длиной 0,05—0,1 мм) в массе несколько преобладающего граната, но в ней встречаются и микрожилки пренита, что указывает на более позднее развитие парагенезиса пренит + тремолит. Обильные включения веретенных зернышек тремолита (длиной 0,1—0,2 мм) и их скопления среди пренита встречаются главным образом у внешней границы зоны пренитизации, т. е. в удалении от зоны диопсид-гроссуляровых пород. Окраска тремолита без анализатора зеленоватая, но без заметного плеохроизма. Интерференционная окраска не превышает оранжевой первого порядка, что обусловлено малой толщиной индивидуальных тремолитов; $Ng : c = 17-18^{\circ}$. Зерна тремолита развились и в участках аргиллита, сохранившихся местами между зернами пренита. Здесь из реликтовых минералов в ассоциации с тремолитом под микроскопом различаются лишь кварц и сфен. Кроме того, в метасомах и прожилках пре-



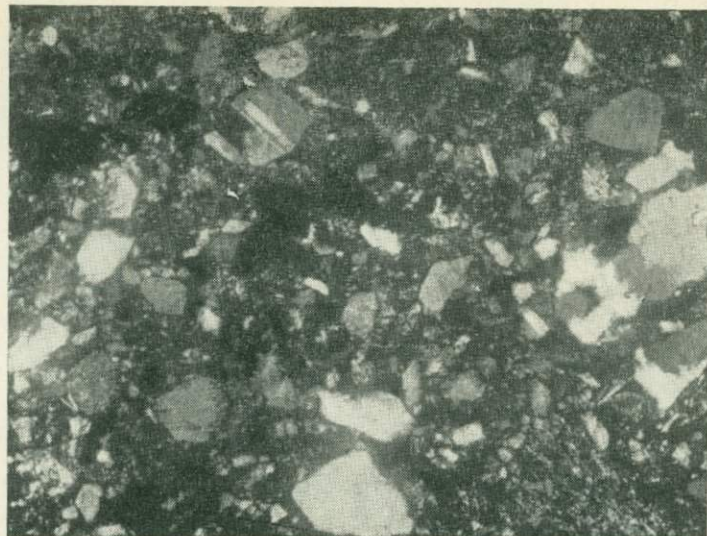
Фиг. 4. Сильно удлиненные зерна диопсида в пренитовой жилке, выросшие на стенку жилки, сложенную реликтовым скоплением диопсида (темно-серое). Внутренняя зона жилки пренита свободна от вростков диопсида. С анализатором, увел. 70

нита изредка встречается вростки биотитовидного минерала с прямым погасанием относительно спайности и отчетливым плеохроизмом: $Ng = Nm$ — красно-коричневый; Np — светло-желтый; $Nm = 1,637$ (единичные измерения). Максимальная интерференционная окраска достигает розовых тонов третьего порядка. Спайность ($Ng : c = 0^\circ$) представляется менее совершенной, чем у биотитов; наряду с ней в некоторых зернах этого минерала различается спайность поперечного направления, выраженная редкими трещинками. Присутствие второй спайности указывает, что биотитовидный минерал является скорее всего стильпномеланом (Дир и др., 1966, т. III). В самом прените стильпномелан встречается в виде секторообразных лучистых сростков либо табличатых включений по спайности пренита. Стильпномелан также образует микроскопические прожилки в реликтах аргиллита, не замещенного пренитом.

В одном из шлифов ($102^p/S = 58$) в прените были также обнаружены мелкие ($< 0,1$ мм) зерна непрозрачного минерала, дающие в косом отраженном свете рефлекс сульфида. Четырехугольные очертания некоторых зерен сульфида и замещение их гидроокислами железа указывают, вероятно, на пирит.

Химический состав образца диопсид-пренитовой породы из описанной зоны дается в табл. 1 (ан. 2), а состав образца тремолит-пренитовой породы — в той же таблице (ан. 3).

Зона пренинизации у внешней ее границы местами сменяется тремолитизированными аргиллитами с редкой сетью прожилков пренита. Такие породы наблюдаются в 40—60 см от контакта с серпентинитами вверх склона долины ручья, на расстоянии около 120 м к югу от ближайшей вершины горы. Более отчетливо третья зона контактового ореола выражена вниз склона, где граувакковые породы около контакта более крупнозернистые. Здесь с удалением от контакта на 0,5 м пренитовые породы постепенно переходят в темно-серые плотные роговики с характерной очковой текстурой. Мощность этой зоны достигает 1,2—1,5 м. Контактные изменения здесь выражаются в возникновении многочисленных округлых и линзовидных белых порфиробластов («очков») размером от микроскопических



Фиг. 5. Граувакковый песчаник (из образца, взятого на расстоянии 3 м от контакта). С анализатором, увел. 30

до 0,5—1 см. Этот очковый роговик кое-где сечется крутопадающими тонкими белыми жилочками субширотного простирания. Более крупные порфиробласты встречаются ближе к контакту с зоной прениitized пород. Они состоят из изометричных зерен кварца (0,02—0,2 мм), радиально-лучистых сростков тремолита (0,05—0,2 мм), таких же мелких идиобластов стильномелана и более редких зерен полисинтетически сдвойникового, местами шахматного альбита и прозрачного сфена.

Листочки стильномелана в отдельных участках породы в той или иной степени заместились гидроокислами железа, по-видимому, в связи с разложением этого богатого железом минерала при процессах выветривания. Между крупными порфиробластами порода состоит из более мелких участков перекристаллизации с таким же минеральным составом и неизмененных реликтов аргиллитовидного песчаника. В составе последнего различаются обломочки кварца и полевых шпатов наряду с новообразованиями тремолита и мутного сфена. Светлые жилки, секущие роговик, слагаются кварцем с более редким участием тремолита и стильномелана. Химический состав приконтактового роговика дается в табл. 1 (ан. 4).

С охарактеризованными роговиками непосредственно граничат мелкозернистые граувакковые песчаники, в которых содержатся прослои темных глинистых сланцев и аргиллитов. Под микроскопом в песчаниках различаются слабо окатанные зернышки кварца, кислого плагиоклаза, реже ортоклаза, эпидота, сфена, циркона, рутила, рудных минералов и обломочки кремнистых и глинистых сланцев, метаморфических кварцев, тонкозернистых известняков и вулканических пород. Размеры зерен в этих песчаниках редко превышают 1 мм. Обломочки горных пород и зерна минералов либо непосредственно соприкасаются друг с другом, либо цементируются более тонкообломочным веществом со слабым развитием в нем новообразований — гидрослюд, хлорита, кальцита, гидроокислов железа; структура песчаников неравномернoзернистая (фиг. 5). Химические составы охарактеризованных граувакковых песчаников и переслаивающихся с ними глинистых сланцев приводятся в табл. 1 (ан. 5, 6 и 7).

Петрографические особенности граувакковых отложений существенно не изменяются и при значительном (до 300 м) удалении от ультраосновного массива к западу.

Таким образом, суммарная мощность различаемых приконтактных изменений в песчаниках и аргиллитах, слагающих пологонаклонную подошву серпентинитов, не превышает 1,7—2 м.

Аналогичные контактовые изменения наблюдаются и в двух небольших ксенолитах вмещающих пород среди серпентинитов вблизи описанного контакта. Первый из ксенолитов находится на расстоянии около 8 м к востоку от лежащего бока серпентинитов на высоте около 60 м над руслом ручья в склоне его правого берега. Этот ксенолит представляет собой округлое включение в серпентинитах светло-серой мелкозернистой породы с размерами горизонтального сечения около $0,5 \times 1 \text{ м}^2$. В приконтактной его зоне зерна бесцветного граната (размером 0,05—0,1 мм) образуют плотные агрегаты, в которых равномерно разместились различно ориентированные идиоморфные короткопризматические зерна моноклинного пироксена (длиной 0,2—0,4 мм). Редкие зерна рудного минерала, которые превращены в лейкоксен, в свою очередь более идиоморфны, чем зерна пироксена. Эта гипидиоморфная структура, возможно, является реликтовой, и в таком случае описываемая порода могла образоваться в результате контактового метарморфизма одной из разновидностей диабазовых пород, распространенных в более высоких горизонтах стратиграфического разреза.

Зерна граната местами анизотропны, и в них проявляется секториальное погасание. Измеренный в иммерсионных жидкостях показатель преломления изотропного граната равен $1,736 \pm 0,002$. Дебаеграмма (№ 239/68, Рентгенометрическая лаборатория ИГЕМ АН СССР, аналитик С. В. Кузьмина) оказалось весьма сходной с дебаеграммой гроссуляра (Михеев, 1957), как и рассчитанная величина $a^0 = 11,85 \pm 0,01 \text{ \AA}$ с соответствующей константой гроссуляра.

Оптические свойства моноклинного пироксена: $N_g = 1,715 \pm 0,002$; $N_p = 1,682 \pm 0,002$; $N_g - N_p = 0,033$; $N_g : c = 43^\circ$; $2V = (+) 53-54^\circ$ (измерено на федоровском столике по выходам обеих осей). Пониженное значение угла оптических осей указывает на более значительную примесь здесь компонента клиноэнстатита к составу диоксида-геденбергита (Винчелл, 1949, фиг. 145).

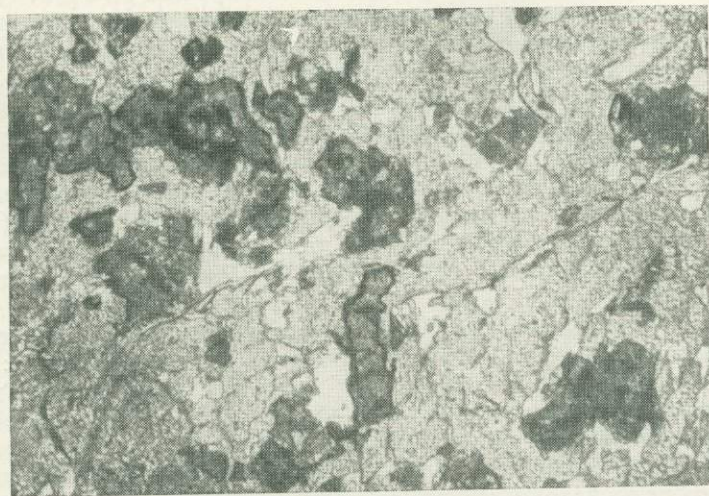
Удельный вес пироксена 3,26. На поперечных его разрезах различается большее развитие граней пинакоида, чем призмы. В проходящем свете без анализатора пироксен малопрозрачен и имеет буроватую окраску. Краевые и реже центральные части некоторых зерен пироксена заместились хлоритом с очень низкой аномальной интерференционной окраской. Погасание — прямое относительно удлинения и спайности, которая имеет то оптически положительный, то отрицательный характер. Плеохроизм у хлорита весьма слабый: в оптически отрицательной разности N_g — светло-зеленый, $N_m = N_p$ — бесцветный. Измеренный в иммерсионных жидкостях $N_m = 1,620 \pm 0,002$. Вероятный средний состав хлорита определяется на основании светопреломления по диаграмме А. Н. Винчелла (1949) как $6\text{MgO} \cdot 6\text{FeO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{SiO}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ для изотропной разновидности и как $10\text{MgO} \cdot 10\text{FeO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{SiO}_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ для оптически отрицательной разновидности.

В прозрачных шлифах из более внутренней части описываемого ксенолита наряду с моноклинным пироксеном ($2V = +59^\circ$, $N_g : c = 45^\circ$), гранатом и хлоритом был обнаружен везувиан. Размеры его призматических зерен достигают в длину 1,5—2 мм. Оптические свойства его — обычные для везувиана: $N_m = 1,722 \pm 0,002$.

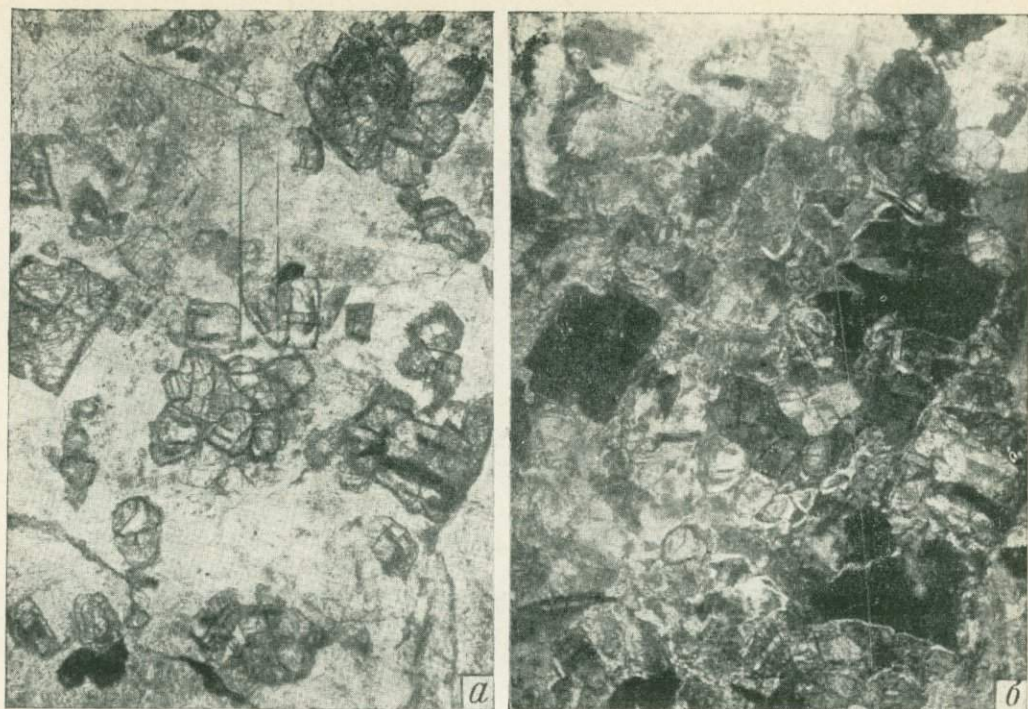
Таким же минеральным составом характеризуются внешние зоны пластобразного полосчатого ксенолита мощностью около 1,5 м, располагающегося среди серпентинитов в 100 м к востоку от описанного контакта. Падение ксенолита и его полосчатости — восточное под углом около 30° , совпадающее с падением ближайшего главного контакта серпентинитов с граувакковыми отложениями. Этот ксенолит интересен также хорошо выра-

женной в нем зональностью контактовых изменений. У верхней границы с вмещающими серпентинитами он слагается хлорит-гранатовой породой, в составе которой, по-видимому, присутствовал и пироксен, заместившийся с сохранением его очертаний хлоритом. В удалении на 10—15 см от контакта в ксенолите уже сохранились различно ориентированные короткопризматические зерна моноклинного пироксена (размером 0,05—0,1 мм) среди сплошной массы граната (фиг. 6). Еще более внутренняя зона ксенолита (в 40—45 см от верхнего его контакта и несколько ниже) слагается уже хлорит-пироксен-пренитовой породой с белыми жилками пренита. Гранат здесь отсутствует (фиг. 7). С приближением к нижнему контакту с серпентинитами состав ксенолита снова представлен хлорит-пироксен-гранатовой породой. Оптические свойства минералов такие же, как и в описанном выше первом ксенолите. Таким образом, зональность приконтактного изменения, наблюдавшаяся западнее в граувакковых отложениях, повторяется отчасти и здесь. Однако мощности соответственных зон здесь больше, чем на самом краю массива. Данные химического анализа диопсид-гроссуляровой и породы из второго ксенолита помещены нами, соответственно положению этой породы в контактовом ореоле, в табл. 1 (ан. 1).

Сопоставление химических составов горных пород из разных зон контактового ореола с химическими составами неизмененных граувакковых песчаников и переслаивающихся с ними глинистых сланцев, а также с составом приконтактных серпентинитов дается в табл. 1 и 3. Данные этих таблиц показывают, что с приближением к серпентинитам в химическом составе граувакковых пород происходила значительная десиликация, сопровождавшаяся также выносом щелочных компонентов и компенсировавшаяся очень большим привнесением кальция (во внутренних зонах) при небольшом увеличении содержания алюминия. В самой внешней (роговиковой) зоне ореола при незначительной десиликации состава исходных пород произошло заметное возрастание содержания не только алюминия, но и натрия и калия, вероятно, переотложенных из более внутренних зон ореола. Эти изменения в химическом составе горных пород каждой зоны вполне соответствуют наблюдаемым в них изменениям первоначального минерального состава граувакковых отложений, что выражается в после-



Фиг. 6. Хлорит-диопсид-гроссуляровая порода из краевой зоны ксенолита. Диопсид — малопрозрачные короткостолбчатые зерна. Вмещающая масса граната более прозрачна и содержит еще более прозрачные участки хлорита. Без анализатора, увел. 30

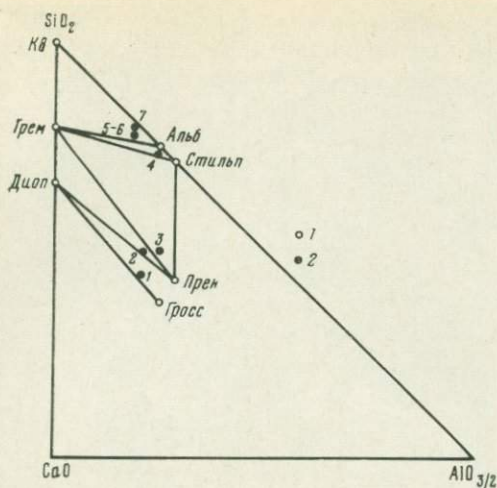


Фиг. 7. Диопсид-пренитовая порода из центральной зоны ксенолита. Увел. 30
 а — без анализатора; слабо прозрачные идиоморфные зерна — диопсид; вмещающая более прозрачная масса — пренит; б — с анализатором, различается паркетовидная структура участков пренита

довательной смене минеральных парагенезисов в пространстве с приближением к контакту (фиг. 8).

Обилие прожилковых текстур в первых двух зонах контактового ореола указывает на интенсивное возникновение трещин во вмещающих породах массива, что можно поставить в причинную связь с внедрением ультраосновных пород. Поскольку эти трещины заполнены контактовыми минералами при метасоматическом замещении последними и стенок трещин, то процессы инфильтрации играли в контактовом процессе значительную роль.

На существование довольно резкого градиента температуры при контактовом минералообразовании указывает пространственная смена безводных минералов (гроссуляр, диопсид) водусодержащими (пренит, тремолит, стильпномелан) с удалением от контакта при очень малых мощностях первых двух зон. При этом небольшое число минералов в парагенезисах этих зон свидетельствует, в соответствии с правилом фаз (Коржинский, 1953), о вполне подвижном поведении большинства компонентов в процессе минералообразования. Как видно из фиг. 8, парагенезис диопсид + гроссуляр сменяется с удалением от контакта парагенезисом диопсид + пренит, что происходит в пределах первых двух зон ореола. Добавочным общим минералом в обоих парагенезисах является сфен, присутствие которого, очевидно, определяется инертным поведением TiO_2 как обособленного компонента. Если считать, что процессы метасоматизма совершались здесь при постоянном объеме, чему соответствует как будто сохранение видимых размеров зерен в реликтовой обломочной структуре (см. фиг. 3) сравнительно с их первоначальными размерами (см. фиг. 5), то, согласно правилу фаз (Коржинский, 1953, 1957), присутствие двух



Фиг. 8. Минеральные парагенезисы в контактовом ореоле около серпентинитов массива Южный Крак

1 — фигуративные точки главных контактовых минералов: кварца, альбита, тремолита, стильпномелана (упрощенный состав стильпномелана принят по Е. Ларсену, Г. Берману, 1965), гроссуляра; 2 — фигуративные точки анализированных горных пород (№ 1—7 при этих точках соответствуют номерам анализов в табл. 1, 3)

осажденный минерал, слагаемый аналогично диопсиду вполне подвижными компонентами, мы должны для объяснения присутствия сфена допустить опять-таки инертность компонента TiO_2 ; присутствие пренита определяется инертностью компонента Al_2O_3 , а присутствие стильпномелана — вероятной инертностью компонента FeO . Как уже отмечалось, в других случаях в парагенезисе с пренитом вместо стильпномелана находится пирит, что указывает на инертность компонента Fe^{2+} при местном повышении химического потенциала серы. Компонент Fe_2O_3 , незначительное количество которого присутствует в контактовых породах (см. табл. 1 и 3), должен рассматриваться, по-видимому, в качестве инертного компонента-примеси.

Наконец, в третьей зоне контактового ореола (роговиковой) число равновесных минералов достигает пяти: сфен + альбит + стильпномелан + кварц + тремолит. Соответственно этому к числу инертных компонентов здесь, кроме TiO_2 , Al_2O_3 и FeO , следует отнести и SiO_2 . Последний компонент в данном парагенезисе играет роль избыточного, поскольку, слагая кварц, он входит и в любой из остальных минералов. В таком случае компоненты CaO , MgO , K_2O , Na_2O и H_2O , участвующие в составах этих минералов, должны считаться вполне подвижными.

¹ Поскольку сохранение объема при метаморфизме здесь может считаться лишь вероятным, но не окончательно доказанным, возможна и иная трактовка правила фаз. При переменности объема и постоянстве давления в процессе метасоматизма число минералов в парагенезисе должно равняться числу инертных компонентов (Коржинский, 1953). В этом случае присутствие диопсида (или в следующих зонах — тремолита) должно определяться инертностью еще одного из слагающих компонентов, скорее всего MgO , если учесть относительное постоянство содержания этого компонента в контактовом ореоле (см. табл. 3).

Таблица 3

Содержания катионов (в %) и соотношение анионов в контактовых породах и окружающих граувакковых песчаниках и сланцах

№ анализа	Si	Ti	Al	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Mn	Mg	Ca	Na	K	C	OH	O
1	36,7	0,5	17,4	3,2	3,6	0,1	9,8	28,3	0,1	0,1	0,2	168	1432
2	43,7	0,3	18,6	1,3	2,0	0,1	8,7	25,2	0,1	0,0		206	1394
3	43,7	0,8	21,4	1,7	4,6	0,1	6,0	20,8	0,9	0,0		215	1385
4	56,4	0,8	18,9	1,5	4,5	0,1	5,4	1,5	7,3	3,6		156	1444
5	60,3	0,9	14,5	1,6	4,8	0,1	7,8	2,5	6,5	1,0		155	1445
6	60,7	0,7	14,8	1,3	3,5	0,1	7,4	2,9	5,5	1,1	2,0	197	1403
7	63,6	0,7	15,1	2,7	3,3	0,1	6,7	0,9	4,7	2,1	0,1	224	1376

Данные химических анализов табл. 1 пересчитаны здесь по кислородному методу Барта (Четвериков, 1956) с дальнейшим пересчетом чисел катионов на сумму 100. Горные породы в этой таблице обозначены теми же номерами, что и в табл. 1.

Закономерное размещение коннод минеральных парагенезисов и фигуративных точек горных пород на суммарной диаграмме $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{AlO}_{3/2}$ (см. фиг. 8) указывает на повышение химического потенциала CaO и понижение химического потенциала SiO_2 с приближением к контакту.

Как можно заключить из описания приконтактовых серпентинитов и их химического анализа (см. табл. 1, ан. 8), в них отсутствуют продукты контактово-реакционного изменения гипербазитов, как, например, обильный хлорит, биотит, актинолит, тальк; здесь не наблюдается какой-либо зональности эндоконтактового гидротермального изменения серпентинитов. Автометаморфическое происхождение последних признается теперь большинством исследователей, и оно совершенно очевидно для краевых серпентинитов массива Южный Крак, где отсутствуют какие-либо интрузивные породы, более поздние, чем сами гипербазиты (Соколов, 1938). Следовательно, в описываемом контакте не было того биметасоматического взаимодействия серпентинитов с боковыми породами, которое весьма типично проявляется на контактах гипербазитов с алюмосиликатными породами в случаях воздействия на эти контакты гидротермальных растворов, неравновесных с серпентинитами (Phillips, Hess, 1936; Коржинский, 1953; Шабунин, 1963). Поэтому охарактеризованные приконтактовые изменения граувакковых песчаников, несомненно, представляют собой результат контактового воздействия на них ультраосновного плутона. Эти изменения имеют явное сходство с контактовыми изменениями около гипербазитов и в других районах. Например, в Мендоцино Коунти, Калифорния, граувакки у контакта с серпентинитами массива Лич Лайк Маунтин оказались измененными в диопсид-гроссуляровые породы с везувианом, а диабазы — в хлорит-серпентин-керсутит-актинолит-пумпеллитовую породу (Chesterman, 1960). В андезитах округа Касиар, Британская Колумбия, вмещающих ультраосновной массив Блю Ривер, у самого контакта развивалась минеральная ассоциация из гроссуляра, пренита, хлорита, цоизита, кальцита (мощность зоны 5 футов), в следующей зоне — ассоциация из тремолита, гидрогроссуляра, альбита, магнетита, ильменита (мощность около 55 футов); еще дальше от контакта в андезитах распространены зеленая роговая обманка, альбит, эпидот, сфен (Wolfe, 1965).

В литературе описаны также многие примеры высокотемпературного контактового изменения в виде широких ореолов из пироксен- и гранатосодержащих роговиков и гнейсов около ультраосновных массивов (Hunachashi, 1948; Smith, 1958; Mackenzie, 1960; Green, 1964; Ревердатто, 1965; Challis, 1965). Эти примеры свидетельствуют о вероятности внедрений

высокотемпературных ультраосновных расплавов с позднейшим затвердеванием их в виде плутонов различной формы. Пример контактового метаморфизма около перидотитового массива Ред Хиллс, Новая Зеландия, описанный Чэллис (Challis, 1965), интересен для нас в том отношении, что здесь высокотемпературные двупироксеновые контактовые роговики заместились вдоль контакта их с серпентинизированными гарцбургитами узкой зоной (мощностью 1,5 дюйма) диопсид-гроссуляровой породы (родингита). Развитие этой зоны, по мнению Чэллис, произошло в течение второй, уже более низкотемпературной стадии контактового метаморфизма, а именно — в период серпентинизации, начиная с температуры около 500° С. При этом кальций, всегда присутствующий в том или ином количестве в составе пироксенов неизмененного перидотита, должен был удаляться из последнего при сплошной его серпентинизации как не входящий в состав минералов серпентинита. Поскольку описанные нами в данной статье приконтактные породы (диопсид-гроссуляровые и диопсид-пренитовые) сильно обогащены кальцием, то связь контактового метаморфизма с процессом серпентинизации представляется и здесь очень вероятной. С другой стороны, признаки более высокотемпературного контактового воздействия в виде более мощного ореола контактовых роговиков в описанном примере отсутствуют. Следовательно, краевая часть плутона Южный Крака интродировала вдоль верхней границы напластования граувакковых песчаников уже в довольно охлажденном состоянии. Отсюда возникает допущение, что внедрявшееся вещество было в значительной степени окристаллизовано и представляло скорее всего «кашу» кристаллов, содержащую также и гидротермальный раствор. Последний при дальнейшем охлаждении интрузивной массы использовался преимущественно на процесс ее серпентинизации, что объясняет малые мощности приконтактных зон метасоматического изменения и относительно низкое содержание воды в контактовых породах. Небольшая мощность (1—1,5 м) и третьей зоны контактового ореола, представленной более низкотемпературным роговиком, указывает на большую скорость охлаждения интродированной ультраосновной массы, что, по-видимому, имеет причинную связь с эндотермическим эффектом серпентинизации.

В заключение следует отметить некоторое значение описанных контактовых взаимоотношений для уточнения геологии Южного Урала. Д. Г. Ожиганов (1955₁) и С. В. Москалева (1959, 1963) высказывали взгляды о более древнем возрасте ультраосновных плутонов Крака сравнительно с возрастом окружающих их пород. Однако пологое залегание граувакковых песчаников и сланцев D_3^1 — D_3^2 в лежачем боку массива Южный Крака, а также отчетливые экзоконтактные изменения этих пород свидетельствуют об интрузивном отношении к ним ультраосновного массива. Геологический возраст граувакковых песчаников определяется находками Д. Г. Ожигановым (1955₁) в средней части их полосы, обнажающейся в долинах ручьев Кайнуя и Апшака, остатков весьма богатой фауны франского яруса верхнего девона, которая содержалась в тонких прослоях известняка. Верхняя часть граувакковой свиты, испытывавшая контактное воздействие гипербазитов, может быть отнесена в соответствии с возрастом граувакковых отложений в смежных районах Южного Урала уже к фаменскому ярусу девона. Следовательно, геологический возраст интрузии массива Южный Крака по крайней мере послевержнедевонский.

Автор пользуется случаем выразить благодарность научным сотрудникам ИГЕМ АН СССР: Н. Н. Батыревой — за подготовку мономинеральных фракций, Г. В. Басовой и О. В. Кузьминой — за рентгенометрические исследования минералов, В. А. Волченковой и Е. М. Нактинас — за досрочное выполнение химических анализов горных пород и минералов и Ю. В. Алехину — за любезное предоставление некоторых образцов из его коллекции для исследования.

ЛИТЕРАТУРА

- Винчелл А. Н.* Оптическая минералогия. ИЛ, 1949.
- Дир У. А., Хауи Р. А., Зусман Дж.* Породообразующие минералы. Т. I—V. Изд-во «Мир», 1966.
- Коржинский Д. С.* Очерк метасоматических процессов.— В кн. «Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях». Изд-во АН СССР, 1953.
- Коржинский Д. С.* Физико-химические основы анализа парагенезисов минералов в. Изд-во АН СССР, 1957.
- Ларсен Е., Берман Г.* Определение прозрачных минералов под микроскопом, 2-е изд. Изд-во «Недра», 1965.
- Логинов В. П.* Контактные изменения граувакковых песчаников и диабазов около ультраосновных массивов Крака на Южном Урале.— Второе Уральское Петрографическое совещание. Тезисы докладов, II, Свердловск, 1966.
- Логинов В. П., Павлов Н. В.* Массив Южный Крака.— Второе Уральское петрографическое совещание. Путеводитель Кемпирсайской экскурсии. Свердловск, 1966.
- Михеев В. И.* Рентгенометрический определитель минералов. Госгеолтехиздат, 1957.
- Москалева С. В.* О возрасте и структуре массива Крака на Южном Урале.— Докл. АН СССР, 1959, 127, № 1.
- Москалева С. В.* О структурном положении гарцбургитовых комплексов западного гипербазитового пояса Урала.— В кн. «Магматизм, метаморфизм, металлогения Урала. Труды Первого Уральского петрографического совещания». Свердловск, 1963.
- Ожиганов Д. Г.* Статиграфия и фациальные особенности силурийских отложений западного склона Южного Урала.— Ученые записки Башкирского гос. пед. ин-та им. К. А. Тимирязева, серия геолого-географ., 1955₁, вып. 4.
- Ожиганов Д. Г.* О возрасте граувакковых отложений западного склона Южного Урала.— Ученые записки Башкирского гос. пед. ин-та им. К. А. Тимирязева, серия геолого-географ., 1955₂, № 1, вып. 6.
- Реввердатто В. В.* Метаморфизм в контактах ультраосновного массива Бор-Урах.— Докл. АН СССР, 1965, 163, № 4.
- Розенбуш Г.* Описательная петрография. ОНТИ НКТП СССР, 1934.
- Соколов Г. А.* Геолого-геохимические исследования хромитовосного массива Южный Крака (Урал, Башкирия).— Труды Ломоносовского ин-та геохимии, кристаллографии и минералогии, 1938, вып. 9.
- Четвериков С. Д.* Руководство к петрохимическим пересчетам химических анализов горных пород и определению их химических типов. Госгеолтехиздат, 1956.
- Шабьинин Л. И.* О некоторых контактово-реакционных образованиях в гипербазитах.— В кн. «Магматизм, метаморфизм, металлогения Урала. Труды Первого Уральского петрографического совещания». Свердловск, 1963.
- Challis G. S.* High-temperature contact metamorphism at the Red Hills ultramafic intrusion, Wairau Valley. New Zealand.— J. Petrol., 1965, 6, № 3.
- Chesterman Ch. W.* Intrusive ultrabasic rocks and their metamorphic relationships at Leech Lake Mountain, Mendocino County, California.— Repts 21 Sess. Internat. Geol. Congr. Noden, pt. XIII, 1960.
- Green D. H.* The petrogenesis of the high-temperature peridotite intrusion in the Lisard Area, Cornwall.— J. Petrol., 1964, 5, № 2.
- Hashimoto M.* The chemistry and optics of Prehnite.— J. Geol. Soc. Japan, 1964, 70, № 822.
- Hunahashi M.* Contact metamorphism associated with the pyroxene peridotite of the Horoman region in the Hidaka metamorphic zone Hokkaido.— J. Fac. Sci. Hokkaido Univ., ser. 4, 1948, 8.
- Mackenzie D. B.* A high temperature alpine-type peridotite from Venezuela.— Bull. Geol. Soc. America, 1960, 71.
- Phillips A. H., Hess H. H.* Metamorphic differentiation at contacts between serpentinite and siliceous country rocks.— Amer. Mineralogist, 1936, 21, № 6.
- Smith C. H.* Bay of Island igneous complex, Western Newfoundland.— Geol. Surv. Canada Mem., 1958, 290.
- Wolfe W. I.* The Blue River ultramafic intrusion, Cassiar district British Columbia.— Paper Geol. Surv. Canada, 1965.

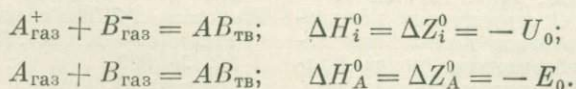
А. А. МАРАКУШЕВ

Институт физики твердого тела АН СССР, Москва

ЭНЕРГИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ МИНЕРАЛОВ

Энергию кристаллической решетки минералов принято определять, исходя из реакций разложения минералов или на разреженный ионный газ (U_0 — энергия решетки в узком смысле слова), или на газ, состоящий из нейтральных атомов (E_0 — энергия атомизации). Предполагается, что значение первой из этих величин (U) ограничивается кристаллами с ионным характером связей между атомами, тогда как величина E более приложима к существенно ковалентным соединениям (Урусов, 1965 и др.).

Допуская, что в разреженном газе химические связи между ионами и нейтральными атомами пренебрежимо малы, энергетический эффект реакций можно полностью относить за счет химических связей в кристалле и отождествлять с энергией ионных или атомных кристаллических решеток (при 0°K):



Энтальпия реакций в данном случае равняется свободной энергии (энергии химических связей) $\Delta H_0 = \Delta Z_0$, так как энтропийный член $T\Delta S$ в уравнении, связывающем эти величины ($\Delta Z_T = \Delta H_T - T\Delta S_T$), равняется 0. Но при температурах выше 0°K энергия кристаллических решеток не соответствует энтальпии указанных реакций (ΔH_i и ΔH_A) и должна определяться величинами их свободной энергии: $\Delta Z_i = -U_T$ и $\Delta Z_A = -E_T$. С повышением температуры от 0°K абсолютные значения ΔH_i и ΔH_A обычно возрастают, тогда как энергия и соответственно прочность кристаллических решеток должны понижаться. Полная упорядоченность структур при абсолютном нуле отвечает максимальной прочности кристаллических решеток. При возрастании температуры выше 0°K вследствие энтропии повышается вероятность смещения атомов из нормальных положений в решетках, расширяются возможности изоморфизма компонентов и образования нестехиометрических соединений. Энтропия, таким образом, способствует развитию дефектного твердого состояния, снижающего прочность решеток. Поэтому расчет энергии решеток по энтальпии при температурах выше 0°K , который имеет место в некоторых минералогических работах, является неоправданным и может привести к ошибочным представлениям. Так, в статье В. С. Урусова (1965) значения энергий решеток рассчитаны по энтальпийному эффекту реакций типа $A_{\text{газ}}^+ + B_{\text{газ}}^- = AB_{\text{тв}}$ для температур 0 и 298°K (в ккал): андалузит $U_0 = 6753$ и $U_{298} = 6760$, анортит $U_0 = 10\,360$ и $U_{298} = 10\,372$, альбит $U_0 = 11\,461$ и $U_{298} = 11\,473$, кварц $U_0 = 3106$ и $U_{298} = 3109$ и т. д. Если судить по этим цифрам, энергия решеток в минералах с ростом температуры повышается, но в действительности температура способствует

Таблица 1

Энтальпии образования щелочных галогенидов и одноатомных газов (ΔH_O),
сродство элементов к электрону (I_O^-) и потенциалы ионизации (I_O^+) при 0° К
(Гурвич и др., 1962)

Формула галогенида	$-\Delta H_O$, кал	Газ	ΔH_O , кал	I_O^- , кал	I_O^+ , кал	Формула галогенида	$-\Delta H_O$, кал	Газ	ΔH_O , кал	I_O^- , кал	I_O^+ , кал
LiF	145 801	F	18 500	—	—	Li ⁺	—	—	—	—	124 341
LiCl	97 635	F ⁻	—	82 100	—	Na	25 970	—	—	—	—
NaF	136 040	Cl	28 550	—	—	Na ⁺	—	—	—	—	118 515
NaCl	98 445	Cl ⁻	—	87 000	—	K	21 590	—	—	—	—
KF	134 441	Br	28 187	—	—	K ⁺	—	—	—	—	100 102
KCl	104 418	Br ⁻	—	81 000	—	Rb	19 909	—	—	—	—
		I	25 587	—	—	Rb ⁺	—	—	—	—	96 331
		I ⁻	—	74 600	—	Cs	19 048	—	—	—	—
		Li	38 050	—	—	Cs ⁺	—	—	—	—	89 800

ослаблению связей между атомами, приводя к разрушению кристаллических решеток в точках плавления и полиморфных превращений минералов. Мерой химического сродства является свободная энергия, которой и определяются величины U_T и E_T :

$$\Delta Z_i = \Delta H_i - T\Delta S_i^* = -U_T \text{ и } \Delta Z_A = \Delta H_A - T\Delta S_A = -E_T.$$

Рассмотрим эти соотношения на конкретных примерах.

Минералы с почти чисто ионным характером химических связей ограничиваются немногими простейшими соединениями со щелочными металлами. Энергия их кристаллических решеток при 0° К складывается из следующих величин (табл. 1): $U_O = -\Delta H_i = -\Delta Z_i = -\Delta H_O + \Delta H_{\text{субл}} + \Delta H_{\text{дисс}} + I_O^+ - I_O^-$. Например, для фторида лития (LiF):

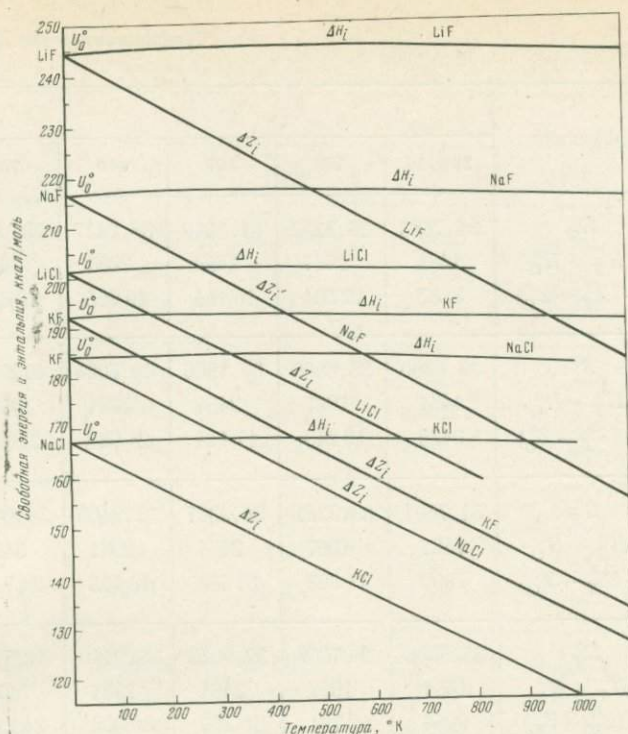
$$U_O = 145\,801 + 38\,050 + 18\,500 + 124\,341 - 82\,100 = 244\,592 \text{ кал.}$$

Эта цифра может быть получена также как сумма теплот сублимации кристаллического LiF ($\Delta H_{\text{субл}} = 6500$ кал), диссоциации газовой молекулы LiF ($D_O = 137\,351$ кал) и ионизации атомов ($I_{\text{Li}}^+ = 124\,341$ кал, $I_{\text{Cl}}^- = 82\,100$ кал): $U_O = 65\,000 + 137\,351 + 124\,341 - 82\,100 = 244\,592$ кал. Полученные величины экстраполируем в высокотемпературную область на основе температурной зависимости энтропии и функций $H_T^0 - H_O^0$ и $Z_T^0 - Z_O^0$ кристаллических веществ и ионных газов (табл. 2 и 3). При 0° К, как отмечалось, имеет место соотношение $\Delta Z_i = \Delta H_i = -U_O$, но зависимости от температуры величин ΔH_i и ΔZ_i^0 различны и определяются уравнениями: $\Delta H_i^0 = \Delta H_O^0 + \Delta(H_T^0 - H_O^0)$ и $\Delta Z_i^0 = \Delta Z_O^0 + \Delta(Z_T^0 - Z_O^0)$, причем при любой температуре $\Delta Z_i^0 = \Delta H_i^0 - T\Delta S_i$. Результаты расчета по этим соотношениям приведены в табл. 4 и на диаграмме фиг. 1. Величина ΔH_i в общем мало зависит от температуры, но температурная зависимость ΔZ_i значительна. Снижение абсолютного значения ΔZ_i с возрастанием температуры хорошо отражает уменьшение прочности кристаллических решеток минералов с ростом энтропии.

При использовании функции U всегда остается неясным вопрос, правилен ли выбор разреженного ионного газа в качестве состояния, отвечающего «нулевому уровню» при определении энергии кристаллических решеток минералов. Как отмечалось Б. Ф. Ормонтом (1957), при разрушении даже ионных кристаллов и удалении ионов в бесконечность вероятно возникновение не ионного, а атомного газа, так как энергия присоединения электронов с образованием отрицательного иона (B^-) не может компенсировать очень большой ионизационный потенциал катиона (A^+), т. е. про-

Т а б л и ц а 2
Термодинамические функции щелочных галогенидов и их расплавов
(Гурвич и др., 1962)

Формула	Функции	Температура, °К													
		298,15	400	500	600	700	800	900	1000	1100	$T_{пл}$	1300	1400	1500	
LiF, $T_{пл} = 1121,3$	S_T^0	8,530	11,646	14,211	16,415	18,349	20,082	21,664	23,133	24,521	24,809	30,579	32,823	33,947	34,993
	$H_T^0 - H_O^0$	1548	2631	3782	4991	6247	7545	8889	10 283	11 740	12 059	18 529	21 240	22 757	24 274
	$-(Z_T^0 - Z_O^0)$	995	2027	3323	4858	6597	8521	10 608	12 850	15 232	15 759	15 759	21 430	24 768	28 215
NaF, $T_{пл} = 1285$	S_T^0	12,260	15,629	18,301	20,565	22,544	24,312	25,920	27,400	28,776	31,107	37,356	37,546	38,762	39,893
	$H_T^0 - H_O^0$	2027	3196	4394	5636	6921	8246	9611	11 016	12 460	15 236	23 266	23 512	25 152	26 792
	$-(Z_T^0 - Z_O^0)$	1628	3055	4756	6703	8860	11 203	13 717	16 384	19 194	24 736	24 736	25 298	29 114	33 048
KF, $T_{пл} = 1130$	S_T^0	15,910	19,442	22,264	24,638	26,677	28,471	30,078	31,537	32,877	33,259	39,232	41,474	42,660	43,764
	$H_T^0 - H_O^0$	2391	3617	4883	6185	7508	8852	10 216	11 601	13 007	13 433	20 183	22 903	24 503	26 103
	$-(Z_T^0 - Z_O^0)$	2353	4159	6249	8598	11 166	13 925	16 854	19 936	23 157	24 149	24 149	31 012	35 221	39 543
LiCl, $T_{пл} = 883$	S_T^0	14,170	17,643	20,415	22,783	24,868	26,746	—	—	—	28,182	33,471	39,239	40,338	41,362
	$H_T^0 - H_O^0$	2224	3429	4673	5972	7325	8732	—	—	—	9940	14 610	20 825	22 308	23 791
	$-(Z_T^0 - Z_O^0)$	2001	3628	5534	7698	10 083	12 665	—	—	—	14 944	14 944	30 186	34 165	38 251
NaCl, $T_{пл} = 1073$	S_T^0	17,350	20,973	23,814	26,206	28,288	30,144	31,827	33,374	—	34,433	40,817	43,888	45,073	46,177
	$H_T^0 - H_O^0$	2534	3791	5064	6377	7728	9119	10 548	12 017	—	13 113	19 963	23 595	25 195	26 795
	$-(Z_T^0 - Z_O^0)$	2639	4598	6843	9347	12 074	14 996	18 096	21 357	—	23 833	23 833	33 459	37 907	42 471
KCl, $T_{пл} = 1043$	S_T^0	19,700	23,328	26,142	28,512	30,585	32,444	34,141	35,712	—	36,356	42,204	45,728	46,914	48,018
	$H_T^0 - H_O^0$	2710	3968	5229	6530	7875	9268	10 710	12 201	—	12 858	18 958	23 070	24 670	26 270
	$-(Z_T^0 - Z_O^0)$	3163	5363	7842	10 577	13 534	16 687	20 017	23 511	—	25 061	25 061	36 376	41 010	45 757



Фиг. 1. Зависимость от температуры энтальпии (ΔH_i) и свободной энергии (ΔZ_i) реакций образования щелочных галогенидов из разреженного ионного газа, в ккал

исходит реакция: $(A^+) + (B^-) = (A) + (B)$, например, $Li^+_{газ} + F^-_{газ} = Li_{газ} + F_{газ}$. Энтальпии или свободные энергии образования участвующих в ней одноатомных газов при 0 °К равны (Гурвич и др., 1962): фтор $\Delta H^0_O = -18\,500$ ккал, литий $\Delta H^0_O = 38\,050$ ккал, соответственно для ионов $F^- \Delta H^0_O = -63\,600$ ккал; $Li^+ \Delta H^0_O = 162\,391$ ккал, $\Delta H^0_{реакц} = 18\,500 + 38\,050 + 63\,600 - 162\,391 = -42\,241$ ккал.

Расчет показывает, что реакция резко смещена вправо, т. е. устойчиво состояние атомного, а не ионного газа. Таким образом, конечное состояние при разложении даже ионного кристалла определяется реакцией $(A^+B^-) = (A) + (B)$. Энергия кристаллической решетки, определяемая реакциями энергии атомизации (E^0_O), должна отличаться от U^0_O на величину энтальпии газовой реакции $(A^+) + (B^-) = (A) + (B)$, $\Delta H^0_{реакц}$, т. е. $E^0_O = U^0_O + H^0_{реакц}$; например, для фторида лития $E^0_O = 244\,592 + (-42\,241) = 202\,351$ ккал. Ее можно определить также как сумму энергии сублимации кристаллического LiF ($\Delta H^0_O = 65\,000$ ккал) и энергии диссоциации молекулы газа LiF ($\Delta H^0_O = 137\,351$ ккал): $E^0_O = 65\,000 + 137\,351 = 202\,351$ ккал или посредством энтальпии образования кристаллического LiF из элементов в стандартном состоянии ($\Delta H^0_O = -145\,801$ ккал) с учетом энергии сублимации лития ($\Delta H^0_O = 38\,050$ ккал) и диссоциации фтора ($\Delta H^0_O = 18\,500$ ккал) $E^0_O = 145\,801 + 38\,050 + 18\,500 = 202\,351$ ккал. Экстраполируем энергию кристаллических решеток щелочных галогенидов (вычисленную при 0 °К по реакциям типа $A_{газ} + B_{газ} = AB_{крист}$, $\Delta H^0_A = \Delta Z^0_A = -E^0_O$) в высокотемпературную область, исходя из обычных соотношений $\Delta H^0_T = \Delta H^0_O + \Delta(H_T - H^0_O)$, $\Delta Z^0_T = \Delta Z^0_O + \Delta(Z^0_T - Z^0_O)$, $\Delta Z^0_T = \Delta H^0_T - T\Delta S_T$ (табл. 5 и 6).

Таблица 4

Термодинамические функции реакций образования щелочных галогенидов из разреженного ионного газа

Реакция	Функции	Температура, °К									
		0	298,15	400	500	600	700	800	900	1000	1100
$\text{Li}^+ + \text{F}^- = \text{LiF}$	$-\Delta S_T^0$	—	58,0044	57,8083	57,4606	57,0682	56,6658	56,2596	55,8480	55,4258	54,9849
	$-\Delta (H_T^0 - H_O^0)$	—	1414	1343	1186	971	709	405	53	—347	—810
	$-\Delta H_i$	244 592	246 006	245 935	245 778	245 563	245 301	244 997	244 645	244 245	243 782
	$\Delta (Z_T^0 - Z_O^0)$	—	15 880	21 780	27 544	33 270	38 958	44 603	50 210	55 772	61 294
	$-\Delta Z_i$	244 592	228 712	222 812	217 048	211 322	205 634	199 989	194 382	188 820	183 298
$\text{Na}^+ + \text{F}^- = \text{NaF}$	$-\Delta S_T^0$	—	57,8449	57,3958	56,9411	56,4887	56,0413	55,6002	55,1625	54,7294	54,3004
	$-\Delta (H_T^0 - H_O^0)$	—	935	778	574	326	35	—296	—669	—1080	—1530
	$-\Delta H_i$	216 925	217 860	217 703	217 499	217 251	216 960	216 629	216 256	215 845	215 395
	$\Delta (Z_T^0 - Z_O^0)$	—	16 311	22 180	27 897	33 568	39 194	44 582	50 314	55 809	61 260
	$-\Delta Z_i$	216 925	200 614	194 745	189 028	183 357	177 731	172 343	166 611	161 116	155 665
$\text{K}^+ + \text{F}^- = \text{KF}$	$-\Delta S_T^0$	—	55,7778	55,1657	54,5610	53,9986	53,4913	53,0241	52,5874	52,1753	51,7823
	$-\Delta (H_T^0 - H_O^0)$	—	571	357	85	—223	—552	—902	—1274	—1665	—2077
	$-\Delta H_i$	192 533	193 104	192 890	192 618	192 310	191 981	191 631	191 259	190 868	190 456
	$\Delta (Z_T^0 - Z_O^0)$	—	16 058	21 709	27 195	32 622	37 996	43 322	48 602	53 839	59 038
	$-\Delta Z_i$	192 533	176 475	170 824	165 338	159 911	154 537	149 211	143 931	138 694	133 495
$\text{Li}^+ + \text{Cl}^- = \text{LiCl}$	$-\Delta S_T^0$	—	54,2241	53,6711	53,1163	52,5599	52,0065	51,4553	—	—	—
	$-\Delta (H_T^0 - H_O^0)$	—	738	545	295	—10	—369	—782	—	—	—
	$-\Delta H_i$	201 576	202 314	202 121	201 871	201 566	201 207	200 794	—	—	—
	$\Delta (Z_T^0 - Z_O^0)$	—	15 428	20 923	26 263	31 545	36 774	41 947	—	—	—
	$-\Delta Z_i$	201 576	186 148	180 653	175 313	170 031	164 802	159 629	—	—	—
$\text{Na}^+ + \text{Cl}^- = \text{NaCl}$	$-\Delta S_T^0$	—	54,6146	53,9116	53,2878	52,7074	52,1570	51,6279	51,1152	50,6151	—
	$-\Delta (H_T^0 - H_O^0)$	—	428	183	—96	—415	—772	—1169	—1606	—2081	—
	$-\Delta H_i$	184 480	184 908	184 663	184 384	184 065	183 708	183 311	182 874	182 399	—
	$\Delta (Z_T^0 - Z_O^0)$	—	15 854	21 381	26 740	32 039	37 282	42 277	47 609	52 696	—
	$-\Delta Z_i$	184 480	168 626	163 099	157 740	152 441	147 198	142 203	136 871	131 784	—
$\text{K}^+ + \text{Cl}^- = \text{KCl}$	$-\Delta S_T^0$	—	53,8475	53,1395	52,5427	51,9843	51,4430	50,9108	50,3841	49,8600	—
	$-\Delta (H_T^0 - H_O^0)$	—	252	6	—261	—568	—919	—1318	—1768	—2 265	—
	$-\Delta H_i$	167 660	167 912	167 666	167 399	167 092	166 741	166 342	165 892	165 395	—
	$\Delta (Z_T^0 - Z_O^0)$	—	15 802	21 249	26 532	31 758	36 930	42 048	47 113	52 124	—
	$-\Delta Z_i$	167 660	151 858	146 411	141 128	135 902	130 730	125 612	120 547	115 536	—

соединениям натрия и калия коррелируется с возрастанием теплоты растворения и снижением растворимости. В результате LiCl — соединение с самой высокой энергией кристаллической решетки является наиболее легко растворимым (растворимость его более чем вдвое превышает растворимость NaCl и KCl).

Не менее сложны соотношения величин энергии кристаллических решеток и термической устойчивости минералов. Ниже приводятся данные по температурам плавления соединений (Берч и др., 1949):

	°C		°C		°C		°C
LiF	845	LiBr	549	LiCl	614	LiI	450
NaF	995	NaBr	766	NaCl	800	NaI	663
KF	880	KBr	748	KCl	770	KI	686
RbF	760	RbBr	682	RbCl	715	RbI	642
CsF	683	CsBr	636	CsCl	638	CsI	621

По этим данным, термическая устойчивость галогенидов возрастает с увеличением размера катионов $Cs \rightarrow Rb \rightarrow K \rightarrow Na$ (т. е. с повышением энергии кристаллических решеток), но дальнейший переход от соединений натрия к соединениям лития $Na \rightarrow Li$ сопровождается снижением температуры плавления, причем настолько значительным, что минералы с самой высокой энергией кристаллической решетки (U_0 или E_0) — LiI, LiBr, LiCl, LiF оказываются наиболее легкоплавкими в рядах соответствующих соединений (исключая RbF и CsF). Очевидно, данных по величинам U и E недостаточно для заключения об относительной термической устойчивости минералов. Точка плавления минерала достигается тогда, когда химические связи в нем под влиянием повышающейся температуры ослабнут настолько, что сравняются по прочности с химическими связями атомов в расплаве, и достигается равновесие минерала с расплавом, соответствующим ему по составу. Отсюда видно, что термическая устойчивость минерала не может определяться только энергией кристаллической решетки, в такой же мере она зависит от прочности химических связей в расплаве, о которой можно судить, как и о связях в кристалле, посредством реакций атомизации: $(AB)_{\text{распл}} = A_{\text{газ}} + B_{\text{газ}}$. В табл. 6 приводятся данные по энтропии, энтальпии и свободной энергии атомизации щелочных галогенидов и их расплавов в широком температурном интервале. Их соотношения наглядно выражены на графике (фиг. 2), на котором точки плавления галогенидов фиксируются пересечениями кривых ΔZ_A^0 , отвечающих двум различным энергетическим уровням щелочных галогенидов — твердым кристаллам и расплавам. Рассмотрим подробнее эти энергетические уровни на примерах наиболее тугоплавкого (NaF) и самого легкоплавкого (LiCl) из рассматриваемых соединений. Экстраполируем величины ΔZ_A^0 и ΔH_A^0 соответствующих им расплавов в метастабильную область низкой температуры (фиг. 3). При $0^\circ K$ они совпадают: $\Delta Z_0^0 = \Delta H_0^0$, достигая предельно высокой разницы энергетических уровней кристаллического твердого вещества и соответствующего ему расплава в метастабильном состоянии.

Этой разницей энергетических уровней и определяется термическая устойчивость минералов (температура их плавления), так как температурные зависимости ΔZ и ΔH для однотипных соединений в общем близки. Из построений на диаграмме фиг. 3 следует также, что $\Delta Z_0^0 = \Delta H_0^0$ приблизительно соответствует величине энтальпии плавления минералов $\Delta H_0^0 \approx H_{\text{пл}}^0$, и, следовательно, должна наблюдаться прямая зависимость термической устойчивости минералов от этой величины. Данные по щелочным галогенидам, подтверждающие этот вывод, приводятся в табл. 8. Аномальная легкоплавкость галогенидов лития (соединений с наиболее

Термодинамические функции (в ккал)
(Гурвич и др.,

Элемент	Функции	Темпера							
		298,15	400	500	600	700	800	883	900
F	S_T^0	37,9172	39,5052	40,6928	41,6500	42,4505	43,1383	—	43,7411
	$H_T^0 - H_O^0$	1558	2108	2640	3165	3684	4199	—	4711
	$-(Z_T^0 - Z_O^0)$	9747	13 693	17 706	21 825	26 031	30 311	—	34 655
Cl	S_T^0	39,4569	41,0141	42,2208	43,2135	44,0510	44,7734	45,2984	45,4060
	$H_T^0 - H_O^0$	1499	2039	2580	3125	3668	4209	4648	4746
	$-(Z_T^0 - Z_O^0)$	10 265	14 366	18 530	22 803	27 167	31 610	35 345	36 119
Li	S_T^0	33,1435	34,6035	35,7121	36,6179	37,3838	38,0472	38,5328	38,6323
	$H_T^0 - H_O^0$	1481	1987	2484	2981	3478	3975	4381	4471
	$-(Z_T^0 - Z_O^0)$	8400	11 854	15 372	18 990	22 691	26 463	29 642	30 298
Na	S_T^0	36,7141	38,1741	39,2827	40,1885	40,9543	41,6177	—	42,2029
	$H_T^0 - H_O^0$	1481	1987	2484	2981	3478	3975	—	4471
	$-(Z_T^0 - Z_O^0)$	9465	13 282	17 157	21 132	25 190	29 319	—	33 511
K	S_T^0	38,2970	39,7570	40,8656	41,7714	42,5372	43,2006	—	43,7858
	$H_T^0 - H_O^0$	1481	1987	2484	2981	3478	3975	—	4471
	$-(Z_T^0 - Z_O^0)$	9937	13 915	17 948	22 082	26 298	30 586	—	34 936

высокой энергией кристаллической решетки) объясняется, таким образом, относительной близостью энергетических уровней кристаллических соединений и их расплавов. Очевидно, в расплавах галогенидов лития, благодаря высокому силовому полю этого элемента, в значительно большей мере, чем в расплавах галогенидов натрия и калия, проявляется процесс агрегации и упорядоченного расположения атомов. Об этом же свидетельствует и относительно малое изменение теплоемкости при плавлении галогенидов лития (см. табл. 8). В литиевых расплавах должна проявляться большая тенденция к переохлаждению и стеклообразованию по сравнению с натриевыми и калиевыми стеклами. Литиевые стекла обладают более высоким показателем преломления при меньшей плотности (Шмидт, 1960).

По минералогическим данным (Минералы, 1963), в ряду щелочных фторидов в гипогенных условиях образуется виллиомит NaF в связи с интрузиями щелочных пород совместно с содалитом, нефелином, апатитом и кароббитом KF в вулканических комплексах совместно с меркаллитом, мизенитом, гиератитом. Хлориды устойчивы в основном в экзогенных условиях. Наиболее распространены среди них галит (NaCl) и сильвин (KCl).

Таким образом, преимущественно распространены не соединения, отличающиеся высокой энергией кристаллической решетки, а наиболее термически устойчивые минералы.

Обратимся к другим группам минералов — оксидам, карбонатам и силикатам. Данные по одноатомным газам, необходимые для вычисления энергии их атомизации в широком температурном интервале, приводятся в табл. 9. В табл. 10 сведены термодинамические функции оксидов — эн-

одноатомных газов
1962)

тура, °K											
	1000	1043	1073	1100	1121,3	1130	1200	1285	1300	1400	1500
44,2778	—	—	44,7614	44,8556	44,8934	45,2016	45,5449	45,6055	45,9787	46,3257	
5221	—	—	5728	5835	5879	6234	6663	6739	7242	7745	
39 057	—	—	43 509	44 465	44 859	48 008	51 867	52 548	57 128	61 743	
45,9677	46,1898	46,3362	46,4726	—	—	46,9305	—	47,3494	47,7356	48,0931	
5279	5506	5665	5809	—	—	6335	—	6858	7379	7898	
40 688	42 674	44 060	45 311	—	—	49 981	—	54 696	59 450	64 242	
39,1558	—	—	39,6293	39,7213	—	40,0616	—	40,4593	40,8274	41,1700	
4968	—	—	5465	5569	—	5962	—	6459	6955	7452	
34 187	—	—	38 127	38 974	—	42 112	—	46 138	50 202	54 303	
42,7263	—	43,0720	43,1999	—	—	43,6321	43,9701	44,0298	44,3980	44,7407	
4968	—	5331	5465	—	—	5962	6378	6459	6955	7452	
37 758	—	40 889	42 055	—	—	46 396	50 119	50 780	55 201	59 658	
44,3092	44,5128	—	44,7828	—	44,9125	45,2151	—	45,6127	45,9810	46,3240	
4968	5178	—	5465	—	5614	5962	—	6459	6956	7453	
39 341	41 254	—	43 796	—	45 146	48 296	—	52 838	57 417	62 033	

тропия (S_T^0), теплосодержание ($H_T^0 - H_O^0$) и эффективные значения изобарного потенциала ($Z_T^0 - Z_O^0$), которые связаны соотношением $Z_T^0 - Z_O^0 = H_T^0 - H_O^0 - TS_T^0$ или $Z_T^0 = H_T^0 - TS_T^0$. Табл. 11 содержит результаты расчета термодинамических функций, относящихся к реакциям атомизации оксидов: энтропия ($-\Delta S_T^0$), энергия при 0 °K ($-\Delta H_O^0 = -\Delta Z_O^0$), энтальпия ($-\Delta H_T^0$) и свободная энергия ($-\Delta Z_T^0$), связанные обычным соотношением $\Delta Z_T^0 = \Delta H_T^0 - \Delta S_T^0 \cdot T$. Для того чтобы сравнивать минералы, содержащие различное число атомов, рассчитана свободная энергия атомизации, приходящаяся на один атом ($-\Delta Z/\Sigma A$).

В группе оксидов двухвалентных металлов энергия кристаллической решетки понижается в последовательности: BeO ($-\Delta H_O^0 = 278,3$ ккал) — CaO (252,0) — BaO (238,9) — SrO (238,6) — MgO (236,8) — PbO (157,9).

Эта последовательность изменения прочности химических связей сохраняется в широком температурном интервале (от 0 °K до температуры плавления оксидов). Но термическая устойчивость оксидов, судя по температурам плавления, понижается в совершенно ином порядке: MgO ($T_{пл} = 3075$ °K) — CaO (2860) — BeO (2824) — SrO (2730) — BaO (2196) — PbO (1170). Сравнительно невысокой энергией атомизации характеризуются как самый тугоплавкий (периклаз MgO), так и самый легкоплавкий (глет PbO) из рассматриваемых оксидов. Самой высокой энергией атомизации отличается бромелит (BeO), но плавится он при умеренной температуре (ниже температуры плавления извести CaO).

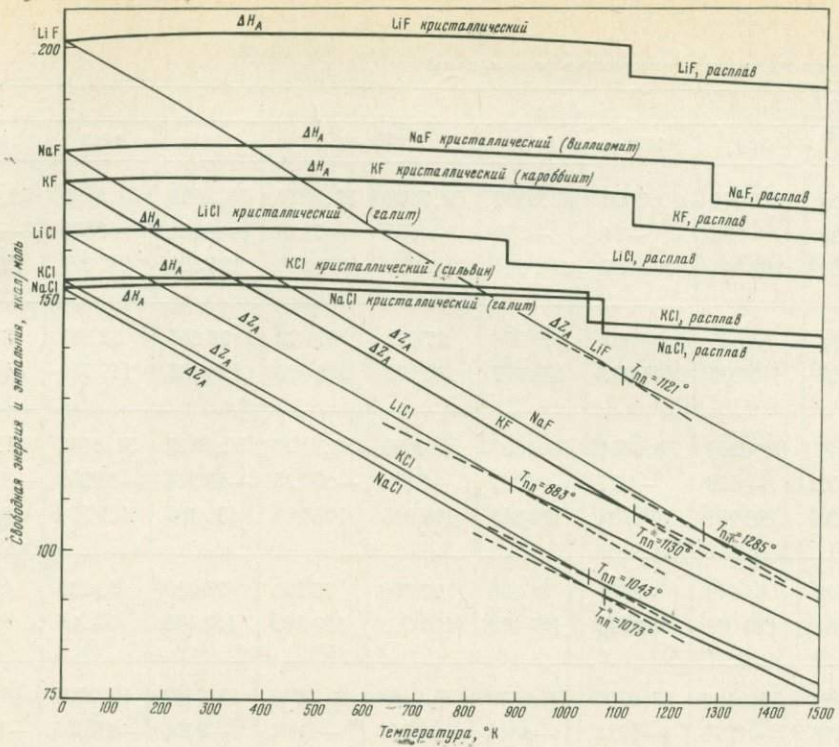
В группе полоторных оксидов исключительно легкоплавким является V_2O_3 ($T_{пл} = 723$ °K) — соединение с наиболее прочными химическими

Т а б
Расчет энтальпии ($-\Delta H_A^0$) и свободной энергии ($-\Delta Z_A^0$) реакций

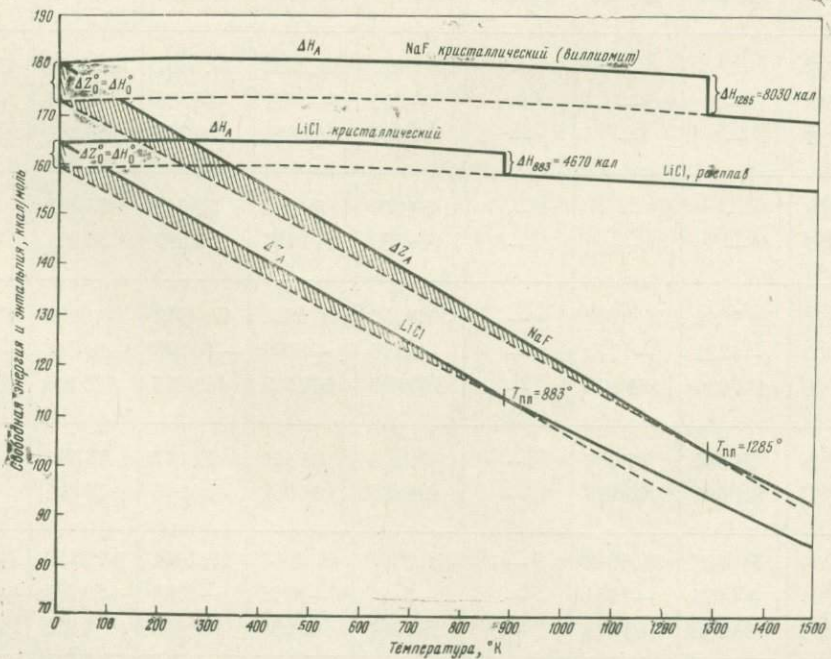
Реакция	Функции	Темпера					
		0	298,15	400	500	600	700
$\text{Li} + \text{F} = \text{LiF}$, $T_{\text{пл}} = 1121,3$, $\Delta H_m = 6470$	$-\Delta S_T^0$	—	62,5307	62,4627	62,1939	61,8529	61,4853
	$-\Delta(H_T^0 - H_O^0)$	—	1491	1464	1342	1155	915
	$-\Delta H_A$	202 351	203 842	203 815	203 693	203 506	203 266
	$\Delta(Z_T^0 - Z_O^0)$	—	17 152	23 520	29 755	35 957	42 125
	$-\Delta Z_A$	202 351	185 199	178 831	172 596	166 394	160 226
$\text{Na} + \text{F} = \text{NaF}$, $T_{\text{пл}} = 1285$, $\Delta H_m = 8030$	$-\Delta S_T^0$	—	62,3713	62,0503	61,6745	61,2735	60,8608
	$-\Delta(H_T^0 - H_O^0)$	—	1012	899	730	510	241
	$-\Delta H_A$	180 510	181 522	181 409	181 240	181 020	180 751
	$\Delta(Z_T^0 - Z_O^0)$	—	17 584	23 920	30 107	36 254	42 361
	$-\Delta Z_A$	180 510	162 926	156 590	150 403	144 256	138 149
$\text{K} + \text{F} = \text{KF}$, $T_{\text{пл}} = 1130$, $\Delta H_m = 6750$	$-\Delta S_T^0$	—	60,3042	59,8202	59,2944	58,7834	58,3107
	$-\Delta(H_T^0 - H_O^0)$	—	648	478	241	—39	—346
	$-\Delta H_A$	174 531	175 179	175 009	174 772	174 492	174 185
	$\Delta(Z_T^0 - Z_O^0)$	—	17 331	23 449	29 405	35 309	41 163
	$-\Delta Z_A$	174 531	157 200	151 082	145 126	139 222	133 368
$\text{Li} + \text{Cl} = \text{LiCl}$, $T_{\text{пл}} = 883$, $\Delta H_m = 4670$	$-\Delta S_T^0$	—	58,4304	57,9746	57,5179	57,0484	56,5668
	$-\Delta(H_T^0 - H_O^0)$	—	756	597	391	134	—179
	$-\Delta H_A$	164 235	164 991	164 832	164 626	164 369	164 056
	$\Delta(Z_T^0 - Z_O^0)$	—	16 664	22 592	28 368	34 095	39 775
	$-\Delta Z_A$	164 235	147 571	141 643	135 867	130 140	124 460
$\text{Na} + \text{Cl} = \text{NaCl}$, $T_{\text{пл}} = 1073$, $\Delta H_m = 6850$	$-\Delta S_T^0$	—	58,8210	58,2152	57,6895	57,1960	56,7173
	$-\Delta(H_T^0 - H_O^0)$	—	446	235	0	—271	—582
	$-\Delta H_A$	152 965	153 411	153 200	152 965	152 694	152 383
	$\Delta(Z_T^0 - Z_O^0)$	—	17 091	23 050	28 844	34 588	40 283
	$-\Delta Z_A$	152 965	135 874	129 915	124 121	118 377	112 682
$\text{K} + \text{Cl} = \text{KCl}$, $T_{\text{пл}} = 1043$, $\Delta H_m = 6100$	$-\Delta S_T^0$	—	58,0539	57,4431	56,9444	56,4729	56,0032
	$-\Delta(H_T^0 - H_O^0)$	—	270	58	—165	—424	—729
	$-\Delta H_A$	154 558	154 828	154 616	154 393	154 134	153 829
	$\Delta(Z_T^0 - Z_O^0)$	—	17 039	22 918	28 636	34 308	39 931
	$-\Delta Z_A$	154 558	137 519	131 640	125 922	120 250	114 627

ли ца 6
атомизации щелочных галогенидов (в кал/моль)

тура, °К								
800	900	1000	1100	$T_{\text{пл}}$	1300	1400	1500	
61,1035	60,7094	60,3006	59,8697	59,7678	53,9979	53,2418	52,8591	52,5027
629	293	—94	—547	—655	—7125	—8042	—8560	—9077
202 980	202 644	202 257	201 804	201 696	195 226	194 309	193 791	193 274
48 253	54 345	60 394	66 404	67 672	67 672	77 256	82 562	87 831
154 098	148 006	141 957	135 947	134 679	134 679	125 095	119 789	114 520
60,4440	60,0240	59,6041	59,1853	58,4080	52,1590	52,0893	51,6147	51,1734
—72	—429	—827	—1267	—2195	—10 225	—10 314	—10 955	—11 595
180 438	180 081	179 683	179 243	178 315	170 284	170 195	169 554	168 914
48 427	54 449	60 431	66 370	77 250	77 250	78 030	83 215	88 353
132 083	126 061	120 079	114 140	103 260	103 260	102 480	97 295	92 157
57,8679	57,4489	57,0500	56,6672	56,5468	50,5738	49,7442	49,2997	48,8857
—678	—1274	—1412	—1814	—1940	—8692	—9705	—10 305	—10 905
173 853	173 257	173 119	172 717	172 592	165 841	164 826	164 226	163 626
46 972	52 737	58 462	64 148	65 838	65 838	74 374	79 324	84 233
127 559	121 794	116 069	110 383	108 693	108 693	100 157	95 207	90 298
56,0746	—	—	—	55,6492	50,3602	48,5697	48,2250	47,9011
—548	—	—	—	—911	—5581	—7508	—7974	—8441
163 687	—	—	—	163 304	158 654	156 727	156 261	155 794
45 408	—	—	—	50 049	50 049	70 648	75 487	80 294
118 827	—	—	—	114 186	114 186	93 587	88 748	83 941
56,2471	55,7819	55,3200	—	54,9752	48,5912	47,4912	47,0606	46,6568
—935	—1331	—1770	—	—2116	—8966	—10 278	—10 861	—11 445
152 030	151 634	151 195	—	150 849	143 999	142 678	142 104	141 520
45 933	51 534	57 089	—	61 104	61 104	72 017	76 744	81 429
107 032	101 431	95 876	—	91 861	91 861	80 948	76 221	71 536
55,5300	55,0508	54,5649	—	54,3466	48,4986	47,2341	46,8026	46,399
—1084	—1493	—1954	—	—2174	—8274	—9753	—10 335	—10 919
153 474	153 065	152 604	—	152 384	146 284	144 805	144 223	143 639
45 509	51 038	56 518	—	58 857	58 857	71 158	75 857	80 518
109 049	103 520	98 040	—	95 701	95 701	83 400	78 701	74 040



Фиг. 2. Зависимость от температуры энтальпии ($\overline{\Delta H}_A^0$) и свободной энергии [$-\overline{\Delta Z}_A^0$] реакции образования из разреженного одноатомного газа щелочных галогенидов и их расплавов, в ккал/моль



Фиг. 3. Соотношение энергетических эффектов плавления минералов при 0°K ($\Delta Z_O^0 = \Delta H_O^0$) и температуры плавления ($\Delta H_{T_{пл}}^0$) на примерах легкоплавкого (LiCl) и тугоплавкого (NaF) щелочных галогенидов. Штриховкой выделены площади, отвечающие разности энергетических уровней кристаллов и их расплавов, выраженных посредством энергии атомизации

Таблица 7

Термодинамическая характеристика гидратации ионов
(цит. по Сиенко и др., 1968)

Ион	$-\Delta Z^{\circ}$, ккал	$-\Delta H^{\circ}$, ккал	$-\Delta S^{\circ}$, кал/град	Ион	$-\Delta Z^{\circ}$, ккал	$-\Delta H^{\circ}$, ккал	$-\Delta S^{\circ}$, кал/град
Li ⁺	115	121	22	F ⁻	114	123	29
Na ⁺	90	95	17	Cl ⁻	84	89	15
K ⁺	74	76	8	Br ⁻	78	81	12
Rb ⁺	68	69	6	I ⁻	70	72	7
Cs ⁺	61	62	4	At ⁻	—	—	—

связями. Энергия атомизации его ($-\Delta H^{\circ}_O = 737,5$ ккал) выше энергии атомизации корунда Al_2O_3 ($-\Delta H^{\circ}_O = 725,3$ ккал), температура плавления которого ($T_{пл} = 2303$ °К) более чем в 3 раза превышает температуру плавления B_2O_3 .

Таблица 8

Термодинамические показатели плавления щелочных галогенидов (в кал/моль)

Формула	$T_{пл}'$, °К	$\Delta S_{T_{пл}}$	$\Delta H_{T_{пл}}$	ΔC_p	$\Delta C_p/\Delta S_{пл}$	Формула	$T_{пл}'$, °К	$\Delta S_{T_{пл}}$	$\Delta H_{T_{пл}}$	ΔC_p	$\Delta C_p/\Delta S_{пл}$
LiF	1121,3	5,77	6470	0,08	0,014	LiCl	883	5,289	4670	0,34	0,064
NaF	1285	6,249	8030	1,03	0,165	NaCl	1073	6,384	6850	0,83	0,130
KF	1130	5,973	6750	1,78	0,298	KCl	1043	5,848	6100	0,62	0,106

В табл. 12 и 13 приводятся данные по карбонатам. Свободная энергия атомизации их возрастает в последовательности $MgCO_3$ (магнезит) — $(CaMg) \cdot CO_3$ (доломит) — $CaCO_3$ (кальцит), т. е. связи между атомами становятся в этом направлении все более прочными, что в данном случае совпадает с повышением термической устойчивости соединений, как можно судить по температурам диссоциации карбонатов (в °С при $P_{CO_2} = 1$ атм): $MgCO_3$ — 373, $(CaMg)CO_3 \sim 500$, $CaCO_3$ — 885. Различие по прочности химических связей продуктов диссоциации карбонатов (MgO и CaO) не изменяет прямой зависимости между этими величинами. Интересны данные по ближайшим аналогам карбонатитов — метатитанатам. Сопоставление энергии их атомизации и температуры плавления приводится в статье В. С. Урусова и В. В. Щербины (1966): гейкилит $MgTiO_3$ $E_A = 702,2$ ккал, $T_{пл} = 1630$ °С, перовскит $CaTiO_3$ $E_A = 729,0$, $T_{пл} = 1970$ °С, титанат стронция $SrTiO_3$ $E_A = 729,4$, титанат бария $BaTiO_3$ $E_A = 735,6$, $T_{пл} = 1615$ °С. В этом ряду, как и в карбонатах, замещение магния кальцием ведет к повышению энергии атомизации и термической устойчивости соединений, но дальнейшее повышение энергии атомизации с увеличением размера катионов сопровождается значительным снижением температуры плавления. В результате самым легкоплавким в ряду рассматриваемых соединений оказывается титанат бария, $T_{пл} = 1615$ °С (Урусов, Щербина, 1966), отличающийся наиболее прочными химическими связями между атомами ($E_A = 735,6$ ккал/моль). Сложные соотношения энергии атомизации и термической устойчивости прослеживаются и в группе силикатов, данные по которым приведены в табл. 14 и 15.

