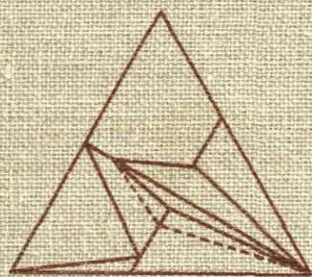


---

**ОЧЕРКИ  
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ  
ПЕТРОЛОГИИ**

---



АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
ИНСТИТУТ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ МИНЕРАЛОГИИ

# ОЧЕРКИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ ПЕТРОЛОГИИ

Выпуск XI

18458



---

ИЗДАТЕЛЬСТВО "НАУКА"

МОСКВА 1983



Сборник объединяет ряд статей, посвященных теоретическому и экспериментальному исследованию актуальных проблем физико-химической петрологии. Обсуждаются вопросы строения и свойств силикатных расплавов в присутствии сложного флюида, экспериментальные данные по фазовому соответствию в системах железо-магнезиальных минералов переменного состава, проблема образования и оруденения различных типов метасоматитов. Ряд статей посвящен геологическому приложению полученных теоретических и экспериментальных выводов, вопросам методики и техники эксперимента.

Ответственные редакторы

В.А. ЖАРИКОВ, В.В. ФЕДЬКИН

---

Очерки физико-химической петрологии

Вып. XI

Утверждено к печати Институтом экспериментальной минералогии АН СССР

Редактор *Т.А. Николаева*. Художественный редактор *М.В. Версоцкая*  
Технические редакторы *Н.М. Петракова, И.И. Джиоева*  
Корректор *Т.И. Шеповалова*

ИБ № 27251

Подписано к печати 26.08.83. Т — 16453. Формат 70 X 100/16. Бумага офсетная № 1  
Печать офсетная. Усл. печ. л. 18,2. Усл. кр.-отг. 18,2. Уч.-изд. л. 21,0  
Тираж 700 экз. Тип. зак. 627. Цена 3р. 60к.

Издательство "Наука", 117864 ГСП-7, Москва В-485, Профсоюзная ул., д. 90  
Ордена Трудового Красного Знамени 1-я типография издательства "Наука"  
199034, Ленинград В-34, 9-я линия, 12

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Очередной сборник трудов сотрудников Института экспериментальной минералогии АН СССР отражает последние результаты проведенных исследований в области теоретического и экспериментального моделирования природных процессов в гидротермальных, магматических и метасоматических минеральных системах, а также в области методических разработок и приложения экспериментальных данных к изучению природных объектов. В сборнике достаточно четко прослеживается тематическая принадлежность этих исследований.

Теоретическим вопросам математического моделирования минеральных равновесий на основе справочных термодинамических данных посвящены две статьи. В статье И.П. Иванова рассматриваются вопросы математического моделирования метасоматических процессов стадии кислотного выщелачивания алюмосиликатных пород на основе имеющихся термодинамических констант минералов и водных растворов электролитов при высоких параметрах (до  $300^{\circ}\text{C}$ ). Расчеты, выполненные в модельной системе  $\text{K}-\text{Na}-\text{Al}-\text{Si}$ -водно-солевой раствор методом минимизации свободной энергии Гиббса, позволили выявить стабильные граничные реакции, разделяющие минеральные ассоциации в зависимости от  $T$ ,  $P$  и химических потенциалов вполне подвижных компонентов, определить состав равновесного раствора, наметить ряды дифференциальной подвижности химических компонентов, оценить на количественной основе физико-химические условия образования данных метасоматитов.

Во второй работе (В.А. Покровский, И.П. Иванов) с помощью ЭВМ исследованы различного типа фазовые диаграммы состояния модельной гидротермальной системы  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ :  $T-P$ ,  $T-X$ ,  $T-\mu_i$ ,  $\mu_i-X$ ,  $\mu_i-\mu_j$ . Эти данные дают всестороннюю характеристику фазовых соотношений в описанной системе, разработанный метод исследования представляется весьма перспективным. По мере накопления термодинамических констант минералов, растворов и газов при высоких параметрах он составит основу теоретического изучения условий образования минералов не только в более сложных модельных системах, но и в природных условиях.

Экспериментальное изучение минеральных систем требует постоянного совершенствования и разработки новой аппаратуры и методик. Проблеме работы кислородных буферов в установках высокого газового давления посвящена статья Г.Я. Королькова. В ней впервые приведены данные исследования особенностей работы буферных минеральных равновесий при  $T = 800-1200^{\circ}\text{C}$  и  $P = 5-6$  кбар.

Экспериментальные исследования при высоких температурах и давлениях не могут быть проведены без высокоточного анализа микроколичеств вещества, жидкой и газовой фазы. Методика такого анализа на все петрогенные компоненты применительно к флюидному раствору, формирующемуся в модельных опытах по флюидно-магматическому взаимодействию, подробно описана в статье Т.П. Саловой с соавторами.

В ряде статей сборника рассматриваются вопросы, связанные с процессами магматизма. В статье Л.Л. Перчука, посвященной экспериментальному изучению явлений плавления в базальтовой системе, приведены первые данные по обработке продуктов опытов, проведенных при  $P = 15$  кбар в присутствии воды. Разработана методика оценки ликвидуса по составу кристаллизующегося клинопироксена. Приводятся данные по растворимости воды в насыщенном расплаве.

Новые экспериментальные данные по ликвации в боросиликатной системе приведены в статье Л.Д. Куршаковой и В.И. Тихомировой. Ими обнаружено расслоение расплава в системах  $\text{SiO}_2\text{--B}_2\text{O}$  и  $\text{SiO}_2\text{--KIII--B}_2\text{O}_3$ , обсуждается роль этих явлений в дифференциации гранитоидных магм и формировании скарново-боросиликатных месторождений. В другой статье Л.Д. Куршаковой охарактеризованы свойства гидротермальных растворов борной кислоты в области концентраций 0,1–10 моль/л.

Несколько работ сборника посвящено изучению свойств минералов переменного состава. Впервые экспериментально изучена область распада твердого раствора ортоклаза. Для трех серий щелочных полевых шпатов построены кривые стабильного сольвуса, сравнивается влияние структурного состояния и стехиометрии состава полевых шпатов на пределы распада их твердого раствора (статья В.Н. Зырянова). Зависимость положения полос поглощения на ИК-спектрах природных и синтетических шпинелей от их состава в системе  $\text{Mg--Fe--Cr--Al--O}$  выявлена в исследованиях И.Я. Некрасова и Е.Б. Бушуевой. Эти зависимости использованы для исследования изоморфизма природных хромшпинелидов из различных месторождений Якутии и Урала. К выводу о неидеальности твердого раствора тремолит-паргаситовой и тремолит-чермакитовой серий амфиболов пришли Л.В. Сипавина и Л.П. Плюснина в результате проведенного синтеза и изучения параметров элементарной ячейки этого минерала.

Три работы сборника направлены на решение различных проблем метаморфизма. Применение комплексного петрологического подхода к исследованию метаморфических пород, тщательный анализ химического состава сосуществующих минералов, использование новых экспериментальных данных по фазовому соответствию главных породообразующих минералов позволили В.В. Федькину с соавторами не только оценить термодинамические параметры (температуру, давление, режим летучих компонентов) метаморфизма древнейшего комплекса Северного Памира, но и проследить эволюцию этих параметров в ходе его прогрессивного и регрессивного развития.

В статье Л.Я. Арановича с позиции современной термодинамики твердых растворов рассмотрены свойства главных породообразующих минералов среднетемпературных метapelитов, выведены температурные зависимости свободной энергии Гиббса наиболее важных минеральных равновесий с участием биотита и граната. Эти данные позволяют более точно оценивать температуру, давление и режим воды при метаморфизме.

Вопросы применимости полиморфных модификаций силиката глинозема для оценок физико-химического режима метаморфизма рассматриваются в статье В.В. Федькина и Л.Ю. Яковлевой. В статье обращается внимание на возможность более широкой (по температуре и давлению) кристаллизации разновидностей  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  за счет структурных и химических различий этих фаз и влияния метасоматических процессов стадии кислотного выщелачивания.

Разноплановость статей сборника, охватывающих теоретические, методические и прикладные стороны экспериментальных исследований в минералогии, отражает в какой-то мере разнообразие исследований, ведущихся в Институте экспериментальной минералогии АН СССР. Наряду с непосредственным фактическим материалом по изучению природных и модельных физико-химических систем эти данные могут быть интересны петрологам, геохимикам, экспериментаторам и широкому кругу геологов, интересующихся физико-химическими условиями формирования горных пород, физикой минералов и экспериментом в гидротермальных, флюидных и твердофазовых системах.

**ЩЕЛОЧНЫЕ ПОЛЕВЫЕ ШПАТЫ: СОЛЬВУС, ПЕРТИТЫ**

В природных образцах щелочные полевые шпаты обычно представлены двумя фазами — существенно калиевой и существенно натриевой. Исключение составляют нераспавшиеся закаленные при высокой температуре санидины и анортклазы. Структурное состояние и морфология сосуществующих К- и Na-фаз, называемых пертитами, изменяются в очень широких пределах. Повышенный интерес к пертитам связан с попытками использования их для целей термометрии. Однако до настоящего времени эти попытки не увенчались успехом вследствие невозможности учета многочисленных факторов, влияющих на образование и эволюцию фаз пертитов.

По данным наших экспериментов, распад первичного гомогенного щелочного полевого шпата происходит с образованием практически крайних составов К- и Na-фаз. Эти фазы в процессе ионного обмена щелочей через флюид образуют твердые растворы, в которых смесимость компонентов зависит в первую очередь от температуры. Изучению областей несмесимости (сольвусов) щелочных полевых шпатов посвящено очень много экспериментальных работ [8, 11, 16, 17, 23], в большинстве из которых сольвусы изучены в метастабильной области для серий санидин–высокий альбит и микроклин–низкий альбит. Исключение составляют работы Дж. Гольдсмита и Р. Ньютона [8] и Ф. Мартина [16]. Причины несовпадения кривых сольвуса, полученных различными исследователями для щелочных полевых шпатов одинакового структурного состояния, можно объяснить нарушением стехиометрии [11], влиянием давления [23] и проявлением спинодального распада. В условиях быстрой закалки высокотемпературных или медленной кристаллизации низкотемпературных щелочных полевых шпатов фиксируется более узкая область метастабильного сольвуса по сравнению с равновесной [7]. Диагностика характера распада в минералах, особенно низких сингоний, довольно сложна и требует сочетания рентгеновских и электронно-микроскопических методов. Использование кривых распада для оценки температуры ограничивается необходимостью установления механизма распада и возможно только в случае бинодального распада.

Согласно экспериментам Г. Мюллера [17], при понижении структурного состояния щелочного полевого шпата снижается температура вершины сольвуса и уменьшается его ширина. При этом может быть получено бесконечное количество кривых распада при переходе от серии микроклин–низкий альбит к серии санидин–высокий альбит. В случае использования структурных серий щелочных полевых шпатов [2] представляет интерес построение сольвусов для соответствующих серий в областях их стабильности.

По данным наших экспериментов [2] построены кривые сольвусов для трех структурных серий щелочных полевых шпатов (рис. 1). Кривые сольвусов для серий санидин–высокий альбит и микроклин–низкий альбит совпадают (в пределах точности определений составов) с известными кривыми, полученными в экспериментах со стехиометрическими составами [11], или с экстраполированными в область низких температур данными С. Бачинского и Г. Мюллера [4]. Кривая сольвуса для серии орто-

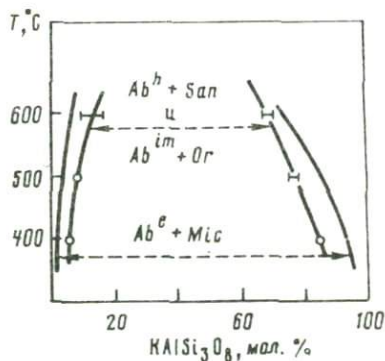


Рис. 1. Сольвусы для серий щелочных полевых шпатов, по экспериментальным данным при  $P_{\text{фл}} = 1000 \text{ кгс/см}^2$

глаз—промежуточный альбит получена впервые. Привлекает внимание положение этой кривой, совпадающей с линией сольвуса санидин—высокий альбит, хотя в соответствии со структурным состоянием она должна занимать положение между кривыми для серий микроклин—низкий альбит и санидин—высокий альбит. Длительность опытов и другие условия аналогичны для ортоклазовой и санидиновой серий, поэтому предположение о проявлении распада по спинодальному механизму отпадает.

Объяснение более высокой смесимости компонентов в серии ортоклаз—промежуточный альбит было найдено из сравнения средних составов природных щелочных полевых шпатов различного структурного состояния. По данным У. Луса и О. Таттла [11], сольвус щелочных полевых шпатов с избытком алюминия значительно уже сольвусов, полученных при избытке щелочей и для стехиометрических составов. Структурное состояние образцов в этих экспериментах в случаях избытка алюминия, избытка щелочей и стехиометрических составов практически не менялось. По мнению этих авторов, на природу сольвуса оказывает влияние отношение  $(\text{Na}+\text{K})/\text{Al}$  в синтетических полевых шпатах, соответствующее отношению  $(\text{Na}+\text{K}+\text{Ca}+\text{Ba}+\text{Sr})/(\text{Al}+\text{Fe}^{3+})$  в природных образцах.

Средние значения последней величины, равные 0,956 для микроклинов, 0,930 — для ортоклазов, 0,944 — для санидинов, были рассчитаны нами из анализов щелочных полевых шпатов, приведенных в справочнике [1]. Статистическое сравнение средних величин, проведенное по критериям Стьюдента и Манна—Уитни (программа № 11, картотека ИЭМ АН СССР) на БЭСМ-6, показало, что наблюдаемые различия этих величин являются значимыми с 95%-ной вероятностью. Сольвусы, приведенные на рис. 1, располагаются в соответствии с величинами отношений  $(\text{Na}+\text{K}+\text{Ca}+\text{Ba}+\text{Sr})/(\text{Al}+\text{Fe}^{3+})$  в соответствующих структурных сериях природных щелочных полевых шпатов, причем для серии ортоклаз—промежуточный альбит избыток алюминия оказывает большее влияние на пределы сольвуса, чем структурное состояние. Аналогичное сравнение средних содержаний других компонентов показало равные величины сумм  $\text{K}+\text{Na}+\text{Ca}+\text{Ba}+\text{Sr}$  и отношений  $\text{Si}/(\text{K}+\text{Na}+\text{Ca}+\text{Ba}+\text{Sr})$  во всех структурных разновидностях щелочных полевых шпатов, минимальные содержания  $\text{Si}+\text{Ti}$  и максимальные  $\text{Al}+\text{Fe}^{3+}$  в ортоклазах при соответственно равных значениях этих величин в микроклинах и санидинах. Полученные данные позволяют предположить, что в щелочных полевых шпатах возможно замещение кремния алюминием, достигающее максимальных значений в твердых растворах ортоклазов.

По результатам наших экспериментов [2] с использованием данных Ф. Орвилля [19] и Дж. Парсонаса [21], на диаграмме рис. 2 показаны области распада серий щелочных полевых шпатов в пределах их температурной устойчивости при давлении флюида  $1000 \text{ кгс/см}^2$ . Применение этой диаграммы для оценки температуры кристаллизации щелочного полевого шпата известного структурного состояния ограничено необходимостью учета влияния давления на сольвус и частым несоответствием структурного состояния К- и Na-фаз (пертитов) структурному состоянию этих фаз в приведенных на диаграмме рис. 2 изоструктурных сериях.

Детальное изучение фаз пертитов показывает наличие одинакового структурного состояния фаз в микроклин-микрпертитах и, как правило, более высокую степень упорядочения Na-фазы по сравнению с К-фазой в ортоклаз-криптопертитах. С целью обзора возможных сочетаний фаз пертитов в зависимости от их структурного состояния была построена прогнозная диаграмма по величинам  $\Delta bc = (c - 0,45132b - 1,22032) : (1,6095 - 0,1125b)$  и  $\psi = \Delta 2\theta_{131-1\bar{3}1}$ , измеренным в природных и синтетических вы-

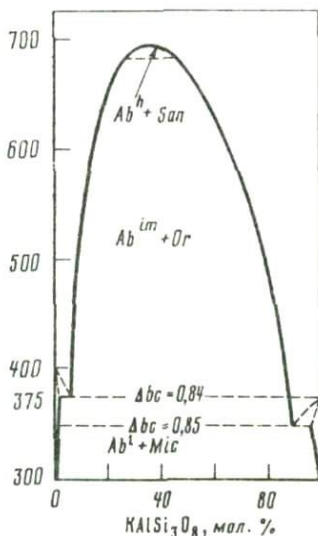


Рис. 2. Сольвус щелочных полевых шпатов в пределах температурной устойчивости различных серий при  $P_{\text{пл}} = 1000 \text{ кгс/см}^2$

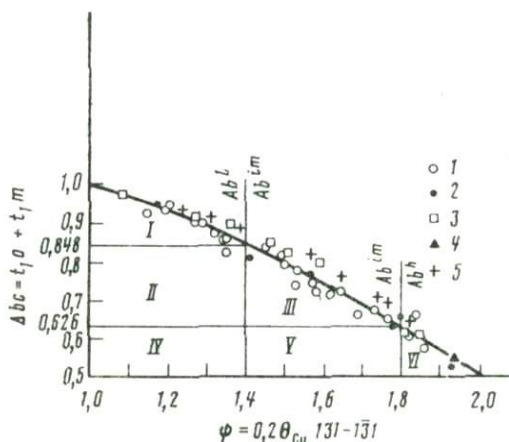


Рис. 3. Возможные парагенезисы фаз пертитов на диаграмме для природных и синтетических альбитов

I — по данным [30]; 2 — [23]; 3 — [41]; 4 — [35]; 5 — [38]; парагенезисы: I —  $Mic-Ab^l$ ; II —  $Or-Ab^l$ ; III —  $Or-Ab^{im}$ ; IV —  $Ab^l + San$ ; V —  $San-Ab^{im}$ ; VI —  $San-Ab^h$

соких, промежуточных и низких альбитах (см. рис. 3). Пересечение границ фазовых переходов, установленных для серий щелочных полевых шпатов по  $\Delta bc$  [5] и температуре [2], и границ для альбитов различного структурного состояния, определенных по величине  $\psi$ , предложенной В. Маккензи [12], делит диаграмму на поля, отвечающие возможным парагенезисам фаз в пертитах. Однако наличие на ней метастабильных ассоциаций, таких как  $Ab^{im}-Mic$ , вследствие несовпадения пересечений линий  $\psi$ , по [12], и  $\Delta bc^1$  для соответствующих серий вызвало необходимость пересмотра значений  $\psi$  для альбитов и построения новой диаграммы. В отличие от предложенных в [12] значения  $\psi$  для различных альбитов представляется более удобным принять равными:  $1-1,40^\circ$  для  $Ab^l$ ,  $1,40-1,80^\circ$  для  $Ab^{im}$  и  $1,80-2,00^\circ$  для  $Ab^h$ .

Для рассмотрения примеров образования пертитов из различных геологических объектов, отвечающих полям на приведенной диаграмме (рис. 3), необходимо определить структурное состояние их фаз. В большинстве работ, посвященных изучению пертитов [9, 14], структурное состояние фаз характеризовалось величинами углов обратной решетки  $\alpha^*$  и  $\gamma^*$ , полученными съемкой монокристаллов. Этот метод позволяет различать разноупорядоченные альбитовые и периклиновые двойники в Na- и триклинной K-фазах. Непосредственное использование углов  $\alpha^*$  и  $\gamma^*$  для оценки структурного состояния неудобно, так как последнее может быть определено только с помощью диаграмм при сравнении с эталонными значениями. Для оценки структурного состояния по величине  $\Delta bc$  были рассчитаны уравнения второй степени, связывающие  $\Delta(\alpha^*\gamma^*) = (\alpha^* - 1,99754\gamma^* + 89,77811) : (0,24614\gamma^* - 26,8196)$ , по [25], и  $\Delta bc$  для Na- и K-фаз:

$$\Delta bc = 0,9612 - 0,3928 \Delta(\alpha^*\gamma^*) + 0,40435 \Delta[(\alpha^*\gamma^*)^2] \text{ (K-фаза), } \sigma = \pm 0,006;$$

$$\Delta bc = 0,5281 + 0,56404 \Delta(\alpha^*\gamma^*) + 0,10749 \Delta[(\alpha^*\gamma^*)^2] \text{ (Na-фаза), } \sigma = \pm 0,006.$$

<sup>1</sup> Значения  $\Delta bc$  для серий микроклин—низкий альбит ( $Mic-Ab^l$ ) 1,055–0,843, ортоклаз—промежуточный альбит ( $Or-Ab^{im}$ ) 0,843–0,626, санидин—высокий альбит ( $San-Ab^h$ ) 0,626–0,490 обобщены в [2].

Природные парагенезисы фаз пертитов, соответствующие полям на диаграмме рис. 3

№ обр.	Структурное состояние		Порода, район, литературный источник	
	К-фаза	На-фаза		
1	2	3	4	
Поле I				
A-58	<i>Mic</i> (0,950)	$Ab^I$ (0,943) <i>A</i> *	Каледонский гранит, плутон Ардара, Донегаль, Ирландия [9]	
A-47	<i>Mic</i> (0,924)	$Ab^I$ (0,961) <i>A</i>		
A-54	<i>Mic</i> (0,959)	$Ab^I$ (0,900) <i>A</i>		
OF-1	<i>Mic</i> (0,866)	$Ab^I$ (0,977) <i>A</i>		
T-140	<i>Mic</i> (0,868)	$Ab^I$ (0,926) <i>A</i>		Авгитовый сиенит, Норвегия [18]
T-203	<i>Mic</i> (0,868)	$Ab^I$ (0,954) <i>A</i>		Дайки нефелиновых сиенитов [14]
T-261	<i>Mic</i> (0,886)	$Ab^I$ (0,937) <i>A</i>		То же
T-116	<i>Mic</i> (0,879)	$Ab^I$ (0,961) <i>A</i>		Дайка щелочного кварцевого порфира [14]
F4-215	<i>Mic</i> (0,892)	$Ab^I$ (0,940) <i>A</i>		Пегматит натриевого гранита, комплекс Туктудок, Гренландия [14]
K-105	<i>Mic</i> (0,886)	$Ab^I$ (0,974) <i>A</i>		Каледонский гранит, массив Дартмур [14]
K-55	<i>Mic</i> (0,878)	$Ab^I$ (0,944) <i>A</i>	Сиениты, массив Кунгнат, Юго-Западная Гренландия, [14]	
K-50	<i>Mic</i> (0,883)	$Ab^I$ (0,967) <i>A</i>		
K-31	<i>Mic</i> (0,881)	$Ab^I$ (0,967) <i>A</i>		
A-83-2	<i>Mic</i> (0,872)	$Ab^{im}$ (0,822) <i>A</i>	Каледонский гранит, плутон Ардара [9]	
A-83-3	<i>Mic</i> (0,884)	$Ab^{im}$ (0,796) <i>A</i>		
A-83-5	<i>Mic</i> **	$Ab^{im}$ (0,799) <i>A</i>	Донегаль, Ирландия [9]	
A-83-6	<i>Mic</i>	$Ab^{im}$ (0,804) <i>A</i>		
A-83-7	<i>Mic</i>	$Ab^{im}$ (0,807) <i>A</i>		
A-83-8	<i>Mic</i>	$Ab^{im}$ (0,769) <i>A</i>		
F4-214	<i>Mic</i> (0,869)	$Ab^{im}$ (0,845) <i>A</i>		
Поля I-II				
T-64	<i>Or+Mic</i> (0,868)	$Ab^I$ (0,997) <i>A</i>	Кварц-фаялитовый сиенит [14]	
T-212	<i>Or+Mic</i> (0,886)	$Ab^I$ (0,977) <i>A</i>	То же	
T-278	<i>Or+Mic</i> (0,876)	$Ab^I$ (0,963) <i>A</i>	Пегматит кварц-фаялитового сиенита [14]	
T-74	<i>Or+Mic</i> (0,883)	$Ab^I$ (0,974) <i>A</i>	То же	
Поле II				
Моgne 90	<i>Or</i>	$\left\{ \begin{array}{l} Ab^I (0,916) A \\ Ab^I (0,894) P \end{array} \right.$	Третичный гранит, массив Моурн [14]	
102	<i>Or</i>		$Ab^I$ (0,857) <i>A</i>	То же
39	<i>Or</i>	$Ab^I$ (0,969) <i>A</i>	Гранит, плутон Татуш [14]	
4-61	<i>Or</i>	$Ab^I$ (0,978) <i>A</i>		
1-61	<i>Or</i>	$Ab^I$ (0,938) <i>A</i>		
H-1	<i>Or</i>	$Ab^I$ (0,923) <i>A</i>		
B-5	<i>Or</i>	$Ab^I$ (0,935) <i>A</i>		Докембрийские граниты, комплекс Финнемарка, район Осло, Норвегия [14]

\* *A* – альбитовые двойники, *P* – периклиновые двойники.

\*\* Отсутствие значения  $\Delta bc$  у *Mic* – несдвоенный микроклин; у *Or*, *San* – структурное состояние оценено не по  $\Delta bc$ , так как  $\alpha^* = \gamma^* = 90^\circ$ .

1	2	3	4
Поля II-III			
AR-8	<i>Or</i>	$\left\{ \begin{array}{l} Ab^I(0,855) A \\ Ab^{im}(0,764) P \end{array} \right.$	Третичные граниты, массив Арран [14]
AR-9	<i>Or</i>	$\left\{ \begin{array}{l} Ab^I(0,850) A \\ Ab^{im}(0,773) P \end{array} \right.$	
K-218	<i>Or</i>	$\left\{ \begin{array}{l} Ab^I(0,902) A \\ Ab^{im}(0,780) P \end{array} \right.$	Сиениты, массив Кунгнат [14]
Поле III			
A-83-1	<i>Or</i>	$Ab^{im}(0,799) A$	Каледонский гранит, плутон Ардара [9]
K-235	<i>Or</i>	$\left\{ \begin{array}{l} Ab^{im}(0,718) A \\ Ab^{im}(0,724) P \end{array} \right.$	Сиениты, массив Кунгнат, Юго-Западная Гренландия [14]
K-496	<i>Or</i>	$Ab^{im}(0,751) P$	
32	<i>Or</i>	$Ab^{im}(0,745) A$	Граниты, плутон Татуш [14]
72	<i>Or</i>	$Ab^{im}(0,788) A$	
66	<i>Or</i>	$Ab^{im}(0,759) A$	
201	<i>Or</i>	$Ab^{im}(0,802) A$	
9a	<i>Or</i>	$Ab^{im}(0,839) A$	
246a	<i>Or</i>	$Ab^{im}(0,789) A$	
—	<i>Or</i> (0,766)	$Ab^{im}(0,782)$	Пегматит, массив Лардеш [3]
Поле VI			
F2-229	<i>San</i> (0,568)	$Ab^{im}(0,839) A$	Третичный массив Бэйнг, о-в Скай [14]
23c	<i>San</i> (0,521-0,595)	$Ab^{im}(0,728) A$	Туфы Пиетра Верде, Италия [5]
2082	<i>San</i> (0,453-0,603)	$Ab^{im}(0,712) A$	
Коллекция Юнда	<i>San</i> (0,563)	$Ab^{im}(0,649) A$	
Поля VI-VII			
61647	<i>San</i>	$\left\{ \begin{array}{l} Ab^{im}(0,814) A \\ Ab^h(0,539) P \end{array} \right.$	Риолит, Гардри, Ирландия [14]
Поле VII			
Гранд-Канти	<i>San</i>	$Ab^h(0,561) P$	Санидин-криптопертиты [13]
Спринг Крик	<i>San</i>	$Ab^h(0,541) A$	
Митчел Меза	<i>San</i>	$Ab^h(0,561) P$	
Гора Олд Бэлди	<i>San</i>	$\left\{ \begin{array}{l} Ab^h(0,532) A \\ Ab^h(0,560) P \end{array} \right.$	
Себола Крик	<i>San</i>	$Ab^h(0,501) A$	
Спенсер Р	<i>San</i>	$Ab^h(0,498) P$	
	<i>San</i> (0,610)	$Ab^h(0,531) P$	
Гранд Калдейра	<i>San</i> (0,569)	$Ab^h(0,548) A$	Анортоклаз-криптопертиты [6, 13]
		$Ab^h(0,518) P$	
Гора Франклин	<i>San</i> (0,541)	$Ab^h(0,514) A, P$	
Виктория	<i>San</i> (0,541)	$Ab^h(0,517) A$	

В расчетах использовались параметры элементарных ячеек щелочных полевых шпатов и альбитов, приведенные в работах [24, 25, 16]. По этим уравнениям были рассчитаны значения  $\Delta bc$  фаз пертитов (см. таблицу).