Таким образом, еще раз подчеркивается, что термическая устойчивость минералов определяется не столько прочностью в них химических связей, сколько превышением этой прочности относительно того

Таблица 9
Термодинамические функции (в кал/моль) одноатомных газов
(Гурвич и др., 1962)

Элемент	Функции	Температура, °К												
		298,15	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500
Al	S_T^n	39,30	40,80	41,92	42,83	43,60	44,27	44,86	45,38	45,86	46,49	46,69	47,06	47,40
	$H_T^n - H_O^n$	1654	2171	2674	3175	3674	4173	4672	5170	5668	6166	6663	7161	7658
	$-(Z_T^n - Z_O^n)$	10 065	14 148	18 286	22 524	26 847	31 242	35 698	40 210	44 773	49 380	54 029	58 716	63 439
B	S_T^n	36,65	38,11	39,22	40,12	40,89	41,55	42,14	42,66	43,14	43,57	43,97	44,33	44,68
	$H_T^n - H_O^n$	1511	2017	2514	3011	3508	4005	4502	4999	5495	5992	6489	6986	7483
	$-(Z_T^n - Z_O^n)$	9416	13 227	17 095	21 064	25 116	29 238	33 424	37 664	41 955	46 290	50 667	55 082	59 533
Ba	S_T^n	40,66	42,13	43,23	44,14	44,90	45,57	46,15	46,68	47,15	47,59	47,99	48,37	48,73
	$H_T^n - H_O^n$	1481	1987	2484	2981	3478	3975	4471	4969	5467	5968	6472	6985	7508
	$-(Z_T^n - Z_O^n)$	10 643	14 863	19 133	23 503	27 956	32 480	37 067	41 709	46 401	51 138	55 918	60 736	65 591
Be	S_T^n	32,54	34,00	35,11	36,02	36,78	37,45	38,03	38,56	39,03	39,46	39,86	40,23	40,57
	$H_T^n - H_O^n$	1481	1987	2484	2981	3478	3975	4471	4968	5465	5962	6459	6955	7452
	$-(Z_T^n - Z_O^n)$	8222	11 615	15 073	18 631	22 272	25 984	29 759	33 589	37 469	41 394	45 360	49 365	53 406
C	S_T^n	37,76	39,22	40,33	41,24	42,01	42,67	43,26	43,78	44,25	44,68	45,08	45,45	45,80
	$H_T^n - H_O^n$	1562	2069	2567	3064	3561	4058	4555	5052	5549	6046	6543	7040	7537
	$-(Z_T^n - Z_O^n)$	9696	13 620	17 600	21 680	25 844	30 078	34 375	38728	43 129	47 577	52 065	56 592	61 155
Ca	S_T^n	36,99	38,45	39,56	40,47	41,23	41,90	42,48	43,01	43,48	43,91	44,31	44,68	45,02
	$H_T^n - H_O^n$	1481	1987	2484	2981	3478	3975	4471	4968	5465	5962	6459	6956	7452
	$-(Z_T^n - Z_O^n)$	9548	13 394	17 297	21 300	25 386	29 543	33 762	38 037	42 362	46 732	51 143	55 593	60 078
H	S_T^n	27,39	28,85	29,96	30,87	31,63	32,30	32,88	33,40	33,88	34,31	34,71	35,08	35,42
	$H_T^n - H_O^n$	1481	1987	2484	2981	3478	3975	4471	4968	5465	5962	6459	6955	7452
	$-(Z_T^n - Z_O^n)$	6686	9554	12 496	15 539	18 665	21 862	25 122	28 436	31 801	35 211	38 662	42 151	45 676

Таблица 9 (окончание)

Элемент	Функции	Температура, °К												
		298,15	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500
Mg	S_T^0	35,50	36,96	38,07	38,98	39,74	40,41	40,99	41,52	41,99	42,42	42,82	43,19	43,53
	$H_T^0 - H_O^0$	1481	1987	2484	2981	3478	3975	4471	4968	5465	5962	6459	6955	7452
	$-(Z_T^0 - Z_O^0)$	9104	12 798	16 552	20 406	24 343	28 352	32 422	36 548	40 724	44 945	49 207	53 508	57 844
Na	S_T^0	36,71	38,17	39,28	40,19	40,95	41,62	42,20	42,73	43,20	43,63	44,03	44,40	44,74
	$H_T^0 - H_O^0$	1481	1987	2484	2981	3478	3975	4471	4968	5465	5962	6459	6955	7452
	$-(Z_T^0 - Z_O^0)$	9465	13 282	17 157	21 132	25 190	29 320	33 511	37 758	42 055	46 397	50 780	55 202	59 659
O	S_T^0	38,47	39,99	41,13	42,05	42,83	43,50	44,09	44,62	45,10	45,53	45,93	46,30	46,64
	$H_T^0 - H_O^0$	1608	2135	2646	3152	3656	4158	4659	5159	5659	6158	6657	7156	7654
	$-(Z_T^0 - Z_O^0)$	9862	13 862	17 920	22 081	26 326	30 643	35 024	39 460	43 946	48 477	53 050	57 662	62 309
Pb	S_T^0	41,89	43,35	44,46	45,36	46,13	46,79	47,38	47,90	48,38	48,81	49,22	49,59	49,95
	$H_T^0 - H_O^0$	1481	1987	2484	2981	3478	3975	4472	4969	5467	5968	6472	6980	7495
	$-(Z_T^0 - Z_O^0)$	11 008	15 353	19 745	24 238	28 814	33 461	38 170	42 934	46 649	52 609	57 511	62 452	67 429
Si	S_T^0	40,12	41,66	42,81	43,73	44,51	45,18	45,77	46,30	46,78	47,21	47,62	47,99	48,34
	$H_T^0 - H_O^0$	1805	2338	2850	3358	3862	4364	4866	5367	5869	6371	6874	7379	7887
	$-(Z_T^0 - Z_O^0)$	10 158	14 328	18 553	22 882	27 295	31 780	36 328	40 932	45 587	50 287	55 028	59 809	64 626
Sr	S_T^0	39,32	40,78	41,89	42,80	43,56	44,23	44,81	45,34	45,81	46,24	46,64	47,01	47,35
	$H_T^0 - H_O^0$	1481	1987	2484	2981	3478	3975	4471	4968	5465	5962	6459	6956	7453
	$-(Z_T^0 - Z_O^0)$	10 244	14 327	18 463	22 699	27 018	31 408	35 861	40 369	44 927	49 530	54 174	58 857	63 575
Zr	S_T^0	43,32	45,23	46,71	47,90	48,88	49,72	50,44	51,09	51,68	52,21	52,72	53,19	53,64
	$H_T^0 - H_O^0$	1 629	2293	2955	3608	4247	4872	5 488	6 101	6 714	7 333	7 960	8 598	9 246
	$-(Z_T^0 - Z_O^0)$	11 286	15 799	20 399	25 131	29 972	34 903	39 912	44 990	50 128	55 323	60 570	65 865	71 206

Таблица 10 (окончание)

Минерал	Функции	Температура, °K												
		298,15	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500
Al ₂ O ₃	S_T^0	12,18	18,35	23,75	28,52	32,75	36,54	39,96	43,08	45,94	48,58	51,03	53,33	55,50
	$H_T^0 - H_O^0$	2394	4545	6971	9588	12 333	15 171	18 078	21 038	24 037	27 070	30 136	33 242	36 387
	$-(Z_T^0 - Z_O^0)$	1236	2795	4905	7525	10 592	14 060	17 887	22 040	26 496	31 224	36 205	41 425	46 868
CO ₂ , газ	S_T^0	51,07	53,82	56,12	58,12	59,90	61,51	62,98	64,33	65,58	66,74	67,83	68,85	69,81
	$H_T^0 - H_O^0$	2239	3196	4224	5324	6482	7690	8938	10 220	11 530	12 865	14 222	15 596	16 986
	$-(Z_T^0 - Z_O^0)$	12 988	18 334	23 834	29 547	35 449	41 522	47 747	54 113	60 610	67 228	73 956	80 790	87 723
SiO ₂ , α- кварц	S_T^0	10,00	13,46	16,48	19,18	21,63	23,88	848° 24,91	—	—	—	—	—	—
	$H_T^0 - H_O^0$	1657	2861	4217	5700	7291	8980	9823	—	—	—	—	—	—
	$-(Z_T^0 - Z_O^0)$	1325	2522	4022	5807	7848	10 125	11 297	—	—	—	—	—	—
SiO ₂ , β- кварц	S_T^0	—	—	—	—	—	848° 25,25	900° 26,21	27,92	29,49	1140° 30,08	—	—	—
	$H_T^0 - H_O^0$	—	—	—	—	—	10 113	10 950	12 576	14 220	14 884	—	—	—
	$-(Z_T^0 - Z_O^0)$	—	—	—	—	—	11 297	12 635	15 342	18 215	19 405	—	—	—
SiO ₂ , три- димит	S_T^0	—	—	—	—	—	—	—	—	1140° 30,18	1200° 31,04	32,40	33,67	34,88
	$H_T^0 - H_O^0$	—	—	—	—	—	—	—	—	15 004	16 007	17 701	19 422	21 169
	$-(Z_T^0 - Z_O^0)$	—	—	—	—	—	—	—	—	19 405	21 242	24 415	27 719	31 146
TiO ₂ , рутил	S_T^0	12,04	16,47	19,95	22,93	25,55	27,85	29,90	31,74	33,43	34,98	36,42	37,77	39,04
	$H_T^0 - H_O^0$	2072	3612	5172	7807	8522	10 232	11 972	13 722	15 492	17 272	19 072	20 892	22 732
	$-(Z_T^0 - Z_O^0)$	1518	2976	4803	5951	9363	12 048	14 938	18 018	21 281	24 704	28 274	31 986	35 828
TiO ₂ , анатаз	S_T^0	11,93	16,36	19,84	22,82	25,45	27,75	29,82	31,71	33,44	35,02	36,48	—	—
	$H_T^0 - H_O^0$	2063	3603	5163	6798	8503	10233	11 993	13 783	15 593	17 413	19 243	—	—
	$-(Z_T^0 - Z_O^0)$	1494	2941	4757	6894	9312	11967	14 845	17 927	21 191	24 611	28 181	—	—
ZrO ₂	S_T^0	12,12	16,35	19,87	22,88	25,50	27,82	29,90	31,80	33,54	35,14	36,64	38,04	—
	$H_T^0 - H_O^0$	2100	3572	5149	6800	8501	10 240	12 010	13 808	15 630	17 476	19 343	21 232	—
	$-(Z_T^0 - Z_O^0)$	1514	2969	4785	6926	9348	12 015	14 904	17 990	21 259	24 695	28 283	32 017	—

Таблица 11 (окончание)

Минерал	Функции	Температура, °К												
		298,15	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500
B_2O_3 ; $\Delta H^0 = -737,484$ кал/моль	$-\Delta S_A$	175,84	178,50	179,79	180,30	180,35	—	—	—	—	—	—	—	—
	$-\Delta H_A$	743 112	744 024	744 601	744 887	744 900	—	—	—	—	—	—	—	—
	$-\Delta Z_A$	690 685	672 624	654 706	636 707	618 655	—	—	—	—	—	—	—	—
	$-\Delta Z_A/\Sigma A$	138 137	134 524	130 941	127 341	123 731	—	—	—	—	—	—	—	—
Al_2O_3 ; $\Delta H^0 = -725,456$ кал/моль	$-\Delta S_A$	181,83	183,22	183,48	183,29	182,94	182,50	182,03	181,54	181,08	180,59	180,14	179,69	179,22
	$-\Delta H_A$	731 194	731 658	731 771	731 674	731 439	731 105	730 699	730 235	729 732	729 192	728 617	728 004	727 347
	$-\Delta Z_A$	676 981	658 370	640 031	621 700	603 381	585 105	566 872	548 695	530 544	512 484	494 435	476 438	458 517
	$-\Delta Z_A/\Sigma A$	135 396	131 674	128 006	124 340	120 676	117 021	113 374	109 739	106 109	102 497	98 887	95 288	91 703
CO_2 , газ; $\Delta H^0 = -381,538$ кал/моль	$-\Delta S_A$	63,63	65,38	66,47	67,22	67,77	68,16	68,46	68,69	68,87	69,00	69,11	69,20	69,27
	$-\Delta H_A$	384 077	384 681	385 173	385 582	385 929	386 222	386 473	386 688	386 875	387 035	387 173	387 294	387 397
	$-\Delta Z_A$	365 106	358 529	351 938	345 250	338 490	331 694	324 859	317 998	311 118	304 235	297 330	290 414	283 492
	$-\Delta Z_A/\Sigma A$	121 702	119 510	117 313	115 083	112 830	110 565	108 286	105 999	103 706	101 412	99 110	96 805	94 497
SiO_2 , α -кварц; $\Delta H^0 = -445,437$ кал/моль	$-\Delta S_A$	107,06	108,18	108,59	108,65	108,54	108,30	108,11	—	—	—	—	—	—
	$-\Delta H_A$	448 801	449 184	449 362	449 399	449 320	449 137	449 015	—	—	—	—	—	—
	$-\Delta Z_A$	416 881	405 912	395 067	384 209	373 342	362 497	357 338	—	—	—	—	—	—
	$-\Delta Z_A/\Sigma A$	138 960	135 304	131 689	128 070	124 447	120 832	119 113	—	—	—	—	—	—
SiO_2 , β -кварц; $\Delta H^0 = -445,437$ кал/моль	$-\Delta S_A$	—	—	—	—	—	848° 107,77	900° 107,74	107,62	107,49	1140° 107,41	—	—	—
	$-\Delta H_A$	—	—	—	—	—	448 725	448 671	448 546	448 404	448 341	—	—	—
	$-\Delta Z_A$	—	—	—	—	—	357 338	351 705	340 926	330 165	325 894	—	—	—
	$-\Delta Z_A/\Sigma A$	—	—	—	—	—	119 113	117 235	113 642	110 055	108 631	—	—	—
SiO_2 , тридимит; $\Delta H^0 = -445,437$ кал/моль	$-\Delta S_A$	—	—	—	—	—	—	—	—	1140° 107,31	1200° 107,23	107,08	106,92	106,74
	$-\Delta H_A$	—	—	—	—	—	—	—	—	448 221	448 117	447 924	447 706	447 463
	$-\Delta Z_A$	—	—	—	—	—	—	—	—	325 894	319 441	308 720	298 018	287 353
	$-\Delta Z_A/\Sigma A$	—	—	—	—	—	—	—	—	108 631	106 480	102 907	99 339	95 784
ZrO_2 ; $\Delta H^0 = -523,187$ кал/моль	$-\Delta S_A$	108,14	108,86	109,10	109,12	109,04	108,90	108,72	108,53	108,34	108,13	107,94	107,75	—
	$-\Delta H_A$	525 932	526 178	526 285	526 299	526 245	526 135	525 983	525 798	525 589	525 360	525 118	524 865	—
	$-\Delta Z_A$	493 690	482 634	471 735	460 827	449 917	439 015	428 135	417 268	406 415	395 604	384 796	374 015	—
	$-\Delta Z_A/\Sigma A$	164 563	160 878	157 245	153 609	149 972	146 338	142 712	139 089	135 472	131 868	128 265	124 672	—

Таблица 12
Термодинамические функции карбонатов (в кал/моль)

Минерал	Функции	Температура, °К												
		298,15	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500
CaCO ₃ , кальцит	S_T^0	22,15	28,53	33,86	38,58	42,72	46,42	49,76	52,85	55,73	58,42	60,87	63,22	—
	$H_T^0 - H_O^0$	3508	5728	8118	10 708	13 398	16 168	19 008	21 938	24 958	28 058	31 127	34 298	—
	$-(Z_T^0 - Z_O^0)$	3096	5684	8812	12 440	16 506	20 968	25 776	30 912	36 345	42 046	48 004	54 210	—
CaCO ₃ , арAGONIT	S_T^0	21,18	27,31	32,45	36,93	40,94	44,57	47,91	51,01	—	—	—	—	—
	$H_T^0 - H_O^0$	3449	5579	7889	10 349	12 949	15 669	18 509	21 449	—	—	—	—	—
	$-(Z_T^0 - Z_O^0)$	2866	5345	8336	11 809	15 709	19 987	24 610	29 561	—	—	—	—	—
(CaMg)CO ₃ , ДОЛОМИТ	S_T^0	18,55	24,50	29,62	34,18	38,32	42,10	45,58	48,76	—	—	—	—	—
	$H_T^0 - H_O^0$	3105	5180	7476	9981	12 666	15 504	18 460	21 485	—	—	—	—	—
	$-(Z_T^0 - Z_O^0)$	2424	4622	7334	10 530	14 155	18 180	22 567	27 280	—	—	—	—	—
MgCO ₃ , магнезит	S_T^0	15,70	21,52	26,58	31,11	35,21	38,97	42,44	45,63	48,55	—	—	—	—
	$H_T^0 - H_O^0$	2830	4858	7131	9616	12 279	15 099	18 047	21 073	24 138	—	—	—	—
	$-(Z_T^0 - Z_O^0)$	1851	3750	6159	9050	12 368	16 077	20 149	24 557	29 267	—	—	—	—

Таблица 13
Энтальпия и свободная энергия атомизации карбонатов в зависимости от температуры (в кал/моль)

Минерал	Функции	Температура, °К												
		298,15	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500
CaCO ₃ , кальцит; $\Delta H_O^0 = -675\ 775$ кал/моль	$-\Delta S_A$	168,01	169,11	169,42	169,28	169,01	168,65	168,25	167,80	167,30	166,76	166,31	165,81	—
	$-\Delta H_A$	680 134	680 508	680 646	680 568	680 384	680 114	679 770	679 334	679 809	678 199	677 621	676 941	—
	$-\Delta Z_A$	630 042	612 864	595 936	579 000	562 077	545 194	528 345	511 534	494 779	478 087	461 418	444 807	—
	$-\Delta Z_A/\Sigma A$	126 008	122 573	119 187	115 800	112 415	109 039	105 669	102 307	98 956	95 617	92 284	88 961	—
CaCO ₃ , арагонит; $\Delta H_O^0 = -675\ 766$ кал/моль	$-\Delta S_A$	168,98	170,33	170,83	170,93	170,79	170,50	170,10	169,64	—	—	—	—	—
	$-\Delta H_A$	680 184	860 648	680 866	680 918	680 824	680 604	680 260	679 814	—	—	—	—	—
	$-\Delta Z_A$	629 803	612 516	595 451	578 360	561 271	544 204	527 170	510 174	—	—	—	—	—
	$-\Delta Z_A/\Sigma A$	125 961	122 503	119 090	115 672	112 254	108 841	105 434	102 035	—	—	—	—	—
(CaMg)CO ₃ , доломит; $\Delta H_O^0 = -662\ 348$ кал/моль	$-\Delta S_A$	170,77	172,39	172,92	172,93	172,66	172,23	171,69	171,14	—	—	—	—	—
	$-\Delta H_A$	667 110	667 629	667 861	667 868	667 689	667 351	666 891	666 360	—	—	—	—	—
	$-\Delta Z_A$	616 195	598 673	581 401	564 110	546 827	529 567	512 370	495 220	—	—	—	—	—
	$-\Delta Z_A/\Sigma A$	123 239	119 735	116 280	112 822	109 365	105 913	102 474	99 044	—	—	—	—	—
MgCO ₃ , магнезит; $\Delta H_O^0 = -641\ 838$ кал/моль	$-\Delta S_A$	172,97	174,63	175,21	175,26	175,03	174,61	174,08	173,53	172,99	—	—	—	—
	$-\Delta H_A$	646 875	647 441	647 696	647 723	647 566	647 246	646 794	646 262	645 691	—	—	—	—
	$-\Delta Z_A$	595 304	577 589	560 091	542 567	525 045	507 558	490 122	472 732	455 402	—	—	—	—
	$-\Delta Z_A/\Sigma A$	119 061	115 518	112 018	108 513	105 009	101 512	98 024	94 546	91 080	—	—	—	—

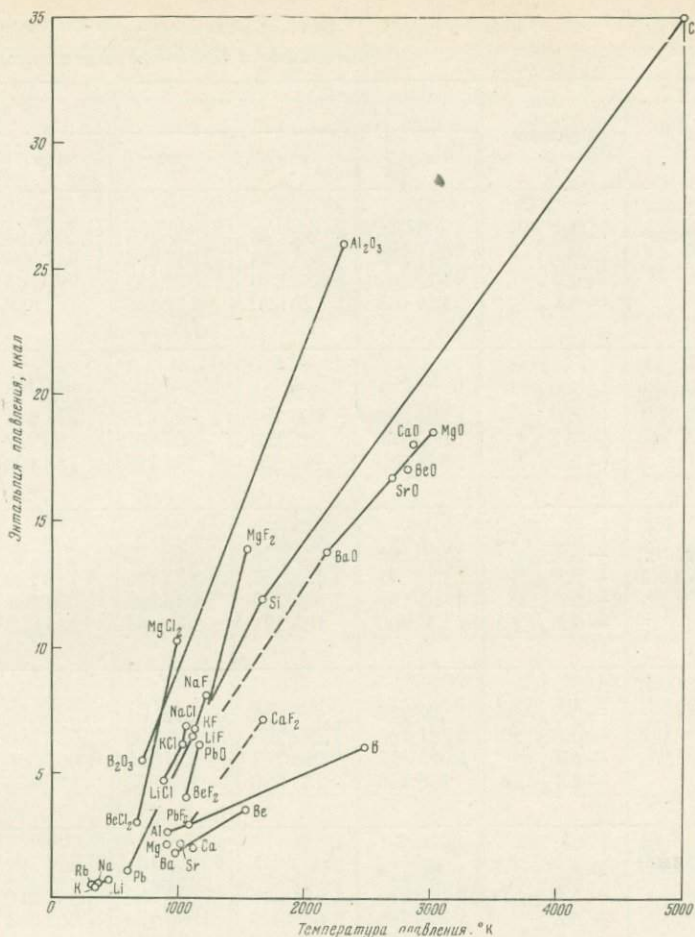
Таблица 14

Термодинамические функции силикатов (в кал.)

Минерал	Функции	Температура, °К												
		298,15	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500
Mg ₂ SiO ₄ , фор-стерит	S_T^0	22,75	31,66	39,38	45,95	51,85	57,12	61,88	66,23	70,24	73,97	77,47	80,77	83,87
	$H_T^0 - H_O^0$	4129	7229	10649	14 309	18 139	22 089	26 129	30 259	34 469	38 759	43 129	47 579	52 079
	$-(Z_T^0 - Z_O^0)$	2654	5435	9041	13 261	18 156	23 607	29 563	35 971	42 795	50 005	57 582	65 499	73 726
MgSiO ₃ , энста-тит	S_T^0	16,22	22,38	27,59	32,14	36,17	39,77	43,06	46,09	48,89	51,49	53,88	56,12	58,22
	$H_T^0 - H_O^0$	2895	5035	7375	9875	12 495	15 195	17 985	20 865	23 805	26 785	29 785	32 805	35 835
	$-(Z_T^0 - Z_O^0)$	11941	3917	6420	9409	12 824	16 621	20 769	25 225	29 974	35 003	40 259	45 763	51 495
Al ₂ SiO ₅ , кианит	S_T^0	20,02	29,55	37,93	45,38	51,99	57,91	63,27	68,16	72,66	76,84	80,76	84,44	87,92
	$H_T^0 - H_O^0$	3834	7154	10 914	15 004	19 294	23 734	28 284	32 924	37 644	42 454	47 344	52 314	57 364
	$-(Z_T^0 - Z_O^0)$	2135	4666	8051	12 224	17 099	22 594	28 659	35 236	42 282	49 754	57 644	65 902	74 516
Al ₂ SiO ₅ , анда-лузит	S_T^0	22,28	31,87	40,29	47,67	54,22	60,08	65,39	70,23	74,69	78,82	82,68	86,31	89,73
	$H_T^0 - H_O^0$	4086	7426	11 206	15 256	19 506	23 896	28 406	33 006	37 686	42 436	47 256	52 146	57 106
	$-(Z_T^0 - Z_O^0)$	2557	5322	8939	13 346	18 448	24 168	30 445	37 224	44 473	52 148	60 228	68 888	77 473

Таблица 14 (окончание)

Минерал	Функции	Температура, °К												
		298,15	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500
Al ₂ SiO ₅ , силлиманит	S_T^0	22,97	32,59	40,92	48,29	54,70	60,48	65,72	70,52	74,97	79,12	83,02	86,70	90,18
	$H_T^0 - H_O^0$	4162	7512	11 252	15 262	19 462	23 792	28 242	32 802	37 472	42 242	47 112	52 072	57 122
	$-(Z_T^0 - Z_O^0)$	2686	5524	9208	13 676	18 828	24 592	30 906	37 718	44 995	52 702	60 814	69 308	78 148
NaAlSi ₂ O ₆ , жадеит	S_T^0	31,95	44,15	54,67	63,91	72,10	79,44	86,07	92,13	97,73	102,99	—	—	—
	$H_T^0 - H_O^0$	2293	6543	11 263	16 333	21 653	27 153	32 783	38 533	44 413	50 453	—	—	—
	$-(Z_T^0 - Z_O^0)$	7233	11 117	16 072	22 013	28 817	36 399	44 680	53 597	63 090	73 135	—	—	—
NaAlSi ₂ O ₆ · H ₂ O, анальцим	S_T^0	55,15	70,90	84,03	95,29	105,05	113,77	121,54	128,66	135,26	141,31	146,91	—	—
	$H_T^0 - H_O^0$	8443	14 095	19 954	26 149	32 504	39 067	45 705	52 487	59 452	66 340	73 334	—	—
	$-(Z_T^0 - Z_O^0)$	7900	14 265	22 061	31 025	41 031	51 949	63 681	76 173	89 334	103 232	117 649	—	—
Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ , тальк	S_T^0	62,34	86,94	107,97	126,46	143,01	158,03	171,87	174,75	195,81	—	—	—	—
	$H_T^0 - H_O^0$	11 206	19 767	29 203	39 354	50 095	61 358	73 109	85 327	97 999	—	—	—	—
	$-(Z_T^0 - Z_O^0)$	7381	15 009	24 782	36 522	50 012	65 066	81 574	99 423	117 392	—	—	—	—
Ca ₂ Mg ₅ Si ₈ O ₂₂ · (OH) ₂ , тремолит	S_T^0	131,19	181,14	223,75	261,13	294,44	324,43	351,74	376,93	400,35	—	—	—	—
	$H_T^0 - H_O^0$	23 338	40 713	59 854	80 392	101 976	124 427	147 647	171 579	196 185	—	—	—	—
	$-(Z_T^0 - Z_O^0)$	15 776	31 743	52 021	76 286	104 132	135 117	168 919	205 351	244 200	—	—	—	—



Фиг. 4. Диаграмма корреляции теплового эффекта и температуры плавления минералов

состояния, в которое переходят атомы при разрушении или преобразовании кристаллических решеток (плавлении, диссоциации, полиморфном превращении). Энергия атомизации минералов должна, следовательно, рассматриваться в сравнении с аналогичной величиной соответствующих минералов по составу расплавов и продуктов их диссоциации или полиморфных превращений.

Как отмечалось, эту разность энергетических уровней в первом приближении можно оценить по величине теплового эффекта процессов, ограничивающих устойчивость минералов. Так как энтальпия реакций мало зависит от температуры, то $\Delta Z_0^0 = \Delta H_0^0 \approx \Delta H_{T_{пр}}^0$. В рядах однотипных соединений возрастание теплового эффекта ($-\Delta H_{T_{пр}}^0$) хорошо коррелируется с повышением температуры превращений. В части реакций плавления простейших минералов эта зависимость показана на графике (фиг. 4), который построен по данным, приведенным в табл. 16 (Кгасек, 1963; Гурвич и др., 1962).

Эта зависимость позволяет понять ряд особенностей плавления минералов, например снижение температуры плавления с повышением давления водного флюида и образованием расплавов, обогащенных H_2O .

Гидратация расплавов компенсирует разницу энергетических уровней минерала и соответствующего ему расплава, что выражается в понижении

катов в зависимости от температуры (в кал)

тура, °K	Темпера							
	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500
	242,88 941 166 746 862 106 694	242,23 940 624 722 617 103 231	241,59 939 989 698 399 99 771	240,92 939 275 674 263 96 323	240,20 938 477 650 237 92 891	239,51 937 600 626 237 89 462	238,80 936 643 602 323 86 046	238,09 935 637 578 502 82 643
	176,32 696 692 555 636 111 127	175,97 696 403 538 030 107 606	175,59 696 021 520 431 104 086	175,18 695 580 502 882 100 577	174,73 695 096 485 420 97 084	174,35 694 593 467 938 93 588	173,96 694 071 450 527 90 106	173,57 693 540 433 185 86 637
	293,31 1 182 422 947 774 118 472	292,67 1 181 877 918 474 114 809	292,00 1 181 234 889 234 111 154	291,34 1 180 512 860 038 107 505	290,60 1 179 695 830 975 103 872	289,89 1 178 797 801 940 100 242	289,17 1 177 823 772 985 96 623	288,42 1 176 765 744 135 93 017
	291,14 1 181 972 949 060 118 632	290,55 1 181 467 919 972 114 996	289,93 1 180 864 890 934 111 367	289,31 1 180 182 861 941 107 743	288,62 1 179 425 833 081 104 135	287,97 1 178 597 804 236 100 530	287,30 1 177 703 775 483 96 935	286,61 1 176 735 746 820 93 352
	290,74 1 181 412 948 820 118 602	290,22 1 180 967 919 769 114 971	289,64 1 180 404 890 764 111 346	289,03 1 179 732 861 799 107 725	288,32 1 178 955 832 971 104 121	287,63 1 178 077 804 158 100 520	286,91 1 177 113 775 439 96 930	286,16 1 176 055 746 815 93 352
	357,81 1 405 768 1 119 520 111 952	357,07 1 405 143 1 083 780 108 378	356,30 1 404 390 1 048 090 104 809	355,49 1 403 509 1 012 470 101 247	354,53 1 402 462 977 026 97 703	— — — —	— — — —	— — — —
	431,58 1 635 968 1 290 704 99 285	431,45 1 635 828 1 247 523 95 963	431,19 1 635 537 1 204 347 92 642	430,82 1 635 065 1 161 163 89 320	430,36 1 634 663 1 118 231 86 018	429,98 1 634 156 1 075 182 82 706	— — — —	— — — —
	730,52 2 791 263 2 206 847 105 087	729,02 2 790 042 2 133 894 101 614	727,25 2 788 283 2 061 033 98 144	726,24 2 786 104 1 987 240 94 630	— — — —	— — — —	— — — —	— — — —
	1431,46 5 526 674 4 381 506 106 866	1428,25 5 523 958 4 238 533 103 379	1424,77 5 520 507 4 095 737 99 896	1420,96 5 516 390 3 953 334 96 423	— — — —	— — — —	— — — —	— — — —

Таб

Энтальпия и свободная энергия атомизации сили

Минерал	Функции	Темпера				
		298,15	400	500	600	700
Mg ₂ SiO ₄ , форстерит; $\Delta H^0_{\text{O}} = -934 309$ кал/моль	$-\Delta S_A$ $-\Delta H_A$ $-\Delta Z_A$ $-\Delta Z_A/\Sigma A$	242,25 941 379 869 152 124 165	243,88 941 932 844 380 120 626	244,09 942 062 820 017 117 145	243,94 941 928 795 564 113 652	243,46 941 612 771 190 110 170
MgSiO ₃ , энстатит; $\Delta H^0_{\text{O}} = -691 074$ кал/моль	$-\Delta S_A$ $-\Delta H_A$ $-\Delta Z_A$ $-\Delta Z_A/\Sigma A$	174,81 696 289 644 169 128 833	176,21 696 769 626 285 125 257	176,68 696 971 608 631 121 726	176,72 696 994 590 962 118 193	176,57 696 887 573 288 114 658
Al ₂ SiO ₅ , кинанит; $\Delta H^0_{\text{O}} = -1 172 656$ кал/моль	$-\Delta S_A$ $-\Delta H_A$ $-\Delta Z_A$ $-\Delta Z_A/\Sigma A$	291,05 1 181 975 1 095 198 136 900	293,66 1 182 857 1 065 393 133 174	294,37 1 183 170 1 035 985 129 498	294,26 1 183 120 1 006 564 125 820	293,87 1 182 852 977 143 122 143
Al ₂ SiO ₅ , андалузит; $\Delta H^0_{\text{O}} = -1 172 368$ кал/моль	$-\Delta S_A$ $-\Delta H_A$ $-\Delta Z_A$ $-\Delta Z_A/\Sigma A$	288,79 1 181 435 1 095 332 136 916	291,34 1 182 293 1 065 757 133 220	292,01 1 182 590 1 036 585 129 573	291,97 1 182 580 1 007 398 125 925	291,64 1 182 352 978 204 122 276
Al ₂ SiO ₅ , силлиманит; $\Delta H^0_{\text{O}} = -1 171 704$ кал/моль	$-\Delta S_A$ $-\Delta H_A$ $-\Delta Z_A$ $-\Delta Z_A/\Sigma A$	288,10 1 180 695 1 094 798 136 850	290,62 1 181 547 1 065 299 133 162	291,38 1 181 880 1 036 190 129 524	291,41 1 181 910 1 007 064 125 883	291,16 1 181 732 977 920 122 240
NaAlSi ₂ O ₆ , жадеит; $\Delta H^0_{\text{O}} = -1 391 097$ кал/моль	$-\Delta S_A$ $-\Delta H_A$ $-\Delta Z_A$ $-\Delta Z_A/\Sigma A$	355,12 1 405 197 1 299 318 129 932	358,08 1 406 198 1 262 966 126 297	358,93 1 406 568 1 227 103 122 710	358,87 1 406 548 1 191 226 119 123	358,45 1 406 256 1 155 341 115 534
NaAlSi ₂ O ₆ ·H ₂ O, анальцит; $\Delta H^0_{\text{O}} = -1 624 103$ кал/моль	$-\Delta S_A$ $-\Delta H_A$ $-\Delta Z_A$ $-\Delta Z_A/\Sigma A$	425,17 1 633 523 1 506 759 115 904	429,02 1 634 761 1 463 153 112 550	430,62 1 635 497 1 420 187 109 245	431,28 1 635 852 1 377 084 105 930	431,59 1 636 023 1 333 910 102 608
Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ , тальк; $\Delta H^0_{\text{O}} = -2 765 394$ кал/моль	$-\Delta S_A$ $-\Delta H_A$ $-\Delta Z_A$ $-\Delta Z_A/\Sigma A$	721,06 2 788 109 2 573 125 122 529	728,16 2 790 534 2 499 270 119 012	730,96 2 791 763 2 426 283 115 537	731,74 2 792 201 2 353 157 112 055	731,47 2 792 009 2 279 980 108 570
Ca ₂ Mg ₅ Si ₈ O ₂₂ ·(OH) ₂ , тремолит; $\Delta H^0_{\text{O}} = -5 480 622$ кал/моль	$-\Delta S_A$ $-\Delta H_A$ $-\Delta Z_A$ $-\Delta Z_A/\Sigma A$	1419,31 5 523 645 5 100 478 124 402	1431,30 5 528 032 4 955 512 120 866	1435,24 5 529 428 4 811 808 117 361	1435,49 5 529 571 4 668 277 113 860	1433,98 5 528 588 4 524 802 110 361

Таблица 16

Температура, теплота и энтропия плавления некоторых простейших соединений

Формула	$T_{пл}, ^\circ K$	ΔH_m	ΔS_m^0	Формула	$T_{пл}, ^\circ K$	ΔH_m	ΔS_m^0	Формула	$T_{пл}, ^\circ K$	ΔH_m	ΔS_m^0
Li	453,7	723	1,594	PbO	1170	6100	5,214	LiCl	883	4670	5,289
Na	370,97	622	1,676	FeO	1641	7500	4,600	NaCl	1073	6850	6,384
K	336,4	554	1,647	ZrO ₂	2950	20800	0,961	KCl	1043	6100	5,848
Rb	312	560	1,795	SiO ₂	2001	1840	0,920	BeCl ₂	678	3000	4,425
Cs	301,8	510	1,690	B ₂ O ₃	723	5500	7,607	MgCl ₂	987	10300	10,436
Be	1556	3500	2,249	Al ₂ O ₃	2303	28000	12,158	AlCl ₃	465,6	8500	18,256
Mg	923	2100	2,349	Ga ₂ O ₃	2900	75000		CaAl ₂ Si ₂ O ₈	1823	29400	16,100
Ca	1122	2070	1,845	Fe ₃ O ₄	1867	33000	17,600	(CaMg)SiO ₃	1665	11500	6,910
Sr	1043	2200	2,109	CO ₂	216,55	4308	19,89	Fe ₂ SiO ₄	1478	14400	9,740
Ba	983	1830	1,862	H ₂ O	273,16	1436	5,26	KAlSi ₂ O ₆	1958	6800	3,47
B	2500	6000	2,400	LiF	1121,3	6470	5,770	MgSiO ₃	1798	14700	8,2
Al	932	2610	2,801	NaF	1285	8030	6,249	Mg ₂ SiO ₄	2163	15300	7,07
C	5000	35000	7,000	KF	1130	6750	5,973	MnTiO ₃	1545	8450	5,46
Si	1690	11900	7,041	BeF ₂	1076	4000	3,718	MnSiO ₃	1677	7960	4,75
BeO	2821	17000	6,026	MgF ₂	1536	13900	9,050	Na ₂ SiO ₃	1362	12500	9,2
MgO	3075	18500	6,016	CaF ₂	1691	7100	4,200	Na ₂ Si ₂ O ₅	1147	8500	7,4
CaO	2860	18000	6,293	PbF ₂	1095	2850	2,603	Na ₃ AlF ₆	1273	20800	16,3
SrO	2730	16700	6,117	AlF ₃	1600	16000	10,000	NaAlSiO ₄	1799	11500	6,39
BaO	2196	13800	6,284	Li ₂ O	1700	11700	6,882	NaAlSi ₃ O ₈	1391	13150	9,45

температуры теплового эффекта плавления:

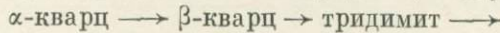
$$\text{кристалл} = \text{расплав}, \Delta H_{T_{пл}} = m$$

$$\text{расплав} + n \text{H}_2\text{O} = \text{водный расплав}, \Delta H'_{T_{пл}} = -m^1$$

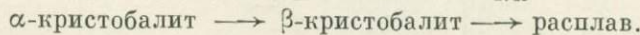
$$\text{кристалл} + n \text{H}_2\text{O} = \text{водный расплав}, \Delta H = m - m^1$$

Величина этого эффекта определяется числом молей воды, поглощаемой при плавлении ($n\text{H}_2\text{O}$), которое увеличивается с повышением $P_{\text{H}_2\text{O}}$. Снижение температуры плавления очень значительно. Например, температура плавления кордиерита $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ изменяется, по данным Йодера и Шрейера, с 1465°C (сухое плавление) до 1100° при $P_{\text{H}_2\text{O}} = 5 \text{ кбар}$ (Clark, 1966). Эти соотношения особенно наглядно показывают зависимость термической устойчивости минерала от особенностей образующегося при его плавлении расплава. Широко распространенные в минералогии попытки непосредственно связывать термическую устойчивость минералов с энергией их кристаллических решеток (энергией атомизации и т. д.) представляются, таким образом, малооправданными. Высокая или низкая энергия кристаллической решетки минералов обуславливается различным химическим сродством составляющих минералы атомов. Но сильное или слабое химическое сродство сохраняется в той или иной мере и при переходе атомов в расплав или продукты разложения минералов, в которых образуются соответственно сильные или слабые связи между атомами, причем энергетический эффект перехода не находится в прямой зависимости от величины энергии кристаллической решетки минералов.

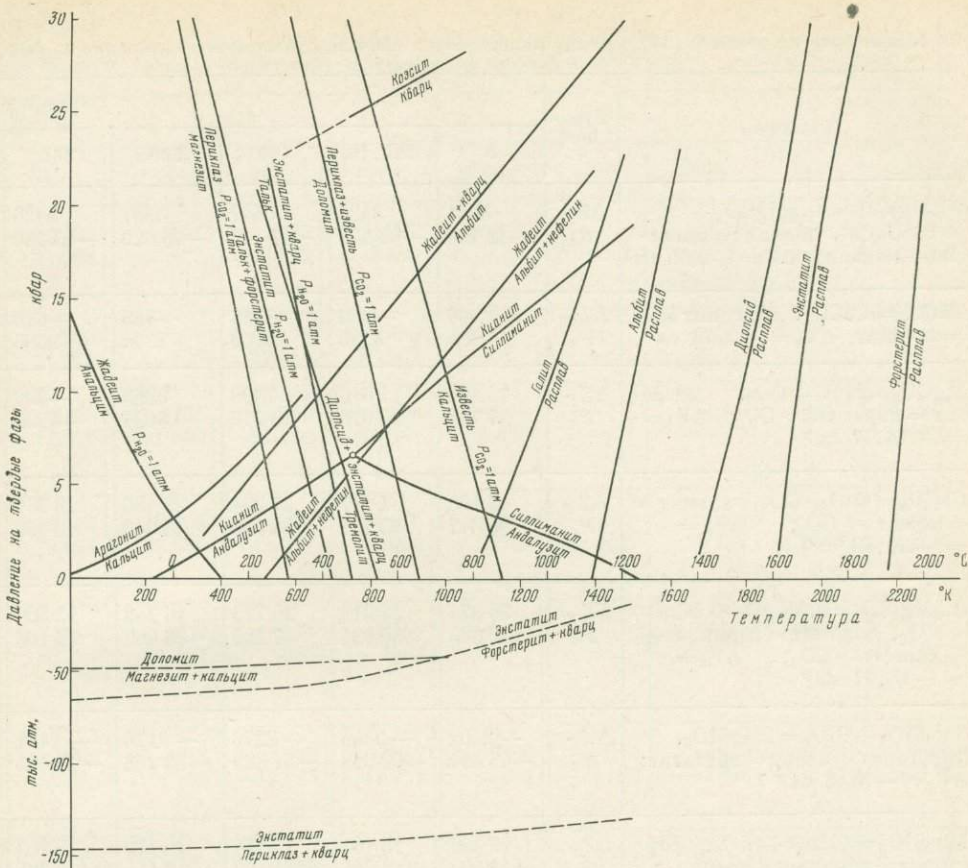
В полиморфных превращениях минералов, которые могут характеризоваться небольшими тепловыми эффектами, прямая зависимость температуры и теплового эффекта не всегда выдерживается. Например, превращения кремнезема характеризуются таким рядом ($\Delta H_{T_{пр.в}}^0$ в кал):



$$\Delta H_{848}^0 = 150 \quad \Delta H_{1140}^0 = 120 \quad \Delta H_{1743}^0 = 50$$



$$\Delta H_{1883}^0 = 2040 \quad \Delta H_{2001}^0 = 1840$$



Фиг. 5. Поля устойчивости минералов на диаграмме $P_s - T$ при стандартном давлении H_2O и CO_2

В этом ряду отсутствует строгая прямая зависимость теплового эффекта от температуры превращений, но в общем высокотемпературные превращения характеризуются несравнимо более значительными тепловыми эффектами, чем относительно низкотемпературные превращения.

В минералах широко распространены, хотя и слабо изучены, превращения, в которых тепловые эффекты вообще не устанавливаются (равны нулю или находятся за пределами точности измерений). Эти превращения фиксируются скачками теплоемкости, например, в нефелине:

$$\begin{aligned} \alpha \rightleftharpoons \beta \quad \Delta H_{467}^0 &= 0, & \Delta C_{P467}^0 &= -5,32 \text{ кал}, \\ \beta \rightleftharpoons \gamma \quad \Delta H_{1180}^0 &= 0, & \Delta C_{P1180}^0 &= -3,05 \text{ кал}. \end{aligned}$$

Таким образом, тепловые эффекты лишь в грубом приближении характеризуют термическую устойчивость минералов. Более точные выводы можно сделать на основе детального сопоставления в широком температурном интервале свободных энергий атомизации минералов и продуктов их разрушения или превращения. С этой целью рассчитаем возможные реакции между минералами и их ΔZ_T^0 по разности свободных энергий атомизации минералов. Знаком ΔZ_T^0 определяется стабильность соединений правой или левой сторон реакции при данной температуре и стандартном давлении,

Свободные энергии реакций (ΔZ_T^0) между минералами и значения равновесного давления на твер

Реакция	Функ- ции	Темпера				
		0	298,15	400	500	600
$(\text{CaMg})\text{CO}_3 = 0,5\text{MgCO}_3 + 0,5\text{CaCO}_3$, доломит=магнезит + кальцит; $\Delta V_s = +0,30 \text{ см}^3$	ΔZ_T P_s	3541 -48 739	3522 -48 478	3447 -47 446	3387 -46 620	3326 -45 780
$\text{CaCO}_3 = \text{CaCO}_3$, арагонит = кальцит; $\Delta V_s = +2,78 \text{ см}^3$	ΔZ_T P_s	-9 134	-239 3550	-348 5169	-485 7204	-640 9506
$\text{MgCO}_3 = \text{MgO} + \text{CO}_2$, магнезит = периклаз + CO_2 ; $\Delta V_s = -16,77 \text{ см}^3$	ΔZ_T P_s	23 467 57 783	11 646 28 676	7398 18 216	3263 8034	-809 -1992
$\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$, кальцит = известь + CO_2 ; $\Delta V_s = -20,18 \text{ см}^3$	ΔZ_T P_s	42 198 86 347	31 147 63 734	27 254 55 768	23 480 48 046	19 768 40 450
$(\text{CaMg})\text{CO}_3 = 0,5\text{MgO} + 0,5\text{CaO} + \text{CO}_2$, доломит = периклаз + известь + CO_2 ; $\Delta V_s = -18,17 \text{ см}^3$	ΔZ_T P_s	36 374 82 663	24 919 56 631	20 773 47 209	16 759 38 086	12 806 29 103
$\text{Mg}_2\text{SiO}_4 + \text{SiO}_2 = 2\text{MgSiO}_3$, форстерит + кварц = энстатит; $\Delta V_s = -3,42 \text{ см}^3$	ΔZ_T P_s	-2402 -65 254	-2305 -62 618	-2278 -61 885	-2178 -59 168	-2151 -58 435
$\text{Mg}_2\text{SiO}_4 = 2\text{MgO} + \text{SiO}_2$, форстерит = периклаз + кварц; $\Delta V_s = +1,52 \text{ см}^3$	ΔZ_T P_s	15 206 -413 093	15 167 -412 034	15 144 -411 408	15 170 -412 115	15 103 -410 295
$\text{MgSiO}_3 = \text{MgO} + \text{SiO}_2$, энстатит = периклаз + кварц; $\Delta V_s = +2,47 \text{ см}^3$	ΔZ_T P_s	8804 -147 183	8736 -146 046	8711 -145 628	8674 -145 010	8627 -144 224
$\text{Al}_2\text{SiO}_5 = \text{Al}_2\text{SiO}_5$, кианит = андалузит; $\Delta V_s = +7,43 \text{ см}^3$	ΔZ_T P_s	288 -1600	-134 +745	-346 2023	-600 3335	-834 4635
$\text{Al}_2\text{SiO}_5 = \text{Al}_2\text{SiO}_5$, кианит = силлиманит; $\Delta V_s = +5,80 \text{ см}^3$	ΔZ_T P_s	952 -6778	400 -2848	94 -669	-205 +1460	-500 3560
$\text{Al}_2\text{SiO}_5 = \text{Al}_2\text{SiO}_5$, андалузит = силлиманит; $\Delta V_s = -1,63 \text{ см}^3$	ΔZ_T P_s	664 16 821	534 13 528	458 11 602	395 10 007	334 8461
$\text{Al}_2\text{SiO}_5 = \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$, силлиманит = корунд + кварц; $\Delta V_s = -1,65 \text{ см}^3$	ΔZ_T P_s	811 20 296	936 23 424	1017 25 452	1092 27 328	1155 28 905
$\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{NaAlSi}_2\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$, анальцим = жадеит + H_2O ; $\Delta V_s = -36,52 \text{ см}^3$	ΔZ_T P_s	12 654 14 308	2240 2533	-1 -1	-2003 -2265	-3995 -4517
$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 = 3\text{MgSiO}_3 + \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, тальк = энстатит + кварц + H_2O ; $\Delta V_s = -17,20 \text{ см}^3$	ΔZ_T P_s	29 383 70 541	18 536 44 500	14 315 34 367	10 236 24 574	6209 14 906

дье фазы (P_s , в атм) при стандартном давлении газовой фазы ($P_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ атм}$ и $P_{\text{CO}_2} = 1 \text{ атм}$)

тура, °К									
	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500
	3267 -44 968	3191 -43 922	3137 -43 179	3087 -42 491	— —	— —	— —	— —	— —
	-806 11 972	-990 14 705	-1175 17 453	-1360 20 201	— —	— —	— —	— —	— —
	-4823 -11 875	-8768 -21 590	-12 655 -31 160	-16 474 -40 564	-20 239 -49 835	— —	— —	— —	— —
	16 106 32 957	12 504 25 586	8929 18 271	5405 11 060	1919 3927	-1528 -3127	-4954 -10 137	-8319 -17 022	— —
	8908 20 244	5059 11 497	1274 2895	-2448 -5563	— —	— —	— —	— —	— —
	-2044 -55 528	-1913 -51 970	-1738 -47 215	-1537 -41 755	-1336 -36 294	-1162 -31 567	-919 -24 966	-713 -19 370	-515 -43 991
	15 092 -409 996	15 101 -410 240	15 076 -409 561	15 057 -409 045	15 052 -408 909	15 066 -409 289	15 065 -409 289	15 123 -410 838	15 171 -412 442
	8568 -143 238	8507 -142 218	8407 -140 546	8297 -138 707	8194 -136 985	8144 -135 648	7992 -133 608	7918 -132 371	7843 -131 117
	-1061 5897	-1286 7147	-1498 8325	-1700 9448	-1903 10 576	-2106 11 704	-2296 12 760	-2498 13 883	-2 685 14 928
	-777 5532	-1046 7447	-1295 9220	-1530 10893	-1761 12 537	-1996 14 210	-2218 15 791	-2454 17 471	-2680 19 080
	284 7194	1240 6080	203 5142	170 4307	142 3598	110 2786	78 1976	44 1115	5 126
	1197 29 956	1218 30 482	1192 29 831	1143 28 605	1090 27 278	1046 26 177	1003 25 101	983 24 601	945 23 650
	-5952 -6730	-7905 -8938	-9858 -11 146	-11 789 -13 330	-13 733 -15 528	-15 582 -17 618	— —	— —	— —
	2253 5409	-1647 -3954	-5502 -13 209	-9232 -22 164	-13 997 -33 603	— —	— —	— —	— —

Таблица 17

Реакция	Функции	Темпера				
		0	298,15	400	500	600
$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2 + Mg_2SiO_4 =$ $= 5MgSiO_3 + H_2O$, тальк + фор- стерит = энстатит + H_2O , $\Delta V_s =$ $= -20,62 \text{ см}^3$	ΔZ_T P_s	26 981	16 231	12 037	8058	4058
		54 031	32 504	24 105	16 137	8126
$Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2 = 5MgSiO_3 +$ $+ 2CaSiO_3 + SiO_2 + H_2O$, тремо- лит = энстатит + волласто- нит + кварц + H_2O ; $\Delta V_s =$ $= -13,03 \text{ см}^3$	ΔZ_T P_s	—	32 360	27 864	23 481	19 191
		—	102 551	88 302	74 413	60 818
$Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2 =$ $= 2CaMgSi_2O_6 + 3MgSiO_3 +$ $+ SiO_2 + H_2O$, тремолит = дио- псид + энстатит + кварц + H_2O ; $\Delta V_s = -23,65 \text{ см}^3$	ΔZ_T P_s	—	20 106	15 988	12 051	8219
		—	35 105	27 915	21 041	14 350

а абсолютным значением — величина смещенности реакций, которая может быть компенсирована давлением на твердые фазы (P_s), и таким образом определяются условия равновесия (например, при постоянстве ΔV_s):

$$\Delta Z_T + \frac{\Delta V_s P_s}{41,293} = 0.$$

Для реакций с участием летучих компонентов эти условия отвечают стандартному давлению на флюид (H_2O или CO_2). Результаты расчета приведены в табл. 17 и на диаграмме фиг. 5, на которой выделена и мнимая область отрицательных значений давления на твердые фазы. Отрицательные значения равновесного P_s реакций свидетельствуют о том, что соответствующие равновесия никогда не достигаются в условиях реальных значений температуры и давления. Положение их в мнимой области отрицательных давлений исключает устойчивость ассоциаций периклаза и форстерита с кварцем, магнезита с кальцитом и т. д., так как повсеместно устойчивы эквивалентные им по составу минералы — энстатит, доломит и др.

В области положительных значений давления на минералы наметились реальные поля устойчивости минералов по реакциям дегидратации (устойчивость анальцима, талька, тремолита), декарбонизации (устойчивость магнезита, доломита, кальцита), твердофазовым реакциям (поля кальцита, арагонита, кианита, андалузита, силлиманита и др.) и реакциям плавления (устойчивость галита, альбита и др.). Для сопоставления на диаграмму нанесены равновесия жадеита и коэсита. Приводимые данные нуждаются в некоторых замечаниях. По расчету получается неограниченная устойчивость кальцита при стандартном давлении, что несколько отличается от имеющихся данных Джамисона (Красек, 1963), согласно которым арагонит устойчив при температуре ниже $79^\circ K$ ($P = 1 \text{ атм}$). Приводимые в табл. 17 цифры по кальцит-арагонитовому равновесию нуждаются, по-видимому, в поправках в области высокого давления, так как расчет произведен при допущении постоянства объемного эффекта реакции. Последовательность и температуры реакций гидратации и карбонизации, намеченные на диаграмме, в общем хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными. Наиболее существенны расхождения в части устойчивости талька и тремолита, для которых определи-

(окончание)

тура, °K									
700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500	
209	-3560	-7240	-10 769	-15 333	—	—	—	—	
418	-7129	-14 498	-21 566	-30 705	—	—	—	—	
15 050	10 965	6881	2921	-930	—	—	—	—	
47 694	34 749	21 806	9257	-2947	—	—	—	—	
4554	847	-2883	-6561	-10 150	—	—	—	—	
7951	1479	-5034	-11 456	-17 722	—	—	—	—	

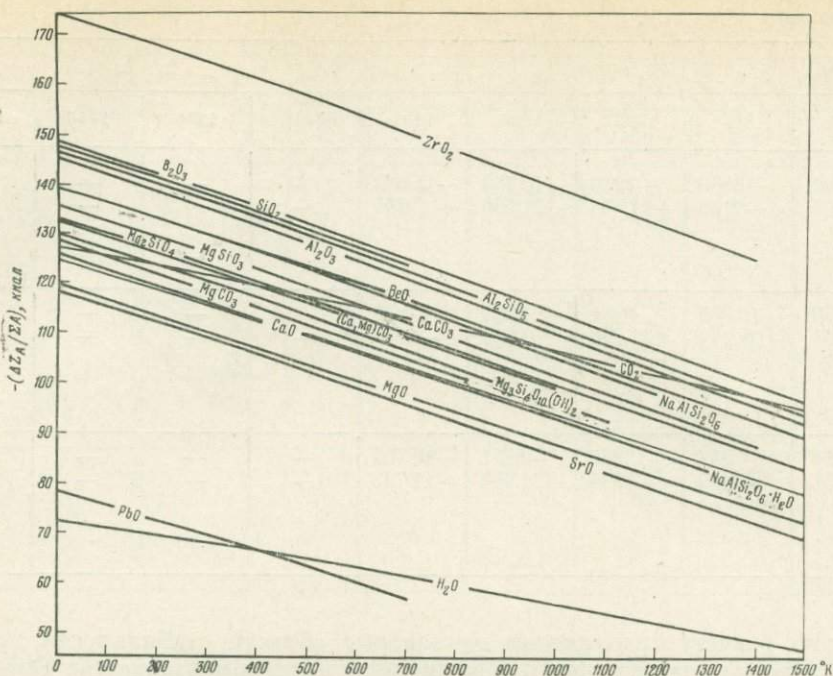
лись по расчету практически одинаковые области стабильности, причем более низкотемпературные по сравнению с экспериментальными данными. Но они хорошо согласуются с условиями нахождения этих минералов в горных породах.

Свободные энергии рассмотренных минеральных равновесий рассчитаны по разности величин энергий кристаллических решеток минералов, и при этом безразлично, выражаются ли эти величины посредством реакций образования минералов ионного газа ($U_T^0 = -\Delta Z_i^0$), атомного газа ($E_T^0 = -\Delta Z_A^0$), элементов в стандартном состоянии (ΔZ_T^0) или окислов ($\Delta Z_{ок}^0$). Но при рассмотрении физических свойств минералов свободная энергия атомизации ($E_T^0 = -\Delta Z_A^0$) имеет преимущество перед другими величинами, наиболее правильно отображая прочность химических связей в минерале. Для сопоставления минералов по прочности связей рассмотрим энергию атомизации, поделенную на число атомов, составляющих минерал ($-\Delta Z_A^0 / \Sigma A$). Эти величины (фиг. 6) показывают, что в ряду рассматриваемых минералов самым прочным соединением является двуокись циркония (ZrO_2), а в глётте и массивоте (PbO) обнаруживаются наиболее слабые связи между атомами. Остальные минералы располагаются в закономерной последовательности между этими крайними состояниями химической связи в минералах: $ZrO_2 - SiO_2 - B_2O_3 - Al_2SiO_5 - Al_2O_3 - BeO - NaAlSi_2O_6 - MgSiO_3 - CaCO_3 - Mg_2SiO_4 - CaMg_5Si_8O_{22} - (CaMg)CO_3 - MgCO_3 - CaO - NaAlSi_2O_6 \cdot H_2O - MgO - SrO - PbO$.

В заключение рассмотрим некоторые другие функции, определяющие термодинамическую устойчивость минералов. В связи с этим остановимся на эффективных значениях изобарных потенциалов — теплосодержании

$$(H_T^0 - H_0^0) = \int_0^T C_p dT \text{ и потенциале Гиббса } (Z_T^0 - Z_0^0) = \int_0^T S_T dT, \text{ связанных}$$

соотношением $(Z_T^0 - Z_0^0) = (H_T^0 - H_0^0) - TS_T^0$. В эти выражения входят изобарные потенциалы Z_T , которыми наиболее непосредственно определяется устойчивость минералов. Поскольку абсолютные значения изобарных потенциалов вычислить невозможно, они отсчитываются от некоторых условных уровней Z_0^0 , которые неодинаковы для различных минералов и их модификаций. Поэтому для определения устойчивости эффективные значения

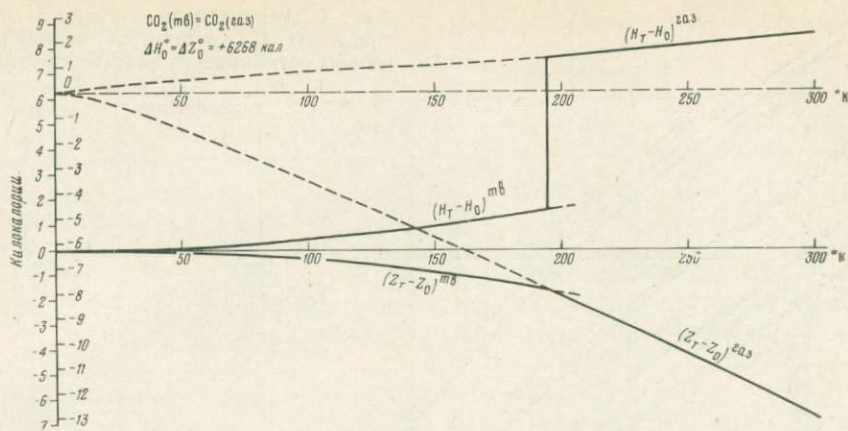


Фиг. 6. Свободная энергия атомизации минералов в расчете на 1 атом

$$\left(- \frac{\Delta Z_A^0}{\Sigma A} \right)$$

изобарных потенциалов минералов ($Z_T^0 - Z_O^0$) и продуктов ($Z_T^0 - Z_O^0$) их разрушения или превращения необходимо привести в соответствие. Это можно сделать или смещением шкал отсчета величин ($Z_T^0 - Z_O^0$), или вычислением на их основе приведенных значений термодинамических потенциалов (Z_O). Первый вариант рассмотрим на примере фазовых превращений CO_2 . При стандартном давлении область устойчивости жидкой CO_2 настолько незначительна, что ею можно пренебречь: при температуре $194,67^\circ\text{K}$ твердый CO_2 переходит в газообразное состояние с поглощением 6030 кал тепла (Kelley, 1950). По приращению теплосодержания CO_2 в точке сублимации определяем энергетический эффект превращения при 0°K по формуле $\Delta Z_O^0 = \Delta H_O^0 = \Delta H_{197,67}^0 - \Delta(H_{197,67}^0 - \Delta H_O^0) = 6030 - (-238) = 6268$ кал. В табл. 18 приводятся теплосодержание, энтропия и эффективные изобарные потенциалы твердой и газообразной CO_2 при стандартном давлении. Символами $H'_O = Z'_O$ и $H''_O = Z''_O$ обозначены точки начала отсчета величин H'_T и Z'_T для твердой и газообразной фаз соответственно. Они связаны соотношением $Z''_O - Z'_O = \Delta Z_O^0 = 6268$ кал. На эту величину необходимо сместить шкалы отсчета термодинамических функций твердой и газообразной фаз относительно друг друга, чтобы определить термическую устойчивость фаз по величинам $Z'_T - Z'_O$, как показано на графике (фиг. 7). Точка сублимации определяется пересечением кривых $Z'_T - Z'_O$ твердой и газообразной фаз (устойчивы фазы с более низкой величиной термодинамического потенциала). Потенциалы $Z'_T - Z'_O$ можно привести к единой системе отсчета, приняв за нуль Z''_O одной из фаз:

$$Z_p = (Z'_T - Z'_O)_1 = (Z'_T - Z'_O) + \Delta Z_O^0.$$



Фиг. 7. Схема изобарных потенциалов твердого и газообразного CO_2 при стандартном давлении

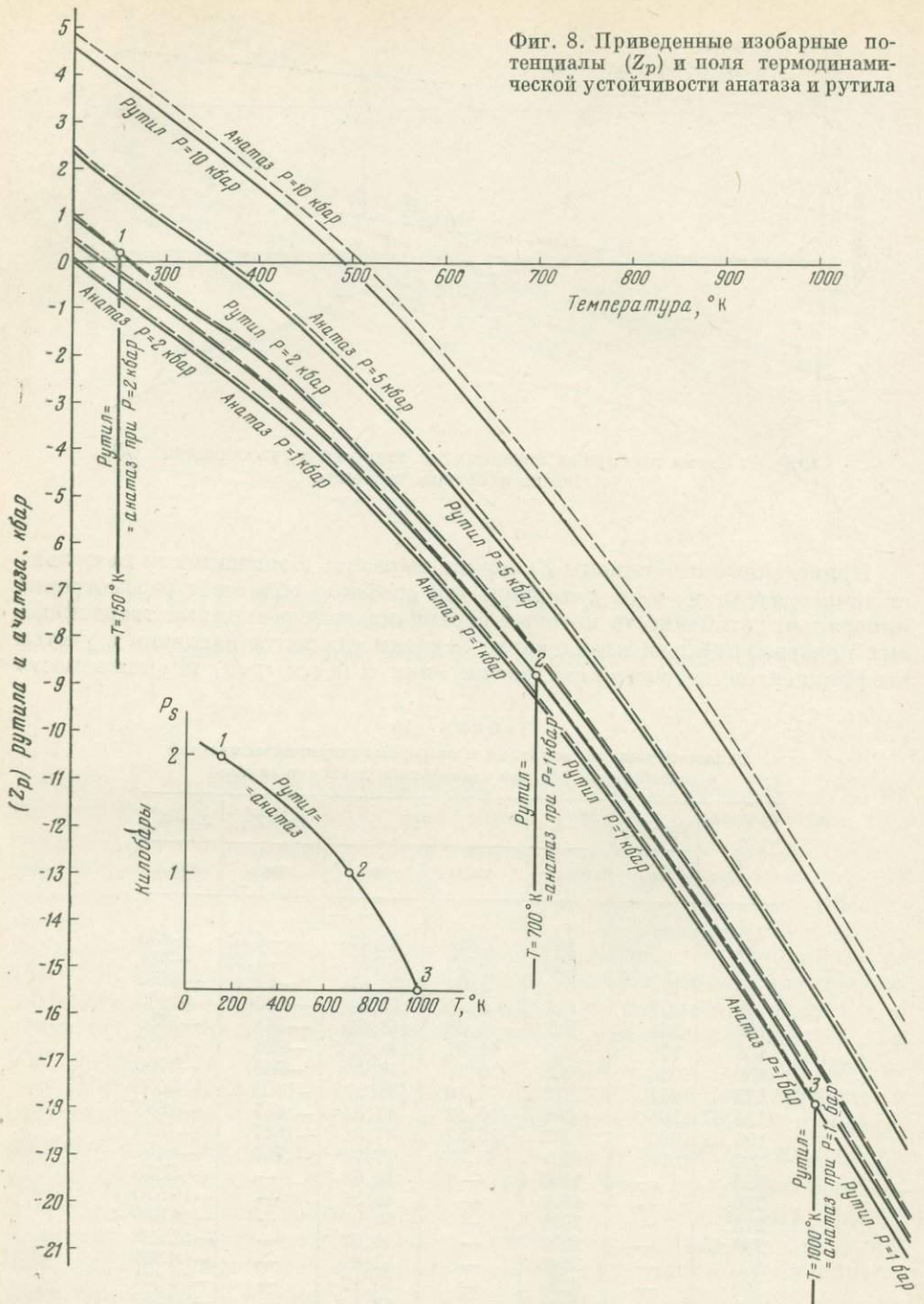
Приведенные потенциалы Z_p можно выразить в зависимости не только от температуры, но и от давления, что особенно облегчает рассмотрение минералов, устойчивость которых ограничивается реакциями твердофазовых превращений или плавлением. Зависимость их от давления с учетом коэффициентов термического расширения α (в $\text{см}^3/\text{град}$) и сжимаемости

Таблица 18

Теплосодержание, энтропия и изобарные потенциалы твердой и газообразной CO_2 при стандартном давлении (в ккал)

$T, ^\circ\text{K}$	$H_T - H'_O$		S_T		$Z_T - Z'_O$	
	тв.	газ.	тв.	газ.	тв.	газ.
10	0,55	132	0,098	(26,49)	-0,43	-133
25	15,22	250	0,87	(33,25)	-6,53	-581
50	121	453	3,66	(38,67)	-62,1	-1480
75	302	650	6,51	(41,81)	-186	-2486
100	525	802	9,08	(43,55)	-383	-3553
125	776	957	11,31	(44,93)	-638	-4659
150	1050	1108	13,31	(46,03)	-946	-5796
175	1347	1255	15,14	(46,93)	-1303	-6958
194,67	1603	1365	(16,52)	47,53	-1617	-7885
194,67	1603	1365	(16,52)	47,53	-1617	-7885
200	1670	1407	(16,85)	47,74	-1700	-8141
225	—	1603	—	48,66	—	-9345
250	—	1807	—	49,51	—	-10570
275	—	2019	—	50,31	—	-11816
298,15	—	2239	—	51,07	—	-12988
400	—	3196	—	53,82	—	-18334
500	—	4224	—	56,12	—	-23834
600	—	5324	—	58,12	—	-29547
700	—	6482	—	59,90	—	-35449
800	—	7690	—	61,51	—	-41522
900	—	8938	—	62,98	—	-47747
1000	—	10220	—	64,33	—	-54113
1100	—	11530	—	65,58	—	-60610
1200	—	12865	—	66,74	—	-67228

Фиг. 8. Приведенные изобарные потенциалы (Z_p) и поля термодинамической устойчивости анатаза и рутила



β (в $\text{см}^3/\text{атм}$) выражается уравнением: $Z_p = Z_{p=1} + \int_1^p V dp = Z_{p=1} + P\{V_{298}^0(1 - \beta P) [1 + \alpha(T - 298)]\}$, но при невысоких давлениях и температурах часто достаточен расчет при допущении постоянства объема минералов: $Z_p = Z_{p=1} + PV$.

Значения $Z_T^0 - Z_O^0$ для минералов приводились выше (см. табл. 10, 12 и 14). Из числа их рассмотрим полиморфные модификации TiO_2 — ана-

Таблица 19

Приведенные термодинамические потенциалы (в кал) анатаза и рутила при различных давлениях

Минерал	Функции	Температура, °К							
		0	298,15	400	500	700	900	1100	1300
TiO ₂ , анатаз; ΔV = 0,49044 кал/бар	-(Z _T ⁰ - Z _O ⁰)	0	1494	2941	4757	9312	14 845	21 191	28 181
	Z _{P=1 бар}	0	1494	2941	4757	9312	14 845	21 191	28 181
	Z _{P=1 кбар}	+490	-1004	-2451	-4267	-8822	-14 355	-20 701	-27 691
	Z _{P=2 кбар}	+980	-514	-1961	-3777	-8332	-13 865	-20 211	-27 201
	Z _{P=5 кбар}	+2450	+956	-491	-2307	-6862	-12 395	-18 741	-25 731
	Z _{P=10 кбар}	+4904	+3410	+1963	+147	-4408	-9941	-16 287	-23 277
TiO ₂ , рутил; ΔV = 0,44981 кал/бар	-(Z _T ⁰ - Z _O ⁰)	0	1518	2976	4803	9363	14 938	21 281	28 274
	Z _{P=1 бар}	+91	-1427	-2885	-4712	-9272	-14 847	-21 190	-28 183
	Z _{P=1 кбар}	+541	-977	-2435	-4262	-8822	-14 397	-20 740	-27 733
	Z _{P=2 кбар}	+991	-527	-1985	-3812	-8372	-13 947	-20 290	-27 283
	Z _{P=5 кбар}	+2341	+823	-635	-2462	-7022	-12 597	-18 940	-25 933
	Z _{P=10 кбар}	+4589	+3071	+1613	-214	-4774	-10 349	-16 692	-23 685

таз и рутил. В реакции между ними: $Z_{298} = 67$ кал (Robie, Waldbaum, 1968), $\Delta(Z_{298}^{\circ} - Z_{O}^0) = -24$ кал, $\Delta Z_{O}^0 = \Delta Z_{298} - \Delta(Z_{298}^0 - Z_{O}^0) = 91$ кал. Приведенные потенциалы при стандартном давлении:

$$Z_{P=1} = (Z_T^0 - Z_O^0)_{\text{анатаз}} = (Z_T^0 - Z_O^0)_{\text{рутил}} + 91.$$

Результаты расчета зависимости их от давления приводятся в табл. 19. Сопоставление величин Z_P непосредственно определяет температурные интервалы устойчивости анатаза и рутила при различных давлениях, что показано на диаграммах фиг. 8. Пересечениями изобар термодинамических потенциалов на графике $Z_P - T$ определяются условия равновесия этих минералов.

Функции Z_P и $(Z_T^0 - Z_O^0)$ имеют преимущество перед величинами ΔZ_i^0 , ΔZ_A^0 , ΔZ_T^0 и др., так как они не связаны с формальными реакциями с участием газов, а полностью определяются термодинамическими свойствами минералов и энергетическими эффектами их превращений.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- Берч Ф., Шерер Д., Снайсер Г. Справочник для геологов по физическим константам. ИЛ, 1949.
- Гурвич Л. В., Хачкуразов Г. А. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Т. I и II. Госхимиздат, 1962.
- Минералы. Справочник. Т. I. Под ред. Ф. В. Чухрова и Э. М. Бонштедт-Куплетской. Изд-во АН СССР, 1963.
- Ормонт Б. Ф. О неточном использовании в литературе понятия энергии решетки и целесообразности введения понятия энергии атомизации твердого тела.— Ж. физ. хим., 1957, 31, вып. 2.
- Поваренных А. С. Зависимость твердости минералов от состояния химической связи.— Докл. АН СССР, 1957, 112, № 6.
- Сиенко М., Плейн Р., Хестер Р. Структурная неорганическая химия. Изд-во «Мир», 1968.
- Справочник химика. Т. II. Изд-во «Химия», 1964.
- Урусов В. С. К вопросу об использовании понятия энергии кристаллической решетки.— Геохимия, 1956, № 5.
- Урусов В. С., Щербина В. В. Энергетические характеристики и геохимическое поведение титанатов.— Геохимия, 1966, № 10.

- Шмидт Ю. А.* О зависимости свойств щелочносиликатных стекол от состава.— В кн. «Стеклообразное состояние». Изд-во АН СССР, 1960.
- Clark S. P.* High-pressure equilibria. Handbook of Physical Constants.— Mem. Geol. Soc. America, 1966, № 97.
- Kelley K. K.* Contributions to the data on theoretical metallurgy.— Bull. U. S. Bureau Mines, 1950, № 477.
- Kelley K. K.* High-Temperature heat-content, heat-capacity, and entropy data for the elements and inorganic compounds.— Bull. U. S. Bureau Mines, 1960, № 584.
- Kracek F. C.* Melting and transformation temperatures of minerals and allied substances. Contributions to geochemistry.— U. S. Geol. Surv. Bull., 1963, № 1144-D.
- Robie R. A., Waldbaum D. R.* Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298, 15° K (25,0° C) and one atmosphere (1,013 bars) pressure and at higher temperature. Washington, U. S. Govt. Print. Office, 1968.

Г. Т. ОСТАПЕНКО

Всесоюзный научно-исследовательский институт
синтеза минерального сырья, г. Александров

О ХИМИЧЕСКОМ РАВНОВЕСИИ УПРУГО ДЕФОРМИРОВАННОГО ТВЕРДОГО ТЕЛА С ФЛЮИДОМ

Специфика метаморфических процессов состоит, как известно, в том, что они протекают в твердом состоянии и в присутствии поровых флюидов (жидких и газообразных), основными компонентами которых являются вода и углекислота. Та или иная метаморфическая минеральная ассоциация в земной коре — это совокупность тесно соприкасающихся между собой зерен минералов в деформированном состоянии, между которыми имеется некоторый заполненный флюидом поровый объем, незначительный в сравнении с объемом породы (всего порядка нескольких процентов). В связи с такими условиями метаморфизма вопросы термодинамики деформированного твердого тела, соприкасающегося с флюидом и другими твердыми телами, представляют несомненный петрологический интерес и являются предметом обсуждения (Mac Donald, 1957; Тернер, Ферхуген, 1961).

Теория равновесия упруго деформированного твердого тела с флюидом разработана Дж. В. Гиббсом (1950). В этой теории отдельно рассматривается как случай, когда твердые тела подвержены гидростатическому давлению, так и случай, когда твердые тела находятся в состоянии сложной деформации и напряжения.

В первом случае для вариации внутренней энергии твердого тела, которое мы для простоты будем считать однокомпонентным, используется выражение в обычной форме:

$$d\epsilon_s = td\eta_s + PdV_s + \mu_s dm_s, \quad (1)$$

где ϵ_s , η_s , V_s , m_s — внутренняя энергия, энтропия, объем и масса твердого тела t , P , μ_s — температура, давление и химический потенциал твердого тела на поверхности, по которой оно соприкасается с жидкостью. При этом химический потенциал твердого тела остается постоянным по всей поверхности, окружающей твердое тело, и, как сейчас обычно принимается, имеет то же значение во всем твердом теле.

При рассмотрении равновесия сложным образом деформированного твердого тела с флюидом (второй случай) Дж. В. Гиббс уже не пользуется термином «химический потенциал вещества твердого тела в самом твердом теле». В этом случае для вариации внутренней энергии твердого тела, соприкасающегося с флюидом, в теории Дж. В. Гиббса применяется выражение, которое в несколько иных обозначениях имеет следующий вид:

$$d\epsilon_s = td\eta_s \sum \delta W_s^{\text{деформ}} + \epsilon_v dV_{\text{обм}}, \quad (2)$$

где $\sum \delta W_s^{\text{деформ}}$ — сумма работ всех механических сил, вызывающих упругую деформацию твердого тела; ϵ_v — энергия, приходящаяся на единицу объема твердого тела; $dV_{\text{обм}}$ — изменение объема твердого тела на грани-

це с флюидом за счет обмена массой с последним, т. е. за счет растворения твердого тела или за счет осаждения на нем вещества из флюида. Согласно Дж. В. Гиббсу:

$$dV_{\text{обм}} = \delta S \cdot \delta N,$$

где δS — элемент поверхности твердого тела на границе с флюидом; δN — изменение положения этой поверхности (по нормали к ней), вызванное прибавлением или удалением вещества.

Введение члена $\epsilon_v dV_{\text{обм}}$ в уравнение (2) для вариации внутренней энергии позволяет самым общим образом подойти к вопросу о равновесии твердого тела с флюидом. Именно благодаря введению этого члена Дж. В. Гиббс получил условие химического равновесия (т. е. равновесие относительно массообмена между фазами) для твердого, упруго деформируемого тела с соприкасающимся с ним флюидом. Для однокомпонентного твердого тела это условие равновесия имеет следующий вид (Гиббс, 1950, стр. 259):

$$\frac{\epsilon_s - t\eta_s + P_f V_s}{m_s} = \mu_f, \quad (3)$$

где P_f — давление флюида, соприкасающегося с твердым телом; μ_f — химический потенциал вещества твердого тела во флюиде; t — температура, имеющая одно и то же значение во флюиде и в твердом теле. Энергия, энтропия и объем твердого тела определяются его деформацией.

Если воспользоваться указанным выше методом Дж. В. Гиббса и рассмотреть равновесие флюида с твердым телом в условиях его гидростатического сжатия ², то легко видеть, что при равновесии также

$$\frac{\epsilon_s^* - t\eta_s^* + P_f \check{V}_s}{m_s^*} = \mu_f, \quad (4)$$

где звездочка на обозначениях энергии, энтропии, объема и массы показывает, что твердое тело подвергается гидростатическому давлению.

Левая часть формулы (4) является, как известно, выражением химического потенциала компонента — фазы, испытывающей гидростатическое давление, т. е.

$$\frac{\epsilon_s^* - t\eta_s^* + P_f \check{V}_s}{m_s^*} = \mu_s, \quad (5)$$

и, следовательно, в этом случае $\mu_s = \mu_f$.

По аналогии можно предположить, что левая часть уравнения (3) также определяет химический потенциал однокомпонентного твердого тела. Но это значение химического потенциала вещества твердого тела должно относиться, конечно, не ко всему твердому телу ³, а лишь к его

¹ Вместо выражения $\epsilon_v dV_{\text{обм}}$ можно, очевидно, с таким же успехом воспользоваться членом $\epsilon_m dm_{\text{обм}}$, где ϵ_m — энергия, приходящаяся на единицу массы; $dm_{\text{обм}}$ — вариация массы твердого тела за счет обмена с флюидом.

² В этом случае вариация внутренней энергии твердого тела будет определяться выражением

$$d\epsilon_s^* = t d\eta_s^* - P_f d\check{V}_s^{\text{деформ}} + \epsilon_v^* dV_{\text{обм}}^*$$

где $d\check{V}_s^{\text{деформ}}$ — изменение объема твердого тела за счет деформации в условиях гидростатического давления.

³ Интересно отметить, что Дж. В. Гиббс (1950, стр. 127), говоря о равенстве химических потенциалов компонентов в жидкости и твердом теле (при его гидростатическом сжатии), писал, что химический потенциал компонента в твердом теле относится к поверхности твердого тела на его границе с флюидом.

поверхности, по которой оно соприкасается с флюидом, находящимся под давлением P_j .

В очень интересной работе Мак-Дональда (Mac Donald, 1957) считается само собой разумеющимся, что при рассмотрении равновесия деформированного твердого тела с флюидом можно пользоваться термином «химический потенциал компонента в твердом теле». Однако нам кажется, что при введении этого термина в термодинамику следует, очевидно, показать, что при этом получается полное соответствие с теорией Дж. В. Гиббса.

Рассмотрим, следуя Дж. В. Гиббсу, следующую модель: кубик твердого тела сжимается тремя флюидами в направлении трех осей координат, перпендикулярных трем парам параллельных граней кубика. Твердое тело при этом находится в состоянии однородной деформации. Давления флюидов P_j^1, P_j^2, P_j^3 , действующие на параллельные грани, совпадают с направлениями главных напряжений в твердом теле. По Дж. В. Гиббсу, химические потенциалы вещества твердого тела будут иметь в трех флюидах разное значение в соответствии с уравнениями:

$$\left. \begin{aligned} \mu_f^1 &= \frac{\varepsilon_s - t\eta_s + P_j^1 V_s}{m_s} \\ \mu_f^2 &= \frac{\varepsilon_s - t\eta_s + P_j^2 V_s}{m_s} \\ \mu_f^3 &= \frac{\varepsilon_s - t\eta_s + P_j^3 V_s}{m_s} \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

(индексы 1, 2, 3 при μ_f отвечают жидкостям с давлениями соответственно P_j^1, P_j^2, P_j^3).

Полагая, что можно ввести понятие химического потенциала твердого тела на границе с флюидом, для вариации внутренней энергии кубика твердого тела напомним следующее выражение:

$$d\varepsilon_s = td\eta_s - x^2 (P_j^1 dx_1 + P_j^2 dx_2 + P_j^3 dx_3) + \mu_s^1 dm_s^1 + \mu_s^2 dm_s^2 + \mu_s^3 dm_s^3, \quad (7)$$

где x — ребро кубика; dx_1, dx_2, dx_3 — бесконечно малые смещения граней кубика, находящихся в контакте с флюидами, имеющими давления P_j^1, P_j^2, P_j^3 ; $x^2 (P_j^1 dx_1 + P_j^2 dx_2 + P_j^3 dx_3)$ — механическая работа при упругой деформации твердого тела; $\mu_s^1, \mu_s^2, \mu_s^3$ — химические потенциалы твердого тела на поверхностях, соприкасающихся с флюидами P_j^1, P_j^2 и P_j^3 ; dm_s^1, dm_s^2, dm_s^3 — бесконечно малые количества вещества твердого тела, которыми оно обменивается с флюидами, имеющими давления P_j^1, P_j^2, P_j^3 соответственно. Из уравнения (7) следует, что $\mu_s^1 = (\partial\varepsilon_s/\partial m_s^1)\eta_s, x_1, x_2, x_3, m_s^2, m_s^3; \mu_s^2 = (\partial\varepsilon_s/\partial m_s^2)\eta_s, x_1, x_2, x_3, m_s^1, m_s^3$ и, таким образом, $\mu_s^1 \neq \mu_s^2$, т. е. химические потенциалы вещества твердого тела различны для поверхностей, испытывающих различные давления флюидов.