Используя данные таблицы и диаграммы рис. 3, рассмотрим закономерности изменения структурного состояния фаз пертитов в процессе снижения температуры. В наиболее высокотемпературных санидин- и анортклаз-криптопертитах наблюдается изоструктурный парагенезис  $San-Ab^h$ . Эти пертиты образовались непосредственно после кристаллизации щелочного полевого шпата и сохранили высокое структурное состояние благодаря быстрой потере летучих. Началу эволюции, проявившейся в частичном упорядочении Na-фазы, соответствует парагенезис, переходный по структурному состоянию между полями VI и V. В щелочном полевым шпате из риолита K-фаза, сложенная санидином, сосуществует с Na-фазой, у которой альбитовые двойники представлены промежуточным, а периклиновые – высоким альбитом. Парагенезис  $San$  с  $Ab^{im}$  (поле V), отмеченный в криптопертитах из туфов и третичных гранитов, образовался при более значительном упорядочении Na-фазы. В ассоциации  $San-Ab^l$  (поле IV, показанное на диаграмме рис. 3) упорядочение Na-фазы до состояния  $Ab^l$ , по-видимому, не может пройти при сохранении K-фазы в виде  $San$ . Сочетание  $Ab^l$  с  $San$  и  $Ab^{im}$  наблюдалось в туфах обр. 23с [14] в результате наложенной поздней альбитизации. Снижение температуры в присутствии флюида будет способствовать появлению изоструктурного парагенезиса  $Or-Ab^{im}$  (поле III). Ортоклаз-криптопертиты широко распространены в массивах гранитов и сиенитов. В Na-фазе этих пертитов и альбитовые, и периклиновые двойники сложены промежуточным альбитом. Переход от поля III к полю II осуществляется через промежуточную ассоциацию K-фазы, сложенной ортоклазом, с Na-фазой, содержащей в периклиновых двойниках промежуточный, а в альбитовых – низкий альбит. Такие переходные ассоциации характерны для пертитов из третичных гранитов и сиенитов. В ассоциации поля II сосуществуют ортоклаз и низкий альбит в альбитовых и периклиновых двойниках Na-фазы, ассоциация встречается в разновозрастных гранитных массивах. Поскольку Na-фаза достигла максимально упорядоченного состояния, дальнейшие преобразования будут изменять только K-фазу. В ассоциации, переходной от поля II к полю I, Na-фаза, сложенная низким альбитом, сосуществует с K-фазой, в которой сосуществуют ортоклаз и микроклин. Парагенезис встречается сравнительно редко. В качестве примера могут быть названы пертиты кварц-фаялитовых сиенитов и их пегматитов. Наконец, предельный случай упорядочения обеих фаз представляет изоструктурная ассоциация поля I, сложенная низким альбитом и микроклином. Такие пертиты обычны в древних микроклиновых гранитах, сиенитах и нефелиновых сиенитах. В этих породах часто наблюдаются признаки аутометасоматических процессов.

По-видимому, ассоциации всех полей, кроме I, III и VI, не являются равновесными в отношении Si-Al распределения. Криптопертиты, состоящие из  $Ab^l$  и  $Or$  (поле II), не поддаются гомогенизации при непродолжительном отжиге. По данным Ф. Лавеса [24], такие криптопертиты остаются двухфазовыми даже после отжига при  $1060^\circ\text{C}$  в течение 2 недель. При этом равновесное распределение щелочей между фазами различного структурного состояния достигается при сухом отжиге очень быстро (часы при  $700^\circ\text{C}$  или минуты при  $1000^\circ\text{C}$ ). Наличие в пертитах фаз различного структурного состояния ограничивает использование кривых сольвуса, полученных по экспериментальным данным, для определения температуры образования щелочных полевых шпатов. Эти кривые, приведенные на рис. 1, могут быть применены для предварительной оценки температуры только для парагенезисов полей I, III и VI, в которых структурное состояние обеих фаз идентично. Во всех остальных случаях приближенная оценка температуры может быть сделана по составу наиболее упорядоченной фазы с использованием соответствующей кривой на рис. 2. Во всех случаях необходимо независимое определение давления, влияющего на пределы смесимости фаз щелочных полевых шпатов противоположно температуре.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дир У.А., Хауи Р.А., Зусман Дж. Породообразующие минералы. М.: Мир, 1966. Т. 4. 481 с.
2. Зырянов В.Н. Структурные серии щелочных полевых шпатов. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1980, вып. 9, с. 190—198.
3. Aberdam D., Kern R., Leymarie P., Pierrot M. Etude cristallographique detaillee d'une orthose criptoperthique. — C.r. Acad. sci., 1964, 258, p. 1—4.
4. Bachinski S.W., Muller G. Experimental determinations of the microcline-low albite solvus. — J. Petrol., 1971, 12, p. 329—350.
5. Callegari E., De Pieri R. Unmixing in the sanidines of the "Pietra verde" of the dolomites (Italy). — Schweiz. miner. und petrogr. Mitt., 1967, 47, S. 111—119.
6. Carmichael J.S.E., MacKenzie W.S. The lattice parameters of high-temperature triclinic sodic feldspars. — Miner. Mag., 1954, 33, p. 949—961.
7. Fleet S.G., Ribbe P.H. An electron-microscopic investigation of a moonstone. — Philos. Mag., 1963, 8, p. 1179—1187.
8. Goldsmith J.R., Newton R.C. An experimental determination of the alkali feldspar solvus. — In: The feldspars. Manchester: Univ. press, 1974, p. 338—361.
9. Hall A. The alkali feldspars of the Ardara pluton, Dongal. — Miner. Mag., 1966, 35, p. 693—703.
10. Kimata M. Some characteristics of synthetic intermediate albite. — J. Jap. Assoc. Miner. Petrol. Econ. Geol., 1976, 71, p. 289—298.
11. Luth W.C., Tuttle O.F. The alkali feldspar solvus in the system  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ . — Amer. Miner., 1966, 51, p. 359—1343.
12. MacKenzie W.S. The crystalline modifications of  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ . — Amer. J. Sci., 1957, 255, p. 481—516.
13. MacKenzie W.S., Smith J.V. The alkali feldspars. — Amer. Miner., 1956, 41, p. 405—427.
14. MacKenzie W.S., Smith J.V. Single crystal X-ray studies of crypto- and micro-perthites. — Norsk. geol. tidsskr., 1962, 42, S. 72—103.
15. Martin R.F. Cell, parameters and infrared absorption of synthetic high to low albites. — Contribs. Mineral. and Petrol., 1970, 26, p. 62—74.
16. Martin F.R. The alkali feldspar solvus the case for a first order break on the K-Limb. Solutions solids on mineralogie. — In: Coll. Intern. France, Orleans, 1974, p. 221—241.
17. Muller G. Der Einfluss der Al, Si-Verfeilung auf die Mischungslucke der Alkalifeldspate. — Contribs Mineral and Petrol., 1971, 34, N 1, p. 73—79.
18. Oftedahl Chr. Studies on the igneous rock complex of the Oslo region. 9. The feldspars. — Norsks Vid. — Akad. Oslo Skr. Math-natur. Kl. 1978, S. 1—77.
19. Orville Ph.M. Alkali ion exchange between vapor and feldspar phases. — Amer. J. Sci., 1963, 261, p. 201—237.
20. Orville Ph.M. Unit-cell parameters of microcline-low albite and the sanidine-high albite solid solution series. — Amer. Miner., 1967, 52, p. 55—86.
21. Parsons I. Alkali-feldspars: which solvus? — Phys. and Chem. Miner., 1978, 2, p. 199—213.
22. Raase P. Zur Synthese und Stabilitat der Albit-Modifikation. — Tschermaks miner. und petrogr. Mitt., 1971, 16, S. 136—155.
23. Seck H.A. The influence of pressure on the alkali feldspar solvus from peraluminios and persilic materials. — Fortschr. Miner., 1972, 49, S. 31—49.
24. Stewart D.B., Ribbe P.H. Structural explanations for variations in cell parameters of alkali feldspars with Al/Si ordering. — Amer. J. Sci., 1969, 267 A, p. 444—462.
25. Stewart D.B., Wright T.S. Al/Si order and symmetry of natural potassic feldspars and the relationship of strained cell parameter to bluk composition. — Bull. Soc. franc. minér. et crystallogr., 1974, 97, p. 356—377.

УДК 550.4+552.1+553.22

И.П. ИВАНОВ

**ФАЦИАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ КИСЛОТНЫХ МЕТАСОМАТИТОВ  
АЛЮМОСИЛИКАТНОГО СОСТАВА НА КОЛИЧЕСТВЕННОЙ ОСНОВЕ**

Теоретические основы термодинамического моделирования метасоматической зональности были разработаны Д.С. Коржинским [9, 11]. Они опираются на принципы локальных равновесий, дифференциальной подвижности компонентов и кислотно-основного взаимодействия в природных системах, которые представляют собой открытые системы с вполне подвижными компонентами (ОС с ВПК). Локальные минеральные равновесия устанавливаются при изменении исходной породы под воздействием неравновесного с ней привходящего раствора, что приводит к зональному замещению породы. В пределах метасоматической колонки устанавливается ряд дифференциальной подвижности компонентов.

Если метасоматическая зональность и дифференциальный ряд подвижности компонентов в колонке могут быть установлены путем детального картирования измененной вмещающей породы, то для определения состава раствора, локально равновесного с минеральными парагенезисами в зонах, требуется постановка специальных исследований по моделированию на количественной основе. Для термодинамических расчетов локальных равновесий необходимо выявить уравнения граничных реакций между метасоматическими фациями в пределах каждой зоны колонки без изменения режима компонентов в системе (дополнительная зональность) и на фронтах замещения минералов между зонами в колонке с изменением режима компонентов в системе (главная зональность).

Понятие "метасоматическая фация" в данном случае полностью соответствует определению Д.С. Коржинского [9]. К единой метасоматической фации относятся метасоматические породы, образовавшиеся при одинаковых внешних условиях, в частности при вполне подвижном поведении одних и тех же компонентов, и контролирующиеся одним и тем же набором инертных компонентов. Поэтому в пределах одной фации изменения минеральных парагенезисов могут вызываться только различием содержаний инертных компонентов.

Согласно теоретическим положениям Д.С. Коржинского, локальные равновесия при метасоматическом замещении исходной породы без изменения ее объема описываются изохорно-изотермическим потенциалом ( $F_0$ ):

$$P_M - P_{\text{ж}} = RT\rho_M \ln C_M / C_M^H = RT\rho_M \ln P, \quad (1)$$

где  $P_M$  — давление на минерал;  $P_{\text{ж}}$  — давление на раствор;  $\rho_M$  — мольная плотность минерала;  $C_M$  — концентрация минерала в поровом растворе;  $C_M^H$  — концентрация насыщения минералом раствора при  $P_M = P_{\text{ж}}$ ;  $P$  — степень пересыщения раствора при избыточном давлении на минерал. Соотношение (1) выражает зависимость между кристаллизационным давлением минералов и степенью пересыщения раствора этими минералами. При инфильтрационном метасоматозе в разных зонах колонки развивается разное давление на минералы.

К сожалению, при исследовании конкретных метасоматических колонок выражение (1) не дает возможности количественно рассчитать состав и концентрацию пересыщенного ( $C_M$ ) и насыщенного ( $C_M^H$ ) раствора, так как отсутствуют данные по кристаллизационному давлению минералов. Для определения констант, позволяющих использовать в расчетах соотношение (1), необходима постановка специальных экспериментальных исследований.

Однако имеется возможность провести фациальный анализ метасоматитов на количественной основе (и оценить  $C_M^H$  в растворе) путем расчета минимума изобарно-изотермического потенциала ( $G_0$ ) опорных граничных реакций на примере модельных ОС с ВПК. Отдельные аспекты этой проблемы нами были рассмотрены ранее в работах [2–4, 6, 7]. Сущность метода заключается в том, что при изучении конкретной метасоматической колонки можно подобрать такую достаточно простую модельную закрытую систему, которая будет удовлетворительно представлять химический и минеральный состав исходной породы и продуктов ее изменения. Затем — исследовать в ней минеральные равновесия при различных режимах слагающих ее нелетучих компонентов. В выбранной модельной системе достаточно просто могут быть установлены теоретические ряды дифференциальной подвижности компонентов, которые позволяют исследовать все пути "вырождения" этой системы (вплоть до мономинеральной) при последовательном переходе в ней инертных компонентов во вполне подвижные компоненты.

В результате исходная система последовательно разбивается на ряд ОС с ВПК, каждая из которых моделирует минеральные равновесия в определенной зоне природной колонки. Топологический анализ этих систем, характеризующихся строгими наборами экстенсивных и интенсивных зависимых параметров, дает возможность провести фациальный анализ минеральных равновесий во всех зонах моделируемой природной ко-

Таблица 1

Режим независимых компонентов в частных ОС с ВПК (зонах колонки) системы  
Н-О-К-Na-Al-Si

№ п/п	Зона колонки (прототип)	Модельные системы в отношении инертных компонентов	Режим компонентов		
			виртуальные инертные компоненты (экстенсивные параметры)	избыточный компонент	ВПК (интенсивные параметры)
1	Исходная порода	K-Na-Al-Si	K-Na-Al	Si	H <sub>2</sub> O
2	Передовая зона	A. K-Al-Si	K-Al	Si	H <sub>2</sub> O, Na
		B. Na-Al-Si	Na-Al	Si	H <sub>2</sub> O, K
3	Главная зона	A-B. Al-Si	Al	Si	H <sub>2</sub> O, Na, K
4	Тыловая зона (окварцевание)	A-B. Si	-	Si	H <sub>2</sub> O, Na, K, Al

лонки и выявить граничные реакции между фациями: Минеральные равновесия в каждой зоне могут быть рассчитаны как с изменением, так и без изменения объема твердых фаз (породы). Во втором случае дефицит объема компенсируется за счет переотложения избыточного минерала, общего для всех частных ОС с ВПК. Переотложение этого минерала термодинамически не запрещено.

В свою очередь, результаты фациального анализа позволяют вывести количественную термодинамическую модель главной зональности с изменением режима компонентов на фронтах замещения между соседними зонами. Для перехода от значений активностей ВПК к их валовым концентрациям в реальных водно-солевых растворах нами использована ЭВМ, программы "Селектор" [8] и "Гиббс" [12].

Необходимо подчеркнуть, что предлагаемый подход дает оценку предельных значений независимых параметров, контролирующих зональность. Здесь не рассматриваются вопросы кинетики и динамики процессов зонального замещения пород при метасоматозе с градиентами интенсивных параметров и явлениями тепло-массопереноса. Такой подход имеет то преимущество, что для решения задачи он не требует привлечения критериев подобия, связанных с пространством и временем. Он полностью опирается на термодинамику ОС с ВПК, разработанную Д.С. Коржинским.

Нами проведен анализ дополнительной и главной зональности для низкотемпературных кислотных метасоматитов алюмосиликатного состава с высоким содержанием в них кремнекислоты. В качестве исходной породы здесь могут быть представлены лейкократовые мусковитовые граниты, кварц-серицитовые сланцы, алевролиты и др. Локально равновесную зональность в них, связанную с воздействием кислого раствора, можно исследовать на примере фазовых равновесий в модельной системе K<sub>2</sub>O-Na<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> - водно-солевой раствор при различных режимах компонентов K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. По условию задачи компонент SiO<sub>2</sub> является в системе избыточным инертным компонентом, а стабилизирующий его кварц - здесь избыточный минерал.

По экспериментальным данным [1, 2, 13], в рассматриваемой системе при избыточном кварце режим компонентов может быть представлен только в виде двух рядов их дифференциальной подвижности (включая воду):



Поскольку ниже рассматриваются минеральные равновесия в исследуемой системе с учетом явлений диссоциации, гидролиза и комплексообразования в растворе, то в качестве независимых компонентов мы, в согласии с [8], принимаем элементы веществ. На основании этих рядов исходная система (порода) разбивается на частные ОС с ВПК

с последовательным убыванием в них числа экстенсивных параметров. Каждая из них характеризует все минеральные фации в определенной зоне метасоматической колонки. Эти системы и режим компонентов в зонах колонки представлены в табл. 1. В ней виртуальные инертные компоненты и избыточный компонент (экстенсивные параметры) в каждой строке представляют исследуемую открытую систему, а вполне подвижные компоненты (интенсивные параметры) — внешнюю среду по отношению к исследуемой системе.

Ниже рассматриваются результаты фациального анализа в выделенных ОС с ВПК при следующих ограничениях: 1) количественные расчеты проведены в температурном интервале от 25 до 300°С, что позволяет при расчетах привлечь в качестве внешней среды реальный водно-солевой раствор и использовать программы на ЭВМ; 2) в расчетах использованы минералы постоянного состава, так как при температурах до 300°С роль твердых растворов невелика; 3) полный минеральный состав системы для условий кислой среды определяется таким набором минералов<sup>1</sup>, как *Кв*, *Кл*, *Пф*, *Мс*, *Прг*, *Кпш* (или *Мк*) и *Аб*.

### ФАЦИАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ. ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЗОНАЛЬНОСТЬ

Главная задача исследования заключается в выявлении стабильных граничных реакций, разделяющих минеральные ассоциации (фации) в зависимости от *T*, *P* и химических потенциалов ( $\mu_i$ ) ВПК открытых систем. Вторая задача состоит в оценке состава раствора, равновесного с выявленными стабильными ассоциациями минералов (фаций), на количественной основе. Наиболее подходящим и наглядным является метод отображения минеральных равновесий на плоскости в зависимости от интенсивных параметров — температуры, давления и химических потенциалов ВПК для каждой модельной ОС с ВПК.

**Исходная порода.** Как видно из табл. 1, модельная система представляет собой закрытую систему для *K*, *Na*, *Al*, *Si*. Критерием равновесия в исследуемой системе является  $G_0 = f(T, P, \mu_{H_2O}, m_K, m_{Na}, m_{Al}, m_{Si})$ , где  $\mu$  — химический потенциал ВПК; *m* — масса инертных компонентов. Минеральные равновесия в этой системе при вполне подвижном поведении воды на плоскости выражаются в виде *T*–*P* проекции. Граничные реакции здесь представляют собой моновариантные реакции гидратации–дегидратации. Оконтуренные ими дивариантные поля минеральных ассоциаций характеризуют продукты метаморфизма пород алюмосиликатного состава (без железа и щелочных земель). Эти равновесия хорошо изучены термодинамически и экспериментально [1, 2, 13].

Как известно, для составов с избытком кремнекислоты граничными реакциями в системе являются (от низко- к высокотемпературным)

1.  $Пф + H_2O = 2Кв + Кл$ ;
2.  $3Кв + Анд + H_2O = Пф$ ;
3.  $Аб + Анд + H_2O = Прг + Кв$ ;
4.  $Кпш + Анд + H_2O = Кв + Мс$ .

Равновесия этих граничных реакций рассчитаны по формуле

$$\Delta G_{T,P}^r = \Delta G_{T,P=1}^{Or} + \Delta V_s P + RT \ln f_{H_2O} = 0, \quad (2)$$

где  $\Delta G_{T,P}^r$  — изобарно-изотермический потенциал реакции;  $\Delta G_{T,P=1}^{Or}$  — стандартный изобарно-изотермический потенциал реакции;  $\Delta V_s P$  — изменение объема твердых фаз в реакции; *R* — газовая постоянная;  $f_{H_2O}$  — фугитивность воды. Несколько схе-

<sup>1</sup> Приняты следующие условные сокращения минералов: *Аб* — альбит; *Анд* — андалузит; *Гем* — гематит; *Дс* — диаспор; *Кв* — кварц; *Кл* — каолинит; *Кпш (Мк)* — калиевый полевой шпат; *Мс* — мусковит; *Прг* — парагонит; *Пф* — пирофиллит; *Эг* — эгирин.

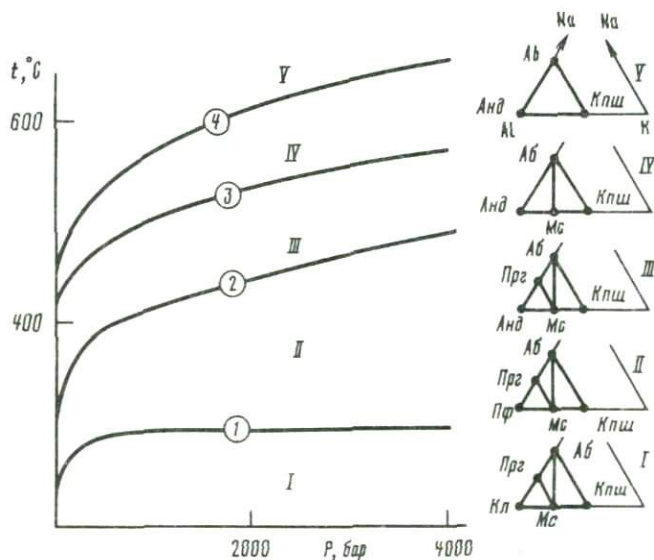


Рис. 1. Схематизированная  $T$ - $P$  проекция системы  $\text{Na-K-Al-Si-H-O}$  при избыточном кварце  
 I-V — температурные фации системы и стабильные минеральные ассоциации фаций

материзованная  $T$ - $P$  диаграмма этой "метаморфической" системы приведена на рис. 1. На этой диаграмме граничные реакции представляют собой температурные ступени "метаморфических" фаций в породах алюмосиликатного состава. Минеральные парагенезисы этих фаций при избыточном кварце приведены на треугольных диаграммах состав-парагенезис I-V.

Составы равновесного раствора с указанными на диаграммах I-II четырехминеральными ассоциациями рассчитаны на ЭВМ при температурах 100, 200 и 300 °C по программе "Селектор" [8] при условии, что воздействующей жидкой фазой является чистая вода, и по программе "Гиббс" [12] с введением в систему соли NaCl. В основу расчетов положены термодинамические константы частиц в растворе и минералов, по данным В.А. Покровского (см. статью В.А. Покровского, И.П. Иванова "Фазовые диаграммы состояния модельных гидротермальных систем" в наст. сб.) и работы [5].

Результаты расчетов по насыщению чистой воды минеральными ассоциациями (см. рис. 1) представлены в табл. 2. Анализ данных этой таблицы показывает следующее. При всех температурах раствор имеет щелочную реакцию, если учесть, что нейтральная точка чистой воды при  $T = 100, 200$  и 300 °C характеризуется значениями pH 6,131, 5,6432 и 5,70 соответственно. При постоянной температуре щелочность раствора ступенчато возрастает с переходом от ассоциаций с каолинитом и пирофиллитом к полевошпатовым ассоциациям. С повышением температуры от 100 до 300 °C значение pH равновесного раствора понижается примерно на 2 порядка.

В интервале температур 200–300 °C валовая концентрация нелетучих компонентов в насыщенном растворе убывает в последовательности Si-Na-Al-K. Неожиданно низкой оказалась концентрация калия в растворе. В наших предыдущих расчетах [5] концентрация калия преобладала над концентрацией алюминия при насыщении чистой воды полевыми шпатами. Такое расхождение связано с тем, что в настоящих расчетах, как указывалось выше, использованы скорректированные константы частиц алюминия и некоторых минералов.

Из табл. 2 видно, что при  $T = 100$  °C концентрация натрия в растворе превышает концентрацию калия более чем на 2 порядка. Эта разница понижается с возрастанием температуры и pH раствора.

Введение в систему сильного аниона — хлора — в виде соли или кислоты, который

Таблица 2

Состав равновесного раствора с четырехминеральными ассоциациями в закрытой системе K-Na-Al-Si-H<sub>2</sub>O при давлении насыщенного пара воды (инертные компоненты: K, Na, Al, Si; состав исходного раствора — чистая вода; концентрация раствора — в моль/1000 г H<sub>2</sub>O)

№ п/п	Соединение	Стабильные минеральные ассоциации (фации)				
		<i>Kв+Кл+Аб+Мс</i>	<i>Kв+Кл+Прз+Мс</i>	<i>Kв+Пф+Прз+Мс</i>	<i>Kв+Прз+Мс+Аб</i>	<i>Kв+Мс+Аб+Кпш</i>
Температура 100° С						
1	H <sup>+</sup>	8,268 · 10 <sup>-10</sup>	—	—	—	6,380 · 10 <sup>-10</sup>
2	OH <sup>-</sup>	7,287 · 10 <sup>-4</sup>	—	—	—	9,570 · 10 <sup>-4</sup>
3	K <sup>+</sup>	3,762 · 10 <sup>-6</sup>	—	—	—	1,393 · 10 <sup>-5</sup>
4	Na <sup>+</sup>	1,528 · 10 <sup>-3</sup>	—	—	—	1,991 · 10 <sup>-3</sup>
5	Al(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	2,777 · 10 <sup>-13</sup>	—	—	—	1,272 · 10 <sup>-13</sup>
6	Al(OH) <sub>3</sub> <sup>0</sup>	8,191 · 10 <sup>-9</sup>	—	—	—	4,887 · 10 <sup>-9</sup>
7	Al(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1,456 · 10 <sup>-5</sup>	—	—	—	1,134 · 10 <sup>-5</sup>
8	H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>0</sup>	8,326 · 10 <sup>-4</sup>	—	—	—	8,325 · 10 <sup>-4</sup>
9	H <sub>3</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	7,889 · 10 <sup>-4</sup>	—	—	—	1,036 · 10 <sup>-3</sup>
	pH	9,104	—	—	—	9,129
	<i>I</i> (ионная сила)	0,0015	—	—	—	0,0020
	lg ( <i>a</i> <sub>Na<sup>+</sup></sub> / <i>a</i> <sub>H<sup>+</sup></sub> )	6,266	—	—	—	6,494
	lg ( <i>a</i> <sub>K<sup>+</sup></sub> / <i>a</i> <sub>H<sup>+</sup></sub> )	3,658	—	—	—	4,339
	lg ( <i>a</i> <sub>Na<sup>+</sup></sub> / <i>a</i> <sub>K<sup>+</sup></sub> )	2,609	—	—	—	2,155
	lg ( <i>a</i> <sub>Al(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup></sub> / <i>a</i> <sub>H<sup>+</sup></sub> )	-3,473	—	—	—	-3,701
	lg ( <i>a</i> <sub>Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup></sub> · <i>a</i> <sub>H<sup>+</sup></sub> / <i>K<sub>w</sub></i> )	-1,700	—	—	—	-1,926
Температура 200° С						
1	H <sup>+</sup>	—	1,307 · 10 <sup>-8</sup>	—	1,201 · 10 <sup>-8</sup>	8,007 · 10 <sup>-9</sup>
2	OH <sup>-</sup>	—	3,932 · 10 <sup>-4</sup>	—	4,806 · 10 <sup>-4</sup>	7,373 · 10 <sup>-4</sup>
3	K <sup>+</sup>	—	7,737 · 10 <sup>-6</sup>	—	9,390 · 10 <sup>-6</sup>	6,134 · 10 <sup>-5</sup>
4	Na <sup>+</sup>	—	9,898 · 10 <sup>-4</sup>	—	1,201 · 10 <sup>-3</sup>	1,714 · 10 <sup>-3</sup>
5	Al(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	—	6,691 · 10 <sup>-12</sup>	—	5,625 · 10 <sup>-12</sup>	1,755 · 10 <sup>-12</sup>
6	Al(OH) <sub>3</sub> <sup>0</sup>	—	2,413 · 10 <sup>-7</sup>	—	2,203 · 10 <sup>-7</sup>	1,030 · 10 <sup>-7</sup>
7	Al(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	—	8,899 · 10 <sup>-5</sup>	—	9,926 · 10 <sup>-5</sup>	7,119 · 10 <sup>-5</sup>
8	H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>0</sup>	—	4,683 · 10 <sup>-3</sup>	—	4,683 · 10 <sup>-3</sup>	4,683 · 10 <sup>-3</sup>
9	H <sub>3</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	—	5,153 · 10 <sup>-4</sup>	—	6,300 · 10 <sup>-4</sup>	9,666 · 10 <sup>-4</sup>
	pH	—	7,884	—	7,945	8,255
	<i>I</i>	—	0,0010	—	0,0012	0,0018
	lg ( <i>a</i> <sub>Na<sup>+</sup></sub> / <i>a</i> <sub>H<sup>+</sup></sub> )	—	4,880	—	4,999	5,331
	lg ( <i>a</i> <sub>K<sup>+</sup></sub> / <i>a</i> <sub>H<sup>+</sup></sub> )	—	2,773	—	2,893	3,885
	lg ( <i>a</i> <sub>Na<sup>+</sup></sub> / <i>a</i> <sub>K<sup>+</sup></sub> )	—	2,107	—	2,106	1,446
	lg ( <i>a</i> <sub>Al(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup></sub> / <i>a</i> <sub>H<sup>+</sup></sub> )	—	-3,291	—	-3,330	-3,660
	lg ( <i>a</i> <sub>Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup></sub> · <i>a</i> <sub>H<sup>+</sup></sub> / <i>K<sub>w</sub></i> )	—	-0,646	—	-0,685	-1,016
Температура 300° С						
1	H <sup>+</sup>	—	—	6,867 · 10 <sup>-8</sup>	3,942 · 10 <sup>-8</sup>	2,343 · 10 <sup>-8</sup>
2	OH <sup>-</sup>	—	—	5,716 · 10 <sup>-5</sup>	9,955 · 10 <sup>-5</sup>	1,675 · 10 <sup>-4</sup>
3	K <sup>+</sup>	—	—	5,807 · 10 <sup>-6</sup>	8,520 · 10 <sup>-6</sup>	4,059 · 10 <sup>-5</sup>
4	Na <sup>+</sup>	—	—	3,183 · 10 <sup>-4</sup>	4,670 · 10 <sup>-4</sup>	5,554 · 10 <sup>-4</sup>
5	Al(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	—	—	4,640 · 10 <sup>-11</sup>	1,948 · 10 <sup>-11</sup>	5,786 · 10 <sup>-12</sup>
6	Al(OH) <sub>3</sub> <sup>0</sup>	—	—	2,187 · 10 <sup>-6</sup>	1,600 · 10 <sup>-6</sup>	7,994 · 10 <sup>-7</sup>
7	Al(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	—	—	1,903 · 10 <sup>-4</sup>	2,425 · 10 <sup>-4</sup>	2,038 · 10 <sup>-4</sup>
8	H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>0</sup>	—	—	1,121 · 10 <sup>-2</sup>	1,121 · 10 <sup>-2</sup>	1,121 · 10 <sup>-2</sup>
9	H <sub>3</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	—	—	7,667 · 10 <sup>-3</sup>	1,335 · 10 <sup>-2</sup>	2,247 · 10 <sup>-2</sup>
	pH	—	—	6,163	7,404	7,630
	<i>I</i>	—	—	0,0003	0,0005	0,0006
	lg ( <i>a</i> <sub>Na<sup>+</sup></sub> / <i>a</i> <sub>H<sup>+</sup></sub> )	—	—	3,665	4,073	4,375
	lg ( <i>a</i> <sub>K<sup>+</sup></sub> / <i>a</i> <sub>H<sup>+</sup></sub> )	—	—	1,927	2,334	3,238
	lg ( <i>a</i> <sub>Na<sup>+</sup></sub> / <i>a</i> <sub>K<sup>+</sup></sub> )	—	—	1,738	1,739	1,137
	lg ( <i>a</i> <sub>Al(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup></sub> / <i>a</i> <sub>H<sup>+</sup></sub> )	—	—	-3,170	-3,306	-3,608
	lg ( <i>a</i> <sub>Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup></sub> · <i>a</i> <sub>H<sup>+</sup></sub> / <i>K<sub>w</sub></i> )	—	—	0,523	0,387	0,085

является здесь "сквозным" ВПК, весьма существенно изменяет состав и концентрацию равновесного раствора (табл. 3). Во-первых, более чем на 2 порядка понижается pH равновесного раствора. При 300°C раствор имеет кислую и слабокислую реакцию во всех четырехминеральных ассоциациях, включая и "гранитную" ассоциацию  $Kв+Mc+Ab+Кпш$  (при векторе  $NaCl = 1,0$  моль/1000 г  $H_2O$ ). Резко возрастает валовая концентрация (и концентрация частиц) калия в растворе. Заметно понижается концентрация алюминия в растворе по сравнению с данными табл. 2.

Однако следует обратить особое внимание на то, что при любом изменении вектора состава раствора ( $T, P$  постоянны) заданная четырехминеральная невариантная ассоциация удерживает в равновесном растворе строго постоянное значение отношения положительно заряженной частицы к протону и отрицательно заряженной частицы к группе  $OH^-$  (см. табл. 2 и 3). Расхождения в логарифмах этих отношений во втором знаке после запятой связаны с тем, что расчеты на ЭВМ проводились в разное время и термодинамические константы соединений претерпевали корректировку. Эти отношения являются инвариантной характеристикой равновесного раствора.

**Передовая зона.** В этой зоне в отличие от головной зоны исходной породы один из нелетучих компонентов — натрий или калий — переходит во вполне подвижное состояние. Поэтому реализуются два типа минеральных равновесий в системе. Критерием равновесия в первом случае является  $\Delta G_0 = f(T, P, \mu_{H_2O}, \mu_{Na}, m_K, m_{Al}, m_{Si})$ , во втором —  $\Delta G_0 = f(T, P, \mu_{H_2O}, \mu_K, m_{Na}, m_{Al}, m_{Si})$ . Минеральные равновесия в этих системах при вполне подвижном поведении воды и одной из щелочей можно отобразить на плоскости в виде диаграмм  $T - \lg(\Sigma Na/\Sigma H)$  (первый случай) и  $T - \lg(\Sigma K/\Sigma H)$  (второй случай) при заданных значениях общего давления и давления флюида. При указанных режимах компонентов граничные реакции представляют собой реакции гидролиза минералов, моделирующие природные реакции при метасоматическом замещении пород.

Топологический анализ системы  $K-Na-Al-Si-H-O$  при вполне подвижном поведении воды и натрия в условиях избыточного кварца показывает, что стабильны в системе следующие реакции гидролиза (от низко- к высокотемпературным):

5.  $Ab + H^+ + 0,5 H_2O = 2Kв + 0,5 Кл + Na^+$ ;
6.  $Прг + H^+ + 1,5 H_2O = 1,5 Кл + Na^+$ ;
7.  $3Кв + Прг + H^+ = 1,5 Пф + Na^+$ ;
8.  $1,5 Ab + H^+ = 3Кв + 0,5 Прг + Na^+$ ;
9.  $Ab + 0,5 Мк + H^+ = 3Кв + 0,5 Мс + Na^+$ ;
10.  $Прг + H^+ = 1,5Кв + 1,5 Анд + Na^+ + 1,5 H_2O$ ;
11.  $Ab + H^+ = 2,5Кв + 0,5 Анд + Na^+ + 0,5 H_2O$ .

Кроме того, здесь стабильны реакции гидратации—дегидратации минералов<sup>1</sup>, которые связаны с температурными ступенями минералообразования:

12.  $Пф + H_2O = 2Кв + Кл$ ;
13.  $3Кв + Анд + H_2O = Пф$ ;
14.  $Кпш + Анд + H_2O = Кв + Мс$ .

При вполне подвижном поведении воды и калия в условиях избыточного кварца в системе оказываются стабильными следующие реакции гидролиза минералов:

15.  $Мс + H^+ + 1,5 H_2O = 1,5 Кл + K^+$ ;
16.  $Кв + Мс + H^+ = 1,5 Пф + K^+$ ;
17.  $1,5 Ab + Мс + H^+ = 3Кв + 1,5 Прг + K^+$ ;

<sup>1</sup> Реакция 12 соответствует реакции 1 на рис. 1, реакция 13 — 2, реакция 14 — 4, реакция 22 — реакции 3.

Таблица 3

Состав равновесного раствора с четырехминеральными ассоциациями в закрытой системе K-Na-Al-Si-H-O-Cl при давлении насыщенного пара воды (инертные компоненты: K, Na, Al, Si; состав исходного раствора - H<sub>2</sub>O; H<sub>2</sub>O+NaCl; H<sub>2</sub>O+HCl; концентрация раствора - в моль/1000 г H<sub>2</sub>O)

№ п/п	Соединение	Kв+Kл+Прг+Mc		Kв+Пф+Прг+Mc	
		0,1 NaCl	1,0 NaCl	0,1 NaCl	1,0 NaCl
1	2	3	4	5	6
Температура 200° С					
1	H <sup>+</sup>	1,305 · 10 <sup>-6</sup>	8,131 · 10 <sup>-6</sup>	—	—
2	OH <sup>-</sup>	6,686 · 10 <sup>-6</sup>	1,768 · 10 <sup>-6</sup>	—	—
3	K <sup>+</sup>	6,100 · 10 <sup>-4</sup>	3,801 · 10 <sup>-3</sup>	—	—
4	KCl <sup>0</sup>	1,254 · 10 <sup>-4</sup>	2,956 · 10 <sup>-3</sup>	—	—
5	Na <sup>+</sup>	7,792 · 10 <sup>-2</sup>	0,486	—	—
6	NaCl <sup>0</sup>	2,157 · 10 <sup>-2</sup>	0,508	—	—
7	HCl <sup>0</sup>	4,351 · 10 <sup>-8</sup>	1,026 · 10 <sup>-6</sup>	—	—
8	Cl <sup>-</sup>	7,852 · 10 <sup>-2</sup>	0,489	—	—
9	Al(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	7,641 · 10 <sup>-10</sup>	4,761 · 10 <sup>-9</sup>	—	—
10	Al(OH) <sub>3</sub> <sup>0</sup>	2,685 · 10 <sup>-7</sup>	2,685 · 10 <sup>-7</sup>	—	—
11	Al(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	2,129 · 10 <sup>-6</sup>	5,629 · 10 <sup>-7</sup>	—	—
12	H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>0</sup>	3,766 · 10 <sup>-3</sup>	3,766 · 10 <sup>-3</sup>	—	—
13	H <sub>3</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	2,411 · 10 <sup>-6</sup>	6,374 · 10 <sup>-7</sup>	—	—
	pH	6,040	5,354	—	—
	I	0,0785	0,4893	—	—
	lg Σ H	-5,870	-5,038	—	—
	lg Σ K	-3,134	-2,170	—	—
	lg Σ Na	-1,002	-0,003	—	—
	lg Σ K/Σ H	2,737	2,868	—	—
	lg (Σ Na/Σ H)	4,868	5,036	—	—
	lg (a <sub>Na</sub> /a <sub>H<sup>+</sup></sub> )	4,776	4,776	—	—
	lg (a <sub>K<sup>+</sup></sub> /a <sub>H<sup>+</sup></sub> )	2,670	2,670	—	—
	lg (a <sub>Na<sup>+</sup></sub> /a <sub>K<sup>+</sup></sub> )	2,106	2,106	—	—
	lg (a <sub>Al(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup></sub> /a <sub>H<sup>+</sup></sub> )	-3,232	-3,232	—	—
	lg (a <sub>Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup></sub> · a <sub>H<sup>+</sup></sub> /K <sub>w</sub> )	-0,497	-0,497	—	—
Температура 300° С					
1	H <sup>+</sup>	—	—	1,668 · 10 <sup>-5</sup>	8,809 · 10 <sup>-5</sup>
2	OH <sup>-</sup>	—	—	6,330 · 10 <sup>-7</sup>	2,277 · 10 <sup>-7</sup>
3	K <sup>+</sup>	—	—	8,953 · 10 <sup>-4</sup>	4,727 · 10 <sup>-3</sup>
4	KCl <sup>0</sup>	—	—	4,646 · 10 <sup>-4</sup>	6,820 · 10 <sup>-3</sup>
5	Na <sup>+</sup>	—	—	4,906 · 10 <sup>-2</sup>	0,259
6	NaCl <sup>0</sup>	—	—	4,962 · 10 <sup>-2</sup>	0,728
7	HCl <sup>0</sup>	—	—	5,592 · 10 <sup>-6</sup>	8,209 · 10 <sup>-5</sup>
8	Cl <sup>-</sup>	—	—	4,997 · 10 <sup>-2</sup>	0,264
9	Al(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	—	—	1,360 · 10 <sup>-8</sup>	7,183 · 10 <sup>-8</sup>
10	Al(OH) <sub>3</sub> <sup>0</sup>	—	—	2,616 · 10 <sup>-6</sup>	2,616 · 10 <sup>-6</sup>
11	Al(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	—	—	2,579 · 10 <sup>-6</sup>	9,277 · 10 <sup>-7</sup>
12	H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>0</sup>	—	—	1,012 · 10 <sup>-2</sup>	1,012 · 10 <sup>-2</sup>
13	H <sub>3</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	—	—	7,483 · 10 <sup>-8</sup>	2,691 · 10 <sup>-8</sup>
	pH	—	—	4,984	4,401

<i>Кв+Прг+Мс+Аб</i>		<i>Кв+Мс+Аб+Кни</i>	
0,1 NaCl	1,0 NaCl	0,1 NaCl	1,0 NaCl
7	8	9	10

Температура 200° С

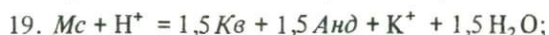
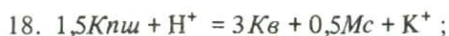
8,157 · 10 <sup>-7</sup>	5,088 · 10 <sup>-1</sup>	3,715 · 10 <sup>-7</sup>	2,320 · 10 <sup>-6</sup>
1,069 · 10 <sup>-5</sup>	2,825 · 10 <sup>-6</sup>	2,349 · 10 <sup>-5</sup>	6,200 · 10 <sup>-6</sup>
6,096 · 10 <sup>-4</sup>	3,802 · 10 <sup>-3</sup>	2,718 · 10 <sup>-3</sup>	1,697 · 10 <sup>-2</sup>
1,252 · 10 <sup>-4</sup>	2,957 · 10 <sup>-3</sup>	5,589 · 10 <sup>-4</sup>	1,323 · 10 <sup>-2</sup>
7,786 · 10 <sup>-2</sup>	0,486	7,586 · 10 <sup>-2</sup>	0,474
2,154 · 10 <sup>-2</sup>	0,509	2,101 · 10 <sup>-2</sup>	0,497
2,718 · 10 <sup>-8</sup>	6,420 · 10 <sup>-7</sup>	1,239 · 10 <sup>-8</sup>	2,933 · 10 <sup>-7</sup>
7,845 · 10 <sup>-2</sup>	0,489	7,855 · 10 <sup>-2</sup>	0,491
4,085 · 10 <sup>-10</sup>	2,548 · 10 <sup>-9</sup>	8,699 · 10 <sup>-11</sup>	5,432 · 10 <sup>-10</sup>
2,297 · 10 <sup>-7</sup>	2,297 · 10 <sup>-7</sup>	1,074 · 10 <sup>-7</sup>	1,074 · 10 <sup>-7</sup>
2,912 · 10 <sup>-6</sup>	7,693 · 10 <sup>-7</sup>	2,990 · 10 <sup>-6</sup>	7,892 · 10 <sup>-7</sup>
3,766 · 10 <sup>-3</sup>	3,766 · 10 <sup>-3</sup>	3,766 · 10 <sup>-3</sup>	3,766 · 10 <sup>-3</sup>
3,856 · 10 <sup>-6</sup>	1,019 · 10 <sup>-6</sup>	8,469 · 10 <sup>-6</sup>	2,236 · 10 <sup>-6</sup>
6,244	5,558	6,586	5,889
0,0785	0,4895	0,0786	0,4907
-6,074	-5,242	-6,416	-5,583
-3,134	-2,170	-2,425	-1,520
-1,003	-0,002	-1,014	-0,013
2,940	3,072	3,931	4,063
5,072	5,240	5,402	5,570
4,980	4,980	5,310	5,311
2,873	2,873	3,864	3,865
2,106	2,107	1,446	1,446
-3,301	-3,300	-3,630	-3,630
-0,565	-0,565	-0,895	-0,895

Температура 300° С

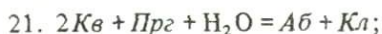
4,416 · 10 <sup>-6</sup>	2,333 · 10 <sup>-5</sup>	2,114 · 10 <sup>-6</sup>	1,124 · 10 <sup>-5</sup>
2,392 · 10 <sup>-6</sup>	8,600 · 10 <sup>-7</sup>	5,013 · 10 <sup>-6</sup>	1,800 · 10 <sup>-6</sup>
8,961 · 10 <sup>-4</sup>	4,735 · 10 <sup>-3</sup>	3,437 · 10 <sup>-3</sup>	1,822 · 10 <sup>-2</sup>
4,651 · 10 <sup>-4</sup>	6,838 · 10 <sup>-3</sup>	1,795 · 10 <sup>-3</sup>	2,651 · 10 <sup>-2</sup>
4,910 · 10 <sup>-2</sup>	0,259	4,704 · 10 <sup>-2</sup>	0,249
4,968 · 10 <sup>-2</sup>	0,730	4,788 · 10 <sup>-2</sup>	0,707
1,480 · 10 <sup>-6</sup>	2,176 · 10 <sup>-5</sup>	7,130 · 10 <sup>-7</sup>	1,053 · 10 <sup>-5</sup>
5,000 · 10 <sup>-2</sup>	0,264	5,046 · 10 <sup>-2</sup>	0,268
2,311 · 10 <sup>-9</sup>	1,221 · 10 <sup>-8</sup>	5,529 · 10 <sup>-10</sup>	2,932 · 10 <sup>-9</sup>
1,679 · 10 <sup>-6</sup>	1,679 · 10 <sup>-6</sup>	8,390 · 10 <sup>-7</sup>	8,390 · 10 <sup>-7</sup>
6,257 · 10 <sup>-6</sup>	2,249 · 10 <sup>-6</sup>	6,552 · 10 <sup>-6</sup>	2,353 · 10 <sup>-6</sup>
1,012 · 10 <sup>-2</sup>	1,012 · 10 <sup>-2</sup>	1,012 · 10 <sup>-2</sup>	1,012 · 10 <sup>-2</sup>
2,828 · 10 <sup>-7</sup>	1,017 · 10 <sup>-7</sup>	5,926 · 10 <sup>-7</sup>	2,128 · 10 <sup>-7</sup>
5,562	4,978	5,882	5,298

Таблица 3 (окончание)

1	2	3	4	5	6
Температура 300°С					
<i>I</i>		—	—	0,0500	0,2639
lg ΣН		—	—	-4,652	-3,769
lg ΣК		—	—	-2,867	-1,938
lg ΣNa		—	—	-1,006	-0,006
lg (ΣК/ΣН)		—	—	1,786	1,832
lg (ΣNa/ΣН)		—	—	3,646	3,763
lg (a <sub>Na<sup>+</sup></sub> /a <sub>H<sup>+</sup></sub> )		—	—	3,469	3,468
lg (a <sub>K<sup>+</sup></sub> /a <sub>H<sup>+</sup></sub> )		—	—	1,730	1,730
lg (a <sub>Na<sup>+</sup></sub> /a <sub>K<sup>+</sup></sub> )		—	—	1,739	1,738
lg (a <sub>Al(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup></sub> /a <sub>H<sup>+</sup></sub> )		—	—	-3,087	-3,089
lg (a <sub>Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup></sub> · a <sub>H<sup>+</sup></sub> /K <sub>W</sub> )		—	—	0,610	0,610



Из реакций гидратации–дегидратации в этой ОС с ВПК, кроме реакций 12 и 13, стабильны



Равновесия низкотемпературных граничных реакций гидролиза 5–11 и 15–20 рассчитаны по соотношению

$$\Delta G_{T,P,\mu_i}^r = \Delta G_{T,P=1}^{0r} + \Delta V_S P + RT \ln f_{H_2O} - RT \ln a_{H^+} + RT \ln a_{R^+} = 0. \quad (3)$$

Результаты топологического анализа системы К–Na–Al–Si–H–O при вполне подвижном поведении натрия и воды представлены на диаграмме (рис. 2). На ней очерчены поля стабильности трехминеральных ассоциаций (с участием избыточного кварца) в зависимости от температуры, активности (валовой концентрации) натрия в растворе и рН раствора – фации I – VII. Верхняя невариантная точка Анд+Mc+Аб+Кпш – единственное "полное" по набору фаз сингулярное (вырожденное) не трансформируемое невариантное равновесие. Остальные невариантные точки (Прг+Аб+Анд+Mc, Пф+Анд+Прг+Mc, Кл+Пф+Прг+Mc, Кл+Прг+Аб+Mc) – сингулярные трансформируемые невариантные равновесия с индифферентным мусковитом.

Одной из интересных особенностей этой диаграммы является наличие низкотемпературного невариантного равновесия Кл+Прг+Аб+Mc, что существенно ограничивает поле стабильности альбита при низких температурах. Приведенная топология проверена с помощью термодинамических расчетов на ЭВМ. Следовательно, подтверждается точка зрения относительно стабильного существования аутигенного альбита.

Реакции 9 и 14 разграничивают в левой части диаграммы стабильные мусковитовые фации I – IV и VI, а в правой части – К-шпатовые фации V и VII. Минеральные парагенезисы в них указаны на треугольных диаграммах.

Состав растворов, равновесных с минеральными ассоциациями фаций I и II (Kв+Кл+Mc, Kв+Прг+Mc, Kв+Mc+Кпш), рассчитан на ЭВМ при температурах 200 и 300°С в условиях насыщения этими ассоциациями чистой воды и водных растворов с 0,1 и 1,0 m NaCl. Результаты расчетов приведены в табл. 4. По сравнению с четырехминер-

7	8	9	10
Температура 300°С			
0,0500	0,2642	0,0505	0,2676
-5,229	-4,346	-5,549	-4,663
-2,866	-1,937	-2,281	-1,349
-1,005	-0,005	-1,023	-0,020
2,363	2,409	3,267	3,313
4,224	4,341	4,526	4,643
4,046	4,045	4,347	4,346
2,307	2,307	3,211	3,211
1,739	1,738	1,136	1,135
-3,281	-3,281	-3,582	-3,584
0,418	0,418	0,116	0,116

ральными ассоциациями (см. табл. 2, 3) здесь рН равновесного раствора понижается для всех ассоциаций. При введении в систему хлора сохраняются все те закономерности, которые были указаны для четырехминеральных ассоциаций.

Поскольку в рассматриваемой ОС с ВПК натрий является вполне подвижным компонентом, то отношение  $\lg(a_{\text{Na}^+}/a_{\text{H}^+})$  в растворе стабилизировано. Оно изменяется с изменением солевой нагрузки раствора. Однако величины отношений других заряженных частиц остаются такими же, как в табл. 2 и 3 (инертные компоненты).