Принтегрируем уравнение (7). Это означает, что кубик твердого тела увеличивается за счет увеличения его массы на соответствующих гранях 1, 2, 3. Пусть при этом увеличения масс m_s^1, m_s^2 и m_s^3 не очень велики и не очень разнятся между собой, чтобы можно было допустить, что при увеличении объема кубика условия его деформации почти не изменяются. Очевидно, что при увеличении масс m_s^1, m_s^2, m_s^3 величины $\varepsilon_s, \eta_s, V_s$ будут увеличиваться пропорционально суммарной массе $(m_s^1 + m_s^2 + m_s^3)$, так как ε_s, η_s и V_s одинаковы по всему кубiku твердого тела.

Суммарное увеличение $\varepsilon_s, \eta_s, V_s$ можно, очевидно, представить в виде сумм, составленных из трех слагаемых, каждое из которых пропорциональ-

но массам m_s^1 , m_s^2 и m_s^3 соответственно (т. е. $\varepsilon_s = \varepsilon_s^1 + \varepsilon_s^2 + \varepsilon_s^3$ и т. д.). Таким образом, результат интегрирования уравнения (7) можно представить следующим выражением: $\varepsilon_s^1 + \varepsilon_s^2 + \varepsilon_s^3 = t(\eta_s^1 + \eta_s^2 + \eta_s^3) - P_f^1 V_s^1 - P_f^2 V_s^2 - P_f^3 V_s^3 + \mu_s^1 m_s^1 + \mu_s^2 m_s^2 + \mu_s^3 m_s^3$, которое приведем к виду:

$$(\varepsilon_s^1 - t\eta_s^1 + P_f^1 V_s^1 - \mu_s^1 m_s^1) + (\varepsilon_s^2 - t\eta_s^2 + P_f^2 V_s^2 - \mu_s^2 m_s^2) + (\varepsilon_s^3 - t\eta_s^3 + P_f^3 V_s^3 - \mu_s^3 m_s^3) = 0. \quad (8)$$

В уравнении (8) выражения в скобках являются величиной, независимой от других, так как они пропорциональны значению одной из произвольных масс m_s^1 , m_s^2 , m_s^3 . Следовательно, выражения в скобках в уравнении (8) равны нулю, и мы получим следующее уравнение¹ для химических потенциалов твердого тела на границе с флюидами с разными давлениями P_f^1 , P_f^2 , P_f^3 :

$$\left. \begin{aligned} \mu_s^1 &= \frac{\varepsilon_s - t\eta_s + P_f^1 V_s}{m_s} \\ \mu_s^2 &= \frac{\varepsilon_s - t\eta_s + P_f^2 V_s}{m_s} \\ \mu_s^3 &= \frac{\varepsilon_s - t\eta_s + P_f^3 V_s}{m_s} \end{aligned} \right\}. \quad (9)$$

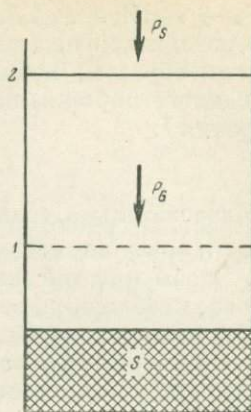
Как видно из уравнений (6) и (9), химический потенциал вещества твердого тела во флюиде и в самом твердом теле на границе с этим флюидом определяется одним и тем же выражением $\frac{\varepsilon_s - t\eta_s + P_f V_s}{m_s}$, которое, очевидно, не зависит от природы флюида, а также от того, флюид или твердые тела давят на остальные грани кубика твердого тела. Таким образом, введение понятия химического потенциала вещества твердого тела в самом твердом теле на противоречит теории Дж. В. Гиббса, если значение этого потенциала определяется уравнениями (9). Равновесие рассмотренного выше кубика твердого тела с тремя флюидами (физическая природа которых может быть совершенно различной) при разных давлениях P_f^1 , P_f^2 и P_f^3 может быть охарактеризовано, следовательно, либо уравнениями (6), либо аналогичными им уравнениями:

$$\left. \begin{aligned} \mu_f^1 &= \mu_s^1 \\ \mu_f^2 &= \mu_s^2 \\ \mu_f^3 &= \mu_s^3 \end{aligned} \right\}. \quad (10)$$

Дж. Ферхуген (Verhoogen, 1951; Тернер, Ферхуген, 1961), рассматривая твердое тело в условиях негидростатического сжатия и соприкосновения с флюидом, считает, что химический потенциал твердого тела имеет (при однородной деформации) одно и то же значение во всем его объеме и в соприкасающихся с ним жидкостях независимо от давления последних. Как видно, эта точка зрения полностью противоречит теории Дж. В. Гиббса, из которой следует, что одинаковые термодинамические свойства однородно деформированного твердого тела не означают одинаковой способности компонента твердого тела покидать последнее, если давление в соприкасающихся флюидах не остается одним и тем же.

¹ При этом индексы 1, 2, 3 при величинах ε_s , η_s , V_s , m_s можно отбросить, если отнести все выражения к одной и той же массе.

Этот вывод является весьма важным и принципиальным. Однако он далеко не очевиден. Поэтому интересно было бы дать для него более наглядное толкование, хотя бы за счет уменьшения строгости и общности. Это нетрудно сделать на примере рассмотрения равновесия твердое тело \rightleftharpoons пар (или жидкость \rightleftharpoons пар) в присутствии идеального инертного газа, оказывающего давление на конденсированную фазу и не растворяющегося в ней. По Герцфельду (Herzfeld, 1937), инертный газ в этом случае можно считать проникаемым поршнем, т. е. таким поршнем, который, оказывая давление на конденсированную фазу, в то же время совершенно не препятствует выходу молекул из нее со всей поверхности, по которой оказывается давление. Это понятие проникаемого поршня было использовано Герцфельдом (Herzfeld, 1937; Кричевский, 1952) для объяснения повышения упругости пара жидкости, на которую давит инертный газ. Он писал: «При испарении моля жидкости поршень, производящий давление на жидкость, опускается и сообщает вследствие этого движения повышенную скорость молекулам жидкости, отражающимся от него, так что благодаря энергии давления возникает количество теплоты PV^1 , которое вычитается из подводимой теплоты испарения». В результате этого при постоянной температуре упругость пара возрастает.



Фиг. 1. Система твердое вещество — пар в присутствии инертного газа

S — твердое тело; P_G — равновесное давление пара; P_s — давление инертного газа, действующее на твердое тело; 1 — поршень, проникаемый для инертного газа и непроницаемый для молекул пара; 2 — непроницаемый поршень, уравнивающий давление инертного газа

Основываясь на этих соображениях Герцфельда, рассмотрим вопрос более подробно. Предположим, что у нас имеется замкнутая однокомпонентная система, состоящая из двух фаз — твердого тела и его пара (фиг. 1). Давление пара (P_G) уравнивается полупроницаемым поршнем 1, который является непроницаемым для молекул пара и проникаемым для инертного газа. Давление инертного газа (P_s), когда он вводится в систему, поддерживается непроницаемым поршнем 2 (см. фиг. 1).

Сравним теплоты испарения твердого тела для первого случая, когда в системе нет инертного газа (т. е. $P_s = 0$), и второго, когда этот газ имеется и оказывает давление P_s на твердую фазу. Будем соответственно иметь (по первому началу термодинамики) при испарении 1 моль твердого тела:

$$\lambda = \Delta U' + W' = \Delta U' + P_G'(V_G - V_s'), \quad (11)$$

$$\lambda = \Delta U'' + W'' = \Delta U'' + P_G'V_G - (P_s + P_G')V_s'', \quad (12)$$

где λ и W — теплота и работа при испарении; ΔU — изменение внутренней энергии; V_G и V_s'' — мольные объемы пара и твердого тела; штрихи ' и '' относят величины к первому ($P_s = 0$) и второму ($P_s \neq 0$) случаям. Из уравнений (11) и (12) получаем, что изменение теплоты испарения твердого тела при воздействии на него добавочного давления инертного газа P_s равно:

$$\Delta\lambda = \lambda'' - \lambda' = \Delta U_s - [(P_s + P_G')V_s'' - P_G'V_s'], \quad (13)$$

где ΔU_s — изменение внутренней энергии твердого тела вследствие его сжатия давлением P_s (положительная величина); положительная величина

¹ P — давление проникаемого поршня на жидкость; V — мольный объем жидкости (Прим. автора).

$[(P_s + P'_G)V_s'' - P'_G V_s']$ — уменьшение работы расширения пара за счет произведенной над системой работы поршня при испарении твердого тела. Таким образом, избыточное давление инертного газа (или идеально пропнцаемого поршня) на твердую фазу приводит к уменьшению теплоты испарения ¹:

$$\Delta\lambda = \lambda'' - \lambda' < 0,$$

и, следовательно, если в системе при действии этого давления упругость паров P'_G остается неизменной, то произойдет полное испарение твердого тела. Чтобы при той же температуре сохранить равновесие твердое тело \rightleftharpoons пар, необходимо, очевидно, увеличить парциальное давление последнего. Найдем это увеличение. Предположим, что в исходном состоянии (когда $P_s = 0$) поршень 1 закреплен. При введении в систему инертного газа с давлением P равновесие будет нарушено, так как теплота испарения уменьшится, и начнется дополнительное испарение твердого тела ². При этом пар будет изотермически сжиматься. Когда давление пара возрастет настолько, что скорость процесса конденсации сравняется со скоростью испарения, наступит равновесие и перемещение поршня 2 под действием давления P_s прекратится. Таким образом, выигрыш в работе при испарении твердого тела (равный $[(P_s + P'_G)V_s'' - P'_G V_s']n$), который получается в системе за счет присутствия в ней инертного газа с давлением P_s , а также добавочная энергия молекул, переходящих в пар за счет упругого сжатия твердой фазы, равная $n \cdot \int_{P'_G}^{P'_G + P_s} P_s dV_s$, и являются источником той энергии, которая совершает работу изотермического упругого сжатия пара, равную $n \cdot RT \ln \frac{P''_G}{P'_G}$

(n — число молей твердого тела, перешедших в пар). Мы имеем, следовательно:

$$RT \ln \frac{P''_G}{P'_G} = \int_{P'_G}^{P'_G + P_s} P_s dV_s + (P_s + P'_G)V_s'' - P'_G V_s'. \quad (14)$$

Принимая пар за идеальный газ и учитывая, что при изотермическом сжатии твердого тела

$$\int_{P'_G}^{P'_G + P_s} P_s dV_s = U_s'' - U_s' - T(\eta_s'' - \eta_s'),$$

где U_s'' и U_s' , η_s'' и η_s' — внутренние энергии и энтропии твердого тела при давлении $(P_s + P'_G)$ и P'_G соответственно, получим, что изменение химического потенциала вещества твердого тела в газе определяется, в зависимости от давления последнего, следующим образом:

$$\mu''_G - \mu'_G = (U_s'' - T\eta_s'' + P''_G V_s'') - (U_s' - T\eta_s' + P'_G V_s'), \quad (15)$$

¹ Так как $|\Delta U_s| \ll |P_s V_s''|$, то с большой точностью можно считать, что $\Delta\lambda \cong P_s V_s''$. К аналогичному результату мы пришли ранее при рассмотрении реакций дегидратации (Остапенко, 1966). Таким образом, изложенное выше утверждение Герцфельда следует в общем считать приближенным, хотя практически точным.

² Другими словами, при этом будет нарушен энергетический баланс процессов испарения и конденсации. Испарение станет энергетически более выгодным, так как оно сопровождается смещением поршня 2 под действием давления P_s , что приводит к уменьшению потенциальной энергии системы.

где $P_G'' = P_s + P_G'$; μ_G'' и μ_G' — химические потенциалы вещества твердого тела в газе при давлениях P_G'' и P_G' соответственно, или

$$\left. \begin{aligned} \mu_G' &= U_s' - T\eta_s' + P_G' V_s' \\ \mu_G'' &= U_s'' - T\eta_s'' + P_G'' V_s'' \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

Уравнения (16) аналогичны уравнениям (6) Дж. В. Гиббса.

Как видно из рассмотрения этого частного примера равновесия¹, способность вещества твердого тела уходить во флюид, с которым оно соприкасается, действительно будет различной для тех поверхностей однородного деформированного твердого тела, которые находятся под разными давлениями флюида (в нашем примере флюид — это смесь инертного газа и пара). Над той поверхностью, которая находится под большим давлением флюида, упругость пара твердого тела больше, так как испарение в этом случае сопровождалось большим уменьшением потенциальной энергии поршня, давящего через флюид на твердую фазу и смещающегося при испарении². При этом, очевидно, упругость пара над той или иной гранью не зависит от того, флюиды или твердые тела оказывают давление на другие грани твердого тела.

Если на поверхность твердого тела, находящегося в равновесии с собственным паром, будет оказывать давление вместо инертного газа поршень из твердого материала с отверстиями («твердый» поршень; фиг. 2), то эффект этого давления, равного по величине тому же значению P_s , скажется лишь весьма незначительно на упругости пара. В отличие от модели с инертным газом (т. е. модели с идеально проницаемым поршнем) в этом случае (при достаточно большом давлении «твердого» поршня) испарение твердого тела возможно лишь с тех его участков, которые находятся против отверстий поршня. Поэтому при процессе испарения твердого тела такой поршень не смещается, и, следовательно, выигрыша в потенциальной энергии системы при этом не происходит. Изменение теплоты испарения от действия такого поршня будет равно:

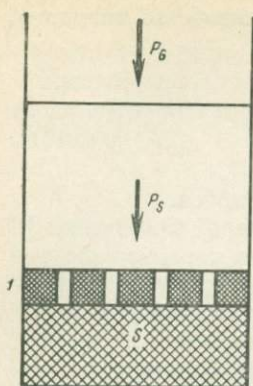
$$\Delta\lambda = \lambda'' - \lambda' = \Delta U_s - P_G'(V_s'' - V_s'), \quad (17)$$

где ΔU_s — изменение упругой энергии на поверхностных участках твердого тела, находящихся против отверстий «твердого» поршня; т. е. оно примерно на величину $P_s V_s''$ меньше, чем в случае, когда на твердое тело давит инертный газ (см. уравнение (13)). Поэтому увеличение давления пара твердого тела (за счет того, что участки твердого тела, находящиеся против отверстий поршня, получают некоторый запас упругой энергии и эта энергия рассеивается в паровой фазе) будет весьма незначительным (Остапенко, 1968).

Рассмотренные термодинамические закономерности химического равновесия упруго деформированного твердого тела с флюидом, вероятно, смогут найти применение при термодинамическом анализе метаморфических процессов. Так, Мак-Дональд (Mac Donald, 1957), основываясь на уравнениях (6) Дж. В. Гиббса, рассмотрел полиморфные переходы, а также процессы ориентированной кристаллизации минералов в присутствии порового раствора и при негидростатическом сжатии твердых фаз.

¹ Уравнение (14) и следующие из него уравнения (15) и (16) могут быть распространены на общий случай различных флюидов, если парциальные давления P_s и P_G заменить летучестями или активностями вещества твердого тела во флюиде.

² Смещение этого поршня практически не зависит от давления на другие поверхности твердого тела. Эффект этого давления скажется лишь на увеличении упругой энергии твердого тела, что приведет к добавочному (очень малому по величине) повышению упругости его пара.



Фиг. 2. Система твердое тело—пар в условиях избыточного давления на твердое тело «твердого» поршня с отверстиями
 S — твердое тело; P_s — давление «твердого» поршня (1), через отверстия которого твердое тело соприкасается с паром; P_G — равновесное давление пара

Им было показано, что в этих условиях зависимость температуры перехода от давления раствора подчиняется уравнению, практически совпадающему с уравнением Клаузиуса—Клапейрона, а избыточное давление других твердых тел на полиморфные модификации очень мало влияет на температуру превращения.

В опытах Дугласа и Гудмана (Douglas, Goudman, 1957) и В. И. Манихина (1967) на установке типа поршень — цилиндр (с отверстиями в цилиндре для выхода воды) сжимались при комнатной температуре образцы гипса. Кроме того, в опытах Дугласа и Гудмана образцы завертывались также в фильтровальную бумагу, затем в непроницаемую пленку и подвергались длительному сжатию в гидравлической среде.

Несмотря на значительную выдержку во времени (до 1—6 месяцев) образцы гипса воды не теряли.

В опытах автора специально с учетом кинетических факторов процесса исследовалась возможность смещения равновесия $3[\text{PbCO}_3] = [2\text{PbCO}_3 \cdot \text{PbO}] + \text{CO}_2$ под действием давления нагрузки. Опыты состояли в том, что таблетки из порошка природного церуссита сжимались (с помощью гидравлического пресса) в ячейке типа поршень —

цилиндр, которая помещалась в бомбу, где создавалось давление углекислого газа. Заметного смещения равновесия не было установлено.

Однако эти экспериментальные результаты, по-видимому, нельзя из-за их малочисленности рассматривать как окончательные, и поэтому дальнейшее проведение опытов в этом направлении было бы весьма желательно.

ЛИТЕРАТУРА

- Барт Т. Теоретическая петрология. ИЛ, 1956.
- Гиббс Дж. В. Термодинамические работы. Техтеориздат, 1950.
- Керн Р., Вайсброд А. Основы термодинамики для минералогов, петрографов и геологов. Изд-во «Мир», 1966.
- Кричевский И. Р. Фазовые равновесия в растворах при высоких давлениях. Химиздат, 1952.
- Манихин В. И. Влияние давления на равновесие в системах минералов мирабилит — тенардит и гипс — ангидрит. Автореф. канд. дисс. М., 1967.
- Остапенко Г. Т. Некоторые результаты изучения диссоциации гипса под давлением и их возможное значение для петрологии. — Геохимия, 1966, № 8.
- Остапенко Г. Т. Исследование дегидратации и декарбонатизации в условиях, отвечающих процессам метаморфизма. Автореф. канд. дисс. М., 1967.
- Остапенко Г. Т. О влиянии литостатического давления на метаморфические реакции дегидратации и декарбонатизации. — Геохимия, 1968, № 11.
- Тернер Ф., Ферхуген Дж. Петрология изверженных и метаморфических пород. ИЛ, 1961.
- Томпсон Дж. Б. мл. Термодинамические основы теории минеральных фаций. — В кн. «Вопросы теоретической и экспериментальной петрологии». ИЛ, 1963.
- Danielsson A. Das Calcit—Wollastonitgleichgewicht. — Geochim. et cosmochim. acta, 1950, 1, № 1.
- Douglas G. V., Goudman N. R. The deposition of gypsum and anhydrite. — Econ. Geol., 1957, 52, № 7.
- Herzfeld K. F. Thermodynamische und kinetische Betrachtungen über das Zustandekommen der Dampfdruckerniedrigung von Lösungen. — Phys. Z., 1937, № 1.
- Mac Donald G. J. F. Anhydrite—gypsum equilibrium relation. — Amer. J. Sci., 1953, 251.
- Mac Donald G. J. F. Thermodynamics of solids under nonhydrostatic stress with geologic application. — Amer. J. Sci., 1957, 255.
- Verhoogen J. The chemical potential of a stressed solid. — Trans. Amer. Geophys. Union, 1951, 32, № 2.

Н. Н. ПЕРЦЕВ

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

ПАРАГЕНЕЗИСЫ ПРИ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОМ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИИ

РАВНОВЕСИЕ ПРИ ПРОЦЕССАХ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ. ИНДИФФЕРЕНТНЫЕ МИНЕРАЛЫ

Замечательные закономерности минеральных ассоциаций магматических, метаморфических и метасоматических пород, т. е. пород, связанных с эндогенными процессами, объясняются наличием равновесных отношений между минералами, слагающими ассоциацию, и характерной направленностью, сменой одних ассоциаций другими в пространстве и во времени.

В минералогической практике под парагенезисом нередко понимают сообщество одновременно образованных, находящихся в соприкосновении друг с другом минералов. Для физико-химического анализа парагенезисов минералов такое определение не является полностью приемлемым. В нем не хватает условия равновесия между сосуществующими минералами данной ассоциации.

Условие равновесия не может подменяться условием одновременности образования, потому что одновременно образованные минеральные ассоциации могут быть метастабильными (при метастабильном образовании хотя бы одной фазы), а, с другой стороны, при последовательном образовании минералов между ними может сохраняться равновесие.

Таким образом, физико-химическое определение парагенезиса должно формулироваться как сообщество равновесно-сосуществующих минералов. Средствами парагенетического анализа мы можем выяснить условия существования данного парагенезиса. Смена парагенезисов во времени позволяет реконструировать направленность изменения внешних условий.

Под внешними условиями обычно понимают величины интенсивных параметров природных систем: температуры, давления, химических потенциалов или активностей, вполне подвижных компонентов, щелочности (рН), а также окислительного потенциала (Еh). Необходимым и достаточным условием равновесия в системе является равенство всех интенсивных параметров во всех фазах, во всех частях системы.

Пусть система, состоящая из твердых фаз *A, B, B...* и раствора *p*, находится в равновесии. Благодаря изменению внешних условий произошло изменение состава раствора (изменилась на конечную величину химическая активность вполне подвижного компонента *i*) таким образом, что стала возможной реакция образования нового набора твердых фаз (*H, O, П...*) с поглощением или выделением в раствор компонента *i*. Изменение фазового или минерального состава в парагенезисе происходит при преодолении определенных интервалов (ступеней) внешних условий. Внутри соответствующих интервалов условий парагенезис не изменяет своего

фазового состава, но каждая из минеральных фаз внутри данной ступени, или фации, может в определенных пределах (изоморфно) изменять свой химический состав, приводя его в равновесие с изменяющимся составом раствора.

При переходе в другую метасоматическую фацию не все минералы могут участвовать в реакции и переходить в новый парагенезис. Такие минералы принято называть индифферентными. Например, магнезиально-скарновая ассоциация шпинель + форстерит + клинопироксен + кальцит, образованная в магматическую стадию, в послемагматических условиях в связи с увеличением активности галогенов целочей и воды может стать неустойчивой. В данной системе становится возможным существование флогопита. Реакция схематически выражается так: шпинель + пироксен + форстерит + K_2O + F + H_2O \rightleftharpoons флогопит.

Кальцит в данной реакции не участвует, переходит в новую ассоциацию и является здесь индифферентным минералом, равновесным и с шпинель-пироксен-форстеритовой ассоциацией, и с флогопитом. Другие изменения внешних условий могут приводить к тому, что индифферентный минерал будет вступать в реакцию. Так, в той же ассоциации шпинель + пироксен + форстерит + кальцит уменьшение активности углекислоты может привести к образованию монтичеллита: пироксен + форстерит + кальцит \rightleftharpoons монтичеллит + CO_2 . Как видим, в данной реакции индифферентным минералом стала шпинель, сохраняющаяся в равновесии и с начальными, и с конечными продуктами реакции.

Индифферентные минералы могут перекристаллизовываться, могут и сохранять прежнюю форму. Таковы, например, вростки рутила, сохраняющие «сагеновскую решетку» при переходе из минерала в минерал. Таковы вростки калиевого полевого шпата в плагиоклазе при замещении его скаполитом. Вростки калиевого полевого шпата остаются индифферентными в скаполите и не изменяют прежнюю форму¹.

Относительное количество индифферентного минерала в парагенезисе может изменяться, если реакции, в которых индифферентный минерал не участвует, идут с изменением объема твердых фаз. Так, при бруситизации периклазового мрамора реакция должна идти со значительным увеличением объема твердой фазы: периклаз + H_2O \rightleftharpoons брусит. Вместо увеличения объема происходит вынос части вещества, содержание магния при этом остается постоянным, зато количество кальцита убывает. Кальцит стабилен и с периклазом, и с бруситом.

Растворение и вынос части кальцита происходит вследствие локального повышения давления на твердые фазы во время бруситизации периклаза. Это локальное повышение давления увеличивает растворимость кальцита.

При равновесии изменение химической активности любого из компонентов в растворе должно привести к изменению активности этого компонента во всех твердых фазах системы. При этом фазы, которые могут содержать данный компонент в переменных количествах, должны изменить его содержание, в то время как фазы, содержащие «постоянное» его количество, практически не изменяют свой состав или изменяют его на исчезающе малую величину. Химическая активность серы в кварце из ассоциации с магнетитом может быть значительно ниже активности серы в кварце из ассоциации с пиритом, хотя содержание серы в решетке кварца в этих случаях вряд ли отличается на заметную величину. Содержание серы в кварце практически равно нулю, и поэтому кварц является индифферентным минералом по отношению к активности серы в широком диапазоне ее изменения.

¹ Данный процесс наблюдался [Л. И. Шабыниным (личное сообщение)] в околоскарновых породах железорудных месторождений Алданского шита.

ЗОНЫ ИНДИФФЕРЕНТНОСТИ ВНЕШНИХ УСЛОВИЙ. ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ

Должна ли проходить перекристаллизация кварца при любом изменении активности серы в растворе?

Пусть обратимая реакция $A + B + B... \rightleftharpoons H + O + П...$, где $A, B, B, H, O, П$ — твердые фазы (минералы), имеет скорость, равную нулю (другими словами, начальные и конечные продукты реакции находятся в равновесии) при $T_p, P_p, a_{ip}, \dots, a_{yp}, pH_p, Eh_p$, т. е. при температуре, давлении, активностях вполне подвижных компонентов i, \dots, y , щелочности и окислительном потенциале в условиях равновесия. Отклонение любого из этих интенсивных параметров от значения p вызовет протекание реакции со скоростью, отличной от нуля, в ту или иную сторону.

Рассмотрим обратимую реакцию, зависящую от температуры. Если при T_p скорость реакции равна нулю, то конечная скорость в прямом направлении (с поглощением тепла) возникнет лишь при $T_1 > T_p$. В обратном направлении реакция начнется (будет иметь конечную скорость) лишь при $T_2 < T_p$. Экспериментальное изучение скоростей реакций показывает, что интервал $T_1 - T_2$ является конечной величиной, которую У. Файф, Ф. Тернер и Дж. Ферхуген (1962) называют «зоной индифферентности».

Внутри зоны индифферентности скорости реакций настолько малы, что даже геологического времени недостаточно для их проявления. Величина $T_1 - T_2$ в высокотемпературных гидротермальных реакциях невелика — обычно составляет несколько градусов и зависит от конкретных физико-химических условий. Однако в реакциях, которые не сильно зависят от температуры, при которых энтропии начального и конечного состояния отличаются мало $\sim 10 \text{ кал/град} \cdot \text{моль}$, зона индифферентности температуры может достигать многих десятков градусов. Таковы реакции, в которых нет дегидратации-гидратации.

Обратимые реакции, зависящие от давления, также имеют интервал индифферентности $P_1 - P_2$, достигающий существенных величин (до $1,5 \text{ кбар}$) в реакциях с небольшим изменением объема (Файф и др., 1962).

Реакции, зависящие от химической активности или химического потенциала какого-либо компонента, а также от щелочности (pH) или окислительного потенциала (Eh), тоже должны иметь зоны индифферентности соответствующих параметров ($\mu_1 - \mu_2$; $a_1 - a_2$; $pH_1 - pH_2$; $Eh_1 - Eh_2$). При этом так же, как и в случае с температурой и давлением, реакции, проявляющие сильную зависимость от рассматриваемых параметров, будут иметь малую величину зон индифферентности. В реакциях же, идущих с незначительным поглощением или освобождением тех или иных компонентов, протона или электрона, должна быть весьма высокая соответствующая зона индифферентности.

Мы не имеем в настоящее время точных способов отличия идеально равновесных ассоциаций фаз (т. е. находящихся при $T_p, P_p, a_{ip}, \dots, a_{yp}$ и т. д.) от реально равновесных, находящихся в условиях интервалов индифферентности $T_1 - T_2$; $P_1 - P_2$; $a_{i1} - a_{i2}$ и т. д. Поэтому при переходе от ассоциации магнетит + кварц к ассоциации пирит + кварц, если этот переход вызван только изменением активности серы, перекристаллизация кварца может и не происходить. При большой величине зоны индифферентности реакции взаимодействия кварца с раствором, содержащим серу, кварц будет оставаться реально равновесным в течение всего перехода одной ассоциации в другую и будет равновесным в новой минеральной ассоциации.

Смысл существования любой зоны индифферентности в энергетическом барьере или энергии активации реакции. Энергия активации — это избыточная по отношению к равновесной энергия, необходимая для раз-

рушения прежних структурных элементов и создания новых. Она зависит от конкретных термодинамических условий, от присутствия катализаторов, пористости и размера зерен, дефектов решетки и т. п., а также, конечно, от конкретного фазового состава. При высоких температурах энергии активации, как правило, значительно ниже, чем при низких.

В обычных метаморфических реакциях энергии активации колеблются от десятков до сотен килокалорий на моль (Файф и др., 1962).

Энергия активации может быть в конкретной реакции выражена или представлена любым видом энергии — тепловой (произведение температуры на энтропию $(T_1 - T_p)\Delta S$ и $(T_p - T_2)\Delta S$), механической (произведение давления на объем $(P_1 - P_p)\Delta V$ и $(P_p - P_2)\Delta V$), химической (произведение химического потенциала на массу или молярное количество $(\mu_{i1} - \mu_{ip})\Delta n$ и $(\mu_{ip} - \mu_{i2})\Delta n$), электрической $(F(E_{h1} - E_{hp})\Delta n_e$ и $F(E_{hp} - E_{h2})\Delta n_e$).

Вернемся к примеру с кварцем. В ассоциации с магнетитом или пиритом содержание серы в его решетке примерно постоянно, т. е. величина $\Delta n_{серы}$ очень мало отличается от нуля. Энергия активации реакции, которая привела бы к перекристаллизации кварца в зависимости только от изменения содержания серы, должна вызываться весьма существенным изменением химического потенциала серы ($\Delta\mu_S$ — на величину порядка десятков и сотен килокалорий на моль). Наоборот, реакция, идущая с существенным изменением содержания компонента в твердой фазе, требует для преодоления энергетического барьера соответственно меньшей разности химических потенциалов $\Delta\mu$.

Реальные равновесия с существованием зон индифферентности должны приводить к тому, что два минерала, принадлежащие к одной изоморфной серии с разным составом, могут находиться в «равновесии» друг с другом.

ЗОНА ИНДИФФЕРЕНТНОСТИ В ПРИРОДЕ

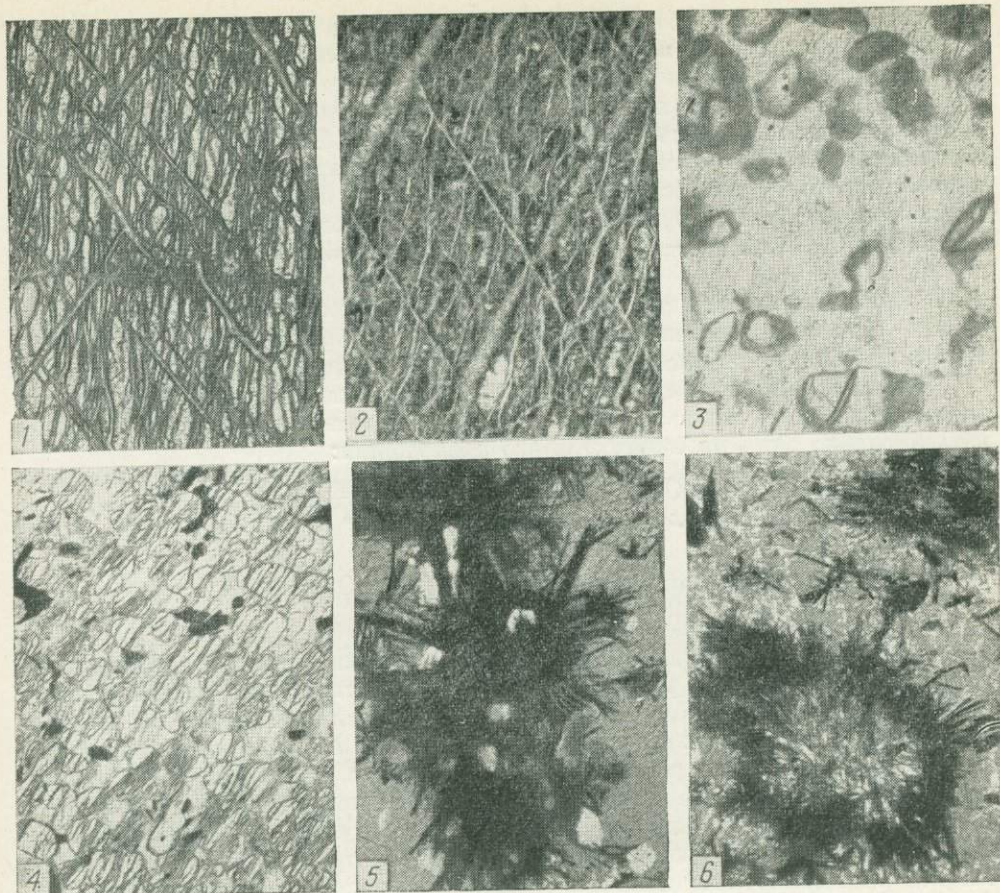
Как показали исследования фазового соответствия в изверженных, метаморфических и метасоматических породах, распределение компонентов в сосуществующих минералах переменного состава носит закономерный характер, подтверждающий существование равновесий и при последовательном минералообразовании (Перчук, 1967). Ошибка, вносимая зоной индифферентности, по-видимому, в общем невелика и находится, вероятно, в пределах нескольких относительных процентов.

В природе существование зон индифферентности проявляется нередко. Оно выражается, например, резкой сменой зон роста кристаллов, обладающих различиями в составе и свойствах.

Интересный пример существования зон индифферентности выявился при изучении продуктов гистерогенного разложения котоита. Котоит $Mg_3B_2O_6$ характерен для магнезиально-скарновых месторождений. Экспериментальные исследования (Григорьев, 1967) показали, что при температурах ниже $300^\circ C$ в гидротермальных условиях котоит разрушается, замещаясь ассоциацией ссайбелиита и брусита: $Mg_3B_2O_6 + 2H_2O = Mg_2B_2O_5 \cdot H_2O + Mg(OH)_2$.

Брусит и ссайбелиит являются весьма характерными продуктами изменения котоита. Ссайбелиит развивается либо в виде тонких прожилков или кайм, либо в виде радиально-лучистых стяжений на месте зерен первоначального котоита.

Брусит обычно образует гомоосевые псевдоморфозы по котоиту. Чаще наблюдается совместное присутствие брусита и ссайбелиита, но в общем и не слишком редко наблюдается лишь один из этих минералов. Удивительно, что при совместном присутствии брусита и ссайбелиита последний неизменно выглядел более поздним. Он образовывал тонкую сеть микропрожилков в бруситовых псевдоморфозах и окаймлял их.



Фиг. 1—6

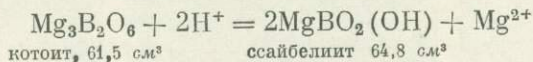
1. Зерно котоита по призматической спайности (110) и случайным направлениям замещается тонковолокнистыми прожилками ссайбелиита. Обр. ДВ-29. Без анализатора, увел. 30
2. Псевдоморфоза брусита по котоиту содержит реликтовые прожилки ссайбелиита, развитые по призматической спайности (110) котоита. Остатки котоита замещены бруситом полностью. Обр. ДВ-41. Без анализатора, увел. 30
3. В монокристаллических зернах боркарита встречаются округлые участки, окаймленные агрегатом микроволокнистого ссайбелиита, по форме и размерам соответствующие включениям котоита в котоитовом мраморе (см. фиг. 4). Обр. В-1053. Без анализатора, увел. 30
4. Котоитовая порода, вмещающая боркаритовую линзу, подвержена слабому замещению ссайбелиитом. При замещении породы боркаритом ссайбелиит сохраняет форму и расположение выделений (см. фиг. 3). Обр. В-1054. Без анализатора, увел. 30
5. Котоитовые зерна окаймлены агрегатом игл людвигита. Серое — сахатом. Обр. В-303. Ник. полускрещены, увел. 30
6. Агрегаты игл людвигита, возле зерен котоита сохраняют форму и текстурные особенности при полном замещении котоита сахатом. Обр. В-1161. Ник. полускрещены, увел. 30

В связи с этим была совершенно непонятна необычная направленность эволюции растворов. Увеличение щелочности и понижение активности борной кислоты сменялось падением щелочности и увеличением химической активности борной кислоты на фоне хорошо проявленной в месторождениях последовательности: ранний щелочной этап — этап кислотного выщелачивания — поздний щелочной этап. При изучении шлифов крупнозернистого котоита одного из месторождений Дальнего Востока внимание привлекло правильное распределение двух систем микропрожил-

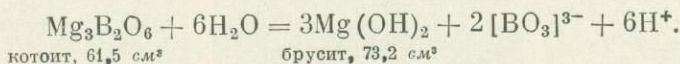
ков ссайбелиита в гомоосевых бруситовых псевдоморфозах по котоиту. Прожилки пересекали плоскость совершенной спайности брусита под прямым углом, образуя между собой угол около 65° , т. е. полностью отвечая (110) в котоите (ныне замещенном бруситом). Такое расположение сети прожилков могло свидетельствовать только о более раннем образовании ссайбелиита по котоиту и о дальнейшем более позднем замещении реликтов котоита гомоосевыми псевдоморфозами брусита. Уже при специальном изучении нетрудно было найти все переходные стадии этого процесса (фиг. 1, 2) и подтвердить его общность и в котоитах других месторождений.

В данном примере показательно, что при бруситизации котоита ссайбелиит остается устойчивым в ассоциации с образующимся бруситом, хотя и не образуется вновь при разложении котоита.

Действительно, при гистерогенном разложении котоита либо должен значительно увеличиваться объем, что маловероятно, либо мог образовываться только один из продуктов его разложения:



или



Реакции показывают, что для ссайбелиитизации котоита благоприятно понижение щелочности и уменьшение активности магния в растворах, тогда как его бруситизации способствует повышение щелочности, уменьшение активности борной кислоты в растворах и падение температуры.

Казалось бы, что при бруситизации котоита образовавшийся ранее ссайбелиит должен тоже растворяться, уступая место бруситу. Очевидно, в нашем случае энергетический барьер для разрушения молекул ссайбелиита был достаточно высок и не преодолевался при бруситизации котоита. Реакции ссайбелиитизации и бруситизации котоита показывают, что факторами их равновесия могут быть щелочность, активность борной кислоты и температура. Температура, вероятно, не играет существенной роли, поскольку и брусит, и ссайбелиит стабильны от низких температур до 450°C , а в ассоциации друг с другом до 300°C . Вероятно, энергия активации в данном случае должна выражаться через изменение щелочности и активности борной кислоты. При очень низкой активности борной кислоты и высокой рН образовавшийся ранее ссайбелиит, по-видимому, также подвергся бы бруситизации. Общность описанного здесь явления для многих месторождений говорит о том, что для бруситизации ссайбелиита величины ($a_{\text{BO}_3^{3-}} - a_{\text{BO}_3^{3-}}^p$) и ($\text{pH}_1 - \text{pH}_p$) являются заметными, существенными.

Почти аналогичное явление наблюдалось при изучении боркарита, развитого по котоитовым мраморам. Даже при предварительном исследовании этого минерала (Перцев и др., 1965) было отмечено странное поведение ссайбелиита, находящегося в тесной ассоциации с боркаритом. Среди крупных, монокристаллических зерен боркарита встречаются овальные чистые участки, неизменно окаймленные микроволокнистыми прожилками ссайбелиита и местами рассеянные ими (фиг. 3). Эти овальные участки по размерам, форме и взаимоотношению с ссайбелиитом тождественны зернам котоита в исходной породе (фиг. 4). Совершенно очевидно, что образовавшийся по котоиту ссайбелиит несмотря на изменение состава и свойств растворов, вызвавших интенсивное образование боркарита на месте исходной породы, оставался индифферентным ко всем изменениям. Он не вступал в реакцию, хотя крупность его зерен несоизмеримо меньше крупности зерен замещенных боркаритом минералов. Ссайбелиит остался реально равновесным с боркаритом.

В более высокотемпературных условиях индифферентное поведение минералов, даже минералов переменного состава, также не является редкостью. Например, в тех же котоитовых мраморах общим для многих месторождений является более позднее развитие людовигита с частичным замещением котоита. Группы игл людовигита окаймляют зерна котоита (фиг. 5), образуют в котоитовом мраморе прожилки. В месторождениях самых малых глубин по котоитовым мраморам в результате смены состава и свойств растворов местами развиты сахаитовые породы (Перцев и др., 1965). В реакции образования сахаита участвуют только кальцит и котоит. Остальные минералы (шпинель, форстерит, клиногумит, людовигит) остаются индифферентными. Особенно характерно положение людовигита. Он полностью сохраняет свое текстурное положение (фиг. 6), не подвергаясь замещению или перекристаллизации. Жилки такого людовигита в данном случае не могут являться критерием более позднего его развития по отношению к сахаиту.

Вообще со структурными критериями относительного возраста, как показывают приведенные примеры, нужно быть крайне осторожными. Существует опасность принятия реликтовых прожилков, кайм и т. д. за признаки более позднего развития минерала или ассоциации.

РАВНОВЕСИЕ В ПРОЦЕССЕ ИЗМЕНЕНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ АССОЦИАЦИЙ

Являются ли признаки замещения одного минерала другим бесспорным свидетельством их неравновесности? Частично этот вопрос затронут выше.

Индифферентный минерал может быть реально равновесным с начальными и конечными продуктами реакции несмотря на то, что может замещаться, скажем, в силу низкого кристаллизационного давления. Так ведет себя кальцит при развитии в нем рудных минералов. Разберем процесс развития одной минеральной ассоциации на месте другой на конкретных примерах. В некоторых скарных полях во вмещающих известняках и известковых мраморах встречаются кремневые (окварцованные) конкреции.

Очевидно, при диагенезе осадков (при низких температурах) кварц был стабилен в ассоциации с кальцитом. В контактовом ореоле гранитоидных интрузий (в условиях движения высокотемпературных растворов) кварц, начиная с температуры выше 400 °С, перестает быть равновесным с кальцитом, между ними появляется кайма волластонита, который порознь стабилен и с кварцем, и с кальцитом. При достаточно длительном интенсивном воздействии растворов реакция образования волластонита идет до полного исчезновения одной из реагирующих фаз — кальцита или кварца. Несмотря на то, что обе фазы подвергаются замещению волластонитом, они порознь остаются равновесными с ним, как порознь и равновесны с раствором, вызывающим образование волластонита. Встречная диффузия CaO и SiO₂ обуславливает разрастание волластонита в обе стороны от контакта. Израсходование одного из начальных продуктов полностью прекращает реакцию. Между оставшейся парой минералов в данных условиях невозможны никакие реакции. Наблюдающиеся структурные признаки замещения волластонитом этих минералов не свидетельствуют о термодинамическом неравновесии.

В шпинель-пироксеновых скарнах, образовавшихся в магматическую стадию, в послемагматических условиях появляется возможность существования флогопита. Он возникает на стыках шпинели и пироксена и развивается с их замещением нередко до полного исчезновения одного из них. При этом в течение всего процесса флогопитизации флогопит стабилен и с пироксеном, и со шпинелью. В итоге процесса флогопи-

тизации мы наблюдаем как флогопит-пироксеновые, так и флогопит-шпинелевые парагенезисы. Естественно, составы пироксена и шпинели в общем случае должны измениться, чтобы прийти в равновесие с изменившимся составом раствора. В зависимости от конкретных условий эти различия в одних случаях будут значительными, в других на заметными, а в третьих (внутри зоны индифферентности) не проявятся совсем.

Рассмотрим сравнительно низкотемпературную магнезификацию кальцифиоров, наблюдавшуюся нами в магнезиальнооскарновых полях Восточного Верхоянья. В существенно кальцитовых породах здесь наблюдалось образование гнезд и зон магнезита. Между кальцитом и магнезитом обязательно присутствует кайма доломита, возникающая одновременно с магнезитом и отделяющая его от неравновесного с ним кальцита. Магнезит развивается с замещением зоны доломита, последняя надвигается на кальцит. Несмотря на более позднее и более низкотемпературное развитие доломита, кальцит остается с ним стабильным. Между этими двумя минералами в данных условиях невозможны реакции. Кальцит лишь может в общем случае приспособить свой состав к новым условиям, что, по-видимому, не всегда удается выяснить благодаря ничтожности его изменения.

Конечно, застывшего равновесия, свойственного изолированным системам, здесь нет, поскольку природные процессы в целом неравновесны и необратимы. Но в достаточно малых объемах в силу низкой скорости движения раствора через поры и незначительности объема раствора в сравнении с объемом твердой фазы процесс минералообразования может проходить так, что состояние в каждом элементарном объеме системы в каждый момент времени будет равновесным или будет отличаться от равновесного на бесконечно малые величины параметров. Это понятие о мозаичном равновесии введено Д. С. Коржинским (1953). Действительно, термодинамическое равновесие обозначает существование взаимосвязи между термодинамическими параметрами системы. Пусть система состоит из K различных компонентов. Она находится в полном термодинамическом равновесии, если величины всех параметров системы зависят от $K + 2$ из них и не зависят от истории формирования системы, хотя бы все $K + 2$ независимых параметра находились в процессе изменения (Коржинский, 1953). Зоны индифферентности, конечно, несколько усложняют общую картину равновесия. Реальные равновесия внутри зон индифферентности могут проявлять зависимость от истории формирования системы, хотя отличия реальных равновесий от идеальных, как указывалось, невелики.

При существовании равновесия в элементарном объеме не обязательно должно существовать равновесие в конечных, достаточно больших объемах. Для выяснения этого вопроса рассмотрим взаимодействие двух минералов. Предположим, что в силу изменения внешних условий минерал A (переменного состава) начинает замещаться минералом B . При равновесном прохождении процесса минерал A должен перекристаллизовываться, приспособляясь к изменившимся условиям, а с другой стороны, должен замещаться минералом B . Возможны два случая.

1. Замещение минерала A минералом B происходит внутри зоны индифферентности при его перекристаллизации. Тогда минерал A будет замещаться B без перекристаллизации, без изменения своего состава.

2. Замещение минерала A минералом B происходит за пределами зоны индифферентности изменения состава A ; причем скорость реакции изменения состава A больше скорости его замещения минералом B . При замещении минерал A успевает изменить состав целиком или в кайме, зонке, соприкасающейся с минералом B и раствором. Равновесной с B будет только измененная часть A .

Неравновесные взаимоотношения минералов могут возникнуть в случаях, когда скорость изменения состава минерала *A* меньше скорости его замещения минералом *B*.

В этом случае как бы расширяется зона индифферентности минерала *A*. В отличие от замещения внутри зоны индифферентности здесь нет равновесия. Прекращение изменения состава и свойств раствора вызовет самопроизвольную реакцию перекристаллизации минерала *A* с изменением его состава, хотя бы по тонкой кайме вдоль границ зерен. Примеры такого неравновесного замещения могут наблюдаться в природе, например, в инфльтрационной метасоматической колонке, где скорость фильтрации вещества значительно выше скорости диффузии. Так, В. А. Жариковым (1958) наблюдались инфльтрационные колонки, в которых зоны, сложенные клинопироксеном разного состава, по резкой границе сменяли друг друга. Зона пироксена состава $\text{Ca}_1(\text{Mg}_{0,46}\text{Fe}_{0,27}\text{Mn}_{0,27})\text{Si}_2\text{O}_6$ сменялась зоной пироксена $\text{Ca}_1(\text{Mn}_{0,37}\text{Fe}_{0,33}\text{Mg}_{0,30})\text{Si}_2\text{O}_6$, и последняя сменялась зоной пироксена $\text{Ca}_1(\text{Mn}_{0,24}\text{Fe}_{0,55}\text{Mg}_{0,21})\text{Si}_2\text{O}_6$.

Скачок в составе пироксена на границе двух зон настолько высок, что в данном случае трудно говорить о равновесии между ними. Прекращение инфльтрационного перемещения вещества, очевидно, должно было вызвать диффузионное выравнивание составов на границах зон. Аналогичные явления могут наблюдаться в контакте прожилков с вмещающими минералами, где они возникают в силу высокой скорости движения раствора вдоль прожилка.

Для выяснения общих, более грубых закономерностей парагенезисов минералов, выявляемых в пределах минерального вида или изоморфной серии (без точного выяснения закономерностей распределения компонентов между сосуществующими минералами), такие неравновесные отношения могут условно, в первом приближении, приниматься за равновесные. Важно, что минерал *A* как минеральный вид в целом может быть термодинамически стабилен в условиях его замещения минералом *B*.

Нужно отметить, что такие неравновесные процессы все же очень редки в высокотемпературных минеральных ассоциациях. Даже прожилки часто сопровождаются изменением состава вмещающих минералов в контактах.

Наиболее распространенным типом неравновесных отношений между двумя последовательно образованными минералами, по-видимому, является развитие минерала *B* с замещением минерала *A* при условиях, в которых минерал *A* метастабилен.

Такая ситуация обычно возникает после перерыва в минералообразовании, когда более низкотемпературные растворы, имеющие иной состав, начинают двигаться сквозь поры ранних минеральных ассоциаций. Возьмем к примеру серпентинизацию форстерита.

В гидротермальных условиях форстерит стабилен примерно до 300 °С. Ниже происходит его серпентинизация, зависящая также и от других факторов (активность кремнезема, магния и т. п.). В районе 300 °С серпентин может быть равновесным с форстеритом, и случаи обратимости этой реакции изредка наблюдаются в природе. Но обычно серпентинизация проходит при более низкой температуре, и только благодаря локальности путей движения растворов при серпентинизации или малой скорости этой реакции форстерит остается в реликтах.

Именно благодаря локальности движения растворов при низких температурах и резкому сокращению скоростей реакций разложения многих высокотемпературных минералов с падением температуры глубинные высокотемпературные парагенезисы могут консервироваться, оставаясь неизменными вплоть до условий земной поверхности.

В общем случае, при замещении *A* минералом *B* в условиях его метастабильности, минерал *A* не может перекристаллизовываться с измене-

нием состава. Такие взаимоотношения трудно отличить от равновесных отношений в условиях зоны индифферентности минерала *A*.

По-видимому, главным отличием будет резко выраженный реликтовый характер *A* при неравновесных отношениях с *B*, замещение по сети тончайших прожилков, подчеркнутая необратимость реакции по структурным признакам, резкая несоизмеримость величины зерен (крупных у минералов *A* и мелких у минералов *B*).

Большое значение имеют здесь знания о полях стабильности минералов в соответствующих внешних условиях. Например, наблюдая жилки таумасита в свежем монтичеллитовом скарне, можно уверенно говорить о их неравновесности с монтичеллитом, поскольку нижний температурный предел стабильности монтичеллита в гидротермальных условиях не ниже 600 °С, тогда как верхний температурный предел устойчивости таумасита вряд ли выше 300°. Ассоциация серпентин + монтичеллит не может быть стабильной ни при каких обстоятельствах.

Иногда в силу очень больших энергий активации реакций разложения некоторых высокотемпературных минералов они могут сохраниться в породах, сильно измененных более низкотемпературными процессами. Так, в железистых кварцитах Курской магнитной аномалии широко присутствуют реликтовые гематит и магнетит в ассоциациях с более поздними эгирином и щелочным амфиболом (Глаголев, 1958). Неравновесие, вызванное здесь химическими причинами, выявляется очень четко при физико-химическом анализе парагенезисов.

При наложении низкотемпературных метасоматических процессов на высокотемпературные парагенезисы наблюдается интересная закономерность распределения реликтовых метастабильных минералов.

Метасоматическая зональность проявлена не только в новообразованных минералах, но и в метастабильных реликтовых минералах, которые полностью исчезают в зонах наибольших изменений. В менее измененных зонах сохраняется один из реликтовых минералов с наибольшей энергией активации разложения, затем к нему добавляется другой, с меньшей энергией активации разложения, третий и т. д. до неизменной высокотемпературной породы. Это явление впервые отмечено В. Л. Русиновым (1964), изучавшим приповерхностные гидротермальные изменения вулканических пород.

Нам нужно научиться распознавать неравновесные ассоциации, потому что при парагенетическом анализе они могут дать искаженные сведения о направленности процессов. Так, например, в условиях равновесия форстерит \rightleftharpoons серпентин снижение температуры благоприятно для серпентинизации. В неравновесной их ассоциации снижение температуры может привести к обратным последствиям — к резкому замедлению реакции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Природные минеральные ассоциации образуются в течение определенных отрезков времени, на протяжении которых условия не могут быть полностью постоянными, но изменяются в определенных интервалах, в определенных направлениях. При изменении внешних условий претерпевают изменение и минеральные ассоциации.

В строгом смысле одновременных, т. е. созданных мгновенно и не изменяющихся во времени, парагенезисов в природе, по-видимому, нет.

Для физико-химического анализа парагенезисов, для выяснения условий их существования необходимо выделять равновесные и неравновесные минеральные ассоциации. Последовательность развития минералов не является признаком их неравновесности. Структурные критерии (пересечение жилками, каймы и т. п.) не являются достаточными для выделения неравновесных ассоциаций и не всегда могут использоваться для выясне-

ния направленности процесса, поскольку в ряде случаев могут отражать реликтовое взаимоотношение с прежними, не сохранившимися минералами. Последовательное развитие минералов в парагенезисах, изменение самих парагенезисов не является непременным признаком перерыва минералообразования, пульсации. Оно свойственно также эволюционному изменению состава и свойств минералообразующих растворов.

В высокотемпературных условиях минералообразования (вероятно, выше 400—500° С) в тесных минеральных ассоциациях преобладают равновесные отношения. В низкотемпературных условиях наряду с равновесными в ассоциациях минералов широко развиты и неравновесные отношения.

ЛИТЕРАТУРА

- Глаголев А. А. Взаимоотношения эгирина и щелочного амфибола в железистых кварцитах Курской магнитной аномалии.— Докл. АН СССР, 1958, 119, № 6.
- Григорьев А. П. Исследования высокотемпературной части системы $MgO - V_2O_5 - H_2O$. Автореф. канд. дисс. Якутск, 1967.
- Жариков В. А. Геология и метасоматические явления скарново-полиметаллических месторождений Западного Карамазара.— Труды ИГЕМ АН СССР, 1958, вып. 14.
- Коржинский Д. С. Очерк метасоматических процессов.— В кн. «Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях». Изд-во АН СССР, 1953.
- Перцев Н. Н., Островская И. В., Никитина И. Б. Боркарит—новый минерал.— Записки Всес. мин. об-ва, 1965, вып. 2.
- Перчук Л. Л. Равновесия породообразующих минералов. Автореф. докт. дисс. М., 1967.
- Русинов В. Л. О роли кинетических факторов в реакциях гидротермального метаморфизма пород в приповерхностных условиях.— Докл. АН СССР, 1964, 157, № 4.
- Файф У., Тернер Ф., Ферхуген Дж. Метаморфические фации и метаморфические реакции. ИЛ, 1962.

Л. Л. ПЕРЧУК

Институт физики твердого тела АН СССР, Москва

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ГРАНИТИЗАЦИИ МЕТАПЕЛИТОВЫХ ТОЛЩ

Проблема гранитизации до сих пор остается одной из актуальнейших в петрологии.

В последние годы выявилась тенденция подойти к оценке процесса гранитизации и гранитообразования с термодинамических позиций, с учетом экспериментальных данных.

Термодинамический подход к проблеме гранитов впервые наметился в работах Д. С. Коржинского (1946, 1952, 1955, 1962). Во многих случаях выясняется, что основные его идеи (гранитизация — процесс магматического замещения, вызываемый потоком трансмагматических растворов; при гранитизации щелочи и вода вполне подвижны, региональный метаморфизм тесно связан с гранитизацией и т. п.) находят подтверждение при детальном исследовании гранитных комплексов и парагенезисов гранитоидов (Жариков, 1959, 1960; Омеляненко, 1959, 1960; Комаров, 1959; Перчук, 1963, 1964 и др.). Вместе с тем связь регионального метаморфизма и гранитизации — один из интереснейших вопросов этой проблемы — вновь подвергся недавно обсуждению (Менерт, 1963; Коржинский, 1967; Соболев и др., 1967; Кинг, 1967; Платен, 1967 и др.) с самых различных позиций — теоретической, эмпирической и экспериментальной.

Представление об этом вопросе значительно расширится, если найти пути приближенной оценки термодинамических условий процесса гранитизации. Это можно сделать на базе экспериментальных исследований по плавлению гранитов и гнейсов (Tuttle, Bowen, 1958; Steuhl, 1962; Платен, 1967; Лебедев, 1965 и др.), а также на основе анализа распределения компонентов между сосуществующими минералами этих пород¹ (Перчук, 1967₁₋₄, 1968₁, 1969). Полученный таким образом цифровой материал может послужить для выявления главнейших термодинамических факторов, определяющих гранитизацию в глубинных комплексах.

¹ T — температура в °K.

t — температура в °C.

R — газовая постоянная (1,987 кал/моль·град или 82,229 см³·атм/моль·град).

P — общее давление.

P_{H_2O} — парциальное давление воды во флюиде сложного состава (частный случай $P = P_{H_2O}$).

X_i — мольная доля компонента i в расплаве (l) или флюиде (fl).

a_i — термодинамическая активность компонента i в растворе данного состава.

γ_i — коэффициент активности компонента i в растворе данного состава.

μ_i — химический потенциал компонента.

$\mu_i^{o(T,P)}$ — стандартный химический потенциал компонента i , принятый при данных T и P .

В общем случае взаимосвязь между всеми параметрами системы при равновесной кристаллизации гранитоидов описывается полным дифференциалом термодинамического потенциала Коржинского:

$$dZ^0 = -Sdt + VdP - n_{\text{H}_2\text{O}}d\mu_{\text{H}_2\text{O}} - n_{\text{K}_2\text{O}}d\mu_{\text{K}_2\text{O}} - \\ - n_{\text{Na}_2\text{O}}d\mu_{\text{Na}_2\text{O}} + \sum_a^{\kappa} \mu_i dn_i, \quad (1)$$

где n — массы компонентов (вполне подвижных — H_2O , Na_2O , K_2O и инертных — от a до κ , таких как Al_2O_3 , SiO_2 , FeO , MgO и т. д.). Выражения, стоящие под знаком дифференциала в уравнении (1), являются независимыми параметрами и определяют состояние системы, а также затраты энергии на ее изменение при переходе от одного равновесного состояния к другому. При этом вклад каждого из данных параметров в это изменение различен.

Рассмотрим последовательно влияние каждого из них на температуру плавления (или кристаллизации) гранита.

Общая оценка влияния щелочности ($\mu_{\text{H}_2\text{O}}$ и $\mu_{\text{Na}_2\text{O}}$) на температуру и состав гранитной эвтектики. В уравнении (1) на долю химических потенциалов щелочей приходится лишь определенная часть всей энергии системы. Она складывается из парциальной молярной энергии чистого компонента (Na_2O или K_2O) в некотором стандартном состоянии ($\mu_0^{T,P}$), а также из относительной молярной парциальной энергии (Z^M), связанной

- Z^0 — термодинамический потенциал Коржинского.
- Z_i^M — относительная парциальная молярная свободная энергия Гиббса для компонента в растворе данного состава.
- S — энтропия системы.
- S^{-l} — энтропия сухого расплава.
- S^l — энтропия водусодержащего расплава.
- $S^{M[l]}$ — интегральная молярная энтропия смешения водусодержащего расплава.
- $S_i^{M[l]}$ — парциальная молярная энтропия смешения компонента i в расплаве.
- $S_{\text{H}_2\text{O}}^{fl}$ — энтропия воды во флюиде.
- S^{gr} — энтропия кристаллического гранита.
- ΔS_{14} — энтропийный эффект плавления гранита (гнейса) в присутствии воды при данных T , P и $P_{\text{H}_2\text{O}}$.
- V — объем системы.
- V^{-l} — молярный объем сухого гранитного расплава.
- V^l — молярный объем водусодержащего гранитного расплава.
- V^{gr} — молярный объем гранита.
- $V_{\text{H}_2\text{O}}^{fl}$ — парциальный молярный объем воды во флюиде.
- $\Delta \bar{V}_{14}$ — объемный эффект плавления гранита (гнейса) в присутствии воды.
- $\Delta \bar{V}_i$ — объемный эффект плавления сухого соединения (кварца, ортоклаза или альбита).
- X_{Mg} — магнезиальность минерала или породы, равная $\text{Mg} : (\text{Mg} + \text{Fe} + \text{Mn})$.
- $N_{\text{H}_2\text{O}}$ — процентное содержание воды в гранитном расплаве.

Индексы минералов

Ab — альбит; *Amf* — роговая обманка; *Ap* — апатит; *Bi*_{0,52} — биотит и его магнезиальность; *Gi*_{0,4} — гиперстен и его магнезиальность; *Gr*_{0,1} — гранат и его магнезиальность; *Kv* — кварц; *Kor* — кордиерит; *Mt* — магнетит; *Mu* — мусковит; *Or* — ортоклаз; *Pl* — клинопироксен; *Pl*_{0,35} — плагиоклаз и его состав; *Pl*^Ш — щелочной полевой шпат; *Sil* — силлиманит; *Sf* — сфен.

с концентрацией (X_i) данной щелочи в системе:

$$\left. \begin{aligned} \mu_{K_2O} &= \mu_{K_2O}^{0(T,P)} + Z_{K_2O}^M \\ \mu_{Na_2O} &= \mu_{Na_2O}^{0(T,P)} + Z_{Na_2O}^M \end{aligned} \right\}, \quad (2)$$

где

$$\left. \begin{aligned} Z_{K_2O}^M &= RT \ln X_{K_2O} + RT \ln \gamma_{K_2O} = RT \ln a_{K_2O} \\ Z_{Na_2O}^M &= RT \ln X_{Na_2O} + RT \ln \gamma_{Na_2O} = RT \ln a_{Na_2O} \end{aligned} \right\}. \quad (3)$$

Из опыта известно, что при $P = 1 \text{ атм}$ плавление подавляющего большинства твердых тел, во всяком случае всех минералов и горных пород, происходит с увеличением объема ($\Delta V = V_{ж} - V_{тв} > 0$) и энтропии ($\Delta S = S_{ж} - S_{тв} > 0$). Отсюда ясно, что частная производная

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\mu_{H_2O}, \mu_{K_2O}, \mu_{Na_2O}} = \frac{\Delta V}{\Delta S} \quad (4)$$

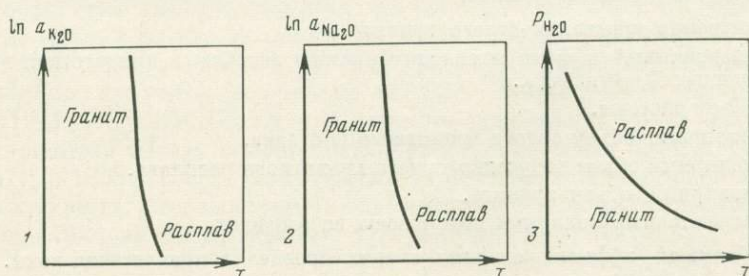
всегда имеет положительное значение. Это дает возможность оценить влияние μ_{K_2O} и μ_{Na_2O} на температуру кристаллизации (плавления) гранита. Так, например, во многих случаях установлен (Billings, 1938; A. Engel, C. Engel, 1953; Barth, 1938; Судовиков и др., 1965) привнос калия при мигматитизации и гранитизации гнейсовых толщ. Известны случаи привноса натрия в ходе этих процессов (Read, 1927, 1931).

Таким образом, когда кристаллизация гранита происходит с увеличением щелочности, температура эвтектики должна снизиться:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \mu_{K_2O}} \right)_{P, \mu_{H_2O}, \mu_{Na_2O}} = - \frac{\Delta n_{K_2O}}{\Delta S} < 0; \quad (5)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \mu_{Na_2O}} \right)_{P, \mu_{H_2O}, \mu_{K_2O}} = - \frac{\Delta n_{Na_2O}}{\Delta S} < 0, \quad (6)$$

поскольку $\Delta n_{K_2O} = n_{K_2O}^{ж} - n_{K_2O}^{тв} < 0$ и $\Delta S = S^l - S^{gc} > 0$. На диаграмме типа 1 и 2 на фиг. 1 след от смещения эвтектических точек обозначает моновариантные кривые начала плавления гранита. Наклон ка-



Фиг. 1. Схематические зависимости температуры кристаллизации гранитной эвтектики от активностей щелочей (1-2) и воды (3)

сательных к этим кривым в каждой конкретной точке (при каждом данном значении T) определяется соотношениями:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \ln a_{K_2O}} \right)_{P, \mu_{H_2O}, a_{Na_2O}} = - RT \frac{\Delta n_{K_2O}}{\Delta S} < 0, \quad (5')$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \ln a_{Na_2O}} \right)_{P, \mu_{H_2O}, a_{Na_2O}} = - RT \frac{\Delta n_{Na_2O}}{\Delta S} < 0. \quad (6')$$

Очевидно также, что в случае неэвтектических составов гранитоидов коллективные соотношения изменяются в соответствии с «принципом Коржинского» (1955, 1959; Перчук, 1964).

Итак, два петрологических критерия могут служить для оценки режима щелочей при гранитизации гнейсовых бедных кальцием толщ: 1) выдержанность парагенезисов в мигматитах и гранитах в соответствии с равновесий в мигматитах и гранитах по сравнению с гнейсами. Этот последний критерий основан на упомянутом выше факте частого привноса K_2O и Na_2O при мигматизации и гранитизации. В глубинных условиях эти критерии не всегда выдерживаются. Об этом свидетельствует пестрота гранитоидных парагенезисов (биотит-гранатовые граниты, гранитоиды с гранатом, кордиеритом и силлиманитом и т. п.) и полная их подчиненность минеральному составу вмещающих гнейсов. Такие гранитоиды описаны во многих глубинных метаморфических комплексах и не являются редкостью. Особенно ярко они проявлены в Центральной части Кольского п-ова и в Украинском кристаллическом массиве. Так, например, в карьерах г. Кировограда порфировидные граниты содержат устойчивый парагенезис биотита и железистого граната лишь при наличии этого парагенезиса во вмещающих микрогнейсах. В центральной части Кольского п-ва плагиоклазовые и плагиомикроклиновые гранитоиды полностью унаследуют минеральный состав вмещающих их гнейсов. «Характерная особенность гранитоидов — присутствие их в составе метаморфических минералов: граната, кордиерита, силлиманита, являющихся частью унаследованными из гнейсов, а частично образованными одновременно с гранитоидами» (Бондаренко, Дагелайский, 1968). Биотит-гранатовые граниты и мигматиты нередко образуются по однотипным гнейсам в гранулитах Алданского щита (Судовиков и др., 1965; Маракушев и др., 1966; Лутц, 1966 и др.), Ладжской метаморфической формации (Судовиков, 1954; В. И. Лебедев, 1964) и других районов.

В таких случаях устанавливается, что температура минеральных равновесий в сопряженных гранитах, мигматитах и гнейсах выдерживается повсеместно на удивительно одинаковых уровнях. Причем иногда оказывается, что в мигматитах и гранитах она незначительно (на 5—15°) меньше, чем во вмещающих гнейсах. Так, например, с помощью биотит-гранатового термометра (Перчук, 1967_{1,3}) в мигматитах и гнейсах Алданского щита (Маракушев, 1965) определены такие значения:

№ образца	Порода	Парагенезис	x_{Mg}^{Bi}	x_{Mg}^{Gr}	$T, ^\circ C$
346	Гнейс	$Ks + ПШ + Пл + Кор$	0,639	0,336	675
96к	Мигматит	$Ks + ПШ + Пл_{0,3}$	0,326	0,134	665

В мигматите отсутству т кордиерит, а магнезиальность Bi и Gr резко снижена (по сравнению с гнейсом). Оба образца отобраны не из одного обнажения, но в одной метаморфической толще. Не исключено, что снижение температуры равновесия здесь обусловлено некоторым повышением щелочности при мигматизации.

Можно привести пример, когда гранитизация приводит к резкому изменению химического и минерального состава гнейсов. Но температура равновесия минералов при этом остается одинаковой во всех породах — в исходных и гранитизированных. Такой случай описан недавно Н. Н. Нестеренко (1968) в бассейне р. Рось, на Украине. Здесь графит-гранат-биотитовые гнейсы амфиболитовой фации метаморфизма подвержены гранитизации, развитой в виде многочисленных зон мигматизации, межпластовой и прожилковой инъекции кварц-полевошпатового материала. Вокруг таких прожилков гнейсы перекристаллизовываются, образуя «оторочки» биотит-гранат-силлиманитового состава. Химические анализы всех трех

типов пород показали, что при гранитизации выносятся CaO, MgO и Fe, но привносится K₂O. Содержание остальных окислов остается примерно на одинаковом уровне. Наряду с составом пород аналитически изучены сопутствующие биотиты и гранаты. Оказалось, что в неизменном графитовом гнейсе температура равновесия *Бу*_{0,152} и *Гр*_{0,485} составляет 600 °С, а в силлиманит-гранат-биотитовой «оторочке» вокруг гранитного прожилка $t = 595$ °С ($X_{Mg}^{Bu} = 0,123$, $X_{Mg}^{Gr} = 0,453$). Из сопоставления составов видно, что в «оторочке» *Бу* и *Гр* оказались более железистыми. Аналогичные соотношения устанавливаются в любых гранитизированных комплексах и при любых значениях температуры. Этот вопрос будет обсужден во второй части статьи. Итак, при гранитизации (вне зависимости от ее механизма) пелитовых гнейсов температура равновесия минералов в исходных породах и в продуктах гранитизации остается примерно на одинаковом уровне. При этом минеральный и химический состав исходных пород может остаться неизменным либо измениться, приближаясь к составу гранитной эвтектики.

Эти условия могут свидетельствовать о том, что в таких случаях щелочи подвижны либо гранитизация не связана с «...подъемом геоизотерм» (Соболев и др., 1967) в глубинных метаморфических комплексах.

Но если щелочность и температура не определяют проявления гранитизации в глубинных условиях, то какой же параметр может обусловить развитие в гнейсах гранитов и мигматитов сопряженного минерального состава? Что вызывает плавление пород?

Рассмотрим еще два фактора гранитизации: *давление воды* (P_{H_2O}) и *давление нагрузки вышележащих пород* (P_s).

В уравнении (1) химический потенциал воды стоит под знаком дифференциала. Следовательно, с изменением μ_{H_2O} изменится температура кристаллизации гранитной эвтектики (или котектики). Связь химического потенциала воды с ее парциальным давлением при данных T и P определяется из уравнения:

$$\mu_{H_2O} = \mu_{H_2O}^0 + RT \ln a_{H_2O} \quad (7)$$

или же при $P = 1$ атм:

$$d\mu_{H_2O} = V_{H_2O} dR_{H_2O}. \quad (8)$$

Очевидно также, что в условиях закрытой системы для чистой воды выполняются соотношения:

$$\left(\frac{\partial \mu_{H_2O}}{\partial P} \right)_T = V_{H_2O}; \quad (9)$$

$$\left(\frac{\partial \mu_{H_2O}}{\partial T} \right)_P = -S_{H_2O}, \quad (10)$$

где V_{H_2O} и S_{H_2O} — парциальные молярные объем и энтропия воды. Следовательно,

$$(d\mu_{H_2O})_T \approx V_{H_2O} d \ln a_{H_2O} \approx V_{H_2O} dP_{H_2O}; \quad (11)$$

$$(d\mu_{H_2O})_P = V_{H_2O} d \ln a_{H_2O} = -S_{H_2O} dT. \quad (12)$$

Откуда

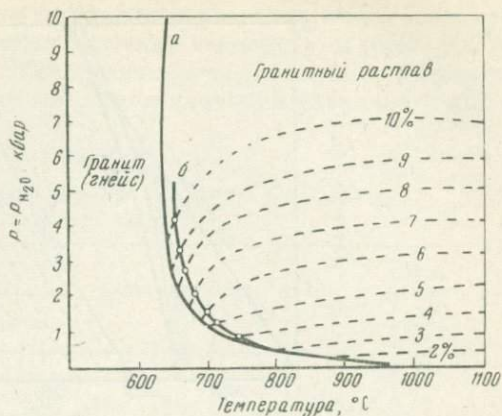
$$d\mu_{H_2O} = V_{H_2O} dP_{H_2O} - S_{H_2O} dT. \quad (13)$$

В эвтектическом равновесии

$$(1 - X_1) \text{ гранит} + X_1 H_2O = (1 - X_1) \text{ расплав} \cdot X_1 H_2O \quad (14)$$

выполняется условие $\mu_{H_2O}^l = \mu_{H_2O}^f$, где индекс l относится к расплаву, а f — к паровой фазе. Если система закрыта ($P_{H_2O} = P$), изменение тем-

пературы и давления приведет к смещению точки эвтектики вдоль моновариантной кривой (на $T-P$ -диаграмме, см. фиг. 1, 3). Подобные эксперименты с гранитом различного состава проводились неоднократно (Bowen, Tuttle, 1963; Tuttle, Bowen, 1958; Steuhl, 1962; Йодер, Тилли, 1965; Е. Б. Лебедев, 1965 и др.). Кривая Таттла и Боуэна отвечает составу K_2-72 , $Pl-28$ мол.%. На фиг. 2 кривая Е. Б. Лебедева представляет начало плавления природного эвтектического гранита эльдждуртинского типа (Северный Кавказ). Эти кривые описывают наиболее полный диапазон смещения $t_{пл}$ с изменением P_{H_2O} для гранита (см. фиг. 2). Остальные эксперименты более частные.



Фиг. 2. Кривые плавления гранита эвтектического состава по данным

а — Е. Б. Лебедева (1965); б — Таттла и Боуэна (Tuttle, Bowen, 1958). Пунктиром намечены линии постоянного содержания воды в расплаве

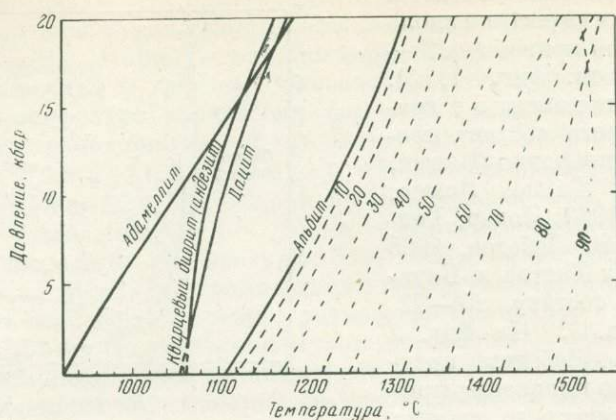
Смещение эвтектической точки вдоль моновариантной кривой описывается уравнением:

$$\frac{\partial P}{\partial T} = \frac{S^l - X_1 \cdot S_{H_2O}^l - (1 - X_1) S^{gr}}{V^l - X_1 \cdot V_{H_2O}^l - (1 - X_1) V^{gr}} = \frac{\Delta S_{14}}{\Delta V_{14}} \quad (15)$$

Вычислим молекулярный объем гранита и его расплава, соответствующего эвтектике: $KAlSi_3O_8$ — 22%, $NaAlSi_3O_8$ и SiO_2 — 40% (Платен, 1967). Молярные объемы составных частей следующие: $V_{KAlSi_3O_8} = 109$, $V_{NaAlSi_3O_8} = 101$ и $V_{SiO_2} \approx 23$ $см^3/моль$ (Николаев, Доливо-Добровольский, 1961). По правилу смешения находим: $V^{gr} \approx 71,6$ $см^3/моль$. Эту же цифру легко получить на основе плотности гранита ($d = 2,58$; удельный объем $\approx 0,387$; молекулярный вес ≈ 185).

Изменение объема при плавлении альбита ($P = 1$ атм, $t = 1118^\circ C$) составляет 10,23, а кремнезема 0,028 $см^3/моль$ (Николаев, Доливо-Добровольский, 1961). Для ортоклаза данных нет. Поэтому примем $\Delta \bar{V}_{KAlSi_3O_8}^{пл} \approx \Delta \bar{V}_{NaAlSi_3O_8}^{пл}$. Тогда приращение объема при плавлении гранита составит: $\bar{V}^l - V^{gr} = (X_{NaAlSi_3O_8} + X_{KAlSi_3O_8}) \cdot \Delta \bar{V}_{NaAlSi_3O_8}^{пл} + X_{SiO_2} V_{SiO_2} \Delta \bar{V}_{SiO_2}^{пл} = (0,163 + 0,089) 10,23 + 0,748 \cdot 0,028 + 1,26$ $см^3/моль$. Откуда $\bar{V}^l = V^{gr} + 1,26 \approx 72,86$. Это приближенный объем сухого гранитного расплава.

Рассмотрим возможности вычисления энтропии. Для альбита энтропия плавления составляет 9,45 $ккал/моль \cdot град$ (390 $см^3 \cdot атм/моль \cdot град$). Принимаем $\Delta \bar{S}_{KAlSi_3O_8}^{пл} \approx \Delta \bar{S}_{NaAlSi_3O_8}^{пл}$, с учетом молярных долей компонентов находим: $\Delta \bar{S}^{пл} = \bar{S}^l - S^{gr} = (X_{NaAlSi_3O_8} + X_{KAlSi_3O_8}) \cdot \Delta \bar{S}_{NaAlSi_3O_8}^{пл} + X_{SiO_2} \cdot \Delta \bar{S}_{SiO_2}^{пл} = (0,163 + 0,089) \cdot 9,45 + 0,748 \cdot 0,92 = 3,17$ $ккал/моль \cdot град = 121$ $см^3 атм/моль \cdot град$. Это значение можно проверить с помощью экспериментальных данных по $T-P$ -зависимостям солидусов для сходных сухих систем. Некоторые из них представлены на диаграмме фиг. 3. «Адамеллит» по химическому составу (Грин, Рингвуд, 1968) очень близок к граниту (в вес. %): SiO_2 — 69,6 (70,2); TiO_2 — 0,6 (0,4); Al_2O_3 — 14,7 (14,5); Fe_2O_3 — 1,7 (1,6); FeO — 1,8 (1,8); MnO — 0,1 (0,1); MgO — 1,0 (0,9); CaO — 2,5 (2); Na_2O — 3,4 (3,5); K_2O — 4,6 (4,1); в скобках указан состав



Фиг. 3. Кривые солидуса (начала плавления) в сухих системах Дациит и адамеллит — по Грину и Рингвуду (1968), кварцевый диорит — по Грину (1968). Пунктиром показаны солидусы для плагиоклаза различного состава, начиная с альбита (в % An); эти кривые рассчитаны на основе экспериментальных данных Боуэна (Bowen, 1913) и Линдсли (Lindsley, 1967)

гранита по С. Д. Четверикову (1956). В нижней части кривой солидуса $dP/dT \approx 90$ бар/град, откуда $\Delta \bar{S} = (V^l - V^{gr}) \cdot (dP/dT) = 112$ см³ · атм/моль · град. Эта величина очень близка к той, которую мы вычислили выше по основе данных по энтропиям плавления кварца и альбита.

По экспериментальным данным (Tuttle, Bowen, 1958; Грин, Рингвуд, 1968; см. также фиг. 2), плавление сухого гранита эвтектического состава при давлении 1 атм ($P_{H_2O} = 0$) происходит при температуре 950° С. Для этого значения и были вычислены средние энтропии гранита и сухого расплава. Расчет осуществлялся по формулам:

$$S_T^{A6} = S_{298}^{A6} + [65,49 \ln \frac{1223}{298} + 10,48(1223 - 298) 10^3 - \\ - \frac{18,94}{2} \cdot \left(\frac{1}{298^2} - \frac{1}{4173^2} \right) 10^{-5}] = 49,2 + 92,2 = 141,4 \text{ э. е.};$$

$$S_T^{K6} = S_{1073}^{K6} + \frac{1}{2} C_P^{1073}(K6) \ln \frac{1223}{1073} = 14,65 + 0,97 = 15,62 \text{ э. е.};$$

$$S_T^{Op} = S_{298}^{Op} + [63,83 \ln \frac{1223}{298} + 19,9(1223 - 298) 10^3 - \\ - \frac{17,05}{2} \cdot \left(\frac{1}{298^2} - \frac{1}{4173^2} \right) 10^{-5}] = 52,5 + 99,6 = 152,1 \text{ э. е.},$$

где числовые значения взяты из соответствующих справочников (Николаев, Доливо-Добровольский, 1961; Карпов и др., 1968). Далее для 950° С находим:

$$S^{gr} = X_{A6} S^{A6} + X_{K6} S^{K6} + X_{Op} S^{Op} = 0,163 \cdot 141,4 + 0,748 \cdot 15,62 + \\ + 0,089 \cdot 152,1 = 48,35 \text{ э. е.};$$

$$\bar{S}^l = \bar{S}^{gr} + \Delta \bar{S}_{пл} = 48,35 + 3,17 = 51,52 \text{ э. е.}$$

Природные гранитные расплавы насыщены водой. Ее содержание в этих расплавах определяется температурой, давлением (P) и парциальным давлением (P_{H_2O}). Отсюда справедлив и обратный тезис: температура плавления (кристаллизации) гранита зависит от содержания воды во флюиде (расплаве) на определенном уровне глубинности.

Данные по растворимости воды в гранитном расплаве очень ограничены, особенно в диапазоне умеренных значений температуры (650—900°С). Таттл и Боуэн (Tuttle, Bowen, 1958) получили очень важные результаты по растворимости воды вблизи кривой кристаллизации расплава (табл. 1).

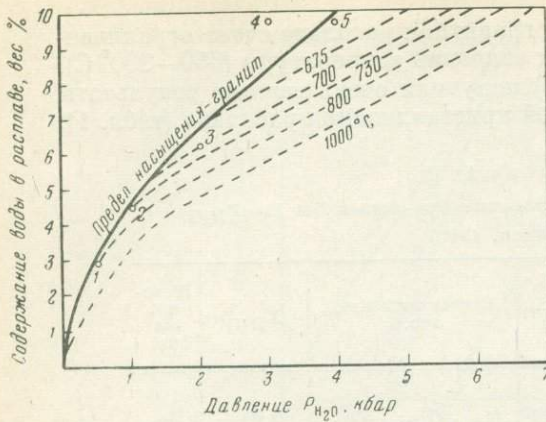
Таблица 1

Растворимость воды в гранитном расплаве при разных T и $P = P_{H_2O}$
(Tuttle, Bowen, 1958)

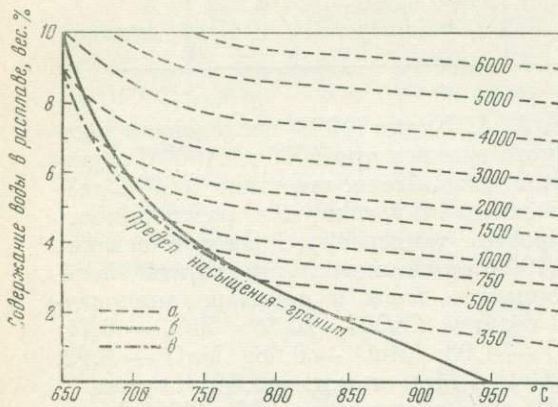
$P = P_{H_2O}$	$T, ^\circ C$	$H_2O, \text{ вес. } \%$		Состав расплава, вес. %	$X_{H_2O}^I$	№ го- чек на фиг. 4
		эксп.	среди.			
500	790	2,88	} 2,90	$Ab_{36,8} Op_{26,4} Ks_{36,8}$	0,61	1
500	790	2,91				
1000	730	4,19	} 4,45	$Ab_{36,8} Op_{26,4} Ks_{36,8}$	0,227	2
1000	730	4,70				
2000	700	5,86	} 6,23	$Ab_{36,8} Op_{26,4} Ks_{36,8}$	0,290	3
2000	700	6,60				
3000	690	9,96	} 9,81	$Ab_{36,8} Op_{26,4} Ks_{36,8}$	0,395	4
4000	660	9,36				
4000	660	10,26		$Ab_{47} Op_{23} Ks_{30}$	0,392	5

Н. И. Хитаров, Е. Б. Лебедев и А. А. Кадик (1963) исследовали растворимость воды в расплаве природного гранита при 1000 и 1100°С в диапазоне давлений 100—7000 атм. Ими установлено, что выше 1000°С температурный коэффициент имеет положительный знак, т. е. растворимость H_2O в расплаве увеличивается с ростом температуры. Однако недавно И. А. Островский и Г. П. Орлова (1969) опубликовали результаты экспериментов по изобарической растворимости воды в расплаве аналогичного по составу эльджуртинского гранита (SiO_2 — 70,30; TiO_2 — 0,71; Al_2O_3 — 14,53; Fe_2O_3 — 0,56; FeO — 1,98; MnO — 0,08; MgO — 0,92; CaO — 2,10; Na_2O — 3,91; K_2O — 4,14; п.п.п. — 0,64; сумма — 99,87 вес. %). При $P = P_{H_2O} \approx 3050$ атм в диапазоне 890—1290°С ими установлена обратная зависимость растворимости воды от температуры. Кроме того, растворимость воды при 1000°С ими определена более высокой по сравнению с данными, приведенными Н. И. Хитаровым, Е. Б. Лебедевым и А. А. Кадиком (1963). К сожалению И. А. Островским и Г. П. Орловой (1968) пока не получены изотермические зависимости растворимости воды в гранитном расплаве. Это дало бы возможность более всесторонне оценить и использовать имеющиеся экспериментальные данные. Но в интересующем нас диапазоне температур (ниже 1000°С) всеми авторами установлена однозначная температурная зависимость. Поэтому в качестве верхнего предела интерполяции будем использовать изотерму 1000°С, полученную Н. И. Хитаровым с сотрудниками (1963). Для наших расчетов очень важно, что в диапазоне 100—7000 атм изотермы растворимости, по данным этих авторов, идут параллельно друг другу и не только для гранитного расплава, но и для базальтового. Это значит, что производная $X_{H_2O}^I / \partial P$ имеет сходное значение в широком диапазоне состава силикатных расплавов. Если предположить, что устойчивость этой производной сохранится (или по крайней мере она изменится очень мало) до 650°С, то можно попытаться вывести приближенные изобары растворимости воды в гранитном расплаве.

Выше 2000 атм давления воды производная ($X_{H_2O}^I / \partial P$) при 1000°С почти постоянна и равна $\sim 1,065$ вес. % на 1000 атм. Допуская, что это



Фиг. 4. Приближенные изотермы растворимости воды в эвтектике гранитного состава. Изотерма 1000° С — по данным Хитарова с сотр. (1963). Точки — по данным Таттла и Боуэна (Tuttle, Bowen, 1958) (см. табл. 1)



Фиг. 5. Приближенные изобары (а) растворимости воды в гранитном расплаве; б — предел насыщения на кривой кристаллизации для состава $Ab_{30,8}Or_{26,4}Kfs_{30,4}$ (в вес. %); в — предел насыщения на кривой кристаллизации природного гранита (Е. Б. Лебедев, 1965)

где индекс 1 относится к характеристикам воды, а 2 — всех прочих компонентов расплава. В этой формуле необходимо определить значения энтропий при T и P , заданных вдоль любой из моновариантных кривых на диаграмме фиг. 2.

Для вычисления энтропийных характеристик суммы силикатных компонентов водусодержащего расплава был применен такой прием: экстраполировалась энтропия условного сухого расплава до $T = 640^\circ \text{C}$ по формуле:

$$\bar{S}_T^l = \int_T^{T=1173^\circ} (a + b - c) \frac{dT}{T}$$

же значение выдерживается до 700°C , выводим соответствующие участки изотерм на диаграмме фиг. 4 на основе данных из табл. 1. Затем с помощью этой диаграммы строим новое сечение пространственной модели $T-P-N_{H_2O}$. Оно представлено на фиг. 5. Здесь выведены изобары водного давления в координатах $P-N_{H_2O}$. Коррелируя между собой эти две диаграммы, легко найти положение изотерм на фиг. 4 ниже 2000 атм , тем более, что здесь они срезаются кривой предела насыщения — кривой кристаллизации расплава.

С помощью диаграмм на фиг. 4 и 5 были выведены линии постоянного содержания воды в гранитном расплаве (см. фиг. 2). Снимая значения N_{H_2O} с кривой предела насыщения при разных величинах T и P , можно приближенно оценить энтропию водно-гранитного расплава вблизи кривой его эвтектической кристаллизации. Далее можно предпринять попытку определить его мольный объем и рассчитать энтропийный и объемный эффекты реакции плавления (14) при заданных значениях T и P .

В уравнении (15) разность энтропий в числителе равна:

$$\begin{aligned} \Delta S_{14} &= S^l - X_1 \bar{S}_1^{fl} - \\ &- (1 - X_1) S^{gr} = (1 - X_1) (\bar{S}_2^l + \\ &+ S_2^{M[l]}) + X_1 (\bar{S}_2^l + S_1^{M[l]}) - \\ &- X_1 \bar{S}_1^{fl} - (1 - X_1) S^{gr}, \quad (16) \end{aligned}$$

или же

$$\bar{S}_T^l = \bar{S}_{1173}^l - \left[a \ln \frac{1173}{T} + b(1173 - T) - \frac{c}{2} \left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{1173^2} \right) \right],$$

где T — заданная температура; a , b и c — константы, вычисленные которых легко произвести по соотношениям мольных долей Ab , Or , Kv и соответствующих им констант в уравнениях теплоемкости. Результаты вычислений представлены в виде пунктирной кривой на диаграмме фиг. 6. По той же формуле рассчитывалась температурная зависимость энтропии твердого гранита. Причем мы приняти, что $\Delta \bar{S}^{пл}$ не зависит от T в заданном ее диапазоне ($\Delta T \approx 300^\circ$).

И. Д. Рябчиков (1965) показал, что к целому ряду расплавов, в том числе и силикатных, приложимы законы регулярных растворов. Это дает возможность вычислять (при каждом данном значении T) парциальные и интегральную энтропии для водусодержащего расплава по формулам:

$$S_i^{M[l]} = -R \ln X_i; \quad (17)$$

$$S^{M[l]} = -R (X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2). \quad (18)$$

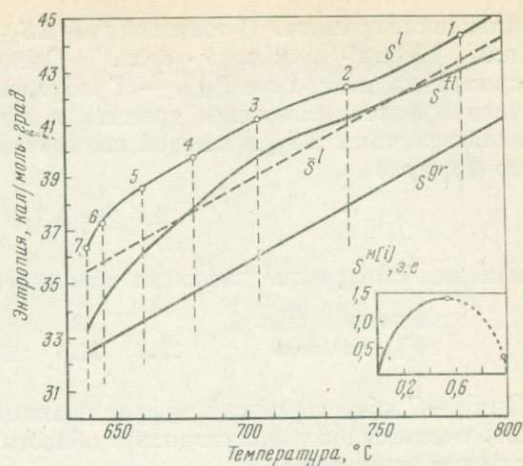
Результаты вычислений представлены в табл. 2. Там же даны все прочие характеристики параметров в уравнении (16). На их основе вычислена зависимость энтропии эвтектического расплава от температуры при разных значениях P_{H_2O} , соответствующих кривой плавления природного гранита (Е. Б. Лебедев, 1965).

Таблица 2

Характеристики параметров в уравнении (16) при значениях T и P для плавления природного гранита, близкого к составу $Kv_{0,75} Or_{0,09} Ab_{0,16}$ (энтропия и ее приращение в кал./моль·град)

№ точки на фиг. 6	$P = P_{H_2O}$, атм	T , °C	$X_{H_2O}^l$	\bar{S}^l	$S^{M[l]}$	$S_{H_2O}^{fl}$	S^l	S^{gr}	ΔS_{14}
1	500	785	0,161	43,5	0,875	43	44,31	40,4	3,48
2	750	740	0,204	41,2	1,016	41,2	42,32	38,0	3,40
3	1000	705	0,243	39,2	1,101	40	41,23	36,0	3,60
4	1500	680	0,300	37,8	1,212	38	39,71	34,65	3,31
5	2000	660	0,346	36,6	1,282	36	38,53	33,6	3,23
6	3000	645	0,382	35,8	1,320	34,5	37,32	32,7	3,22
7	4000	638	0,409	35,4	1,346	32,8	36,25	32,4	3,18

В таблице видно, что ΔS_{14} со снижением T и возрастанием P_{H_2O} остается приблизительно на постоянном уровне. К такому же выводу пришли А. А. Кадик и Н. И. Хитаров (1963) на основе общего анализа кривой



Фиг. 6. Температурные зависимости энтропии гранита (S^{gr}), а также его сухого (S^{-l}) и водонасыщенного (S^l) расплавов. S^l и S^{fl} — энтропии при значениях P_{H_2O} , соответствующих данным величинам T на кривой плавления; $S^{M[l]}$ — интегральная молярная энтропия смешения водусодержащего расплава

плавления гранита. В общем случае ΔS_{14} можно принять равной 3,55 э. е., или $138 \text{ см}^3 \cdot \text{атм/моль} \cdot \text{град}$. Следовательно, изменение наклона кривой на диаграмме $P_{\text{H}_2\text{O}} - T$ обусловлено резким изменением объемного эффекта плавления гранита в присутствии воды. Действительно, зная величины ΔS_{14} в каждой конкретной точке на кривой a (см. фиг. 2), по формуле

$$\Delta V_{14} = \Delta S_{14} \left(\frac{dT}{dP} \right)$$

находим следующие значения объемного эффекта:

№ точек в табл. 2	1	2	3	4	5	6	7
ΔV_{14} , $\text{см}^3/\text{моль}$	28,7	21,6	11,4	5,7	3,3	1,3	0,7

При 8—7 кбар объемный эффект реакции (14) должен быть близок к нулю, очень слабо увеличиваясь в область положительных значений с ростом давления воды.

До сих пор вычисления проводились при условии $P = P'_{\text{H}_2\text{O}}$. Но такое условие в природе не соблюдается, особенно в глубинных комплексах, где всегда $P \gg P'_{\text{H}_2\text{O}}$. Основываясь на данных Горансона по растворимости воды в альбитовом расплаве, А. А. Маракушев (1968) показал, что с ростом общего давления при постоянных T и $P_{\text{H}_2\text{O}}$ содержание H_2O снижается. Расчет осуществлялся им по формуле

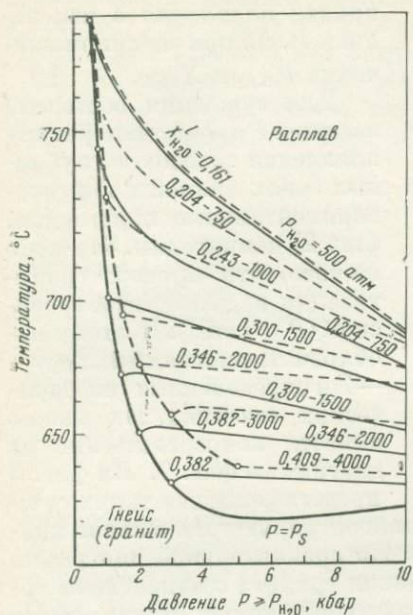
$$\ln \frac{X''_i}{X'_i} = \frac{\Delta V(P'' - P')}{RT}, \quad (19)$$

где X''_i и X'_i — молярные доли воды в расплаве при давлении P'' и $P' = P_{\text{H}_2\text{O}}$ соответственно; ΔV — отрицательный объемный эффект гидратации сухого расплава при заданных значениях T и $P_{\text{H}_2\text{O}}$. Эта формула приближенная, ибо при ее выводе исходили из идеальности смещения воды и сухого расплава. Кроме того, величина ΔV должна представлять разность между парциальным молекулярным объемом воды в расплаве и ее молекулярным объемом в чистом виде при данных значениях T и P' (Kullerud, 1953). К сожалению, данные по парциальным молярным объемам воды в гранитном расплаве отсутствуют. Однако И. А. Островский и Г. П. Орлова (1966) показали, что в водно-альбитовом расплаве величина интегрального молярного объема смешения при $1000\text{—}1100^\circ \text{C}$ и $P_{\text{H}_2\text{O}} = 3000 \text{ атм}$ достигает $18 \text{ см}^3/\text{моль}$, а приращение парциального молярного объема смешения воды в зависимости от ее концентрации в расплаве составляет: $-\Delta V = 47 - 29,7 X_1^i$ ($X_1^i = 0\text{—}0,55$). Таким образом, и в этом случае величина ΔV отрицательная, что свидетельствует об обратной зависимости растворимости воды в расплаве от общего давления. К сожалению, подобные экспериментальные данные пока отсутствуют для водно-гранитных расплавов, особенно в области умеренных значений T и $P_{\text{H}_2\text{O}}$. Поэтому мы вынуждены ограничиться качественной характеристикой влияния P на растворимость H_2O в расплаве. Количественные расчеты оказываются крайне неточными.

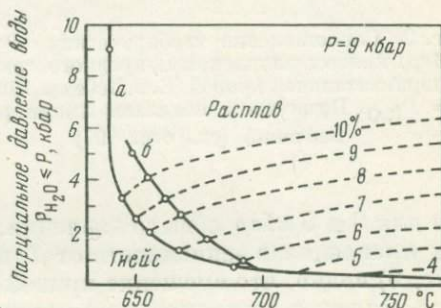
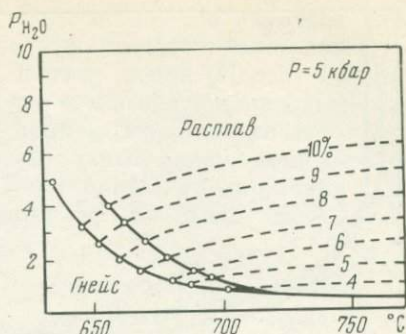
При заданном на кривой плавления значении $P_{\text{H}_2\text{O}}$ (см. фиг. 3) положение водных изобар на диаграмме $T - P$ будет определяться соотношением:

$$\int_{T_1}^{T_2} \Delta S_{14} dT = \int_{P_{\text{H}_2\text{O}}}^P (\Delta V_{14} + X_1 V_{\text{H}_2\text{O}}^{II}) \cdot dP. \quad (20)$$

Здесь T_1 соответствует значению $P_{\text{H}_2\text{O}}$ на кривой плавления. Величина



Фиг. 7. Приближенные изобары водного давления, иллюстрирующие смещение кривой плавления гранита при заданной мольной доле воды. Изобары совмещены с линиями постоянного содержания H_2O в расплаве. Пунктиром показаны кривая плавления синтетического гранита (Tuttle, Bowen, 1958) и соответствующие ей линии равного водного давления и $X_{H_2O}^l$; сплошные линии — для природного гранита (Е. Б. Лебедев, 1965)



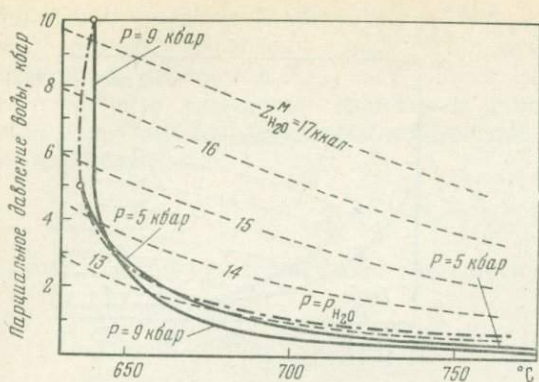
Фиг. 8. Кривые плавления гранита на диаграмме $P_{H_2O} - T$ при общем давлении 9 и 5 кбар

Пунктиром намечены линии равного содержания (в вес. %) воды в расплаве. а — рассчитано на основе экспериментальных данных Е. Б. Лебедева; б — на основе данных Таттла и Боуэна

$\Delta V_{14} + X_1 V_{H_2O}^l = V^l (1 - X_1) \cdot V^{gr}$ изменяется следующим образом с изменением T и P :

№ точек в табл. 2	1	2	3	4	5	6	7
$V^l - (1 - X_1) V^{gr}$, см ³ /моль	-4,5	-3,2	+4,3	+7,3	+8,08	+8,77	+9,7

Уравнение (20) можно было бы применить к расчету водных изобар, если бы при каждом данном значении P_{H_2O} содержание воды в расплаве с изменением T и P оставалось постоянным. В действительности, как следует из приведенных выше цифр $[V^l - (1 - X) V^{gr}]$, уже при $P_{H_2O} = 1$ кбар возрастание P и T вызывает резкую дегидратацию расплава. Линии постоянного водного давления на $T - P$ -диаграмме являются кривыми плавления гранита, содержащего данное количество воды. Поэтому в сечении $P - T$ они будут проектироваться на линии равной растворимости воды в расплаве. К сожалению, для точного расчета этих зависимостей непосредственных экспериментальных данных нет. Но их положение на $T - P$ -диаграмме можно оценить, основываясь на эффекте обратной зависимости содержания воды в расплаве от T и P . Очевидно, что наклон этих линий будет отрицательным, а значения $\partial P / \partial T$ большими и изменяющимися так, как это приближенно намечено на диаграмме фиг. 7 для



Фиг. 9. Сопоставление изобарических ($P = 5$ и 9 кбар) кривых плавления природного гранита с экспериментальной кривой (Е.Б.Лебедев, 1965) при $P = P_{H_2O}$. Пунктиром показаны линии равных значений (см. стр. 197)

ния для 9 и 5 кбар общего давления. Они иллюстрируют положение кривых плавления в зависимости от T и P_{H_2O} . На сравнительной диаграмме (фиг. 9) видно, что смещение кривой плавления гранита с изменением общего давления незначительное, но вполне закономерное: с ростом общего давления плавление начинается при все меньших значениях P_{H_2O} . Так, например, при 700°C и $P = 5$ кбар плавление гранита начнется при $P_{H_2O} = 800$ атм, но при $P = 9$ кбар потребуется всего 500 атм водного давления (P_{H_2O}).

Из сопоставления кривых на диаграмме фиг. 9 видно, что в целом эффект влияния общего давления на температуру плавления гранита незначителен. Решающее значение имеет парциальное давление воды в сложном по составу флюиде (H_2O , HCl , HF , CO_2 , CH_4 , NH_3 и др.). Причем смещение температуры эвтектики выше 670°C с понижением P_{H_2O} осуществляется при очень малом изменении химического потенциала воды. Это видно из соотношений на диаграмме фиг. 9, где тонкими пунктирными линиями проведены изопотенциальные зависимости относительной парциальной молярной свободной энергии воды от T и P_{H_2O} . Уравнение этой линии можно получить, интегрируя (13):

$$Z_{H_2O}^M = \mu_{T, P} - \mu^0 = \int_1^P \cdot V_{H_2O} dP_{H_2O} - \int_{298}^T S_{H_2O} \cdot dT,$$

где μ^0 — химический потенциал воды при 1 атм и 25°C . Расчет этих зависимостей осуществлялся неоднократно (Николаев, Доливо-Добровольский, 1961; Доливо-Добровольский, 1965; Маракушев, 1968 и др.) на основе экспериментальных данных Писториуса и Шарпа (Pistorius, Sharp, 1960). На фиг. 9 изопотенциальные кривые нанесены по данным А. А. Маракушева (1968). На диаграмме видно, что выше 670°C при любом давлении нагрузки относительный химический потенциал воды при мигматизации остается на постоянном уровне. Но парциальное ее давление при этом снижается более чем на 1 кбар.

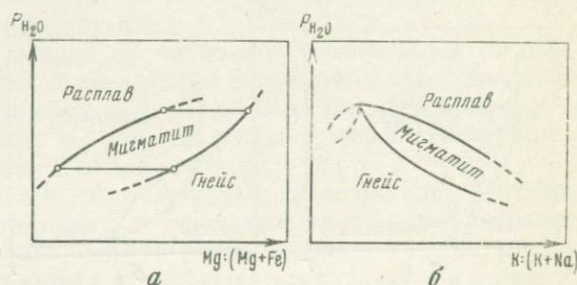
Мы рассмотрели влияние температуры, давления и общей щелочности на величину парциального давления воды при плавлении гранита. Однако не обсудили влияние состава породы как на T , так и на P_{H_2O} . Иными словами, остались не рассмотренными котектические соотношения на

синтетического (пунктир) и природного гранита. Они иллюстрируют, как смещается кривая плавления с изменением P , но при заданном значении P_{H_2O} и $X_{H_2O}^l$.

Для суждения о степени влияния P_{H_2O} на температуру плавления гнейсов в глубинных зонах земной коры экспериментальные кривые (см. фиг. 2) непригодны. Это ясно из того, что процесс гранитизации в целом изобарический ($P = \text{const}$). Поэтому необходимы диаграммы $P_{H_2O} - T$ в определенных изобарических сечениях. Их можно вывести непосредственно из диаграммы фиг. 7. На фиг. 8 представлены два таких сечения

диаграммах плавкости гранитоидов. Этот вопрос не является сложным, так как имеются многочисленные экспериментальные данные по $T - P_{H_2O}$ -условиям плавления различных по составу пород (Йодер, Тилли, 1965; Платен, 1967 и др.). Из них следует, что чем выше основность породы, тем при более высоком значении T при данном P_{H_2O} она начнет плавиться. Это же относится к изменению относительных содержаний компонентов в породе. Так, например, пусть P и T постоянны, а содержание компонентов в ней изменяется лишь в отношении $Mg : Fe$. Ясно, что чем выше это

Фиг. 10. Принципиальные схемы, иллюстрирующие зависимость эвтектического плавления гранита (или гнейса) от его магnezиальности (а) или относительной щелочности (б) при произвольных и постоянных T и P



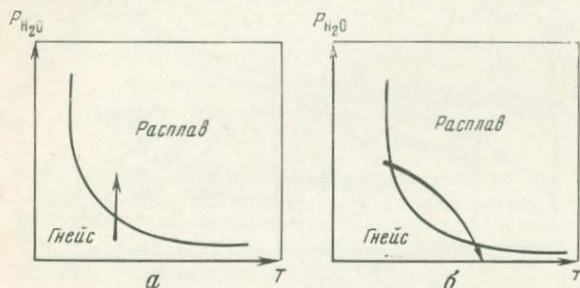
отношение, тем при более высоком значении P_{H_2O} произойдет ее плавление. В случае равновесного процесса эти соотношения можно представить в виде модели «гнейс — мигматит — расплав» на диаграмме $P_{H_2O} - X_{Mg}$ (фиг. 10, а). Более сложные зависимости намечаются при изменении калиевости системы (см. фиг. 10, б).

На диаграмме $P_{H_2O} - T$ котектические составы будут представлены кривыми солидуса и ликвидуса, охватывающими в ряде случаев значительный интервал температур при постоянном давлении воды. Если представить себе гранитизацию в каждом данном участке метаморфической толщи как процесс равновесный, то мигматиты в зависимости от состава гнейсов могут образовываться в широком интервале температур. Так, например, по данным Штойля (Steuhl, 1962), 94 вес. % биотитового гнейса расплавляется при 2 кбар в интервале температур 675—850 °С. По данным Г. Платена (1967), 73 вес. % кордиеритового гнейса ($Kor + Би + ПШ + Пл + Кв$) превращается в расплав при 2 кбар и 680—780 °С.

Такие градиенты температуры могут возникнуть лишь в экзоконтактах гранитных интрузий, внедрившихся в пелитовые породы. Но они невозможны при массовой гранитизации гнейсовых толщ в глубинных условиях. Здесь мигматизация может быть обусловлена лишь повышенным значением P_{H_2O} при постоянной температуре и переменном составе пород. Причем как парциальное давление воды, так и температура могут незначительно изменяться в пределах одной метаморфической зоны. Однако очень малое изменение P_{H_2O} (в пределах 100—200 атм) может вызвать мигматизацию и гранитизацию, тогда как изменение температуры в той же толще даже на несколько десятков градусов не приведет к этому эффекту. Это очевидно из положения кривых на диаграмме фиг. 9, сильно выположенных в области повышенных значений температуры. В случае котектических составов эти кривые несколько сместятся, но принципиально иные соотношения не достигнутся. Таким образом, даже в случае ограниченной вариации составов пелитовых гнейсов в данной толще их мигматизация и гранитизация будут вызваны главным образом изменением P_{H_2O} .

При эффекте мигматизации и гранитизации пелитовых гнейсов возможны две принципиально различные схемы изменения внешних параметров системы. Первая выполняется, по-видимому, когда формирование гнейсового комплекса происходило при максимально высокой температу-

ре и на большой глубине (30—50 км), но при очень низком P_{H_2O} . Пусть данный метаморфический комплекс лежит в области влияния на него зоны глубинного (подкорового) разлома. Тогда не исключена возможность притока флюида с более высоким значением P_{H_2O} по сравнению с «метаморфическим». В этих условиях возможно проявление не только мигматизации и частичного анатексиса, но и возникновение крупных магматических массивов. Расплавление гнейсов в данном случае обуславливается исключительно повышением химического потенциала и парциального



Фиг. 11. Две возможные модели мигматизации и гранитизации гнейсовых толщ

а — случай незональных метаморфических комплексов (T и P постоянны); б — случай зонального комплекса с прогрессивным метаморфизмом

давления воды во флюиде (фиг. 11, а). Именно такие случаи и упоминались в начале этой статьи (Украина, Кольский п-ов). На обзоре некоторых из них мы остановимся ниже.

Вторая модель более сложная, но и более широко распространенная (см. фиг. 11, б). Она заключается в следующем. В случае прогрессивного регионального метаморфизма может возникнуть зональность, которая четко прослеживается в целом ряде регионов. В пределах любой из метаморфических зон, начиная с низов амфиболитовой фации и кончая гранулитовой, обычно широко распространены мигматиты и граниты. Но почти всегда граниты наиболее интенсивно развиты в амфиболитовой либо в низах гранулитовой фации (670—700 °С). Это свидетельствует о том, что с переходом от амфиболитовой зоны к гранулитовой параллельно возрастанию температуры и давления происходит резкое снижение P_{H_2O} . Пелитовые породы (гнейсы) сначала мигматизируются при достаточно высоких его значениях. Затем по мере повышения температуры достигается максимум магматического замещения (в пелитовых породах оно сводится к расплавлению, ибо их состав близок к составу гранитной эвтектики). И далее, с повышением T и P во флюиде резко снижается значение P_{H_2O} , так что в гранулитах мы в основном видим проявление мигматизации. В таких случаях температура равновесий в сопряженных гнейсах и гранитах (или мигматитах) любой метаморфической зоны будет одинакова.

Выше были рассмотрены возможные варианты гранитизации пелитовых гнейсов. В случае их более основного состава процесс усложнится, но принципиальных отличий наблюдаться не должно. Отличия главным образом проявятся в значениях температуры равновесий и во влиянии активности щелочей на парагенезисы мигматитов и гранитов. Так, например, гранитизация основных пород типа метабазитов или базитов приведет к появлению чарнокитовых гранитов с температурой равновесий 660—720 °С. В мигматитах должна развиваться роговая обманка, обогащенная гастингситовым компонентом, и т. д. Иными словами, изменение P_{H_2O} вызывает сам процесс магматического замещения, т. е. появление расплава. Вариации его щелочности приводят лишь к изменению температуры его кристаллизации, определяют последовательность выделения минералов из котектических расплавов и влияют на эвтектические (количественные) соотношения. Этот вопрос фундаментально разработан Д. С. Коржинским, и я не останавливаюсь на его обсуждении. Основная

задача здесь сводится к проблеме возникновения гранитного расплава на месте гнейсов. Такая постановка вопроса отнюдь не исключает возможности проявления метасоматической гранитизации. Из рассмотренных выше данных по кривым плавления гранита в зависимости от T и P_{H_2O} следует, что ниже 640—635 °С расплав появиться не может. Во всяком случае это справедливо при гранитизации гнейсовых толщ, где не намечается повышенных активностей хлора и фтора во флюиде. Вместе с тем проявление гранитизации, точнее, мигматизации, отмечается при 600 °С (Украина) и даже при 500 °С (Кольский п-ов). В таких случаях следует признать метасоматическую природу гранитизации.

Рассмотренные выше две модели гранитизации не являются универсальными. Очевидно, что даже в зональных метаморфических комплексах возможно локальное повышение P_{H_2O} в любой из зон. Это приводит к гранитизации по схеме *a* на фиг. 10, т. е. обе рассмотренные схемы гранитизации нередко могут оказаться сопряженными.

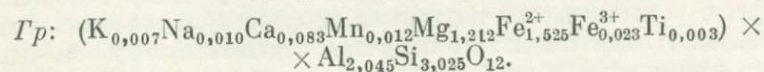
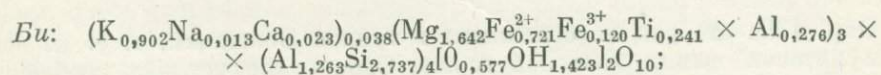
Разберем несколько примеров, иллюстрирующих возможности проявления гранитизации и мигматизации в соответствии с рассмотренными выше моделями. Рассмотрим термодинамические условия мигматизации (ультраметаморфизма) в глубинных гнейсовых комплексах на примере архея Кольского п-ва и Алданского щита.

Работа Л. П. Бондаренко и В. Б. Дагелайского (1968) по геологии и метаморфизму пород архея центральной части Кольского п-ова содержит ценный петрологический и аналитический материал для исследования поставленной задачи. Ниже я буду опираться на данные, заимствованные из этой работы.

Центрально-Кольский антиклинорий сложен преимущественно бедными кальцием гнейсами и сланцами, с редкими прослоями амфиболитов и пироксен-гранатовых пород. Стратиграфически здесь выделяется ряд серий от гранито-гнейсовой (2,5—3,5 млрд. лет) до так называемой тундровой (1,64—1,73 млрд. лет). По степени метаморфизма выделены (Бондаренко, Дагелайский, 1968) три метаморфические зоны: 1) гранулитовая, 2) переходная и 3) амфиболитовая. Термодинамические условия метаморфизма в пределах каждой из этих зон можно определить с помощью ряда равновесий, для которых исследованы T — P -зависимости распределения Fe и Mg (Перчук, 1967₁₋₃, 1968₂, 1969).

Наиболее высокие параметры метаморфизма устанавливаются для гранулитовой зоны кольской серии. В обр. 803 сосуществуют: $Gln + Sil + Kfs + Bt_{0,661} + Gr_{0,437} + Kfs + Pl_{30} + Psh$. Этот парагенезис соответствует невариантной точке на T — P -диаграмме для системы $FeO - MgO - SiO_2 - Al_2O_3 - K_2O - (CaO, Na_2O)$ при произвольном и постоянном значении μ_{H_2O} . Координаты этой точки были определены с помощью данных по минералогической термобарометрии: $T = 750$ °С и $P = 11-12$ кбар (Перчук, 1969).

В обр. 803 по биотит-гранатовому равновесию действительно фиксируется температура 750 °С. Кристаллохимические формулы этих минералов, пересчитанные нами по аналитическим данным Л. П. Бондаренко и В. Б. Дагелайского (1968), следующие:



В гранит-гнейсовом комплексе гранулитовой зоны температура не опускается ниже 700—720 °С (табл. 3). Данные для оценки давления здесь отсутствуют. Но можно предположительно оценить их в 8—10 кбар.

Таблица 3

Результаты химических анализов гнейсов, кристаллосланцев и мигматитов из гранулитовой фации архея центральной части Кольского п-ова
(Бондаренко, Дагелайский, 1968)

Окислы	Гнейсы				Мигматиты					Сланец
	905-б	878-г	36	902-б	126-б	242	754в	140	38	847
SiO ₂	57,00	60,62	69,36	71,78	69,30	74,14	70,96	69,24	73,00	57,36
TiO ₂	1,00	0,88	0,58	0,60	0,10	0,09	0,33	0,56	0,22	1,28
Al ₂ O ₃	22,06	17,66	15,03	13,62	14,24	14,71	15,19	14,24	14,48	19,82
Fe ₂ O ₃	0,90	0,39	0,95	0,66	0,58	0,32	0,72	1,30	0,43	3,29
FeO	8,12	7,42	4,32	4,16	7,00	0,76	2,09	4,16	1,00	4,89
MnO	0,03	0,07	0,07	0,02	0,04	—	0,01	0,06	0,02	0,06
MgO	4,20	4,02	1,92	2,26	2,70	0,32	0,82	2,54	0,32	4,25
CaO	1,84	2,56	3,02	2,24	2,18	1,20	3,40	2,28	1,12	1,10
Na ₂ O	1,93	3,17	3,92	3,17	2,45	3,50	4,29	2,43	4,03	2,17
K ₂ O	2,96	2,66	0,89	1,68	1,10	5,40	1,68	1,71	4,72	2,97
H ₂ O	—	0,18	—	—	0,06	—	0,10	0,40	0,06	0,36
П. п. п.	0,30	0,93	0,24	0,30	0,50	0,04	0,57	1,08	0,32	2,86
Сумма	100,34	100,56	100,30	100,49	100,25	100,48	100,16	100,18	99,72	110,35
Mg·(Mg + Fe + Mn)	Порода 0,445 Гр 0,448 Би 0,700	0,478 0,426 0,690	0,505 0,401 0,659	0,460 0,426 0,675	0,390 0,359 0,597	0,355 0,301 0,511	0,350 0,267 0,461	0,460 0,594 0,564	0,286 0,105 0,498	0,490 0,151 0,581
T, °C	720	720	720	720	720	720	720	680	500	505

Парагенезисы (во всех Би + Гр + Кс): 905-б - ПШ + Сил + Пл₂₈; 878-г - Кор + Сил + ПШ + Пл₂₁₋₂₈; 36 - Пл₃₀; 902-б - ПШ + Пл₂₉; 126-б - ПШ + Пл₂₉; 242 (гранитоид) - ПШ + Пл₂₀; 754в - ПШ + Пл₂₆₋₂₉; 140 - ПШ + Пл₂₉; 38 - ПШ; 847 - Пл₁₉₋₂₀ + Ст + Му. Обр. 38 и 847 - из диафторитов гранулитовой фации.

В переходной зоне определены такие параметры: $T = 650 - 700^\circ \text{C}$ и $P = 5 - 6,5 \text{ кбар}$. Эти цифры получены на основе данных по равновесиям Амф - Гр - Пи и Амф - Гр - Гип:

	Обр. 155	Обр. 142	Обр. 133а		Обр. 155	Обр. 142	Обр. 133а
$X_{\text{Mg}}^{\text{Амф}}$	0,460	0,262	0,555	K_D^{Mg}	0,138 *	0,164 *	0,268 **
$X_{\text{Mg}}^{\text{Гр}}$	0,199	0,092	0,279	T, °C	650	650	670
$X_{\text{Mg}}^{\text{Пи}}$	0,633	0,384	—	P, кбар	5	6,5	6,0
$X_{\text{Mg}}^{\text{Гип}}$	—	—	0,591				

* Для равновесия Гр-Пи (Перчук, 1967з).

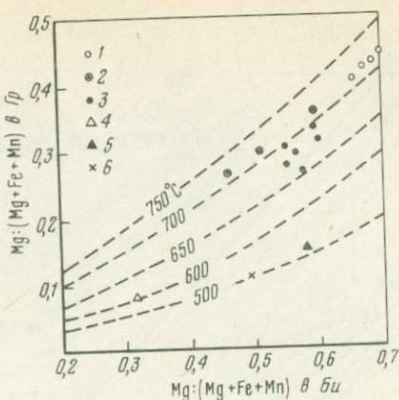
** Для равновесия Гр-Гип (Перчук, 1969).

Обр. 133а отобран из обнажения в тундре Волшпахк, т. е. из зоны гранулитовой фации кольской серии. Однако, по устному сообщению Л. П. Бондаренко, этот участок подвержен диафторезу в условиях амфиболитовой фации. И, как следствие, получены соответствующие значения температуры и давления: 670° и 6 кбар .

Данные по равновесиям минералов в амфиболитовой зоне кольской серии не столь обильны, как для предыдущих зон. В обр. 692-б (Кс + ПШ + Гр_{0,082} + Би_{0,319}) установлено: $T = 620^\circ \text{C}$. Здесь еще встречаются силлиманитовые гнейсы, но очень редко. Характерно развитие

Фиг. 12. Соотношение магнезиальностей сосуществующих Bi и Gr в участках диафтореза гранулитов Центральной части Кольского п-ва из

1 — гнейсов; 2 — мигматитов и гранитов гранулитовой зоны; 3—4 — гнейсов: переходной (3) и амфиболитовой (4) зон; 5 — ставролитовых гнейсов; 6 — мигматитов. Изотермы сняты с однотипной диаграммы (Черчук, 1967.)



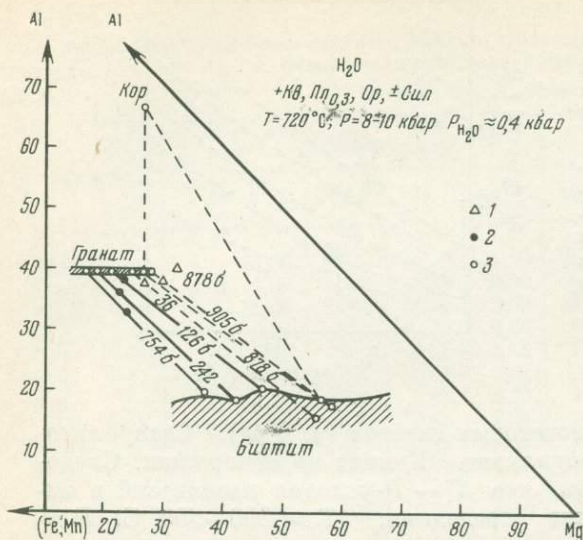
гранат-коордиерит-ставролит-биотитовых гнейсов (р. Ура). Ставролитовые сланцы содержат только андалузит. Кянит не обнаружен. Следовательно, можно предположить, что $T-P$ -условия равновесий в амфиболитовой зоне ограничены пределами: $T = 550-650^\circ\text{C}$, $P = 4-6$ кбар.

Перейдем к анализу термодинамических условий мигматизации и гранитизации (ультраметаморфизма) в породах гранулитовой зоны кольской серии. В табл. 3 приведены результаты химических анализов гнейсов и мигматитов, а также магнезиальности сосуществующих в них биотита и граната. На фиг. 12 видно, что точки $Bi + Gr$ из гнейсов и мигматитов лежат на одной изотерме ($\sim 720^\circ\text{C}$). Но минералы из гнейсов несколько более магнезиальные. Для сравнения на ту же диаграмму нанесены точки составов $Bi + Gr$ из пород переходной и амфиболитовой зон кольской серии, а также из диафторитов, локально развитых по гранулитам. Характерно, что в ставролитовом сланце и метасоматическом гранитоиде (мигматите) из этих пород фиксируется примерно одинаковая температура равновесия: $\sim 510^\circ\text{C}$. Причем, как и в случае высокотемпературных аналогов, магнезиальность Bi и Gr в сланце выше, чем в гранитоиде.

В общей части этой статьи отмечалось, что на температуру плавления гнейса (или гранита) оказывают влияние общее давление (P_s), P_{H_2O} и состав породы (системы). В случае гранито-гнейсового комплекса гранулитовой зоны кольской серии мы определили $T = 720^\circ\text{C}$, $P = 8-10$ кбар. Следовательно, гранитизация может быть обусловлена изменением лишь двух факторов: парциального давления воды и (или) состава пород.

На фиг. 13 и в табл. 3 видно, что магнезиальность гнейсов выше, чем мигматитов и гранитов. Вместе с тем в положении точек на диаграмме $Ab - Or - Kfs$ для всех типов пород отсутствует какая-либо закономерность (фиг. 14). Следовательно, гранитизация гнейсов может быть вызвана главным образом изменением P_{H_2O} в зависимости от магнезиальности пород. На диаграмме фиг. 15 намечена взаимосвязь между этими параметрами. Здесь скоррелированы данные по составам пород, которые приведены в табл. 3. На диаграмме видно, что при данных T и P выплавление более магнезиальных гранитов произойдет при более высоком значении P_{H_2O} . Аналогичные соотношения должны устанавливаться и при изменении кальциевости ($Ca : (Na, Ca) : K$) гнейсов. В случае колебания отношения $K : Na$ должна выполняться модель типа изображенной на фиг. 10,б. Во всяком случае по данным табл. 3 и на фиг. 14 в первом приближении такие зависимости намечаются.

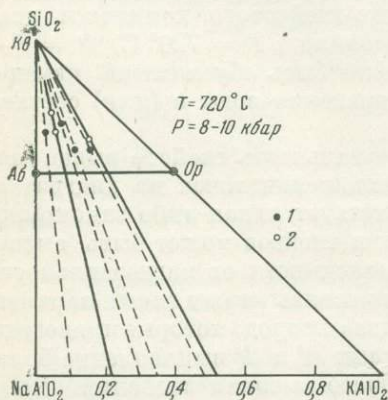
На диаграмме фиг. 15 предпринята попытка оценить изменение парциального давления воды при мигматизации и гранитизации гнейсов на



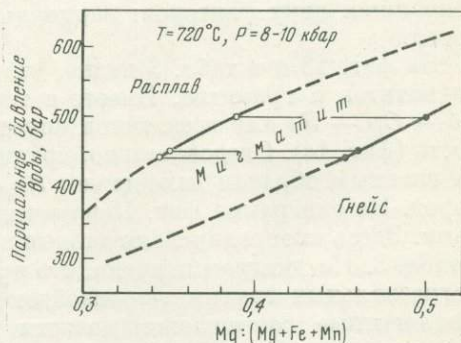
Фиг. 13. Диаграмма состав — парагенезис для гнейсов (1) и мигматитов (2) гранулитовой зоны кольской серии (по данным табл. 3); 3 — состав минерала

основе кривой плавления эвтектического гранита ($T \approx 720^\circ \text{C}$, $P \approx 9 \text{ кбар}$). Это изменение не превышает 100—50 бар. В случае более основного состава гнейсов их мигматизация начнется при незначительно более высоком значении $P_{\text{O}_2\text{H}}$. Как можно судить по данным табл. 3, вариации составов гнейсов и мигматитов невелики. Тем не менее гнейс всегда оказывается более «меланократовым» по сравнению с сопряженным с ним мигматитом.

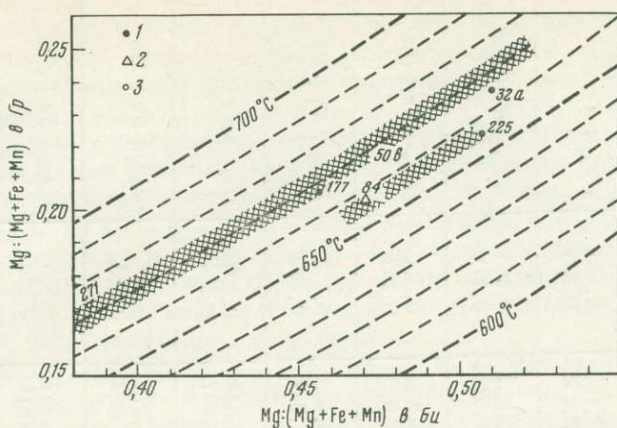
В переходной зоне метаморфизма пород кольской серии выше были установлены такие параметры минеральных равновесий: $T = 650\text{—}720^\circ \text{C}$, $P = 5\text{—}6,5 \text{ кбар}$. Основываясь на диаграмме фиг. 8 ($P = 5 \text{ кбар}$), можно приблизительно оценить интервал изменения $P_{\text{H}_2\text{O}}$. Вдоль кривой плавления эвтектического гранита парциальное давление воды изменяется в пределах от 500 до 2500 атм. Это значительное возрастание $P_{\text{H}_2\text{O}}$. Здесь все больше сказывается влияние изменения температуры на процесс мигматизации. Во всяком случае ультраметаморфизм в значительной мере здесь может быть обусловлен возрастанием глубинности и температуры при снижении $P_{\text{H}_2\text{O}}$. Мигматизация и гранитизация пород амфиболитовой зоны вряд ли осуществляются при значениях $P_{\text{H}_2\text{O}}$, превышающих 3—3,5 кбар. Плавление здесь зависит в основном от температуры, возрастание которой всего на 30—50° С при близких составах гнейсов приведет к их обширной



Фиг. 14. Соотношение составов гнейсов (1) и мигматитов (2) на диаграмме $\text{SiO}_2 - \text{KAlO}_2 - \text{NaAlO}_2$



Фиг. 15. Приближенная зависимость парциального давления воды при плавлении гнейсов от их магнезиальности в гранулитовой зоне кольской серии (по данным табл. 3). Количественная оценка $P_{\text{H}_2\text{O}}$ дана на основе диаграммы фиг. 9 при $P = 9 \text{ кбар}$



Фиг. 16. Соотношение магниальностей сосуществующих биотита и граната в гнейсах (1), мигматитах (2) и гранитах (3) Ладожской формации по аналитическим данным В. И. Лебедева (1964). Приближенные изотермы нанесены с диаграммы Л. Л. Перчука (1967₁)

гранитизации. Здесь неприменима модель изотермической гранитизации (см фиг. 11, а), справедливая лишь в стационарных условиях, т. е. когда мигматиты начинают развиваться в метаморфической толще определенной фации глубинности и при определенной температуре. Здесь, в условиях прогрессивного регионального метаморфизма возможна иная модель: гранитизация развивается при возрастании T и P , но при снижении P_{H_2O} (см. фиг. 11, б).

В этом случае максимум проявления гранитизации должен наблюдаться в сравнительно узком температурном интервале: 640—700° С. Такие соотношения как будто намечаются в метаморфических зонах центральной части Кольского п-ова.

Приведем еще один пример гранитизации пелитовых гнейсов, но при ином режиме щелочей и воды. Этот пример кратко рассматривался в связи с разработкой и применением биотит-гранатового термометра (Перчук, 1968₁). Речь идет о Ладожской формации, где также четко выражена метаморфическая зональность. В так называемой западной зоне (Судовиков, 1954) широко проявлены гранитизация и мигматизация пелитовых гнейсов и сланцев. Среди последних наиболее распространены парагенезисы такого типа: $Kv + ПШ + Pl_{31-39} + Би + Гр$. Нередко к ним присоединяется мусковит. В отличие от гнейсов центральной части Кольского п-ова здесь очень редко встречается парагенезис $Сил + ПШ$. Это может свидетельствовать либо о подвижности щелочей при гранитизации, с которой связан здесь метаморфизм, либо о сравнительно низких значениях температуры. Оценка температуры равновесий минералов в гнейсах осуществлялась нами по распределению Mg между сосуществующими $Би$ и $Гр$ (В. И. Лебедев, 1964). Для этой зоны метаморфизма был установлен диапазон 650—720° С (Перчук, 1968₁). Причем «показания» термометра в гнейсах и гранитах оказались примерно одинаковыми (фиг. 16; табл. 4). И в тех, и в других породах отсутствует силлиманит. Следовательно, они кристаллизовались в условиях несколько повышенной щелочности, где неустойчив парагенезис $Kv + Сил$. Он появляется лишь в зоне ставролитовых сланцев, при температуре ~600° С, где отсутствуют следы ультраметаморфизма и гранитизации. Вместе с тем парагенезис $Kv + Му$ остается устойчивым вплоть до температуры 665—670° С. Ей соответствует для этого парагенезиса $P_{H_2O} \approx 1,25 - 1,5 \text{ кбар}$ при

Таблица 4

Кристаллохимические формулы и температуры равновесий биотитов и гранатов из гнейсов, мигматитов и гранитов Ладужской формации

№ образца	Минерал	Si	Ti	Al ^Σ	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Mg	Mn	Ca	Na	K	Al ^{IV}	Al ^{VI}	$\frac{\text{Mg}}{\text{Mg}+\text{Fe}+\text{Mn}}$	Парагенезис
177	Би	2,822	0,227	1,598	0,145	1,131	1,076	—	—	0,024	1,112	1,178	0,420	0,456	Pl ₂₃ + Ks
	Гр	2,898	0,012	2,140	0,047	1,991	0,658	0,044	0,204	—	—	0,102	2,038	0,205	
271	Би	2,652	0,493	1,675	0,163	1,359	0,952	0,006	0,055	0,018	0,931	1,348	0,327	0,385	Pl ₃₂ + Ks + ПШ + + My + An
	Гр	2,927	0,014	1,995	0,089	2,082	0,465	0,079	0,364	—	—	0,073	1,922	0,171	
32 ^a	Би	2,724	0,232	1,559	0,188	1,027	1,268	—	0,115	0,024	0,936	1,276	0,283	0,511	Pl ₃₂ + Ks + ПШ
	Гр	3,027	0,004	1,960	0,012	2,076	0,708	0,063	0,131	—	—	—	1,960	0,247	
50 ^b	Би	2,762	0,176	1,693	0,103	1,146	1,115	0,005	0,022	0,019	0,972	1,238	0,455	0,472	Pl ₃₂ + Ks + ПШ
	Гр	2,908	0,017	1,939	0,214	1,995	0,696	0,104	0,123	—	—	0,092	1,847	0,230	
225	Би	2,719	0,236	1,639	0,107	1,074	1,219	0,005	0,018	0,022	0,978	1,281	0,358	0,507	Pl ₃₃ + Ks
	Гр	2,993	—	2,064	0,071	2,042	0,618	0,022	0,129	—	—	0,007	2,057	0,224	
84	Би	2,674	0,182	1,701	0,107	1,182	1,151	0,003	0,099	0,019	0,955	1,326	0,375	0,471	Pl ₂₂ + Ks + My
	Гр	2,953	0,009	1,929	0,101	1,152	0,607	0,116	0,153	—	—	0,047	1,882	0,203	
7 ^b	Би	2,684	0,175	1,783	0,075	1,043	1,238	0,002	0,052	0,025	0,924	1,316	0,467	0,525	Pl ₃₀ + Ks + An
	Гр	3,233	0,006	1,871	0,045	1,856	0,576	0,067	0,148	—	—	—	1,871	0,222	
54 ^a	Би	2,712	0,194	1,542	0,248	1,086	1,214	0,003	0,033	0,022	0,092	1,288	0,254	0,476	Pl + Ks + ПШ
	Гр	2,938	0,018	1,910	0,126	2,163	0,543	0,074	0,253	—	—	0,062	1,848	0,187	

Породы и температуры равновесий минералов (см. фиг. 16): 177 — гнейс, 660° С; 271 — гранит, 670° С; 32^a — мигматизированный гнейс, 665° С; 50^b — гранит, 668° С; 225 — мигматизированный гнейс, 655° С; 84 — магматитовое выделение, 658° С; 7^b — гнейс, 645° С; 54^a — мигматит, 642° С.

произвольном значении $P \geq P_{\text{H}_2\text{O}}$ (Перчук, 1967₁, 1968₂). Судя по кривой плавления гнейса при $P = 5$ кбар (Ладожская формация относится к фации умеренной глубинности) на диаграмме фиг. 8, появление расплава при такой температуре возможно лишь при $P_{\text{H}_2\text{O}} \approx 1,5-1,8$ кбар. Содержание воды в возникшем гранитном расплаве при таких внешних параметрах составит 7—7,5%.

Таким образом, ультраметаморфизм и гранитизация Ладожской формации качественно отличны от рассмотренных выше гранулитовых комплексов (центральная часть Кольского п-ова, Украина, отчасти Алданский щит и др.). Наиболее интенсивное проявление гранитизации здесь намечается в диапазоне температур 650—670° С на умеренных глубинах ($P = 5-6$ кбар) при подвижности щелочей, активностью которых определяются парагенезисы не только в гранитах, но и в относительно высоко-температурной части гнейсового комплекса.

Прогрессивный метаморфизм, связанный с внедрением гранитных интрузий при давлении 5—6 кбар и температуре 650—700° С, достаточно четко намечается в ильменогорском комплексе, а также в Кокчетавской глыбе. Породы ильменогорского комплекса представлены нередко биотит-гранатовыми гнейсами и кристаллосланцами с плагиоклазом, силлиманитом, кварцем. Встречаются и корундовые разновидности (материалы Г. Г. Доминиковского). Температура равновесия в них 650—670° С (Перчук, 1968₂). Мигматизация и магматическое замещение гнейсов, как правило, сопровождаются исчезновением силлиманита с образованием щелочного полевого шпата. Нередко при этом исчезает и гранат (сами магматические граниты не содержат граната). Температура равновесий в гранитах очень близка к температуре гнейсов. Таким образом, можно заключить, что возникновение мигматитов и гранитов здесь произошло при повышенных значениях $P_{\text{H}_2\text{O}}$ и активности щелочей во флюиде, но при незначительных вариациях P и T .

В Кокчетавской глыбе, по данным Ф. А. Летникова, региональный метаморфизм пелитовых пород связан с внедрением гранитов зерендинского типа в рифейское время. При этом намечается метаморфическая зональность от полевошпат-мусковитовых гнейсов и мигматитов в контактовом ореоле гранитных интрузий через силлиманитовые и андалузитовые слюдяные сланцы — к зеленым. Эта зональность несет на себе отпечаток регрессивного метаморфизма, связанного с послемагматической эволюцией гидротермальных растворов (Трусова, 1956). В наиболее развитой силлиманит-андалузитовой зоне мусковитовых сланцев температура равновесий составляет около 600° С при общем давлении ~6 кбар. С приближением к гранитным интрузиям силлиманит исчезает, и появляется ортоклаз ($\text{Сил} + 5\text{Кв} + (\text{K}_2\text{O}) = 2 \text{Ор}$), т. е. условия гранитизации здесь очень близки к рассмотренным выше для Ладожской формации и ильменогорского комплекса. Заметим, что возраст гранитизации и метаморфизма резко различен: Ладожская формация — архей, Кокчетавская глыба — рифей, ильменогорский комплекс — ордовик (?).

В заключение рассмотрим еще один вопрос, связанный с выведенными выше диаграммами. В частности, на фиг. 8 видно, что при постоянных общем давлении и температуре с ростом $P_{\text{H}_2\text{O}}$ расплав резко обогащается водой. Однако в глубинных комплексах гранулитовой фации метаморфизма давление воды не превышает 1 кбар, а во многих случаях оно составляет 0,4—0,5 кбар. В этом мы убедились выше при анализе мигматизированных и гранитизированных гранулитов центральной части Кольского п-ова. При таком значении $P_{\text{H}_2\text{O}}$ растворимость воды в гранитном расплаве очень низка (1,5—2 вес.%). Следовательно, при его кристаллизации трудно ожидать интенсивного проявления автотемпературного метаморфизма и послемагматической гидротермальной деятельности. В частности, именно с этим может быть связан тот общеизвестный факт, что глубинные гранитоид-

ные интрузии не сопровождаются оруденением, хотя послемагматическая стадия в них все же выражена (микроклинизация, альбитизация, кислотное выщелачивание), но по сравнению с гипабиссальными интрузиями она менее масштабна и эффективна (в смысле оруденения). В то же время гранитные интрузии, кристаллизующиеся при более низкой температуре (640—670° С) и при более высоком P_{H_2O} (до 3 кбар), содержат очень большое количество воды (до 10 вес.%, или $X_{H_2O}^l \geq 0,5$). Это, как правило, гипабиссальные интрузии, корни которых «лежат» в амфиболитовой фации метаморфизма. Они часто сопровождаются очень интенсивным автотаморфизмом и послемагматическим оруденением.

Однако далеко не все гипабиссальные интрузии отличаются столь высокой гидротермальной эффективностью. Чем выше температура их кристаллизации, т. е. чем ниже P_{H_2O} в любой фации глубинности, тем менее должна быть выражена послемагматическая стадия: эвтектический остаток при высокой температуре очень беден водным раствором. Обычно парагенезисы таких гранитоидов свидетельствуют о несколько повышенной их щелочности. Это, как правило, гиперстеновые граниты или чарнокиты, в которых нет следов гидротермальной деятельности. Глубинные чарнокитовые граниты в этом отношении изучены очень хорошо в самых различных районах мира (Украина, Алданский щит, Индия, Антарктида). Совершенно аналогичные результаты сейчас выявляются при исследовании интрузий гиперстеновых гранитов в менее глубинных комплексах. Как правило, они высокотемпературные и почти не сопровождаются автотаморфическими и послемагматическими явлениями. Это, в частности, свидетельствует о том, что гранитная магма по пути внедрения в более высокие структурные этажи не может обогащаться водой за счет вмещающих пород. При данной температуре расплава даже более высокий химический потенциал H_2O в этих породах в силу кинетики растворения не приводит к заметной диффузии воды в магму.

В качестве примера можно привести малоглубинный девонский интрузивный комплекс Бен Невис в Шотландии (Haslam, 1968). Гиперстеновые

Таблица 5

Составы сосуществующих минералов из гранитов и кварцевых диоритов интрузивного комплекса Бен Невис в Шотландии (Haslam, 1968)

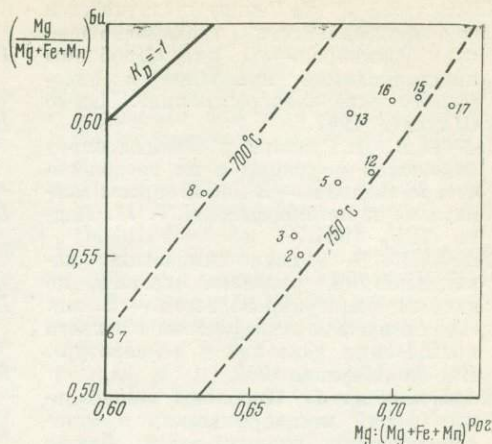
№ образца	Порода (парагенезис) *	Mg: (Mg + Fe + Mn)			Средняя равновесия, T, °C**
		Би	Амф	Пи	
17	Гранит ($Mm + An + C\phi$)	0,605	0,722	0,763	775
15	Гранит ($Mm + An + C\phi$)	0,608	0,710	—	745
16	Порфиридный гранит ($Mm + An$)	0,607	0,701	—	740
1	Кварцевый диорит ($Gun_{0,647} + An$)	0,638	+	0,733	740
2	($An + C\phi$)	0,550	0,688	—	745
3	($Gun + An$)	0,557	0,666	0,699	730
5	(An)	0,547	0,681	—	740
7	($Gun + An + Mm + C\phi$)	0,521	0,605	0,655	715
8	($Mm + An$)	0,574	0,633	0,700	750
13	($Mm + An + C\phi$)	0,602	0,686	—	730
12	Гибрид кварцевого диорита и гранита ($Mm + An + C\phi$)	0,580	0,694	—	750

* Во всех образцах в парагенезисе присутствуют $Pl + Psh + Kfs$.

** Температура равновесия определялась по амфибол-пироксеновому, амфибол-биотитовому и биотит-пироксеновым термометрам (Перчук, 1968₁).

граниты и кварцевые диориты этого комплекса залегают среди осадочных и вулканических пород. Экзоконтактовый ореол интрузивного массива почти не метаморфизован. Автометаморфические и послемагматические явления не установлены. Температура минеральных равновесий в гранитах и кварцевых диоритах сравнительно высокая (табл. 5). Любопытно, что при повышенной магнезиальности пород амфибол во всех случаях оказывается значительно более магнезиальным, чем биотит (фиг. 17). В подавляющей массе гранитоидных интрузий, где выражена автометаморфическая стадия, обычно устанавливаются обратные соотношения.

Рассмотренные особенности интрузивного комплекса Бен Невис могут быть обусловлены низким содержанием воды в гранитной магме, кристаллизующейся при сравнительно высокой температуре.



Фиг. 17. Фрагмент диаграммы фазового соответствия для парагенезиса роговой обманки и биотита (точки по данным табл. 5)

ЛИТЕРАТУРА

- Бондаренко Л. П., Дагелайский В. Б. Геология и метаморфизм пород архей центральной части Кольского полуострова. Изд-во «Наука», 1968.
- Грин Г. Х. Экспериментальное исследование генезиса анортозитов при высоких давлениях.— В кн. «Петрология верхней мантии». Изд-во «Мир», 1968.
- Грин Г. Х., Рингвуд А. Э. Происхождение магматических пород известково-щелочного ряда.— В кн. «Петрология верхней мантии». Изд-во «Мир», 1968.
- Доливо-Добровольский В. В. Термодинамический расчет реакций метаморфизма с участием воды и углекислоты.— В кн. «Региональный метаморфизм докембрийских формаций СССР». Изд-во «Наука», 1965.
- Йодер Г. С., Тилли К. Э. Происхождение базальтовых магм. Изд-во «Мир», 1965.
- Жариков В. А. Геология и метасоматические явления скарново-полиметаллических месторождений Западного Карамазара.— Труды ИГЕМ АН СССР, 1959, вып. 14.
- Жариков В. А. Магматическое замещение карбонатных толщ.— В кн. «Доклады сов. геологов на XXI сессии МГК. Проблема 14. Гранито-гнейсы». Киев, Изд-во АН СССР, 1960.
- Жадик А. А., Хитаров Н. И. Условия термодинамического равновесия силикатный расплав — вода.— Геохимия, 1963, № 10.
- Карнов И. К., Кашик С. А., Пампура В. Д. Константы веществ для термодинамических расчетов в геохимии и петрологии. Изд-во «Наука», 1968.
- Кинг Б. К. Природа и происхождение мигматитов: метасоматоз или анатексис.— В кн. «Природа метаморфизма». Изд-во «Мир», 1967.
- Комаров П. В. О связи образования магнезиальных скарнов с гранитизацией.— Изв. АН СССР, серия геол., 1959, № 5.
- Коржинский Д. С. Принцип подвижности щелочей при магматических явлениях.— В кн. «К 60-летию акад. Белянкина». Изд-во АН СССР, 1946.
- Коржинский Д. С. Гранитизация как магматическое замещение.— Изв. АН СССР, серия геол., 1952, № 2.
- Коржинский Д. С. Проблемы петрографии магматических пород, связанные с сквозьмагматическими растворами и гранитизацией.— В кн. «Магматизм и связь с ним оруденения». Изд-во АН СССР, 1955.
- Коржинский Д. С. Кислотно-основное взаимодействие компонентов в силикатных расплавах и направление котектических линий.— Докл. АН СССР, 1959, 128, № 2.
- Коржинский Д. С. Роль щелочности в образовании чарнокитовых гнейсов.— Труды Вост.-Сиб. геол. ин-та АН СССР, 1962, вып. 5.

- Коржинский Д. С.* Режим кислотности и щелочнометальности трансмагматических растворов.— В кн. «Проблемы кристаллохимии минералов и эндогенного минералообразования». Изд-во «Наука», 1967.
- Лебедев В. И.* Гранаты и биотиты пород ладожской формации и их петрологическое значение.— В кн. «Вопросы магматизма и метаморфизма». Т. II. Изд-во ЛГУ, 1964.
- Лебедев Е. Б.* Физико-химические характеристики расплава гранита по данным электропроводности.— В кн. «Геохимические исследования в области повышенных давлений и температур». Изд-во «Наука», 1965.
- Маракушев А. А.* Проблемы минеральных фаций метаморфических и метасоматических горных пород. Изд-во «Наука», 1965.
- Маракушев А. А.* Термодинамика метаморфической гидратации минералов. Изд-во «Наука», 1968.
- Маракушев А. А., Тарарин И. А., Залищак Б. Л.* Минеральные фации кислотности гранитоидов, бедных кальцием.— В кн. «Минеральные фации гранитоидов и их рудоносность». Изд-во «Наука», 1966.
- Лутц Б. Г.* Парагенетический анализ гранитизированных высокоглиноземистых сланцев Алдана.— В кн. «Геология и петрология докембрия Алданского щита». Изд-во «Наука», 1966.
- Меерт К. Р.* Новое о проблеме гранитов. ИЛ, 1963.
- Нестеренко Н. Н.* Изменения графит-гранат-биотитовых гнейсов в зоне гранитизации.— Геол. журн. АН УССР, 1968, № 5.
- Николаев В. А., Доливо-Добровольский В. В.* Основы теории процессов магматизма и метаморфизма. Госгеолтехиздат, 1961.
- Омельяненко Б. И.* Возможные пути формирования щелочных магм в геосинклинальных областях.— Изв. АН СССР, серия геол., 1959, № 12.
- Омельяненко Б. И.* Роль процессов ассимиляции и контаминации в формировании щелочного массива Ходжа-Ачкан (Средняя Азия).— Труды ИГЕМ АН СССР, 1960, вып. 27.
- Островский И. А., Орлова Г. П.* О частичном объеме воды в расплаве альбита.— Изв. АН СССР, серия геол., 1966, № 2.
- Островский И. Г., Орлова Г. П.* Об экспериментальных исследованиях равновесий при высоких давлениях.— Изв. АН СССР, серия геол., 1968, № 9.
- Перчук Л. Л.* Магматическое замещение карбонатных толщ с образованием нефелиновых сиенитов и других щелочных пород на примере Дежневского массива.— В кн. «Физико-химические проблемы формирования горных пород и руд». Т. II. Изд-во АН СССР, 1963.
- Перчук Л. Л.* Физико-химическая петрология гранитоидных и щелочных интрузий Центрального Туркестано-Алая. Изд-во «Наука», 1964.
- Перчук Л. Л.* Биотит-гранатовый геотермометр.— Докл. АН СССР, 1967, 177, № 2.
- Перчук Л. Л.* Анализ термодинамических условий минеральных равновесий в амфибол-гранатовых породах.— Изв. АН СССР, серия геол., 1967, № 3.
- Перчук Л. Л.* Пироксен-гранатовое равновесие и фации глубинности эколоитов.— Изв. АН СССР, серия геол., 1967, № 11.
- Перчук Л. Л.* Равновесия порообразующих минералов. Автореф. докт. дисс. М., ИГЕМ АН СССР, 1967.
- Перчук Л. Л.* Равновесие биотита с гранатом в метаморфических породах.— В кн. «Теоретические и экспериментальные исследования минеральных равновесий». Изд-во «Наука», 1968, № 1.
- Перчук Л. Л.* Принцип влияния температуры и давления на равновесия природных железо-магнезиальных минералов.— Изв. АН СССР, серия геол., 1968, № 12.
- Перчук Л. Л.* Парагенезис ромбического пироксена с гранатом в метаморфических породах.— В кн. «Очерки физико-химической петрологии». Т. I. Изд-во «Наука», 1969.
- Платен Г. фон.* Экспериментальное исследование анатексиса и генезис мигматитов.— В кн. «Природа метаморфизма». Изд-во «Мир», 1967.
- Рабчиков И. Д.* Термодинамический анализ поведения малых элементов при кристаллизации силикатных расплавов. Изд-во «Наука», 1965.
- Соболев В. С., Добрецов Н. Л., Соболев Н. В., Хлестов В. В.* Связь процессов магнообразования с метаморфизмом и глубинным строением земной коры и верхней мантии.— В кн. «Проблемы кристаллохимии минералов и эндогенного минералообразования». Л., изд-во «Наука», 1967.
- Судовиков Н. Г.* Тектоника, метаморфизм, мигматизация и гранитизация пород ладожской формации.— Труды Лабор. геол. докембрия АН СССР, 1954, вып. 4.
- Судовиков Н. Г., Глебовицкий В. А., Другова Г. М. и др.* Геология и петрология южного обрамления Алданского щита. Изд-во «Наука», 1965.
- Трусова И. Ф.* Парагенетический анализ кристаллических сланцев нижнего архея Кокчетавского массива.— Сов. геология, 1956, сб. 51.
- Хитаров Н. И., Лебедев Е. Б., Кадик А. А.* Растворимость воды в расплаве гранитного состава при давлениях до 7000 атм.— Геохимия, 1963, № 10.
- Хитаров Н. И., Кадик А. А., Лебедев Е. Б.* Растворимость воды в расплаве базальта.— Геохимия, 1968, № 7.
- Четвериков С. Д.* Руководство к петрохимическим пересчетам. Госгеолтехиздат, 1956.

- Barth T. F. W.* Progressive metamorphism of spargmite rocks in Southern Norway.— *Norsk geol. tidsskr.*, 1938, 18, N 1.
- Billings M. P.* Introduction of potash during regional metamorphism in Western New Hampshire.— *Bull. Geol. Soc. America*, 1938, 49, N 2.
- Bowen N. L.* The melting phenomena of the plagioclase feldsars.— *Amer. J. Sci.*, 1913, Ser. 4, 35.
- Bowen N. L.*, *Tuttle O. F.* Beginning of melting of some natural granites. Carnegie Inst. of Washington, Yearbook, 1953, N 52.
- Engel A. E. J.*, *Engel C. G.* Grenville series in the northwest Adirondak Mountains, New York. Part II. Origin and metamorphism of the major paragneisses.— *Bull. Geol. Soc. America*, 1953, 64.
- Goranson R. W.* The solubility of water in granite magmas.— *Amer. J. Sci.*, 1931, 22.
- Goranson R. W.* Silicate-water systems: the «osmotic pressure» of silicate melts.— *Amer. Mineralogist*, 1937, 22, N 5.
- Green D. H.*, *Ringwood A. E.* The genesis of basaltic magmas. In: «High pressure experimental investigation into of the Mohorovicic discontinuity».— *Austral. Nat. Univ.*, Publ. 444, 1966.
- Green D. H.*, *Ringwood A. E.* An experimental investigation of the gabbro to eclogite transformation and its petrological applications.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 1967, 31, N 5.
- Green T. H.* High-pressure subsolidus assemblages in high-alumina basalt, kyanite eclogite and grosspydite composition. In: «Second Australian Progress Report 1965—1967». Canberra, 1967.
- Haller J.* Structural control of regional metamorphism in the East Greenland Caledonides.— *Proc. Geol. Soc. London*, 1962, N 1594.
- Haslam H. W.* The crystallization of intermediate and acid magmas at Ben Nevis, Scotland.— *J. Petrol.*, 1968, 9, N 1.
- Kullerud G.* The ZnS—FeS system a geological thermometer.— *Norsk geol. tidsskr.*, 1953, 32.
- Kushiro I.*, *Yoger H. S.* Anorthite—ferrosterite and anorthite—enstatite reactions and the bearing on the basalt eclogite transformations.— *J. Petrol.*, 1966, 7, N 3.
- Lindsley D. H.* Melting relations of plagioclase at high pressures.— *Annual Rept. Direct. Geophys. Lab. Carnegie Inst.*, Year Book 65, 1967.
- Pistorius C. W.*, *Sharp W. E.* Properties of water. Pt VI. Entropy and Gibbs free energy of water in the range 10—1000° C and 1—25 000 bars.— *Amer. J. Sci.*, 1960, 258, N 10.
- Read H. H.* The igneous and metamorphic history of Gromar, Deeside, Aberdeenshire.— *Trans. Roy. Soc. Edinburgh*, 1927, 55, N 2.
- Read H. H.* The geology of central Sutherland.— *Mem. Geol. Surv. Scotland*, 1931.
- Steuhl H. H.* Die experimentelle Metamorphose und Anatexis eines Parabiitgneises aus dem Schwarzwald.— *Chem. Erde*, 1962, 21, N 3-4.
- Tuttle O. F.*, *Bowen N. L.* Origin of granite in the light of experimental studies in the system NaAlSi₃O₈—KAlSi₃O₈—SiO₂—H₂O.— *Mem. geol. Soc. Americ.*, 1958, 74.

В. В. ФЕДЬКИН

Институт физики твердого тела АН СССР, Москва

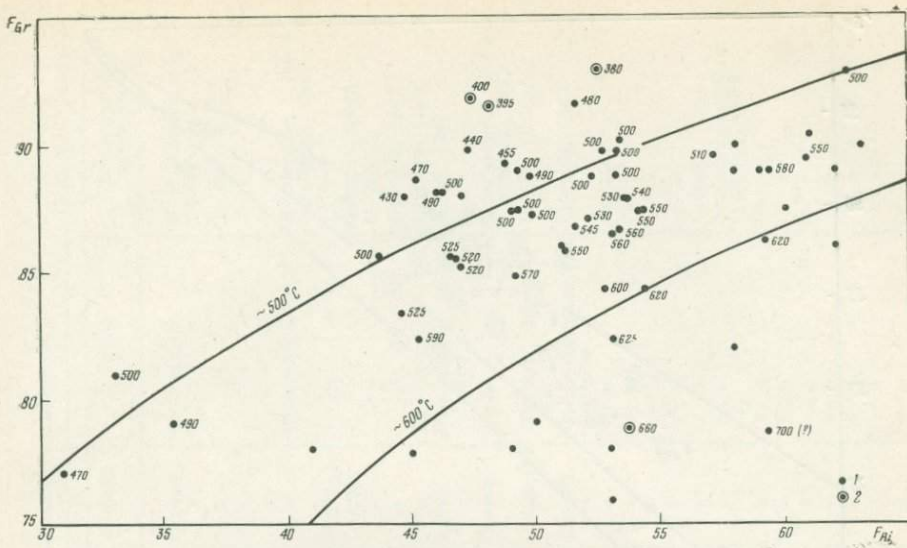
АНАЛИЗ ПАРАГЕНЕЗИСОВ СТАВРОЛИТА

Изучение стабильности ставролита имеет большое петрологическое значение, так как он является одним из распространенных минералов в высокоглиноземистых породах средней ступени метаморфизма и вместе с тем имеет относительно узкий температурный интервал устойчивости. Он широко используется в качестве показателя условий минералообразования при фациальном анализе метаморфических комплексов (Маракушев, 1965; Перчук, 1970₂; Тернер, 1951, 1961; Файф и др., 1962; Кориковский, 1967; Winkler, 1965; Ramberg, 1952). Наиболее полное описание парагенезисов ставролита, его физических свойств и химического состава приводится в работе Юууринена (Juurinen, 1956). Олби (Albee, 1965₁), используя теоретические чисто железистые или магнезиальные составы минералов, рассчитал качественную диаграмму устойчивости различных ассоциаций пелитовых сланцев в координатах давление — температура. При выводе ее автор не учитывает влияния мольных объемов полиморфов силиката глинозема на положение линий минеральных равновесий, которое оказывается весьма значительным за счет резкого изменения объемного эффекта реакций. В результате выводы об устойчивости ставролита (и других силикатов), вытекающие из построенной $P - T$ -диаграммы, расходятся с природными наблюдениями. Так, например, на петрогенетической сетке Олби поле устойчивости ставролита резко выклинивается с ростом глубинности и расширяется в сторону низких давлений; область стабильности ассоциации $Ky (Sill, And) + Bi + Mu$ ¹ очень незначительна, а кордиерит-хлоритоидного парагенезиса — наоборот, довольно обширная. На самом деле, двуслюдяные квантит-ставролитовые сланцы распространены очень широко в противоположность ставролитсодержащим роговикам, в том числе и хлоритоид-кордиеритовым.

В небольшой статье Фишера (Fisher, 1966), посвященной влиянию окислительного потенциала среды на характер взаимоотношений минералов в глиноземистых породах средней ступени метаморфизма, принята одинаковая железистость ставролита, хлоритоида и граната, равная 85%, и хлорита и кордиерита — 35%. Опыты Гангули (Ganguly, 1968; Ganguly, Newton, 1968) с синтетическими чисто железистыми минералами (Sta, Chd, Gr, Ky) в условиях переменной фугитивности кислорода и температуры и постоянного давления ($P_{общ} = P_{H_2O} = 10 \text{ кбар}$) могут иметь только теоретическое значение, так как при метаморфизме такое высокое давление воды маловероятно. В статьях С. П. Кориковского (1969_{1,2})

¹ Здесь и далее приняты следующие индексы минералов: Ky — квантит; $Sill$ — силлиманит; And — андалузит; Sta — ставролит; Chd — хлоритоид; Gr — гранат; Bi — биотит; Chl — хлорит; Mu — мусковит; Cor — кордиерит; Ged — жедрит; Pl — плагиоклаз; Q — кварц; Her — герцинит; Prf — пиррофиллит; Mt — магнетит. Цифра у индекса означает общую железистость

$$\left(F = \frac{Fe}{Fe + Mg} \cdot 100\% \right).$$



Фиг. 1. Корреляция железистости граната и биотита (по данным табл. 1)

Цифры соответствуют температуре по биотит-гранатовому термометру (Перчук, 1967, 1): 1 — из ставролитсодержащих пород; 2 — из бесставролитовых парагенезисов

анализируются взаимоотношения ставролита с различными минералами в связи с проблемой фаций глубинности метapelитовых пород.