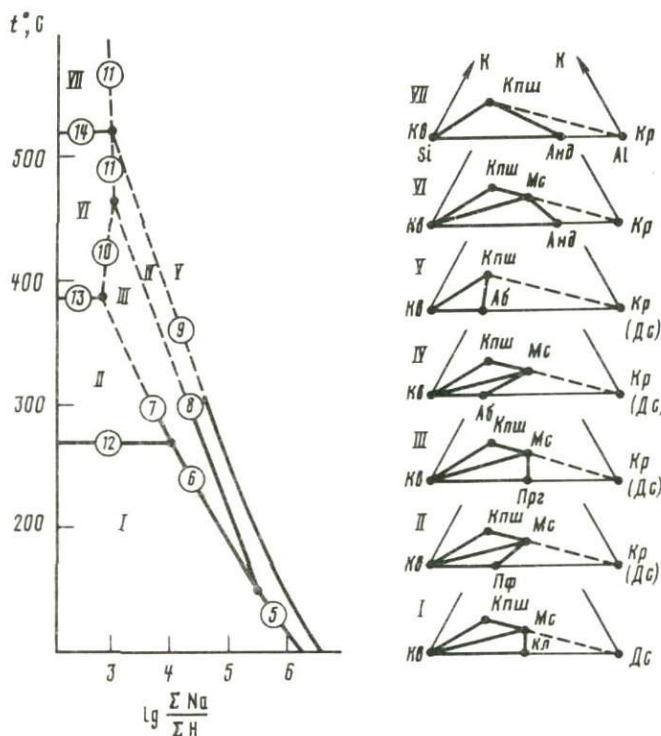


Рис. 2.  $T - \lg(\Sigma \text{Na}/\Sigma \text{H})$  диаграмма системы Na-K-Al-Si-H-O при избыточном кварце; давление насыщенного пара воды; вектор состава раствора:  $m_{\text{NaCl}} = 1,0$  моль/1000 г  $\text{H}_2\text{O}$   
5-14 - номера граничных реакций; I-VII - минеральные фации

Таблица 4

Состав равновесного раствора с трехминеральными ассоциациями в системе K-Na-Al-Si - H-O-Cl при давлении насыщенного пара воды (инертные компоненты: K, Al, Si; состав исходного раствора - H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O+Na Cl; концентрация раствора - в моль/1000 г H<sub>2</sub>O)

№ п/п	Соединение	Kв+Kл+Mc (Kв+Пф+Mc)	
		H <sub>2</sub> O	0,1 KCl+0,0001 NaCl
1	2	3	4

Температура 200° С

1	H <sup>+</sup>	1,483 · 10 <sup>-7</sup>	1,761 · 10 <sup>-6</sup>
2	OH <sup>-</sup>	3,446 · 10 <sup>-5</sup>	5,015 · 10 <sup>-8</sup>
3	K <sup>+</sup>	8,779 · 10 <sup>-5</sup>	8,235 · 10 <sup>-2</sup>
4	KCl <sup>0</sup>	-	1,759 · 10 <sup>-2</sup>
5	Na <sup>+</sup>	-	7,767 · 10 <sup>-5</sup>
6	NaCl <sup>0</sup>	-	2,234 · 10 <sup>-5</sup>
7	HCl <sup>0</sup>	-	6,103 · 10 <sup>-6</sup>
8	Cl <sup>-</sup>	-	8,260 · 10 <sup>-2</sup>
9	Al(OH) <sup>2+</sup>	8,547 · 10 <sup>-16</sup>	2,278 · 10 <sup>-9</sup>
10	Al(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	7,598 · 10 <sup>-11</sup>	1,031 · 10 <sup>-7</sup>
11	Al(OH) <sub>3</sub> <sup>0</sup>	2,413 · 10 <sup>-7</sup>	2,685 · 10 <sup>-7</sup>
12	Al(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	7,844 · 10 <sup>-6</sup>	1,597 · 10 <sup>-8</sup>
13	H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>0</sup>	4,684 · 10 <sup>-5</sup>	3,766 · 10 <sup>-3</sup>
14	H <sub>3</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	4,543 · 10 <sup>-5</sup>	1,809 · 10 <sup>-8</sup>
	pH	6,829	3,913
	I	0,0001	0,0826
	lg ΣH	-6,829	-3,739
	lg ΣK	-4,057	-1,000
	lg ΣNa	-	-4,000
	lg (ΣK/ΣH)	2,272	2,739
	lg (ΣNa/ΣH)	-	-0,261
	lg (a <sub>K<sup>+</sup></sub> /a <sub>H<sup>+</sup></sub> )	2,272	2,670
	lg (a <sub>Na<sup>+</sup></sub> /a <sub>H<sup>+</sup></sub> )	-	-0,356
	lg (a <sub>Na<sup>+</sup></sub> /a <sub>K<sup>+</sup></sub> )	-	-0,356
	lg (a <sub>Al(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup></sub> /a <sub>H<sup>+</sup></sub> )	-3,290	-3,233
	lg (a <sub>Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup></sub> · a <sub>H<sup>+</sup></sub> /K <sub>w</sub> )	-0,645	-0,497

Температура 300° С

1	H <sup>+</sup>	5,100 · 10 <sup>-7</sup>	1,145 · 10 <sup>-3</sup>
2	OH <sup>-</sup>	7,695 · 10 <sup>-6</sup>	9,977 · 10 <sup>-9</sup>
3	K <sup>+</sup>	4,313 · 10 <sup>-5</sup>	6,143 · 10 <sup>-2</sup>
4	KCl <sup>0</sup>	-	3,694 · 10 <sup>-2</sup>
5	Na <sup>+</sup>	-	4,598 · 10 <sup>-5</sup>
6	NaCl <sup>0</sup>	-	5,388 · 10 <sup>-5</sup>
7	HCl <sup>0</sup>	-	4,446 · 10 <sup>-4</sup>
8	Cl <sup>-</sup>	-	6,262 · 10 <sup>-2</sup>
9	Al(OH) <sup>2+</sup>	1,182 · 10 <sup>-15</sup>	1,425 · 10 <sup>-8</sup>
10	Al(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	3,446 · 10 <sup>-10</sup>	9,335 · 10 <sup>-7</sup>
11	Al(OH) <sub>3</sub> <sup>0</sup>	2,187 · 10 <sup>-6</sup>	2,616 · 10 <sup>-6</sup>
12	Al(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	2,562 · 10 <sup>-5</sup>	4,065 · 10 <sup>-8</sup>
13	H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>0</sup>	1,121 · 10 <sup>-2</sup>	1,012 · 10 <sup>-2</sup>
14	H <sub>3</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1,032 · 10 <sup>-5</sup>	1,179 · 10 <sup>-9</sup>
	pH	6,292	3,165
	I	0,0000	0,0626

<i>Kв+Кл+Mc (Кв+Пф+Mc)</i>	<i>Kв+Mc+Kну</i>		
1,0 KCl+0,0001 NaCl	H <sub>2</sub> O	0,1 KCl+0,0001 NaCl	1,0 KCl+0,0001 NaCl
5	6	7	8

Температура 200°С

1,162 · 10 <sup>-3</sup>	4,031 · 10 <sup>-8</sup>	1,127 · 10 <sup>-5</sup>	—
1,274 · 10 <sup>-8</sup>	1,276 · 10 <sup>-8</sup>	7,839 · 10 <sup>-7</sup>	—
0,543	3,070 · 10 <sup>-4</sup>	8,243 · 10 <sup>-2</sup>	—
0,456	—	1,759 · 10 <sup>-2</sup>	—
4,693 · 10 <sup>-5</sup>	—	7,769 · 10 <sup>-5</sup>	—
5,308 · 10 <sup>-5</sup>	—	2,233 · 10 <sup>-5</sup>	—
1,584 · 10 <sup>-4</sup>	—	3,900 · 10 <sup>-7</sup>	—
0,545	—	8,251 · 10 <sup>-2</sup>	—
1,104 · 10 <sup>-7</sup>	2,693 · 10 <sup>-17</sup>	3,725 · 10 <sup>-12</sup>	—
6,807 · 10 <sup>-7</sup>	8,804 · 10 <sup>-12</sup>	2,638 · 10 <sup>-9</sup>	—
2,685 · 10 <sup>-7</sup>	1,030 · 10 <sup>-7</sup>	1,074 · 10 <sup>-7</sup>	—
4,058 · 10 <sup>-9</sup>	1,232 · 10 <sup>-5</sup>	9,979 · 10 <sup>-8</sup>	—
3,766 · 10 <sup>-3</sup>	4,684 · 10 <sup>-3</sup>	3,766 · 10 <sup>-3</sup>	—
4,595 · 10 <sup>-9</sup>	1,672 · 10 <sup>-4</sup>	2,827 · 10 <sup>-7</sup>	—
3,206	7,395	5,107	—
0,5447	0,0003	0,0825	—
-2,879	-7,395	-4,933	—
0,000	-3,513	-1,000	—
-4,000	—	-4,000	—
2,879	3,882	3,933	—
-1,121	—	0,933	—
2,670	3,882	3,864	—
-1,394	—	0,838	—
-4,064	—	-3,026	—
-3,232	-3,661	-3,631	—
-0,497	-1,015	-0,995	—

Температура 300°С

6,686 · 10 <sup>-3</sup>	8,976 · 10 <sup>-8</sup>	3,842 · 10 <sup>-5</sup>	2,242 · 10 <sup>-4</sup>
3,433 · 10 <sup>-9</sup>	4,373 · 10 <sup>-5</sup>	2,971 · 10 <sup>-7</sup>	1,023 · 10 <sup>-7</sup>
0,359	1,555 · 10 <sup>-4</sup>	6,246 · 10 <sup>-2</sup>	0,364
0,627	—	3,753 · 10 <sup>-2</sup>	0,636
2,267 · 10 <sup>-5</sup>	—	4,608 · 10 <sup>-5</sup>	2,274 · 10 <sup>-5</sup>
7,718 · 10 <sup>-5</sup>	—	5,396 · 10 <sup>-5</sup>	7,730 · 10 <sup>-5</sup>
7,541 · 10 <sup>-3</sup>	—	1,491 · 10 <sup>-5</sup>	2,525 · 10 <sup>-4</sup>
0,365	—	6,255 · 10 <sup>-2</sup>	0,365
5,703 · 10 <sup>-7</sup>	1,337 · 10 <sup>-17</sup>	5,149 · 10 <sup>-12</sup>	2,056 · 10 <sup>-10</sup>
5,452 · 10 <sup>-6</sup>	2,216 · 10 <sup>-11</sup>	1,005 · 10 <sup>-8</sup>	5,863 · 10 <sup>-8</sup>
2,616 · 10 <sup>-6</sup>	7,994 · 10 <sup>-7</sup>	8,390 · 10 <sup>-7</sup>	8,390 · 10 <sup>-7</sup>
1,399 · 10 <sup>-8</sup>	5,321 · 10 <sup>-5</sup>	3,884 · 10 <sup>-7</sup>	1,337 · 10 <sup>-7</sup>
1,012 · 10 <sup>-2</sup>	1,121 · 10 <sup>-2</sup>	1,012 · 10 <sup>-2</sup>	1,012 · 10 <sup>-2</sup>
4,058 · 10 <sup>-10</sup>	5,855 · 10 <sup>-5</sup>	3,512 · 10 <sup>-8</sup>	1,209 · 10 <sup>-8</sup>
2,550	7,047	4,639	4,025
0,3655	0,0002	0,0625	0,3647

Таблица 4 (окончание)

1	2	3	4
Температура 300°С			
	$\lg \Sigma H$	-6,292	-3,252
	$\lg \Sigma K$	-4,365	-1,315
	$\lg \Sigma Na$	-	-4,000
	$\lg (\Sigma K / \Sigma H)$	1,927	1,938
	$\lg (\Sigma Na / \Sigma H)$	-	-1,201
	$\lg (a_{K^+} / a_{H^+})$	1,927	1,730
	$\lg (a_{Na^+} / a_{H^+})$	-	-1,396
	$\lg (a_{Na^+} / a_{K^+})$	-	-3,126
	$\lg (a_{Al(OH)_2^+} / a_{H^+})$	-3,170	-3,089
	$\lg (a_{Al(OH)_4^-} \cdot a_{H^+} / K_W)$	0,522	0,610

Таблица 5

Состав равновесного раствора с трехминеральными ассоциациями в системе K-Na-Al-Si-H-O-Cl при давлении насыщенного пара воды (инертные компоненты: Na, Al, Si; состав исходного раствора - H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O+Na Cl; концентрация раствора - в моль/1000 г H<sub>2</sub>O)

№ п/п	Соединение	Kв+Кл+Аб		
		H <sub>2</sub> O	0,1 NaCl	1,0 NaCl
1	2	3	4	5

Температура 100°С

1	H <sup>+</sup>	$8,278 \cdot 10^{-10}$	$5,426 \cdot 10^{-8}$	$3,085 \cdot 10^{-7}$
2	OH <sup>-</sup>	$7,278 \cdot 10^{-4}$	$1,835 \cdot 10^{-5}$	$4,873 \cdot 10^{-6}$
3	Na <sup>+</sup>	$1,530 \cdot 10^{-3}$	$9,072 \cdot 10^{-2}$	0,516
4	NaCl <sup>0</sup>	-	$9,515 \cdot 10^{-3}$	0,283
5	HCl <sup>0</sup>	-	$3,503 \cdot 10^{-12}$	$1,041 \cdot 10^{-10}$
6	Cl <sup>-</sup>	-	$9,068 \cdot 10^{-2}$	0,716
7	Al(OH) <sup>2+</sup>	$5,000 \cdot 10^{-16}$	$5,577 \cdot 10^{-15}$	$1,965 \cdot 10^{-13}$
8	Al(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	$2,781 \cdot 10^{-13}$	$2,104 \cdot 10^{-11}$	$1,197 \cdot 10^{-10}$
9	Al(OH) <sub>3</sub> <sup>0</sup>	$8,191 \cdot 10^{-9}$	$9,231 \cdot 10^{-9}$	$9,231 \cdot 10^{-9}$
10	Al(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	$1,454 \cdot 10^{-5}$	$3,992 \cdot 10^{-7}$	$1,060 \cdot 10^{-7}$
11	H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>0</sup>	$8,325 \cdot 10^{-4}$	$8,029 \cdot 10^{-4}$	$8,029 \cdot 10^{-4}$
12	H <sub>3</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	$7,879 \cdot 10^{-4}$	$1,940 \cdot 10^{-5}$	$5,150 \cdot 10^{-6}$
	pH	9,104	7,389	6,724
	I	0,0015	0,0907	0,6157
	$\lg \Sigma H$	-9,082	-7,266	-6,511
	$\lg \Sigma Na$	-2,815	-0,999	-0,097
	$\lg (\Sigma Na / \Sigma H)$	6,267	6,267	6,414
	$\lg (a_{Na^+} / a_{H^+})$	6,267	6,223	6,223
	$\lg (a_{Al(OH)_2^+} / a_{H^+})$	-3,474	-3,411	-3,411
	$\lg (a_{Al(OH)_4^-} \cdot a_{H^+} / K_W)$	-1,699	-1,662	-1,662

Температура 200°С

1	H <sup>+</sup>	-	-	-
2	OH <sup>-</sup>	-	-	-
3	Na <sup>+</sup>	-	-	-
4	NaCl <sup>0</sup>	-	-	-



Таблица 5 (окончание)

1	2	3	4	5
5	$\text{HCl}^0$	—	—	—
6	$\text{Cl}^-$	—	—	—
7	$\text{Al}(\text{OH})^{2+}$	—	—	—
8	$\text{Al}(\text{OH})_2^+$	—	—	—
9	$\text{Al}(\text{OH})_3^0$	—	—	—
10	$\text{Al}(\text{OH})_4^-$	—	—	—
11	$\text{H}_4\text{SiO}_4^0$	—	—	—
12	$\text{H}_3\text{SiO}_4^-$	—	—	—
	pH	—	—	—
	$I$	—	—	—
	$\lg \Sigma \text{H}$	—	—	—
	$\lg \Sigma \text{Na}$	—	—	—
	$\lg (\Sigma \text{Na} / \Sigma \text{H})$	—	—	—
	$\lg (a_{\text{Na}^+} / a_{\text{H}^+})$	—	—	—
	$\lg (a_{\text{Al}(\text{OH})_2^+} / a_{\text{H}^+})$	—	—	—
	$\lg (a_{\text{Al}(\text{OH})_4^-} \cdot a_{\text{H}^+} / K_W)$	—	—	—
Температура 300°С				
1	$\text{H}^+$	—	—	—
2	$\text{OH}^-$	—	—	—
3	$\text{Na}^+$	—	—	—
4	$\text{NaCl}^0$	—	—	—
5	$\text{HCl}^0$	—	—	—
6	$\text{Cl}^-$	—	—	—
7	$\text{Al}(\text{OH})^{2+}$	—	—	—
8	$\text{Al}(\text{OH})_2^+$	—	—	—
9	$\text{Al}(\text{OH})_3^0$	—	—	—
10	$\text{Al}(\text{OH})_4^-$	—	—	—
11	$\text{H}_4\text{SiO}_4^0$	—	—	—
12	$\text{H}_3\text{SiO}_4^-$	—	—	—
	pH	—	—	—
	$I$	—	—	—
	$\lg \Sigma \text{H}$	—	—	—
	$\lg \Sigma \text{Na}$	—	—	—
	$\lg (\Sigma \text{Na} / \Sigma \text{H})$	—	—	—
	$\lg (a_{\text{Na}^+} / a_{\text{H}^+})$	—	—	—
	$\lg (a_{\text{Al}(\text{OH})_2^+} / a_{\text{H}^+})$	—	—	—
	$\lg (a_{\text{Al}(\text{OH})_4^-} \cdot a_{\text{H}^+} / K_W)$	—	—	—

Диаграмма системы Na—K—Al—Si—H—O при вполне подвижном поведении воды и калия приведена на рис. 3. Она топологически однотипна с диаграммой рис. 2 и отображена на плоскости в координатах  $T - \lg (a_{\text{K}^+} / a_{\text{H}^+})$  или  $T - \lg (\Sigma \text{K} / \Sigma \text{H})$ . На ней с полным набором твердых фаз стабильны две невариантные ассоциации —  $\text{Анд} + \text{Мс} + \text{Пр}_2 + \text{Аб}$  (высокая температура) и  $\text{Кл} + \text{Мс} + \text{Пр}_2 + \text{Аб}$  (низкая температура). Как видно из рис. 3, поле парагонита по температуре и значениям активностей калия и протона ограничено реакциями 21, 15, 16 и 13. Сильно редуцировано поле мусковита (серицита), которое ограничено реакциями 15, 16, 19 и 18. В отличие от диаграммы рис. 2 значения

	6	7	8	9	10	11
—	$4,370 \cdot 10^{-8}$	$1,032 \cdot 10^{-6}$	—	—	$2,734 \cdot 10^{-8}$	$5,537 \cdot 10^{-7}$
—	$7,835 \cdot 10^{-2}$	0,489	—	—	$7,835 \cdot 10^{-8}$	0,560
$8,345 \cdot 10^{-18}$	$1,259 \cdot 10^{-13}$	$5,458 \cdot 10^{-12}$	$5,830 \cdot 10^{-18}$	$4,213 \cdot 10^{-14}$	$9,892 \cdot 10^{-13}$	$9,892 \cdot 10^{-13}$
$7,098 \cdot 10^{-12}$	$7,685 \cdot 10^{-10}$	$4,793 \cdot 10^{-9}$	$5,647 \cdot 10^{-12}$	$4,112 \cdot 10^{-10}$	$1,889 \cdot 10^{-9}$	$1,889 \cdot 10^{-9}$
$2,413 \cdot 10^{-7}$	$2,685 \cdot 10^{-7}$	$2,685 \cdot 10^{-7}$	$2,203 \cdot 10^{-7}$	$2,297 \cdot 10^{-7}$	$2,297 \cdot 10^{-7}$	$2,297 \cdot 10^{-7}$
$9,373 \cdot 10^{-5}$	$2,116 \cdot 10^{-6}$	$5,590 \cdot 10^{-7}$	$9,887 \cdot 10^{-5}$	$2,892 \cdot 10^{-6}$	$1,020 \cdot 10^{-6}$	$1,020 \cdot 10^{-6}$
$4,683 \cdot 10^{-3}$	$3,766 \cdot 10^{-3}$	$3,766 \cdot 10^{-3}$	$4,683 \cdot 10^{-3}$	$3,766 \cdot 10^{-3}$	$3,766 \cdot 10^{-3}$	$3,766 \cdot 10^{-3}$
$5,429 \cdot 10^{-4}$	$2,396 \cdot 10^{-6}$	$6,330 \cdot 10^{-7}$	$6,275 \cdot 10^{-4}$	$3,830 \cdot 10^{-6}$	$1,350 \cdot 10^{-6}$	$1,350 \cdot 10^{-6}$
7,882	6,038	5,351	7,943	6,241	5,684	5,684
0,0011	0,0784	0,4887	0,0012	0,0784	0,4598	0,4598
-7,859	-5,868	-5,035	-7,919	-6,071	-5,364	-5,364
-2,978	-1,000	0,000	-2,919	-1,000	-0,097	-0,097
4,881	4,868	5,035	5,000	5,071	5,267	5,267
4,880	4,776	4,776	5,000	4,980	4,980	4,980
-3,290	-3,232	-3,232	-3,330	-3,300	-3,300	-3,300
-0,645	-0,497	-0,497	-0,685	-0,565	-0,565	-0,565
Температура 300°С						
$7,702 \cdot 10^{-8}$	$1,691 \cdot 10^{-5}$	$8,926 \cdot 10^{-5}$	$3,978 \cdot 10^{-8}$	$4,478 \cdot 10^{-6}$	—	—
$6,345 \cdot 10^{-5}$	$6,236 \cdot 10^{-7}$	$2,242 \cdot 10^{-7}$	$9,865 \cdot 10^{-5}$	$2,356 \cdot 10^{-6}$	—	—
$3,598 \cdot 10^{-4}$	$4,972 \cdot 10^{-2}$	0,262	$4,712 \cdot 10^{-4}$	$4,980 \cdot 10^{-2}$	—	—
—	$5,012 \cdot 10^{-2}$	0,736	—	$5,024 \cdot 10^{-2}$	—	—
—	$5,648 \cdot 10^{-6}$	$8,294 \cdot 10^{-5}$	—	$1,497 \cdot 10^{-6}$	—	—
—	$4,973 \cdot 10^{-2}$	0,263	—	$4,979 \cdot 10^{-2}$	—	—
$3,407 \cdot 10^{-17}$	$3,013 \cdot 10^{-12}$	$9,994 \cdot 10^{-11}$	$5,258 \cdot 10^{-18}$	$1,357 \cdot 10^{-13}$	—	—
$5,233 \cdot 10^{-11}$	$1,379 \cdot 10^{-8}$	$7,278 \cdot 10^{-8}$	$1,966 \cdot 10^{-11}$	$2,344 \cdot 10^{-9}$	—	—
$2,187 \cdot 10^{-6}$	$2,616 \cdot 10^{-6}$	$2,616 \cdot 10^{-6}$	$1,600 \cdot 10^{-6}$	$1,679 \cdot 10^{-6}$	—	—
$2,113 \cdot 10^{-4}$	$2,541 \cdot 10^{-6}$	$9,137 \cdot 10^{-7}$	$2,403 \cdot 10^{-4}$	$6,161 \cdot 10^{-6}$	—	—
$1,121 \cdot 10^{-2}$	$1,012 \cdot 10^{-2}$	$1,012 \cdot 10^{-2}$	$1,121 \cdot 10^{-2}$	$1,012 \cdot 10^{-2}$	—	—
$8,519 \cdot 10^{-5}$	$7,372 \cdot 10^{-8}$	$2,651 \cdot 10^{-8}$	$1,323 \cdot 10^{-4}$	$2,785 \cdot 10^{-7}$	—	—
7,159	4,978	4,395	7,400	5,555	—	—
0,0004	0,0497	0,2626	0,0005	0,0498	—	—
-7,111	-4,647	-3,764	-7,400	-5,224	—	—
-3,444	-1,001	-0,001	-3,327	-1,000	—	—
3,661	3,646	3,764	4,073	4,224	—	—
3,669	3,468	3,468	4,074	4,046	—	—
-3,168	-3,089	-3,089	-3,306	-3,281	—	—
0,522	0,610	0,610	0,387	0,418	—	—

координаты  $\lg (\Sigma K / \Sigma H)$  для граничных реакций существенно ниже, чем значения координаты  $\lg (\Sigma Na / \Sigma H)$ , что объясняется различиями в относительной основности калия и натрия.

Состав равновесных растворов рассчитан для минеральных ассоциаций  $Kв+Кл+Аб$  ( $T = 100^\circ C$ ),  $Kв+Кл+Прг$  ( $T = 200$  и  $300^\circ C$ ) и  $Kв+Прг+Аб$  ( $T = 200$  и  $300^\circ C$ ) при насыщении ими чистой воды и водного раствора с 0,1 и 1,0 *т* КСl (табл. 5). Влияние хлора сказывается так же, как и в предыдущих расчетах. При вполне подвижном поведении калия в равновесном растворе остаются постоянными отношения всех положительно

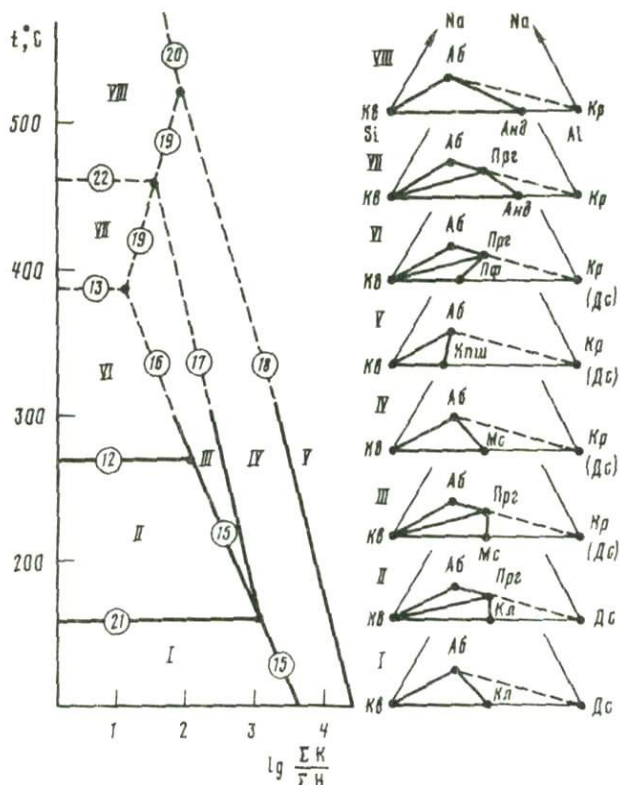
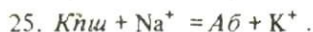
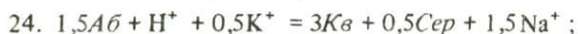
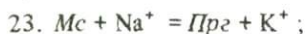


Рис. 3.  $T - \lg(\Sigma K/\Sigma H)$  диаграмма системы Na-K-Al-Si-H-O при избыточном кварце; давление насыщенного пара воды; вектор состава раствора:  $m_{\text{NaCl}} = 1,0$  моль/1000 г  $\text{H}_2\text{O}$   
 15-22 - номера граничных реакций; I-VIII - минеральные фации

заряженных частиц к протону и отрицательно заряженных частиц к группе  $\text{OH}^-$ , кроме величины  $\lg(a_{\text{K}^+}/a_{\text{H}^+})$ .

**Главная зона.** Минеральные парагенезисы этой зоны характеризуются вполне подвижным поведением воды, натрия, калия и протона. Критерием равновесия в системе является  $\Delta G_0 = f(T, P, \mu_{\text{H}_2\text{O}}, \mu_{\text{Na}}, \mu_{\text{K}}, \mu_{\text{H}}, m_{\text{Al}}, m_{\text{Si}})$ . Для наглядности минеральные равновесия в этой системе могут быть представлены на плоскости при постоянных значениях  $T$  и  $P$  на диаграммах с координатами  $\lg(\Sigma \text{Na}/\Sigma \text{H}) - \lg(\Sigma \text{K}/\Sigma \text{H})$ . Топологический анализ этой системы показывает, что она включает при  $T = 200$  и  $300^\circ\text{C}$  граничные реакции гидролиза 6-8, 15, 16 и 18.

Калиевая и натриевая части сечений объединяются в одну диаграмму общими для них реакциями:



В количественном выражении диаграмма состояния этой ОС с ВПК представлена на рис. 4 ( $T = 200^\circ\text{C}$ ) и рис. 5 ( $T = 300^\circ\text{C}$ ). Если граничные реакции 6-8, 15, 16 и 18 на рис. 4 и 5 являются моновариантными (зависят только от одной координаты с двумя переменными -  $a_{\text{R}^+}$ , pH), то реакции 23-25 представляют собой дивариантные реакции, так как в их константы равновесия входят три переменные -  $a_{\text{K}^+}$ ,  $a_{\text{Na}^+}$ ,  $a_{\text{H}^+}$ . Они переходят в моновариантные, если задана величина одного из этих параметров.

На диаграммах рис. 4 и 5 пунктирными линиями показано положение граничных

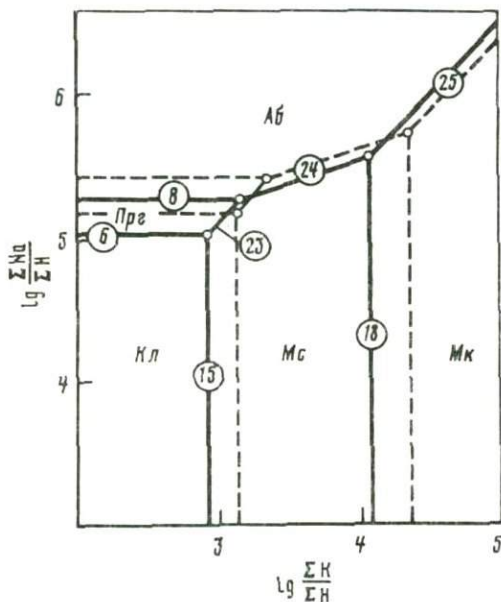


Рис. 4.  $\lg(\Sigma Na/\Sigma H) - \lg(\Sigma K/\Sigma H)$  диаграмма системы  $Na-K-Al-H-O$  при  $T = 200^\circ C$  и давлении насыщенного пара воды; кварц в избытке; вектор состава раствора:  $m_{NaCl} = 1,0$  моль/1000 г  $H_2O$ ; минеральные фации обозначены индексами минералов; пунктир – равновесия при  $P = 1000$  бар

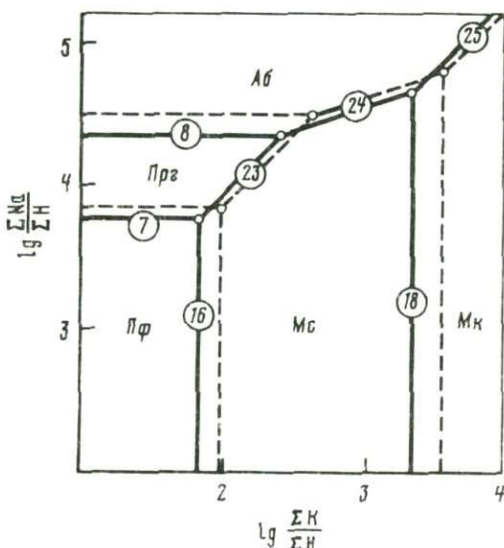


Рис. 5.  $\lg(\Sigma Na/\Sigma H) - \lg(\Sigma K/\Sigma H)$  диаграмма системы  $Na-K-Al-Si-H-O$  при  $T = 300^\circ C$  и давлении насыщенного пара воды; кварц в избытке; вектор состава раствора:  $m_{NaCl} = 1,0$  моль/1000 г  $H_2O$ ; минеральные фации обозначены индексами минералов; пунктир – равновесия при  $P = 1000$  бар

реакций при давлении 1 кбар (предварительные расчеты). Четко видно, что возрастание давления смещает равновесия реакций в область более щелочной среды. Границы полей стабильности каолинита, пиррофиллита, мусковита (серицита) и парагонита смещаются в область полевых шпатов. Что касается последних, то поле альбита расширяется за счет поля К-полевого штата.

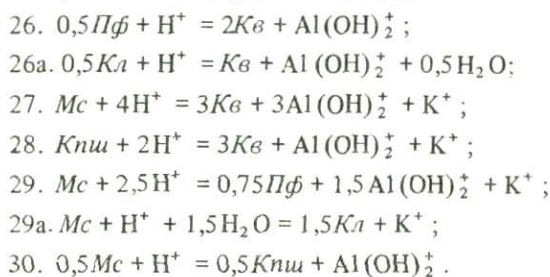
В рассматриваемой ОС с ВЛК рассчитаны минеральные равновесия только при  $T = 200$  и  $300^\circ C$ . Однако из диаграмм рис. 2 и 3 следует, что повышение температуры выше  $360-380^\circ C$  должно привести к смене поля пиррофиллита на поле андалузита. При понижении же температуры примерно до  $160^\circ C$  и давлении насыщенного пара воды выклинивается поле стабильности парагонита. Здесь вместо двух неинвариантных точек ( $Kв+Кл+Прг+Мс$ ,  $Kв+Прг+Мс+Аб$ ) оказывается стабильной неинвариантная точка  $Kв+Кл+Мс+Аб$ , что хорошо видно на диаграммах рис. 2 и 3. Здесь следует отметить, что из-за недостаточно надежного определения стандартной энергии образования парагонита в дальнейшем могут быть введены уточнения в указанные цифры.

Составы растворов, равновесных с неинвариантными ассоциациями  $Kв+Кл+Прг+Мс$ ,  $Kв+Лф+Прг+Мс$ ,  $Kв+Прг+Мс+аб$ ,  $Kв+Мс+Аб+Кши$  на диаграммах рис. 4 и 5 при насыщении ими чистой воды и раствора  $H_2O+KCl$ , однозначно соответствуют составам растворов, равновесных с дивариантными ассоциациями на  $T-P$  диаграмме рис. 1 (поля I, II), которые приведены в табл. 2, 3. Составы растворов, равновесных с моновариантными ассоциациями 15, 16 и 18 на рис. 4 и 5, отвечают равновесным растворам для дивариантных ассоциаций диаграммы рис. 2, приведенных в табл. 4. Аналогично составы растворов для моновариантных ассоциаций 6–8 рассматриваемых диаграмм отвечают равновесным растворам для дивариантных ассоциаций диаграммы рис. 3, приведенным в табл. 5.

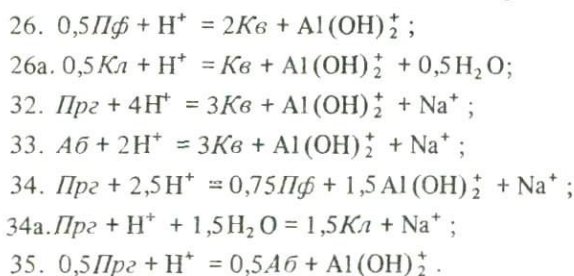
**Тыловая зона.** Открытая система, моделирующая минеральные равновесия этой

зоны, представлена только одним инертным компонентом – Si. Вполне подвижными компонентами в системе являются Na, K, Al. Подчеркнем, что в отличие от предыдущих зон здесь кремнекислота является виртуальным инертным компонентом, так как в данном случае определяются границы поля стабильности кварца в зависимости от  $T$ ,  $P$  и  $\mu_{\text{ВПК}}$  ( $G_0 = f(T, P, \mu_{\text{H}_2\text{O}}, \mu_{\text{Na}}, \mu_{\text{K}}, \mu_{\text{H}}, \mu_{\text{Al}}, m_{\text{Si}})$ ). При таком количестве независимых интенсивных химических параметров наиболее информативными являются две диаграммы – для калиевой и натриевой частей в отдельности. Они могут быть представлены в координатах:  $\lg(a_{\text{Al}(\text{OH})_2^+}/a_{\text{H}^+}) - \lg(a_{\text{K}^+}/a_{\text{H}^+})$  и  $\lg(a_{\text{Al}(\text{OH})_2^+}/a_{\text{H}^+}) - \lg(a_{\text{Na}^+}/a_{\text{H}^+})$ .

Стабильными граничными реакциями гидролиза ниже  $300^\circ\text{C}$  при давлении насыщенного пара воды для первой диаграммы являются



Аналогично стабильными реакциями окварцевания для второй диаграммы являются



Частица  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$  в растворе принята в связи с тем, что при pH 4 и ниже она является преобладающей в растворе и определяет валовую концентрацию алюминия в насыщенном растворе, равновесном с моновариантными минеральными ассоциациями 26–35. Отметим, что при температурах более  $360\text{--}380^\circ\text{C}$  вместо реакции 26 стабильна реакция  $0,5\text{Анд} + \text{H}^+ + 0,5\text{H}_2\text{O} = 0,5\text{Кв} + \text{Al}(\text{OH})_2^+$ .

Рассчитанные диаграммы состояния этих ОС с ВПК представлены на рис. 6 и 7. Они дают представление о предельных значениях активностей щелочей и pH раствора, ограничивающих поле стабильности кварца. На этих диаграммах пунктиром нанесены линии насыщения раствора диаспором по реакции  $\text{Дс} + \text{H}^+ = \text{Al}(\text{OH})_2^+$  и граница полей стабильности пиррофиллита и слюды в присутствии диаспора, которая не зависит от активности алюминия (два инертных компонента).

Составы растворов, равновесных с невариантными ассоциациями на диаграммах  $\text{Кв} + \text{Пф} + \text{Мс}$ ,  $\text{Кв} + \text{Мс} + \text{Кпш}$  (см. рис. 6) и  $\text{Кв} + \text{Пф} + \text{Прг}$ ,  $\text{Кв} + \text{Прг} + \text{Аб}$  (см. рис. 7), при насыщении ими чистой воды и водно-солевых растворов ( $\text{H}_2\text{O} + 0,1\text{mNaCl}$ ;  $\text{H}_2\text{O} + 1,0\text{mKCl}$ ) полностью отвечают равновесным растворам с дивариантными ассоциациями на диаграммах рис. 2 (фашия II) и рис. 3 (фашия VI), которые приведены соответственно в табл. 4 и 5. Составы равновесных растворов на моновариантных линиях диаграмм рис. 6 и 7 представлены в табл. 6 в виде соотношений между значениями активностей частиц в растворе. Они позволяют, задавшись значением pH, рассчитать по приведенным константам активности всех частиц в этом растворе. Зная коэффициенты активности частиц, можно легко рассчитать концентрации (и определить валовые концентрации) компонентов Na, K, Al и Si в равновесном растворе. Отсюда видно, что при окварце-

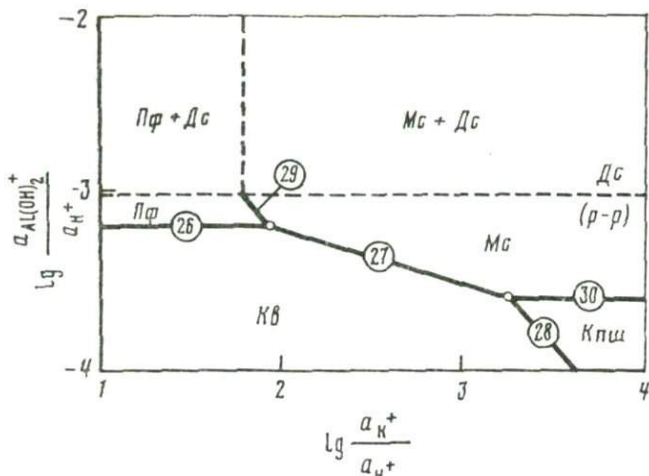


Рис. 6.  $\lg(a_{\text{Al(OH)}_2^+}/a_{\text{H}^+}) - \lg(a_{\text{K}^+}/a_{\text{H}^+})$  диаграмма системы Na-K-Al-Si-H-O при  $T = 300^\circ\text{C}$  и давлении насыщенного пара воды; кварц в избытке; минеральные фации обозначены индексами минералов; пунктир – линия насыщения раствора диаспором и поля стабильности пирофиллита и мусковита (серицита) в присутствии диаспора

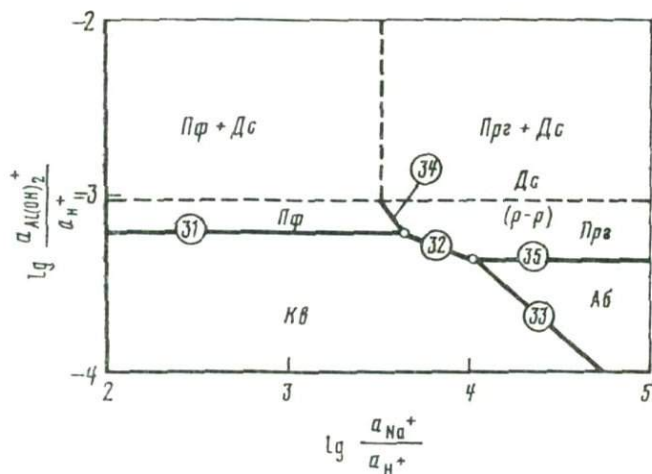


Рис. 7.  $\lg[a_{\text{Al(OH)}_2^+}/a_{\text{H}^+}] - \lg[a_{\text{Na}^+}/a_{\text{H}^+}]$  диаграмма системы Na-K-Al-Si-H-O при  $T = 300^\circ\text{C}$  и давлении насыщенного пара воды; кварц в избытке; минеральные фации обозначены индексами минералов; пунктир – линия насыщения раствора диаспором и поля стабильности пирофиллита и парагонита в ассоциации с диаспором

вании альбита при pH 4,0 концентрация  $\text{Na}^+$  в растворе должна превышать 1,0 моль/1000 г  $\text{H}_2\text{O}$ . Если учесть, что в кислом растворе, pH которого поддерживается, например, кислотой HCl, концентрация сосуществующей с  $\text{Na}^+$  незаряженной частицы  $\text{NaCl}^0$  может превышать указанную величину, то валовая концентрация натрия в этом растворе должна составлять 2–3 моль/1000 г  $\text{H}_2\text{O}$ . При окварцевании K-полевого шпата в кислом растворе валовая концентрация калия примерно на 1 порядок ниже концентрации натрия.

Как видно из табл. 6, концентрация кремния в растворе определяется и стабилизируется незаряженной частицей  $\text{H}_4\text{SiO}_4^0$ . Она не зависит от буферного действия реакций гидролиза. Выпадение кварца из раствора здесь связано с реакцией дегидратации этой частицы:  $\text{H}_4\text{SiO}_4^0 = \text{Кв} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Указанная реакция фиксирует максимальное значение  $\mu_{\text{SiO}_2}$  в растворе и зависит только от температуры и давления.

Таблица 6

Соотношения частиц в равновесном растворе с двухминеральными моновариантными ассоциациями в системе К–Na–Al–Si–H–O–Cl при давлении насыщенного пара воды (инертный компонент Si; состав исходного раствора –  $\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{H}_2\text{O}+\text{NaCl}$ ;  $T = 300^\circ\text{C}$ )

Соотношение частиц	$Pф+Kв$	$Mc+Kв$ (пределы колебаний)	$Prz+Kв$ (пределы колебаний)
$\lg m_{\text{H}_4\text{SiO}_4^0}$	-1,950	-1,950	-1,950
$\lg (a_{\text{H}_3\text{SiO}_4^-} / a_{\text{H}^+} / K_w)$	0,128	0,128	0,128
$\lg (a_{\text{Al}(\text{OH})_2^+} / a_{\text{H}^+})$	-3,170	(-3,170) – (-3,607)	(-3,173) – (-3,306)
$\lg m_{\text{Al}(\text{OH})_3^0}$	-5,660	(-5,660) – (-6,097)	(-5,660) – (-5,796)
$\lg (a_{\text{Al}(\text{OH})_4^-} / a_{\text{H}^+} / K_w)$	0,523	0,523–0,085	0,523–0,418
$\lg (a_{\text{K}^+} / a_{\text{H}^+})$	–	1,927–3,239	–
$\lg (a_{\text{Na}^+} / a_{\text{H}^+})$	–	–	3,661–4,073

Подводя итоги фациального анализа, подчеркнем следующее. В исследуемой системе существует температурная дополнительная (фациальная) зональность, что хорошо видно на рис. 1–3. Давление в интервале до 4000 бар не вносит качественных изменений в температурную последовательность этих метаморфических фаций системы. Температурными реперами являются граничные реакции дегидратации глиноземистых минералов – каолинита и пиррофиллита и слюд – парагонита и мусковита.

Четко видна "химическая" зональность в каждой ОС с ВПК, которая, кроме температуры, определяется активностью ВПК и pH раствора. При вполне подвижном поведении натрия (см. рис. 2) последовательность фаций определяется пределами полей стабильности мусковита и К-полевого шпата. Химическая граница между ними фиксируется "полной" реакцией гидролиза 9, а температурная граница – реакцией дегидратации мусковита – 14. При вполне подвижном поведении калия последовательность фаций определяется полями стабильности парагонита и альбита на диаграмме рис. 3. Граничные реакции здесь: по гидролизу – 17, по температуре – 21 и 22.

Результаты рассмотрения диаграмм состояния, моделирующих минеральные парагенезисы и равновесные с ними растворы в исходной породе, в передовой, главной и тыловой зонах, позволяют выявить важные закономерности. 1. Существование однозначной связи между элементами  $T$ – $P$  проекции (см. рис. 1) и диаграммами состояния рассмотренных ОС с ВПК (см. рис. 2–7), в основе которой лежит изменение режима нелетучих компонентов в системе. 2. Наличие инвариантных характеристик, или констант, равновесного раствора, которые дают возможность количественно оценить пределы валовых концентраций компонентов и концентраций частиц в растворе, равновесном с любыми парагенезисами минералов в системе. 3. Зависимость механизма кислотно-основного взаимодействия в системе от заряженных частиц нелетучих компонентов, находящихся в растворе, активности (концентрации) которых однозначно связаны с pH раствора.

Первая закономерность иллюстрируется данными табл. 7, в которой показано последовательное вырождение закрытой системы в зависимости от перехода экстенсивных факторов равновесия в интенсивные (перехода инертных компонентов в ВПК). Из рис. 2–7 следует, что в каждой из рассмотренных ОС с ВПК (мультисистем) минеральные равновесия подчиняются правилу фаз Д.С. Коржинского:  $n = K_{\text{инерт}} + 2 - \Phi_{\text{крист}}$ , где  $n$  – число степеней свободы,  $K_{\text{инерт}}$  – число инертных компонентов,  $\Phi_{\text{крист}}$  – число минералов. Табл. 7 показывает взаимосвязь и переходы между нон-, моно- и поливариантными минеральными равновесиями при последовательном переходе от закрытой системы к однокомпонентной ОС с ВПК (тыловая зона).

Вторая закономерность легко усматривается из табл. 2–7. Она заключается в том, что раствор, равновесный с определенной минеральной ассоциацией, может быть однозначно (инвариантно) представлен только в терминах отношений активностей нелетучих

Таблица 7

Минеральные равновесия в последовательных "сечениях" системы Na-K-Al-Si-H-O, выраженные на диаграммах в координатах интенсивных независимых параметров (давление насыщенного пара воды)

T, °C	Зоны колонки и модельные ОС с ПВК (см. табл. 1)				Исходная порода (см. табл. 1)
	тыловая (А-Б)	главная (А-Б)	передовая (Б)	передовая (А)	
	Инертные компоненты: Si (см. рис. 6, 7) ВПК: Na, K, Al	Инертные компоненты: Si, Al (см. рис. 4, 5) ВПК: Na, K	Инертные компоненты: Na, Al, Si (см. рис. 3) ВПК: K	Инертные компоненты: K, Al, Si (см. рис. 2) ВПК: Na	Инертные компоненты: Na, K, Al, Si (см. рис. 1)
200	-	Нонвариантная точка: $Kв+Kл+Prг+Mc$	Моновариантная линия 15: $Kв+Kл=Kв+Mc+Prг$	Моновариантная линия 6: $Kв+Kл=Kв+Prг+Mc$	Дивариантное поле I: $Kв+Kл+Prг+Mc$
300	--	Нонвариантная точка: $Kв+Пф+Prг+Mc$	Моновариантная линия 16: $Пф=Kв+Mc+Prг$	Моновариантная линия 7: $Пф=Kв+Prг+Mc$	Дивариантное поле II: $Kв+Пф+Prг+Mc$
200-300	-	Нонвариантная точка: $Kв+Prг+Mc+Аб$	Моновариантная линия 17: $Kв+Prг=Mc+Аб$	-	Дивариантное поле I, II: $Kв+Prг+Mc+Аб$
200-300	-	Нонвариантная точка: $Kв+Mc+Аб+Кпш$	-	Моновариантная линия 9: $Kв+Mc=Аб+Кпш$	Дивариантные поля I, II: $Kв+Mc+Аб+Кпш$
300	Нонвариантная точка: $Kв+Пф+Mc$	Моновариантная линия 16: $Пф=Kв+Mc$	-	Дивариантное поле II: $Kв+Пф+Mc$	Трехвариантное равновесие II: $Kв+Пф+Mc$
300	Нонвариантная точка: $Kв+Пф+Prг$	Моновариантная линия 7: $Пф=Kв+Prг$	Дивариантное поле VI: $Kв+Пф+Prг$	-	Трехвариантное равновесие II: $Kв+Пф+Prг$
300	Нонвариантная точка: $Kв+Mc+Кпш$	Моновариантная линия 16: $Пф=Kв+Mc$	-	Дивариантное поле II: $Kв+Кпш+Mc$	Трехвариантное равновесие II: $Kв+Пф+Mc$
300	Нонвариантная точка: $Kв+Prг+Аб$	Моновариантная линия 8: $Kв+Prг=Аб$	Дивариантные поля II, III, VI: $Kв+Prг+Аб$	-	Трехвариантные равновесия I, II: $Kв+Prг+Аб$
300	Моновариантная линия 26: $Kв=Пф$	Дивариантное поле: $Kв+Пф$	Трехвариантное равновесие VI: $Kв+Пф$	Трехвариантное равновесие II: $Kв+Пф$	Четырехвариантное равновесие II: $Kв+Пф$
300	Моновариантная линия 27: $Kв=Mc$	Дивариантное поле: $Kв+Mc$	Трехвариантные равновесия III, VI: $Kв+Mc$	Трехвариантные равновесия: I-IV: $Kв+Mc$	Четырехвариантные равновесия I, II: $Kв+Mc$
300	Моновариантная линия 28: $Kв+Кпш$	Дивариантное поле: $Kв+Кпш$ (Mc)-	Трехвариантное равновесие V: $Kв+Кпш$	Трехвариантные равновесия I-V: $Kв+Кпш$	Четырехвариантные равновесия I, II: $Kв+Кпш$

инертных компонентов к активности протона в нем при постоянных  $T$  и  $P$ . Рассмотрим ее на примере дивариантных минеральных ассоциаций в модельных системах, характеризующих исходную породу состава лейкократового гранита, передовую и главную зоны изменения этой породы (табл. 8). Из табл. 8 следует, что равновесные растворы по составу в определенных пределах могут быть самыми разными и существенно различаться по кислотности. Это зависит от солевой и кислотной нагрузки жидкой фазы. Однако пока существует заданная минеральная ассоциация, она удерживает в растворе указанное в табл. 8 отношение на строго постоянном уровне. Это позволяет однозначно рассчитать состав раствора при заданной кислотности среды.

Таблица 8

Инвариантные характеристики растворов, равновесных с дивариантными ассоциациями минералов на диаграммах рис. 1, 2, 5 ( $T=300^{\circ}\text{C}$ ; давление насыщенного пара воды;  $\mu_{\text{H}_2\text{O}} = \mu_{\text{инерт}} - \Phi_{\text{крист}}$ )

Инвариантные характеристики	Главная зона ( $Kв+Mс$ )		
	$\text{H}_2\text{O}$	0,1 NaCl	1,0 NaCl
$\lg m_{\text{H}_4\text{SiO}_4^0}$	-1,950	-	-
$\lg (a_{\text{H}_3\text{SiO}_4^-} \cdot a_{\text{H}^+}/K_w)$	0,128	-	-
$\lg (a_{\text{Al}(\text{OH})_2^+}/a_{\text{H}^+})$	-3,170	-	-
$\lg m_{\text{Al}(\text{OH})_3^0}$	-5,660	-	-
$\lg (a_{\text{Al}(\text{OH})_4^-} \cdot a_{\text{H}^+}/K_w)$	0,523	-	-
$\lg (a_{\text{Na}^+}/a_{\text{H}^+})$	-	-	-
$\lg (a_{\text{K}^+}/a_{\text{H}^+})$	1,927	-	-
$\lg (a_{\text{Na}^+}/a_{\text{K}^+})$			

Таблица 9

Сопоставление концентраций частиц в равновесном растворе с четырехминеральными ассоциациями при векторах составов  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}+\text{NaCl}$  ( $T=300^{\circ}\text{C}$ ; давление насыщенного пара воды)

Частицы	$Kв+Пф+Прг+Mс$		
	0,1 $\text{H}_2\text{O}$	1,0 NaCl	разница
$\lg m_{\text{K}^+}$	-5,236	-2,974	2,262
$\lg m_{\text{Al}(\text{OH})_2^+}$	-10,333	-7,144	3,189
$\lg m_{\text{Al}(\text{OH})_4^-}$	-3,721	-6,033	-2,312
$\lg m_{\text{H}_3\text{SiO}_4^-}$	-4,115	-7,570	-3,455
pH	7,163	4,401	-2,762

Третья закономерность также хорошо видна из табл. 2–5 и проведенного ранее анализа состава растворов. Введение в раствор сильного аниона (хлора) приводит к тому, что в равновесной с раствором твердофазовой ассоциации резко возрастает активность (и концентрация) положительно заряженных частиц в растворе. Это справедливо для всех нелетучих компонентов. Особенно наглядно этот факт выступает при сопоставлении равновесных растворов с одной и той же минеральной ассоциацией, когда векторами состава раствора являются  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}+1,0m \text{NaCl}$  (табл. 9). Как видно из табл. 9, концентрация положительно заряженных частиц  $\text{K}^+$  и  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$  в растворе возрастает более чем на 2 порядка, а концентрация отрицательно заряженных частиц  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ,  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$  и  $\text{H}_3\text{SiO}_4^{2-}$  понижается на 2–3 порядка. Значение pH раствора при введении в  $\text{H}_2\text{O}$  1,0 m NaCl понижается более чем на 2 порядка. Эти изменения усиливаются с переходом от более "щелочных" минеральных ассоциаций к более "кислым". Таким образом, сущность кислотно-основного взаимодействия в рассмотренных гидротермальных системах заключается в том, что введение в раствор сильного аниона (кислоты) приводит к существенному возрастанию в нем концентраций катионных форм (положительно заряженных) частиц. Это связано с резким увеличением растворимости минералов, содержащих катионы (особенно  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ).

Передовая зона (А) ( <i>Кв+Мс+Кни</i> )			Исходная порода ( <i>Кв+Мс+Кни+Аб</i> )		
H <sub>2</sub> O	0,1 NaCl	1,0 NaCl	H <sub>2</sub> O	0,1 NaCl	1,0 NaCl
-1,950	-1,994	-1,994	-1,950	-1,994	-1,994
0,128	-0,927	-0,927	0,128	-0,927	-0,927
-3,607	-3,582	-3,583	-3,608	-3,582	-3,584
-6,097	-6,076	-6,076	-6,097	-6,076	-6,076
0,085	0,116	0,116	0,085	0,116	0,116
-	0,273	0,678	4,375	4,347	4,346
3,239	3,273	3,273	3,238	3,211	3,211
-	-3,132	-4,204	1,136	1,136	1,136

<i>Кв+Прг+Мс+Аб</i>			<i>Кв+Мс+Аб+Кни</i>		
H <sub>2</sub> O	1,0 NaCl	разница	H <sub>2</sub> O	1,0 NaCl	разница
-5,071	-2,325	2,745	-4,392	-1,739	2,653
-10,710	-7,913	2,797	-11,238	-8,533	2,705
-3,615	-5,648	-2,033	-3,691	-5,628	-1,937
-3,845	-6,993	-3,148	-3,650	-6,672	-3,022
7,404	4,978	-2,426	7,630	5,298	-2,332

#### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ "ГЛАВНОЙ" ЗОНАЛЬНОСТИ

В предыдущем разделе проведен фациальный анализ модельных систем и рассмотрена дополнительная зональность, которая полностью моделируется заданными ОС с ВПК. Она не связана с изменением режима компонентов в модельной системе. Зависимости этой зональности от температуры, активностей ВПК, pH раствора и содержания инертных компонентов в системе представлены на диаграммах (см. рис. 1-7). Все минеральные фации оконтурены по температуре граничными реакциями гидратации-дегидратации, а по активностям нелетучих ВПК и pH раствора - граничными реакциями гидролиза.

Приведенные выше данные позволяют построить термодинамическую модель "главной" метасоматической зональности, связанной с изменением режима компонентов на границах зон в колонке. Для вывода такой зональности необходимо определенным образом "организовать" рассмотренные выше модельные ОС с ВПК, описывающие отдельные зоны колонки. При этом должны быть выдержаны три принципа Д.С. Коржинского - мозаичных равновесий, дифференциальной подвижности компонентов и кислотно-основного взаимодействия. Согласно первому принципу, равновесия граничных реакций 1-35 не должны зависеть от времени их протекания. По геологическим масштабам равновесие достигается мгновенно. Поэтому кинетика реакций здесь не играет роли. Второй принцип выражается в том, что каждая метасоматическая колон-

ка с изменением режима компонентов между зонами должна контролироваться строго определенным рядом дифференциальной подвижности компонентов. В нашем случае, как указывалось ранее, могут быть реализованы два таких ряда:  $H \rightarrow Na \rightarrow K \rightarrow Al \rightarrow Si$ ;  $H \rightarrow K \rightarrow Na \rightarrow Al \rightarrow Si$ . Согласно третьему принципу, щелочность локально равновесного раствора должна возрастать на границах зон в направлении от тыловой зоны к передовой, а относительная основность минеральных ассоциаций в зонах – понижаться от передовой зоны к тыловой.