В предлагаемой статье приводится парагенетический анализ ставролитовых сланцев с попыткой выделения минеральных фаций на количественной основе. Для расчета диаграммы устойчивости ставролита в координатах $P_s - \mu_{H_2O}$ приняты следующие формулы минералов переменного состава как наиболее соответствующие их реальным составам:

ставролит — $H(Fe, Mg)_2Al_9Si_4O_{24}$; $V = 223 \text{ см}^3$ (Sta_{100}); $V = 221 \text{ см}^3$ (Sta_{70});

хлоритоид — $H_4(Fe, Mg)_2Al_4Si_2O_{14}$; $V = 141 \text{ см}^3$ (Chd_{100}); $V = 138,7 \text{ см}^3$ (Chd_{70});

гранат (альмандин-пироп) — $(Fe, Mg)_3Al_2Si_3O_{12}$; $V = 115,2 \text{ см}^3$ (Gr_{100}); $V = 114,5 \text{ см}^3$ (Gr_{75});

биотит (сидерофиллит-истонит) — $H_4K_2(Fe, Mg)_5Al_4Si_5O_{24}$; $V = 311 \text{ см}^3$ (Bi_{100}); $V = 299 \text{ см}^3$ (Bi_0);

хлорит (дафнит-амезит) — $H_8(Fe, Mg)_4Al_4Si_2O_{18}$; $V = 228 \text{ см}^3$ (Chl_{100}); $V = 199 \text{ см}^3$ (Chl_0);

мусковит (с 30% фенгитовой молекулы) — $H_4K_2(Fe, Mg)_{0,3}Al_{5,4}Si_{6,3}O_{24}$; $V = 287 \text{ см}^3$;

жедрит — $H_2(Fe, Mg)_5Al_4Si_6O_{24}$; $V = 263 \text{ см}^3$; (Ged_{100}); $V = 257 \text{ см}^3$ (Ged_0);

кордиерит — $(Fe, Mg)_2Al_4Si_5O_{18}$; $V = 232 \text{ см}^3$;

герцинит — $(Fe, Mg)Al_2O_4$; $V = 40,8 \text{ см}^3$;

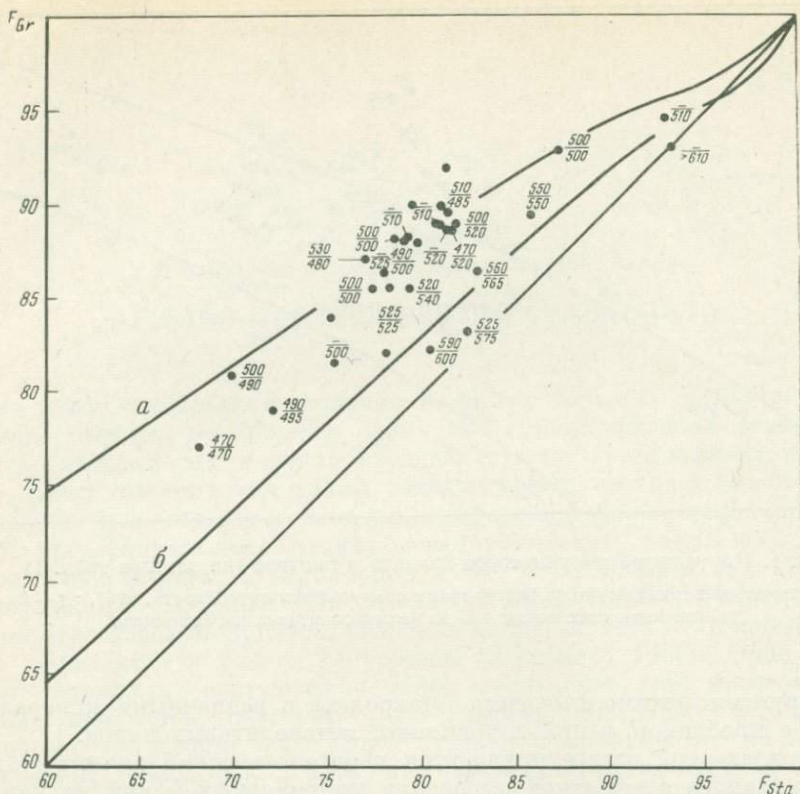
кианит — Al_2SiO_5 ; $V = 44,1 \text{ см}^3$;

силлиманит — Al_2SiO_5 ; $V = 49,9 \text{ см}^3$;

андалузит — Al_2SiO_5 ; $V = 51,5 \text{ см}^3$;

кварц — SiO_2 ; $V = 22,7 \text{ см}^3$.

Молекулярные объемы кварца, шпинели, биотита, хлорита, граната и полиморфов Al_2SiO_5 заимствованы из справочников (Дир и др., 1965; А. Винчелл, Г. Винчелл, 1953; Robie et al., 1966), а для остальных силикатов рассчитаны по их плотности и молекулярному весу. Плотности крайних членов определены путем экстраполяции по графикам зависимости удельного веса от железистости минерала, построенным по данным



Фиг. 2. Корреляция железистости граната и ставролита (по данным табл. 1)
 а — для низкотемпературных сланцев; б — для высокотемпературных сланцев и роговиков; цифра в числителе — температура по биотит-гранатовому термометру, в знаменателе — по ставролит-гранатовому термометру (Перчук, 1970₂)

Юууринена (Juurinen, 1956) — для ставролита; Халфердаля (Halferdahl, 1961) — для хлоритоида; У. А. Дира и др. (1965) — для жердита и мусковита; Лика (Leake, 1960) — для кордиерита. Обнаружено, что мольные объемы мусковита и кордиерита не меняются при замещении железа магнием. Сравнение полученного молекулярного объема с величинами, приводимыми другими авторами (например, Robie et al. (1966) — 232,8—233,5 см³ для Cor_0 ; Николаев, Доливо-Добровольский (1961) — 232,8 см³ для Cor_0), показало небольшие расхождения в их значениях.

В табл. 1 приведены данные по железистости минералов из разнообразных парагенезисов ставролита. Разработанные Л. Л. Перчуком (1967, 1970₂) геологические термометры дали возможность судить о влиянии температуры на распределение железа и магния в некоторых парах и при расчете использовать различную корреляцию составов минералов. Лучше всего изучено соотношение железистости в биотит-гранатовый пара (фиг. 1). В ассоциации $Gr + Sta$ влияние температуры на распределение железа и магния менее четкое (фиг. 2). Для расчета «высокотемпературной» диаграммы (см. фиг. 11) в этой пара учитывалась корреляция составов, соответствующая температуре 560—590° С. Сосуществующие гранат и хлоритоид (фиг. 3) проанализированы главным образом из низкотемпературных комплексов (450—500° С), и лишь образец Д. А. Великославинского и Б. В. Петрова (1964) из эпидот-амфиболитовой зоны Северо-Байкальского нагорья (см. табл. 1, парагенезис 21) является более высокотемпературным — 570° С (по ставролит-гранатовому термометру).

Таблица 1

Парагенезисы высокоглиноземистых пород средней ступени метаморфизма и железистость минералов

№ пп	Авторский №	Q	Pl	Mu	Ky, Sill, And	Chl	Chd	Bi	Ged	Gr	Cor	Sta	T, °C (термометр)	Порода	Район	Литературный источник
1	44	+	+	+	—	+	—	57,1	—	89,6	—	81,2	510(Bi-Gr) 485(Sta-Gr)	Сланец	Приладожье	В. И. Лебедев и др., 1964
2	56	+	+	—	Sill	+	—	53,1	—	82,3	—	+	625(Bi-Gr)	»	»	То же
3	139	+	+	—	Sill	—	—	52,8	—	84,4	—	+	625(Bi-Gr)	»	»	» »
4	249	+	—	—	—	+	—	52,6	—	—	—	84,5	—	»	»	» »
5	170	+	+	—	Sill	—	—	—	—	81,5	—	75,2	550(Sta-Gr)	»	Кольский п-ов	Прияткина, Дагелайский, 1963
6	Л-40	—	+	—	—	—	—	—	—	+	—	+	—	Гнейс	» »	То же
7	—	—	+	—	Ky	—	—	—	—	86	—	+	—	Сланец	» »	Суслова, 1962
8	—	—	+	—	Ky-Sill	—	—	+	—	97	—	+	—	»	» »	То же
9	—	+	+	+	Ky	—	—	+	—	+	—	86,5	—	»	» »	Бельков, 1963
10	—	—	+	—	—	—	—	—	—	82,2	—	78,0	—	»	Карелия	Шуркин, 1964
11	042	+	+	—	—	—	—	60,9	—	89,5	—	85,6	550(Bi-Gr) 550(Sta-Gr)	Гнейс	Кольский п-ов, Кейвы	Лутц, 1967
12	428н	—	—	—	—	—	—	+	67,6	84,5	+	—	—	Сланец	То же	Прияткина, Дагелайский, 1963
13	—	+	—	—	Ky	—	—	+	32	64	—	—	—	Жедритит	Карелия, Шуеречное	В. И. Лебедев, 1959
14	192/8	+	+	—	Ky	—	—	+	—	89	—	80,7	510(Sta-Gr)	Сланец	Северо-Байкальское нагорье	Соколов, 1965
15	285/8	+	+	—	—	—	—	+	—	88,3	—	79,1	510(Sta-Gr)	»	То же	То же
16	20/2	—	—	—	Sill	—	—	+	—	94,5	—	+	—	»	» »	» »
17	622/2	—	—	—	Ky	—	—	+	—	+	—	76,2	—	»	» »	» »
18	198,2	—	—	—	—	—	—	+	—	+	—	86,2	—	»	» »	» »
19	339	+	—	+	Ky	—	—	—	—	87	—	+	—	»	» »	Соболев, 1964
20	с-622-2	—	—	—	Ky	—	—	44,0	—	—	—	76,1	—	»	» »	Великославинский, Петров, 1964
21	П-438-1	—	—	—	—	—	97,9	—	—	94,6	—	92,7	570(Sta-Gr)	»	» »	То же
22	—	—	—	+	—	—	—	—	—	+	—	82,7	—	»	» »	» »
23	П-436	—	—	—	—	—	+	—	—	93,5	—	+	—	»	» »	» »
24	П-266	—	—	—	Ky	—	—	—	—	88,9	—	+	—	»	» »	» »
25	П-444-1	—	—	+	—	—	—	—	—	+	—	+	—	»	» »	» »
26	П-316	—	—	+	Ky	—	—	—	—	87,4	—	+	—	»	» »	» »
27	в-1012-2	+	+	+	Ky	—	+	59,2	—	86,2	—	—	620(Bi-Gr)	»	» »	» »
28	—	+	—	+	Ky	—	—	—	—	88,0	—	+	—	»	Байкало-Патомское нагорье	Кузнецова, 1962

Таблица 1 (продолжение)

№ пп	Авторский №	Q	Pl	Mu	Ky, Sill, And	Chl	Chd	Bi	Ged	Gr	Cor	Sta	T, °C (термометр)	Порода	Район	Литературный источник
29	—	+	+	—	—	—	—	+	—	84,5	—	+	—	Гнейс	Восточные Саяны	Крылов и др., 1962
30	Б-35	—	—	—	—	—	—	45,3	—	82,3	—	80,3	590(Bi-Gr) 600(Sta-Gr)	Сланец	Хребет Кодар	Кориковский, 1967
31	ж-080/10	+	—	—	—	—	—	+	—	—	+	80,5	—	»	То же	Кориковский, 1969 ₂
32	20-1	+	+	—	And	—	—	63*	—	90*	+	80,9	—	»	Камчатка, Средний хребет	М. М. Лебедев, 1967
33	3449	+	+	+	And	+	—	66*	—	—	—	77,2	—	»	То же	То же
34	3672	+	+	+	—	+	—	51,1	—	—	—	79*	—	»	» »	» »
35	ю-375	—	+	—	—	—	—	+	—	87,3	—	+	—	Гнейс	» »	» »
36	219-A	+	+	+	Ky	—	—	59,3	—	77,7	—	+	700(Bi-Gr)	Сланец	» »	» »
37	215-Н	+	+	+	—	—	—	62*	—	89*	—	80,8	—	»	» »	» »
38	215-Е	+	+	+	—	—	—	+	—	90*	—	79,4	—	»	» »	» »
39	216	+	+	+	And	—	—	+	—	92*	—	81,1	—	»	» »	» »
40	Ю-294	+	+	+	—	—	—	+	—	88,0	—	79,6	—	»	Карпаты	Данилович, 1965
41	Ю-309	+	+	+	—	—	—	+	—	84,0	—	75,0	—	»	То же	То же
42	74/65	+	+	—	Sill	—	—	53,7	61,7	78,8	20—40	—	660(Bi-Gr)	Жедритит	Камчатка, Быстринский массив	Гельман, 1961
43	21	+	+	—	—	—	—	—	39,6	62,2	—	—	—	Амфиболит	Урал	Грачев, Кейльман, 1967
44	53т	+	—	—	Ky	—	—	3,1	3,45	—	1,79	—	—	—	Памир, р. Гандарв	Зотов, 1968
45	—	—	—	—	—	—	—	6,64	13,0	—	5,25	—	—	—	Криворожье	Горошников, Юрьев, 1965
46	256	+	—	—	—	—	—	—	57,5	83,3	+	—	—	Сланец	Приморье, Ханкайский массив	Мишкин, 1965
47	20В	+	+	+	Ky	—	—	46,6	—	85,6	—	78,2	525(Bi-Gr) 525(Sta-Gr)	»	Глен-Клова, Шотландия	Chinner, 1965
48	44	+	+	+	Ky	—	—	49,3	—	87,5	—	+	500(Bi-Gr)	»	То же	То же
49	41	+	—	—	Ky	—	—	49,2	—	84,8	—	+	570(Bi-Gr)	»	» »	» »
50	—	+	+	+	—	—	—	—	—	—	—	78,3	—	»	» »	» »
51	SP-95	+	+	+	—	—	—	49,3	—	—	—	+	—	»	О-в Св. Павла, Канада	Phinney, 1963
52	CN-13	+	+	+	—	46,2	—	50,8	—	98,5	—	—	250(Bi-Gr)	»	Северный мыс, Канада	То же
53	SP-9	+	+	+	—	—	—	54,3	—	87,4	—	+	550(Bi-Gr)	»	О-в Св. Павла, Канада	» »

Таблица 1 (продолжение)

№ пп	Авторский №	Q	Pl	Mu	Ky, Sill, And	Chl	Cnd	Bi	Ged	Gr	Cor	Sta	T, °C (термометр)	Порода	Район	Литературный источник
54	SP-12	+	+	+	—	—	—	49,9	—	87,3	—	+	500(Bi-Gr)	Сланец	О-в Св. Павла, Канада	Phinney, 1963
55	SP-13	+	+	+	—	—	—	51,6	—	91,6	—	+	480(Bi-Gi)	»	То же	То же
56	SP-106	+	+	+	Ky	—	—	47,0	—	85,2	—	+	520(Bi-Gr)	»	»	»
57	SP-107	+	+	+	—	—	—	53,4	—	86,7	—	+	560(Bi-Gr)	»	»	»
58	SP-109a	+	+	+	Ky	—	—	54,4	—	84,3	—	+	620(Bi-Gr)	»	»	»
59	SP-109b	+	+	+	—	—	—	52,3	—	88,8	—	+	500(Bi-Gr)	»	»	»
60	SP-110	+	+	—	—	—	—	53,3	—	88,9	—	+	500(Bi-Gr)	»	»	»
61	SP-14	+	+	+	—	—	—	49,8	—	88,8	—	+	490(Bi-Gr)	»	»	»
62	SP-28	+	+	+	—	—	—	51,2	—	85,8	—	+	550(Bi-Gr)	»	»	»
63	SP-33	+	+	+	—	—	—	59,4	—	89,0	—	+	580(Bi-Gr)	»	»	»
64	SP-34	+	+	+	—	—	—	55,3	—	89,8	—	+	500(Bi-Gr)	»	»	»
65	SP-35	+	+	+	—	—	—	47,3	—	89,8	—	+	440(Bi-Gr)	»	»	»
66	SP-38	+	+	+	—	—	—	44,8	—	88,0	—	+	430(Bi-Gr)	»	»	»
67	SP-42	+	+	+	—	—	—	53,1	—	88,8	—	+	500(Bi-Gr)	»	»	»
68	SP-51	+	+	+	—	—	—	52,7	—	89,8	—	+	500(Bi-Gr)	»	»	»
69	SP-66	+	+	+	—	—	—	53,7	—	87,9	—	+	530(Bi-Gr)	»	»	»
70	SP-84	+	+	+	—	—	—	48,8	—	89,3	—	+	455(Bi-Gr)	»	»	»
71	SP-87	+	+	+	—	—	—	49,0	—	87,4	—	+	500(Bi-Gr)	»	»	»
72	SP-92	+	+	+	—	—	—	54,2	—	87,4	—	+	550(Bi-Gr)	»	»	»
73	SP-99	+	+	+	—	—	—	53,7	—	87,9	—	+	540(Bi-Gr)	»	»	»
74	CN-27	+	+	+	—	—	—	51,6	—	86,8	—	+	545(Bi-Gr)	»	Северный Мыс, Канада	»
75	CC-298	+	—	+	—	—	—	—	34,4	+	—	+	—	Амфиболит	Штат Монтана, США	Rabbit, 1948
76	AM 521025	+	—	+	—	—	—	+	—	86,4	—	77,8	525(Sta-Gr)	—	Центральный Вермонт, США	Miyashiro, 1958
77	—	—	—	—	—	—	—	+	—	+	—	78,7	—	Гнейс	Глен-Айлс, Шотландия	Snelling, 1957
78	A-360	+	—	+	—	+	85,9	—	—	—	—	81,2	—	Кварцит	Нью-Мехико, США	Schreyer, Chipner, 1966
79	2A	+	—	+	—	—	+	62,4	—	92,9	—	87,1	500(Bi-Gr)	Сланец	Онтарио, Канада	Hounslow, Moore, 1967
80	7A	+	+	+	Ky	—	—	33,1	—	80,9	—	69,8	500(Sta-Gr)	»	То же	То же
													500(Bi-Gr)	»	»	»
													490(Sta-Gr)	»	»	»

Таблица 1 (продолжение)

№ пп	Авторский №	Q	Pl	Mu	Ky, Sill, And	Chl	Chd	Bi	Ged	Gr	Cor	Sta	T, °C (термометр)	Порода	Район	Литературный источник
81	7B	+	+	+	Ky	—	—	31,0	—	77,1	—	68,1	470(Bi-Gr)	Сланец	Онтарио, Канада	Hounslow, Moore, 1967
82	7C	+	+	+	—	—	—	35,4	—	79,0	—	72,0	470(Sta-Gr)	»	То же	То же
83	8	+	+	+	—	—	—	43,7	—	85,6	—	77,2	490(Bi-Gr)	»	» »	» »
84	9B	+	+	+	—	—	—	46,8	—	85,5	—	79,2	495(Sta-Gr)	»	» »	» »
85	10	+	+	+	Ky	—	—	44,6	—	83,3	—	82,2	500(Bi-Gr)	»	» »	» »
86	ER-101b	+		+	—	—	—	52,1	—	87,1	—	76,8	500(Sta-Gr)	»	» »	» »
87	D-2	+	—	+	—	—	—	53,1	—	86,5	—	82,8	520(Bi-Gr)	»	Нью-Гэмпшир, США	Green, 1963
88	La-10p	+	—	+	—	62,6	86,4	—	—	93,4	—	—	540(Sta-Gr)	»	То же	То же
89	La-10k	+	—	66,7	—	37,8	75,2	—	—	—	—	—	560(Bi-Gr)	»	» »	» »
90	La-33	+	—	+	—	63,0	84,3	—	—	92,3	—	—	565(Sta-Gr)	»	» »	» »
91	La-31a	+	—	+	—	65,6	87,1	—	—	92,5	—	—	—	»	Центральный Вермонт, США	Albee, 1965 ₂
92	La-34a	+	—	+	—	64,0	85,2	—	—	94,2	—	—	—	»	То же	То же
93	La-23a	+	—	+	—	66,5	88,0	—	—	93,2	—	—	—	»	» »	» »
94	La-25c	+	—	+	Ky	29,6	71,0	—	—	—	—	—	—	»	» »	» »
95	La-27	+	—	+	—	66,2	+	—	—	93,9	—	—	460(Gr-Chl)	»	» »	» »
96	La-31b	+	+	+	—	51,8	—	52,45	—	93,0	—	—	380(Bi-Gr)	»	» »	» »
97	La-167	+	—	+	Ky	38,5	—	—	—	76,5	—	—	440(Bi-Gr)	»	» »	» »
98	La-168	+	+	+	—	45,8	—	48,1	—	91,6	—	—	395(Bi-Gr)	»	» »	» »
99	La-10q	+	+	+	—	46,7	—	47,4	—	91,9	—	—	400(Bi-Gr)	»	» »	» »
100	—	—	—	+	—	+	76,5	—	—	—	—	—	—	»	Роулинсвилл, Пенсильвания	Hietanen, 1951 ₁
101	2	+	+	+	—	—	86,1	—	—	91,5	—	—	—	»	Зоны Барроу, Шотландия	Chinner, 1967
102	4	+	+	+	—	—	86,3	+	—	+	—	—	—	»	То же	То же
103	—	+	—	+	—	—	89,7	+	—	+	—	+	—	»	Дашет Каунти, США	Barth, Balk, 1934

Таблица 1 (продолжение)

№ пп	Автор- ский №	Q	Pl	Mu	Ky, Sill, And	Chl	Chd	Bi	Ged	Gr	Cor	Sta	T, °C (термометр)	Порода	Район	Литературный источник
104	SA-1	+	+	+	—	—	—	49,3	—	89,0	—	81,6	500(Bi-Gr)	Сланец	Садбури, Онтарио, Канада	Card, 1964
													520(Sta-Gr)	»	То же	То же
105	C-64	+	+	+	—	—	—	46,3	—	88,2	—	78,4	500(Bi-Gr)	»	»	»
													500(Sta-Gr)	»	»	»
106	SS-1	+	+	+	—	—	—	46,1	—	88,2	—	79,0	490(Bi-Gr)	»	»	»
													500(Sta-Gr)	»	»	»
													520(Sta-Gr)	»	»	»
107	SA-2	—	—	—	—	—	—	—	—	88,7	—	81,2	—	—	Киуровеси, Фин- ляндия	Savolahti, 1966
108	4	+	+	—	—	—	+	41,7	+	26,8	—	—	—	—	Изопеа, Финляндия	Eskola, 1936
109	—	+	+	—	—	—	—	47,1	83,3	—	—	—	—	Жедритит	Ороfino, Айдахо, США	Nietanen, 1959
110	813	+	—	—	Ky	—	—	30,1	54,2	—	—	+	—	»	Кемио, Финляндия	Seitsaari, 1956
111	—	—	+	—	Sill	—	—	79	88	—	—	—	—	»	Китаками, Северо- Восточная Япо- ния	Seki, Yamasaki, 1957
112	—	+	+	+	And	—	—	+	98	98	—	—	—	Роговик	Китаками, Северо- Восточная Япо- ния	Seki, Yamasaki, 1957
113	SK-620— 51301	—	—	+	Sill	+	—	+	—	92,95	—	92,99	> 610(Sta- Gr)	Герцини- товая	Абакума, Япония	Uruno, Kanisawa, 1965
114	—	+	+	—	Ky	—	—	—	34,9	70—86	—	(+)	—	Жидритит	Оз. Важенна, Кар- релия	Шуркин и др., 1962
115	692 б	+	+	—	Ky	—	—	68,1	—	91,8	—	—	605(Bi-Gr)	Гнейс	Кольский п-ов, р. Ура	Бондаренко, Даре- лайский, 1968
116	600	+	+	+	Ky, Sill, And	—	—	+	—	81,2	+	+	—	Диафто- рит	Оз. Тулпявр, Коль- ский п-ов	То же
117	C-1	+	—	+	Ky	—	—	—	—	86,2	—	+	—	Сланец	Канада, формация Карол	Klein, 1966
118	C-2	+	—	+	Ky	—	—	—	—	90,2	—	+	—	»	То же	То же
119	C-57	+	+	+	—	—	—	45,2	—	88,7	—	81,4	470(Bi-Gr)	»	Канада, Садбури, Онтарио	Card, 1964
													520(Sta-Gr)	»	То же	То же
120	79-2	+	+	—	And	+	—	58	—	90	—	79	—	Филлит	Камчатка, Средни- ный хребет	М. М. Лебедев, 1967
121	3717-B	+	+	+	—	+	—	59	—	—	—	82	—	»	То же	То же
122	1066	+	+	—	And	+	—	54	—	—	—	79	—	»	»	»
123	217	+	+	+	—	—	—	+	—	83	—	82	—	Сланец	»	»

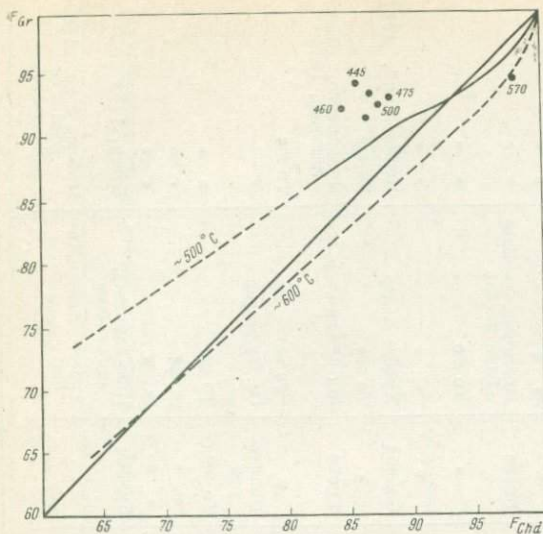
Таблица 1 (продолжение)

№ пп	Авторский №	Q	Pl	Mu	Ky, Sill, And	Chl	Chd	Bi	Ged	Gr	Cor	Sta	T, °C (термометр)	Порода	Район	Литературный источник
124	217-Б	+	+	+	—	—	—	51	—	86	—	82	—	Сланец	Камчатка, Средний хребет	М. М. Лебедев, 1967
125	217-Г	+	+	+	—	—	—	+	—	84	—	80	—	»	То же	То же
126	204	+	+	—	—	—	—	62	—	86	—	80	—	»	» »	» »
127	193	+	+	—	And	—	—	59	—	+	—	79	—	»	» »	» »
128	171-А	+	+	+	And	—	—	66	—	88	—	79	—	»	» »	» »
129	202-А	+	+	+	And	+	—	62	—	96	—	78	—	»	» »	» »
130	20	+	+	—	(And)	—	—	62	—	+	—	90	—	»	» »	» »
131	20-3	+	+	—	(And)	—	—	58	—	—	—	81	—	»	» »	» »
132	20-2	+	+	—	(And)	—	—	58	—	—	—	80	—	»	» »	» »
133	38-2	+	+	—	—	—	—	61	—	90,5	—	+	—	»	» »	» »
134	633	+	+	+	—	—	—	46,5	—	—	—	77	—	Мигматит	» »	» »
135	175	+	+	—	Ky(Sill)	—	—	66	—	88	—	81	—	»	» »	» »
136	173-Б	+	+	+	Ky(Sill)	—	—	69	—	+	—	+	—	»	» »	» »
137	219-Г	+	+	+	—	—	—	58	—	90	—	80	—	Гнейс	» »	» »
138	220	+	+	+	—	—	—	59	—	89	—	82	—	»	» »	» »
139	103	+	+	+	—	—	—	+	—	84	—	81	—	»	» »	» »
140	296	+	+	+	—	—	—	50	—	79	—	78	—	»	» »	» »
141	219-А-1	+	+	—	Ky-Sill	—	—	58	—	89	—	82	—	Мигматит	» »	» »
142	219-Р	+	+	—	Ky	—	—	47	—	88	—	82	—	»	» »	» »
143	219-Е	+	+	+	Ky	—	—	69	—	78	—	+	—	Гнейс	» »	» »
144	465-1	+	+	+	—	—	—	53	—	76	—	79	—	»	» »	» »
145	219-Х	+	+	+	Ky	—	—	63	—	75	—	+	—	»	» »	» »
146	45-1	+	+	+	And	(+)	—	60	—	—	—	81	—	Сланец	» »	» »
147	103	+	—	+	Sill	—	—	—	—	79	—	75	—	»	» »	» »
148	296	+	—	+	—	—	—	49	—	78	—	70	—	»	» »	» »
149	26-1	+	+	—	Ky	—	—	62	—	—	—	80	—	»	» »	» »
150	11	+	+	+	Sill	—	—	75,3	—	89	—	79	—	Мигматит	» »	» »

Таблица 1 (окончание)

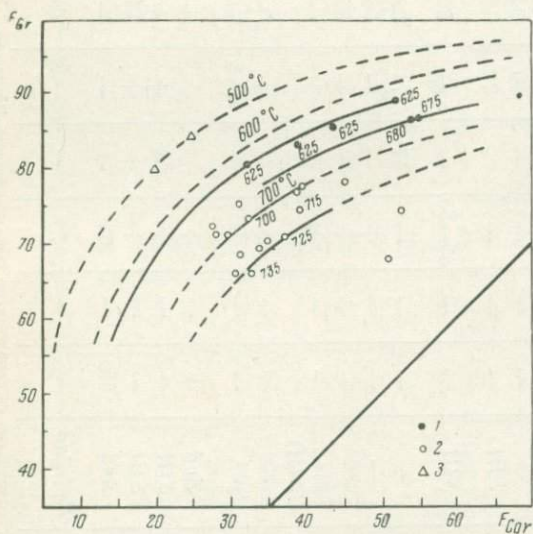
№ п/п	Автор- ский №	Q	Pl	Mu	Ky, Sill, And	Chl	Chd	Bi	Ged	Gr	Cor	Sta	T, °C (термометр)	Порода	Район	Литературный источник
151	3773	+	+	—	—	(+)	—	65	—	(+)	—	82	—	Сланец	Камчатка, Средин- ный хребет	М. М. Лебедев, 1967
152	44	+	+	+	—	+	—	58	—	82	—	80	—	»	То же	То же
153	—	+	+	—	(Sill)	—	—	—	—	85	25	80	—	Гнейс	Таймыр	Равич, 1961
154	13а	+	+	+	Sill	—	—	—	—	78	—	73	—	Сланец	Камчатка, Средин- ный хребет	Маракушев, 1965
155	103	+	—	+	—	—	—	—	—	79	—	75	—	»	То же	То же
156	296	+	—	+	—	—	—	41	—	78	—	70	—	»	» »	» »
157	30В	+	+	—	Sill	—	—	53	—	78	—	—	—	»	» »	» »
158	465/1	+	—	—	—	—	—	45	—	78	—	71	—	»	» »	» »
159	Ю-1201	+	+	—	Sill	—	—	60	—	87,6	—	—	—	»	» »	» »
160	293/6	+	—	+	—	—	—	—	—	69	34	—	—	»	» »	» »
161	П-10	+	+	—	Sill	—	—	—	—	78	45	—	—	Гнейс	Приморье, Ханкай- ский массив	» »
162	П-40	+	—	+	Sill	—	—	45—55	—	—	36	—	—	»	То же	» »
163	П-32	+	—	—	—	—	—	—	47	71	28	—	—	»	» »	» »
164	Б2/2	+	+	+	—	—	—	+	—	—	38	+	—	Сланец	Хребет Кодар	Кориковский, 1967
165	Б2/3	+	+	+	—	—	—	+	—	—	35	+	—	»	То же	То же
166	729	+	+	—	And (Sill)	—	—	+	—	+	—	+	—	Гнейс	Кольский п-ов, р. Ура	Бондаренко, Даге- лайский, 1968
167	667а	+	+	—	—	—	—	+	—	+	+	+	—	»	То же	То же
168	847	+	+	—	—	—	—	+	—	83,8	—	+	—	Диафто- рит	Оз. Тульпявр	» »
169	664	+	+	+	And	+	—	+	—	—	—	+	—	То же	То же	» »
170	6/№	+	+	—	Sill	—	—	+	53	+	+	+	—	» »	» »	» »
171	810	+	+	—	Sill	—	—	+	+	+	45	+	—	» »	» »	» »
172	—	+	—	+	And	53	—	62	—	—	—	85	—	Сланец	Нью-Гэмпшир, Шотландия	Green, 1963
173	—	—	+	(+)	Ky, And	—	—	(+)	—	80—85	20	(+)	—	»	Хребет Хамар-Да- бан	Крылов и др., 1962

* Здесь и далее железистость минералов определена по показателю преломления.



Фиг. 3. Предполагаемая корреляция железистости граната и хлоритоида в ставролитовых сланцах (по данным табл. 1)

Цифры соответствуют температурам по гранат-хлоритовому термометру (Перчук, 1970₂)



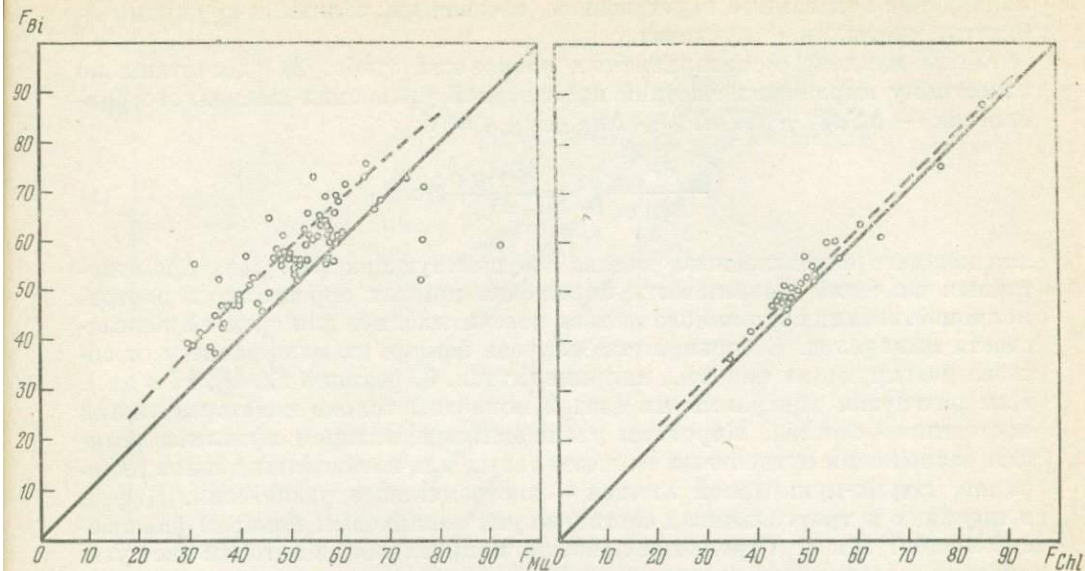
Фиг. 4. Корреляция железистости кордиерита и граната

1 — амфиболитовая фация; 2 — гранулитовая фация; 3 — ставролитосодержащие породы

Составе кордиерита из ставролитовых пород можно судить лишь по оптическим данным. На фиг. 4 показано соотношение железистости в паре $Cor + Gr$ из пород амфиболитовой и гранулитовой фаций. Сведения о составах минералов взяты из справочника Л. Л. Перчука (1970₁). Положение нужных нам изотерм (500 и 600° С) определено путем экстраполяции с учетом особенностей распределения феррических компонентов между этими силикатами (Перчук, 1970₂). Нанесенные на диаграмму составы кордиерита и граната из ставролитовых сланцев (железистость определена по показателю преломления) легли вблизи полученных кривых.

Биотит-гранатовая пара из того же комплекса пород (см. табл. 1, парагенезис 27) дает температуру порядка 620—625° С. Обратное соотношение железистости граната и хлоритоида в этом образце свидетельствует о наличии экстремума в паре $Chd + Gr$ при составе минералов Chd_{93}, Gr_{75} (для изотермы 500° С). Положение линий корреляции железистости хлоритоида и граната для относительно низкотемпературных и более высокотемпературных сланцев на графике фиг. 3 определено условно, по характеру распределения железа и магния в парах $Sta + Gr$ и $Sta + Chd$.

Соотношение железистости биотита и фенгитовой составляющей мусковита, а также биотита и хлорита мало зависит от температуры. Об этом можно судить по корреляционным графикам (фиг. 5 и 6), где сведены имеющиеся анализы этих пар из разнообразных метаморфических комплексов. Влияние температуры на распределение железа и магния между гранатом и жедритом и между ставролитом и хлоритоидом не выявлено из-за недостатка аналитических данных (фиг. 7, 8). Для всех четырех пар ($Bi +$

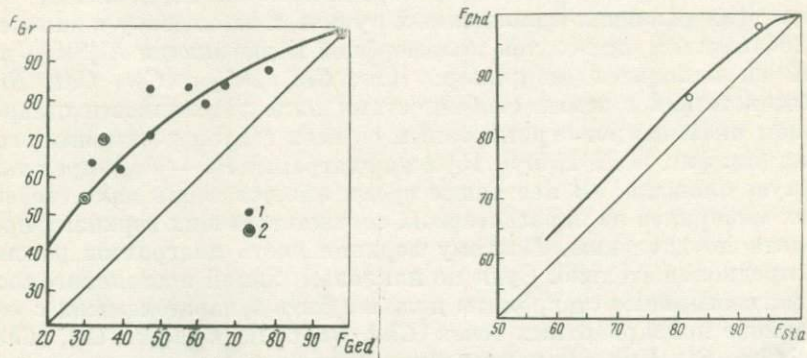


Фиг. 5. Корреляция железистости биотита и мусковита. Составы минералов взяты из сводки Л. Л. Перчука (1970₁)

Фиг. 6. Корреляция железистости биотита и хлорита. Составы минералов взяты из сводки Л. Л. Перчука (1970₁) и табл. 1

+ *Chl*, *Bi* + *Mu*, *Gr* + *Ged*, *Sta* + *Chd*) принята постоянная средняя корреляция составов.

На фиг. 9 изображена диаграмма устойчивости наиболее распространенных ассоциаций ставролита, построенная с учетом корреляции составов минералов, соответствующей изотерме 500° С. Схемы парагенезисов (см. фиг. 9, б) для участков, обозначенных римскими цифрами, составлены с учетом реальных соотношений железистости минералов. Диаграммы представляют собой проекцию тетраэдра, в вершинах которого помещены компоненты Al, Fe, Mg, K, на плоскость Al — Mg — Fe. Каждая тройная ассоциация может замыкаться на один из двух минералов, лежащих вне этой плоскости, — на биотит или мусковит. Калийсодержащие фазы, до-



Фиг. 7. Корреляция железистости граната и жедрита (по данным табл. 1)

1 — в гранатовых жедрититах без ставролита; 2 — в ставролитсодержащих породах

Фиг. 8. Корреляция железистости хлоритоида и ставролита

полняющие показанные парагенезисы, обозначены: залитыми кружками — биотит, светлыми — мусковит.

Углы наклона моновариантных равновесий (табл. 2) рассчитаны по известному выражению частной производной уравнения смещенного равновесия — $\Delta SdT + \Delta V_s dP_s + \Delta n_{H_2O} d\mu_{H_2O} = 0$:

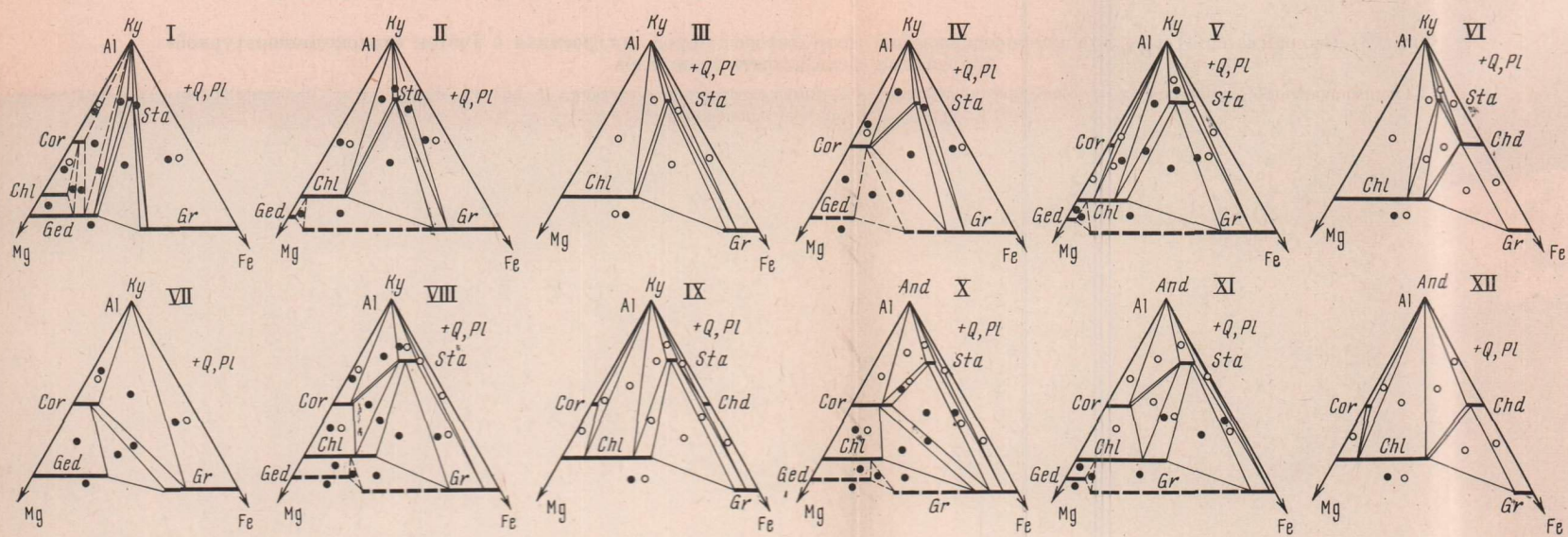
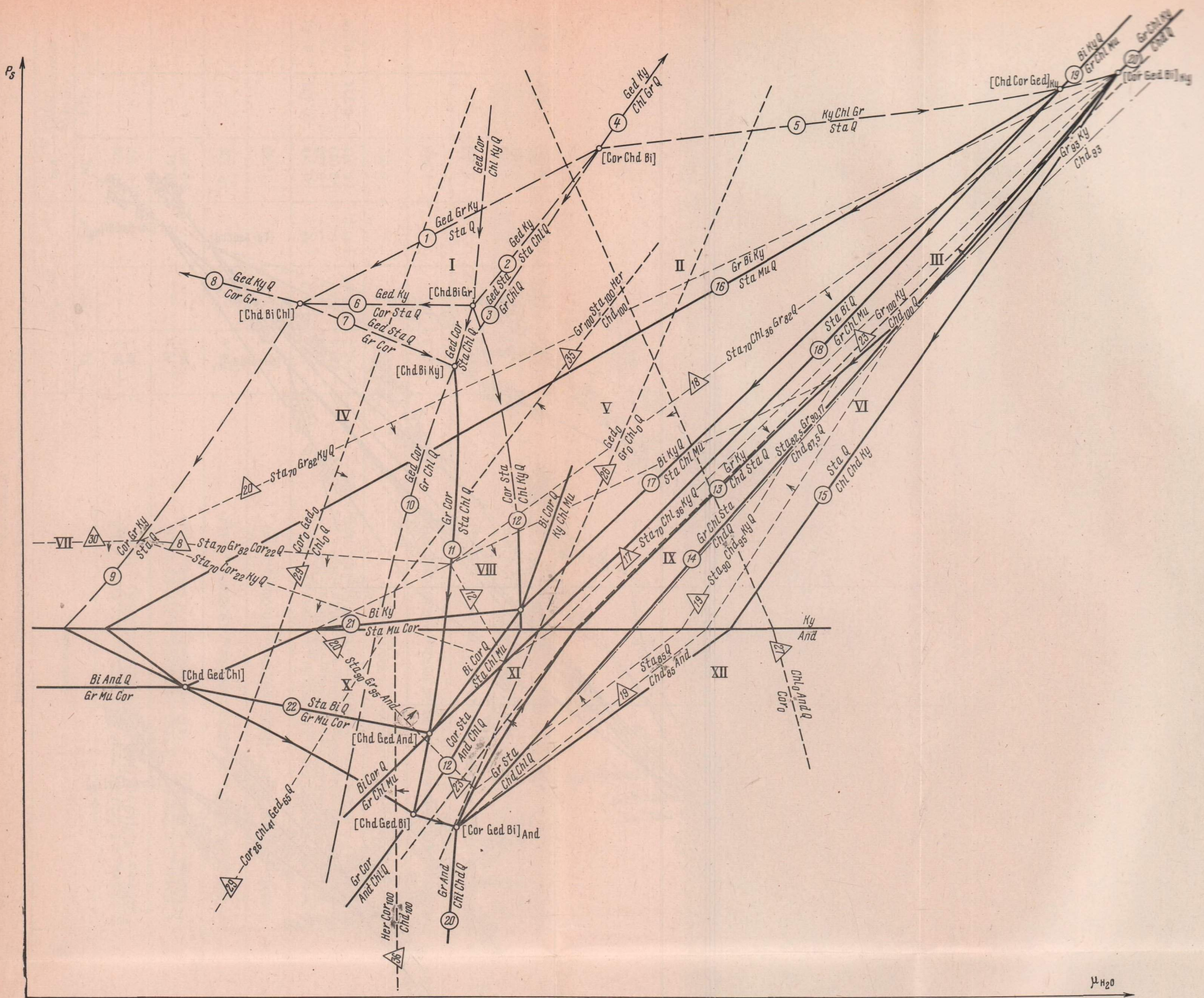
$$\left(\frac{\partial P_s}{\partial \mu_{H_2O}} \right)_T = \frac{18\Delta n_{H_2O}}{\Delta V_s} g/cm^3 \quad (1)$$

для каждого определенного состава сосуществующих фаз. Для промежуточных значений железистости положение кривых определялось экстраполяцией. Линии постоянного состава рассчитывались для средней железистости минералов. В большинстве случаев наклон их мало зависит от состава реагирующих фаз (см., например, табл. 3, реакции 12, 16, 17 и др.). Для разгрузки диаграммы на фиг. 9 показаны только некоторые линии постоянного состава. Коротким утолщенным пунктиром выделены реакции разложения предельных магнезиальных или железистых членов минералов, штрих-пунктирной линией — экстремальные равновесия. Цифры в кружках и треугольничках соответствуют порядковым номерам равновесий в табл. 2 и 3. Стрелками показано направление, в котором идет увеличение железистости сосуществующих минералов вдоль моновариантных линий или в дивариантных полях.

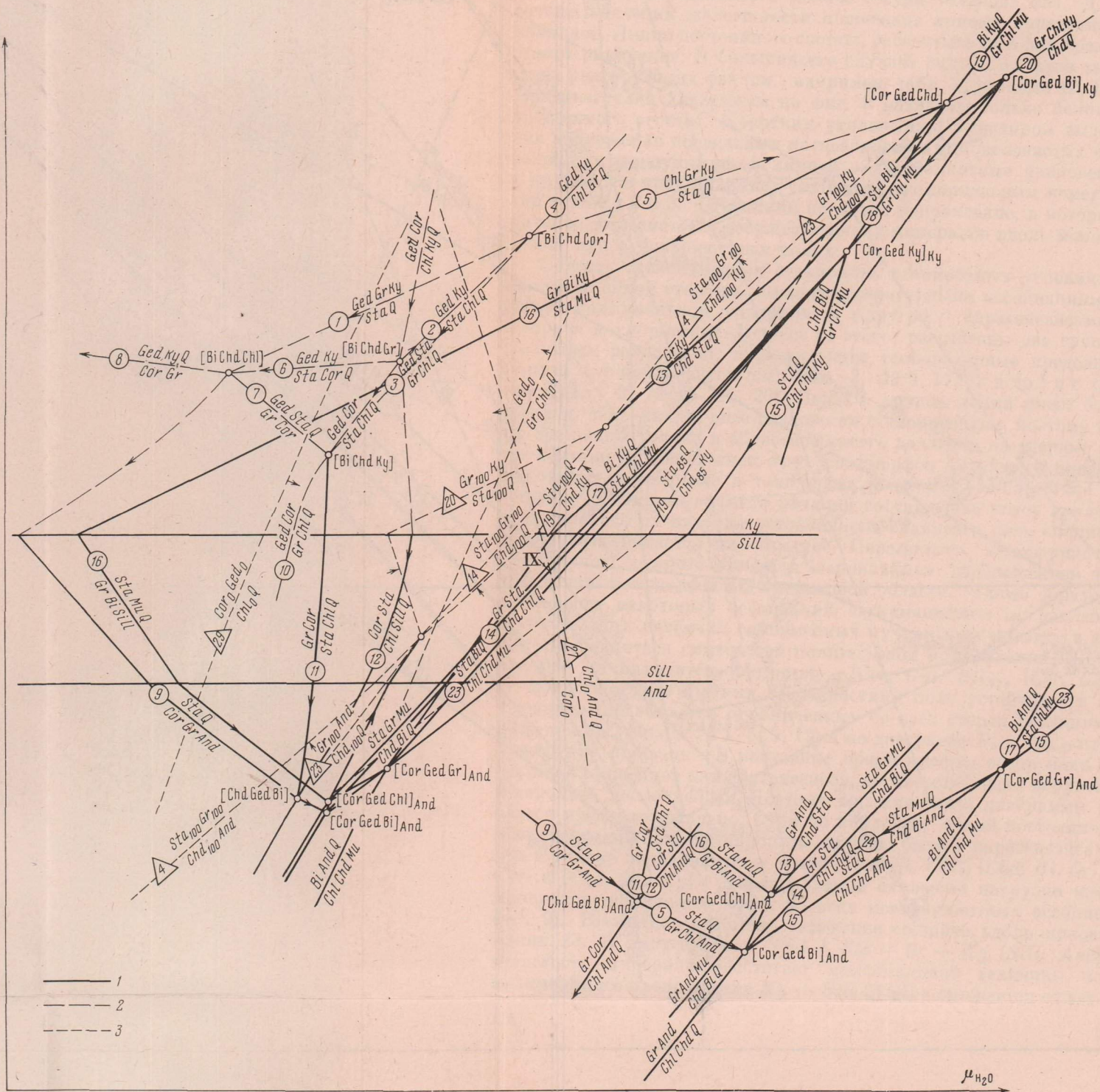
Область существования ставролита в природных условиях ограничивается, с одной стороны, высокотемпературными ассоциациями с кордиеритом, силлиманитом, жедритом, а с другой — парагенезисами с участием хлорита и хлоритоида. Исходя из этого, рассчитаны две группы моновариантных равновесий, определяющие температурные пределы этого минерала — с кордиеритом (см. табл. 2, № 9, 11, 12 и др.) и с хлоритоидом (см. табл. 2, № 13—15, 20). Первая группа линий имеет более крутой наклон, чем аналогичные равновесия с хлоритоидом, поэтому пересечение их возможно только в области низкого давления на твердые фазы.

Участие в равновесиях трех полиморфов силиката глинозема вносит некоторое своеобразие в топологию диаграммы. Вследствие резкого изменения объемного эффекта реакций соотношение углов наклона кривых при переходе их из поля устойчивости кианита в поле силлиманита или андалузита меняется на обратное. Пересекаясь, моновариантные линии дают пучок, который является «зеркальным» отображением неинвариантной точки, находящейся в кианитовой области. Таким образом, поле устойчивости некоторых ассоциаций ограничивается по давлению сверху и снизу. Для различия одноименных пучков к их индексу в дальнейшем будет добавляться символ той полиморфной модификации Al_2SiO_5 , в поле которой он находится (например: $[Cor, Ged, Bi]_{Ky}$, $[Cor, Ged, Bi]_{And}$).

В соответствии с этими особенностями поле устойчивости ставролита с кварцем оказывается ограниченным со всех сторон реакциями его разложения (см. фиг. 9, № 1, 5, 9, 15) и на диаграмме $P_s - \mu_{H_2O}$ представляет замкнутую площадь. В настоящее время имеется очень мало сведений о составе минералов из парагенезисов, соответствующих верхнему пределу ставролита по давлению. Поэтому верхняя часть диаграммы рассматривается предположительно. Судя по наклонам линий постоянного состава, самые магнезиальные ставролиты должны быть в парагенезисах с жедритом в районе неинвариантных точек $[Chd, Bi, Chl]$, $[Chd, Bi, Gr]$, $[Chd, Bi, Cor]$ и $[Chd, Bi, Ky]$. В направлении снижения нагрузки железистость минералов повышается почти во всех моновариантных ассоциациях (см. фиг. 9). Несколько необычно изменение составов вдоль моновариантной линии 13. В парагенезисе $Chd + Sta + Gr + Ky$ ($Sill, And$) + Q железистость минералов достигает максимальной величины на границе полиморфного превращения $Ky \rightarrow Sill$ (And) и снижается от нее в стороны



Фиг. 9. Равновесие ставролитовых пород, вычисленных с учетом пятисотградусной корреляции железистости минералов
 а — диаграмма $P_s - \mu_{H_2O}$; б — схемы парагенезисов для участков диаграммы, обозначенных римскими цифрами (пояснения в тексте)



Фиг. 10. Диаграмма $P_s - \mu_{H_2O}$ для кварцсодержащих ставролитовых пород, построенная с учетом «высокотемпературной» корреляции железистости минералов
 1 — моновариантные равновесия; 2 — то же, предполагаемые; 3 — линии постоянного состава. В правом нижнем углу показана более подробно нижняя часть диаграммы

Наклоны моновариантных равновесий для расчета диаграмм $P_s - \mu_{H_2O}$

№ пп	Равновесие	$\Delta V_s, \text{ см}^3$			$\text{tg } \alpha \frac{18 \Delta^n_{H_2O}}{\Delta V_s}, \text{ э/см}^3$		
		<i>Ky</i>	<i>Sill</i>	<i>And</i>	<i>Ky</i>	<i>Sill</i>	<i>And</i>
1	$3,846Sta_{60} + 7,667Q = 1,026Gr_{75} + 0,923Ged_{50} + 14,435Ky + H_2O$ $3,22Sta_{80} + 6,311Q = 1,13Gr_{89} + 0,61Ged_{75} + 12,141Ky + H_2O$	-36,5	—	—	+0,493	—	—
		-38,1	—	—	+0,472	—	—
2	$1,257Sta_{60} + 0,273Chl_{27} + 3,514Q = 0,721Ged_{50} + 4,76Ky + H_2O$ $1,742Sta_{70} + 0,238Chl_{35} + 4,448Q = 0,903Ged_{62} + 6,548Ky + H_2O$	-19,8	—	—	+0,91	—	—
		-20,9	—	—	+0,861	—	—
3	$0,504Gr_{75} + 0,408Chl_{27} + 1,471Q = 0,017Sta_{60} + 0,622Ged_{50} + H_2O$	-11,6	—	—	+1,558	—	—
4	$0,498Gr_{75} + 0,406Chl_{27} + 1,498Q = 0,623Ged_{50} + 0,063Ky + H_2O$	-11,7	—	—	+1,543	—	—
5	$4,5Sta_{70} + 7,417Q = 2,583Gr_{75} + 0,312Chl_{39} + 17,041Ky + H_2O *$ $5,76Sta_{70} + 9,31Q = 3,22Gr_{78} + 0,47Chl_{29} + 21,78Ky + H_2O$ $26Sta_{80} + 39,660Q = 13,333Gr_{89} + 3Chl_{50} + 97,666Ky + H_2O$ $3,333Sta_{80} + 5,667Q = 2Gr_{83} + 0,167Chl_{50} + 12,667Ky(Sill, And) + H_2O *$	-57,2	+41,7	+68,9	+0,315	-0,432	-0,261
		-69,8	—	—	+0,258	—	—
		-226,4	—	—	+0,079	—	—
		-48,5	+24,95	+45,2	+0,371	-0,721	-0,398
6	$36Ged_{50} + 283Ky = 70Sta_{60} + 20 Cor_{15} + 119Q + H_2O$	+1069,0	—	—	-0,017	—	—
7	$0,262Sta_{60} + 0,869Ged_{50} + 1,519Q = 0,967Gr_{75} + 0,971Cor_{15} + H_2O$	+17,2	—	—	-1,048	—	—
8	$1Ged_{50} + 1,056Ky + 1,069Q = 0,972Gr_{75} + 1,042Cor_{15} + H_2O$	+21,1	—	—	-0,853	—	—
9	$2Sta_{80} + 4,5Q = Gr_{75} + 0,5Cor_{15} + 7Ky(Sill, And) + H_2O$ $2Sta_{70} + 3,987Q = 1,205Gr_{75} + 0,192Cor_{23} + 7,41Ky(Sill, And) + H_2O *$ $2Sta_{80} + 4,222Q = 1,111Gr_{89} + 7,222Ky(Sill, And) + 0,333Cor_{35} + H_2O$ $2Sta_{93} + 3,815Q = 1,274Gr_{95} + 0,089Cor_{50} + 7,548Ky(Sill, And) + H_2O$	-8,85	+31,75	+42,95	+2,034	-0,567	-0,419
		-27,1	+15,9	+27,7	+0,664	-1,134	-0,649
		-20,2	+22,4	+34,0	+0,892	-0,802	-0,530
		-33,6	+9,9	+22,0	+0,536	-1,818	-0,819

Таблица 2 (продолжение)

№ III	Равновесие	$\Delta V_s, \text{ см}^3$			$\text{tg } \alpha \frac{18 \Delta n_{\text{H}_2\text{O}}}{\Delta V_s}, \text{ г/см}^3$		
		<i>Ky</i>	<i>Sill</i>	<i>And</i>	<i>Ky</i>	<i>Sill</i>	<i>And</i>
10	$0,415Gr_{75} + 0,383Chl_{27} + 1,474Q = 0,532Ged_{50} + 0,15Cor_{15}H_2O$ $1,17Gr_{89} + 0,534Chl_{50} + 0,017Cor_{33} + 2,153Q = 0,534Ged_{74} + H_2O$	-9,8	—	—	+1,832	—	—
		-4,8	—	—	+3,749	—	—
11	$0,1Sta_{60} + 0,238Chl_{27} + 1,491Q = 0,113Gr_{75} + 0,405Cor_{15} + H_2O$ $0,089Sta_{80} + 0,239Chl_{50} + 1,428Q = 0,127Gr_{89} + 0,376Cor_{35} + H_2O$ $0,077Sta_{85} + 0,24Chl_{57} + 1,349Q = 0,145Gr_{92} + 0,34Cor_{42} + H_2O$ $0,076Sta_{70} + 0,24Chl_{39} + 1,349Q = 1,145Gr_{75} + 0,34Cor_{23} + H_2O^*$	+0,4	—	—	-42,132	—	—
		-2,7	—	—	+6,599	—	—
		-5,2	—	—	+3,431	—	—
		-3,97	—	—	+4,533	—	—
12	$0,268Chl_{27} + 0,893Ky(Sill, And) + 1,107Q = 0,143Sta_{60} + 0,393Cor_{15} + H_2O$ $0,279Chl_{35} + 1,14Ky(Sill, And) + 0,86Q = 0,233Sta_{70} + 0,326Cor_{10} + H_2O$ $0,273Chl_{39} + 1,012Ky(Sill, And) + 0,988Q = 0,186Sta_{70} + 0,36Cor_{23} + H_2O$ $0,275Chl_{57} + 1,05Ky(Sill, And) + 0,95Q = 0,2Sta_{85} + 0,35Cor_{42} + H_2O$	-1,6	+3,5	+5,0	-11,179	-5,174	-3,602
		-2,0	-8,7	-10,5	+8,816	+2,081	+1,718
		-0,8	-6,7	-8,3	+22,114	+2,69	+2,165
		-10,5	-2,7	-8,8	+6,617	+2,043	+1,716
13	$0,6Chd_{65} + 0,733Ky(Sill, And) + 0,667Q = 0,4Sta_{60} + 0,133Gr_{75} + H_2O$ $0,552Chd_{75} + 0,057Ky(Sill, And) + 0,356Q = 0,207Sta_{70} + 0,23Gr_{78} + H_2O$ $0,562Chd_{85} + 0,208Ky(Sill, And) + 0,292Q = 0,25Sta_{80} + 0,208Gr_{89} + H_2O$ $0,417Chd_{86} + 0,333Sta_{80} + 1,167Q = 0,5Gr_{83,3} + 1,833Ky(Sill, And) + H_2O^*$ $0,364Chd_{98} + 0,545Sta_{93} + 1,485Q = 0,606Gr_{95} + 2,576Ky(Sill, And) + H_2O$	-13,4	-17,6	-18,8	+1,348	+1,024	+0,958
		-15,6	—	—	+1,154	—	—
		-15,5	-16,7	-17,1	+1,16	+1,076	+1,055
		-21,5	-10,9	-7,96	+0,836	+1,652	+2,262
		-23,1	-8,6	-4,5	+0,763	+2,101	+4,044
14	$0,615Chd_{65} + 0,354Q = 0,208Sta_{60} + 0,229Gr_{75} + 0,032Chl_{27} + H_2O$ $0,561Chd_{85} + 0,375Q = 0,194Sta_{80} + 0,064Chl_{50} + 0,236Gr_{89} + H_2O$ $0,487Chd_{86} + 0,028Chl_{50} + 0,405Q = 0,174Sta_{80} + 0,246Cr_{83,3} + H_2O^*$ $0,54Chd_{90} + 0,003Chl_{57} + 0,384Q = 0,189Sta_{85} + 0,239Gr_{93} + H_2O$	-14,6	—	—	+1,231	—	—
		-15,9	—	—	+1,129	—	—
		-16,9	—	—	+1,066	—	—
		-16,2	—	—	+1,111	—	—
15	$0,597Chd_{65} + 0,044Chl_{27} + 1,754Ky(Sill, And) = 0,667Sta_{60} + 0,333Q + H_2O$ $0,556Chd_{86} + 0,056Chl_{50} + 1,778Ky(Sill, And) = 0,667Sta_{80} + 0,333Q + H_2O^*$ $0,556Chd_{90} + 0,051Chl_{57} + 1,768Ky(Sill, And) = 0,667Sta_{85} + 0,333Q + H_2O$	-11,5	-21,7	-24,5	+1,568	+0,831	+0,736
		-12,5	-22,8	-25,7	+1,435	+0,788	+0,701
		-12,7	-22,9	-25,7	+1,422	+0,786	+0,699
16	$2Sta_{70} + 0,225Mu + 2,827Q = 0,98Gr_{82} + 0,225Bi_{38} + 8,167Ky + H_2O$ $2Sta_{80} + 0,201Mu + 2,917Q = 1,019Ge_{89} + 0,201Bi_{52} + 8,122Ky + H_2O$ $2Sta_{80} + 0,093Mu + 3,32Q = 1,188Gr_{83} + 0,093Bi_{52} + 7,877Ky + H_2O$	-32,2	—	—	+0,56	—	—
		-34,0	+14,7	+26,9	+0,529	-1,224	-0,723
		-35,1	+10,6	+23,2	+0,513	-1,700	-0,776

Таблица 2 (окончание)

№ пп	Равновесие	$\Delta V_s, \text{ см}^3$			$\text{tg } \alpha \frac{18 \Delta n_{\text{H}_2\text{O}}}{\Delta V_s}, \text{ г/см}^3$		
		Ky	Sill	And	Ky	Sill	And
17	$0,089\text{Sta}_{70} + 0,216\text{Mu} + 0,249\text{Chl}_{36} = 0,216\text{Bi}_{38} + 0,689\text{Ky} + 0,125\text{Q} + \text{H}_2\text{O}$ $0,014\text{Sta}_{80} + 0,217\text{Mu} + 0,248\text{Chl}_{50} = 0,217\text{Bi}_{52} + 0,714\text{Ky} + 0,123\text{QH}_2\text{O}^{**}$ $0,072\text{Sta}_{85} + 0,236\text{Mu} + 0,241\text{Chl}_{57} = 0,236\text{Bi}_{60} + 0,971\text{Ky}(\text{Sill}, \text{And}) + 0,105\text{Q} + \text{H}_2\text{O}$	-17,3	—	—	+1,039	—	—
		-18,1	-13,8	-12,7	+0,995	+1,304	+1,414
		-18,1	-12,45	-10,9	+0,995	+1,446	+1,652
18	$0,09\text{Gr}_{82} + 0,215\text{Mu} + 0,272\text{Chl}_{36} = 0,174\text{Sta}_{70} + 0,215\text{Bi}_{38} + 0,396\text{Q} + \text{H}_2\text{O}$ $0,11\text{Gr}_{89} + 0,219\text{Mu} + 0,272\text{Chl}_{50} = 0,18\text{Sta}_{80} + 0,219\text{Bi}_{52} + 0,442\text{Q} + \text{H}_2\text{O}$ $0,148\text{Gr}_{83} + 0,245\text{Mu} + 0,274\text{Chl}_{50} = 0,193\text{Sta}_{80} + 0,245\text{Bi}_{52} + 0,539\text{Q} + \text{H}_2\text{O}^*$ $0,107\text{Gr}_{92} + 0,224\text{Mu} + 0,272\text{Chl}_{57} = 0,18\text{Sta}_{85} + 0,224\text{Bi}_{59} + 0,437\text{Q} + \text{H}_2\text{O}$	-16,0	—	—	+1,128	—	—
		-16,8	—	—	+1,074	—	—
		-12,6	—	—	+1,432	—	—
		-16,7	—	—	+1,076	—	—
19	$0,002\text{Gr}_{78} + 0,212\text{Mu} + 0,25\text{Chl}_{29} = 0,212\text{Bi}_{31} + 0,646\text{Ky} + 0,123\text{Q} + \text{H}_2\text{O}$ $0,007\text{Gr}_{89} + 0,218\text{Mu} + 0,25\text{Chl}_{50} = 0,218\text{Bi}_{52} + 0,66\text{Ky} + 0,145\text{Q} + \text{H}_2\text{O}$	-17,1	—	—	+1,055	—	—
		-18,0	—	—	+1,000	—	—
20	$0,557\text{Chd}_{85} + 0,667\text{Q} = 0,029\text{Chl}_{29} + 0,333\text{Gr}_{89} + 0,724\text{Ky}(\text{And})$	-17,5	—	-12,1	+1,03	—	+1,49
21	$2\text{Sta}_{80} + 2,241\text{Mu} + 3,266\text{Cor}_{33} = 2,241\text{Bi}_{52} + 17,1\text{Ky} + 10,142\text{Q} + \text{H}_2\text{O}$ $2\text{Sta}_{80} + 3,224\text{Mu} + 5,577\text{Cor}_{43} = 3,224\text{Bi}_{52} + 22,411\text{Ky}(\text{Sill}, \text{And}) + 17,667\text{Q} + \text{H}_2\text{O}^*$	-164,1	-65,3	-34,5	+0,11	+0,276	+0,479
		-240,3	-110,3	-74,4	+0,075	+0,163	+0,242
22	$2\text{Sta}_{80} + 1,644\text{Bi}_{52} + 14,73\text{Q} = 1,94\text{Gr}_{89} + 1,644\text{Mu} + 2,954\text{Cor}_{33} + \text{H}_2\text{O}$ $2\text{Sta}_{80} + 1,604\text{Bi}_{52} + 14,694\text{Q} = 1,832\text{Gr}_{83,3} + 1,604\text{Mu} + 3,023\text{Cor}_{43} + \text{H}_2\text{O}^*$	+85,7	—	—	-0,21	—	—
		+74,9	—	—	-0,240	—	—
23	$0,2\text{Chd}_{20} + 0,152\text{Mu} + 0,173\text{Chl}_{57} = 0,19\text{Sta}_{85} + 0,152\text{Bi}_{60} + 0,186\text{Q} + \text{H}_2\text{O}$	-16,5	—	—	+1,114	—	—
24	$0,716\text{Chd}_{90} + 0,062\text{Bi}_{69} + 2,494\text{Ky}(\text{Sill}, \text{And}) = 0,862\text{Sta}_{85} + 0,062\text{Mu} + 0,394\text{Q} + \text{H}_2\text{O}$	-11,2	-25,65	-29,64	+1,608	+0,702	+0,607

* Реакции, рассчитанные с учетом «высокотемпературной» корреляции составов (600° С).

** Реакции имеют одинаковый наклон для 500- и 600-градусной корреляции железиности минералов.

Таблица 3
Наклоны линий постоянного состава минералов

№ пп	Равновесие	$\Delta V_s, \text{ см}^3$			tg α		
		Ky	Sill	And	Ky	Sill	And
1	$0,25\text{Chl}_{50} + 0,213\text{Mu} = 0,231\text{Bi} + 0,649\text{Ky}(\text{Sill}, \text{And}) + 0,128\text{Q} + \text{H}_2\text{O}$	-18,1	-14,2	-13,2	+0,992	+1,268	+1,361
2	$5,499\text{Bi}_{52} + 0,34\text{Ky}(\text{Sill}, \text{And}) + 0,56\text{Q} = 0,235\text{Gr}_{89} + 5,349\text{Bi}_{51} + 0,15\text{Mu}$	-3,92	—	—	0	—	—
3	$10,5\text{Bi}_{52} + 0,25\text{Chl}_{50} + 0,941\text{Q} = 0,448\text{Gr}_{89} + 10,422\text{Bi}_{51} + 0,074\text{Mu} + \text{H}_2\text{O}$	-25,6	—	—	+0,704	—	—
4	$0,611\text{Chl}_{100} + 0,889\text{Ky}(\text{Sill}, \text{And}) = 0,444\text{Sta}_{100} + 0,111\text{Gr}_{100} + \text{H}_2\text{O}$	-13,9	-19,1	-20,5	+1,295	+0,945	+0,866
5	$3,407\text{Sta}_{70} + 0,314\text{Chl}_{35} + 0,932\text{Q} = 3,441\text{Sta}_{65} + 0,237\text{Ged}_{62} + \text{H}_2\text{O}$	-18,6	—	—	+0,967	—	—
6	$0,02\text{Sta}_{80} + 0,231\text{Bi}_{51} + 0,008\text{Mu} + 0,005\text{Q} = 0,24\text{Bi}_{52} + 0,96\text{Ky}(\text{Sill}, \text{And}) + \text{H}_2\text{O}$	-17,02	+40,6	+54,5	+1,058	-0,443	-0,330
7	$1,741\text{Bi}_{52} + 0,166\text{Mu} + 0,268\text{Chl}_{50} = 0,145\text{Sta}_{80} + 1,907\text{Bi}_{51} + 0,172\text{Q} + \text{H}_2\text{O}$	-18,2	—	—	+0,991	—	—
8	$5,475\text{Sta}_{85} + 2,5\text{Gr}_{94} + 13,25\text{Q} = 52,75\text{Sta}_{90} + 5,75\text{Cor}_{45} + \text{H}_2\text{O}$	+300,1	—	—	-0,060	—	—
9	$61,2\text{Sta}_{85} + 3,38\text{Bi}_{52} + 16,3\text{Q} = 59,2\text{Sta}_{80} + 6,63\text{Gr}_{89} + 3,38\text{Mu} + \text{H}_2\text{O}$	-169,1	—	—	+0,106	—	—
10	$2,103\text{Sta}_{90} + 0,099\text{Chl}_{60} + 0,172\text{Mu} = 1,896\text{Sta}_{93} + 0,172\text{Bi}_{62} + 1,25\text{Sill} + \text{H}_2\text{O}$	-8,81	-1,44	+0,44	+2,043	+12,53	-40,604
11	$16\text{Sta}_{65} + 21\text{Q} = 6\text{Sta}_{70} + 4\text{Ged}_{62} + 34\text{Ky} + \text{H}_2\text{O}$	-31,6	—	—	+0,570	—	—
12	$0,277\text{Chl}_{35} + 4,454\text{Sta}_{65} + 2\text{Q} = 4,273\text{Sta}_{70} + 0,636\text{Cor}_{10} + \text{H}_2\text{O}$ $0,227\text{Chl}_{50} + 3\text{Sta}_{75} + 2\text{Q} = 2,818\text{Sta}_{80} + 0,636\text{Cor}_{35} + \text{H}_2\text{O}$	+13 +12,1	— —	— —	-1,385 -1,493	— —	— —
13	$20,6\text{Sta}_{65} + 0,625\text{Ged}_{62} + 4,812\text{Q} = 19,875\text{Sta}_{70} + 2,312\text{Cor}_{20} + \text{H}_2\text{O}$	+95,8	—	—	-0,188	—	—
14	$0,643\text{Chd}_{85} + 0,381\text{Q} = 0,19\text{Sta}_{80} + 0,095\text{Chd}_{80} + 0,238\text{Gr}_{89} + \text{H}_2\text{O}$	-16,17	—	—	+1,113	—	—
15	$12,33\text{Chd}_{80} = 10\text{Chd}_{85} + 0,83\text{Chl}_{50} + 0,67\text{Sta}_{80} + 0,33\text{Q} + \text{H}_2\text{O}$ $56,66\text{Chd}_{94} = 54,33\text{Chd}_{95} + 0,666\text{Sta}_{90} + 0,833\text{Chl}_{63} + 0,333\text{Q} + \text{H}_2\text{O}$	+13,40 +7,733	— —	— —	-1,34 -2,328	— —	— —

Таблица 3 (продолжение)

№ пп	Равновесие	$\Delta V_s, \text{ см}^3$			tg α		
		<i>Ky</i>	<i>Sill</i>	<i>And</i>	<i>Ky</i>	<i>Sill</i>	<i>And</i>
16	$4,9\text{Chd}_{85} + 0,333\text{Chl}_{50} + 0,667\text{Q} = 5,06\text{Chd}_{80} + 0,333\text{Gr}_{89} + \text{H}_2\text{O}$ $20,666\text{Chd}_{95} + 0,333\text{Chl}_{63} + 0,666\text{Q} = 20,833\text{Chd}_{94} + 0,333\text{Gr}_{94} + \text{H}_2\text{O}$	-28,9	—	—	+0,622	—	—
		-26,5	—	—	+0,679	—	—
17	$3,333\text{Sta}_{80} + 0,333\text{Chl}_{50} + 2,333\text{Ky}(\text{Sill}, \text{And}) = 4\text{Sta}_{75} + 0,333\text{Q} + \text{H}_2\text{O}$ $3,067\text{Sta}_{85} + 0,333\text{Chl}_{57} + 2,333\text{Ky}(\text{Sill}, \text{And}) = 3,733\text{Sta}_{80} + 0,333\text{Q} + \text{H}_2\text{O}$	-18,4	-32,2	-35,9	+0,976	+0,559	+0,501
		-19,3	-32,9	-36,6	+0,931	+0,548	+0,492
18	$3,863\text{Sta}_{80} + 0,256\text{Chl}_{50} + 0,6\text{Q} = 3,907\text{Sta}_{75} + 0,311\text{Gr}_{89} + \text{H}_2\text{O}$	-23,3	—	—	+0,773	—	—
19	$0,617\text{Chd}_{85} + 1,667\text{Ky}(\text{Sill}, \text{And}) + 0,667\text{Sta}_{80} = 1,333\text{Sta}_{82,5} + 0,333\text{Q} + \text{H}_2\text{O}$ $0,667\text{Chd}_{100} + 1,667\text{Ky}(\text{Sill}, \text{And}) = 0,667\text{Sta}_{100} + 0,333\text{Q} + \text{H}_2\text{O}$	-11,3	-20,9	-23,6	+1,598	+0,860	+0,763
		-11,6	-21,3	-23,9	+1,552	+0,846	+0,752
20	$3,6\text{Sta}_{85} + 3,667\text{Q} = 1,333\text{Gr}_{89} + 1,6\text{Sta}_{80} + 7,667\text{Ky}(\text{Sill}, \text{And}) + \text{H}_2\text{O}$ $2\text{Sta}_{100} + 3,667\text{Q} = 1,333\text{Gr}_{100} + 7,667\text{Ky}(\text{Sill}, \text{And}) + \text{H}_2\text{O}$ $2\text{Sta}_{83} + 3,667\text{Q} = 1,393\text{Gr}_{83} + 7,667\text{Ky}(\text{Sill}, \text{And}) + \text{H}_2\text{O}^*$	-38,5	+5,93	+18,2	+0,468	-3,034	-0,989
		-39,2	+5,3	+17,5	+0,459	-3,418	-1,027
		-38,76	—	—	+0,464	—	—
21	$0,5\text{Chd}_{98} + 8\text{Sta}_{90} + 1,5\text{Q} = 8\text{Sta}_{93} + 0,5\text{Cor}_{50} + \text{H}_2\text{O}$	+10,75	—	—	-1,674	—	—
22	$24\text{Sta}_{60} + 7\text{Q} = 22\text{Sta}_{65} + 2\text{Cor}_5 + 5\text{Ky}(\text{Sill}, \text{And}) + \text{H}_2\text{O}$ $20\text{Sta}_{80} + 7\text{Q} = 18\text{Sta}_{85} + 2\text{Cor}_{35} + 5\text{Ky}(\text{Sill}, \text{And}) + \text{H}_2\text{O}$ $19,6\text{Sta}_{90} + 7\text{Q} = 17,6\text{Sta}_{95} + 2\text{Cor}_{46} + 5\text{Ky}(\text{Sill}, \text{And}) + \text{H}_2\text{O}$ $2\text{Sta}_{100} + 7\text{Q} = 2\text{Cor}_{100} + 5\text{Ky}(\text{Sill}, \text{And}) + \text{H}_2\text{O}$	+81,6	+110,6	+118,6	-0,22	-0,163	-0,152
		+75,6	+104,6	+112,6	-0,238	-0,172	-0,160
		+76,96	+106,0	+114,0	-0,234	-0,170	-0,158
		+79,1	+103,6	+111,6	-0,228	-0,174	-0,161
23	$0,5\text{Chd}_{100} + 0,667\text{Q} = 0,333\text{Gr}_{100} + 0,667\text{Ky}(\text{Sill}, \text{And}) + \text{H}_2\text{O}$	-18,55	-14,7	-13,6	+0,970	+1,256	+1,322
24	$\text{Ged}_{74} + 25\text{Gr}_{90} = 26,666\text{Gr}_{89} + 0,333\text{Ky} + 0,667\text{Q} + \text{H}_2\text{O}$	-39,6	—	—	+0,455	—	—

Таблица 3 (окончание)

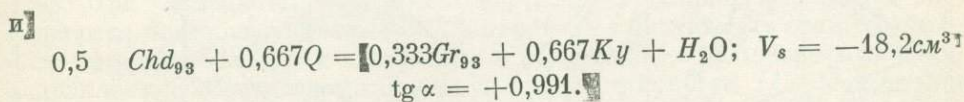
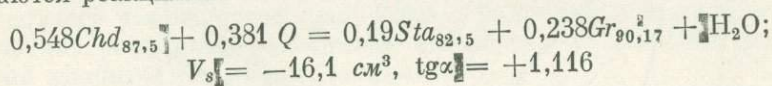
№ пп	Равновесие	$\Delta V_s, \text{ см}^3$			$\text{tg } \alpha$		
		<i>Ky</i>	<i>Sill</i>	<i>And</i>	<i>Ky</i>	<i>Sill</i>	<i>And</i>
25	$8,333Gr_{90} + 0,25Chl_{50} = 0,125Cor_{33} + 8,583Gr_{89} + 0,871Q + H_2O$	-16,4	—	—	1,096	—	—
26	$2,333Gr_{75} + 0,5Chl_{27} + 2Q = 1,333Gr_{76} + Ged_{55} + H_2O$ $Gr_{90} + 0,5Chl_{50} + 2Q = Ced_{74} + H_2O$	-5,1	—	—	+3,529	—	—
		-7,65	—	—	+2,353	—	—
27	$0,25Chl_0 + 0,5Ky(Sill, And) + 1,5Q = 0,5Cor_0 + H_2O$ $3,75Cor_{33} + 0,25Chl_{50} + 0,5Ky(Sill, And) + 1,5Q = 4Cor_{35} + H_2O$	+8,65	+5,75	+4,95	-2,081	-3,130	-3,636
		+19,5	—	—	-0,923	—	—
28	$15,667Gr_{90} + Ged_{74} = 17,167Gr_{89} + 0,25Cor_{33} + 0,25 + H_2O$	-25	—	—	+0,72	—	—
29	$2,06Ged_{76} + 0,3Chl_{50} + 1,1Q = 2,26Ged_{74} + 0,1Cor_{33} + H_2O$ $0,3Chl_{50} + 1,1Q = 0,2Ged_{50} + 0,1Cor + H_2O$	-14,6	—	—	+1,230	—	—
		-14,43	—	—	+1,247	—	—
30	$3,42Gr_{89} + 0,03Ky + 0,26Q = 3,36Gr_{90} + 0,09Cor_{30}$ $2Gr_{100} + 4Ky(Sill, And) + 5Q = 3Cor_{100}$	+6,98	—	—	0	—	—
		-170,7	-147,5	-141,1	0	0	0
31	$13,404Sta_{80} + 0,851Mu + 0,489Q = 11,404Sta_{85} + 0,851Bi_{52} + 9,596Ky(Sill, And) + H_2O$	-5,9	+49,7	+65,1	-3,043	-0,362	+0,277
32	$2,14Cor_{33} + 0,12Mu = 0,12Bi_{52} + 1,858Cor_{30} + 0,648Ky + 0,918Q$	+12,87	—	—	0	—	—
33	$Ged_{50} + Mu = Bi_{50} + 3Ky + 4Q + H_2O$	-14,9	—	—	+1,208	—	—

* Линия рассчитана с учетом «высокотемпературной» корреляции железистости минералов.