Формально модель главной зональности может быть организована путем сочленения в единую колонку определенных фаций, выбираемых последовательно из исходной системы и из ОС с ВПК передовой, главной и тыловой зон (см. рис. 1–7). При этом колонка фаций должна быть объединена общим раствором, локально равновесным с ними. Для примера сформируем две модельные колонки, которые воспроизводят зональность во вторичных кварцитах и кварц-серицитовых (мусковитовых) метасоматитах при  $T = 300^\circ\text{C}$ . В первом случае из диаграммы рис. 1 (закрытая система) должна быть выбрана ассоциация  $Kв+Пф+Mc+Прг$ , которая представляет зону исходной породы. Из диаграмм рис. 2, 3 выбираем трехминеральную ассоциацию (передовая зона). Здесь возможны два варианта. Если активность калия в растворе задается К-содержащими твердыми фазами ( $Mc, Kш$ ), а активность натрия – составом исходного раствора, то выбирается фация  $Kв+Пф+Mc$ . При задании активности калия исходным раствором, а натрия – твердыми фазами ( $Прг, Аб$ ) принимается фация  $Kв+Пф+Прг$ . Из диаграммы рис. 5 (главная зона), где активности калия и натрия задаются исходным раствором, следует, что стабильна единая фация  $Kв+Пф$ . На диаграмме рис. 6 (тыловая зона), где раствором задаются активности калия, натрия и алюминия, фация представлена единственным минералом – кварцем.

Отсюда мы можем сформировать два варианта колонок вторичных кварцитов:

→  $\{Kв \mid Kв+Пф \mid Kв+Пф+Mc \mid Kв+Пф+Mc+Прг \mid$

→  $\{Kв \mid Kв+Пф \mid Kв+Пф+Прг \mid Kв+Пф+Прг+Mc \mid$

Стрелками показано направление движения раствора (инфильтрационный метасоматоз). В этих колонках нестабильны полевые шпаты ( $Kш, Аб$ ). Аналогично строится колонка кварц-серицитовых метасоматитов. Теоретические варианты этой колонки имеют вид:

→  $\{Kв \mid Kв+Mc \mid Kв+Mc+Kш \mid Kв+Mc+Kш+Аб \mid$

→  $\{Kв \mid Kв+Mc \mid Kв+Mc+Аб \mid Kв+Mc+Аб+Kш \mid$

Здесь нестабилен пиррофиллит.

Граничные условия этой зональности в приложении к природным метасоматитам исчерпывающим образом были сформулированы Д.С. Коржинским [9, 11] и рассмотрены для конкретных формаций кислотных метасоматитов В.А. Жариковым и Б.И. Омеляненко. Они сводятся к следующему.

1. Замещающая порода представляет собой капиллярно-пористую среду с поровым раствором. Замещение породы с изменением ее химического состава происходит при одновременном растворении одних и отложении других минералов, так что порода сохраняет твердое состояние.

2. Поровые растворы служат средой для перемещения растворенных компонентов. Происходит направленное перемещение растворенных компонентов в колонке. Существуют два крайних случая перемещения компонентов: а) компоненты диффундируют через неподвижный поровый раствор в сторону понижения их химических потенциалов (диффузионный метасоматоз); б) компоненты увлекаются течением раствора, скорость которого такова, что он успевает насыщаться минералами породы в любом элементарном участке колонки.

3. Колонка представляет собой совокупность одновременно образовавшихся зон. На границе зон скачкообразно изменяются составы раствора и породы. В пределах

Таблица 10

Состав локально равновесного раствора в зонах колонки вторичных кварцитов (давление насыщенного пара воды, Na -ряд относительной подвижности компонентов)

Зона	Парагенезис	Граничная реакция	Константы равновесия			
			$\lg m_{\text{H}_4\text{SiO}_4^0}$	$\lg (a_{\text{Al}(\text{OH})_2^+}/a_{\text{H}^+})$	$\lg (a_{\text{K}^+}/a_{\text{H}^+})$	$\lg (a_{\text{Na}^+}/a_{\text{H}^+})$
Исходная порода	<i>Кв+Пф+Мс+Прз</i>	7	-1,95	-3,2	1,8	3,6
Передовая	<i>Кв+Пф+Мс</i>	16	-1,95	-3,2	1,8	2,5
Главная	<i>Кв+Пф</i>	26	-1,95	-3,2	1,0	2,5
Тыловая	<i>Кв</i>		-1,95	-4,0	1,0	2,5

каждой зоны при постоянных  $T$  и  $P$  составы раствора и породы остаются постоянными (инфильтрация) или ограниченно изменяются (диффузия). По мере движения растворенных компонентов происходит лишь разрастание зон колонки с перемещением их границ.

Наложение этих условий на теоретические модельные колонки позволяет рассматривать их как стационарные системы, в которых полностью выдерживаются принципы локальных равновесий, дифференциальной подвижности компонентов и кислотно-основного взаимодействия. Результаты исследования главной зональности показывают, что на границах зон колонки с изменением режима компонентов "работают" те же самые граничные реакции гидролиза, которые были приведены в начале статьи. При этом они здесь забуферены минеральными ассоциациями фронтальных зон, в каждой из которых число минералов последовательно возрастает на единицу в направлении от тыловой зоны к исходной породе. Поскольку границы зон перемещаются в пространстве (разрастание колонки), то эти минеральные ассоциации фактически оказываются "буферами бесконечного объема" для заданных граничных реакций гидролиза.

Это обстоятельство позволяет, наконец, подвести черту под спорами относительно необходимости "полупроницаемых" мембран для существования в природе ОС с ВПК. Открытых Д.С. Коржинским. Совершенно очевидно, что раствор, насыщенный всеми минералами буферной зоны, будет проходить сквозь нее при инфильтрации без изменения своего состава до тех пор, пока он не вступит в контакт со следующей фронтальной зоной, которая содержит, кроме равновесной минеральной ассоциации, новый минерал. Здесь вступает в силу другая граничная реакция гидролиза и т.д., вплоть до исходной породы, которая также оказывается равновесной с протекающим раствором. Это справедливо и для диффузионной зональности, где могут быть учтены ограниченные изменения концентраций ВПК в застойном поровом растворе в пределах зон, связанные с существованием минералов — твердых растворов.

Проведенный фаціальный анализ также позволяет оценить на количественной основе скачкообразное изменение состава раствора на границах зон в колонках с изменением режима компонентов. Рассмотрим это на примере исследованной выше колонки вторичных кварцитов (Na-ряд). Примем состав исходного раствора, насыщенного кварцем в тыловой зоне (см. рис. 6, 7), имеющим следующие характеристики:  $\lg m_{\text{H}_4\text{SiO}_4^0} = -1,95$  (по результатам расчетов на ЭВМ);  $\lg (a_{\text{Al}(\text{OH})_2^+}/a_{\text{H}^+}) = 4,0$ ;  $\lg (a_{\text{K}^+}/a_{\text{H}^+}) = 1,0$ ;  $\lg (a_{\text{Na}^+}/a_{\text{H}^+}) = 2,5$ . При движении от тыловой зоны колонки в направлении к исходной породе (инфильтрация) этот раствор на границе  $|Кв||Кв+Пф|$  насыщается алюминием (граничная реакция 26). На границе  $|Кв+Пф||Кв+Пф+Мс|$  он насыщается калием (граничная реакция 16). Наконец, на границе  $|Кв+Пф+Мс||Кв+Пф+Мс+Прз|$  этот раствор насыщается натрием (граничная реакция 7) и становится равновесным с исходной породой. В табл. 10 представлены количественные данные, характеризующие эти скачкообразные изменения состава раствора при температуре 300°С.

Таблица 11

Главные типы модельных метасоматических колонок в породах алюмосиликатного состава

T, C	Колонка	Граничная реакция	Константа равновесия lg K <sub>p</sub>
1	2	3	4
<b>I-A. Кв-глиноземистые породы (Na-ряд)</b>			
25-160	<i>Кв+Кл+Мс+Аб</i>	5	lg (a <sub>Na<sup>+</sup></sub> /a <sub>H<sup>+</sup></sub> a <sub>H<sub>2</sub>O</sub> <sup>0,5</sup> )
	<i>Кв+Кл+Мс</i>	15	lg (a <sub>K<sup>+</sup></sub> /a <sub>H<sup>+</sup></sub> a <sub>H<sub>2</sub>O</sub> <sup>1,5</sup> )
	<i>Кв+Кл</i>	26а	lg (a <sub>Al(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup></sub> a <sub>H<sub>2</sub>O</sub> <sup>0,5</sup> /a <sub>H<sup>+</sup></sub> )
	<i>Кв</i>		
160-270	<i>Кв+Кл+Мс+Прз</i>	6	lg (a <sub>Na<sup>+</sup></sub> /a <sub>H<sup>+</sup></sub> a <sub>H<sub>2</sub>O</sub> <sup>1,5</sup> )
	<i>Кв+Кл+Мс</i>	15	lg (a <sub>K<sup>+</sup></sub> /a <sub>H<sup>+</sup></sub> a <sub>H<sub>2</sub>O</sub> <sup>0,5</sup> )
	<i>Кв+Кл</i>	26а	lg (a <sub>Al(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup></sub> a <sub>H<sub>2</sub>O</sub> <sup>0,5</sup> /a <sub>H<sup>+</sup></sub> )
	<i>Кв</i>		
270-390	<i>Кв+Пф+Мс+Прз</i>	7	lg (a <sub>Na<sup>+</sup></sub> /a <sub>H<sup>+</sup></sub> )
	<i>Кв+Пф+Мс</i>	16	lg (a <sub>K<sup>+</sup></sub> /a <sub>H<sup>+</sup></sub> )
	<i>Кв+Пф</i>	26	lg (a <sub>Al(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup></sub> /a <sub>H<sup>+</sup></sub> )
	<i>Кв</i>		
390-470	<i>Кв+Анд+Мс+Прз</i>	10	lg (a <sub>Na<sup>+</sup></sub> /a <sub>H<sub>2</sub>O</sub> <sup>1,5</sup> /a <sub>H<sup>+</sup></sub> )
	<i>Кв+Анд+Мс</i>	16а	lg (a <sub>K<sup>+</sup></sub> a <sub>H<sub>2</sub>O</sub> <sup>1,5</sup> /a <sub>H<sup>+</sup></sub> )
	<i>Кв+Анд</i>	26б	lg (a <sub>Al(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup></sub> /a <sub>H<sup>+</sup></sub> )
	<i>Кв</i>		
470-520	<i>Кв+Анд+Мс+Аб</i>	11	lg (a <sub>Na<sup>+</sup></sub> a <sub>H<sub>2</sub>O</sub> <sup>0,5</sup> /a <sub>H<sup>+</sup></sub> )
	<i>Кв+Анд+Мс</i>	16а	lg (a <sub>K<sup>+</sup></sub> a <sub>H<sub>2</sub>O</sub> <sup>1,5</sup> /a <sub>H<sup>+</sup></sub> )
	<i>Кв+Анд</i>	26б	lg (a <sub>Al(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup></sub> /a <sub>H<sup>+</sup></sub> a <sub>H<sub>2</sub>O</sub> <sup>0,5</sup> )
	<i>Кв</i>		
> 520	<i>Кв+Анд+Кпш+Аб</i>	11	lg (a <sub>Na<sup>+</sup></sub> a <sub>H<sub>2</sub>O</sub> <sup>0,5</sup> /a <sub>H<sup>+</sup></sub> )
	<i>Кв+Анд+Кпш</i>	18а	lg (a <sub>K<sup>+</sup></sub> a <sub>H<sub>2</sub>O</sub> <sup>0,5</sup> /a <sub>H<sup>+</sup></sub> )
	<i>Кв+Анд</i>	26б	lg (a <sub>Al(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup></sub> /a <sub>H<sup>+</sup></sub> )
	<i>Кв</i>		
<b>I-B. Кв-глиноземистые породы (K-ряд)</b>			
25-160	<i>Кв+Кл+Аб+Мс</i>	15	lg (a <sub>K<sup>+</sup></sub> /a <sub>H<sup>+</sup></sub> a <sub>H<sub>2</sub>O</sub> <sup>1,5</sup> )
	<i>Кв+Кл+Аб</i>	5	lg (a <sub>Na<sup>+</sup></sub> /a <sub>H<sup>+</sup></sub> a <sub>H<sub>2</sub>O</sub> <sup>0,5</sup> )
	<i>Кв+Кл</i>	26а	lg (a <sub>Al(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup></sub> a <sub>H<sub>2</sub>O</sub> <sup>0,5</sup> /a <sub>H<sup>+</sup></sub> )
	<i>Кв</i>		
160-270	<i>Кв+Кл+Прз+Мс</i>	15	lg (a <sub>K<sup>+</sup></sub> /a <sub>H<sup>+</sup></sub> a <sub>H<sub>2</sub>O</sub> <sup>1,5</sup> )
	<i>Кв+Кл+Прз</i>	6	lg (a <sub>Na<sup>+</sup></sub> /a <sub>H<sup>+</sup></sub> a <sub>H<sub>2</sub>O</sub> <sup>1,5</sup> )
	<i>Кв+Кл</i>	26а	lg (a <sub>Al(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup></sub> a <sub>H<sub>2</sub>O</sub> <sup>0,5</sup> /a <sub>H<sup>+</sup></sub> )
	<i>Кв</i>		

Т а б л и ц а 11 (продолжение)

1	2	3	4
I-Б. Кв-глиноземистые породы (К-ряд)			
270-390	Кв+Пф+Прг+Мс	16	$\lg (a_{K^+}/a_{H^+})$
	Кв+Пф+Прг	7	$\lg (a_{Na^+}/a_{H^+})$
	Кв+Пф	26	$\lg (a_{Al(OH)_2^+}/a_{H^+})$
	Кв		
390-470	Кв+Анд+Прг+Мс	1	$\lg (a_{K^+} a_{H_2O}^{1,5}/a_{H^+})$
	Кв+Анд+Прг	19	$\lg (a_{Na^+} a_{H_2O}^{1,5}/a_{H^+})$
	Кв+Анд	10	$\lg (a_{Al(OH)_2^+}/a_{H^+})$
	Кв	266	$\lg (a_{Al(OH)_2^+}/a_{H^+})$
470-520	Кв+Анд+Аб+Мс	19	$\lg (a_{K^+} a_{H_2O}^{1,5}/a_{H^+})$
	Кв+Анд+Аб	11	$\lg (a_{Na^+} a_{H_2O}^{0,5}/a_{H^+})$
	Кв+Анд	266	$\lg (a_{Al(OH)_2^+}/a_{H^+} a_{H_2O}^{0,5})$
	Кв		
> 520	Кв+Анд+Аб+Кпш	20	$\lg (a_{K^+} a_{H_2O}^{0,5}/a_{H^+})$
	Кв+Анд+Аб	11	$\lg (a_{Na^+} a_{H_2O}^{0,5}/a_{H^+})$
	Кв+Анд	266	$\lg (a_{Al(OH)_2^+}/a_{H^+} a_{H_2O}^{0,5})$
	Кв		
II-А. Кв-слюдистые породы (Na -ряд)			
25-520	Кв+Мс+Кпш+Аб	9	$\lg (a_{Na^+}/a_{H^+})$
	Кв+Мс+Кпш	18	$\lg (a_{K^+}/a_{H^+})$
	Кв+Мс	27	$\lg (a_{Al(OH)_2^+}^3 a_{K^+}/a_{H^+}^4)$
	Кв		
160-470	Кв+Мс+Прг+Аб	8	$\lg (a_{Na^+}/a_{H^+})$
	Кв+Мс+Прг	23	$\lg (a_{Na^+}/a_{K^+})$
	Кв+Мс	27	$\lg (a_{Al(OH)_2^+}^3 a_{K^+}/a_{H^+}^4)$
	Кв		
25-520	Кв+Мс+Аб+Кпш	9	$\lg (a_{Na^+}/a_{H^+})$
	Кв+Мс+Аб	24	$\lg (a_{Na^+}/a_{K^+})$
	Кв+Мс	27	$\lg (a_{Al(OH)_2^+}^3 a_{K^+}/a_{H^+}^4)$
	Кв		
II-Б. Кв-слюдистые породы (К-ряд)			
160-470	Кв+Прг+Аб+Мс	17	$\lg (a_{K^+}/a_{H^+})$
	Кв+Прг+Аб	8	$\lg (a_{Na^+}/a_{H^+})$
	Кв+Прг	32	$\lg (a_{Al(OH)_2^+}^3 a_{Na^+}/a_{H^+}^4)$
	Кв		
25-520	Кв+Аб+Мс+Кпш	18	$\lg (a_{K^+}/a_{H^+})$
	Кв+Аб+Мс	24	$\lg (a_{K^+}/a_{Na^+})$
	Кв+Аб	33	$\lg (a_{Al(OH)_2^+} a_{Na^+}/a_{H^+}^2)$
	Кв		

Таблица 11 (окончание)

1	2	3	4
III-A. Полевошпатовые породы (Na-ряд)			
> 25	$Kв+Kшш+Ab$	25	$\lg (a_{Na^+}/a_{K^+})$
	$Kв+Kшш$	28	$\lg (a_{Al(OH)_2^+} a_{K^+}/a_{H^+}^2)$
	$Kв$		
III-B. Полевошпатовые породы (K-ряд)			
> 25	$Kв+Ab+Kшш$	25	$\lg (a_{K^+}/a_{Na^+})$
	$Kв+Ab$	33	$\lg (a_{Al(OH)_2^+} a_{Na^+}/a_{H^+}^2)$
	$Kв$		

В этой таблице ломаной линией показана граница насыщения раствора минералами породы в каждой зоне. При постоянных значениях температуры и давления на границе тыловой и главной зон ассоциация  $Kв+Пф$  представляет собой неинвариантную буферную ассоциацию для реакции 26. На границе главной и передовой зон для реакции 16 буферной становится ассоциация  $Kв+Пф+Мс$ . На границе между передовой зоной и исходной породой буферруется реакция 7 минеральной ассоциацией самой породы ( $Kв+Пф+Мс+Pr_2$ ). Таким образом, в стационарных условиях (инфильтрационный метасоматоз) зоны колонки могут только разрастаться в размерах.

Результаты выполненного фацеального анализа минеральных парагенезисов в модельной системе Na-K-Al-Si-H-O (см. рис. 1-7; табл. 1-10) и рассмотренные выше ограничения содержат все необходимые данные для выявления главных типов метасоматических колонок с изменением режима компонентов на границах зон. Эти типы колонок представлены в табл. 11. Отметим главную особенность выведенных колонок. Она заключается в том, что на границах зон не только скачкообразно изменяются активности (и концентрации) определенных компонентов раствора, но сами границы также фиксируются с помощью констант равновесия конкретных граничных реакций гидролиза минералов.

Из табл. 11 видно, что в колонках кварц-глиноземистых и кварц-слюдистых пород натриевый и калиевый ряды дифференциальной подвижности компонентов полностью соответствуют теоретическим рядам (см. табл. 1), что следует из констант равновесия граничных реакций. Существуют колонки с "осложненными" рядами дифференциальной подвижности компонентов, однако этот вопрос должен быть исследован отдельно. До температуры 300°С составы растворов, локально равновесных с зонами колонок, могут быть рассчитаны на количественной основе по приведенным в табл. 2-11 константам равновесия.

В заключение отметим, что в приложении к природным условиям выведенные нами колонки представляют пока первую, наиболее простую термодинамическую модель околорудных изменений пород алюмосиликатного состава под действием кислых растворов. В дальнейших исследованиях модельная система должна также включать железо, магний и кальций, а минеральные парагенезисы зон должны включать все известные минералы с их "природными" составами, которые образуются при околорудных изменениях вмещающих пород при кислотном метасоматозе.

Отметим, что для исчерпывающего решения проблемы моделирования метасоматической зональности на термодинамической основе требуется решение еще двух важных задач: обоснование принципа параллельных реакций на границе зон с нулевым объемным эффектом (преобразование Лежандра) и учет баланса вещества при зональном замещении вмещающих пород.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Жариков В.А., Иванов И.П., Фонарев В.И. Минеральные равновесия в системе  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ . М.: Наука, 1972. 160 с.
2. Иванов И.П. Проблемы экспериментального изучения минеральных равновесий метаморфических и метасоматических процессов. М.: ИФТГ АН СССР, 1970. 248 с.
3. Иванов И.П. Экспериментальное изучение открытых систем с вполне подвижными компонентами, моделирующих минеральные равновесия при метаморфизме и метасоматозе. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1975, вып. 5, с. 78–105.
4. Иванов И.П., Борисов М.В. Оценка состава исходного раствора при метасоматическом замещении пород. — Геохимия, 1980, № 12, с. 1797–1806.
5. Иванов И.П., Покровский В.А. Расчет растворимости минералов в чистой воде (к проблеме относительной основности минералов). — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1982, вып. 10, с. 141–160.
6. Иванов И.П., Безмен Н.И., Ступакова Г.Д. Расчеты и построение на ЭВМ диаграмм состояния сложных минеральных систем. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1978, вып. 8, с. 46–61.
7. Иванов И.П., Борисов М.В., Редькин А.Ф. Термодинамическое и экспериментальное моделирование локальных равновесий в метасоматических колонках кислотного выщелачивания. — В кн.: Проблемы физико-химической петрологии. М.: Наука, 1979, т. 2, с. 145–176.
8. Карпов И.К. Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии. Новосибирск: Наука, 1981. 247 с.
9. Коржинский Д.С. Очерк метасоматических процессов. — В кн.: Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях. М.: Изд-во АН СССР, 1953, с. 332–452.
10. Коржинский Д.С. Физико-химические основы анализа парагенезисов минералов. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 183 с.
11. Коржинский Д.С. Теория метасоматической зональности. М.: Наука, 1969. 112 с.
12. Шваров Ю.В. Расчет равновесного состава в многокомпонентной гетерогенной системе. — Докл. АН СССР, 1976, 229, № 5, с. 1224–1226.
13. Hemley J.J., Montoya J.W., Luce R.W. Equilibria in the system  $Al_2O_3-SiO_2-H_2O$  and some general implications for alteration/mineralisation processes. — Econ. Geol., 1980, 75, p. 210–228.

УДК 550.89 + 541.127

Г.Я. КОРОЛЬКОВ

### РЕЖИМ РАБОТЫ КИСЛОРОДНЫХ БУФЕРОВ В УСТАНОВКАХ ВЫСОКОГО ГАЗОВОГО ДАВЛЕНИЯ

В настоящее время широкое распространение для целей геохимических и петрологических исследований, а также для некоторых специальных видов физико-химических исследований вещества получили газовые установки высокого давления с внутренним нагревом, где средой, передающей давление, является газ. Установки подобного типа обладают целым рядом преимуществ по сравнению с гидротермальной и твердой аппаратурой, что и обусловило их интенсивное использование как для научных исследований, так и в технологических целях. Наиболее существенными преимуществами газовых аппаратов высокого давления являются: широкий диапазон по температуре (до 2000°C) и давлению (до 20–30 кбар); возможность с высокой точностью задавать и контролировать в процессе эксперимента как температуру, так и, что особенно важно, давление; сравнительно большой объем рабочей камеры, позволяющий размещать в зоне эксперимента не только различного рода датчики, но и необходимые для конкретных целей механизмы и т.п.; возможность создания инертной атмосферы в полости реактора, что особенно важно при управляемом синтезе и исследовании некоторых процессов минералообразования. На Всесоюзном симпозиуме "Экспериментальные исследования при высоких газовых давлениях" (1977 г.) рассматривался целый круг вопросов, связанных с конструкциями и перспективами использования газовых аппаратов высокого давления. В материалах симпозиума [4] достаточно подробно отражено состояние вопроса применения подобных установок для исследований в области эксперименталь-

ной минералогии, петрологии и геохимии. Использование техники высокого газового давления представляется особенно перспективным при экспериментальном изучении систем с участием летучих компонентов. Однако недостаточная разработанность методических приемов регулирования парциальных давлений летучих компонентов в процессе экспериментов не только существенно сдерживает применение газовой аппаратуры высокого давления при изучении важнейших природных процессов, но и может привести к сомнительным результатам.

Теоретические основы физико-химических превращений в системах с участием компонентов, химические потенциалы которых не зависят от масс этих компонентов, разработаны и обоснованы Д.С. Коржинским [3]. Подобные системы названы открытыми системами с вполне подвижными компонентами. Экспериментальное моделирование процессов природного минералообразования в таких системах предполагает существование обмена вполне подвижными компонентами между исследуемой системой и внешней средой. К настоящему времени накоплен большой фактический материал по методике регулирования фугитивностей (активностей) отдельных компонентов в процессе эксперимента. Не останавливаясь на методических и технических особенностях подобного рода экспериментов (анализ их содержится, например, в специальной работе И.П. Иванова [1]), отметим, что при экспериментах в гидротермальных условиях наиболее широко распространена методика регулирования парциального давления кислорода, разработанная Г.П. Эйгстером [6, 7], — методика кислородных буферов. Существо методики заключается в том, что исследуемая система отделена в процессе эксперимента от буферной системы, ответственной за поддержание заданной летучести кислорода, мембраной, способной пропускать водород. Буферная система, работая в режиме моновариантной реакции типа  $Me + H_2O \rightleftharpoons MeO + H_2$ , поддерживает на заданном уровне летучесть водорода, которая однозначно связана с  $f_{O_2}$ . Простота, надежность и эффективность обеспечили широкое использование этой методики в экспериментах, моделирующих метаморфический и метасоматический процессы на установках, где средой, передающей давление, является вода. Однако решение большого круга задач экспериментальной петрологии требует расширения интервалов исследований как по температуре, так и по давлению в сторону более высоких параметров. Использование газовой аппаратуры открывает существенные перспективы в этом направлении, но требует детального изучения работы кислородных буферных систем в условиях, когда средой, передающей давление, является, например, инертный газ и резко увеличиваются градиенты парциальных давлений водорода между буферной системой и полостью реактора. Это определенным образом сказывается на продолжительности работы кислородного буфера и, как показали эксперименты, накладывает определенный отпечаток на характер протекания реакций в буферной системе.

Настоящая работа посвящена исследованию поведения кислородных буферов Г.П. Эйгстера в условиях экспериментов на газовой аппаратуре высокого давления, возможности их применения в экспериментах по физико-химическому моделированию процессов природного минералообразования при температурах 800–1200°C и давлениях порядка 5–6 кбар.

На рис. 1 на диаграмме  $\lg f_{O_2} - T$  при давлении 5 кбар показано положение некоторых реакций, наиболее часто используемых в качестве кислородных буферов. В настоящей работе приведены данные изучения работы следующих буферных реакций:



Опыты проводили на установке высокого газового давления (УВДГ-10), аналогичной описанной в работе И.П. Иванова с соавторами [2]. Средой, передающей давление, служил аргон высокой чистоты. Время вывода в режим 15–20 мин, закалку продук-

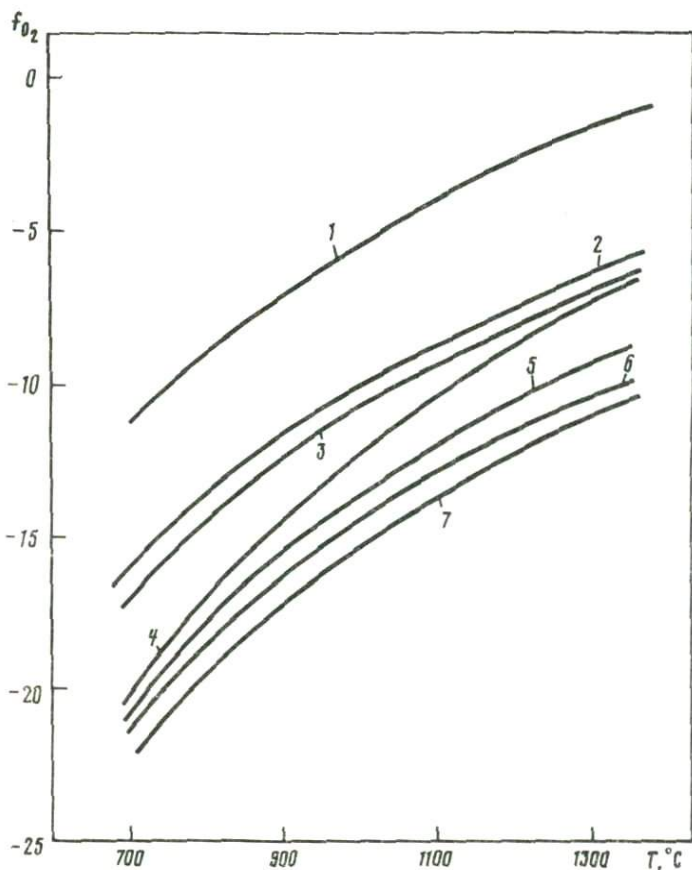


Рис. 1.  $f_{O_2}$ - $T$  диаграмма буферных реакций при  $P = 5$  кбар

1 -  $3Fe_2O_3 \rightleftharpoons 2Fe_3O_4 + O, 5O_2$ ; 2 -  $NiO \rightleftharpoons Ni + O, 5O_2$ ; 3 -  $2Fe_3O_4 + 3SiO_2 \rightleftharpoons 3Fe_2SiO_4 + 2O_2$ ; 4 -  $Fe_3O_4 \rightleftharpoons 3FeO + O, 5O_2$ ; 5 -  $Fe_3O_4 \rightleftharpoons 3Fe + 2O_2$ ; 6 -  $FeO \rightleftharpoons Fe + O, 5O_2$ ; 7 -  $Fe_2SiO_4 \rightleftharpoons 2Fe + SiO_2 + O_2$

тов опытов осуществляли с помощью охлаждающей посуд воды после выключения нагревателя. Время остывания до комнатной температуры 10–15 мин.

Эксперименты проводили в двойных и тройных платиновых ампулах с толщиной стенок 0,1 (ампулы диаметром 3 мм) и 0,2 мм (ампулы диаметром 5 и 7 мм). В первом случае во внутреннюю ампулу диаметром 3 мм помещали контрольную навеску (30–40 мг), а во внешнюю – исследуемую буферную смесь (300–600 мг). Во втором случае внешней служила ампула диаметром 7 мм, в которую также помещали буферную смесь. Внутри этой ампулы находились ампулы с контрольной навеской и исследуемой буферной смесью.

Контрольная навеска составлялась из  $Ol$ ,  $Q$ ,  $Mt$ <sup>1</sup>. Валовой состав навески отвечал составу  $Ol$ . Отношение  $Ol : (Q + Mt)$  составляло 1:1. Контрольная навеска служила для доказательства надежности работы буферных систем. Анализ изменений в этой навеске в процессе эксперимента позволял более однозначно интерпретировать результаты опытов в условиях фиксированных значений летучести кислорода.

Исследуемую буферную систему ( $QFM$ ,  $NNO$  или  $IMt$ ) вместе с необходимым коли-

<sup>1</sup> В статье приняты следующие условные сокращения:  $Ol$  – фаялит;  $Mt$  – магнетит;  $Q$  – кварц;  $Wt$  – вюстит;  $QFM$  – кварц-фаялит-магнетитовый,  $NNO$  – никель-бунзенитовый,  $IMt$  – железо-магнетитовый буферы.

чеством бидистиллированной воды помещали в ампулу диаметром 5 мм. Анализ превращений в буферной системе в процессе эксперимента позволял установить направление и степень протекания реакции в опытах различной длительности.

Поскольку в экспериментах давление в сосуде создавалось аргоном высокой чистоты, а внутри ампул с исследуемой буферной системой находилось некоторое количество водорода, то длительность работы буферной системы во многом определялась скоростью диффузии последнего в полость реактора. Для уменьшения влияния диффузии водорода на превращения в исследуемой буферной системе часть экспериментов проводили в тройных ампулах. В этом случае применение внешней ампулы с соответствующей буферной смесью позволяло существенно уменьшить степень влияния диффузии водорода из буферной смеси в полость реактора и таким образом увеличить длительность работы исследуемой буферной системы.

Для увеличения продолжительности работы буферной системы в некоторых опытах использовали дополнительный источник водорода в виде парафина. Помещение 30–100 мг парафина во внешнюю ампулу существенно увеличивало продолжительность работы буферной системы, например *QFM* (см. рис. 2, б).

Продукты экспериментов анализировали оптическим и рентгеновским методами. Сравнение опытных навесок с исходными позволяло не только фиксировать конечные продукты реакций, но и получать информацию о направлении и степени полноты протекания реакций в опытах даже сравнительно небольшой длительности.

В таблице приведены данные экспериментального изучения работы буферных систем *QFM*, *NNO* и *IMt* в интервале температур 800–1200°C и  $P_{\text{общ}} = 5\text{--}6$  кбар.

Экспериментальные данные по изучению буферных реакций

№ опыта	$T, ^\circ\text{C}$	$P, \text{кбар}$	Время ч	№ ампулы*	Исходная ассоциация**	Навеска, мг	$\text{H}_2\text{O}$ , мг	$\text{C}_{11}\text{H}_{11}$ , мг	Опытная ассоциация
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	800	6	5	1	I	40	25	0	<i>Mt + Q + Ol</i>
				2	I	300	62	0	<i>Mt + Q + Ol</i>
37	800	6	14	1	I	40	25	0	<i>Mt + Q</i>
				2	I	300	90	0	<i>Mt + Q</i>
6	800	6	24	1	I	40	25	0	<i>Mt + Q</i>
				2	I	300	62	0	<i>Mt + Q</i>
11	800	6	24	1	I	40	25	0	<i>Q + Mt + Ol</i>
				2	I	300	50	30	<i>Ol + Q + Mt</i> (сл.)
42	800	6	48	1	I	40	25	0	<i>Mt + Q + Ol</i> (сл.)
				2	I	300	70	50	<i>Ol</i>
46	800	6	120	1	I	40	25	0	<i>Mt + Q</i>
				2	I	300	50	50	<i>Ol</i>
39	800	5	14	1	I	40	25	0	<i>Mt + Q</i>
				2	I	300	70	0	<i>Mt + Q + Ol</i>
				3	I	300	200	0	<i>Mt + Q + Ol</i> (сл.)
9	800	6	24	1	I	40	25	0	<i>Mt + Q</i>
				2	I	300	62	0	<i>Mt + Q</i>
				3	I	300	270	0	<i>Mt + Q</i>
10	800	5	24	1	I	40	25	0	<i>Mt + Q</i>
				2	I	300	62	0	<i>Mt + Q</i>
				3	I	300	270	0	<i>Mt + Q</i>
48	1000	6	1	1	I	40	25	0	<i>Mt + Q</i>
				2	I	300	70	0	<i>Mt + Q</i>

\* Номер ампулы в опыте указывает на ее диаметр: 1, 2, 3 – соответственно диаметром 3, 5 и 7 мм.

\*\* Исходные ассоциации: I – *Ol + Q + Mt*, соотношение *Ol : (Q + Mt) = 1:1*; II – *Ni + NiO*, соотношение *Ni : NiO = 1:1*; III – *Fe + Mt*, соотношение *Fe : Mt = 10:1*.

Т а б л и ц а (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
26	1000	6	3	1	I	40	25	0	$Mt + Q$
				2	I	300	50	0	$Q + Mt$
32	1000	6	5	1	I	40	20	0	$Mt + Q$
				2	I	300	60	0	$Mt + Q$
51	1000	6	1	1	I	40	25	0	$Mt + Q + Ol$ (сл.)
				2	I	300	75	0	$Ol + Mt + Q$
29	1000	6	3	1	I	40	25	0	$Q + Mt$
				2	I	300	50	0	$Ol + Q + Mt$
33	1000	6	5	1	I	40	20	0	$Mt + Q$
				2	I	300	100	0	$Ol + Mt$ (сл.) + $Q$ (сл.)
54	1000	6	1	1	I	40	25	0	$Mt + Q$
				2	I	300	70	0	$Mt + Q$
				3	I	300	75	0	$Ol + Q + Mt$ (сл.)
60	1000	6	5	1	I	40	25	0	$Mt + Q$
				2	I	300	50	0	$Mt + Q$
				3	I	300	150	0	$Mt + Q$
57	1000	6	1	1	I	40	25	0	$Mt + Q + Ol$
				2	I	300	70	0	$Ol + Mt + Q$
				3	I	300	75	50	$Ol + Mt$ (сл.) + $Q$ (сл.)
61	1000	6	5	1	I	40	25	0	$Mt + Q$
				2	I	300	50	0	$Mt + Q$
				3	I	300	100	50	$Ol + Mt + Q$
70	1200	5	0,5	1	I	40	25	0	$Ol + Mt$
				2	I	300	50	0	$Mt + Ol$
64	1200	5	2	1	I	40	25	0	$Ol + Mt$
				2	I	300	50	0	$Mt + Ol$
76	1200	5	5	1	I	40	25	0	$Mt + Ol$
				2	I	300	150	0	$Mt + Ol$
73	1200	5	0,5	1	I	40	25	0	$Mt + Ol$
				2	I	300	60	40	$Mt + Ol + Q$ (сл.)
67	1200	5	2	1	I	40	25	0	$Ol + Mt$
				2	I	300	60	40	$Ol + Mt$ (сл.) + $Q$ (сл.)
81	1200	5	5	1	I	40	25	0	$Mt + Ol$
				2	I	300	150	50	$Ol + Mt$
2	800	6	5	1	I	40	25	0	$Mt + Q + Ol$
				2	II	300	62	0	$Ni + NiO$
7	800	6	24	1	I	40	25	0	$Mt + Q$
				2	II	300	62	0	$Ni + NiO$
15	800	6	24	1	I	40	25	0	$Q + Mt + Ol$
				2	II	300	50	30	Ni
16	800	6	72	1	I	40	25	0	$Ol + Mt + Q$
				2	II	300	50	30	Ni
47	800	6	120	1	I	40	25	0	$Mt + Q$
				2	II	300	50	50	Ni
5	800	6	5	1	I	40	25	0	$Mt + Q + Ol$ (сл.)
				2	I	300	62	0	$Q + Mt + Ol$
				3	II	300	270	0	$Ni + NiO$
40	800	5	14	1	I	40	25	0	$Mt + Q$
				2	I	300	70	0	$Q + Mt + Ol$
				3	II	300	200	0	$Ni + NiO$
13	800	6	24	1	I	40	25	0	$Mt + Q + Ol$
				2	I	300	50	0	$Ol + Mt + Q$
				3	II	300	200	100	Ni
44	800	6	48	1	I	40	25	0	$Mt + Q$
				2	I	300	70	0	$Mt + Q + Ol$ (сл.)

Таблица (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
				3	II	300	100	50	Ni
19	800	6	72	1	I	40	25	0	Mt + Q
				2	I	300	60	0	Mt + Q
				3	II	300	150	100	Ni
49	1000	6	1	1	I	40	25	0	Mt + Q + Ol (сл.)
				2	II	300	70	0	Ni + NiO
27	1000	6	3	1	I	40	25	0	Mt + Q
				2	II	300	50	0	Ni + NiO (сл.)
34	1000	6	5	1	I	40	20	0	Mt + Q
				2	I	300	60	0	NiO + Ni
52	1000	6	1	1	I	40	25	0	Mt + Q
				2	II	300	70	50	Ni
30	1000	6	3	1	I	40	25	0	Q + Mt
				2	II	300	50	50	Ni
24	1000	6	6	1	I	30	20	0	Mt + Q
				2	II	600	50	50	Ni
55	1000	6	1	1	I	40	25	0	Mt + Q
				2	I	300	70	0	Mt + Q
				3	II	300	75	0	Ni + NiO
58	1000	6	1	1	I	40	25	0	Mt + Q + Ol (сл.)
				2	I	300	75	0	Mt + Q + Ol
				3	II	300	50	50	Ni
71	1200	5	0,5	1	I	40	25	0	Mt + Ol
				2	II	300	50	0	NiO + Ni
65	1200	5	2	1	I	40	25	0	Mt + Ol
				2	II	300	50	0	NiO + Ni
77	1200	5	5	1	I	40	25	0	Ol + Mt
				2	II	300	150	50	NiO + Ni
74	1200	5	0,5	1	I	40	25	0	Mt + Ol
				2	II	300	60	40	Ni
68	1200	5	2	1	I	40	25	0	Mt + Ol
				2	II	300	60	40	Ni
82	1200	5	5	1	I	40	25	0	Ol + Mt
				2	II	300	150	50	Ni
3	800	6	5	1	I	40	25	0	Mt + Q + Ol (сл.)
				2	III	300	62	0	Wt + Fe
8	800	6	24	1	I	40	25	0	Mt + Q
				2	III	300	62	0	Wt + Mt
14	800	6	24	1	I	40	25	0	Q + Mt + Ol
				2	III	300	50	30	Wt
43	800	6	48	1	I	40	25	0	Mt + Q + Ol (сл.)
				2	III	300	70	50	Wt
17	800	6	72	1	I	40	25	0	Mt + Q
				2	III	300	50	30	Wt
4	800	6	5	1	I	40	25	0	Mt + Q + Ol
				2	I	300	62	0	Mt + Q + Ol
				3	III	300	270	0	Mt + Wt
41	800	5	14	1	I	40	25	0	Q + Mt + Ol
				2	I	300	70	0	Ol + Q + Mt
				3	III	300	200	0	Wt + Mt
12	800	6	24	1	I	40	25	0	Q + Mt + Ol
				2	I	300	50	0	Ol + Q + Mt
				3	III	300	200	100	Wt + Mt
45	800	6	48	1	I	40	25	0	Mt + Q + Ol (сл.)
				2	III	300	70	0	Mt + Q
				3	III	300	100	50	Wt

Таблица (окончание)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
18	800	6	72	1	I	40	25	0	$Mt + Q$
				2	I	300	60	0	$Mt + Q$
				3	III	300	150	100	$Wt + Mt$
50	1000	6	1	1	I	40	25	0	$Ol + Mt + Q$
				2	III	300	70	0	$Wt + Mt + Fe$ (сл.)
28	1000	6	3	1	I	40	25	0	$Q + Mt + Ol$
				2	III	300	50	0	$Wt + Mt$
35	1000	6	5	1	I	40	20	0	$Mt + Q$
				2	III	300	60	0	$Wt + Fe$
22	1000	6	6	1	I	30	20	0	$Mt + Q$
				2	III	600	75	0	$Wt + Fe$
53	1000	6	1	1	I	40	25	0	$Mt + Q + Ol$ (сл.)
				2	III	300	50	50	$Wt$
31	1000	6	3	1	I	40	25	0	$Mt + Q$
				2	III	300	50	50	$Wt$
36	1000	6	5	1	I	40	20	0	$Mt + Q$
				2	III	300	50	50	$Wt$
56	1000	6	1	1	I	40	25	0	$Ol + Mt + Q$
				2	I	300	70	0	$Mt + Q + Ol$
				3	III	300	75	0	$Wt + Mt + Fe$ (сл.)
62	1000	6	5	1	I	40	25	0	$Mt + Q$
				2	I	300	50	0	$Mt + Q$
				3	III	300	150	0	$Mt + Wt$
59	1000	6	1	1	I	40	25	0	$Mt + Q + Ol$ (сл.)
				2	I	300	70	0	$Ol + Mt + Q$ (сл.)
				3	III	300	50	50	$Wt + Mt$
63	1000	6	5	1	I	40	25	0	$Mt + Q$
				2	I	300	50	0	$Mt + Q$
				3	III	300	100	50	$Wt$
72	1200	5	0,5	1	I	40	25	0	$Ol + Mt$
				2	III	300	50	0	$Wt$
66	1200	5	2	1	I	40	25	0	$Ol + Mt + Q$ (сл.)
				2	III	300	50	0	$Wt + Fe$
78	1200	5	5	1	I	40	25	0	$Mt + Ol$
				2	III	300	150	0	$Mt$
75	1200	5	0,5	1	I	40	35	0	$Ol + Mt + Q$ (сл.)
				2	III	300	60	40	$Wt$
69	1200	5	2	1	I	40	25	0	$Ol + Mt$
				2	III	300	60	40	$Wt + Mt$
83	1200	5	5	1	I	40	25	0	$Ol + Mt$
				2	III	300	150	50	$Wt + Mt$

На рис. 2–4 показаны результаты проведенных экспериментов соответственно с исходными буферными смесями  $QFM$ ,  $NNO$ ,  $IMt$ . Результаты, приведенные на рис. 2, а, 3, а, 4, а, получены без добавления во внешнюю ампулу диаметром 5 или 7 мм парафина, а на рис. 2, б, 3, б, 4, б — с добавлением парафина.

**Буферная реакция**  $3Ol + O_2 \rightleftharpoons 2Mt + 3Q$ . Эксперименты, проведенные для изучения работы  $QFM$  буфера, представлены на рис. 2, а, б. Опыты проводили при  $T = 800$ , 1000 и 1200°C. При 800 и 1000°C в экспериментах идет реакция образования  $Mt + Q$  за счет  $Ol$ . Процесс разложения  $Ol$  происходит достаточно быстро, и реакция доходит до конца (уже в опытах длительностью 14 и 1 ч соответственно при температурах 800 и 1000°C, см. рис. 2, а). Добавление парафина во внешнюю ампулу существенно увеличивает продолжительность работы буферной системы (см. рис. 2, б). Характерной

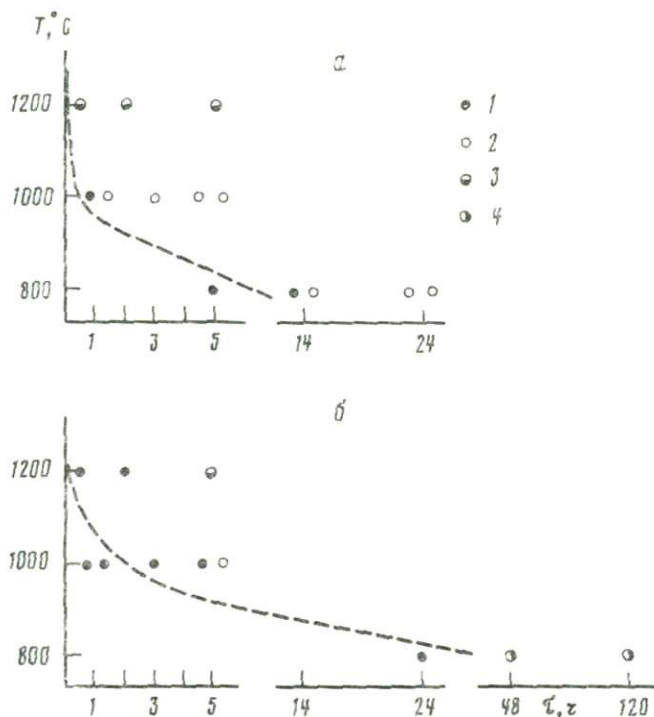


Рис. 2. Результаты экспериментов с буферной реакцией 3

*a* – в присутствии  $H_2O$ ; *b* – в присутствии  $H_2O$  и парафина во внешней ампуле; 1–4 – ассоциация в продуктах опыта: 1 –  $OI + Q + Mt$ , 2 –  $Q + Mt$ , 3 –  $OI + Mt$ , 4 –  $OI$ ; пунктир – максимальная продолжительность работы кислородного буфера

особенностью экспериментов, проведенных с *QFM* буферной смесью, является то, что реакция доходит до конца вначале во внутренней ампуле диаметром 3 мм, затем *OI* полностью разлагается в ампуле диаметром 5 мм и в последнюю очередь – во внешней ампуле диаметром 7 мм. На наш взгляд, эта закономерность может указывать на то, что лимитирующим фактором длительности протекания реакции в системе является не проницаемость платиновых ампул, а масса компонентов, участвующих в реакции. Тем более что, как показывают специальные работы (например, [5]), проницаемость платиновых мембран резко увеличивается с повышением температуры.

Другой особенностью протекания буферной реакции является то, что при  $1200^\circ C$  в продуктах опытов наблюдается ассоциация  $OI + Mt$ . Поскольку состав смеси до опыта всегда соответствовал составу *OI*, исчезновение *Q* и увеличение количества *OI* сравнительно с исходной навеской может свидетельствовать, с одной стороны, о резко увеличивающейся при  $1200^\circ C$  растворимости *Q* (сравнительно с  $T = 800$  и  $1000^\circ C$ ), а с другой – о том, что при  $T = 1200^\circ C$  направление реакции резко отличается от наблюдаемого при более низких температурах. Имеющихся в настоящее время данных недостаточно для выяснения причины указанных явлений.

**Буферная реакция  $Ni + 1/2O_2 \rightleftharpoons NiO$ .** Результаты экспериментов по изучению работы буфера *NNO* представлены на рис. 3, *a, б*. Опыты, проведенные при  $T = 800, 1000$  и  $1200^\circ C$ , показали, что буфер *NNO* в этих условиях надежно может работать достаточно продолжительное время (см. рис. 3, *a*). Добавление во внешнюю ампулу парафина резко смещает направление реакции в сторону восстановления *Ni*, и в продуктах даже кратковременных опытов обнаруживается лишь *Ni* и полностью исчезает *NiO*. Интересно, что в относительно кратковременных опытах при  $T = 800$  и  $1000^\circ C$  присутствующий во внутренних ампулах *OI* разлагается не полностью, т.е. парциальное давление кислорода, соответствующее буферу *NNO*, устанавливается во внутренней ампу-

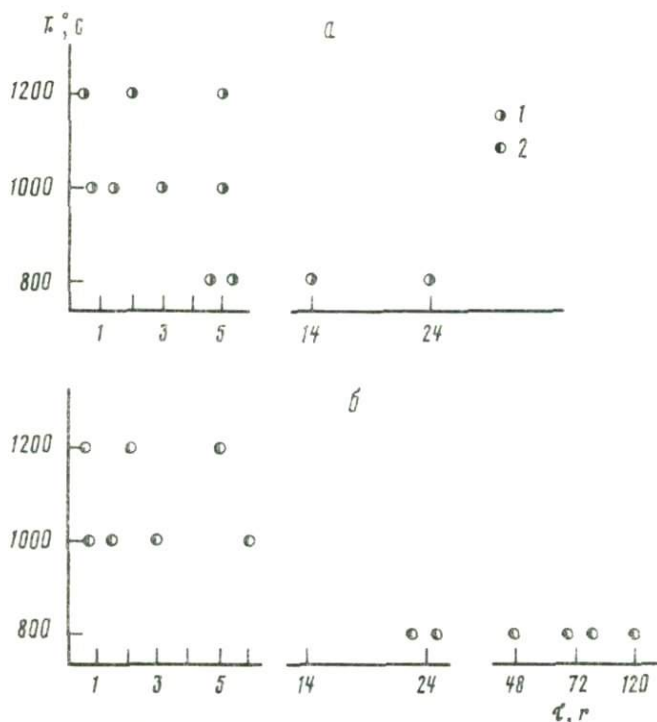


Рис. 3. Результаты экспериментов с буферной реакцией 2

*a* — в присутствии  $H_2O$ ; *b* — в присутствии  $H_2O$  и парафина во внешней ампуле; 1 — Ni + NiO; 2 — Ni

ле достаточно медленно. Это следует учитывать в кратковременных экспериментах. При температуре  $1200^\circ C$  в продуктах опытов, так же как и при экспериментах с буфером *QFM*, во внутренних ампулах отмечается ассоциация *Ol + Mt*.

**Буферная реакция  $3Fe + 2O_2 = Fe_3O_4$ .** На рис. 4, *a, б* представлены результаты экспериментов с исходной ассоциацией *Fe + Mt*. Соотношение в исходной навеске *Fe : Mt* составляло 10:1. В продуктах опытов исходная ассоциация не сохраняется даже при сравнительно коротких выдержках (см. рис. 4, *a*). Отмеченные ассоциации *Wt + Fe*; *Wt + Mt*; *Wt + Fe + Mt*; *Mt*; *Wt* указывают на то, что в процессе эксперимента парциальное давление кислорода не отвечает буферной реакции 5 (см. рис. 1). Вместо нее реализуются реакции 6 и 4, и летучесть кислорода в процессе опыта может колебаться в значительном интервале в зависимости от полноты протекания той или иной буферной реакции. На нестабильность парциального давления кислорода указывает и характер превращений во внутренней ампуле, содержащей исходную ассоциацию *Ol + Q + Mt*. При увеличении продолжительности опытов ясно заметна тенденция разложения *Ol* с образованием *Mt + Q* (при  $T = 800$  и  $1000^\circ C$ ), т.е. нет соответствия между полем стабильности *Ol*, с одной стороны, и парциальным давлением кислорода в системе, устанавливающимся в процессе работы буферных реакций 4, 5 или 6 (см. рис. 1), — с другой стороны.

Добавление парафина во внешнюю ампулу приводит к образованию *Wt* в продуктах опыта, иногда мономинерального, иногда в смеси с *Mt*. При  $T = 1200^\circ C$  во внутренней ампуле, так же как и при работе с буферами *QFM* и *NNO*, в продуктах эксперимента наблюдается ассоциация *Ol + Mt*.

Таким образом, проведенные эксперименты показали, что методика кислородных буферов, широко применяемая в условиях гидротермальной аппаратуры, может быть использована и на установках высокого газового давления. Особенности протекания

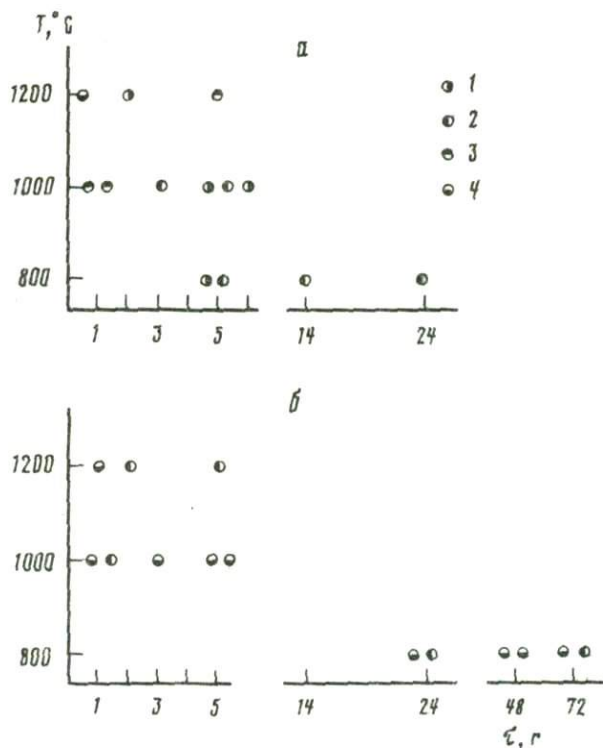


Рис. 4. Результаты экспериментов с буферной реакцией 5

$a$  — в присутствии  $\text{H}_2\text{O}$ ;  $b$  — в присутствии  $\text{H}_2\text{O}$  и парафина во внешней ампуле; 1 —  $\text{Wt} + \text{Fe}$ ; 2 —  $\text{Wt} + \text{Mt}$ ; 3 —  $\text{Wt} + \text{Fe} + \text{Mt}$ ; 4 —  $\text{Wt}$

буферных реакций при высоких температурах и резкое увеличение градиента парциального давления водорода между исследуемыми системами и полостью реактора, заполненной инертным газом, накладывают существенные ограничения на длительность экспериментов и надежность работы этой методики в процессе опытов.