высокого и низкого давления на твердые фазы. Такое положение возникает вследствие того, что на границе перехода $Ky \rightarrow Sill (And)$ линии равной железистости меняют свое направление сильнее, чем кривая 13. В рассматриваемом случае линии $Sta + Chd + Ky (Sill, And) + Q$ и $Sta + Gr + Ky (Sill, And) + Q$ (соответственно: табл. 3, № 19 и 20) пересекают моновариантную кривую $Gr + Ky (Sill, And) + Sta + Chd + Q$ (см. табл. 2, № 13) дважды — в поле устойчивости кианита и в силиманитовой (андалузитовой) области, ограничивая пределы существования ставролита определенного состава в ассоциации с гранатом, хлоритоидом и силикатом глинозема. При этом с ростом железистости район стабильности $Sta + Q$ сокращается как со стороны высоких, так и со стороны низких значений P_s и μ_{H_2O} . В точке пересечения равновесия 13 с линией полиморфного перехода $Ky \rightarrow Sill (And)$ устойчив ставролит с минимальным содержанием магния.

Сделанные выводы основаны на качественных построениях и из-за недостатка точных данных о составах сосуществующих силикатов и о физико-химических условиях их образования пока не могут быть проверены на конкретном фактическом материале. Однако уже имеющиеся сведения говорят о сложной зависимости составов минералов от температуры, давления и парагенезиса.

Рассмотрим, например, взаимоотношения в ассоциации $Gr + Sta + Chd$ в присутствии хлорита, кианита и кварца. В железистой области составов этих минералов намечается два экстремальных перехода, которые выражаются реакциями:



Парагенетические взаимоотношения ставролита, хлоритоида, граната и кианита в координатах $P_s - \mu_{H_2O}$ схематично показаны на фиг. 11. Для наглядности углы наклона моновариантных линий и составы минералов на треугольных диаграммах взяты произвольные. Экстремальные равновесия показаны штрих-пунктирными линиями; линия разложения хлоритоида предельного железистого состава (Chd_{100}) — утолщенным пунктиром. При достаточно высоком давлении нагрузки и низком потенциале воды (см. фиг. 11, поля I — III) железистость граната выше, чем хлоритоида и ставролита. Устойчива ассоциация $Gr + Ky$. С ростом μ_{H_2O} и снижением P_s поле существования этой пары сокращается. Относительно магnezиальных гранаты вытесняются ставролитом или хлоритоидом, которые становятся устойчивыми в более широком интервале железистости. Гранаты, имеющие составы, близкие к чистому альмандину, переходят в феррохлоритоид ($F_{Chd} > F_{Gr}$). Последним разлагается гранат с железистостью 93%. Как можно предположить из фиг. 3, повышение температуры способствует смещению экстремальной точки в этой паре в область более магnezиальных составов, и соответствующая ей линия на диаграмме $P_s - \mu_{H_2O}$ будет перемещаться в сторону высокого давления.

Аналогично в тройной ассоциации $Chd + Sta + Gr$ с ростом давления воды и с понижением нагрузки на твердые фазы парагенезис $Sta + Gr$ будет вытесняться вновь образующимся хлоритоидом сначала с магnezиальной стороны, а затем и с железистой. Переходом последней пары $Sta_{82,5} + Gr_{90,17}$ в $Chd_{87,5} + Q$ закончится существование этой ассоциации, а экстремальное равновесие ограничит пределы ее устойчивости. Таким образом, оба парагенезиса ($Chd + Gr + Ky$ и $Chd + Sta + Gr$)

на диаграмме $P_s - \mu_{H_2O}$ имеют поля, внутри которых одновременно устойчивы хлоритоиды с разными составами. На фиг. 11 эти участки перекрываются, и в районе точки V на плоскость $P_s - \mu_{H_2O}$ проектируются сразу три хлоритоида. Указанные участки на графике с неискаженным масштабом настолько малы, что практически они сливаются в линию (см. фиг. 9). О разрывах в железистости хлоритоида можно судить по углам наклона моновариантных равновесий и линий постоянного состава (по ширине поля сосуществования двух составов). В ассоциации $Chd + Sta + Gr$ этот разрыв невелик — 5–7%, а во второй тройке может достигать 20% (на линии разложения $Chd_{100} + Q$).

Пока можно только предположить наличие экстремума в соотношениях железистости граната и ставролита. Но, судя по анализу этой пары, приводимому в работе Уруно и Канисава (Urano, Kanisawa, 1965), такое состояние возможно при высокой температуре.

Диаграмма $P_s - \mu_{H_2O}$ (фиг. 10), рассчитанная с учетом «высокотемпературной» (600° C) корреляции железистости минералов, имеет существенные отличия от рассмотренной схемы, которые сводятся к следующему¹.

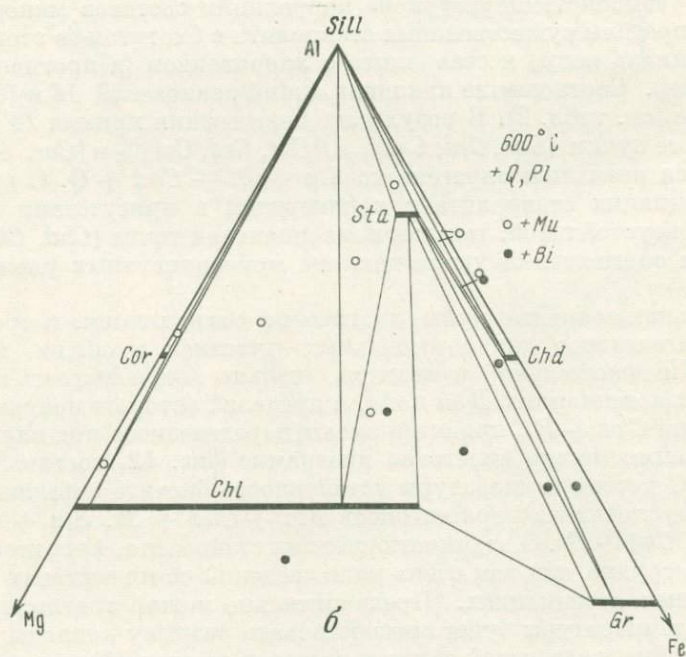
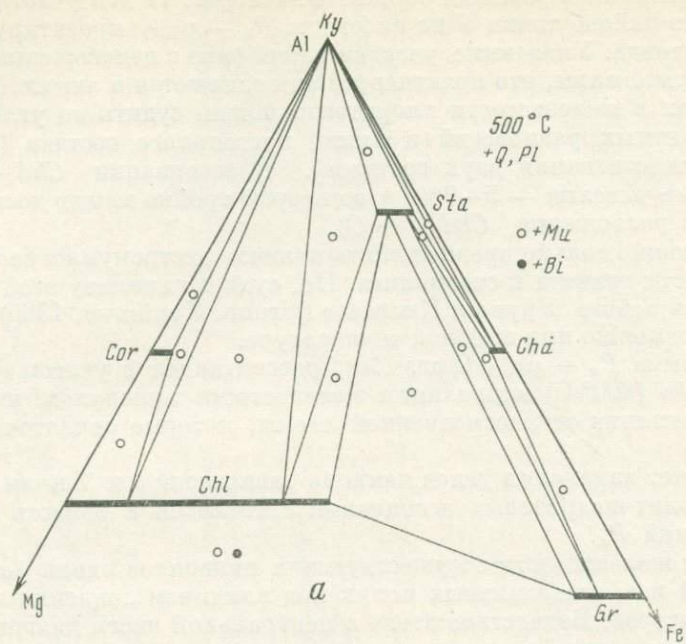
1. За счет изменения углов наклона равновесий 5 и 7 поля устойчивости ставролит-жестритовых ассоциаций смещаются в область более низких значений P_s .

2. Рост железистости сосуществующих минералов вдоль моновариантных линий и в дивариантных полях под влиянием давления происходит гораздо быстрее. Вследствие этого в центральной части диаграммы появляется область устойчивости ставролита с максимальной железистостью, ограниченная реакциями разложения его на гранат + кианит (силлиманит) и на хлоритоид + кианит (силлиманит).

3. При «высокотемпературной» корреляции составов минералов расширяются пределы существования ставролита с биотитом (в сторону высокого потенциала воды) и ставролита с хлоритоидом (в противоположном направлении). Соотношение наклонов линий равновесий 14 и 18 меняется на обратное (см. табл. 2). В результате пересечения кривых 14 и 18 образуются новые пучки $[Cor, Ged, Chl]_{And}$, $[Cor, Ged, Gr]_{And}$ и $[Cor, Ged, Ky]_{Ky}$, и становится реальным парагенезис $Sta + Bi + Chd + Q$. С другой стороны, ассоциация ставролита с кордиеритом в присутствии мусковита становится неустойчивой, так как инвариантная точка $[Chd, Chl, Ged]_{And}$ при данном соотношении углов наклона моновариантных равновесий не образуется.

В остальном основные черты диаграммы сохраняются, и треугольные схемы парагенезисов для ее отдельных участков в общем повторяют фиг. 9, б. Незначительно изменится только железистость минералов в некоторых ассоциациях. Для поля, в пределах которого появляются стабильная пара $Chd + Bi$, характер смены парагенезисов под влиянием новой корреляции можно видеть на диаграмме фиг. 12, составленной для точки IX. С ростом температуры устойчивость биотита повышается, и он вытесняет мусковит из парагенезисов $Sta + Chd + Sr$, $Sta + Chl + Gr$, $Chd + Gr$ и $Chl + Gr$. О взаимоотношениях ставролита, хлоритоида и граната судить трудно, так как очень мало сведений об их составах в высокотемпературных ассоциациях. Предварительно можно предположить, что повышение температуры будет способствовать разрыву конноды гранат — кианит в крайне железистой области составов за счет образования хлоритоида. Хлоритоид во всем интервале составов (исключая лишь крайне магниальные) будет обогащаться железом за счет граната и иметь большую железистость ($F_{Chd} > F_{Gr}$). Экстремальные состояния в тройках

¹ Для большей наглядности сравнения хлорит условно не исключен из построения, хотя при этой температуре он неустойчив.



Фиг. 12. Схема парагенезисов для участка IX диаграммы $P_s - \mu_{H_2O}$ с учетом

a — пятисотградусной корреляции составов минералов; б — шестисотградусной корреляции

$Sta + Chd + Gr$ и $Chd + Gr + Ky$ будут иметь место в более магнизиальной области (или исчезнут совсем).

Имеющиеся экспериментальные данные позволяют в первом приближении определить пределы устойчивости отдельных ассоциаций и составить схему ставролитсодержащих парагенезисов на количественной основе в координатах давление на твердые фазы — температура при постоянном давлении воды.

Большинство экспериментальных работ проводится в условиях, когда давление на твердые фазы равно давлению воды и положение равновесий определяется в координатах $(P_s = P_{H_2O}) - T$. Для сравнения этих данных с расчетными, где наиболее распространенной и удобной формой является график $P_s - \mu_{H_2O}$, и составления диаграммы $P_s - T$ применена методика, разработанная А. А. Маракушевым (1968). На диаграмме $P_s - T$ наклон моновариантных линий определяется уравнением Клаузиуса — Клапейрона:

$$\left(\frac{\partial P_s}{\partial T}\right)_{P_{H_2O}} = \frac{\Delta S}{\Delta V_s} = \text{tg } \alpha_1, \quad (2)$$

где ΔS — энтропийный эффект реакции; ΔV_s — изменение объема по твердым фазам. В условиях эксперимента ($P_s = P_{H_2O}$) оно будет иметь вид:

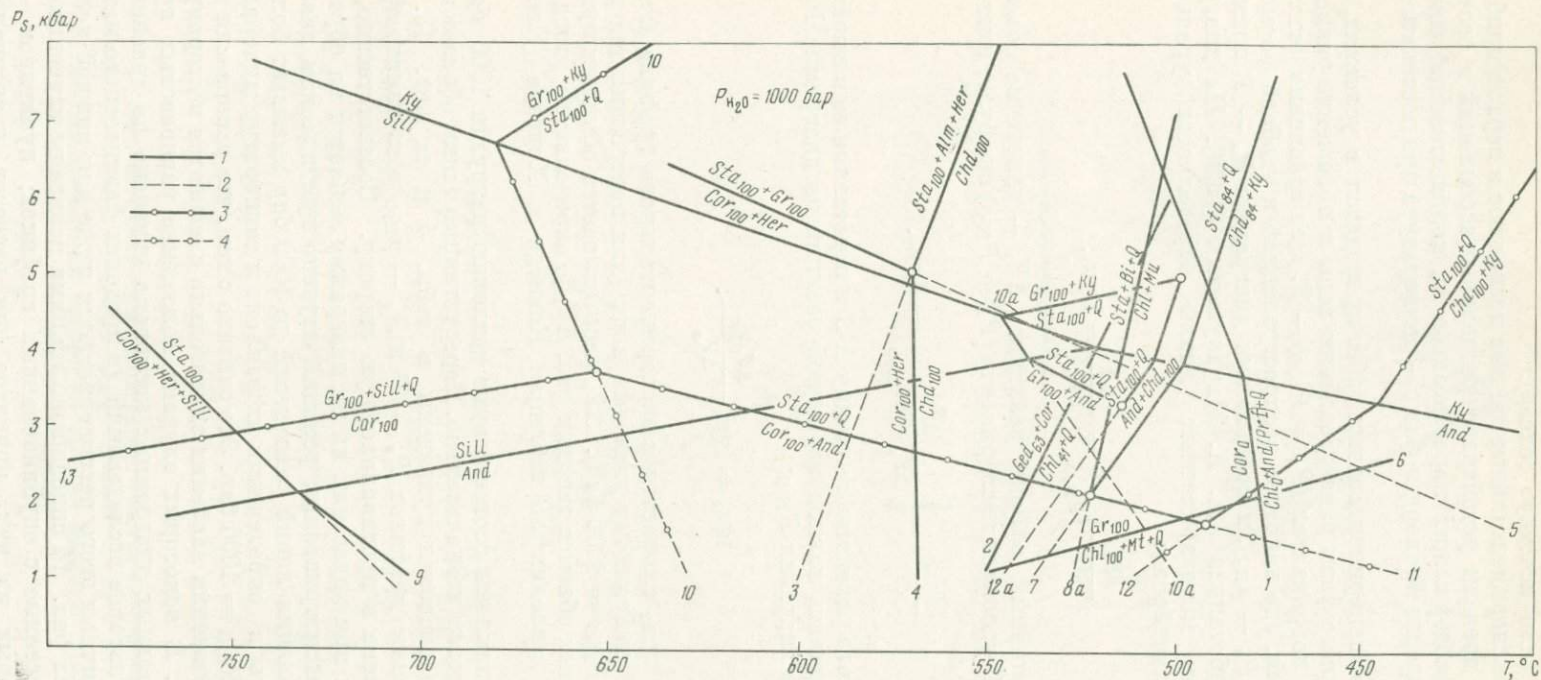
$$\frac{\partial P_{H_2O}}{\partial T} = \left| \frac{\Delta S}{\Delta V_s + \Delta V_{H_2O}} \right| = \text{tg } \alpha_2. \quad (3)$$

Определяя из этого равенства величину ΔS и подставляя ее в выражение (2), можно определить наклон изученной реакции на диаграмме $P_s - T$ для конкретного значения P_{H_2O} :

$$\text{tg } \alpha_1 = \text{tg } \alpha_2 \frac{\Delta V_{\text{обм}}}{\Delta V_s}. \quad (4)$$

Здесь величина $\text{tg } \alpha_2$ снимается с экспериментального графика в точке, соответствующей выбранному давлению воды (для построения диаграммы $P_s - T$ примем $P_{H_2O} = 1000 \text{ бар}$). ΔV_s рассчитывается обычным путем по величинам мольных объемов твердых фаз. ΔV_{H_2O} определяется для данной температуры и давления по таблицам Кеннеди и Холсера (Kennedy, Holser, 1966).

Полученные наклоны соответствуют давлению нагрузки 1000 бар и с ростом его меняются незначительно. Пересчитанные таким образом экспериментальные равновесия приведены в табл. 4 и на фиг. 13. Для удобства сравнения графиков $P_s - T$ и $P_s - \mu_{H_2O}$ ось температур на фиг. 13 направлена в противоположную сторону. Соответственно, знак наклона кривых при нанесении их на диаграмму меняется на обратный. Большинство рассматриваемых реакций изучено при высоком давлении воды. Экстраполяция линий равновесий до 1000 бар вызывает большую неопределенность в определении их наклона и температур минеральных переходов при $P_{H_2O} = 1000 \text{ бар}$. Это связано с тем, что равновесия дегидратации при понижении давления значительно смещаются в сторону низких температур. В некоторых случаях положение равновесных кривых на экспериментальных диаграммах несколько изменено по сравнению с интерпретацией авторов исследований (в пределах фактического материала опытов). Причины этого рассматриваются ниже для каждой конкретной реакции. На фиг. 14 сплошными линиями показаны изученные равновесия, перенесенные с опубликованных графиков; пунктиром — положение некоторых из них, принятое для расчетов, и экстраполированные участки. Цифры соответствуют порядковым номерам в табл. 4.



Фиг. 13. Экспериментально изученные равновесия в координатах давление на твердые фазы — температура

1 — стабильные; 2 — метастабильные; 3 и 4 — то же, что и 1 и 2, но рассчитанные по неизменным данным Ричардсона (Richardson, 1968). Цифры соответствуют порядковым номерам в табл. 4

Таблица 4

Расчет углов наклона экспериментально изученных равновесий на диаграмме $P_s - T$

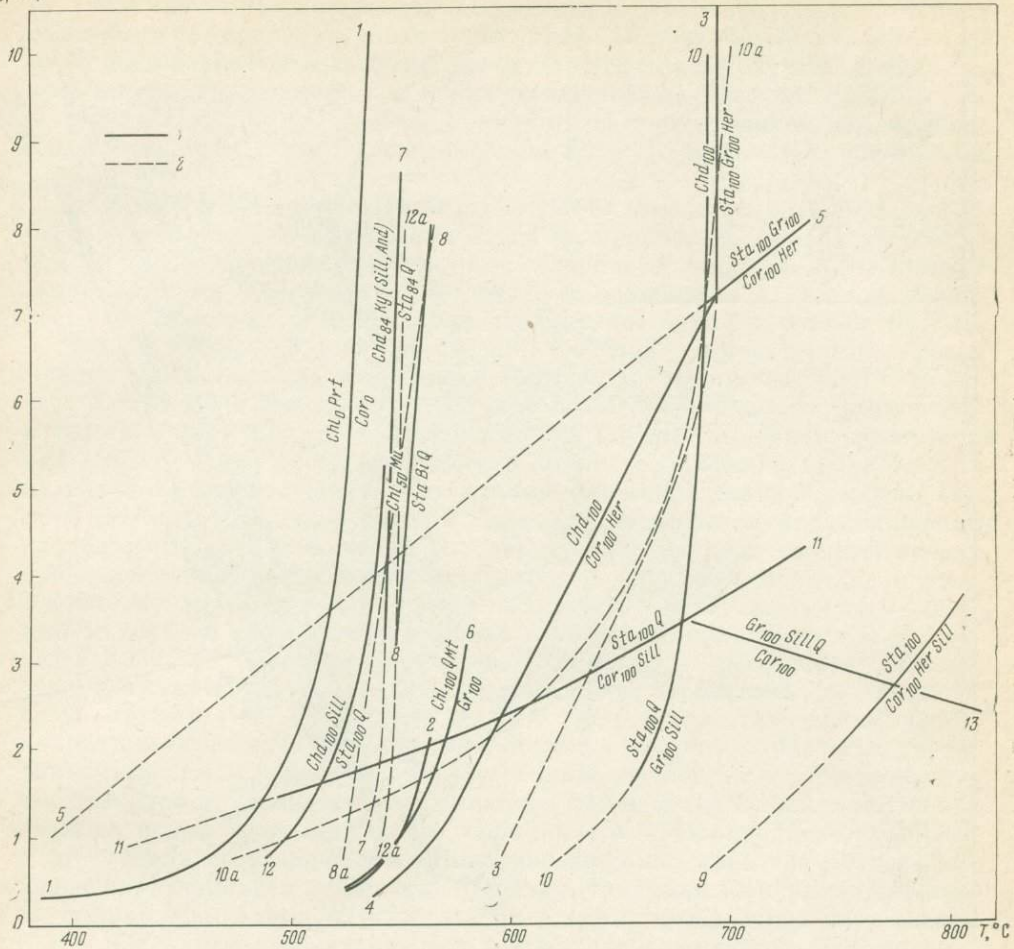
№ пп	Равновесие	Автор	T, °C при $P_{H_2O} =$ $P = 1 \text{ кбар}$	ΔV_s , см ³	ΔV_{H_2O} , см ³	$\Delta V_{\text{общ}}$, см ³	tg α , бар/град при $P_{H_2O} = 1 \text{ кбар}$	
							$(P_s =$ $= P_{H_2O}) - T$ (tg α_2)	$P_s - T$ (tg α_1)
1 (27) *	$0,333Prf + 0,167Chl_0 = 0,333Cor_0 + H_2O$	Schreyer, Yoder, 1964	475	+1,97	+31,47	+33,44	+24	+407
2 (29)	$0,3Chl_{41} + 1,1Q = 0,2Ged_{83} + 0,1Cor + H_2O$	Akella, Winkler, 1966	550	-14,23	+40,43	+26,2	+55	-102
3	$0,534Chd_{100} = 0,138Sta_{100} + 0,172Gr_{100} + 0,276Her + H_2O$	Halferdahl, 1961	600 **	-13,6	+48	+34,4	+50	-126
4	$0,5Chd_{100} = 0,2Cor_{100} + 0,6Her + H_2O$	То же	568	+0,38	+43,18	+43,56	+48	+5 540
5	$2Sta_{100} + 2,5Gr_{100} = 3,1Cor_{100} + 5,3Her + H_2O$	» »	390	+204,4	+25,5	+229,9	+20	+22,5
6	$0,25Chl_{100} + Q + 0,167Mt = 0,5Gr_{100} + H_2O$	Hsu, 1968	550	-30,5	+40,43	+9,9	+41,5	-13,5
7 (19)	$0,667Chd_{84} + 1,667Ky = 0,667Sta_{84} + 0,333Q + H_2O$ $0,667Chd_{84} + 1,667Sill = 0,667Sta_{84} + 0,333Q + H_2O$ $0,667Chd_{84} + 1,667And = 0,667Sta_{84} + 0,333Q + H_2O$	Hoschek, 1967 ₁	535 **	-11,2 -20,9 -23,5	+38,5	+27,3 +17,6 +15,0	+60 +94 +110	-147 -79 -70
8a (7)	$0,269Chl_{50} + 0,154Mu = 0,154Sta + 0,154Bi + 0,77Q + H_2O$	То же	525 **	-19,2	+37	+17,8	+237	-220
9	$2Sta_{100} = 0,6Cor_{100} + 2,8Her + 5Sill + H_2O$ $2Sta_{100} = 0,6Cor_{100} + 2,8Her + 5And + H_2O$	Richardson, 1966	710 **	+58,9 +87,9	+65,4	+124,3 +153,3	+23 +19	+48,5 +33
10 (20)	$2Sta_{100} + 3,667Q = 1,333Gr_{100} + 7,667Ky + H_2O$ $2Sta_{100} + 3,667Q = 1,333Gr_{100} + 7,667Sill + H_2O$ $2Sta_{100} + 3,677Q = 1,333Gr_{100} + 7,667And + H_2O$	Richardson, 1968	635 **	-39,2 +5,3 +17,5	+54	+14,8 +59,3 +71,5	+78 +19 +15,8	-29,5 +213 +64,5

Таблица 4 (окончание)

№ пп	Равновесие	Автор	T, °C при P _{H₂O} = = 1 кбар	ΔV _g , см ³	ΔV _{H₂O} , см ³	ΔV _{общ} , см ³	tg α, бар/град при P _{H₂O} = 1 кбар	
							(P _s = = P _{H₂O}) - T (tg α ₂)	P _s - T (tg α ₁)
10a (20)	$2Sta_{100} + 3,667Q = 1,333Gr_{100} + 7,667Ky + H_2O$ $2Sta_{100} + 3,667Q = 1,333Gr_{100} + 7,667Sill + H_2O$ $2Sta_{100} + 3,667Q = 1,333Gr_{100} + 7,667And + H_2O$	Richardson, 1968	500 **	-39,2 +5,3 +17,5	+34	-5,2 +39,3 +51,5	-77 +10 +7,6	-10,2 +74 +22,3
11 (22)	$2Sta_{100} + 7Q = 2Cor_{100} + 5Ky + H_2O$ $2Sta_{100} + 7Q = 2Cor_{100} + 5Sill + H_2O$ $2Sta_{100} + 7Q = 2Cor_{100} + 5And + H_2O$	То же	440 **	+79,1 +103,6 +111,6	+28,5 +28,5 +28,5	+107,6 +132,1 +140,1	+12,4 +10,0 +9,35	+16,8 +12,8 +11,8
12 (19)	$0,667Chd_{100} + 1,667Ky = 0,667Sta_{100} + 0,333Q + H_2O$ $0,667Chd_{100} + 1,667Sill = 0,667Sta_{100} + 0,333Q + H_2O$ $0,667Chd_{100} + 1,667And = 0,667Sta_{100} + 0,333Q + H_2O$	» »	500 **	-11,6 -21,3 -23,9	+34	+22,4 +12,7 +10,1	+15 +27 +30	-29 -16 -12,6
12a (19)	$0,667Chd_{100} + 1,667Ky = 0,667Sta_{100} + 0,333Q + H_2O$ $0,667Chd_{100} + 1,667Sill = 0,667Sta_{100} + 0,333Q + H_2O$ $0,667Chd_{100} + 1,667And = 0,667Sta_{100} + 0,333Q + H_2O$	» »	545 **	-11,6 -21,3 -23,9	+39,7	+28,1 +18,4 +15,8	+65 +90 +106	-158 -77,5 -70
13 (30)	$3Cor_{100} = 2Gr_{100} + 4Ky + 5Q$ $3Cor_{100} = 2Gr_{100} + 4Sill + 5Q$ $3Cor_{100} = 2Gr_{100} + 4And + 5Q$	» »	990 **	-170,7 -147,5 -141,1	—	-170,7 -147,5 -141,1	-6,2 -7,5 -7,9	-6,2 -7,5 -7,9

* В скобках указан номер линии постоянного состава (см. табл. 3).

** Температура равновесия определена путем экстраполяции.



Фиг. 14. Положение экспериментальных равновесий

1 — по данным авторов; 2 — предполагаемые и экстраполированные. Цифры соответствуют порядковым номерам в табл. 4

Индексом *a* в табл. 4 и на фиг. 13 и 14 обозначены равновесия, рассчитанные с учетом их нового положения на диаграмме $P_{H_2O} - T$.

Иногда экспериментальное равновесие нельзя непосредственно экстраполировать в область низких давлений (например, когда оно кончается в невариантной точке или в реакции участвует силлиманит). В таких случаях определялось положение его метастабильной части. Соответственно, и на диаграмме $P_s - T$ при малом значении P_s такие кривые также рассматриваются как метастабильные.

Остановимся кратко на некоторых результатах экспериментального изучения минеральных равновесий и их интерпретации при выводе $P - T$ -диаграммы ставролитовых пород. Наиболее интересны опыты, касающиеся устойчивости хлорита и кордиерита. Температурный интервал совместного существования этих силикатов сравнительно невелик, и соответствующее ему поле располагается в центральной части области стабильности ставролита с кварцем. При общем давлении 1000 бар и температуре 475°С магнезиальный кордиерит разлагается на пиррофил-

ег, 1965) для наших построений. В качестве низкотемпературного предела стабильности кордиерита взята линия разложения его магнезиального члена. С повышением железистости она будет смещаться в область более низкого потенциала воды. Это видно из смещенного равновесия типа: $Cor_x + H_2O \rightarrow Cor_{<x} + Chl + And$. Реакция идет с увеличением объема твердых фаз (см. табл. 3, № 27) и на диаграмме $P_s - \mu_{H_2O}$ имеет отрицательный наклон.

Акелла и Винклер (Akella, Winkler, 1966), изучая устойчивость ромбического афмибола, использовали смеси из природных минералов (Chl_{41} , Ged_{65} , Q). Соотношение железистости хлорита и жедрита соответствует принятой нами 500-градусной корреляции составов, а изученное равновесие (см. табл. 4, № 2) аналогично линии постоянного состава $Chl_{41} + Ged_{65} + Cor_{26} + Q$ (см. фиг. 9, 29). Верхний температурный предел крайне магнезиальных хлоритов с кварцем не превышает $580^\circ C$ (Fawcett, Yoder, 1966; Hinrichsen, 1968 и др.). Следовательно, все равновесия с участием пары $Cor + Chl$ располагаются внутри интервала температур $475-580^\circ C$. Если предположить, что кривая разложения крайнего магнезиального хлорита будет иметь наклон, близкий к линии 2 (см. фиг. 13), поле стабильности пары $Cor + Chl$ быстро выклинится при повышении давления (при $P_s \approx 7$ кбар). Это значительно снижает верхний предел существования ставролитовых парагенезисов (приблизительно до 5 кбар и ниже), что не соответствует природным наблюдениям. Ставролит — обычный минерал в среднетемпературных глубинных комплексах (В. И. Лебедев, 1959; Chinner, 1965; Nietanen, 1959 и др.). В связи с этим при построении схемы $P_s - T$ (см. фиг. 14) положение равновесий 1 и 2 принято более крутым. По последним данным Хинричсена (Hinrichsen, 1968), хлорит не может находиться в парагенезисе с жедритом. Поля их устойчивости разделены областью существования кордиерита и оливина (взаимоотношения минералов рассматриваются при избытке кремнезема.) В настоящее время трудно судить о стабильности этих силикатов, тем более в ассоциации со ставролитом. Пока неизвестны случаи совместного нахождения ставролита и оливина. Поэтому, учитывая эксперименты Акеллы и Винклера (Akella, Winkler, 1966), в наших построениях парагенезис $Chl + Ged + Sta$ рассматривается как вполне возможный. Это предположение, несомненно, требует дальнейшей проверки.

Реакции 3—5 не имеют принципиального значения, так как бескварцевые равновесия нами не рассматриваются. При парциальном давлении воды 1000 бар эти моновариантные кривые на диаграмме $P_s - T$ пересекаются в точке с координатами $T \approx 570^\circ C$ и $P_s \approx 5000$ бар и ограничивают поле существования хлоритоида. То же самое можно сказать о реакции 9, которая может служить показателем устойчивости ставролита лишь в породах с дефицитом кремнезема и не имеет соответствующей линии на диаграмме $P_s - \mu_{H_2O}$. Равновесие 6 ограничивает область существования граната максимальной железистости и не противоречит расчетам.

В экспериментах Хошека (Hoschek, 1967₁, 1967₂) был использован природный материал (Sta_{84} , Chd_{84} , Chl_{50}). При расчете положения равновесий 7 и 8 (см. табл. 4) в координатах $P_s - T$ оказалось, что кривая 7 имеет более крутой наклон, чем линия 8; т. е. ассоциация $Sta + Bi + Chl + Mu + Q$ попадает в поле, где ставролит с кварцем неустойчив. В природе же этот парагенезис распространен довольно широко и поэтому кривая 8 на графике ($P_s = P_{H_2O}$) — T в пределах данных опытов проведена нами положе (см. фиг. 14, линия 8a). Равновесия 7 и 8 при пересечении дают точку, которая соответствует пучку Cor , Ged , Chl (см. фиг. 9, 10), железистость ставролита в котором близка к 85%. После пересчета этих реакций в координатах $P_s - T$ с учетом нового положения равновесия 8 определены следующие параметры невариантной точки Cor , Ged , Chl : $P_s = 2000$ бар и $T = 520-525^\circ C$.

Результаты опытов Ричардсона (Richardson, 1968), проведенных на синтетических минералах крайне железистого состава, находятся в некотором противоречии с рассмотренными экспериментами и с геологическими наблюдениями. Моновариантные равновесия, рассчитанные по его экспериментальным графикам, показаны на фиг. 13 линиями с кружками. Судя по этим данным, ставролит с максимальным содержанием железа в кварцевых породах устойчив в довольно широком диапазоне температур: от 650—670 до 400° С. С ростом магнезиальности поле стабильности ассоциации $Sta + Q$ расширяется, о чем можно судить по реакциям 19 и 20 (см. табл. 3). Следовательно, если принять такое положение кривых разложения Sta_{100} , то область существования относительно магнезиальных ставролитов (Sta_{80-70}) должна распространяться до очень высоких температур (700—800° С). В таком случае этот минерал был бы типичным представителем гранулитовой фации метаморфизма. Как показывают расчеты, основанные на фактическом соотношении железистости минералов в природных парагенезисах, поле устойчивости ставролита чисто железистого состава с кварцем ограничивается очень небольшим интервалом температуры и давления (см. фиг. 10). Однако следует иметь в виду, что даже небольшое изменение корреляции составов минералов, принятое нами при выводе диаграмм $P_s - \mu_{H_2O}$ (см. фиг. 9 и 10), вызывает значительное расширение области существования крайне железистых ставролитов в ассоциациях $Sta + Ky (Sill) + Gr$ и $Sta + Ky (Sill) + Chd$. Вполне возможно, что при температуре выше 650° С, при которой изучалась реакция 10, в паре $Sta + Gr$ будет обратное соотношение железистости; и тогда линии разложения магнезиальных ставролитов будут располагаться уже внутри поля, ограниченного этим равновесием. Непременным условием этого является высокое парциальное давление воды, которое маловероятно при обычном метаморфизме. Поэтому в природных условиях крайне железистые ставролиты в присутствии кварца могут существовать только в очень узком интервале температур. В соответствии с этим экспериментальные кривые 10 и 12 должны круто сходиться по мере снижения парциального давления воды (см. фиг. 14, линии 10a и 12a). Кроме того, при повышении железистости ставролита поле стабильности пары $Sta + Q$ сокращается за счет более железистого хлоритоида:

$$\begin{aligned} & [0,617Chd_{85} + 1,667Ky (Sill, And) + 0,667Sta_{80} = \\ & = 1,333Sta_{82,5} + 0,333Q + H_2O; V_s = -11,3 (-20,9; -23,6) \text{ см}^3. \end{aligned}$$

Следовательно, реакция разложения относительно магнезиального ставролита в присутствии кварца должна располагаться за пределами области существования этого чисто железистого минерала, т. е. реакция 7 должна протекать в условиях более низкой температуры при постоянном парциальном давлении воды, чем реакция 12 (см. табл. 4, фиг. 13, 14). Реакция разложения ставролита на хлоритоид и силикат глинозема осуществлена Хошеком (Hoschek, 1967₁) на природном материале, и его данные кажутся более надежными.

Исходя из изложенного, нами принято несколько иное положение равновесных кривых 10 и 12 на экспериментальной диаграмме (см. фиг. 13, линии 10a, 12a). Такая интерпретация данных Ричардсона соответствует фактическому материалу его опытов. Однако в этом случае равновесие 11 (см. табл. 4, фиг. 13, 14) при $P_{H_2O} = 1000 \text{ бар}$, на диаграмме $P_s - T$ не имеет места, так как попадает в область метастабильного существования пары $Sta_{100} + Q$.

Положение реакции разложения кордиерита на алмадин, силлиманит и кварц (см. табл. 4, № 13) не соответствует природным наблюдениям. Это равновесие на диаграмме $P_s - T$ после пересчета попадает в силлиманитовое поле и тем самым исключает довольно распространенную в кон-

тактовых роговиках ассоциацию $Gr + And + Q$. Рост магнезиальности минералов еще больше повышает границу устойчивости кордиерита по давлению:

$$3,42 Gr_{89} + 0,03 Ky (Sill) + 0,24Q = 3,3 Gr_{90} + 0,09 Cor_{30};$$

$$V_s = + 6,69 \text{ см}^3.$$

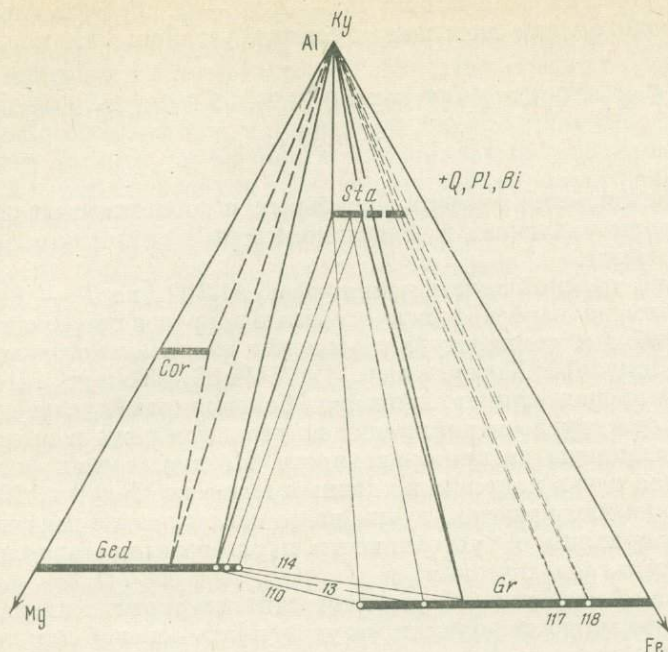
Подобные расхождения экспериментальных и геологических данных, вероятно, вызваны различием в содержании воды в синтетическом и естественном кордиерите.

Положение тройной точки полиморфов Al_2SiO_5 на $P - T$ -диаграмме является одним из наиболее дискуссионных вопросов петрологии. Мнения исследователей о ее температуре и давлении значительно расходятся (Althaus, 1967; Bell, 1963; Хитаров и др., 1963; Weill, 1966 и др.). В ставролит-содержащих породах силикат глинозема в большинстве случаев представлен кианитом, а две другие модификации встречаются реже и имеют приблизительно одинаковую распространенность. На диаграммах фиг. 13 и 15 невариантная точка нанесена по данным Ньютона (Newton, 1966). Такое положение, как нам кажется, лучше всего согласуется с имеющимся фактическим материалом об устойчивости парагенезисов ставролита (экспериментальным и геологическим).

Приведенные сведения об устойчивости некоторых минералов с той или иной степенью достоверности могут служить основой для перехода от качественных диаграмм $P_s - \mu_{H_2O}$ к схеме парагенезисов ставролита в координатах давление на твердые фазы — температура. Каждой изученной реакции (см. табл. 4) на диаграмме $P_s - \mu_{H_2O}$ соответствует линия постоянного состава. Путем изменения масштабов вдоль оси P_s достигалось по возможности наиболее близкое соответствие наклонов одноименных экспериментальных и расчетных линий. Затем с учетом природных взаимоотношений парагенезисов минералов, данных геотермометрии и влияния на положение равновесий различной корреляции железистости силикатов на схеме $P_s - T$ намечались поля устойчивости отдельных ассоциаций (см. фиг. 15).

Возникшие при сопоставлении экспериментальных, расчетных и петрологических данных противоречия и связанные с ними допущения в построении $P - T$ -схемы минеральных фаций, по-видимому, пока неизбежны. Причинами могут быть погрешности эксперимента, ошибки за счет экстраполяции, несоответствие составов минералов, принятых при расчете и в опыте, наконец, неточность самих пересчетов и т. п. Поэтому диаграмма фиг. 15 может рассматриваться только как схема. Тем не менее на основе сделанных построений можно наметить несколько минеральных фаций ставролитовых пород (табл. 5).

I. *Ставролит-жедритовая фация*. Парагенетические взаимоотношения, характерные для этой группы пород, показаны на фиг. 16. Диаграмма составлена с учетом реальных составов сосуществующих минералов. Цифры соответствуют номерам парагенезисов в табл. 1. Наиболее ярким примером ставролит-жедритовой фации являются гнейсы серии Орофино в штате Айдахо, США. Химические анализы жедрита и граната, приводимые в работе Хьетанен (Hietanen, 1959), свидетельствуют об очень низкой железистости минералов в этих породах (см. табл. 1, парагенезис 110). Ставролит встречается в виде мелких редких включений в жедрите и гранате. Согласно принятой нами «высокотемпературной» корреляции, состав его распределяется как Sta_{47-50} . Наличие в породе кианита говорит о том, что описываемая ассоциация моновариантна, и на диаграмме $P_s - \mu_{H_2O} (T)$ ей соответствует точка на линии разложения ставролита $Sta + Q \rightarrow Ged + Gr + Ky$. Аналогичные породы найдены в Карелии. В районе оз. Важенка (Шуркин и др., 1962) среди амфиболовых, биотито-



Фиг. 16. Парагенезисы ставролитовых гнейсов и сланцев ставролит-жедритовой фации

вых и эпидот-биотитовых гнейсов хетоламбинской свиты (архей) присутствуют прослои гигантозернистых сланцев, состоящих из крупных порфиروبластов граната, иголок жедрита, кварца, плагиоклаза и ставролита (см. табл. 1, парагенезис 114). В работе приводится формула жедрита $(K_{0,01}Na_{0,20}Ca_{0,12})_{0,33}(Mg_{3,75}Fe^{2+}_{1,91}Fe^{3+}_{0,10}Al_{2,18})_{7,91}(Si_{6,64}Al_{1,46}Ti_{0,9})_8 \cdot O_{2,2}OH_{1,4}$; $F = 34,9\%$. Гранат из этой породы содержит от 14 до 30% пироповой молекулы.

В районе сел. Шуерецкого развиты гранатовые жедрититы, описанные Н. А. Игнатьевым (1934, 1937) и Тилли (Tilley, 1939). В состав их входит гранат, биотит, жедрит, кианит, кварц. Железистость амфибола и граната из такой породы, по данным В. И. Лебедева (1959), составляет 32 и 64%. Ставролит встречается редко, главным образом в виде мелких изометрических зерен. Иногда можно видеть структуры замещения порфиروبластического граната мелкозернистым агрегатом ставролита и кварца.

Таким образом, данные о парагенезисах и составах минералов свидетельствуют об одинаковых условиях формирования всех трех комплексов — гнейсов штата Айдахо, сланцев хетоламбинской свиты и шуерецких жедрититов.

Кроме описанных ассоциаций, типичным представителем ставролит-жедритовой фации является амфиболит из района руч. Вишневого в штате Монтана, США (см. табл. 1, парагенезис 75). В сводке Рэббита (Rabbit, 1948) приводится химический анализ антофиллита из этой породы, который еще раз свидетельствует о довольно узком интервале колебаний железистости жедрита в ставролитовых парагенезисах (приблизительно от 30 до 35%). Жедрит-гранат-кордиеритовая порода из контактового ореола Быстринского гранитного массива (Гельман, 1961) имеет более железистые составы минералов (см. табл. 1, парагенезис 42) и лежит за пределами области устойчивости ставролита. К сожалению, пока нет анализов ставролита из рассматриваемых комплексов. Составы его, определенные по кор-

Таблица 5

Минеральные фации ставролитовых пород с кварцем

№ п/п	Фация	Давление	Температура	Парагенезисы минералов	
				характерные	запрещенные
1	Ставролит-жедритовая	Высокое	Высокая и средняя	$Sta + Ged + Ky$ $Sta + Ged + Gr$	$Gr + Cor + Sta$ $Gr + Chl + Sta$ $Sta + Bi + Mu$
				$Sta + Ged + Cor$	
2	Ставролит-кордиеритовая	Среднее и высокое	То же	$Sta + Cor + Ky(Sill, And)$ $Sta + Cor + Gr$	$Ged + Ky + Sta$ $Chl + Ky(Sill, And) + Sta$
				$Sta + Cor + Chl$	
3	Ставролит-хлоритовая	Высокое и среднее	Средняя и низкая	$Sta + Chl + Ky(Sill, And)$ $Sta + Chl + Gr$ $Sta + Bi + Mu + Gr$ $Sta + Ky(Sill, And) + Bi + Mu$	$Ged + Ky + Sta$ $Ged + Cor + Sta$ $Gr + Cor + Sta$
4	Ставролит-хлоритоидная субфация	Среднее и низкое	То же	$Sta + Chd + Ky(And)$ $Sta + Chd + Gr$ $Sta + Chd + Bi + Mu$ $Sta + Chd + Chl$	$Gr + And + Sta$

Примечание. Характеристика давления и температуры дана относительно устойчивости ставролита.

реляционным графикам, отвечают высокой магнезиальности этого силиката в жедритовых ассоциациях (Sta_{48-52}).

В штате Лабрадор (Канада) Клейном (Klein, 1966) описана железорудная формация Вабуш (протерозой) с широким развитием жедритсодержащих пород. Подстилающие ее пелитовые сланцы (формация Карол) содержат ставролит-гранат-кианитовые ассоциации, железистость граната в которых достигает 90% (см. табл. 1, парагенезисы 117, 118). Непосредственно ставролит совместно с жедритом не обнаружен, но автор считает, что эта пара устойчива. Учитывая приведенные составы граната, можно предположить, что описанный комплекс формировался в условиях более низкого давления, чем это необходимо для ставролит-жедритовой фации. На фиг. 16 парагенезисы 117 и 118 нанесены условно.

Ставролит-жедритовая фация типична для пород с резким дефицитом калия, и двуслюдовые ассоциации для нее не характерны.

II. *Ставролит-кордиеритовая фация* включает наиболее высокотемпературные ассоциации ставролита из метаморфических комплексов, развитых в условиях низкого и среднего давления. Состав минералов из пород, относящихся к этой фации, изучен очень слабо, хотя распространены они довольно широко (Zwart, 1962, 1963; Ishioka, 1949; Nietanen, 1951; Compton, 1960; Pitcher, Read, 1960; Miyashiro, 1961; Green, 1963; Guitard, 1965; Равич, 1961; Кориковский, 1967; Бондаренко, Дагелайский, 1968 и др.). В связи с этим выводы об относительной устойчивости конкретных парагенезисов требуют дальнейшего уточнения. Например, при построении схемы минеральных фаций ставролитовых пород нами принят вариант, в котором пара $Sta + Cor$ в присутствии избытка мусковита не может существовать. Это предположение подтверждается многими геологическими наблюдениями (Равич, 1961; Кориковский, 1967, 1969₂; Green, 1963

и др.). Довольно обычные в контактовых роговиках средней и малой глубинности парагенезисы $Bi + And + Mu + Q$, $Bi + Cor + Sill (And) + Mu$ и $Gr + Cor + Sill (And) + Mu$ исключают устойчивую связь кордиерита со ставролитом. Однако вопрос о совместном нахождении этих силикатов в двуслюдистых метапелитах пока не может быть решен однозначно ввиду его недостаточной изученности. Этот парагенезис, например, описан Цвартом (Zwart, 1962) в слюдистых сланцах района Вол-де-Аран, Центральные Пиренеи. При построении диаграммы $P_s - \mu_{H_2O}$ ставролитовых пород с учетом 500-градусной корреляции железистости минералов рассматриваемая ассоциация ($Cor + Sta + Mu + Bi$) оказывается вполне реальной (см. фиг. 9). Для парагенезисов ставролит-кордиеритовой фации характерно, что с понижением глубинности растет железистость сосуществующих минералов. Такая закономерность описана С. П. Кориковским (1967) в пелитовых сланцах удоканской серии. В кианитовых гнейсах верховьев рек Имангаит и Таас-Юрэх ставролит устойчив с гранатом состава Gr_{80} , кианитом и биотитом (в присутствии мусковита). Железистость биотита в ассоциации с дистеном может опускаться до 30%, сокращая поле устойчивости кордиерита в магнезиальную область (до Cor_{16}). В андалузитовой зоне кордиерит, биотит и гранат имеют более высокую железистость (Cor_{38} , Bi_{40} , Gr_{83}). В отсутствие мусковита в пелитовых сланцах обычна ассоциация $Sta + Cor$.

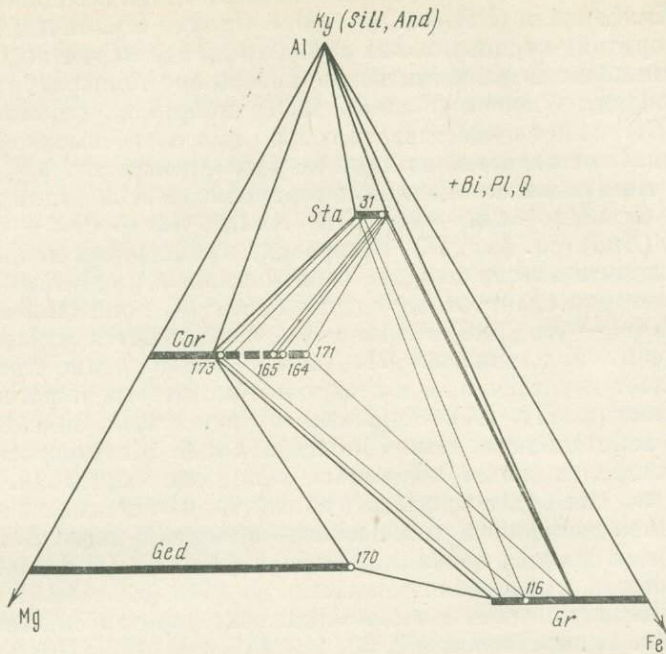
Низкотемпературная часть описываемой фации может включать переходный к следующей — ставролит-хлоритовой фации — парагенезис: $Sta + Cor + Chl$. Трудно сказать что-либо определенное о температурном интервале устойчивости этой ассоциации, так как хлорит часто образуется в процессе вторичных изменений минералов и затушевывает истинные взаимоотношения парагенезисов.

В нижнепалеозойских метапелитах Нью-Гэмшшира, например, кордиерит встречается очень редко, в то время как псевдоморфозы хлорита по нему развиты широко (Green, 1963).

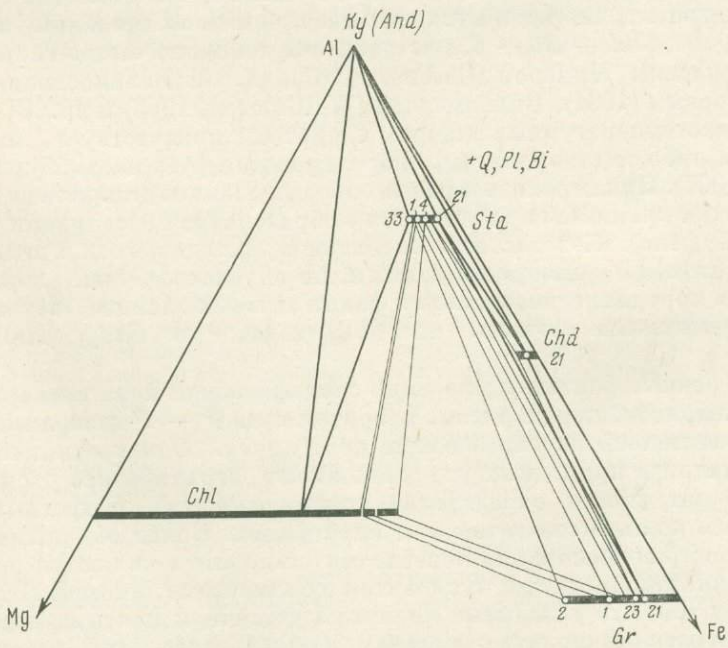
При достаточно высоком давлении нагрузки в условиях ставролит-кордиеритовой фации возможны ассоциации с кианитом и жедритом. Л. П. Бондаренко и В. Б. Дагелайский (1968) в районе оз. Тульпявр описали жедрит-кордиерит-ставролитовые диафториты по глиноземистым гнейсам кольской серии (архей). Первоначально эти породы были метаморфизованы в условиях, близких к гранулитовой фации. В регрессивную стадию образовались полиминеральные сланцы (см. табл. 1, парагенезисы 116, 168—171). По мнению авторов, давление при метаморфизме не превышало 6—7 *кбар*, а температура 550° С (по содержанию скандия в биотите). Относительно высокая железистость минералов (Gr_{84} , Ged_{53} , Cor_{45}) и $P - T$ -условия позволяют сделать заключение, что на диаграмме фиг. 15 указанные образования ложатся в районе точки [Chd , Bi , Ky].

Таким образом, в ставролитовых сланцах, бедных калием, кордиерит образует устойчивые ассоциации с полиморфами Al_2SiO_5 , гранатом и жедритом. Железистость его может достигать 20% в присутствии кианита и 50% — в области устойчивости андалузита (фиг. 17). При избытке мусковита коннода $Cor - Sta$ разрывается за счет развития более устойчивых ассоциаций: $Cor + Ky (Sill, And) + Bi + Mu$ и $Sta + Ky (Sill, And) + Bi + Mu$.

III. Ставролит-хлоритовая фация (фиг. 18) объединяет парагенезисы, характеризующие нижний температурный предел ставролита в кварцевых породах. В соответствующем ей на диаграмме $P_s - T$ поле выделяется область существования хлоритоидных ассоциаций, которая занимает его самую низкотемпературную часть (см. фиг. 15). Верхняя граница устойчивости хлоритоида по мере снижения давления на твердые фазы смещается в область более высокой температуры и при определенных условиях может пересечься с кривой разложения ставролита на кордиерит, гранат



Фиг. 17. Парагенезисы ставролитсодержащих метапелитов ставролит-кордиеритовой фации



Фиг. 18. Парагенезисы метапелитов ставролит-хлоритовой фации

и андалузит. В этом случае становятся возможными парагенезисы $Cor + Chd$ и $Cor + Chd + Sta$. Указания о наличии таких ассоциаций имеются в сводке Халфердаля (Halferdahl, 1961). Однако ограниченное распространение хлоритоид-кордиеритовых пород в природе, вероятно, обусловлено некоторыми дополнительными факторами, кроме температуры и давления. Исследования Фишера (Fischer, 1966), например, показывают, что пара $Chd + Cor$ может существовать только при очень высокой активности кислорода. Этот парагенезис нами не рассматривается.

Наиболее типичными ассоциациями ставролита в этой фации являются: $Sta + Chl + Gr$; $Sta + Chl + Ky$ (*Sill, And*); $Sta + Chd + Gr$; $Sta + Chd + Ky$ (*And*) (см. фиг. 18). В породах, обогащенных калием, в присутствии мусковита вместо хлорита в равновесии с кианитом (андалузитом), ставролитом и гранатом находится биотит. С понижением температуры коннода $Bi - Ky$ (*And*) разрывается, и образуются ассоциации, показанные на фиг. 9, б, участок XI. Дальнейшее снижение степени метаморфизма делает неустойчивым и ставролит-биотитовый парагенезис (см. фиг. 9, б, участки III, IX). Зональность такого типа описана Грином (Green, 1963) в метапелитах Нью-Гэмпшира, США. Железистость сосуществующих минералов может колебаться в широких пределах. Расчеты показывают, что она будет возрастать во многих ассоциациях одновременно с понижением давления и химического потенциала воды. Действительно, в кианитовых сланцах провинции Онтарио, Канада (Hounslow, Moore, 1967) железистость ставролита понижается до 68% (см. табл. 1, парагенезис 81)¹. В андалузитовых и силлиманитовых породах она значительно выше (см. табл. 1, парагенезисы 2, 33, 113, 129, 146, 172). Появление хлоритоида в ставролит-хлоритовой фации связано с разложением пары гранат + кианит (андалузит). Взаимоотношения между этими силикатами обсуждались ранее. Здесь же необходимо отметить, что в обогащенных K_2O породах биотит имеет очень незначительную область совместного существования с хлоритоидом. Обычно он разлагается совместно со ставролитом на гранат, хлорит и мусковит. Но при низком давлении ассоциации $Chd + Bi$, $Chd + Bi + Sta$ встречаются довольно часто. Такие парагенезисы описаны Чинером (Chinner, 1967), Д. А. Великославинским и Б. В. Петровым (1964), Вильямсоном (Williamson, 1953) и др. В относительно низкотемпературных сланцах хлоритоид присутствует вместе с хлоритом и либо со ставролитом, либо с гранатом (Albee, 1965₂; Chakrabortysen, 1967). При переходе к фации зеленых сланцев ставролит в присутствии избытка кремнезема разлагается с образованием ассоциации $Chl + Chd + Ky$ (*And*). Железистость хлоритоида, находящегося в равновесии со ставролитом, по имеющимся данным, не опускается ниже 80%, в то время как в породах, относящихся к фации зеленых сланцев, встречаются более магнезиальные составы: до Chd_{60} и даже до Chd_{50} (Halferdahl, 1961).

Рассмотренные фации выделены по специфическим парагенезисам ставролита с жедритом, кордиеритом, хлоритом и на $P - T$ -диаграмме имеют поля, незначительно перекрывающие друг друга. Однако типичные для них ассоциации в природных условиях имеют ограниченное распространение, что затрудняет определение принадлежности конкретных метаморфических комплексов к той или иной фации. Более обычными и широко распространенными парагенезисами ставролита являются его ассоциации с гранатом, биотитом, мусковитом и силикатом глинозема. Это легко объясняется тем, что указанные минералы устойчивы почти во всей области стабильности ставролита с кварцем, а поле, в пределах которого одно-

¹ К сожалению, мы не имеем анализов минералов непосредственно из хлорит-ставролитового парагенезиса этого района, но можно предположить, что состав ставролита в такой ассоциации будет еще более магнезиальным.

временно могут существовать ассоциации с участием *Bi, Gr, Mu, Ky (Sill, And)* и *Q*, занимает ее центральную часть. Железистость минералов в таких «сквозных» парагенезисах может меняться в широких пределах (во всем возможном для ставролитовых пород интервале).

На основе проведенного анализа парагенезисов ставролитовых пород с привлечением экспериментальных данных можно сделать следующие выводы.

1. Пределы устойчивости ставролита в кварцсодержащих породах ограничены от 450 до 625° С и от 2 до 9 кбар. С повышением железистости поле стабильности его сокращается как со стороны высоких, так и со стороны низких значений давления и температуры.

2. В прогрессивно метаморфизованных высокоглиноземистых породах намечается следующий порядок смены ассоциаций ставролита с ростом температуры: при высоком давлении — $Sta + Chd + Chl \rightarrow Sta + Chl + (Bi + Mu) \rightarrow Sta + Ged$; при низком давлении: $Sta + Chd + Chl \rightarrow Sta + Chl + (Bi + Mu) \rightarrow Sta + Cor$.

3. Железистость минералов во многих ставролитсодержащих парагенезисах увеличивается с понижением глубинности метаморфизма. В дальнейшем, при получении достаточного количества данных о составах силикатов переменного состава, некоторые из них могут быть использованы в качестве геологических барометров. Особенно перспективны в этом отношении ассоциации: $Sta + Gr + Cor$, $Sta + Bi + Gr$, $Sta + Ged + Cor$, $Sta + Cor + Ky (Sill, And)$.

В заключение следует еще раз отметить, что проделанная работа является первой попыткой количественно оценить пределы существования ставролита и его парагенезисов в зависимости от температуры и давления. По мере накопления новых экспериментальных, геологических и химических данных положение отдельных равновесий и точек может существенно уточниться.

Автор выражает искреннюю признательность А. А. Маракушеву, Л. Л. Перчуку и С. П. Корицовскому за ценные советы и критическое обсуждение ряда вопросов, рассматриваемых в статье.

ЛИТЕРАТУРА

- Бельков И. В. Кварцитовые сланцы свиты Кейв. Изд-во АН СССР, 1963.
- Бондаренко Л. П., Дагелайский В. В. Геология и метаморфизм пород архея центральной части Кольского полуострова. Изд-во «Наука», 1968.
- Великославинский Д. А., Петров Б. В. Геология и метаморфизм верхнего докембрия Северо-Байкальского нагорья. — В кн. «Доклады сов. геологов на XXII сессии МГК. Проблема 10. Геология докембрия». Изд-во «Недра» 1964.
- Винчелл А. Н., Винчелл Г. Оптическая минералогия. ИЛ, 1953.
- Гельман М. А. Новая находка жедрита в СССР. — Докл. АН СССР, 1961, 141, № 3.
- Горшиников Б. И., Юрьев Л. И. О кордиерит-поллиамфиболовых и антофиллит-кордиеритовых породах Северного Криворожья. — Докл. АН СССР, 1965, 163, № 3.
- Грачев В. А., Кейльман Г. А. О минеральных ассоциациях гранулитовой фации в гнейсах Урала. — Докл. АН СССР, 1967, 177, № 6.
- Данилович Ю. Р. Ставролит из кристаллических сланцев Украинских Карпат. — Минер. сб. Львовского ун-та, 1965, № 19, вып. 4.
- Дир У. А., Хауи Р. А., Зусман Дж. Породообразующие минералы. Т. I—III. Изд-во «Мир», 1965.
- Зотов И. А. Некоторые особенности магматизма и метаморфизма Юго-Западного Памира. Автореф. канд. дисс. М., ИГЕМ АН СССР, 1968.
- Игнатъев Н. А. Амфиболиты, гранатовые гедрититы и слюдиты окрестностей с. Шуерецкого. — Труды Петрогр. ин-та АН СССР, 1934, вып. 4.
- Игнатъев Н. А. К петрографии Шуерецкого р-на. — Труды Кольской базы АН СССР, 1937, вып. 4.
- Коржинский Д. С. Физико-химические основы анализов парагенезисов минералов. Изд-во АН СССР, 1957.
- Корицовский С. П. Метаморфизм, гранитизация и постмагматические процессы в докембрии Удокано-Становой зоны. Изд-во «Наука», 1967.
- Корицовский С. П. Парагенезисы и пределы устойчивости ставролита в мета-

- морфических сланцах различной глубинности.— В кн. «Региональный метаморфизм и метаморфогенное рудообразование». Изд-во «Наука», 1960.
- Кориковский С. П.* Влияние глубинности на соотношение метаморфических зон в метapelитовых сланцах и роговиках.— В кн. «Очерки физико-химической петрологии». Т. I. Изд-во «Наука», 1969₂.
- Крылов И. Н., Майнцлова М. М. и др.* Петрография метаморфических и магматических пород Восточного Саяна.— В кн. «Петрография Восточной Сибири». Т. II. Изд-во АН СССР, 1962.
- Кузнецова Ф. В.* Метаморфические и магматические породы южной части Байкало-Патомского нагорья.— В кн. «Петрография Восточной Сибири». Т. II. Изд-во АН СССР, 1962.
- Лебедев В. И.* К изучению гранатов метаморфических пород и гнейсов.— Вестник ЛГУ, серия геол. и географ., 1959, № 18, вып. 3.
- Лебедев В. И., Нагайцев Ю. В., Потоцкая В. Е. и др.* Материалы к изучению минералогии метаморфических пород Северо-Западного Приладожья.— В кн. «Минералогия и геохимия». Вып. 1. Изд-во ЛГУ, 1964.
- Лебедев М. М.* Метаморфические зоны Камчатки. Автореф. канд. дисс. Владивосток, 1967.
- Лутц Б. Г.* Парагенетический анализ и TR-минерализация глиноземистых пород амфиболитовой и гранулитовой фаций Алдана и Кольского полуострова.— В кн. «Редкие элементы в породах различных метаморфических фаций». Изд-во «Наука», 1967.
- Маракушев А. А.* Проблемы минеральных фаций метаморфических и метасоматических горных пород. Изд-во «Наука», 1965.
- Маракушев А. А.* Термодинамика метаморфической гидратации минералов. Изд-во «Наука», 1968.
- Мишкин М. А.* О гранатовых жедритах из докембрийского комплекса правобережья р. Уссури.— Тезисы докладов VIII конференции молодых ученых Дальнего Востока. Владивосток, 1965.
- Николаев В. А., Доливо-Добровольский В. В.* Основы теории процессов магматизма и метаморфизма. Гостехиздат, 1961.
- Перчук Л. Л.* Биотит-гранатовый геотермометр.— Докл. АН СССР, 1967 177, № 2.
- Перчук Л. Л.* Сосуществующие минералы (сводка химических составов и парагенезисов). Изд-во «Недра», 1970₁.
- Перчук Л. Л.* Равновесия породобразующих минералов. Изд-во «Наука», 1970₂.
- Прияткина Л. П., Дагелайский В. Б.* Метаморфизм свит полмос и порос.— В кн. «Граниты Кольского полуострова и Карелии». Изд-во АН СССР, 1963.
- Равич М. Г.* Анализ парагенезисов минералов в протерозойских метаморфических породах.— В кн. «Физико-химические проблемы формирования горных пород и руд». Т. I. Изд-во АН СССР, 1961.
- Соболев Н. В.* Парагенетические типы гранатов. Изд-во «Наука», 1964.
- Соколов Ю. М.* Региональный метаморфизм и пегматитовосность мамской серии водораздела рек Чап и Б. Чуи (Северо-Байкальское нагорье).— В кн. «Региональный метаморфизм докембрийских формаций СССР». Изд-во «Наука», 1965.
- Суслова С. Н.* Парагенетический анализ кристаллических сланцев Западных Кевв.— Материалы по минералогии Кольского п-ова, 1962, 2, № 2.
- Тернер Ф. Д.* Эволюция метаморфических пород. ИЛ, 1951.
- Тернер Ф. Д.* Пересмотр метаморфических фаций.— В кн. «Физико-химические проблемы формирования горных пород и руд». Изд-во АН СССР, 1961.
- Файф У., Тернер Ф., Ферзуген Дж.* Метаморфические реакции и метаморфические фации. ИЛ, 1962.
- Хитаров Н. И. и др.* Взаимоотношения между андалузитом, киацитом и силлиманитом в области умеренных температур и давлений.— Геохимия, 1963, № 3.
- Шуркин К. А.* Беломорицы (геология, петрология, история развития). Автореф. докт. дисс. Л., 1964.
- Шуркин К. А. и др.* Беломорский комплекс северной Карелии и юго-запада Кольского полуострова.— Труды Лаб. геол. докембрия АН СССР, 1962, вып. 14.
- Akella J., Winkler H.* Orthorhombic amphibole in some metamorphic reactions.— *Contribs. Mineral. and Petrol.*, 1966, 12, N 1.
- Albee A. L.* A petrogenetic grid for the Fe-Mg silicates of pelitic schists.— *Amer. J. Sci.*, 1965, 263, N 6.
- Albee A. L.* Phase equilibria in three assemblages of kyanite-zone pelitic schists, C. Vermont.— *J. Petrol.*, 1965, 6, № 2.
- Althaus E.* The tripl point andalusite-silimanite-kyanite an experimental and petrologic study.— *Contribs. Mineral. and Petrol.*, 1967, 16, N 1.
- Barth T. F. W., Balk R.* Chloritoid from Dutches County, New York.— *Amer. Mineralogist*, 1934, 19.
- Bell P. M.* Aluminium silikate system. Experimental determination of the tripl point.— *Science*, 1963, 139, N 3539.
- Card K. D.* Metamorphism in the Agnew Lake area, Sudbury district, Ontario, Canada.— *Bull. Geol. Soc. America*, 1964, 75, N 10.
- Chakraborty K. R., Sen S. K.* Regional metamorphism of pelitic rocks around Kandra, Singhbhum, Bihar.— *Contribs. Mineral. and Petrol.*, 1967, 16, № 3.
- Chinner G. A.* The kyanite isograd in Glen Clova, Angus, Scotland.— *Mineral. Mag.*, 1965, 34 (Tilley vol.), N 268.

- Chinner G. A.* Chloritoid and the isochemical character of Barrow's zones.— *J. Petrol.*, 1967, 8, N 2.
- Compton R. R.* Contact metamorphism in Santa Rosa Range, Nevada.— *Bull. Geol. Soc. America*, 1960, 71, N 9.
- Eskola P.* A paragenesis of gedrite and cummingtonite from Ispää in Lalvola, Finland.— *Contr. Mineral. Geol. Inst. Univ. Helsinki*, 1936, N 145.
- Fawcett J. J., Yoder H. S.* Phase relationships of chlorites in the system $Mg - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$.— *Amer. Mineralogist*, 1966, 51, N 3/4.
- Fisher G. W.* Effect of variable oxygen fugacity (f_{O_2}) on metamorphic reactions in pelitic rocks.— *Trans. Amer. Geophys. Union*, 1966, 47, N 1.
- Ganguly J.* Analysis of the stabilities of chloritoid and staurolites and some equilibria in the system $Fe - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O - O_2$.— *Amer. J. Sci.*, 1968, 266, № 4.
- Ganguly J., Newton R.* Thermal stability of chloritoid at high pressure and relatively high oxygen fugacity.— *J. Petrol.*, 1968, 9, N 3.
- Green J. C.* High-level metamorphism of pelitic rocks in Northern New Hampshire.— *Amer. Mineralogist*, 1963, 48.
- Guitard G.* Associations minerales, subfacies et types de metamorphisme dans les micaschistes et les gneiss peligues du massif du Canigou (Pyrénées — Orientales).— *Bull. Geol. France*, 1965, ser. 7, 7, N 3.
- Haldjerdahl L. B.* Chloritoid-its composition, X-ray and optical properties stability and occurrence.— *J. Petrol.*, 1961, 2, N 1.
- Hietanen A.* Chloritoid from Rawlinsville Lancaster County, Pennsylvania.— *Amer. Mineralogist*, 1951, 36.
- Hietanen A.* Metamorphic and igneous rocks of the Merrimac area, Plumas National Forest, California.— *Bull. Geol. Soc. America*, 1951, 62, N 6.
- Hietanen A.* Kyanite-garnet gedritite near Ogofino, Idaho.— *Amer. Mineralogist*, 1959, 44.
- Hinrichsen T.* Über den Stabilitätsbereich der $Mf - Fe^{2+} - Al$ -Mischkristalle rhombischer Hornblenden.— *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.*, 1968, 1/2.
- Hoschek G.* Untersuchungen zum Stabilitätsbereich Chloritoid und Staurolith.— *Contribs. Mineral. and Petrol.*, 1967, 14, N 2.
- Hoschek G.* Zur unteren Stabilitätsgrenzen von Staurolith.— *Naturwissenschaften*, 1967, 8, Jg. 54.
- Hounslow A. W., Moore J. M.* Chemical petrology of Grenville shists near Fernleigh, Ontario.— *J. Petrol.*, 1967, 8, N 1.
- Hsu L. C.* Selected phase relationships in the system $Al - Mn - Fe - Si - O - H$: a model for garnet equilibria.— *J. Petrol.*, 1968, 9, p. 1, 40—83.
- Ishitoka K.* Staurolite and kyanite from Unazuki, Toyama Prefecture.— *J. Geol. Soc. Japan*, 1949, 55.
- Juurinen A.* Composition and properties of staurolite.— *Ann. Acad. Sci. Fennicae*, 1956, ser. A, 3, N 47.
- Kennedy G. C., Holser W. T.* Pressure — volume — temperature and phase relations of water and carbon dioxide. *Handbook of Physical Constants*. Rev. ed., 1956.
- Klein C. jr.* Mineralogy and petrology of metamorphosed Wabush Iron Formation, Southwestern Labrador.— *J. Petrol.*, 1966, 7, № 2.
- Leake B. E.* Compilation of chemical analyses and physical constants of natural cordierites.— *Amer. Mineralogist*, 1960, 45.
- Miyashiro A.* Regional metamorphism of the Gosaisyo-Takanuki district in the Central Abacuma Platen.— *J. Fac. Sci. Univ. Tokyo*, 1958, ser. II, 11.
- Miyashiro A.* The evolution of metamorphic belts.— *J. Petrol.*, 1961, 2, № 3.
- Newton R. C.* Kyanite-andalusite equilibrium from 700 to 800°C.— *Science*, 1966, 153.
- Phinney W. C.* Phase equilibria in the metamorphic rocks of St. Paulisland and Cape Northe, Nova Scotia.— *J. Petrol.*, 1963, 4, № 1.
- Pitcher W. S., Read H. H.* The aureole of the main Donegal granite.— *Quart. J. Geol. Soc.*, London, 1960, 116, № 1.
- Rabbit J. C.* A new study of the anthophyllite series.— *Amer. Mineralogist*, 1948, 33, № 5—6.
- Ramberg H.* The origin of metamorphic and metasomatic rocks.— *Univ. Chicago Press*, 1952.
- Read H. H.* Metamorphism and migmatization in the Ythan Valley, Aberdeenshire.— *Trans. Edinburg Geol. Soc.*, 1952, 15.
- Richardson S. W.* Staurolite stability in a part of the system $Fe - Al - Si - O - H$.— *J. Petrol.*, 1968, 9, № 3.
- Robie R. A. et al.* X-ray crystallographic data, densities, and molar volumes of minerals. *Handbook of physical constants*. Rev. ed., 1966.
- Savolahti A.* On rocks containing garnet hypetsthene, cordierite and gedrite in the Kiuruvesi region, Finland.— *Bull. Commiss. geol. Finlande*, 1966, N 222, 343—386.
- Schreyer W.* Zur Stabilität des Ferrocordierites.— *Beitr. Mineral. und Petrogr.*, 1965, 11, H. 3.
- Schreyer W., Chinner G. A.* Staurolite — quartzide bands in kyanite quartzide at Big Rock, Rio Arriba County, New Mexico.— *Contribs. Mineral and Petrol.*, 1966, 12, № 3.
- Schreyer W., Yoder H. S.* The system $Mg - cordierite - H_2O$ and related rocks.— *Neues Jahrb. Mineral. Abhand.*, 1964, 101, H. 3, 271—342.
- Seitsaari J.* A ferroan-aluminian anthophyllite from Kemio, Finland.— *Bull. Commiss. geol. Finlande*, 1956, N 172.

- Seki Y., Yamasaki M.* Aluminian ferroanthophyllite from Kitakami mountainland. Northeastern Japan.— *Amer. Mineralogist*, 1957, 42, № 7/8.
- Snelling N. J.* A note of the composition of staurolite from the Caenlochan schists.— *Mineral. Mag.*, 1957, 31, N 238.
- Tilley C. E.* Kyanite-gedrite paragenesis.— *Geol. Mag.*, 1939, 76.
- Uruno C. E., Kanisawa S.* Staurolite-bearing rocks in the Abakuma metamorphic belt. Japan.— *Earth Sci.*, 1965, № 81.
- Weill D. F.* Stability relations in the $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ system calculated from solubilities in the $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{Na}_3\text{AlF}_6$ system.— *Geochim. et Cosmochim. acta*, 1966, 30, N 2.
- Williamson D. H.* Petrology of chloritoid and staurolite rocks north of Stonehaven, Kincardirshire.— *Geol. Mag.*, 1953, 90.
- Winkler H. G. F.* Petrogenesis of metamorphic rocks. Berlin, 1965.
- Zwart H. J.* On the determination of polymetamorphic mineral association and their application to the Bogost area.— *Geol. Rundschau*, 1962, 52, N 1.
- Zwart H. J.* Metamorphic history on the Central Pyrénées. II. Valle de aran.— *Leidse geol. medded.*, 1963, 28.

Л. И. ШАБЫНИН

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

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ПОСЛЕМАГМАТИЧЕСКОГО СКАРНООБРАЗОВАНИЯ В ДОЛОМИТОВЫХ КОНТАКТАХ ГИПАБИССАЛЬНОЙ ФАЦИИ

В настоящее время в составе магнезиальноскарновой формации (термин введен В. А. Жариковым, 1956) необходимо выделять следующие группы метасоматических образований.

1. Магнезиальные скарны и околоскарновые породы прогрессивного этапа метаморфизма, возникающие на месте доломитов на фронте их магматического замещения (в основном инфильтрационные образования).

2. Послемагматические магнезиальные скарны абиссальной фации глубинности (в основном диффузионные, биметасоматические).

3. Послемагматические преобразованные магнезиальные скарны (Шабьнин, 1966): — флогопитовые, паргаситовые, клиногумитовые и др., возникающие на месте и за счет скарнов 1-й (частью и 2-й) группы.

4. Известковые скарны магнезиальноскарновых доломитовых контактов (Коржинский, 1955).

Не касаясь большого числа работ советских и зарубежных авторов, содержащих описание скарнов 1-й и 3-й групп, укажем, что общие условия образования и нахождения последних рассмотрены в основном в работах Д. С. Коржинского (1955), В. А. Жарикова (1959, 1960_{1,2}), Л. И. Шабьнина (1960, 1961_{1,2}, 1966), Л. И. Шабьнина и др. (1961), П. В. Комарова (1959).

Значительное внимание в литературе было уделено также скарнам 2-й группы, широко развитым в флогопитовых месторождениях (Коржинский, 1947, 1955; Лицарев, 1961; Шмакин, 1961). Что же касается известковых скарнов 4-й группы, то особенности их состава и взаимоотношений во времени и в пространстве со скарнами трех других упомянутых выше групп, а также ряд условий их формирования остались сравнительно наименее изученными. Ниже рассматриваются имеющиеся в этом направлении данные и возникающие вопросы.

ОБЩАЯ КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ИЗВЕСТКОВЫХ СКАРНОВ ДОЛОМИТОВЫХ КОНТАКТОВ

Появление в магнезиальноскарновых контактах известковых разновидностей скарнов и состав последних зависят от условий глубинности. Можно выделить две подгруппы подобных известковых скарнов: скарны абиссальной (безволластонитовой) фации и скарны гипабиссальной фации (умеренных и малых глубин). Скарны первой подгруппы сложены железистыми салит-авгитами и ферриавгитами с андрадитом или без него (Свешникова, Шабьнин, 1961). Они представлены в железорудных месторождениях Ал-

дана, развиваясь в зонах нарушений среди алюмосиликатных пород (гнейсов, мигматитов и околоскарновых пород), в некотором удалении от контактов с магнезиальными скарнами, а также в Адирондаке, где они, согласно Леонарду и Баддингтону (Leonard, Buddington, 1964), замещают и флогопит-диопсидовые скарны. Распространение данных известковых скарнов полностью контролируется участками развития магнезиальных скарнов, и устанавливается тесная генетическая связь этих образований. В алданских месторождениях контакты известковых скарнов с алюмосиликатными породами метаморфического комплекса характеризуются наличием в последних зоны околоскарновых изменений. Породы этой зоны сложены пироксеном и полевыми шпатами (основной плагиоклаз, иногда калиевый полевой шпат), которые нередко замещаются скаполитом. Распространенная среди минеральных ассоциаций этих пород и связанных с ними скарнов ассоциация андрадита с ортоклазом указывает на условия высокой щелочности растворов при их образовании (Коржинский, 1955, стр. 397).

Рассмотрение на основе правила фаз условий относительной подвижности компонентов при формировании известковых скарнов этой группы в алюмосиликатных породах привело А. А. Маракушева (1958, стр. 101) к выводу, что подвижность магния превосходила таковую кальция. Известковые скарны доломитовых контактов, образующиеся в условиях гипабиссальной фации, значительно более распространены и разнообразны. В отличие от магнезиальных скарнов и известковых скарнов известняковых контактов, минеральный состав которых устойчив независимо от глубин их образования, минеральный состав главной части обсуждаемых известковых скарнов в доломитовых контактах обнаруживает принципиальные изменения со сменой условий глубинности. Состав новых минералов и последовательность их появления в скарнах по мере уменьшения глубинности соответствуют «граничным» минералам и порядку их появления в минеральных фациях глубинности, выделенных Д. С. Коржинским (1940).

Различаясь по составу, известковые скарны магнезиальноскарновой формации известны во всех фациях глубинности. Нижней границей появления волластонитсодержащей их части можно считать условия давления углекислоты, соответствующие развитию волластонитовых скарнов по известнякам. Дальнейшее уменьшение глубинности прослеживается в последовательном появлении периклаза, монтичеллита и геленита (также карбонат-боратов) и далее мервинита и спёррита. Развитие двух последних минералов, по-видимому, отвечает уже условиям наименьших из возможных глубин скарнообразования¹.

Из общих особенностей рассматриваемых известковых скарнов нужно подчеркнуть следующие. Эти скарны развиваются как в эндоконтактах активных интрузивов и в краевых частях роговиковых прослоев, контактирующих с магнезиальными скарнами, так и с замещением последних. Наиболее интенсивно измененными оказываются породы тыловых зон магнезиальных скарнов, непосредственно контактирующие с гранитоидами. Развивающиеся здесь известковые скарны обнаруживают признаки диффузионных лишь в сравнительно узких зонах по обе стороны исходного контакта. С удалением от последнего в стороны известковоскарновое замещение распространяется в основном вдоль трещин, и скарны являются здесь инфильтрационными.

Условия образования рассматриваемых скарнов сильно отличаются от условий образования известковых скарнов и известняковых контактов.

¹ Учитывая, что скарнообразование проходит в довольно узком интервале температур, влияние температуры на появление волластонита и периклаза условно исключается, и главная роль отводится давлению углекислоты.

Основное различие заключается в том, что вместо карбонатной породы в контакте с гранитоидом оказываются силикатные, преимущественно глинозёмистые породы основного состава (битовнит- и шпинель-фассаитовые). О химическом составе этих пород дают представление следующие величины средних содержаний в них главных компонентов (в вес. %):

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ /FeO	MgO	CaO
Плагноклаз-пироксеновые околоскарновые породы (по 8 хим. ан.)	50,0	10,4	5,5	9,7	16,1
Шпинель-пироксеновые скарны (по 22 хим. ан.)	41,1	12,2	5,8	13,8	22,2

Соответственно этим особенностям биметасоматический процесс образования послемагматических известковых скарнов в контактах активных гранитоидов с магнезиальными скарнами магматической стадии оказывается значительно более слабым, чем в случае известняков. Лишь инфильтрационная часть скарнов экзоконтакта может быть здесь значительной.

Второе существенное различие определяется необходимостью привноса кальция послемагматическими растворами в зону реакций, протекающих в области контакта, чтобы могли сформироваться минералы известковых скарнов. Естественно, что указанные различия решающим образом сказываются и на минеральном и на химическом составе известковых скарнов сопоставляемых групп (точнее, формаций).

Минеральный состав известковоскарновых образований в магнезиально-скарновых контактах характеризуется следующими особенностями. Околоскарновые породы чаще всего сложены пироксеном и одним из полевых шпатов — основным плагноклазом или калиевым полевым шпатом, к которым иногда добавляются примесь сфена и остатки кварца. Изредка место полевых шпатов занимает скаполит. Другими словами, минеральный состав пород этой зоны эндоконтакта близок к составу околоскарновых пород известняковых контактов. Скарны эндоконтакта практически также не разнятся от эндоскарнов известняковых контактов. В их составе распространены волластонит, существенноgrossуляровый гранат и пироксены ряда диопсид — геденбергит. В противоположность этому скарны экзоконтакта имеют ряд принципиальных отличий от скарнов по известнякам. Для них характерны клинопироксены типа салит-авгита (обычно — повышенной железистости против фассаитового пироксена магнезиального скарна), везувиан, существенно или сугубо глинозёмистые гранаты ряда grossуля — андрадит, а также ксантофиллит и реже геленит. Последние четыре высокоглинозёмистых минерала, развивающиеся с замещением шпинели магнезиальных скарнов и основного плагноклаза, резко отличают известковые скарны магнезиально-скарновой формации от обычно безглинозёмистых скарнов по известнякам. Указанные различия дополнительно подчеркиваются появлением среди перечисленных минералов (в соответствующих условиях глубинности) известково-магнезиальных силикатов — монтичеллита и мервинита, а также присутствием остатков магнезиальных скарнов. В массе скарна, сложенного салит-авгитом, часто наблюдаются остатки фассаита, а в везувиане, гранате и ксантофиллите — реликты магнезиальной шпинели. В гранатовых массах нередко встречаются и не полностью замещенные зерна гумитовых минералов, листочки флогопита.

В случае упоминавшегося очень интенсивного инфильтрационного замещения магнезиальных скарнов внешних зон колонки главным известковоскарновым минералом выступает иногда пироксен, чаще же андрадит, сопровождаемый переменными количествами кальцита. Подобный состав граната указывает на его относительно более позднее развитие.

Таким образом, в магнезиальноскарновых контактах гипабиссальной фации пространственно сосуществуют три группы минеральных ассоциаций: 1) — магнезиальных скарнов магматической стадии (фассаит, форстерит, шпинель, битовнит-анортит, периклаз); 2) — послемагматических, преобразованных магнезиальных скарнов (флогопит, паргасит, гумитовые минералы); 3) — известковых скарнов (салит-авгит, монтичеллит, мервинит, геленит, ксантофиллит, везувиан, гроссуляр, андрадит, волластонит). При этом интересно, что среди минералов последней группы резко преобладают минералы существенно магнезиальные и глиноземистые, совершенно несвойственные экзоскарнам известняковых контактов.

Наблюдаемые в обнажениях и в шлифах взаимоотношения между минералами указанных трех групп свидетельствуют, что процессы преобразования магнезиальных скарнов магматической стадии и формирование известковых скарнов во времени близки или совпадают. В начальной стадии продукты обоих этих процессов развиваются несколько обособленно. В тыловой зоне магнезиальноскарновой колонки, в непосредственном контакте с гранитоидом, формируется биметасоматическая часть известковых скарнов, а во внешних зонах развиваются преобразованные магнезиальные скарны. С нарастанием интенсивности инфильтрационных явлений и в зоне преобразованных магнезиальных скарнов появляются и возрастают количественно минералы известковых скарнов. Во всех случаях последние замещают остатки минералов первой группы, взаимоотношения же их с минералами второй группы могут быть несколько иными.

Флогопит, как правило, замещает хрупкую слюду, а образование клиногумита (хондродита) всегда, по-видимому, предшествует появлению в зоне форстеритового скарна монтичеллита, везувиана и граната. При этом монтичеллит как минерал промежуточного между диопсидом и форстеритом состава в главной своей части развивается обычно вдоль контакта шпинель-фассаитовой и форстеритовой зон. Лишь в единичных случаях положение монтичеллита во времени и в пространстве может быть интерпретировано иным образом (Синяков, 1967). Отложение магнетита в большинстве случаев во времени предшествует интенсивному известковоскарновому замещению преобразованных магнезиальных скарнов внешних зон колонки.

Случаи полного замещения известковыми скарнами хорошо развитых магнезиальных скарнов внешних зон метасоматической колонки магматической стадии редки и очень слабо еще изучены. Чаще всего встречаются контакты с интенсивным, неравномерно в границах зоны проявленным замещением шпинель-пироксеновых скарнов при частичном развитии известковоскарновых минералов по трещинам и в массе пород форстеритовой зоны колонки. При этом минералы известковых скарнов (пироксены, гранаты, хрупкие слюды, монтичеллит и др.) развиваются в обеих упомянутых зонах, различаясь в основном лишь железистостью и глиноземистостью. Изредка встречаются, правда, скарновые тела, в составе которых сохранились остатки фассаита, флогопита или магнезиальной шпинели, замещаемые минералами известковых скарнов, и отсутствуют форстеритовые скарны. При этом одновременно в таких контактах отсутствуют и кальцифиры или остатки исходных карбонатных пород. Однако этого рода случаи далеко не всегда могут служить примером известковоскарнового замещения внешних зон магнезиальноскарновой колонки и требуют тщательного доказательства первоначального присутствия последних в данном контакте. Это очевидно, поскольку указанные зоны могли здесь отсутствовать вследствие интенсивной (до степени пироксенового скарна) гранитизации исходного тела доломита в полном его объеме.

Приведенная краткая общая характеристика особенностей известковых скарнов доломитовых контактов позволяет остановиться на некоторых вопросах, связанных с условиями образования данного типа известковых

скарнов. Впервые эта группа вопросов была рассмотрена В. А. Жариковым на материале скарновых месторождений Карамазара, и были высказаны следующие основные положения (Жариков, 1959).

Подтверждено заключение Д. С. Коржинского о том, что в гипабиссальной фации магнезиальные скарны возникают лишь в магматическую стадию в связи с процессами гранитизации доломитов. В послемагматических условиях эти магнезиальные скарны подвергаются замещению известковыми скарнами.

«В зоне контактового метаморфизма доломиты не встречаются, несмотря на присутствие их в составе тех горизонтов карбонатной толщи, которые подвергаются метаморфизму... Для ранней послемагматической стадии характерно разложение, дедоломитизация первичных доломитов...» (Жариков, 1959, стр. 253). Вследствие этого чистые доломиты (не содержащие SiO_2 и Al_2O_3) превращаются в кальцитовые мраморы, а магний полностью уносится из породы.

Возникающие на месте песчаных доломитов кальцит-тремолитовые, хлорит-талк-кальцитовые и другие сланцы позволяют убедиться, что содержание в них магнезиальных силикатов определяется первичным содержанием SiO_2 и Al_2O_3 в исходной породе.

В контактах доломитов с гранитоидами, становление которых не сопровождалось магматическим замещением вмещающих пород, магнезиальные скарны не образуются, а возникающие изредка послемагматические скарны представлены известковыми разностями, не отличающимися от скарнов известняковых контактов.

С учетом этих данных был сделан вывод о том, что в гипабиссальных условиях имеет место вполне подвижное поведение магния в раннюю послемагматическую стадию и на переходе от магматической стадии к послемагматической имеет место смена относительной подвижности магния и кальция. При этом магний в магматическую стадию проявляет инертность, а в послемагматическую становится вполне подвижным, кальций же — наоборот. Возможные причины этого явления В. А. Жариковым не были рассмотрены и остались неясными.

Имеющиеся в настоящее время характеристики большого числа магнезиальноскарновых месторождений позволяют утверждать, что принадлежность магнезиальных скарнов гипабиссальной фации к образованиям магматической стадии, связанным с гранитизацией доломитов, не может уже подвергаться каким-либо сомнениям. Однако в свете тех же характеристик некоторые стороны предложенной В. А. Жариковым (1959) схемы процесса послемагматического скарнообразования в доломитовых контактах в условиях умеренных и малых глубин приобрели, как нам представляется, дискуссионный характер. Попытаемся показать главные из имеющихся здесь неточностей и неясностей.

К ВОПРОСУ ОБ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ПОДВИЖНОСТИ МАГНИЯ И КАЛЬЦИЯ В ПРОЦЕССЕ ОБРАЗОВАНИЯ ИЗВЕСТКОВЫХ СКАРНОВ НА МЕСТЕ МАГНЕЗИАЛЬНЫХ СКАРНОВ МАГМАТИЧЕСКОЙ СТАДИИ В ГИПАБИССАЛЬНОЙ ФАЦИИ

В качестве положений, исходных для обсуждения данного вопроса, приведенные выше наблюдения В. А. Жарикова в Западном Карамазаре требуют некоторых дополнений. Прежде всего необходимо заметить, что десятки контактов чистых доломитов с гипабиссальными интрузивами в различных геологических регионах, наблюдавшиеся нами и описанные другими исследователями (кроме описаний В. А. Жарикова по Западному Карамазару), не дают примеров метаморфического преобразования этих доломитов в известковые мраморы. Если по условиям глубинности не могут образоваться периклазовые мраморы, то доломиты превращаются в

доломитовые же (а не в кальцитовые) мраморы. При этом, разумеется, не имеется в виду встречающееся местами низкотемпературное раздоломичивание, примеры которого описаны П. П. Смолиным (1955, 1960_{1,2}).

Заключение В. А. Жарикова о коренном отличии поведения магния в процессе метаморфизма чистых доломитов и образования кальцит-тремолитовых, кальцит-хлоритовых с тальком и других сланцев на месте песчаных доломитов от поведения магния в процессе скарнообразования магматической стадии чрезмерно категорично. Дело в том, что и в зонах форстеритового и пироксенового скарнов магматической стадии количество магния, связанного в силикатах и шпинели, определяется содержанием в этих зонах SiO_2 и Al_2O_3 , т. е. магний ведет себя в них вполне подвижным образом. На такое поведение магния в этих зонах имеется указание и в книге В. А. Жарикова (1959, стр. 237—239). Кроме того, результаты сравнения подвижности магния в низкотемпературном процессе при образовании хлорит-кальцитовых пород с его подвижностью при скарнообразовании магматической стадии вообще не могут служить основанием для заключения о характере подвижности магния в «раннюю послемагматическую» (т. е. скарновую) стадию.

С учетом сказанного основным фактом, на который может опираться высказанное В. А. Жариковым (1959) положение о характере подвижности магния в послемагматической части процесса скарнообразования в доломитовых контактах с гипабиссальными телами гранитоидов, является отмечаемое в подавляющем большинстве этих контактов развитие послемагматических известковых скарнов на месте магнезиальных скарнов магматической стадии (с их замещением).

В какой же мере этот факт может являться свидетельством вполне подвижного поведения магния (и инертности кальция) в послемагматической части процесса скарнообразования в обсуждаемых контактах? И насколько он может служить доказательством невозможности образования послемагматических магнезиальных скарнов в гипабиссальной фации и закономерного образования вместо них известковых скарнов (непосредственно по доломитам)?

Обратимся к некоторым фактическим данным общего порядка и данным изучения рассматриваемой здесь части скарнов, позволяющим судить об относительной подвижности магния и кальция в процессе образования этих скарнов. При этом еще раз подчеркнем следующее обстоятельство. Примеры достаточно хорошо изученных магнезиально-скарновых контактов с зональностью, относящейся уже к известковым скарнам и заменившей (вытеснившей) зональность магнезиальных скарнов магматической стадии во всей исходной колонке — до границы с карбонатными породами, нам неизвестны. Это обстоятельство, а также обычное совместное присутствие в обсуждаемых известковых скарнах минералов всех трех упомянутых выше групп делают невозможным объективный парагенетический анализ этих скарнов. Прослеживание поведения отдельных компонентов в процессе замещения известковыми скарнами магнезиальных возможно лишь по зонам последних.

Изучение минеральных парагенезисов скарнов и других метасоматических пород, сформировавшихся в различных условиях глубинности, привело Д. С. Коржинского к выводу о наличии определенной тенденции в смене относительной подвижности магния и кальция, а именно: с увеличением глубинности минералообразования уменьшается подвижность магния и возрастает подвижность кальция (Коржинский, 1955, стр. 357, 399). Наряду с этим в гипабиссальных условиях некоторые контактово-реакционные процессы протекают при полной подвижности кальция и инертном поведении магния. Общее объяснение этому было дано Д. С. Коржинским при рассмотрении факторов, влияющих на последовательность перехода во вполне подвижное состояние компонентов, участвующих в

реакциях минералообразования. При этом было отмечено, что исходный состав породы в ряде случаев оказывается решающим фактором, изменяющим взаимное расположение компонентов в ряду относительной их подвижности (Коржинский, 1955, стр. 354)¹.

Анализ минеральных парагенезисов магнезиальных скарнов магматической стадии в месторождениях различной глубинности (Жариков, 1959; Шабынин и др., 1961) показывает, что ряд относительной подвижности в процессе образования этих скарнов остается неизменным. Последовательность перехода компонентов во вполне подвижное состояние на границах зон метасоматической колонки выглядит здесь так (Шабынин и др., 1961):

<i>Зона</i>	<i>Инертные компоненты</i>
Шпинель-форстерит-кальцит-доломитовый кальцифир	Al_2O_3, SiO_2, MgO
Кальцит-шпинель-форстеритовый скарн	Al_2O_3, SiO_2
Кальцит-шпинель-фассаитовый скарн	$Al_2O_3, (SiO_2)$
Фассаит-плагноклазовая околоскарновая порода	Al_2O_3

Вполне подвижное поведение кальция здесь проявляется значительно более резко, чем инертность магния, которая полностью выступает лишь в одной, наиболее внешней зоне колонки. В зоне шпинель-фассаитового скарна подвижность магния не отличается от его подвижности в зоне пироксеновых скарнов, возникающей при скарнировании известняков (т. е. в известковоскарновом процессе). Однако в абиссальной фации кальций оказывается более подвижным и в тех зонах, в которых проявляет подвижность магний.

Сопоставление далее имеющихся данных об относительной подвижности кальция и магния в реакциях минералообразования в различных условиях глубинности убеждает в том, что при переходе от абиссальной фации к фациям средних и малых глубин инертность кальция возрастает, по-видимому, значительно более сильно, чем увеличивается подвижность магния. Так, например, в условиях средних глубин инертность магния еще вполне отчетливо проявляется в контактово-реакционных процессах в гипербазитах, на чем мы остановимся ниже.

Сказанное позволяет предположить, что в гипабиссальной фации имеет место значительное сближение относительной подвижности магния и кальция. При этих условиях даже небольшие изменения значений факторов, влияющих на подвижность компонентов в контактово-метасоматических процессах, могут иметь результатом значительные изменения и в минеральном составе скарнов, возникающих в рассматриваемых нами контактах. Из трех факторов, совместно определяющих подвижность компонента в том или ином метасоматическом процессе, влияние изменений в фильтруемости кальция и магния в нашем случае, очевидно, можно принимать относительно наименьшим. При этом, естественно, исключаются из обсуждения инфильтрационные жильные мономинеральные скарны, развивающиеся вдоль трещин. В процессе формирования этой части скарнов все компоненты являются вполне подвижными.

Влияние второго фактора — состава породы, подвергающейся скарнированию (в данном случае магнезиальных скарнов магматической стадии), в рассматриваемых контактах уже может быть прослежено. Наиболее от-

¹ Напомним, что, согласно уравнению инфильтрационной метасоматической зональности (Коржинский, 1955, стр. 352), последовательность перехода во вполне подвижное состояние участвующих в реакции компонентов определяется как растворимостью и способностью фильтроваться, так и содержанием в единице объема породы этих компонентов. При прочих равных условиях возрастание массы компонента, которая должна быть растворена и перемещена для выравнивания его концентраций в поровых растворах породы и в протекающих через нее растворах, ограничивает его подвижность.

четливо это влияние проявляется, в частности, в форстеритовой зоне колонки, где в начале послемагматического скарнообразования возникают клиногумитовые (хондритовые) скарны или происходит перекристаллизация форстерита и замещение шпинели флогопитом. Высокое содержание магния в единице объема исходного форстеритового скарна может объяснить инертность данного компонента в этой зоне контакта.

Нужно отметить, что инертное поведение магния в этой зоне (и в зоне кальцифира), обозначаемое в ходе уже начавшегося известковоскарнового замещения пород более тыловых зон колонки, сохраняется почти до конца скарнового процесса и выражается не только в простой перекристаллизации форстерита или в формировании на месте форстеритовых скарнов магнезиальных же (клиногумитовых) разновидностей. Наблюдения над последовательностью развития послемагматических минералов, отражающейся в структурах пород этой зоны, показывают, что магний, перешедший в раствор при образовании ксантофиллита (на месте форстерита и шпинели и даже пироксена и шпинели по реакции: $\text{пироксен} + \text{шпинель} \rightarrow \text{ксантофиллит} + \text{MgO}$), продолжает принимать участие в реакциях минералообразования. Об этом свидетельствуют, например, широкое распространение флогопита с замещением хрупкой слюды, а также вхождение значительных количеств магния в состав часто появляющегося здесь везувиана или геленита, монтичеллита и других (см. выше) существенно магнезиальных минералов. Это видно и по появлению клиногумитовых с флогопитом жилков в массе клиногумит-людовитовых пород, замещаемых пироксен-гранатовым скарном, или жилков оливина в шпинель-пироксеновых породах и др.

Однако эта проявляемая магнием инертность отчетлива лишь при сравнительно малой интенсивности процесса. Для случаев более интенсивного замещения магнезиальных скарнов форстеритовой зоны гранат-пироксеновыми и андрадитовыми скарнами соотношение в подвижности магния и кальция становится недостаточно ясным. Так, большие количества кальция, входящего в состав образующихся здесь минералов, явно привносятся растворами¹, которые одновременно осуществляют и вынос освобождающегося магния. При интенсивном магнетитовом оруденении, которое нередко встречается в форстеритовой зоне и опережает развитие в ней известковых скарнов, оказываются подвижными и магний, и кальций (также кремнезем).

Такого рода неопределенность находится в согласии с тем, что, как показал Д. С. Коржинский (1953, стр. 25—27), при интенсивном инфильтрационном замещении с образованием реакционных минералов суждение об инертности и подвижности компонентов, один из которых отлагается, а другой растворяется и выносится, нередко становится невозможным. В рассматриваемом случае ясно лишь, что причина смены состава скарнов в форстеритовой зоне заключается в изменении растворимости магния и кальция, связанном с изменениями в кислотности-щелочности раствора².

В отношении поведения магния в более тыловых зонах экзоконтакта и в эндоконтакте существует полная ясность: в процессе послемагматического скарнообразования магний в этих зонах являлся вполне подвижным компонентом.

Что касается относительной подвижности кальция по зонам магнезиальноскарновой колонки и влияния на нее состава слагающих эти зоны

¹ Количество кальцита в форстеритовых и клиногумитовых скарнах, как правило, не превышает количество этого минерала в известковых скарнах, возникающих в этой зоне.

² Поскольку нет оснований предполагать, что концентрация или активность кальция в просачивающихся растворах в данной зоне существенно изменились с момента формирования клиногумитовых скарнов до начала их известковоскарнового замещения.

пород, то можно утверждать следующее. За исключением зоны форстеритового скарна при интенсивном пироксеновом или гранатовом замещении, когда относительная подвижность магния и кальция остаются неопределенными во всех более тыловых зонах экзоконтакта и в зонах эндоконтакта, кальций вел себя вполне подвижным образом. В этом отношении его поведение здесь не отличалось от его поведения в соответствующих зонах в процессе образования скарнов по известнякам и в процессе формирования магнезиальных скарнов по доломитам.

Своеобразие состава большей части послемагматических минералов, причисляемых к известковоскарновой ассоциации и развивающихся с замещением магнезиальных скарнов, — значительное или большое содержание в них кальция и магния одновременно — не противоречит представлению о полной подвижности обоих компонентов при образовании данных минералов. Больше того, породы аналогичного состава могут возникать и в результате контактово-реакционных процессов, характеризующихся инертностью магния, но при вполне подвижном кальции. В качестве примера такого рода образований, в частности, можно указать описанные В. С. Кошковым-Дворниковым и Е. А. Кузнецовым (1931) и изучавшиеся нами существенно гранатового состава породы Борзовского месторождения корунда, а также близкие к ним скарнового состава породы в Оспинском гипербазитовом массиве (А. Ф. Коржинский, 1958; Колесник, 1966). Образования, о которых идет речь, известны под названием родингитов. Они очень широко распространены и описаны в большом числе массивов гипербазитов по всему земному шару. Эти породы являются метасоматическими и возникают на месте тел габбро и близких к ним по составу пород иного происхождения (Шабынин, 1963), заключенных в гипербазитах. Минеральный состав этих пород довольно однообразен. Ведущими являются клинопироксен, гроссуляровый гранат и везувиан, вместе с которыми местами появляются волластонит, ксантофиллит и другие минералы. На основе парагенетического анализа этих пород можно прийти к выводу (Д. С. Коржинский, 1941, 1955; Шабынин, 1963; Колесник, 1966), что метасоматический процесс проходил здесь при инертном поведении магния и вполне подвижном кальции. Появление перечисленных выше минералов «известковоскарнового» комплекса обусловлено, по Д. С. Коржинскому (1955, стр. 415), возрастанием активности содержавшегося в растворах гранитной магмы кальция при просачивании этих растворов через ультраосновные породы.

Сопоставление условий образования данных известково-силикатных пород с условиями образования известковых скарнов магнезиальноскарновой формации обнаруживает значительное сходство между ними. Это сходство распространяется на условия глубинности, состав вступающих во взаимодействие пород, характер послемагматических растворов и метасоматического процесса в контакте. Одним из имеющих различий является следующее. Если образование богатых кальцием минералов родингитов является следствием повышения активности кальция в послемагматических растворах гранитной магмы при относительно неизменной его концентрации в этих растворах, то в сопоставляемом скарновом процессе могли и должны были иметь место и изменения концентрации кальция. Это представляется очевидным, поскольку уровень концентрации этого компонента в поровых растворах магнезиальных скарнов значительно превышал уровень его концентрации в растворах, выходявших из гранитного очага. При вступлении этих растворов в скарны также возрастала общая (валовая) щелочность растворов, а в силу этого и активность в них кальция, что вызывало реакции минералообразования со связыванием данного компонента.

Таким образом, имеющиеся фактические данные о поведении магния и кальция в послемагматическом процессе известковоскарнового замещения

магнезиальных скарнов магматической стадии по зонам метасоматической колонки последних и в зонах эндоконтакта недостаточны для утверждения о инертности кальция и полной подвижности магния. Эти данные отчетливо свидетельствуют лишь об инертности магния в форстеритовой зоне в начальной стадии рассматриваемого процесса (до интенсивного магнетитового замещения).

Обратимся к двум другим положениям, принятым В. А. Жариковым (1959)¹ за доказательство инертного поведения кальция и вполне подвижного — магния в послемагматическом скарнообразовании в доломитовых контактах гипабиссальной фации: отсутствию в таких контактах послемагматических магнезиальных скарнов; образованию вместо них известковых скарнов непосредственно по доломиту.

ОБ ОТСУТСТВИИ ПОСЛЕМАГМАТИЧЕСКИХ МАГНЕЗИАЛЬНЫХ СКАРНОВ В ДОЛОМИТОВЫХ КОНТАКТАХ В ГИПАБИССАЛЬНОЙ СТАДИИ

Из известных характеристик послемагматических магнезиальных скарнов, встречающихся в комплексах абиссальной фации, выделим следующие: 1) в составе аподоломитовой части метасоматической колонки этих скарнов зона форстеритовых скарнов отсутствует, заменяясь зоной форстеритовых (иногда также диоксидовых) кальцифириров; 2) в зоне диоксидового скарна глиноземистые минералы (фассаит, флогопит, шпинель) отсутствуют; 3) на месте полевошпатовой породы в эндоконтакте развиваются зоны магнезиальных же (фассаитовых со шпинелью и флогопитом) скарнов; 4) процесс скарнообразования проходит при инертном поведении магния и вполне подвижном поведении кальция (Д. С. Коржинский, 1947).

Знакомство с литературой по скарнам позволяет утверждать, что в контактах доломитов с гипабиссальными гранитоидами образования подобного рода не описаны. Несмотря на это, нам представляется, что вопрос, являющиеся ли условия глубинности единственной причиной, определяющей отсутствие в гипабиссальной фации рассматриваемой части магнезиальных скарнов, не может считаться решенным. В связи с этим можно указать, например, на следующее обстоятельство. Как отмечалось Д. С. Коржинским (1936, стр. 60, 1945, стр. 5), архейские граниты Алданского щита характеризуются повышенной калиевой щелочностью² и в местах развития доломитов часто представлены уже субщелочными диоксидовыми разностями. Это обстоятельство, возможно, свидетельствует, что не только сквозьмагматические растворы, сопровождавшие становление этих гранитов, но и послемагматические растворы последних обладали повышенной щелочностью. Такая особенность послемагматических растворов, проявленная на огромных пространствах, занятых подвергшимися гранитизации архейскими породами в пределах Алданского и Сино-Корейского щитов, очевидно, должна была отражаться на растворимости магния при скарнообразовании в доломитовых контактах. В свою очередь более сильное, чем для кальция, понижение растворимости магния³ могло ограничить его подвижность и содействовать образованию послемагматических магнезиальных скарнов.

Возможная степень влияния этого фактора на ограничение подвижности магния в данном процессе в абиссальной фации могла бы, как кажется, быть проверена на примерах контактов доломитов с гипабиссальными субщелочными и щелочными интрузивами, становление которых проходило

¹ А вслед за ним и рядом других исследователей, в том числе и разделявшим эти взгляды автором данных строк.

² В частности, эти граниты и их пегматиты почти никогда не содержат мусковита.

³ Выводимая из анализа минеральных парагенезисов скарнов большая, чем у кальция, активность магния в послемагматических растворах подтверждена в настоящее время экспериментально (Калинин, 1967).

без магматического замещения контактирующих с ними доломитов. К сожалению, имеющиеся в литературе сведения о магнезиальных скарнах в контактах со щелочными интрузивами весьма скудны, примеры же скарновых контактов около таких интрузивов без проявлений в этих контактах магматического замещения вмещающих пород автору вообще неизвестны. Правда, нужно иметь в виду, что уже в границах скарнового этапа послемагматической стадии изменения в кислотности-щелочности растворов вызывают замещение магнезиальных скарнов известковыми¹. В силу этого можно предположить, что и магнезиальные скарны, первоначально возникшие как послемагматические, могли бы в соответствующих условиях замещаться известковыми скарнами. Вследствие отсутствия зоны форстеритового скарна, а также отсутствия шпинели в диоксидовом скарне послемагматической магнезиально-скарновой колонки установление факта такого рода замещения оказалось бы, вероятно, достаточно сложным. Лишь наличие со стороны доломитов зоны серпентиновых мраморов, прилегающей к зонам известковых скарнов и обладающей признаками развития в ней серпентина по форстериту при одновременном отсутствии шпинели и флогопита, могло бы, по-видимому, служить некоторым признаком данного явления. В ряде работ по скарновым месторождениям Средней Азии (Бадалов, 1965) содержатся неопределенные, к сожалению, ссылки на наличие серпентинизации мраморов в скарновых (известковоскарновых?) контактах.

ОБ ОБРАЗОВАНИИ ИЗВЕСТКОВЫХ СКАРНОВ НЕПОСРЕДСТВЕННО ПО ДОЛОМИТАМ

Наблюдения автора и литературные данные, относящиеся к различным регионам и большому числу контактов доломитов с разнообразными по составу гипабиссальными телами активных гранитоидов, не дают примеров наличия в этих контактах известковых скарнов, образованных непосредственно по доломитам. Редкими исключениями поэтому выглядят некоторые скарновые контакты Карамазара и других районов Средней Азии (месторождения Ингичке, Алтын-Топкан и Тым), где, по данным В. А. Жарикова, встречаются иногда такого рода известковые скарны.

Проявленная в скарнах этих контактов метасоматическая зональность иллюстрируется двумя примерами:

- 1) интрузивная порода | пироксен-плагноклазовая околоскарновая порода | гранатовый скарн | геденбергитовый скарн | узкая зона кальцитового мрамора | доломит;
- 2) интрузивная порода | пироксен-ортоклазовая околоскарновая порода | пироксен-гранатовый скарн | андрадитовый скарн (гранат с 30% гроссуляровой составляющей) | ферросалитовый скарн | очень узкая зона кальцитового мрамора | доломит.

Поскольку мы непосредственно не знакомы с данными месторождениями, мы лишены возможности интерпретировать приведенные данные В. А. Жарикова, компетентность которого в области исследования скарновых месторождений общеизвестна. Ограничимся поэтому лишь немногими замечаниями.

Прежде всего невольно привлекает внимание большое сходство приведенных двух колонок (особенно второй) с некоторыми колонками магнезиальных скарнов с проявленным известковоскарновым замещением. Главным отличием приведенных колонок является отсутствие в них зоны кальцифиоров, которая как бы заменяется здесь кальцитовым мрамором. Отсутствие же в известковоскарновой массе отдельных участков контакта

¹ Напомним, что изменения температуры, кислотности-щелочности растворов и давления влияют на растворимость компонентов.

остатков минералов исходных магнезиальных скарнов характерно для многих гипабиссальных магнезиальноскарновых контактов. Что касается железистости пироксенов известковоскарновой ассоциации в последних, то геденбергиты среди них также встречаются, и железистость пироксенов здесь, очевидно, определяется не относительной подвижностью магния, а железистостью растворов (существенно к тому же меняющейся на протяжении скарнового процесса).

В этой ситуации невольно вспоминаются и хорошо известные факты, когда в контактах интрузивных тел даже небольшой мощности скарны различных типов распределяются в соответствии с составом исходных карбонатных пород. Так, например, подчеркивая связь частой перемежаемости известковых и магнезиальных скарнов с частым переслаиванием пластов карбонатных пород различного состава в контактах Зардалекского щелочного массива, Л. Л. Перчук (1964, стр. 232) приводит один из таких именно разрезов. Из разреза следует, что апофиз интрузивного тела в одном из своих контактов (со стороны доломитовых пород) сопровождается магнезиальными скарнами, а в другом (со стороны известняков) — нормальными известковыми. Мощность апофиза здесь всего 3 м. Магнезиальные скарны соответствуют преобразованным скарнам магматической стадии и не несут известковоскарновых изменений.

В заключение необходимо коротко остановиться на встречающихся в литературе попытках рассмотреть поставленные выше вопросы с иных позиций. Существование последних сводится к признанию скарновых тел, содержащих оба типа скарнов, возникающих в послемагматическую стадию с одновременным развитием минералов магнезиальных и известковых скарнов. Существующее различие в представлениях, высказанных сторонниками данной точки зрения, заключается в следующем.

Отдельные исследователи (Yang, 1964) пытаются проводить различия между магнезиальными скарнами (магматической стадии + преобразованные), не содержащими минералов известковоскарнового комплекса, и теми же магнезиальными скарнами с присутствующими в них гранатами, исходя из предположения о различном составе исходных карбонатных пород. Для первой части магнезиальных скарнов эти исходные породы принимаются доломитами или известковыми доломитами, а для второй — доломитовыми известняками. Соответственно, для скарнов второй группы вводится название: «известково-магнезиальные скарны».

Данная гипотеза является умозрительной и находится в противоречии с фактическими характеристиками магнезиальноскарновых месторождений, в том числе гипабиссальной фации. Как показано выше, зависимость состава послемагматических скарнов от магнезиальности исходных карбонатных пород не может рассматриваться без учета возможного (необходимого?) появления в контакте магнезиальных скарнов магматической стадии. В применении же к последним неясность существует, пожалуй, лишь в отношении количественных пределов наименьших содержаний магния¹ в карбонатной породе, при которых в конкретных условиях различных гранитоидных интрузий становится возможным образование магнезиальных скарнов².

Вторая точка зрения допускает одновременное развитие зон магнезиальных и известковых скарнов с образованием послемагматических колонок смешанного типа. В развернутом виде эта точка зрения изложена в статье Е. Н. Граменицкого (1966), основными положениями которой являются следующие.

Вопрос о времени образования минеральных ассоциаций магнезиальных и совместно с ними присутствующих известковых скарнов непра-

¹ Условно не учитывая его распределение в породе между кальцитом и доломитом.

² При магнезитовом составе карбонатных пород в абиссальной фации закономерно появление энстатитовой разновидности скарнов (Шабынин, 1966).

вомерен. Те и другие скарны являются результатом «единого процесса в разных областях составов». Вопрос о одновременности «может ставиться относительно конкретных парагенезисов того и другого типа скарнов» (Граменицкий, 1966).

Появление различных минеральных типов скарнов обусловлено температурными условиями процесса скарнообразования. Выделяются три температурные ступени процесса.

Эти положения, с нашей точки зрения, не вполне оправданы. Их критическому рассмотрению посвящена специальная статья.

Таким образом, из изложенного выше можно заключить, что совокупность имеющихся фактов, могущих быть использованными для суждения об условиях образования известковых скарнов в доломитовых (в частности, магнезиальноскарновых) контактах, еще явно недостаточна для удовлетворительного объяснения даже главнейших особенностей контактов, в строении которых участвуют эти скарны. Предположенная В. А. Жариковым (1959) смена характера относительной подвижности магния и кальция на переходе от магматической к послемагматической стадии скарнового процесса в качестве главной причины появления этих скарнов нуждается в более совершенном обосновании самого факта ее наличия для каждого из названных компонентов. Неясности, существующие в этом вопросе, как и в вопросе возможности и условий образования в гипабиссальной фации непосредственно по доломитам биметасоматических послемагматических скарнов того или иного состава (магнезиальных, известковых), еще велики. Они, несомненно, отражают как общую сложность проблемы, так и недостаток фактических данных целенаправленных геолого-петрографических исследований.

ЛИТЕРАТУРА

- Бадалов С. Т.* Минералогия и геохимия Алмалыкского рудного района. Ташкент, изд-во «Наука», 1965.
- Граменицкий Е. Н.* Возрастные отношения магнезиальных и известковых скарнов при совместном распространении и особенности условий их образования. — Вестник МГУ, 1966, № 1.
- Жариков В. А.* Опыт классификации метасоматических образований на примере скарновых полей Западного Карамазара. — Записки Всес. мин. об-ва, 1956, 85, № 3.
- Жариков В. А.* Геология и метасоматические явления скарново-полиметаллических месторождений Западного Карамазара. — Труды ИГЕМ АН СССР, 1959, вып. 14.
- Жариков В. А.* Магматическое замещение карбонатных пород. — В кн. «Доклады сов. геологов на XXI сессии МГК. Проблема 14. Гранито-гнейсы». Киев, Изд-во АН СССР, 1960, 1.
- Жариков В. А.* Реакционные явления магматической и послемагматической стадий при формировании скарнов-рудных месторождений. — В кн. «Магматизм и связь с ним полезных ископаемых». Труды II Всес. петр. совещания». Госгеолтехиздат, 1960, 2.
- Калинин Д. В.* Экспериментальные исследования физико-химических условий скарнирования. Автореф. докт. дисс. Новосибирский гос. университет, 1967.
- Колесник Ю. Н.* Нефриты Сибири. Изд-во «Наука», 1966.
- Комаров П. В.* О связи образования магнезиальных скарнов с гранитизацией. — Изв. АН СССР, серия геол., 1959, № 5.
- Коптев-Дворников В. С., Кузнецов Е. А.* Борзовское месторождение корунда. — Труды Ин-та прикл. минер., 1931, 47, № 370.
- Коржинский А. Ф.* Скарновые образования в Оспинском гипербазитовом массиве. — Записки Всес. мин. об-ва, 1958, 87, вып. 3.
- Коржинский Д. С.* Петрология архейского комплекса Алданской плиты (пересечение по р. Тимптон). — Труды ЦНИГРИ, 1936, вып. 86.
- Коржинский Д. С.* Факторы минеральных равновесий и минералогические фации глубинности. — Труды ИГН АН СССР, 1940, вып. 12.
- Коржинский Д. С.* Контактные реакционно-метасоматические месторождения. — Докл. АН СССР, 1951, 33, № 2.
- Коржинский Д. С.* Закономерности ассоциации минералов в породах архея Восточной Сибири. — Труды ИГН АН СССР, 1945, вып. 61.
- Коржинский Д. С.* Биметасоматические флогопитовые и лазуритовые месторождения архея Прибайкалья. — Труды ИГН АН СССР, 1947, вып. 29.
- Коржинский Д. С.* Теория инфильтра-

- ционного метасоматоза с образованием реакционных минералов.— Изв. АН СССР, серия геол., 1953, № 4.
- Коржинский Д. С.* Очерк метасоматических процессов.— В кн. «Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях». Изд-во АН СССР, 1955.
- Лицарев М. А.* Генезис флогопитовых месторождений Алдана.— Труды ИГЕМ АН СССР, 1961, вып. 67.
- Маракушев А. А.* Петрология Таежного железорудного месторождения в архее Алданского щита.— Труды Дальневосточного филиала АН СССР, серия геол., 1958, 5.
- Перчук Л. Л.* Физико-химическая петрология гранитоидных и щелочных интрузий Центрального Туркестано-Алая. Изд-во «Наука», 1964.
- Свешникова Е. В., Шабьин Л. И.* О зеленых клинопироксенах из скарновых пород и некоторых других метасоматических образований.— Записки Всес. мин. об-ва, 1961, 90, вып. 2.
- Сисяков В. И.* Особенности формирования магнезиальноскарновых магнетитовых месторождений Горной Шории. Изд-во «Наука», 1967.
- Смолин П. П.* Дедоломитизация и раздоломитчивание при контактно метаморфизме доломитов Алданского района.— Труды ИГН АН СССР, 1955, вып. 65.
- Смолин П. П.* Основные черты эпигенетической и метаморфической эволюции доломитов.— Межд. конгресс по седиментологии. Докл. сов. геол., 1960₁.
- Смолин П. П.* Контактные процессы послеюрских интрузий Алдана.— Труды ИГЕМ АН СССР, 1960₂, вып. 38.
- Шабьин Л. И.* О магнезиальных скарнах и связанном с ними оруденении.— В кн. «Доклады сов. геологов на XXI сессии МГК. Проблема 16». Киев, Изд-во АН СССР, 1960.
- Шабьин Л. И.* О некоторых особенностях образования рудоносных скарнов в доломитовых контактах.— Геол. рудн. месторождений, 1961₁, № 1.
- Шабьин Л. И.* О контактово-метасоматических месторождениях бора в магнезиальных скарнах.— Геол. рудн. месторождений, 1961₂, № 3.
- Шабьин Л. И.* О некоторых контактово-реакционных образованиях в гипербазитах.— В кн. «Магматизм, метаморфизм и металлогения Урала». Свердловск, 1963.
- Шабьин Л. И.* О магнезиальноскарновой рудной формации.— В кн. «Вопросы генезиса и закономерностей размещения эндогенных месторождений». Изд-во СО АН СССР, 1966.
- Шабьин Л. И., Лицарев М. А., Перцев Н. Н., Шмакин Б. М.* Шпинелево-пироксеновые породы как метасоматические образования.— В кн. «Физико-химические проблемы формирования горных пород и руд». Т. I. Изд-во АН СССР, 1961.
- Шмакин Б. М.* Особенности минералогии и генезиса Куранахских флогопитовых месторождений.— Труды МГРИ, 1961, 37.
- Leonard V. F., Buddington A. F.* Ore deposits of the St. Lawrence county Magnetite district northwest Adirondacks.— Geol. Surv. Prof. Paper, 1964, 377.
- Yang C.* On the genesis of the skarn deposits of Lower Yangtze River Valley. A discussion with prof. Meng Hsien-min and Mr. Chou Shen-sen.— Kexue Tongbao, 1964, N 9 (ref. Science abstr. of China, Earth. Shi., III, N 1).

М. Б. ЭПЕЛЬБАУМ, Ю. Е. ГОРБАТЫЙ,
В. Ф. ГУСЫНИН, И. П. ИВАНОВ

Институт физики твердого тела АН СССР, Москва

ИССЛЕДОВАНИЕ НАТРИЕВЫХ СОДАЛИТОВ С РАЗЛИЧНЫМИ ВНУТРИКАРКАСНЫМИ АНИОНАМИ

Известен целый ряд натриевых содалитов с различными внутрикаркасными анионами. Эти минералы удавалось синтезировать как из расплава, так и из раствора в гидротермальных условиях.

В свое время Тугуттом (Thugutt, 1946) было синтезировано методом кристаллизации сухого расплава большое количество натриевых содалитов с различными анионами. Р. Баррер и Е. Уайт (1956) получили Cl^- - и SO_4^{2-} -содержащие содалитовые минералы в гидротермальных условиях. Ими также синтезированы «основные», т. е. не содержащие Cl^- и SO_4^{2-} содалитовые минералы. Гидроксилсодержащий содалит был получен Виаром и Мишель-Леви (Wyart, Michel-Levi, 1949), Зандом, Роем и Осборном (Sand et al., 1957), О. К. Мельниковым и Б. М. Литвиным (1965). Виар и Мишель-Леви синтезировали также CO_3^{2-} -содалит.

Однако систематического исследования свойств содалитовых минералов с разными анионами не проводилось. Имеющиеся в литературе, как правило, отрывочные данные по тем или иным свойствам относятся к отдельным минералам, синтезированным различными авторами в различных условиях. Все это затрудняет идентификацию минералов этой группы.

В этой работе изложены результаты рентгеновских, спектральных и термических исследований серии Na-содалитов. Образцы для исследования были получены методом гидротермального синтеза. Были получены Cl^- -, Br^- -, I^- -, NO_3^- -, CO_3^{2-} -, SO_4^{2-} -, S^{2-} -содержащие содалиты. В качестве исходных материалов использовались соли NaCl , NaBrO_3 , NaI , NaNO_3 , Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , Na_2S и стекла нефелинового или содалитового состава, полученные плавлением в кислородном пламени предварительно спеченной шихты, состоящей из NaOH , глинозема и геля кремнекислоты. Синтез проводился в золотых ампулах, в которые загружалась смесь (200 мг стекла, 50 мг соли). После добавления бидистиллята ампулы заваривались. Температура в большинстве опытов — 600°C , давление 1000 атм, продолжительность синтеза 72 час. В результате были получены достаточно чистые и однородные минералы, кристаллизующиеся в виде прозрачных изотропных кристаллов ромбододекаэдрического облика размером 0,01—1 мм. Исключение составил синтез S-содалита, когда образовались два содалитовых минерала. Показатели преломления всех синтезированных минералов даны в табл. 1.

Попытки получить содалиты, содержащие в качестве внутрикаркасных анионов F^- и OH^- , в условиях, исключающих примеси CO_3^{2-} и других анионов, как и прежде, оказались безуспешными. Кроме синтезированных нами минералов исследовался также образец гидросодалита, синтезированного в Институте кристаллографии О. К. Мельниковым и Е. Б. Литвиным, интересный тем, что содержит значительное количество OH^- -групп.

Таблица 1

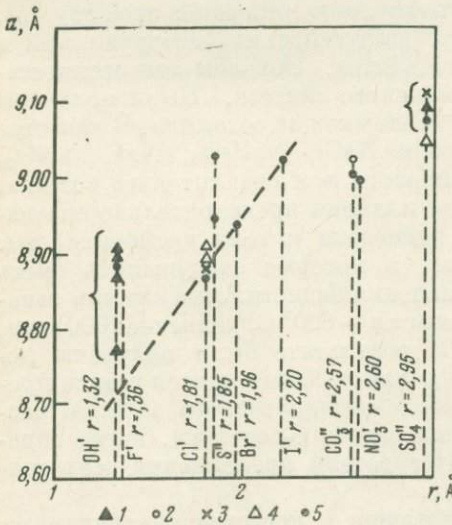
Показатели преломления различных содалитов

Внутрикаркасный анион	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	NO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	S ²⁻
Показатель преломления	1,482	1,498	1,527	1,485	1,475	1,465	1,479—1,498

РАЗМЕРЫ ЯЧЕЙКИ И ПРОСТРАНСТВЕННЫЕ ГРУППЫ

Рентгеновские исследования проводились с целью определения периода решетки и пространственной группы минералов с различными внутрикаркасными анионами. Порошковые дифрактограммы были получены на $\text{CuK}\alpha$ -излучении. В табл. 2 приведены межплоскостные расстояния, интенсивности, а также параметры ячеек. Последние определялись как среднее значение из вычисленных по отражениям при $2\theta > 80^\circ$. Рентгенограммы образцов подтверждают, что в результате синтеза получены практически свободные от других фаз минералы содалитовой группы. При синтезе S-содалита в связи с частичным окислением серы получилась смесь двух содалитовых минералов, каждый из которых содержит как S^{2-} , так и SO_4^{2-} .

Как было показано Паулингом (Pauling, 1930), размер внутрикаркасного аниона оказывает существенное влияние на размер ячейки, который по расчетам Паулинга для недеформированного каркаса должен быть равен 9,4 Å. Баррер и Фальконе (Barrer, Falkoner, 1956) и недавно Тейлор (Taylor, 1967) также показали, что период решетки зависит от радиуса внутрикаркасных анионов и катионов. На фиг. 1 представлены наши и литературные данные по параметрам ячейки природных и синтетических содалитов.



Фиг. 1. Зависимость параметра ячейки натриевых содалитов от размера внутрикаркасного аниона

1 — данные Баррера и Уайта (1956); 2 — данные Виара и Мишель-Леви (Wyart, Michel-Levi, 1949); 3 — данные Тейлора (Taylor, 1967); 4 — данные Дири и др. (1966); 5 — наши данные

На оси абсцисс отложены радиусы соответствующих внутрикаркасных анионов (Gordon Smit, 1963). Параметры синтезированных нами минералов содалитовой группы находятся в пределах, указанных в литературе для синтетических и природных содалитов с теми же анионами. Гидросодалит О. К. Мельникова и Б. Н. Литвина попадает в интервал возможных значений параметра решетки, найденной Р. Баррером и Е. Уайтом (1956) для «основных» содалита и нозеана, и в то же время размер его ячейки близок к таковому для Cl-содалита.

Из данных, приведенных на фиг. 1, можно заключить, что в общем имеется тенденция к увеличению размера ячейки с увеличением радиуса аниона. Естественно, трудно ожидать более определенной зависимости, поскольку различия в строении и заряде анионов приводят к изменению взаим-

ного расположения анионов и катионов внутри содалитового каркаса и даже к изменению пространственной группы. В то же время для содалитов с анионами одной группы, для ряда галогенсодержащих содалитов наблюдается близкая к прямолинейной зависимость между периодом решетки и радиусом аниона (см. пунктирную линию на фиг. 1). Тогда, если у иона F^- $r = 1,36 \text{ \AA}$, предположительно размер ячейки F -содалита должен быть примерно $8,72 \text{ \AA}$, но натриевые содалиты с такими размерами ячейки неизвестны. Можно предположить, что содалитовый минерал с внутрикаркасным гидроксилем, радиус которого близок к r иона F^- , должен иметь близкий параметр. Как упоминалось выше, нам не удалось синтезировать содалиты с F^- и OH^- . По-видимому, радиус этих анионов слишком мал, чтобы они могли организовать вокруг себя постройки кремнекислородной ячейки натриевых содалитов.

Как было показано В. И. Букиным и Е. С. Макаровым (1967), в гидросодалите, синтезированном О. К. Мельниковым и Б. Н. Литвиным, ионы гидроксила входят непосредственно в каркас, образуя дитетраэдрические группы $[O_4H_4]^{4-}$, замещающие кремнекислородные тетраэдры таким же образом, как это имеет место в гидрогранатах.

Представляет интерес определение пространственной группы, к которой относятся синтезированные содалитовые минералы, тем более что существуют разногласия в отнесении к тем или иным пространственным группам природных содалитов и нозеанов. В табл. 3, заимствованной у Тейлора (Taylor, 1967), показаны пространственные группы содалита и нозеана по данным разных авторов.

Таблица 3
Пространственные группы содалита и нозеана
по данным различных авторов

Литературный источник	Пространственная группа	
	содалит	нозеан
Паулинг, 1930 г.	$P\bar{4}3n$	—
Барт, 1932 г.	$P\bar{4}3m$	$P\bar{4}3n$
Махачки, 1933, 1934 гг.	$P\bar{4}3n$	$P\bar{4}3n$
Заальфельд, 1959, 1961 гг.	—	$P\bar{4}3m$
Тейлор, 1967 г.	$P\bar{4}3n$	$P\bar{4}3m$

Тейлор определял пространственную группу по рентгенограммам качания монокристаллов и предлагает ее в качестве критерия, позволяющего отличать нозеан от содалита.

Если судить о пространственной группе по присутствию на порошковой дифрактограмме отражений hhl , где $l = 2n + 1$, то можно приписать полученным нами минералам определенные пространственные группы (табл. 4).

Таблица 4
Пространственные группы синтезированных содалитов

Внутрикаркасный анион	Cl^-	Br^-	I^-	NO_3^-	CO_3^{2-}	SO_4^{2-}	Гидросодалит О. К. Мельникова и Б. Н. Литвина
Пространственная группа	$P\bar{4}3n$	$P\bar{4}3n$	$P\bar{4}3n$	$(P\bar{4}3n)?$	$(P\bar{4}3m)?$	$P\bar{4}3m$	$P\bar{4}3n$

Таким образом, содалиты с однозарядными анионами отличаются от двухзарядных наличием дополнительного элемента симметрии — клиноплоскости. Иначе говоря, однозарядные анионы находятся в каждом «фонаре», двухзарядные — в каждом втором. Следует заметить, что отнесение структуры NO_3^- и CO_3^{2-} содалитов к примитивной кубической решетке типа $R43$ вызывает некоторое сомнение в связи с тем, что, хотя и совершенно неясно, каким образом располагаются в содалитовом «фонаре» плоские треугольные радикалы NO_3^- и CO_3^{2-} , их присутствие должно приводить к понижению симметрии.

С видом внутрикарковых анионов связаны различия в распределении интенсивностей на рентгенограммах: например, для всех содалитов с комплексными анионами характерна низкая интенсивность отражений 321 и более высокая — отражений 222, тогда как в случае одноатомных анионов наблюдается обратная картина.

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ СОДАЛИТА

ИК-спектры поглощения в области 2,5—25 μ синтезированных нами минералов содалитовой группы были получены на приборе UR-10 методом прессованных КВг-таблеток. Поскольку при этом методе подготовки образца у веществ, содержащих воду и гидроксил, возможны искажения спектра в области валентных колебаний O—H, были получены также спектры образцов в вазелиновом масле. Заметной разницы спектров в указанной области при этих двух способах приготовления образцов замечено не было.

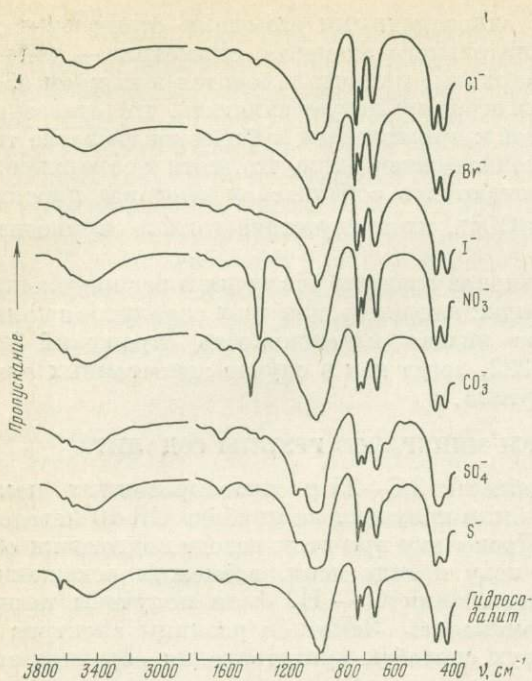
На спектрах (фиг. 2) можно выделить три области: коротковолновая область 4000—1600 см^{-1} характерна для валентных OH и деформационных колебаний N—O—H связей; в районе 1500—1100 см^{-1} проявляются наиболее интенсивные полосы поглощения многоатомных внутрикарковых анионов; в области 1100—400 см^{-1} отражаются изменения в строении кремнеалюмоокислородного каркаса. В табл. 5 показано положение максимумов всех наблюдаемых в спектрах полос поглощения.

В области валентных колебаний O—H спектры всех исследованных содалитовых минералов подобны друг другу. Они содержат очень широкую полосу поглощения с максимумами около 3440—3250 см^{-1} , типичную для ассоциированных молекул воды, которая появляется, вероятно, за счет цеолитной воды. Две очень слабые, но узкие полосы при 3615 и 3560 см^{-1} , положение которых в спектрах всех содалитов практически не меняется, относятся к группам OH, в различной степени возмущенным водородными связями. Исключение составляет только гидросодалит О. К. Мельникова и Б. Н. Литвина, у которого полоса поглощения при 3615 см^{-1} более интенсивна, чем на других спектрах.

В районе 1620—1640 см^{-1} у всех содалитов наблюдается полоса поглощения, соответствующая деформационным колебаниям N—O—H.

Полосы поглощения в интервале волновых чисел 1500—1100 см^{-1} могут быть интерпретированы следующим образом. Полоса 1430 см^{-1} принадлежит плоскому треугольному иону CO_3^{2-} (Накамото, 1966). В спектре CO_3 -содалита она имеет наибольшую интенсивность. Очень слабое поглощение на этой частоте наблюдается у всех синтезированных нами минералов (1450 см^{-1} у Cl^- , Vr^- , I^- -содалитов), что свидетельствует о некотором количестве примеси CO_3^{2-} либо в самом содалите, либо в примесной фазе, не обнаруживаемой рентгенометрически.

В спектре карбонат-содалита наблюдается в виде плеча полосы 1430 см^{-1} более слабая полоса 1400 см^{-1} , которая, вероятно, может быть отнесена к тому же типу колебания, что и 1430 см^{-1} (ν_3 C—O), и появляется в результате расщепления этого дважды вырожденного колебания. Два других колебания иона CO_3^{2-} (ν_2 и ν_4) менее активны и совпадают с колебаниями SiO_4^{4-} .



Фиг. 2. ИК-спектры содалитов с различными внутрикаркасными анионами

зовавшихся при синтезе содалита, показывает, что значительное количество серы в процессе синтеза окислилось с образованием аниона SO_4^{2-} .

Таким образом, по характеру спектра в области $1500\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ хорошо различаются минералы содалитовой группы с внутрикаркасными многоатомными анионами, и, по-видимому, даже незначительные примеси этих анионов могут быть обнаружены.

Спектры содалитов с анионами Cl^- , Br^- , I^- , как и следовало ожидать, не имеют характерных полос поглощения. (Кстати, в случае Br -содалита это свидетельствует о том, что BrO_3^- в процессе синтеза, как это и предполагалось, восстановился до Br .)

Область спектра $1100\text{--}400\text{ см}^{-1}$ содержит общие для всех минералов и типичные для каркасных силикатов интенсивные полосы поглощения, имеющие, в частности, большое сходство с таковыми для кварца. Полосы поглощения около 1000 , 660 и 430 см^{-1} могли бы быть, как это часто делается, отнесены, по Матосси и Шеферу (Плюснина, 1967), соответственно к ν_3 , ν_4 и ν_2 — нормальным колебаниям кремнекислородного тетраэдра с учетом снятия вырождения при возможном понижении симметрии. Однако для силикатов с более сложными радикалами, чем у ортосиликатов, этот прием необоснован, теоретических расчетов колебаний в таких сложных структурах имеется очень немного, и поэтому сколько-нибудь достоверная интерпретация наблюдаемых полос в настоящее время весьма затруднительна. Мы можем только утверждать, что полосы поглощения при 1000 , $700\text{--}760$, 660 и $430\text{--}465\text{ см}^{-1}$ относятся к колебаниям алюмосиликатного каркаса. В то же время небольшое расщепление полосы при 1000 см^{-1} и малая ширина линий позволяют предположить достаточно высокую симметрию кремне- и алюмокислородных тетраэдров

Полоса поглощения 1380 см^{-1} , очень сильная у нитратсодалита, естественно интерпретируется как ν_3 (антисимметричные валентные колебания N—O) радикала NO_3^- . Другие две полосы, как и в случае CO_3^{2-} , более слабые и накладываются на спектр каркасных колебаний.

Наконец, две полосы, сильная при 1135 см^{-1} и слабая около $615\text{--}625\text{ см}^{-1}$, наблюдаемые в спектрах SO_4 - и S -содалитов, относятся соответственно к ν_3 и ν_4 тетраэдрической группы SO_4^{2-} . Плохое разрешение полос поглощения 455 и 425 см^{-1} , принадлежащих алюмокремнекислородному каркасу и хорошо разрешенных у всех остальных содалитов, возможно, является следствием появления в этом районе полосы ν_2 иона SO_4^{2-} . Спектр смеси двух содалитов, образовавшихся

Таблица 5

Положение инфракрасных полос поглощения минералов группы содалита

Cl-содалит	Br-содалит	I-содалит	CO ₃ -содалит	NO ₃ -содалит	SO ₄ -содалит	S-содалит	Гидроксил-содалит ИКАН
3615 сл.	3615 сл.	3615 сл.	3615 сл.	3615 сл.	3615 сл.	3615 сл.	3620 сл.
3560 сл.	3570 сл.	3565 сл.	3560 сл.	3560 сл.	3560 сл.	3560 сл.	3560 сл.
3440 ср.	3440 ср.	3440 ср.	3440 ср.	3440 ср.	3440 ср.	3440 ср.	3440 ср.
3250 сл. (п)	3250 сл. (п)	3250 сл. (п)	3250 сл. (п)	3250 сл. (п)	3250 сл. (п)	3250 сл. (п)	3250 сл. (п)
1620 сл.	1640 сл.	1635 сл.	1620 сл.	1620 сл.	1625 сл.	1620 сл.	1620 сл.
1450 оч. сл.	1450 оч. оч. сл.	1450 оч. оч. сл.	1560 оч. сл. 1430 с.	1430 ср. (п)	1430 оч. сл. (п)	1440 сл.	1430 оч. оч. сл.
1380 сл.	1380 оч. сл.	1380 оч. сл.	1400 ср. (п) 1360 сл.	1380 оч. с. 1266 сл.	1380 сл.	—	1360 оч. оч. сл.
1100 ср. (п)	1100 ср. (п)	1150 сп. (п)	1080 с. (п)	1100 с. (п)	1135 с.	1135 с.	1100 ср. (п)
1020 оч. с. (п)	1030 оч. с. (п)	1030 оч. с. (п)	1030 оч. с. (п)	1000 оч. с.	1110 с. (п)	1100 с. (п)	1020 оч. с. (п)
986 оч. с.	990 оч. с.	995 оч. с.	990 оч. с.	1000 оч. с. плоский максимум	1030 оч. с. (п) 1005 оч. с.	1000 оч. с.	980 оч. с.
960 оч. с. (п)	960 оч. с. (п)	970 оч. с. (п)	960 оч. с. (п)	730 оч. с.	970 оч. с. (п)	730 с.	960 оч. с. (п)
745 оч. с.	755 с.	730 ср.	725 с.	707 с.	730 ср.	705	740 с.
713 с.	730 с.	705 ср.	705 с.	660 с.	710 с.	655	715 ср.
665 с.	665 с.	660 ср.	656 с.		655 ср.	625	665 с.
465 оч. с.	465 оч. с.	460 оч. с.	465 оч. с.	465 оч. с.	616 сл.	465	465 оч. с.
435 оч. с.	435 оч. с.	428 оч. с.	429 оч. с.	435 оч. с.	455 оч. с. 428 с.	435	435 оч. с.

Примечание. Оч. с. — очень сильная, с. — сильная, ср. — средняя, сл. — слабая, оч. сл. — очень слабая, оч. оч. сл. — очень, очень слабая, (п) — плечо.

и упорядоченное их расположение относительно друг друга. Максимум основной полосы поглощения лежит в пределах $990-1005 \text{ см}^{-1}$, что соответствует максимальному замещению Si на Al (Плюснина, 1967).

Следует обратить внимание на две узкие, хорошо разрешенные полосы около 705 и 730 см^{-1} (для Вг-содалита 730 и 755 см^{-1}), которые, возможно, имеют ту же природу, что и дублетная полоса у кварца, но несколько смещены в длинноволновую область в связи с высокой степенью замещения Si на Al.

С другой стороны, по наблюдениям Матосси (Matossi, 1949), наиболее интенсивные полосы в области 750 см^{-1} обнаруживаются у силикатов с кольцевым строением радикала, а содалитовый каркас можно представить состоящим из 4- и 6-членных колец.

Сравнение спектров синтетических содалитов показывает некоторые различия в строении рассматриваемой дублетной полосы. Интенсивность высокочастотного компонента для Cl-, Вг-, I-, NO_3 -содалитов и гидросодалита, синтезированного в Институте кристаллографии, значительно выше, чем низкочастотного. У CO_3 - и SO_4 -содалитов поглощение полос примерно равное. Напомним, что содалитовые минералы первой группы, по рентгеновским данным, могут быть отнесены к пространственной группе $P\bar{4}3n$, второй — к $P\bar{4}3m$. Однако для того, чтобы утверждать, что такая связь особенностей ИК-спектров и пространственных групп содалита закономерна, необходимо исследовать значительно большее число содалитов с различными внутрикаркасными анионами.

ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ НАТРИЕВЫХ СОДАЛИТОВ

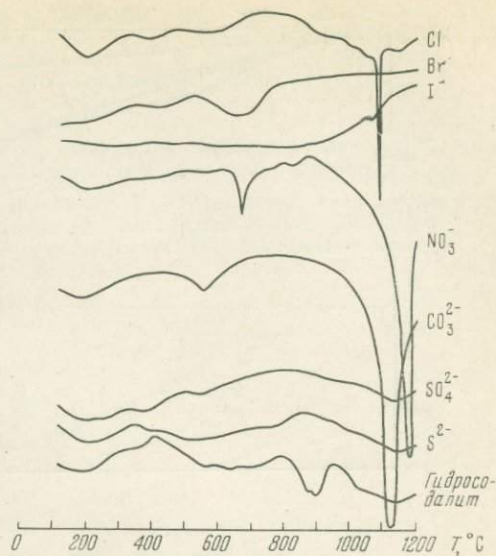
Дифференциально-термический анализ проводился на установке, которая была собрана на основе ПРТ-1000 (конструкции ЦКБ УП АН СССР) с несколько измененным термографическим блоком. Регистрирующая схема состояла из фотокомпенсационного усилителя Ф-117/1 (для усиления ТЭДС дифференциальной термопары) и двухкоординатного самописца ПДС-21. Таким образом, запись кривых ДТА проводилась в координатах $\Delta t, t$ (т. е. по Ле-Шателье — Саладену). Скорость нагрева 20 град/мин , максимальная температура 1200° , навеска $20-25 \text{ мг}$.

Термовесовой анализ проводился на установке, собранной на основе полумикровесов ВМ-20. Регистрирующая часть установки состоит из легкого кремниевого зеркальца, укрепленного в центре коромысла весов, оптической системы и дифференциального фотосопротивления (последние представляют собой соответствующий блок фотокомпенсационного усилителя Ф-117), а также двухкоординатного самописца ПДС-21. Печь размещается над верхней крышкой весов. Держатель тигелька укреплен на термопарной трубке, навешиваемой на серьгу. Навеска $20-25 \text{ мг}$, возможная ошибка измерений — не более $0,25\%$, скорость нагрева $10-15 \text{ град/мин}$.

Кроме того, для интерпретации кривых ДТА и ТГА выполнялись высокотемпературные рентгеновские исследования. С помощью высокотемпературной приставки снимались дифрактограммы порошков исследуемых содалитов при различных температурах (излучение $\text{Cu K}\alpha$). Держатель образца, выполненный из жаропрочной окалиностойкой стали, устанавливается в фиксированном положении в конусном гнезде. Последнее охлаждается холодильником, который также предохраняет гониометр от перегрева. Во время съемки рентгенограмм печь термостатировалась с помощью автоматики, обеспечивающей отклонение от заданной температуры не более 5° C . Проверка юстировки при нагревании до различных температур вплоть до 1150° C проводилась по кремнию с учетом

его термического расширения (Миркин, 1961, стр. 688) и показала, что при нагреве нарушения ее практически не происходит. Параметр содалитов в этих довольно грубых опытах (имеющих целью в основном проследить за характером изменения размера решетки с температурой) определялся как средняя величина из вычисленных по отражениям 524; 440; 530; 600; 611. Среднеарифметическое отклонение составляло, как правило, 0,003 Å.

На фиг. 3 и 4 представлены кривые ДТА и ТГА. Их рассмотрение, а также анализ соответствующих дифрактограмм, полученных после нагрева образца до 1200° в термографе, позволяет отметить следующее: все исследуемые содалиты при нагреве до 500—600° С теряют 1—2% веса (S-содалит — 3%). Эта потеря происходит монотонно, не сопровождается на кривых ДТА заметными эффектами и, по-видимому, соответствует удалению цеолитной воды. Это подтверждается также рентгеновскими исследованиями. Выделение воды не сопровождается изменениями структуры. Обезвоженный при указанных температурах и затем охлажденный образец имеет тот же размер элементарной ячейки *a*.



Фиг. 3. Термограммы содалитов

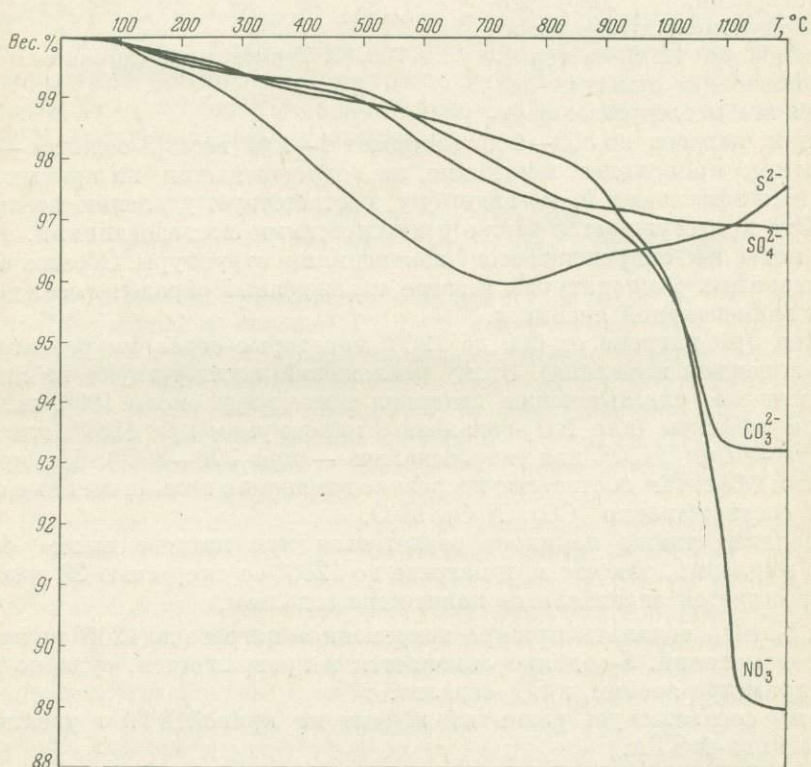
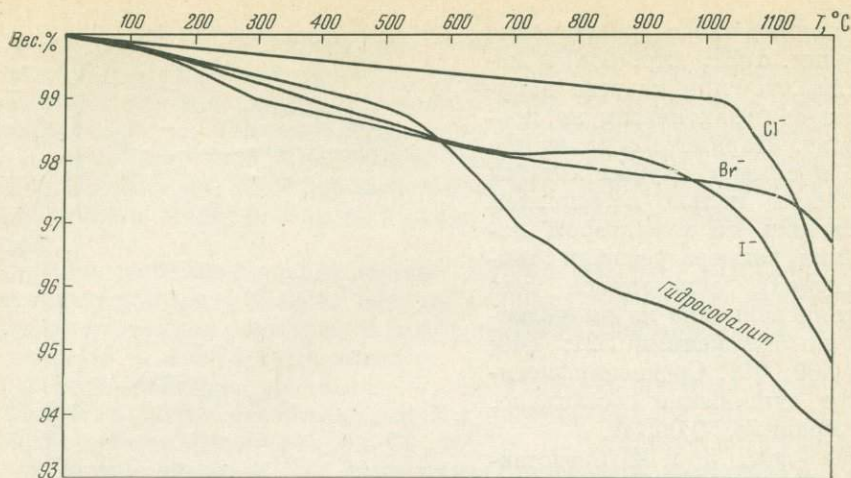
Далее при нагреве от 600 до 1200° некоторые содалиты разлагаются (с образованием нефелина). Этому разложению соответствуют на кривых ДТА сильные, охватывающие интервал температур около 100°, эндотермические эффекты (для NO_3 -содалита с максимумом при 1180°, для CO_3 -содалита — при 1130°, для гидросодалита — при 870—890°). На кривых ТГА этим эффектам соответствуют резкие изменения веса, связанные с удалением соответственно CO_2 , N_2O_5 , H_2O .

Cl-содалит также начинает разлагаться при нагреве выше 1050°, однако медленно, так что при нагреве до 1200° со скоростью 20 град/мин в пробе остается значительное количество содалита.

Br-, I-, SO_4 -содалиты при кратковременном нагреве до 1200° не претерпевают изменений. S-содалит окисляется и превращается, судя по величине параметра ячейки, в SO_4 -содалит.

Этому соответствует размытый эффект на кривой ДТА и увеличение веса на кривой ТГА.

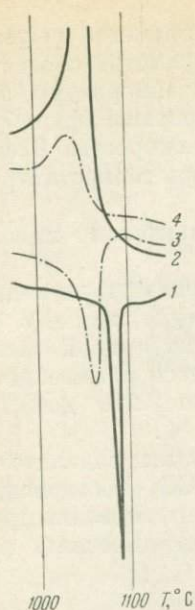
Интересно проследить за изменением при нагревании параметра смешанных (S^{2-} , SO_4^{2-})-содалитов, образовавшихся при синтезе S-содалита (см. фиг. 6). При нагреве до 800°, вероятно, в результате окисления серы, в пробе оказывается один содалит с параметром, приближающимся, но не достигающим такового для SO_4 -содалита при 800° С. Последнее указывает, что окисление еще не завершилось при этих температурах, прошло, вероятно, лишь частичное окисление фазы с меньшим размером ячейки, что привело к гомогенизации образца. Расхождение в температурах начала окисления по рентгеновским данным (500—550° С) и по данным ДТА и ТГА (700—750° С) может объясняться длительным термостатированием в процессе съемки рентгенограмм (25 мин).



Фиг. 4. Кривые потери веса исследованных содалитов с различными анионами

Особый интерес вызывают фазовые изменения Cl- и $\text{NO}_3\text{-}$ содалитов, которым соответствуют на термограммах характерные острые пики при 1090 и 665° соответственно.

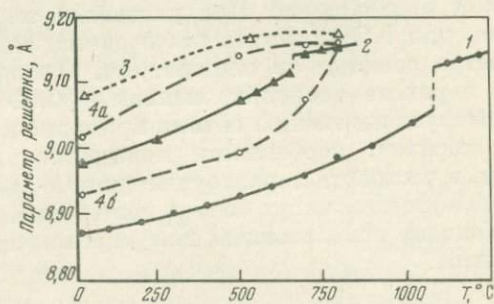
Фазовое превращение Cl- содалита, отвечающее эндотермическому эффекту (начало при 1080 , конец при 1090°), происходит, по-видимому, с большой скоростью. Этому превращению на кривой потери веса соответствует лишь слабый перегиб. Форма рассматриваемого пика и очень малый



Фиг. 5. Участки термограмм Cl-содалита, полученных при первичном нагревании (1) и охлаждении (2), а также при повторном нагревании (3) и охлаждении (4)

Фиг. 6. Изменение параметра решетки некоторых содалитов при нагревании

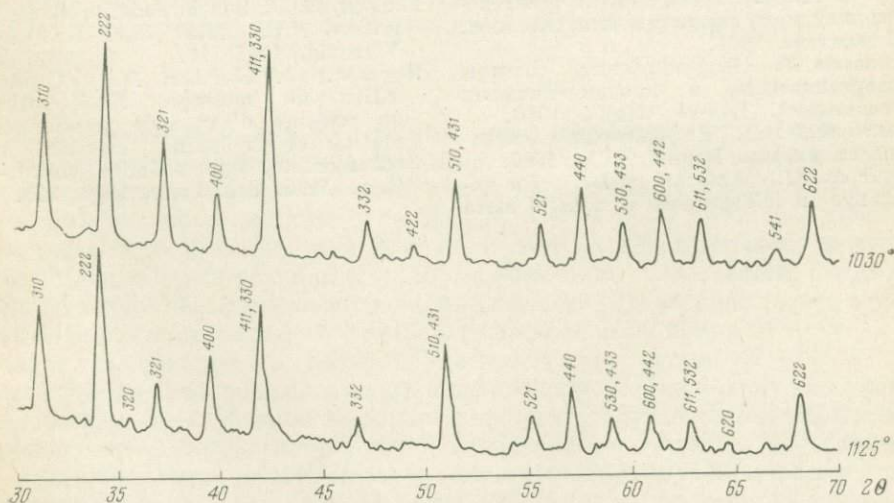
1 — Cl-содалит; 2 — NO₃-содалит; 3 — SO₄-содалит; 4a и 4б — смешанные (S,SO₄)-содалиты, образовавшиеся одновременно при синтезе S-содалита



температурный интервал превращения наводят на мысль, что здесь мы сталкиваемся с полиморфным превращением содалита. Это было подтверждено дальнейшими термическими и рентгеновскими исследованиями.

На фиг. 5 представлены участки кривых ДТА, полученных при двукратном нагревании и охлаждении Cl-содалита. Кривые показывают, что рассматриваемое превращение носит обратимый характер: эндотермическому эффекту при нагреве соответствует экзотермический при охлаждении. Некоторое изменение формы пика и смещение по температуре, возможно, связано с частичным изменением состава содалита, которое, вероятно, сопутствует его разложению.

Из фиг. 6, где представлены изменения параметров решетки различных содалитов при нагревании, следует, что в районе температуры рассмат-



Фиг. 7. Рентгенограммы низкотемпературной (при 1030° С) и высокотемпературной (при 1125° С) фаз Cl-содалита

риваемого эффекта происходит резкое изменение параметра решетки Cl-содалита (с 9,060 до 9,125 Å). Такое изменение параметра соответствует уменьшению плотности на ~2,1%. Переход через температуру эффекта сопровождается существенным изменением рентгенограмм (фиг. 7). Заметим, что рентгенограммы Cl-содалита снимались со скоростью 8 град/мин для того, чтобы минерал не успел разложиться при термостатировании выше 1090°.

Таким образом, вполне возможно, что мы действительно имеем дело с полиморфным превращением Cl-содалита.

Аналогично, NO₃-содалит при 665° С также претерпевает, по-видимому, полиморфное превращение. При указанной температуре, как и в случае Cl-содалита, для NO₃-содалита наблюдается скачок на кривой зависимости параметра решетки от температуры. Правда, здесь изменение параметра при переходе несколько меньше — 0,026 Å (от 9,116 до 9,142 Å). Это соответствует изменению объема примерно на 0,8 %.

Таким образом, особенности поведения различных содалитов при нагревании, в частности характерные для Cl-, NO₃-, CO₃- и гидросодалита термические эффекты, могут быть в дополнение к рентгеновским и спектральным данным использованы для диагностики синтетических натриевых содалитов.

ЛИТЕРАТУРА

- Баррер Р., Уайт Е. Гидротермальная химия силикатов, ч. II. Синтетические кристаллические алюмосиликаты натрия.— В кн. «Физическая химия силикатов». ИЛ, 1956.
- Бугин В. И., Макаров Е. С. Кристаллическая структура гидросодалита по данным нейтронной дифракции.— Геохимия, 1967, № 1.
- Дир У. А., Хауи Р. А., Зусман Дж. Породообразующие минералы. Т. IV. Изд-во «Мир», 1966.
- Мельников О. К., Литвин Б. Н. Гидротермальный синтез монокристаллов содалита Na₈[AlSiO₄]₆(OH, Cl)₂.— Кристаллография, 1965, 10, вып. 2.
- Миркин А. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. Физматгиз, 1961.
- Накамато К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. Изд-во «Мир», 1966.
- Плюсина И. И. Инфракрасные спектры силикатов. Изд-во МГУ, 1967.
- Barrer R. M., Falconer J. D. Ion-exchange in feldspatoids as a solid state reaction.— Proc. Roy. Soc., 1956, A-236.
- Matossi F. Vibration frequencies and binding forces in some silicate groups.— J. Chem. Phys., 1949, 17 (8).
- Pauling L. The structure of sodalite and helvite.— Z. Kristallogr., 1930, 74.
- Sand L. B., Roy R., Osborn E. F. Stability relations of some minerals in the Na₂O — Al₂O₃ — SiO₂ — H₂O system.— Econ. Geol., 1957, 52, № 2.
- Gordon Smith F. Physical geochemistry. London, 1963.
- Taylor D. The sodalite group of minerals.— Contribs. Mineral. Petrol., 1967, 16, N 2.
- Thugutt St. J. Sur la sodalite et ses derives.— Arch. Min. Soc. Sci. Lett. Varsovia, 1946, 16.
- Wyart J., Michel-Levi M. Crystallisation du melanges Na_xK_{1-x}AlSiO₄ en presence d'eau sous pression (formation de nepheline, kalsilite, hydrokankrinite, hydrosodalite, mica).— C. r. Acad. Sci. Paris, 1949, 229.

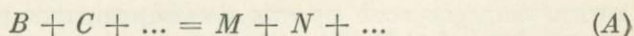
В. В. ДОЛИВО-ДОБРОВОЛЬСКИЙ

Ленинградский горный ин-т им. Плеханова, Ленинград

ТИПЫ ИНВАРИАНТНЫХ ТОЧЕК ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ И ГЕОМЕТРИЯ ПОРЯДКА

Среди фазовых равновесий, имеющих значение для анализа минеральных парагенезисов, особое место занимают инвариантные равновесия. На $P - T$ -диаграммах (а также на диаграммах, где по осям координат отложены величины химических потенциалов компонентов) инвариантное равновесие изображается точкой, из которой исходит некоторое количество (в общем случае $k + 2$, где k — число компонентов) моновариантных кривых. Характер чередования стабильных и метастабильных лучей моновариантных кривых в окрестностях инвариантной точки вполне определяется типами соответствующих моновариантных реакций, а последние — типом взаимного расположения фигуративных точек реагирующих фаз на диаграмме составов. Соответствующие зависимости достаточно подробно разобраны Ф. А. Скрейнемакерсом (1948).

Соотношения между типами моновариантных реакций в окрестностях инвариантной точки и расположением стабильных и метастабильных лучей на $P - T$ -диаграмме вкратце сводятся к следующему. Пусть в инвариантной точке k -компонентной системы сосуществуют $k + 2$ фаз $A, B, C, \dots, M, N, \dots$. Тогда в общем случае из инвариантной точки будет исходить $k + 2$ стабильных лучей, соответствующих возможным моновариантным реакциям. В каждой из последних участвует $k + 1$ фаза, и соответствующую реакцию удобно обозначить по той фазе из общего числа $k + 2$, которая не принимает участия в реакции. Пусть некоторая реакция (A) имеет вид:



Тогда стабильный луч (A) и его метастабильное продолжение делят окрестность инвариантной точки на две области («полуплоскости»), одна из которых является областью устойчивости фазовой ассоциации левой части уравнения реакции, т. е. фаз $B + C + \dots$, а другая — правой части уравнения реакции, т. е. фаз $M + N + \dots$. По отношению к лучу (A) стабильные лучи реакций (B), (C),... (реакций, обозначаемых фазами, находящимися с левой стороны уравнения реакции (A)) располагаются в той области («полуплоскости»), в которой стабильна ассоциация $M + N + \dots$; наоборот, в области, в которой стабильна ассоциация $B + C + \dots$, располагаются стабильные лучи реакций (M), (N),... Поскольку тип уравнения между $k + 1$ фазами в каждом конкретном случае вполне определен расположением фигуративных точек на диаграмме составов, относительное положение всех стабильных и метастабильных лучей определяется вполне однозначно, если хотя бы для одной реакции известно расположение областей стабильности различных фазовых ассоциаций; в противном случае остается возможность выбора между двумя симметричными вариантами расположения лучей.

В общих случаях $k + 2$ фигуративных точек фаз на диаграмме составов линейно не связаны, т. е., например, для тройной системы из пяти точек никакие три не лежат на одной прямой, для четверной системы из шести точек в пространстве никакие четыре не лежат в одной плоскости и т. д. В частных случаях («вырожденные равновесия», «равновесия с индифферентными фазами») некоторые из $k + 2$ точек оказываются линейно связанными. В этих случаях в части моновариантных реакций участвуют не $k + 1$, а меньшее число фаз.

Если моновариантное равновесие, отвечающее некоторому исходящему из инвариантной точки лучу, является вырожденным, т. е. в соответствующей реакции не участвуют не одна, а две (или более) фазы, то среди не участвующих в реакции фаз можно различать два вида. К одному относится та фаза, которая на стабильном участке кривой не может находиться в равновесии с фазами, участвующими в моновариантной реакции. В этом отношении она совершенно подобна фазе, не участвующей в какой-либо невырожденной моновариантной реакции. К другому же относится фаза (или фазы), которая хотя и не участвует в моновариантной реакции, но может присутствовать и находиться в равновесии с фазами, участвующими в данной реакции. Это и будут собственно индифферентные фазы.

В некоторых особых случаях одна или несколько фаз не участвуют ни в одной из моновариантных реакций. Такие фазы П. Ниггли (1946) называет полностью индифферентными. Н. В. Белов в примечании к работе Ф. А. Скрейнемакера (1948) указывает, что подобные фазы проще вообще не рассматривать. Однако с этим не всегда можно безоговорочно согласиться, и при рассмотрении какой-либо конкретной системы возможны быть в некоторых инвариантных точках полностью индифферентные фазы исключать нет оснований. Фаза, являющаяся в одной из инвариантных точек полностью индифферентной, может не быть таковой в других инвариантных точках, и в целях общности все инвариантные точки системы следует рассматривать с единых позиций.

В случаях равновесий с индифферентными фазами («вырожденных») некоторые моновариантные кривые оказываются совпадающими. Так, если в некоторой реакции (AB) отсутствуют две фазы A и B , то и соответствующие лучи (A) и (B) сливаются друг с другом, образуя единую линию моновариантного равновесия (AB). При этом могут быть два случая. В первом случае сливаются стабильный луч (A) со стабильным лучом (B), так что образующийся луч (AB) стабилен лишь по одну сторону от инвариантной точки, как и порождающие его лучи. Этот случай имеет место тогда, когда во всех прочих моновариантных реакциях, в которых участвуют фазы A и B , эти последние находятся всегда с одной и той же стороны уравнения реакции. Во втором случае стабильный луч (A) сливается с метастабильным лучом (B) и наоборот, так что образующийся луч (AB) оказывается стабильным по обе стороны от инвариантной точки («двусторонним»). Это происходит тогда, когда в прочих моновариантных реакциях (в которых участвуют фазы A и B) фазы A и B находятся всегда по разные стороны уравнения реакции.

Если стабильный луч (AB) является односторонним, то в соответствующем моновариантном равновесии (в любой точке стабильного луча), может присутствовать как индифферентная любая из фаз A или B (но не обе одновременно!). Если же стабильный луч (AB) двусторонний, то фаза A является индифферентной на одной его стороне, фаза же B — на другой.

По существу эти правила достаточны для построения пучка лучей («пучка Скрейнемакера») в окрестностях инвариантной точки.

Уже для двух- и трехкомпонентных систем существует целый ряд различных типов инвариантных точек, отличающихся взаимным расположением стабильных и метастабильных лучей в пучке. Поскольку взаимное расположение моновариантных лучей в окрестностях инвариантной точки

Таблица 1

Равенство плоских фигур в различных геометриях

Геометрия	1	2	3	4	5
Евклидова	Равны	Нет	Нет	Нет	Нет
Аффинная	Равны	Равны	Нет	Нет	Нет
Порядка	Равны	Равны	Равны	Нет	Нет
Проективная	Равны	Равны	Равны	Равны	Нет

определяется уравнениями моновариантных реакций и, следовательно, взаимным расположением фигуративных точек фаз на диаграмме составов («в пространстве составов»), тип инвариантной точки будет определяться особенностями этого расположения.

Важными особенностями расположения фигуративных точек на диаграмме составов будут в данном случае те, которые характеризуют взаимный порядок точек: расположение точек на прямой в определенной последовательности, расположение точек на плоскости по одну или по разные стороны от прямой, определяемой некоторыми двумя точками, расположение точек в пространстве по одну или по разные стороны от плоскости, определяемой некоторыми тремя точками, и т. п. Соответствующие геометрические свойства являются основными в так называемой геометрии порядка (Кокстер, 1966). Таким образом, можно сказать, что к различным типам будут относиться те инвариантные точки, для которых расположение фигуративных точек фаз в пространстве составов существенно различно с точки зрения геометрии порядка.

Геометрия порядка менее широко известна, нежели, например, аффинная или проективная геометрии, так что целесообразно вкратце остановиться на сравнении этих геометрических систем между собой и с обычной эвклидовой геометрией, ограничиваясь для простоты геометрией на плоскости.

В эвклидовой геометрии равны (конгруэнтны) фигуры, которые могут быть совмещены друг с другом с помощью ортогональных преобразований, т. е. движений и поворотов всей плоскости как целого (табл. 1, фигуры 1). Ортогональные преобразования сохраняют расстояния между соответственными точками фигуры; длина заданного отрезка является в эвклидовой геометрии геометрическим инвариантом.

Более общий характер имеют аффинные преобразования, включающие наряду с ортогональными преобразованиями также параллельное проектирование и преобразование подобия. В аффинной геометрии все треугольники можно считать одинаковыми, поскольку любые два треугольника можно перевести друг в друга с помощью аффинных преобразований (см. табл. 1, фигуры 2). Однако аффинные преобразования сохраняют параллельность прямых, поэтому, например, параллелограмм и трапеция произвольного вида (см. табл. 1, фигуры 3) в аффинной геометрии — существенно различные фигуры.

Геометрия порядка отличается от аффинной геометрии тем, что в ее аксиоматике отсутствуют аксиомы параллельности. Поэтому в геометрии порядка все выпуклые четырехугольники эквивалентны между собой. Но выпуклый и невыпуклый четырехугольник в геометрии порядка существен-

Таблица 2

Типы инвариантных точек в двойных системах

<p>II-1</p>	$(A)C = B + D$ $(B)C = A + D$ $(C)B = A + D$ $(D)B = A + C$	<p>II-4</p>	$(AB)C = D$ $(CD)A = B$
<p>II-2</p>	$(AD)B = C$ $(B)C = A + D$ $(C)B = A + D$	<p>II-5</p>	$(AD)B = C$ $(BD)A = C$ $(CD)A = B$
<p>II-3</p>	$(A)C = B + D$ $(B)C = A + D$ $(C)D)A = B$		

но различны (см. табл. 1, фигуры 4). Существенными свойствами в геометрии порядка являются расположение точек на прямой в определенной последовательности, расположение точек по одну или по разные стороны от прямой и т. п., расположение нескольких точек на одной прямой (коллинеарность) или в одной плоскости (компланарность).

Проективная геометрия имеет дело с еще более общими свойствами фигур. В проективной геометрии понятие о расположении одной точки между двумя другими на прямой теряет свой смысл, поскольку проективная прямая является замкнутой линией, топологически подобной окружности. Также теряет здесь смысл и различие между расположением двух точек по одну и по разные стороны от прямой — проективная прямая не делит проективную плоскость на две отдельные части. В связи с этим в проективной геометрии можно считать равными все четырехугольники — выпуклые и невыпуклые, они могут быть переведены друг в друга проективными преобразованиями. Вместе с тем расположение точки на заданной прямой (инцидентность точки и прямой) является и здесь существенным свойством, инвариантным относительно проективных преобразований; поэтому фигуры 5 в табл. 1 не равны и в проективной геометрии¹.

Таким образом, число возможных типов инвариантных точек для k -компонентной системы равно числу возможных типов расположения $k + 2$ точек в пространстве $k - 1$ измерений, существенно различных, с точки зрения геометрии порядка (учитывая ограничения, налагаемые правилом фаз и сводящиеся к тому, что в одной гиперплоскости с числом измерений n могут располагаться фигуративные точки не более чем $n + 3$ фаз).

Для двух- и трехкомпонентных систем все возможные типы инвариантных точек были найдены Зеном (Zen, 1966), поэтому нет необходимости останавливаться на их выводе. Типы инвариантных точек для этих систем представлены в табл. 2 и 3, в которых для каждого типа инвариантной точки слева дано взаимное расположение фигуративных точек фаз в пространстве составов, в центре — пучок Скрейнемакерса, и справа — типы всех моновариантных реакций. В обозначениях лучей пучка Скрейнемакерса индифферентные фазы подчеркнуты одной чертой, полностью индифферентные фазы — двумя чертами.

Для того чтобы вывести возможные типы инвариантных точек в четверных системах, необходимо рассмотреть все случаи расположения шести

¹ С точки зрения еще более общей геометрической системы — топологии — равны («гомеоморфны») и эти фигуры, поскольку они могут быть переведены друг в друга с помощью топологических (взаимно однозначных и непрерывных) преобразований.

Таблица 3

Типы инвариантных точек в тройных системах

III-1			$(A)B+C = D+E$ $(B)A+E = C+D$ $(C)A+B = D+E$ $(D)A+E = B+C$ $(E)A+B = C+D$
III-2			$(A)B+C = D+E$ $(B)A+E = C+D$ $(C)D = A+B+E$ $(D)A+E = B+C$ $(E)D = A+B+C$
III-3			$(AE)D = B+C$ $(B)A+E = C+D$ $(C)D = A+B+E$ $(D)A+E = B+C$
III-4			$(AE)D = B+C$ $(BC)D = A+E$ $(D)A+E = B+C$
III-5			$(A)B+C = D+E$ $(B)A+E = C+D$ $(CE)D = A+B$ $(D)A+E = B+C$
III-6			$(ACE)B = D$ $(B)A+E = C+D$ $(D)A+E = B+C$
III-7			$(A)B+C = D+E$ $(B)C = A+D+E$ $(C)D = A+B+E$ $(D)C = A+B+E$ $(E)D = A+B+C$
III-8			$(AE)D = B+C$ $(B)C = A+D+E$ $(C)D = A+B+E$ $(D)C = A+B+E$
III-9			$(ABE)C = D$ $(C)D = A+B+E$ $(D)C = A+B+E$
III-10			$(BD)(A)B+C = D+E$ $(BD)C = A+E$ $(A)C)D = A+B+E$ $(E)D = A+B+C$
III-11			$(AE)D = B+C$ $(BD)C = A+E$ $(C)D = A+B+E$
III-12			$(ABD)C = E$ $(C)D = A+B+E$ $(E)D = A+B+C$
III-13			$(A)B+C = D+E$ $(BD)C = A+E$ $(CE)D = A+B$
III-14			$(AB)C = D+E$ $(BC)D = A+E$ $(BD)C = A+E$ $(BE)D = A+C$
III-15			$(ABE)C = D$ $(BC)D = A+E$ $(BD)C = A+E$
III-16			$(ABD)C = E$ $(BC)D = A+E$ $(BE)D = A+C$
III-17			$(ABD)C = E$ $(CE)D = A+B$
III-18			$(ABD)C = E$ $(BCE)A = D$
III-19			$(ABC)D = E$ $(ABD)C = E$ $(ABE)C = D$

точек в трехмерном пространстве. Для удобства рассмотрения шесть фигуративных точек в пространстве можно представить себе располагающимися в пределах некоторого выпуклого многогранника, вершинами которого служат все или часть этих точек. Такой объемлющий многогранник может иметь шесть, пять или четыре вершины. Соответственно, инвариантные точки четверных систем подразделяются на классы шестивершинника, пятивершинника и четырехвершинника.

В свою очередь, классы можно разделить на подклассы, соответствующие различным топологическим (комбинаторным) типам многогранников (Ашкинзе, 1963). Многогранники с шестью вершинами могут принадлежать к семи различным топологическим типам, которые можно условно назвать типами симметричного октаэдра, несимметричного октаэдра, несимметричного гексаэдра, симметричного гексаэдра, несимметричного гексаэдра, тригональной призмы и пентагональной пирамиды (фиг. 1, а — ж). Многогранники с пятью вершинами делятся на два топологических типа — тригональной дипирамиды и тетрагональной пирамиды (см. фиг. 1, з, и). Многогранники с четырьмя вершинами все изоморфны между собой и принадлежат к одному топологическому типу тетраэдра (см. фиг. 1, к).

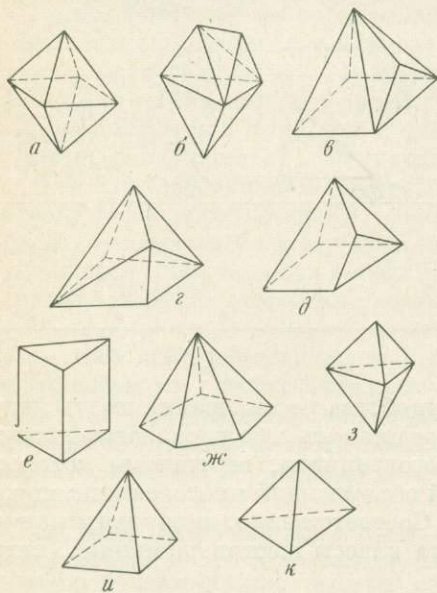
К одному подклассу может принадлежать вообще несколько типов инвариантных точек, различающихся особенностями (с точки зрения геометрии порядка) расположения фигуративных точек фаз. При этом общие типы будут характеризоваться, как обычно, линейной независимостью фигуративных точек, в частных же типах будут содержаться группы из четырех или пяти компланарных точек или трех или четырех коллинеарных точек (очевидно, что наличие групп трех или четырех коллинеарных точек влечет за собой автоматически наличие групп четырех или пяти компланарных точек). Рассмотрим, с этой точки зрения, все выведенные выше классы и подклассы (табл. 4).

Класс шестивершинника. Подкласс симметричного октаэдра. К этому подклассу принадлежат четыре типа инвариантных точек — один общий IV-1 и три частных IV-2, IV-3 и IV-4. В общем типе все вершины линейно независимы, в частных типах имеются одна, две или три четверки компланарных точек (в типе IV-2 — BCDE; в типе IV-3 — BCDE и ABDF; в типе IV-4 — BCDE, ABDF и ACEF).

Подкласс несимметричного октаэдра. К этому подклассу принадлежат два типа — общий IV-5 и частный IV-6, в котором вершины ACEF компланарны.

В частных типах этих двух подклассов фигуративные точки индифферентных фаз располагаются по разные стороны от плоскости, в которой лежит четверка компланарных точек; в связи с этим при слиянии лучей на $P - T$ -диаграмме образующийся стабильный луч вырожденной реакции является односторонним. В следующих четырех подклассах, в которых многогранник имеет четырехугольные грани, на $P - T$ -диаграммах имеются и двусторонние стабильные лучи. Этим подклассам соответствуют, очевидно, только частные (вырожденные) типы инвариантных точек.

Подкласс несимметричного гексаэдра. К нему принадлежит только один тип — IV-7.



Фиг. 1. Многогранники с 6, 5 и 4 вершинами

а — симметричный октаэдр; б — несимметричный октаэдр; в — несимметричный гексаэдр; г — симметричный гексаэдр; д — несимметричный гексаэдр; е — тригональная призма; ж — пентагональная пирамида; з — тригональная дипирамида; и — тетрагональная пирамида; к — тетраэдр.

Таблица 4

Типы инвариантных точек в четверных системах

<p>IV-1</p> <p>(A) $B+D=C+E+F$ (B) $C+E=A+D+F$ (C) $B+D=A+E+F$ (D) $A+F=B+C+E$ (E) $A+F=B+C+D$ (F) $C+E=A+B+D$</p>	<p>IV-10</p> <p>(A) $B+F=C+D+E$ (B) $A+E=C+F$ (C) $B+F=A+D+E$ (D) $A+B=C+D$</p>
<p>IV-2</p> <p>(A) $F+B+D=C+E$ (B) $C+E=A+D+F$ (C) $B+D=A+E+F$ (D) $A+F=B+C+E$ (E) $A+F=B+C+D$</p>	<p>IV-11</p> <p>(A) $C+B+F=E+D$ (B) $A+E=C+F$ (C) $A+B=C+D$</p>
<p>IV-3</p> <p>(A) $F+B+D=C+E$ (B) $C+E=A+D+F$ (C) $A+F=B+D$ (D) $A+F=B+C+E$</p>	<p>IV-12</p> <p>(A) $F+B+C=D+E$ (B) $A+E=C+D$ (C) $A+B=D+E$ (D) $A+E=B+C$ (E) $A+B=C+D$</p>
<p>IV-4</p> <p>(A) $F+B+D=C+E$ (B) $A+F=C+E$ (C) $A+F=B+D$</p>	<p>IV-13</p> <p>(A) $F=B+C+D+E$ (B) $C+E=A+D+F$ (C) $E+F=A+B+D$ (D) $A+F=B+C+E$ (E) $F=B+C+D+E$ (F) $C+E=A+B+D$</p>
<p>IV-5</p> <p>(A) $E+F=B+C+D$ (B) $C+E=A+D+F$ (C) $E+F=A+B+D$ (D) $A+F=B+C+E$ (E) $A+F=B+C+D$ (F) $C+E=A+B+D$</p>	<p>IV-14</p> <p>(A) $F=B+C+D+E$ (B) $C+E=A+D+F$ (C) $F=A+B+D$ (D) $A+F=B+C+E$ (E) $C+E=A+B+D$</p>
<p>IV-6</p> <p>(A) $E+F=B+C+D$ (B) $A+F=C+E$ (C) $E+F=A+B+D$ (D) $A+F=B+C+D$ (E) $A+F=B+C+D$ (F) $C+E=A+B+D$</p>	<p>IV-15</p> <p>(A) $F=B+C+D+E$ (B) $A+F=C+E$ (C) $E+F=A+B+D$ (D) $F=A+B+C+D$ (E) $C+E=A+B+D$</p>
<p>IV-7</p> <p>(A) $B+F=C+D+E$ (B) $C+F=A+D+E$ (C) $B+F=A+D+E$ (D) $C+F=A+B+E$ (E) $A+B=C+D$</p>	<p>IV-16</p> <p>(A) $D+F=B+C+E$ (B) $C+E=A+D+F$ (C) $E+F=A+B+D$ (D) $F=A+B+C+D$ (E) $C+E=A+B+D$</p>
<p>IV-8</p> <p>(A) $B+F=C+D+E$ (B) $A+E=C+D+F$ (C) $A+E=B+D+F$ (D) $B+F=A+C+E$ (E) $A+B=C+D$</p>	<p>IV-17</p> <p>(A) $F=B+C+D+E$ (B) $A+F=C+E$ (C) $F=A+B+D$ (D) $C+E=A+B+D$</p>
<p>IV-9</p> <p>(A) $B+F=C+D+E$ (B) $A+E=C+D+F$ (C) $A+E=B+F$ (D) $A+B=C+D$</p>	<p>IV-18</p> <p>(A) $D+F=B+C+E$ (B) $C+E=A+D+F$ (C) $F=A+B+D$ (D) $C+E=A+B+D$</p>

Таблица 4 (продолжение)

<p>IV-19</p> <p> $(ABD)F = C + E$ $(C)E + F = A + B + D$ $(E)F = A + B + C + D$ $(F)C + E = A + B + D$ </p>	<p>IV-28</p> <p> $(A)F = B + C + D + E$ $(B)A + F = C + D + E$ $(C)F = A + B + D + E$ $(D)C + F = A + B + E$ $(EF)A + B = C + D$ </p>
<p>IV-20</p> <p> $(ABD)F = C + E$ $(CE)F = A + B + D$ $(F)C + E = A + B + D$ </p>	<p>IV-29</p> <p> $(A)F = B + C + D + E$ $(B)A + F = C + D + E$ $(CD)F = A + B + E$ $(EF)A + B = C + D$ </p>
<p>IV-21</p> <p> $(AE)F = B + C + D$ $(B)C + E = A + D + F$ $(C)E + F = A + B + D$ $(D)A + F = B + C + E$ $(F)C + E = A + B + D$ </p>	<p>IV-30</p> <p> $(AB)F = C + D + E$ $(CD)F = A + B + E$ $(EF)A + B = C + D$ </p>
<p>IV-22</p> <p> $(AE)F = B + C + D$ $(BD)A + F = C + E$ $(C)E + F = A + B + D$ $(F)C + E = A + B + D$ </p>	<p>IV-31</p> <p> $(AC)F = B + D + E$ $(B)A + F = C + D + E$ $(D)C + F = A + B + E$ $(EF)A + B = C + D$ </p>
<p>IV-23</p> <p> $(ACE)F = B + D$ $(B)C + E = A + D + F$ $(D)A + F = B + C + E$ $(F)C + E = A + B + D$ </p>	<p>IV-32</p> <p> $(AE)F = B + C + D$ $(BE)A + F = C + D$ $(CE)F = A + B + D$ $(DE)A + B = C + F$ $(EF)A + B = C + D$ </p>
<p>IV-24</p> <p> $(ACE)F = B + D$ $(BD)A + F = C + E$ $(F)C + E = A + B + D$ </p>	<p>IV-33</p> <p> $(AE)F = B + C + D$ $(BE)A + F = C + D$ $(CDE)F = A + B$ $(EF)A + B = C + D$ </p>
<p>IV-25</p> <p> $(ADE)F = B + C$ $(B)C + E = A + D + F$ $(C)F + E = A + B + D$ $(F)C + E = A + B + D$ </p>	<p>IV-34</p> <p> $(ABE)F = C + D$ $(CDE)F = A + B$ $(EF)A + B = C + D$ </p>
<p>IV-26</p> <p> $(ACDE)B = F$ $(B)C + E = A + D + F$ $(F)C + E = A + B + D$ </p>	<p>IV-35</p> <p> $(ACE)F = B + D$ $(BE)A + F = C + D$ $(DE)A + B = C + F$ $(EF)A + B = C + D$ </p>
<p>IV-27</p> <p> $(ABDE)C = F$ $(C)E + F = A + B + D$ $(F)C + F = A + B + D$ </p>	<p>IV-36</p> <p> $(ACD)F = B + E$ $(B)A + F = C + D + E$ $(EF)A + B = C + D$ </p>

Т а б л и ц а 4 (продолжение)

<p>IV-37</p> <p>(BE) (ACDE) (ACDE) (EF)</p> <p>$(ACDE)B = F$ $(BE)A + F = C + D$ $(EF)A + B = C + D$</p>	<p>IV-46</p> <p>(E) (BF) (C) (AD) (BF)</p> <p>$(AD)F = B + C + E$ $(BF)E = A + C + D$ $(C)B + E = A + D + F$ $(E)F = A + B + C + D$</p>
<p>IV-38</p> <p>(EF) (ABCD) (ABCD) (EF)</p> <p>$(ABCD)E = F$ $(EF)A + B = C + D$</p>	<p>IV-47</p> <p>(BF) (CD) (E) (A) (BF)</p> <p>$(A)F = B + C + D + E$ $(BF)E = A + C + D$ $(CD)A + F = B + E$ $(E)F = A + B + C + D$</p>
<p>IV-39</p> <p>(C) (B) (D) (E) (A) (F)</p> <p>$(A)F = B + C + D + E$ $(B)C + E = A + D + F$ $(C)E = A + B + D + F$ $(D)A + F = B + C + E$ $(E)F = A + B + C + D$ $(F)E = A + B + C + D$</p>	<p>IV-48</p> <p>(BF) (E) (ACD) (BF)</p> <p>$(ACD)F = B + E$ $(BF)E = A + C + D$ $(E)F = A + B + C + D$</p>
<p>IV-40</p> <p>(BC) (E) (D) (A) (F)</p> <p>$(A)F = B + C + D + E$ $(BC)E = A + D + F$ $(D)A + F = B + C + E$ $(E)F = A + B + C + D$ $(F)E = A + B + C + D$</p>	<p>IV-49</p> <p>(BCF) (D) (E) (A) (BCF)</p> <p>$(A)F = B + C + D + E$ $(BCF)E = A + D$ $(D)A + F = B + C + E$ $(E)F = A + B + C + D$</p>
<p>IV-41</p> <p>(C) (BD) (A) (E) (F)</p> <p>$(A)F = B + C + D + E$ $(BD)A + F = C + E$ $(C)E = A + B + D + F$ $(E)F = A + B + C + D$ $(F)E = A + B + C + D$</p>	<p>IV-50</p> <p>(E) (BCF) (AD) (BCF)</p> <p>$(AD)F = B + C + E$ $(BCF)E = A + D$ $(E)F = A + B + C + D$</p>
<p>IV-42</p> <p>(E) (BC) (AD) (F)</p> <p>$(AD)F = B + C + E$ $(BC)E = A + D + F$ $(E)F = A + B + C + D$ $(F)E = A + B + C + D$</p>	<p>IV-51</p> <p>(E) (BCDF) (A) (BCDF)</p> <p>$(A)F = B + C + D + E$ $(BCDF)A = E$ $(E)F = A + B + C + D$</p>
<p>IV-43</p> <p>(E) (BCD) (A) (F)</p> <p>$(A)F = B + C + D + E$ $(BCD)E = A + F$ $(E)F = A + B + C + D$ $(F)E = A + B + C + D$</p>	<p>IV-52</p> <p>(BE) (BC) (BD) (AB) (BF)</p> <p>$(AB)F = C + D + E$ $(BC)E = A + D + F$ $(BD)A + F = C + E$ $(BE)F = A + C + D$ $(BF)E = A + C + D$</p>
<p>IV-44</p> <p>(E) (ABCD) (F)</p> <p>$(ABCD)E = F$ $(E)F = A + B + C + D$ $(F)E = A + B + C + D$</p>	<p>IV-53</p> <p>(BE) (BCD) (AB) (BF)</p> <p>$(AB)F = C + D + E$ $(BCD)E = A + F$ $(BE)F = A + C + D$ $(BF)E = A + C + D$</p>
<p>IV-45</p> <p>(BF) (C) (A) (A) (BF)</p> <p>$(A)F = B + C + D + E$ $(BF)E = A + C + D$ $(C)B + E = A + D + F$ $(D)A + F = B + C + E$ $(E)F = A + B + C + D$</p>	<p>IV-54</p> <p>(D) (C) (BF) (AE) (AE) (BF)</p> <p>$(AE)F = B + C + D$ $(BF)E = A + C + D$ $(C)B + E = A + D + F$ $(D)A + F = B + C + E$</p>

Таблица 4 (окончание)

<p>IV-55</p> <p> $(AE)F = B + C + D$ $(BF)E = A + C + D$ $(CD)A + F = B + E$ </p>	<p>IV-63</p> <p> $(AB)C + F = E + D$ $(BCE)F = A + D$ $(BDF)E = A + C$ </p>
<p>IV-56</p> <p> $(ABCD)E = F$ $(BE)F = A + C + D$ $(BF)E = A + C + D$ </p>	<p>IV-64</p> <p> $(ACE)F = B + D$ $(BDF)F = A + C$ </p>
<p>IV-57</p> <p> $(AB)F = C + D + E$ $(BCF)E = A + D$ $(BD)A + F = C + E$ $(BE)F = A + C + D$ </p>	<p>IV-65</p> <p> $(ABCD)E = F$ $(BCF)F = A + D$ $(BCF)E = A + D$ </p>
<p>IV-58</p> <p> $(ABD)F = C + E$ $(BCF)E = A + D$ $(BE)F = A + C + D$ </p>	<p>IV-66</p> <p> $(ABCE)D = F$ $(BCD)E = A + F$ $(BCF)E = A + D$ </p>
<p>IV-59</p> <p> $(AE)F = B + C + D$ $(BCF)E = A + D$ $(D)A + F = B + C + E$ </p>	<p>IV-67</p> <p> $(ACDE)B = F$ $(BCF)E = A + D$ </p>
<p>IV-60</p> <p> $(ABCE)D = F$ $(BD)E = A + C + F$ $(BF)E = A + C + D$ </p>	<p>IV-68</p> <p> $(ACDE)B = F$ $(BCDF)A = E$ </p>
<p>IV-61</p> <p> $(ACDE)B = F$ $(BF)E = A + C + D$ </p>	<p>IV-69</p> <p> $(ABCD)E = F$ $(BCDE)A = F$ $(BCDF)A = E$ </p>
<p>IV-62</p> <p> $(ABD)F = C + E$ $(BCD)E = A + F$ $(BDE)F = A + C$ $(BDF)E = A + C$ </p>	

Подкласс симметричного гексаэдра. К нему принадлежат два типа — IV-8 и IV-9. В последнем, кроме вершин четырехугольной грани, компланарными являются вершины $ABEF$.

Подкласс несимметричного гексаэдра. Сюда относится один тип — IV-10.

Подкласс тригональной призмы. Сюда также относится только один тип — IV-11.

Подкласс пентагональной пирамиды. Единственный относящийся сюда тип — IV-12 — характеризуется компланарным расположением пяти точек $ABCDE$, в связи с чем шестая фаза F оказывается полностью индифферентной, и пучок становится аналогичным типу III-1 для тройной системы.

Класс пятивершинника. *Подкласс тригональной дипирамиды.* К этому подклассу принадлежат 15 типов инвариантных точек, которые отличаются друг от друга расположением шестой фигуративной точки. Шестая точка может располагаться или внутри многоугольника, или на его поверхности (на грани, на ребре или совпадать с одной из вершин). Если шестая точка находится внутри тригональной дипирамиды, то на $P-T$ -диаграмме все стабильные лучи являются односторонними. Сюда относятся восемь типов, из которых один общий (IV-13) и 7 частных (типа IV-14 — IV-20). В типах IV-14, IV-15 и IV-16 имеется по одной четверке компланарных точек (соответственно $ABDF$, $ACEF$ и $BCEF$), в типах IV-17 и IV-18 — две таких четверки ($ABDF$ и $ACEF$ в типе IV-17 и $ABDF$ и $BCEF$ в типе IV-18). В типах IV-19 и IV-20 три точки C , E и F коллинеарны, в связи с чем автоматически появляются три четверки компланарных точек ($ACEF$, $BCEF$ и $CDEF$). В типе IV-20 имеется еще четвертая группа компланарных точек — $ABDF$. Если шестая точка находится на поверхности тригональной дипирамиды, то на $P-T$ -диаграмме появляется один двусторонний стабильный луч. Сюда относится семь частных типов инвариантных точек (IV-21 — IV-27), особенности которых достаточно ясны из таблицы.

Подкласс тетрагональной пирамиды. Сюда относится 11 частных типов инвариантных точек (типы IV-28 — IV-38). В типах IV-28 — IV-30 шестая точка находится внутри пирамиды (в типе IV-28 эта шестая точка F не компланарна никакой тройке других фигуративных точек, в типе IV-29 — компланарна точкам A , B и E , а в типе IV-30 входит в две четверки компланарных точек $ABEF$ и $CDEF$). В остальных типах этого подкласса шестая точка располагается на поверхности пирамиды, причем особенности ее расположения достаточно ясны из таблицы. Отметим, что в типах IV-32 — IV-35 и IV-37 шестая точка располагается в плоскости основания пирамиды, в связи с чем фаза E становится полностью индифферентной, и $P-T$ -диаграммы перечисленных типов оказываются вполне аналогичными диаграммам типов III-2 — III-6 в тройных системах.

Класс четырехвершинника. *Подкласс (единственный) тетраэдра.* Этот подкласс является наиболее богатым представителями — к нему относится 31 тип инвариантных точек. Для целей систематики можно разбить весь подкласс на три семейства по характеру расположения двух оставшихся точек. В первом семействе обе эти точки располагаются внутри тетраэдра, во втором — одна из точек внутри, а другая на поверхности тетраэдра и в третьем — обе на поверхности тетраэдра.

К первому семейству относится шесть типов (типы IV-39 — IV-44), из которых один общий (IV-39). В типах IV-40 и IV-41 имеется по одной четверке компланарных точек (соответственно, $ADEF$ и $ACEF$); эти типы различаются взаимным расположением компланарных точек. В типе IV-42 — две четверки компланарных точек ($ADEF$ и $BCEF$), в типе IV-43 обе внутренние точки образуют с одной из вершин тройку коллинеарных точек, и, наконец, в типе IV-44 обе внутренние точки совпадают. Инвариантные

точки первого семейства на $P - T$ -диаграмме характеризуются наличием только односторонних стабильных лучей.

Ко второму семейству относится семь частных типов (IV-45 — IV-51). В типах IV-45 — IV-48 одна из точек (точка E) находится на грани тетраэдра, другая же (точка F) — внутри последнего. Точка E , очевидно, компланарна с тремя вершинами; кроме того, в типах IV-46 и IV-47 появляется еще одна четверка компланарных точек ($BCEF$ и $ABEF$, соответственно). В типе IV-48 появляется тройка коллинеарных точек B , E и F . В типах IV-49 и IV-50 точка E находится на ребре тетраэдра, в результате чего автоматически появляются три четверки компланарных точек ($ABDE$, $ACDE$ и $ADEF$). В типе IV-50, кроме того, точка F компланарна с точками B , C и E . В типе IV-51 точка E совпадает с одной из вершин тетраэдра.

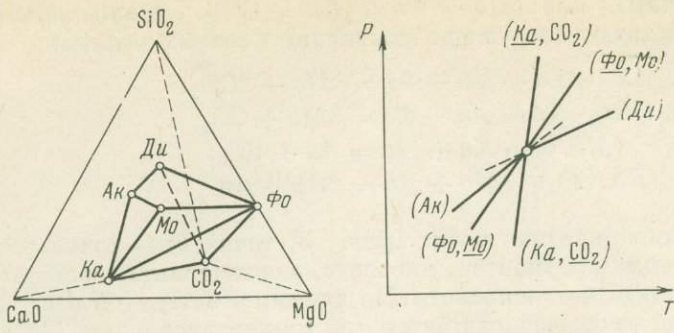
К третьему семейству относится 18 частных типов (IV-52 — IV-69). В типах IV-54 и IV-55 точки E и F находятся на двух различных гранях тетраэдра, причем в типе IV-55 эти точки расположены так, что четверка точек $ABEF$ оказывается компланарной. В типе IV-59 точка F располагается на грани тетраэдра, а E — на его ребре, некомпланарном этой грани. В типе IV-61 точка E располагается на грани, а точка F совпадает с противоположащей этой грани вершиной. В типе IV-64 точки E и F располагаются на двух некомпланарных ребрах.

Остальные 13 типов характеризуются наличием полностью индифферентных фаз. В типах IV-52, IV-53, IV-56 — IV-58, IV-60, IV-63, IV-67, где обе дополнительные точки E и F находятся в пределах одной грани тетраэдра, появляется пятерка компланарных точек, а фаза, соответствующая шестой точке, становится полностью индифферентной. $P - T$ -диаграммы таких точек аналогичны $P - T$ -диаграммам тройных систем (соответственно, типам III-7 — III-13 и III-17). В типах IV-62, IV-65, IV-66 и IV-68, где обе дополнительные точки E и F располагаются на одном ребре, имеются две пятерки компланарных точек и появляются, таким образом, две полностью индифферентные фазы. $P - T$ -диаграммы таких точек аналогичны $P - T$ -диаграммам двойных систем (соответственно, типам II-1 — II-4) и, очевидно, $P - T$ -диаграммам тройных систем с одной полностью индифферентной фазой (соответственно, типам III-14 — III-16 и III-18). В типе IV-69, где обе дополнительные точки совпадают с одной из вершин тетраэдра, появляются три полностью индифферентные фазы. $P - T$ -диаграмма здесь аналогична $P - T$ -диаграмме однокомпонентной системы (а также типу II-5 двойной системы и типу III-19 тройной системы).

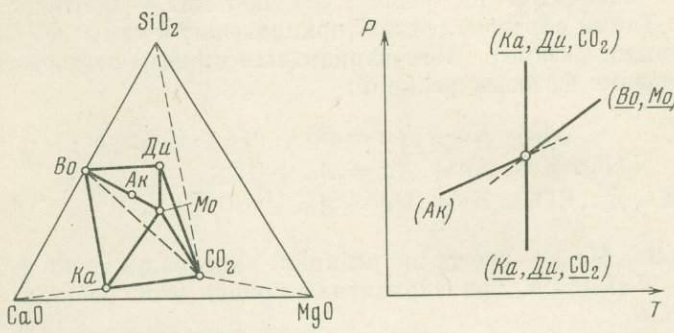
Таким образом, общее число различных типов инвариантных точек в четверных системах равно 69, из которых 4 типа являются общими и 65 — частными.

В качестве примера рассмотрим несколько инвариантных точек в системе $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{CO}_2$, имеющей большое значение для понимания процессов метаморфизма карбонатных пород. Система $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{CO}_2$ полностью далеко еще не изучена экспериментально, и в настоящее время на $P - T$ -диаграмме известны лишь некоторые ее моновариантные кривые и инвариантные точки.

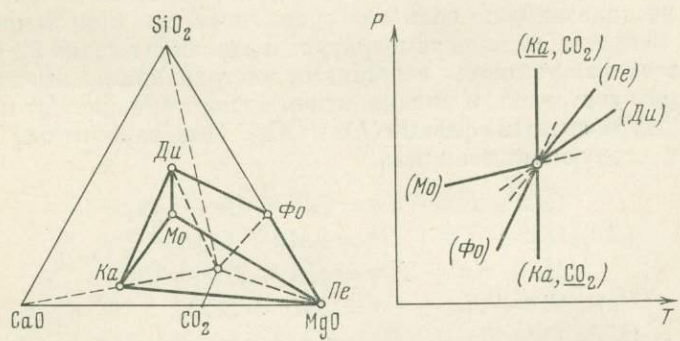
Одной из весьма интересных инвариантных точек этой системы является точка равновесного сосуществования следующих шести фаз: акерманита ($A\kappa$) $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$, диоксида ($Ди$) $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, монтичеллита ($Мо$) CaMgSiO_4 , форстерита ($Фo$) Mg_2SiO_4 , кальцита (Ka) CaCO_3 и газообразной углекислоты CO_2 (фиг. 2). По данным Уолтера (Walter, 1963₁), эта точка (далее обозначаемая как точка I) располагается при температуре 890°C и давлении около 440 атм . Фигуративные точки фаз являются вершинами многогранника, имеющего форму несимметричного гексаэдра, т. е. инвариантная точка I принадлежит к типу IV-10 с двумя парами



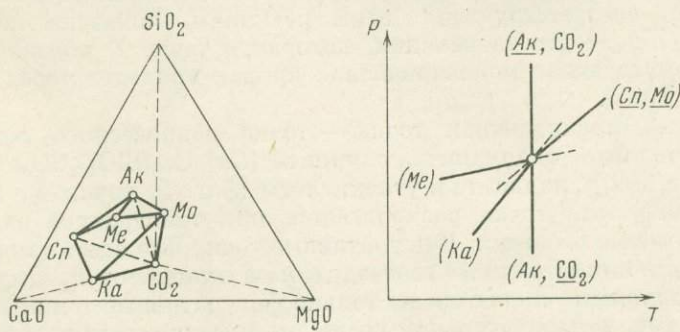
Фиг. 2. Инвариантная точка 1 в системе CaO — MgO — SiO₂ — CO₂



Фиг. 3. Инвариантная точка 2 в системе CaO — MgO — SiO₂ — CO₂

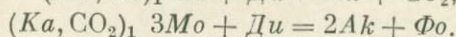
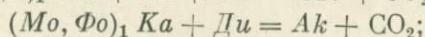
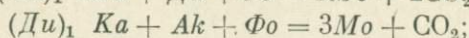
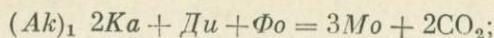


Фиг. 4. Инвариантная точка 3 в системе CaO — MgO — SiO₂ — CO₂

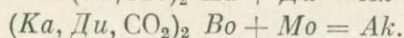
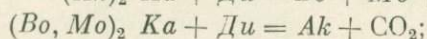
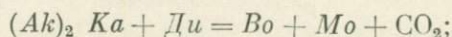


Фиг. 5. Инвариантная точка 4 в системе CaO — MgO — SiO₂ — CO₂

индифферентных фаз ($Mo + \Phi o$ и $Ka + CO_2$). Моновариантным кривым соответствуют следующие уравнения фазовых реакций:

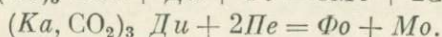
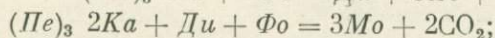
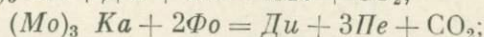
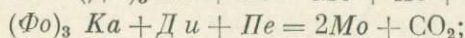
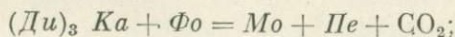


Вторая инвариантная точка (фиг. 3, точка 2) — точка равновесного сосуществования акерманита, диопсида, монтичеллита, волластонита (Bo) $CaSiO_3$, кальцита и углекислоты. По данным Уолтера (Walter, 1963), эта инвариантная точка располагается при температуре около $720^\circ C$ и давлении около 60 атм . Фигуративные точки пяти фаз располагаются по вершинам тригональной дипирамиды, а фигуративная точка шестой фазы — акерманита — находится на ребре «волластонит — монтичеллит» этой дипирамиды. Таким образом, точка 2 принадлежит к типу IV-22 (с пятью индифферентными фазами). Моновариантным кривым соответствуют следующие уравнения фазовых реакций:



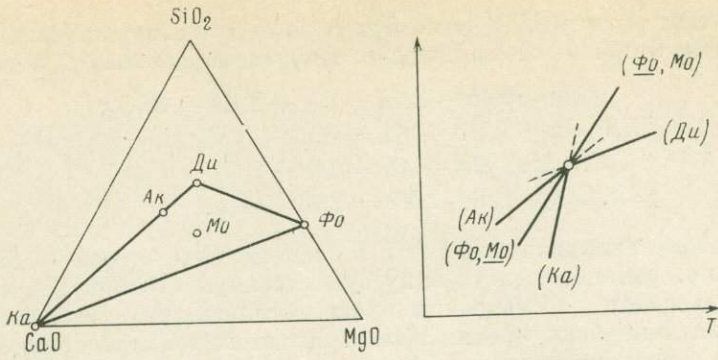
Реакция $(Bo, Mo)_2$ — это та же реакция, которая в точке 1 была обозначена $(Mo, \Phi o)_1$, т. е. моновариантная кривая этой реакции проходит через точки 1 и 2.

Третья инвариантная точка — точка равновесного сосуществования диопсида, монтичеллита, форстерита, периклаза (Pe) MgO , кальцита и углекислоты. Существование этой точки (фиг. 4, точка 3) пока экспериментально не доказано, но если она существует, то при температурах и давлениях, меньших, нежели температура и давление в точке 2. Фигуративные точки всех фаз являются вершинами многогранника, имеющего форму симметричного гептаэдра, и инвариантная точка принадлежит к типу IV-8 с двумя индифферентными фазами (Ka и CO_2). Моновариантным кривым соответствуют следующие реакции:

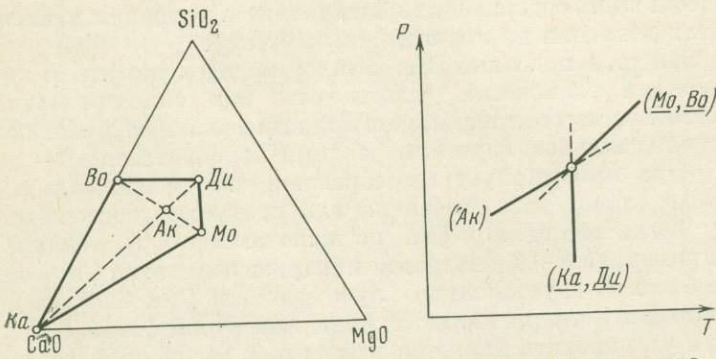


В работе Уолтера взаимное расположение стабильных и метастабильных лучей, соответствующих этим реакциям, показано неправильно. Реакция $(Pe)_3$ — это та реакция, которая в точке 1 обозначена $(Ak)_1$, т. е. соответствующая моновариантная кривая проходит через инвариантные точки 1 и 3.

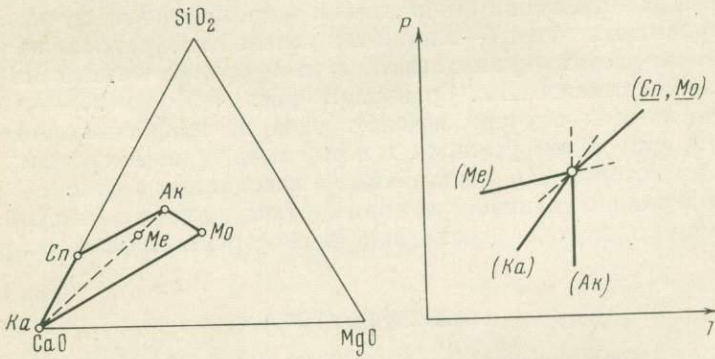
Четвертая инвариантная точка — точка равновесного сосуществования монтичеллита, акерманита, спуррита (Cn) $Ca_5(SiO_4)_2CO_3$, мервинита (Me) $Ca_3Mg(SiO_4)_2$, кальцита и углекислоты (фиг. 5, точка 4). По Уолтеру (Walter, 1965), эта точка располагается при температуре около $820^\circ C$ и давлении менее 68 атм . Фигуративные точки фаз здесь также являются вершинами симметричного гептаэдра, но в отличие от предыдущего случая компланарными являются не только фигуративные точки фаз, располагающиеся на четырехугольной грани, но и фигуративные точки еще одной четверки фаз — Ka , Me , Ak и CO_2 . Таким образом, инвариантная точка 4



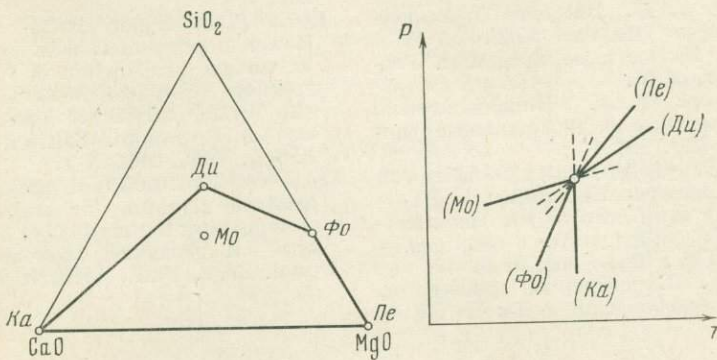
Фиг. 6. Инвариантная точка 1 в условиях избытка CO_2



Фиг. 7. Инвариантная точка 2 в условиях избытка CO_2

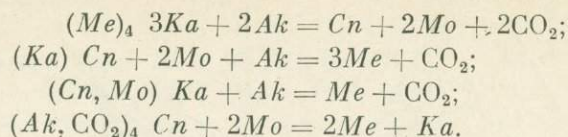


Фиг. 8. Инвариантная точка 3 в условиях избытка CO_2



Фиг. 9. Инвариантная точка 4 в условиях избытка CO_2

принадлежит к типу IV-9 (с четырьмя индифферентными фазами). Моновариантным кривым соответствуют следующие фазовые реакции:



По поводу инвариантных точек в системе $CaO - MgO - SiO_2 - CO_2$ необходимо, однако, сделать одну существенную оговорку. А именно, во всем предыдущем рассмотрении предполагалось, что углекислота ведет себя аналогично всем прочим фазам. Из этого вытекала необходимость считаться с возможностью наличия равновесных фазовых ассоциаций, не включающих углекислоты — таких ассоциаций, которые в присутствии свободной CO_2 становятся неустойчивыми (например, для инвариантной точки I ассоциаций, содержащих монтичеллит в условиях давлений, больших, нежели давления на кривых $(Ak)_1$ и $(Du)_1$).

Чаще, однако, в подобных системах приходится считаться с обязательным участием в равновесии углекислоты как самостоятельной фазы. И в природных процессах термального метаморфизма карбонатных пород, и при экспериментальном изучении реакций карбонатазации — декарбонатазации всегда присутствует газообразная (или «флюидная» в широком смысле этого слова) фаза, частично или полностью состоящая из углекислоты. Тогда ассоциации фаз, не включающие CO_2 , теряют свое значение; например, на $P-T$ -диаграмме инвариантной точки I исчезает одна из стабильных ветвей двустороннего луча реакции $(Ka, CO_2)_1$, а именно та ветвь, на которой кальцит является индифферентной фазой, а CO_2 неустойчива. Если углекислота является избыточной фазой, присутствующей во всех равновесных ассоциациях, последние можно изобразить на плоскости в рамках тройной системы $CaO - MgO - SiO_2$. Фигуративные точки фаз и схема расположения стабильных и метастабильных лучей в окрестностях инвариантных точек I—4 для этих условий изображены на фиг. 6—9. Инвариантные точки принадлежат в этом случае к типам III-10, III-4, III-2 и III-3 соответственно. Сравнивая фиг. 6—9 с фиг. 2—5, можно отметить, что во всех случаях исчезает одна из стабильных ветвей моновариантной кривой той реакции, в которой не принимает участия CO_2 — та ветвь, на которой CO_2 неустойчива в ассоциации с фазами, участвующими в этой моновариантной реакции (другая ветвь, на которой в четверной системе углекислота играла роль индифферентной фазы, сохраняется).

ЛИТЕРАТУРА

- Ашкингузе В. Г. Многоугольники и многогранники. — В кн. «Энциклопедия элементарной математики». Кн. IV. Физматгиз, 1963.
- Кокстер Г. С. М. Введение в геометрию. Изд-во «Наука», 1966.
- Ниггли П. Магма и ее продукты. Госгеолиздат, 1946.
- Скрейнмаксер Ф. А. Нонвариантные, моновариантные и дивариантные равновесия. ИЛ, 1948.
- Walter L. S. Experimental studies on Bowen's decarbonation series: I. PT — univariant equilibria of the «monticellite» and «akermanite» reactions. — Amer. J. Sci., 1963, 261, № 5.
- Walter L. S. Experimental studies on Bowen's decarbonation series: II. PT — univariant equilibria of the reaction: forsterite + calcite-monticellite + periclase + CO_2 . — Amer. J. Sci., 1963, 261, № 8.
- Walter L. S. Experimental studies on Bowen's decarbonation series: III. Pt — univariant equilibrium of the reaction: spurrite + monticellite-mervinite + calcite and analysis of assemblages found at Crestmore, California. — Amer. J. Sci., 1965, 263, N 1.
- Zen E-an. Construction of pressure — temperature diagrams for multicomponent systems after the method of Schreinemakers — a geometric approach. — U. S. Geol. Surv. Bull., 1966, N 1225.

СО Д Е Р Ж А Н И Е

<i>М. А. Богомолов</i> Об известковых скарнах магматической стадии	5
<i>И. Н. Говоров</i> К термодинамике процесса грейзенизации алюмосиликатных пород	15
<i>А. А. Годовиков</i> Некоторые химико-минералогические особенности эклогитов разного типа	28
<i>И. П. Иванов, В. Ф. Гусьнин, Ю. Е. Горбатый, М. Б. Эпельбаум, М. А. Глаголева</i> К вопросу о гидротермальном синтезе гидроксил-содалита и карбонат-содалита	50
<i>С. П. Кориковский</i> Влияние глубинности на парагенезисы недосыщенных K_2O высокоглиноземистых метапелитов	59
<i>С. М. Кравченко</i> Кислотно-основное взаимодействие компонентов при фракционировании базальтовых магм	88
<i>Л. Д. Куршакова</i> Экспериментальное изучение реакции геденбергит + волластонит = андрадит + кварц	99
<i>В. П. Логинов</i> Контактные изменения граувакковых песчаников около ультраосновного массива Южный Крака на Южном Урале	116
<i>А. А. Маракушев</i> Энергия кристаллической решетки и термодинамическая устойчивость минералов	132
<i>Г. Т. Остапенко</i> О химическом равновесии упруго деформированного твердого тела с флюидом	169
<i>Н. Н. Перцев</i> Парагенезисы при последовательном минералообразовании	177
<i>Л. Л. Перчук</i> Термодинамические условия гранитизации метапелитовых толщ	188
<i>В. В. Федькин</i> Анализ парагенезисов ставролита	214
<i>Л. И. Шабьнин</i> Некоторые вопросы послемагматического скарнообразования в доломитовых контактах гипабиссальной фации	255
<i>М. Б. Эпельбаум, Ю. Е. Горбатый, В. Ф. Гусьнин, И. П. Иванов</i> Исследование натриевых содалитов с различными внутрикрасными анионами	269
<i>В. В. Доливо-Добровольский</i> Типы инвариантных точек физико-химических систем и геометрия порядка	281

CONTENTS

<i>M. A. Bogomolov</i>	
Calc skarns of magmatic studies	5
<i>I. N. Govorov</i>	
On the thermodynamic process of greizen of aluminium-siliceous rocks . . .	15
<i>A. A. Godovikov</i>	
Some chemical-mineralogical properties of eclogites of variable types	28
<i>I. P. Ivanov, V. F. Gusynin, Ju. Je. Gorbatyi, M. B. Epelbaum, M. A. Glagoleva</i>	
About the question of the hydrothermal synthesis of hydroxide-sodalite and carbonate-sodalite	50
<i>S. P. Korikovskiy</i>	
Influence of depth on the parageneses undersaturated K_2O alumina-rich metapelites	59
<i>S. M. Kravchenko</i>	
Acid/basic interaction of components at the fractionation of basaltic magmas . .	88
<i>L. D. Kurshakova</i>	
Experimental study of the reaction gedenbergite + wollastonite-andradite + quartz	99
<i>V. P. Loginov</i>	
Contact metamorphism of grauwakka sandstones near massive of ultra-basic rocks Iyuzhnyi Krak in South Ural	116
<i>A. A. Marakushev</i>	
Energy of crystal lattice and thermodynamic stability of minerals	132
<i>G. T. Ostapenko</i>	
Chemical equilibrium deformed solid with fluid	169
<i>N. N. Pertsev</i>	
Mineral parageneses of consequent mineralization	177
<i>L. L. Perchuk</i>	
Thermodynamic conditions of granitization of metapelitic layers	188
<i>V. V. Fed'kin</i>	
Analyses of parageneses of staurolite	214
<i>L. I. Shabynin</i>	
Some questions of postmagmatic formation of skarns in dolomite contacts hypobissal facies	255
<i>M. B. Epelbaum, Ju. Je. Gorbatyi, V. F. Gusynin, I. P. Ivanov.</i>	
Research of sodium sodalites with variable inner framework aniones	269
<i>V. V. Dolivo-Dobrovolsky</i>	
The types of univariant points in physiko-chemical systems and the geometry of order	281

УДК 552.322.2

Об известковых скарнах магматической стадии. М. А. Богомолов. В кн. «Очерки физико-химической петрологии», т. II. Изд-во «Наука», 1970.

Рассматриваются условия образования известковых скарнов магматической стадии на малых глубинах. Библи. 12 назв. Илл. 8.

УДК 552.162

К термодинамике процесса грейзенизации алюмосиликатных пород. И. Н. Говоров. В кн. «Очерки физико-химической петрологии», т. II. Изд-во «Наука», 1970.

Приводятся приблизительные термодинамические расчеты реакций грейзенизации алюмосиликатных пород, сопровождающихся широким привнесом-выносом компонентов. Подтверждается предположение о кислотном характере грейзениковых процессов. Намечаются поля устойчивости грейзениковых минералов — топаза, мусковита, биотита и др. Библи. 35 назв. Илл. 3.

УДК 552.43

Некоторые химико-минералогические особенности эклогитов разного типа. А. А. Годовиков. В кн. «Очерки физико-химической петрологии», т. II. Изд-во «Наука», 1970.

Рассматривается химизм кианитовых и бескианитовых эклогитов. На однопитных петрохимических диаграммах проводится сопоставление и предпринимается попытка наметить границы обоих типов эклогитов. Табл. 9. Библи. 43 назв. Илл. 10.

УДК 549.67.07

К вопросу о гидротермальном синтезе гидроксил-содалита и карбонат-содалита. И. П. Иванов, В. Ф. Гусьнин, Ю. Е. Горбатов, М. Б. Эпельбаум, М. А. Глаголева. В кн. «Очерки физико-химической петрологии», т. II. Изд-во «Наука», 1970.

В системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ исследовалась устойчивость гидроксил-содалита. Найдена температура его разложения в воде, равная $825 \pm 5^\circ \text{C}$, необычно высокая для водных алюмосиликатов. Тщательный контроль (оптика, рентген, ИКС, ДТА, ТГА и др.) полученной фазы показал, что гидроксил-содалит содержит в своем составе CO_3^{2-} ион. Попытка синтезировать чистый гидроксил-содалит, т. е. чисто водный (навеска, раствор, а также все операции заполнения, заварки золотых ампул проводились в среде аргона), при различных температурах ($450 - 750^\circ$) в опытах различной длительности (от 8 до 200 час) в растворах различной концентрации NaOH (от 0 до 46) из различных исходных навесок (кристаллические фазы, аморфные смеси, стекла и т. д.) не дала ожидаемого. Во всех без исключения опытах получен либо содалит, содержащий в своем составе CO_2 , NO_2 , SO_2 и т. д. в зависимости от способа приготовления исходных смесей и неизбежно вносимых загрязнений, либо нефелин со 100%-ным выходом (при отсутствии кислотных анионов, в опытах со стеклами содалитового состава).

В гидротермальных условиях впервые был специально синтезирован карбонат-содалит, интересный и с геологической точки зрения (вероятность его образования в природных условиях, где нет недостатка в углекислоте, затем соотношение собственно содалита с карбонат-содалитом, нозеаном, гаюином и т. д.), и с точки зрения кристаллохимии (интересно включение в исключительно симметричный содалитовый «фонарь» из тетраэдров плоской молекулы CO_3^{2-}). Табл. 2. Библи. 10 назв. Илл. 6.

УДК 552.43 + 552.18

Влияние глубинности на парагенезис недосыщенных K_2O высокоглиноземистых метапелитов. С. П. Кориковский. В кн. «Очерки физико-химической петрологии», т. II. Изд-во «Наука», 1970.

В недосыщенных K_2O метапелитовых сланцах широко развит жедрит, но отсутствуют мусковит и ортоклаз. Температурный интервал ставролит-хлоритовой субфации гораздо шире, чем в условиях насыщения калием; высокотемпературная часть ставролитовой фации представлена ставролит-кордиеритовой субфацией в андалузитовых комплексах и кианит-жедрит-ставролитовой — в кианитовых комплексах. С ростом давления верхняя граница устойчивости ставролита смещается в область более высоких температур, и ставролит разлагается не на кордиерит + гранат + андалузит (силлиманит), а на жедрит + гранат + кианит (силлиманит). Наиболее высокотемпературной фацией в малоглубинных условиях является гранат-кордиеритовая (с жедритом или гиперстеном), в более глубоких комплексах — жедрит-силлиманитовая, далее сменяющаяся гиперстен-силлиманитовой. Библи. 40 назв. Илл. 9.

УДК 552.3 + 550.4

Кислотно-основное взаимодействие компонентов при фракционировании базальтовых магм. С. М. Кравченко. В кн. «Очерки физико-химической петрологии», т. II. Изд-во «Наука», 1970.

Концепция кислотно-основного взаимодействия компонентов Д. С. Коржинского позволяет установить закономерные соотношения концентраций микрокомпонентов в продуктах дифференциации базальтовых магм. Установлено, что при формировании дифференцированных серий ряд компонентов фракционировался при постоянных значениях комбинированных коэффициентов распределения. Это обуславливает важную роль степенной функции как инструмента анализа соотношений микрокомпонентов. При образовании дифференцированных силлов в ходе кристаллизации толстовой (Скергаард) и щелочной оливин-базальтовой магмы (Каменка, Джек Блек) комбинированные коэффициенты распределения ряда микрокомпонентов были различными. При кристаллизации щелочной оливин-базальтовой магмы коэф-

коэффициенты распределения наиболее щелочных компонентов были большими, наименее щелочных — меньшими, чем при кристаллизации толеитовой магмы. Сравнительный анализ толеитовых и оливин-базальтовых эффузивных серий (Курильские о-ва, Малый Кавказ и др.) позволил установить, что изменение концентраций калия, тория и урана подчиняются соотношениям, вытекающим из концепции кислотно-основного взаимодействия. Соотношения же концентраций калия и рубидия в дифференциатах различных взаимодействий. Соотношения же обратными, что предположительно объясняется инверсией температур плавления силикатов калия и рубидия. Экспериментальное определение комбинированного коэффициента распределения одного из компонентов позволяет рассчитать коэффициенты распределения других компонентов, фракционирующихся при постоянных значениях названных коэффициентов. Низкие значения комбинированных коэффициентов распределения и их относительное постоянство при фракционировании базальтовых магм характерны для K, Rb, U, Th, Pb, Zr, Nb, Be и др., что обуславливает ведущую роль кинетики кристаллизации в распределении и объясняет их «некогерентность». Табл. 1. Библ. 36 назв. Илл. 4.

УДК 541.123.6/7

Экспериментальное изучение реакции геденбергит + волластонит = андрадит + кварц. Л. Д. Курьяков. В кн. «Очерки физико-химической петрологии», т. II. Изд-во «Наука», 1970.

Реакция исследована в температурном интервале 500—600° С с использованием окислительно-восстановительных буферов ($\text{BaO}_2 - \text{BaO}$, $\text{Cu}_2\text{O} - \text{Cu}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_3\text{O}_4$, $\text{NiO} - \text{Ni}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{Fe}$, $\text{MnO} - \text{Mn}$). В результате определены границы устойчивости ассоциации андрадит + кварц: $t = 500^\circ$ и $P_{\text{O}_2} = 10^{-17}$, $t = 600^\circ$ и $P_{\text{O}_2} = 10^{-13}$. Экспериментально реакционно удалось осуществить только в одном направлении: геденбергит + волластонит \rightarrow андрадит + кварц, тогда как обратное замещение андрадита геденбергитом не удалось осуществить даже с применением сильно восстановительного буфера $\text{MnO} - \text{Mn}$. Это находится в соответствии с природными взаимоотношениями минералов: на скарных месторождениях обычна андрадитизация геденбергита, тогда как обратных соотношений не наблюдается. Табл. 8. Библ. 15 назв. Илл. 4.

УДК 552.161 + 552.46

Контактные изменения граувакковых песчаников около ультраосновного массива Южный Крака на Южном Урале. В. П. Логинов. В кн. «Очерки физико-химической петрологии», т. II. Изд-во «Наука», 1970.

Контактные изменения около крупного лакколитообразного плутона Южный Крака дунит-перидотитового состава выражаются в основном одинаково как в грауваках $D_3^1 - D_3^2$ образующих пологий лежащий бок плутона (у дер. Яумбаево, на южном склоне долины руч. Кайуй), так и в спилитах «останцов кровли» его висячего бока. У самого контакта с полностью серпентинизированными перидотитами наблюдается узкая (мощностью 0,1—0,2 м) зона диоксид-гроссуляровых пород, которая дальше от контакта сменяется зоной диоксид-пренитовых либо пренитовых с реликтовым пикнонитом (в диабазах) и далее — тремолит-пренитовых пород (мощностью 0,2—0,3 м). Еще дальше от контакта (в зоне мощностью до 1—1,3 м) в граувакковых песчаниках развилась ассоциация кварца, альбита, тремолита, стильномелана, хлорита и сфена с образованием порфиробластов и редких тонких прожилков, сложенных в основном первыми двумя минералами. Изменения в химическом составе граувакковых песчаников с приближением к контакту с гипербазитами выразились в прогрессирующем уменьшении содержания кремния и щелочей, в небольшом увеличении содержания алюминия и в очень резком возрастании содержания кальция.

Вблизи описываемых контактов отсутствуют выходы каких-либо дайковых и интрузивных пород иного состава, гидротермальных растворов которых можно было бы приписать метаморфизирующую роль. В самих серпентинитах также нет никаких признаков контактового (биметасоматического) изменения. Табл. 3. Библ. 26 назв. Илл. 8.

УДК 548.32.549.0

Энергия кристаллической решетки и термодинамическая устойчивость минералов. А. А. Маркушев. В кн. «Очерки физико-химической петрологии», т. II. Изд-во «Наука», 1970.

Рассматривается, в зависимости от температуры, энергия кристаллических решеток, выраженная посредством реакций разложения минералов на ионный газ (собственно энергия решетки) и на одноатомный газ (энергия атомизации). С энергией кристаллических решеток однозначно коррелируются физические свойства минералов (твердость, показатели преломления, коэффициенты сжимаемости и теоретического расширения и др.), но термодинамическую устойчивость минералов эта величина не определяет. На ряде примеров показывается несостоятельность широко распространенных в минералогии попыток связать термическую или химическую устойчивость минералов с энергией их кристаллических решеток. Высокая или низкая энергия кристаллической решетки минералов обусловлена различным химическим составом составляющих минералы атомов. Но характер этого состава сохраняется в той или иной мере при переходе атомов в раствор, расплав или продукты разложения минералов, в которых образуются соответственно сильные или слабые связи между атомами, причем энергетический эффект перехода не находится в прямой зависимости от величины энергии кристаллической решетки минералов. Показателем термодинамической устойчивости являются тепловые эффекты равновесных процессов плавления, растворения или превращения минералов, которые приблизительно равны изменению свободной энергии при 0°K ($\Delta H_T^0 \approx \Delta Z_0^0$). В результате намечаются однозначные зависимости теплового эффекта и температуры плавления, теплоты растворения и растворимости и т. д. в рядах однотипных соединений. Области термодинамической устойчивости многих минералов определяются в работе с помощью свободных энергий их атомизации и приведенных эффективных изобарных потенциалов, выраженных в зависимости от температуры и давления. Табл. 19. Библ. 14 назв. Илл. 8.

О химическом равновесии упруго деформированного твердого тела с флюидом. Г. Т. Остапенко. В кн. «Очерки физико-химической петрологии», т. II. Изд-во «Наука», 1970.

Кратко излагаются основные положения теории Дж. В. Гиббса о химическом равновесии упруго деформированного твердого тела с соприкасающимся с ним флюидом. Показывается, что в этом случае может быть введено понятие химического потенциала вещества твердого тела в самом твердом теле, которое относится не ко всему твердому телу, а к его поверхности на границе с этим флюидом.

На примере равновесия твердое тело — пар в присутствии инертного газа дается наглядное доказательство того вывода (следующего из теории Дж. В. Гиббса), что одинаковые термодинамические свойства однородно деформированного твердого тела не означают одинаковой способности компонента твердого тела покидать последнее, если давление в соприкасающихся флюидах не остается одним и тем же.

Рассматриваются некоторые вопросы теории метаморфизма, где используются положения о химическом равновесии твердого тела с флюидом. Библи. 16 назв. Илл. 2.

УДК 552.162

Парагенезисы при последовательном минералообразовании. Н. Н. Перцев. В кн. «Очерки физико-химической петрологии», т. II. Изд-во «Наука», 1970.

Рассмотрены условия сохранения равновесий в системах при последовательном минералообразовании. Природные минеральные ассоциации образуются в течение определенных отрезков времени, на протяжении которых условия изменяются в определенных пределах. При изменении внешних условий претерпевают изменение и равновесные минеральные ассоциации.

Последовательность развития минералов не является признаком их неравновесности. Последовательное развитие минералов в ассоциациях не является неизменным признаком прерыва минералообразования. Библи. 8 назв. Илл. 6.

УДК 552.42 : 552.11

Термодинамические условия гранитизации метапелитовых толщ. Л. Л. Перчук. В кн. «Очерки физико-химической петрологии», т. II. Изд-во «Наука», 1970.

На базе ряда экспериментальных исследований предпринята попытка расчета приближенных зависимостей растворимости воды в гранитном расплаве при разных значениях температуры, общего давления и давления воды. Рассмотрены различные сечения диаграмм растворимости. На этой основе произведен приближенный расчет кривых плавления при постоянстве общего давления, но при переменности всех других параметров. Установлено незначительное влияние общего давления на $T - P_{H_2O}$ условия плавления. Оценено влияние целочности и состава пород на температуру плавления (кристаллизации) гнейсов или гранитов. Предложены две модели гранитизации метапелитов. Первая осуществляется при возрастании парциального давления воды в гранулитовой фации. При этом возникают преимущественно палингенные гранитные массивы низкой щелочности (Украина, Кольский полуостров и др.) Вторая модель возможна при снижении P_{H_2O} , но возрастании температуры. Она может осуществляться в зональных метаморфических комплексах. В этом случае мигматизация наиболее интенсивно должна проявляться в гранулитах в низкотемпературных амфиболитах. А в промежуточных зонах должны быть широко развиты граниты.

Предложенные модели подробно рассматриваются на примере ряда метаморфических комплексов, для которых имеются аналитические данные по распределению компонентов между сосуществующими минералами для оценки внешних условий (T, P, P_{H_2O}) гранитизации и метаморфизма. На базе выведенных в работе диаграмм по $T - P - P_{H_2O}$ зависимостям растворимости воды в кислых расплавах намечена связь между интенсивностью послемагматических гидротермальных процессов, глубиной интрузии и температурой их кристаллизации. Табл. 5. Библи. 68 назв. Илл. 17.

УДК 552.4

Анализ парагенезисов ставролита. В. В. Федькин. В кн. «Очерки физико-химической петрологии», т. II. Изд-во «Наука», 1970.

В работе обобщаются данные о парагенезисах и химических составах ставролита из различных метаморфических комплексов. Проведена корреляция железистости наиболее распространенных пар с учетом зависимости ее от температуры. На этой основе построена качественная диаграмма устойчивости ставролита в кварцсодержащих породах в координатах давление на твердые фазы — химический потенциал воды.

По экспериментальным данным намечена схема минеральных фаций ставролитсодержащих пород в координатах давление — температура. Табл. 5. Библи. 96 назв. Илл. 18.

УДК 552.322.2

Некоторые вопросы послемагматического скарнообразования в доломитовых контактах гипабиссальной фации. Л. И. Шабунин. В кн. «Очерки физико-химической петрологии», т. II. Изд-во «Наука», 1970.

Рассмотрены различия минеральных ассоциаций послемагматических скарнов в доломитовых и известняковых контактах интрузий и вопрос о различиях условий их образования по относительной подвижности магния и кальция. Автор приходит к выводу, что существовавшее ранее представление о смене относительной подвижности указанных двух компонентов на переходе от магматической к послемагматической стадии процесса скарнообразования нельзя считать достаточно доказанным. Одновременно показано, что принципиальная возможность образования в гипабиссальной фации непосредственно по доломитам биметасоматических известняковых скарнов, а также послемагматических магниезальных скарнов остается недоказанной и неясной. Библи. 35 назв.

Исследование натриевых содалитов различными внутрикаркасными анионами. М. Б. Эпельбаум, Ю. Е. Горбатов, В. Ф. Гусынин, И. П. Иванов. В кн. «Очерки физико-химической петрологии», т. II. Изд-во «Наука», 1970.

В статье изложены результаты рентгеновских, спектральных и термических исследований натриевых содалитов, содержащих различные внутрикаркасные анионы: Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , S^{2-} .

Определены размеры ячейки и пространственные группы указанных содалитов. Рассмотрены их инфракрасные спектры поглощения. Показана возможность определения по ИК-спектрам примесей комплексных анионов. Термические исследования выявили характерные особенности Cl^- , NO_3^- и CO_3^{2-} содалитов. Обнаружены и подтверждены высокотемпературными рентгеновскими исследованиями полиморфные превращения Cl^- - и NO_3^- - содалитов при нагревании их в атмосферных условиях.

Полученные данные могут быть использованы для идентификации натриевых содалитов. Табл. 5. Библ. 15 назв. Илл. 7.

УДК 552.11

Типы инвариантных точек физико-химических систем и геометрия порядка. В. В. Долово-Добровольский. В кн. «Очерки физико-химической петрологии», т. II. Изд-во «Наука», 1970.

Рассматривается топология четырехкомпонентных систем. Инвариантные точки в этих системах подразделяются на классы шестивершинника, пятивершинника и четырехвершинника. В каждом классе выделяются подклассы, соответствующие комбинаторным типам многогранников. Общее число различных типов инвариантных точек равно 68, из которых 4 типа являются общими и 64 — частными. В качестве примера рассматривается система $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{CO}_2$. Табл. 4. Библ. 8 назв.



Очерки физико-химической петрологии, т. II

*Утверждено к печати
Институтом физики твердого тела*

Редактор С. П. Кориковский
Технический редактор П. С. Кашина

Сдано в набор 29/IV-1970 г.
Подписано к печати 15/IX-1970 г.
Формат 70×108¹/₁₆. Бумага № 2. Усл. печ. л. 27,1
Уч.-изд. л. 25. Тираж 1500. Т-14434. Тип. зак. 595

Цена 1 р. 88 к.

Издательство «Наука»
Москва К-62, Подосенский пер., 21

2-я типография издательства «Наука»
Москва Г-99, Шубинский пер., 10

ИСПРАВЛЕНИЯ И ОПЕЧАТКИ К СТАТЬЕ М. Н. ГОДЛЕВСКОГО И В. К. СТЕПАНОВА
 «ДИФФЕРЕНЦИАЦИЯ БАЗАЛЬТОИДНЫХ ИНТРУЗИЙ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ПОДВИЖНОСТИ
 FeO и SiO₂» В ТОМЕ I «ОЧЕРКОВ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ ПЕТРОЛОГИИ»

Страница	Строка	Напечатано	Должно быть																																																																																				
23	Табл. 1	Al ₂ O ₃	$\frac{1}{2}$ Al ₂ O ₃																																																																																				
24	25 сн.																																																																																						
27	Табл. 3	табл. 2, Матрица для расчета моновариантных равнове- сий в пикритовом габбро- долерите горы Черной	табл. 1, Матрица для расчета моновари- антных равновесий в феррогипер- стеновом гортонолитовом ферро- габбро Аламджахской интрузии																																																																																				
		<table border="1"> <thead> <tr> <th>Минерал</th> <th>MgO</th> <th>CaO</th> <th>$\frac{1}{2}$Al₂O₃</th> <th>FeO</th> <th>SiO₂</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td><i>Ol</i>₇₀</td> <td>0,66</td> <td>—</td> <td>—</td> <td>0,34</td> <td>1</td> </tr> <tr> <td><i>Hyp</i>₁₈</td> <td>0,82</td> <td>—</td> <td>—</td> <td>0,18</td> <td>1</td> </tr> <tr> <td><i>Di</i>_{11,5}</td> <td>0,85</td> <td>1</td> <td>—</td> <td>0,215</td> <td>2</td> </tr> <tr> <td><i>Spl</i>₄₉</td> <td>0,51</td> <td>—</td> <td>2</td> <td>0,49</td> <td>—</td> </tr> <tr> <td><i>Pl</i>₈₈</td> <td>—</td> <td>0,88</td> <td>1,88</td> <td>—</td> <td>2,12</td> </tr> <tr> <td><i>L</i></td> <td>1,4</td> <td>1</td> <td>1,7</td> <td>0,68</td> <td>3,9</td> </tr> </tbody> </table>	Минерал	MgO	CaO	$\frac{1}{2}$ Al ₂ O ₃	FeO	SiO ₂	<i>Ol</i> ₇₀	0,66	—	—	0,34	1	<i>Hyp</i> ₁₈	0,82	—	—	0,18	1	<i>Di</i> _{11,5}	0,85	1	—	0,215	2	<i>Spl</i> ₄₉	0,51	—	2	0,49	—	<i>Pl</i> ₈₈	—	0,88	1,88	—	2,12	<i>L</i>	1,4	1	1,7	0,68	3,9	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Минерал</th> <th>MgO</th> <th>CaO</th> <th>$\frac{1}{2}$Al₂O₃</th> <th>FeO</th> <th>SiO₂</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td><i>Ol</i>₇₀</td> <td>0,60</td> <td>—</td> <td>—</td> <td>1,40</td> <td>1</td> </tr> <tr> <td><i>Hyp</i>₃₀</td> <td>0,40</td> <td>—</td> <td>—</td> <td>0,60</td> <td>1</td> </tr> <tr> <td><i>Di</i>₅₄</td> <td>0,46</td> <td>1</td> <td>—</td> <td>0,54</td> <td>2</td> </tr> <tr> <td><i>Spl</i>₄₅</td> <td>0,55</td> <td>—</td> <td>2</td> <td>0,45</td> <td>—</td> </tr> <tr> <td><i>Pl</i>₄₇</td> <td>—</td> <td>0,47</td> <td>1,47</td> <td>—</td> <td>2,53</td> </tr> <tr> <td><i>L</i></td> <td>0,9</td> <td>1</td> <td>1,4</td> <td>1</td> <td>4</td> </tr> </tbody> </table>	Минерал	MgO	CaO	$\frac{1}{2}$ Al ₂ O ₃	FeO	SiO ₂	<i>Ol</i> ₇₀	0,60	—	—	1,40	1	<i>Hyp</i> ₃₀	0,40	—	—	0,60	1	<i>Di</i> ₅₄	0,46	1	—	0,54	2	<i>Spl</i> ₄₅	0,55	—	2	0,45	—	<i>Pl</i> ₄₇	—	0,47	1,47	—	2,53	<i>L</i>	0,9	1	1,4	1	4
Минерал	MgO	CaO	$\frac{1}{2}$ Al ₂ O ₃	FeO	SiO ₂																																																																																		
<i>Ol</i> ₇₀	0,66	—	—	0,34	1																																																																																		
<i>Hyp</i> ₁₈	0,82	—	—	0,18	1																																																																																		
<i>Di</i> _{11,5}	0,85	1	—	0,215	2																																																																																		
<i>Spl</i> ₄₉	0,51	—	2	0,49	—																																																																																		
<i>Pl</i> ₈₈	—	0,88	1,88	—	2,12																																																																																		
<i>L</i>	1,4	1	1,7	0,68	3,9																																																																																		
Минерал	MgO	CaO	$\frac{1}{2}$ Al ₂ O ₃	FeO	SiO ₂																																																																																		
<i>Ol</i> ₇₀	0,60	—	—	1,40	1																																																																																		
<i>Hyp</i> ₃₀	0,40	—	—	0,60	1																																																																																		
<i>Di</i> ₅₄	0,46	1	—	0,54	2																																																																																		
<i>Spl</i> ₄₅	0,55	—	2	0,45	—																																																																																		
<i>Pl</i> ₄₇	—	0,47	1,47	—	2,53																																																																																		
<i>L</i>	0,9	1	1,4	1	4																																																																																		
28	1 св.	2 (<i>Hyp</i>):0,363 <i>Ol</i> + 3,32 <i>Di</i> + 2,82 <i>Spl</i>	(<i>Hyp</i>):0,363 <i>Ol</i> + 3,32 <i>Di</i> + 2,82 <i>Spl</i>																																																																																				
29	1 сн.	массы ее положения	массы от ее положения																																																																																				
30	7 св.	В. С. Соловьев	В. С. Соболев																																																																																				
30	13 св.	(Fe ₂ O ₃ = FeO =	(Fe ₂ O ₃ + FeO =																																																																																				
30	25 св.	<i>Ol</i>) :	(<i>Ol</i>) :																																																																																				
36	8 св.	В. С. Соколов	В. С. Соболев																																																																																				

17790

135475450730 - 51723