На основании проведенного экспериментального изучения работы буферных систем  $QFM$ ,  $NNO$  и  $IMt$  в условиях газовой аппаратуры высокого давления в температурном интервале  $800\text{--}1200^{\circ}\text{C}$  и давлении 5–6 кбар можно сделать следующие выводы.

1. Буфер  $QFM$ . Длительность работы этого буфера существенно зависит от температуры (см. рис. 2,  $a$ ,  $b$ ). Так, при  $T = 800^{\circ}\text{C}$  в двойных ампулах продолжительность экспериментов в условиях фиксированной летучести кислорода не должна превышать 10 ч. При более высокой температуре ( $1000^{\circ}\text{C}$ ) резко сокращается возможная длительность экспериментов, она не должна превышать 1 ч. При  $T = 1200^{\circ}\text{C}$  уже в опытах продолжительностью 0,5 ч возникает ассоциация  $OI + Mt$ , что указывает на возможные отклонения летучести кислорода в эксперименте от заданных значений. Применение тройных ампул и введение дополнительного источника водорода в виде парафина, например, позволяют существенно увеличить длительность работы буферной системы: при  $T = 800^{\circ}\text{C}$  — свыше 24 ч, при  $T = 1000$  и  $1200^{\circ}\text{C}$  — до нескольких часов (см. рис. 2,  $a$ ,  $b$ ).

2. Буфер  $NNO$ . Продолжительность работы буфера  $NNO$  существенно больше, чем  $QFM$ . При  $T = 800^{\circ}\text{C}$  применение методики двойных ампул позволяет проводить эксперименты в условиях фиксированного значения  $f_{\text{O}_2}$  продолжительностью более 24 ч, при  $T = 1000\text{--}1200^{\circ}\text{C}$  — не менее 5–6 ч. Введение в исследуемую систему парафина приводило к восстановлению  $\text{NiO}$  до металлического  $\text{Ni}$ , и при этом не может быть гарантирована заданная летучесть кислорода. Особенностью работы буфера  $NNO$  явля-

ется относительно медленное установление фиксированных значений летучести кислорода в ходе эксперимента. Так, в контрольных ампулах в относительно кратковременных опытах (оп. 5 при  $T = 800^\circ\text{C}$ , оп. 49 при  $T = 1000^\circ\text{C}$ ) присутствует ассоциация  $Ol + Mt + Q$ . Присутствие  $Ol$  в контрольной навеске в этих опытах указывает на то, что летучесть кислорода, соответствующая буферу  $NNO$  в системе, устанавливается сравнительно медленно и в кратковременных опытах с использованием буфера  $NNO$  возможны отклонения значений  $f_{\text{O}_2}$  от заданных.

3. Буфер  $Imt$ . Экспериментальные исследования показали, что в температурном интервале  $800\text{--}1200^\circ\text{C}$  в условиях газовой аппаратуры высокого давления минеральная ассоциация  $Fe + Mt$  не может служить для поддержания летучести кислорода в процессе эксперимента на уровне, соответствующем реакции  $3Fe + 2O_2 = Fe_3O_4$ . Возникающие в эксперименте ассоциации  $Wt + Mt$  и  $Wt + Fe$  свидетельствуют о возможности использования с этой целью буферных реакций  $Fe + 0,5O_2 = FeO$  и  $3FeO + 0,5O_2 = Fe_3O_4$  (см. рис. 1). Длительность работы этих буферных реакций в условиях эксперимента даже в двойных ампулах составляет не менее 24 ч при  $T = 800^\circ\text{C}$  и 5–6 ч при  $T = 1000^\circ\text{C}$ . Однако разложение  $Ol$  в контрольной ампуле в длительных экспериментах с использованием этих буферов (см. рис. 4, а, б) указывает на то, что летучесть кислорода в процессе опыта поддерживается на заданном уровне в течение существенно меньше 24 ч при  $T = 800^\circ\text{C}$  и 5 ч — при  $T = 1000^\circ\text{C}$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Иванов И.П. Экспериментальное изучение открытых систем с вполне подвижными компонентами, моделирующих минеральные равновесия при метаморфизме и метасоматозе. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1975, вып. 5, с. 78–105.
2. Иванов И.П., Лихойдов Г.Г., Гурьева Л.И. и др. Установка высокого газового давления с навинным сосудом до 10 кбар и рамной поддержкой. — В кн.: Эксперимент и техника высоких газовых и твердофазовых давлений. М.: Наука, 1978, с. 86–89.
3. Коржинский Д.С. Теоретические основы анализа парагенезисов минералов. М.: Наука, 1973. 201 с.
4. Эксперимент и техника высоких газовых и твердофазовых давлений. М.: Наука, 1978. 211 с.
5. Chou G.M., Eugster H.P., Berns P., Weare J.H. Diffusions of hydrogen through platinum membranes at high pressures and temperatures. Geochim. et cosmochim. acta, 1978, 42, N 3, p. 710.
6. Eugster H.P. Heterogeneous reactions involving oxidation and reduction at high pressures and temperatures. — J. Chem. Phys., 1957, 26, N 7, p. 1760.
7. Eugster H.P., Wones D.R. Stability relations of the ferruginous biotite, annite. — J. Petrol., 1962, 3, N 1, p. 82–125.

УДК 550.41:551.2 + 541.8

Л.Д. КУРШАКОВА

#### СВОЙСТВА БОРНЫХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРОВ

Приведены данные, характеризующие свойства бинарных водных растворов борной кислоты. Из значений давления пара над водным раствором  $H_3BO_3$  с помощью видоизмененного уравнения Гиббса—Дюгема рассчитаны значения активности и коэффициентов активности борной кислоты различной концентрации. В области концентраций 0,1–10 моль  $H_3BO_3/1000$  г  $H_2O$  коэффициенты активности  $H_3BO_3$  близки к единице. Для этой области правомерен термодинамический расчет боросиликатных минеральных равновесий при допущении идеальности гидротермальных растворов борной кислоты (активность  $H_3BO_3$  равняется его мольной доле).

В системе  $CaO\text{--}SiO_2\text{--}B_2O_3\text{--}H_2O$  изучена реакция  $CaSiO_3 + H_3BO_3 = HCaBSiO_5 + H_2O$ , т.е. волластонит +  $H_3BO_3$  = датолит +  $H_2O$ , в условиях  $150\text{--}500^\circ\text{C}$  и при общем давлении 1000 атм в растворе борной кислоты разной концентрации (0,1–15 моль/1000 г

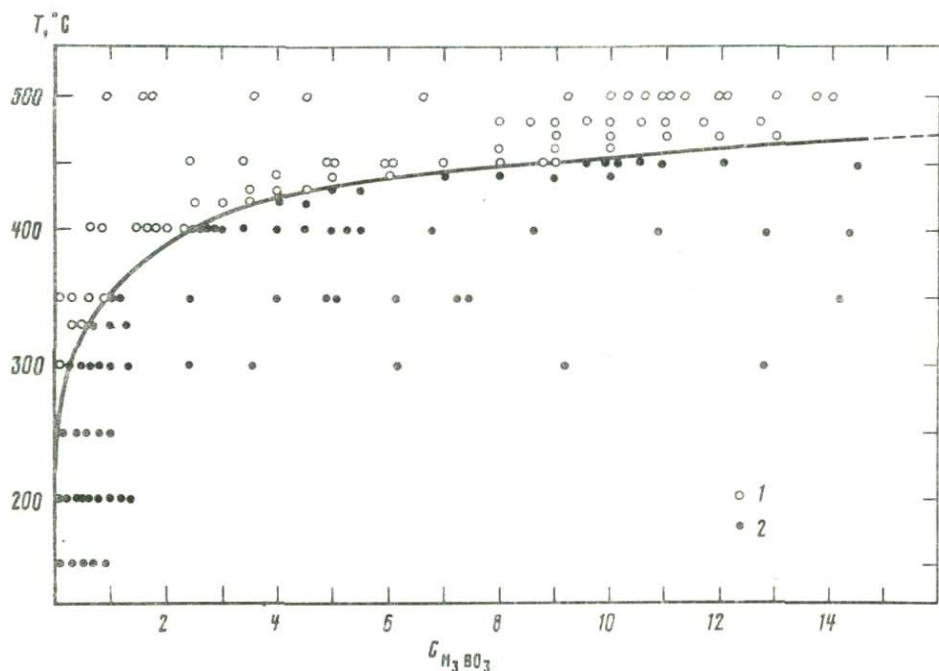


Рис. 1. Экспериментальная линия равновесия волластонит +  $\text{H}_3\text{BO}_3 = \text{датолит} + \text{H}_2\text{O}$  на графике  $T-C_{\text{H}_3\text{BO}_3}$  (в моль/1000 г  $\text{H}_2\text{O}$ )

1 - волластонит; 2 - датолит

$\text{H}_2\text{O}$  [4]. В результате экспериментов установлено положение моновариантной линии датолит-волластонит на диаграмме температура-концентрация бора (рис. 1) в виде наклонной кривой с определенными координатами соответственно температуры и концентрации  $\text{H}_3\text{BO}_3$ :  $300^\circ\text{C} - 0,25$  моль;  $350 - 0,90$ ;  $400 - 2,50$ ;  $430 - 4,5$  и  $450^\circ\text{C} - 8,5$  моль. Эта линия разделяет поля стабильности волластонита ( $\text{CaSiO}_3$ ) и датолита ( $\text{HCaBSiO}_5$ ). После опытов избыток бора фиксировался в виде кристаллической ортоборной кислоты. Ортоборная кислота в водном растворе диссоциирует незначительно, причем степень ее диссоциации возрастает в щелочных и понижается в кислых растворах [5, 8]. С повышением общего давления и понижением температуры степень диссоциации  $\text{H}_3\text{BO}_3$  понижается. По данным [8], в высокотемпературной области системы  $\text{H}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$  в условиях 0-25 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  устойчива фаза  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , с повышением концентрации она сменяется  $\text{HBO}_2$  и затем  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Для расчета свободной энергии образования датолита из установленного экспериментально положения линии равновесия волластонит +  $\text{H}_3\text{BO}_3 = \text{датолит} + \text{H}_2\text{O}$  на графике температура-концентрация ортоборной кислоты было допущено, что раствор  $\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  по своим свойствам близок к идеальному и активность  $\text{H}_3\text{BO}_3$  практически равна мольной доле. Покажем правоту подобного допущения.

Растворимость ортоборной кислоты в воде значительная и сильно возрастает с температурой. В табл. 1 приведены значения растворимости кристаллической  $\text{H}_3\text{BO}_3$  [6], а также расчетные величины концентраций насыщенных растворов. Концентрация насыщенного водного раствора борной кислоты при  $25^\circ\text{C}$  равна 0,929, а при  $100^\circ\text{C} - 6,148$  м. По данным [6] растворимость  $\text{H}_3\text{BO}_3$  при  $100^\circ\text{C}$  равна 27,54 вес. %, а точка плавления -  $181^\circ\text{C}$ , в то время как по данным Ф. Крачека с сотрудниками [10] растворимость  $\text{H}_3\text{BO}_3$  несколько выше (при  $100^\circ\text{C} - 27,75$  вес. %), а температура плавления  $170,9 \pm 0,2^\circ\text{C}$ . На диаграмме температура-концентрация  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (рис. 2) показано положение линии равновесия волластонит-датолит для 1000 атм (экспериментальная

Таблица 1

Растворимость  $\text{H}_3\text{BO}_3$  и концентрация растворов

$t, ^\circ\text{C}$	$S$	$m_{\text{нас}}$	$X_{\text{H}_3\text{BO}_3}$	$\text{H}_3\text{BO}_3$
0	2,77	0,448	0,008	2,69
10	3,65	0,590	0,0105	3,52
15	4,35	0,704	0,0125	4,17
20	4,87	0,788	0,0140	4,64
25	5,74	0,929	0,0165	5,43
30	6,77	1,095	0,0193	6,34
40	8,90	1,439	0,0253	8,17
50	11,39	1,842	0,0321	10,22
60	14,89	2,408	0,0416	12,96
70	18,70	3,025	0,0521	15,75
80	23,54	3,808	0,0642	19,05
90	30,31	4,903	0,0812	23,26
100	38,0	6,148	0,0997	27,54
103,3	41,38	6,694	0,1076	29,27
110	44,9	7,264	0,1157	30,99
120	54,3	8,784	0,1366	35,19
130	70,0	11,32	0,1694	41,18
140	89,0	14,39	0,2059	47,09
150	120,0	19,41	0,2591	54,54
160	173,2	28,02	0,3315	63,40
170	307	49,668	0,4722	75,43
181	Точка плавления			

Примечание.  $S$  – растворимость  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , г/100 г  $\text{H}_2\text{O}$  [6];  $m_{\text{нас}}$  – концентрация насыщенного раствора  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , моль/1000 г  $\text{H}_2\text{O}$ ;  $X_{\text{H}_3\text{BO}_3}$  – мольная доля  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ;  $\text{H}_3\text{BO}_3$  – концентрация насыщенного раствора  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , вес. %.

линия [4, табл. 62]) и для 1 атм (расчетная линия, там же) и линий растворимости  $\text{H}_3\text{BO}_3$  по данным [6] и [10]. Эти данные используем для перехода от концентрации растворов к активности. Значение отношения насыщенного пара над раствором к давлению пара над чистым растворителем ( $P/P^0$ ) определяет активность растворителя [1], т.е.  $a = P/P^0$ . Для расчета активности водных растворов ортоборной кислоты были использованы данные по давлению паров в бинарной системе  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_3\text{BO}_3$ . При  $100^\circ\text{C}$  давление пара воды принято равным 760 мм рт.ст., в то время как давление пара  $\text{H}_3\text{BO}_3$  очень незначительно: 6,5 мм рт.ст. по [9] и 0,32 мм рт.ст. по [7]. Значения давления паров над водным раствором  $\text{H}_3\text{BO}_3$  с концентрацией до 10  $m$  приведены в табл. 2 и на рис. 3. Значения  $P/P^0$  для растворов с температурой до  $100^\circ\text{C}$  взяты по данным [6], они совпадают с данными [10], где приведены значения и для растворов с более высокой температурой. Для насыщенного раствора при  $100^\circ\text{C}$  (при концентрации 6,15  $m$ ) получено значение давления пара над раствором, равное 0,9002 атм. Зависимость давления паров над водным раствором  $\text{H}_3\text{BO}_3$  на графике  $P/P^0-X_{\text{H}_3\text{BO}_3}$  от концентрации до 15  $m$  выражается прямой линией, соединяющей значения давления пара над чистыми компонентами ( $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) при данной температуре. На рис. 3 видно, что отклонение давления раствора от линейной зависимости мольных долей  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_3\text{BO}_3$  происходит при концентрации раствора с мольной долей  $\text{H}_3\text{BO}_3$  больше 0,2 (более 15  $m$ ). Таким образом, с повышением концентрации бинарного раствора его свойства все более отличаются от идеального, и в условиях плавления  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $P/P^0 = 0,448$  [10]. В табл. 2 приведены значения мольных долей  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_3\text{BO}_3$  и активности воды, рассчитанные из данных по давлению пара над раствором с концентрацией до 10  $m$  по формуле  $a_{\text{H}_2\text{O}} = P/P^0$ , где  $P^0 = 760$  мм рт.ст. Расчет активности и коэффици-

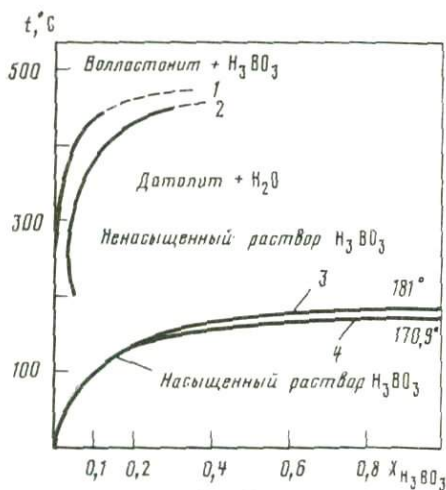


Рис. 2

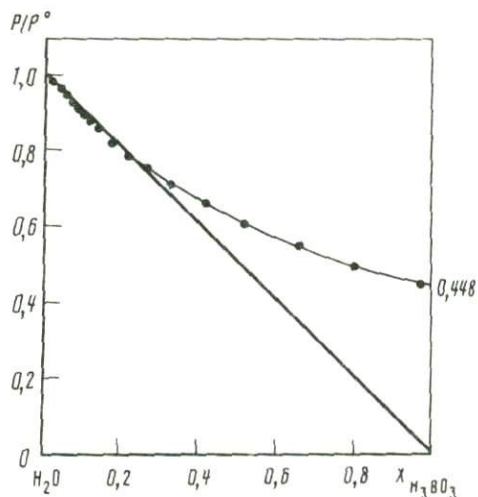


Рис. 3.

Рис. 2. Равновесие волластонит–датолит для  $P_{\text{общ}} = 1000$  атм (1 – экспериментальная линия [4]) и для 1 атм (2 – расчетная линия) и кривые насыщения гидротермальных растворов по [6] (3) и по [10] (4) на диаграмме  $T-X$

Рис. 3. Давление пара над раствором  $H_2O + H_3BO_3$  в зависимости от концентрации  $H_3BO_3$ , по [6] и [10]

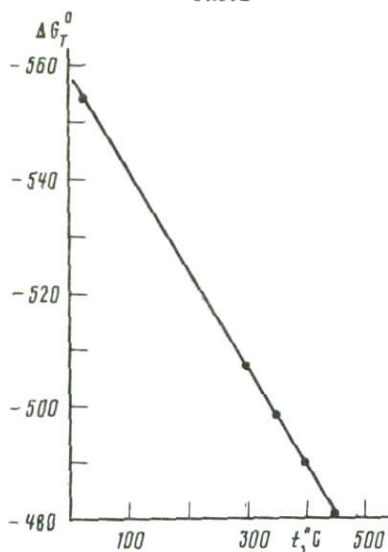


Рис. 4

Рис. 4. График зависимости  $\Delta G_T^0$  образования датолита от температуры

ента активности воды ( $\gamma_{H_2O} = a_{H_2O}/X_{H_2O}$ ) показал, что их отклонение соответственно от  $X_{H_2O}$  и от единицы незначительно и свидетельствует о том, что свойства этого бинарного раствора близки к свойствам идеального раствора. Коэффициент активности  $H_2O$  насыщенного бинарного раствора практически равен единице, очень слабо повышаясь с повышением и понижением концентрации раствора.

Активности компонентов бинарного раствора связываются видоизмененным уравнением Гиббса–Дюгема [3]:

$$X_{H_2O} d \ln \gamma_{H_2O} + X_{H_3BO_3} d \ln \gamma_{H_3BO_3} = 0.$$

Интегрируя графически это уравнение в пределах  $X_{H_2O}$  от 1 до 0,84, получаем:

$$\lg \frac{a_{H_3BO_3}}{X_{H_3BO_3}} = - \frac{1}{X_{H_3BO_3}} \int_0^{1-X_{H_2O}} X_{H_2O} d \lg \frac{a_{H_2O}}{X_{H_2O}}.$$

Таблица 2

Давление пара над водным раствором  $H_3BO_3$  разной концентрации, активность и коэффициент активности воды

$m_{H_3BO_3}$	$X_{H_2O}$	$X_{H_3BO_3}$	$P/P^0 = a_{H_2O}$	$\gamma_{H_2O}$
0,01	0,9998	0,00018	0,9999	1,001
0,1	0,9982	0,0018	0,9991	1,001
0,5	0,9911	0,0089	0,9920	1,001
1	0,9823	0,01777	0,9832	1,0009
2	0,9652	0,0348	0,9658	1,0006
3	0,9487	0,0513	0,949	1,0003
4	0,9328	0,0672	0,9329	1,0001
5	0,9174	0,0826	0,9174	1,0000
6	0,9025	0,0975	0,9025	1,0000
6,15	0,9002	0,0998	0,9002	1,0000
7	0,888	0,112	0,8882	1,0002
8	0,874	0,126	0,8746	1,0007
9	0,8605	0,1395	0,862	1,0017
10	0,8474	0,1526	0,850	1,0031

Таблица 3

Результаты расчета активности  $H_3BO_3$  в бинарном водном растворе

$X_{H_3BO_3}$	$1/X_{H_3BO_3}$	$\lg \gamma_{H_2O}$	$\gamma_{H_3BO_3}$	$a_{H_3BO_3}$
0,00018	5555,5555	0,00043	0,99	0,000178
0,0018	555,555	0,00042	0,998	0,0018
0,0089	112,3595	0,00040	0,9985	0,0089
0,0177	56,4972	0,00037	0,999	0,0177
0,0348	28,7356	0,00025	0,9993	0,0348
0,0513	19,4932	0,00013	0,9996	0,0513
0,0672	14,8809	0,00004	0,9999	0,0672
0,0826	12,1065	0,00000	1	0,0826
0,0975	10,2564	0,00000	1	0,0975
0,0998	10,0200	0,00000	1	0,0998
0,1120	8,9286	0,00000	1	0,112
0,126	7,9365	0,00029	0,9999	0,12599
0,1395	7,1685	0,00073	0,9999	0,1395
0,1526	6,5531	0,00132	0,9999	0,1526

При расчете значения определенного интеграла измерялась площадь между линией кривой  $\lg \gamma_{H_2O} = f(X_{H_2O})$ , ординатой  $X_{H_2O}$  и абсциссой  $\lg \gamma_{H_2O}$ , которая отвечает значениям  $a_{H_3BO_3}/X_{H_3BO_3}$ , т.е.  $\gamma_{H_3BO_3}$ . Из результатов расчета  $\gamma_{H_3BO_3}$  и  $a_{H_3BO_3}$  видно (табл. 3), что коэффициент активности ортоборной кислоты в водном растворе при концентрации до 10 моль/1000 г  $H_2O$  близок к единице, т.е. этот насыщенный раствор практически является идеальным и значение активности  $H_3BO_3$  равно мольной доле. С переходом к ненасыщенным растворам коэффициент активности  $H_3BO_3$  также приближается к единице. Так как мольная доля не зависит от температуры, то активность  $H_3BO_3$  в растворах при любой температуре в пределах рассматриваемой концентрации (см. табл. 3) практически равна значениям мольной доли  $H_3BO_3$ . Общее давление существенно не влияет на коэффициент активности [1]. Учитывая, что изученное равновесие волластонит +  $H_3BO_3$  = датолит +  $H_2O$  расположено на графике температура—концентрация ортоборной кислоты в области недо-

Таблица 4

Функции равновесия волластонит +  $\text{H}_3\text{BO}_3 = \text{датолит} + \text{H}_2\text{O}$  ( $P_{\text{общ}} = 1000 \text{ атм}$ )

$t, ^\circ\text{C}$	Концентрация $\text{H}_3\text{BO}_3$ ( $m$ )	$X_{\text{H}_3\text{BO}_3}$	$\lg X_{\text{H}_3\text{BO}_3}$	$\mu_{\text{H}_2\text{O}}, \text{ кал}$	$\Delta G_T^0$ датолита, ккал
25					-554,24
300	0,25	0,005	-2,301	5296	-506,514
350	0,90	0,016	-1,7959	6430	-498,252
400	2,50	0,043	-1,3665	7449	-489,893
450	8,50	0,132	-0,8794	8475	-481,183

сыщенных растворов (см. рис. 2) с концентрацией  $\text{H}_3\text{BO}_3$  менее 10  $m$ , можно при термодинамических расчетах этого равновесия принимать бинарный раствор  $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{BO}_3$  за идеальный.

Для определения свободной энергии образования датолита из положения экспериментальной линии равновесия волластонит +  $\text{H}_3\text{BO}_3 = \text{датолит} + \text{H}_2\text{O}$  на графике температура-концентрация бора (см. рис. 1) использовано уравнение, связывающее такие параметры в системе, как температура, свободные энергии каждой фазы, общее давление, химический потенциал или мольная свободная энергия воды и мольная доля (активность) борной кислоты:

$$\Delta G_{T,P} = \Delta G_T^0 + \Delta V_s P + \mu_{\text{H}_2\text{O}}^{1000} - RT \ln (X_{\text{H}_3\text{BO}_3} P_{\text{общ}}) = 0.$$

В табл. 4 приведены функции равновесия изученной реакции, а также рассчитанные из линии равновесия волластонит = датолит значения свободных энергий образования датолита в интервале температур 300–450 $^\circ\text{C}$ .

Нанесенные на график  $T-\Delta G_T^0$  (рис. 4) точки этих значений образуют прямую линию, совпадающую с точкой для  $\Delta G_{298}^0$  датолита, рассчитанной В.М. Ждановым и др. [2] из экспериментальных данных низко- и высокотемпературной калориметрии. Это совпадение подтверждает правильность значений  $\Delta G_T^0$  датолита, рассчитанных нами из линии изученного равновесия на основе допущения идеальности раствора борной кислоты, и возможность их использования при расчете других равновесий в системе  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ , например с данбуритом ( $\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ), в сходных условиях температур и концентраций бора.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Бродский А.И. Физическая химия. М.; Л.: Госхимиздат, 1948. Т. 2.
2. Жданов В.М., Тудакин В.А., Семенов Ю.В. Термодинамические свойства датолита и данбурита в широком интервале температур. — В кн.: Материалы науч.-техн. конф. посвящ. 30-летию открытия, изучения и освоения месторождений борных руд на Дальнем Востоке. Дальнегорск: М-во хим. пром-сти СССР, 1976, с. 31–32.
3. Карпетьянц М.Х. Химическая термодинамика. М.; Л.: Госхимиздат, 1953. 612 с.
4. Куршкова Л.Д. Физико-химические условия образования скарново-боросиликатных месторождений. М.: Наука, 1976. 274 с.
5. Латимер В.Л. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в растворах. М.: Изд-во иностр. лит., 1954. 400 с.
6. Справочник химика. М.; Л.: Химия, 1964. Т. 3. 1005 с.
7. Bezzi S. Tensione di vapore e dissociazione termica dell'acido ortoborico. — Gazz. chim. ital., 1935, 65, p. 766–773.
8. Ellis A.J., Tadden J.M. Partial molar volumes of ions in hydrothermal solutions. — Geochim. et cosmochim. acta, 1972, 36, N 4, p. 413–426.
9. Gilbert L.F., Levi M. The boric acids. — J. Chem. Soc., 1929, pt 1, p. 527–535.
10. Kracek F.C., Morey G.W., Merwin H.E. The system mater-boron oxide. — Amer. J. Sci., 1938, 35-A, p. 143–172.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОБЛЕМЫ СВЯЗИ БОРОСИЛИКАТНОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ С МАГМАТИЗМОМ

Изучение месторождений боросиликатов и экспериментальное исследование боросиликатных равновесий, проводившиеся нами в течение многих лет [10–13], приводят к выводу о развитии боросиликатного оруденения в природе при воздействии на известковые скарны гидротермальных растворов с высокой концентрацией в них борной кислоты. Возникновение подобных растворов может быть связано или с кристаллизационной дифференциацией гранитных магм, в ходе которой остаются расплавы, очень богатые летучими компонентами и бором [22], или с ликвационным отщеплением боросиликатных расплавов в процессе эволюции гранитного магматизма, кристаллизация которых на глубине должна производить богатые бором гидротермальные растворы. Развитие боросиликатного оруденения в связи с остаточными магмами нам кажется менее вероятным процессом, так как в этом случае должно было бы прослеживаться последовательное обогащение магм бором и развитие серии гранитных пород, в различной степени обогащенных турмалином. Боросиликатное же оруденение обычно не связано с турмалиновыми типами гранитов, что отражает контрастное распределение бора между расплавами, порождающими граниты, и расплавами, с которыми может быть связана генерация боросиликатных гидротермальных растворов. Поэтому ликвационному варианту при постановке экспериментальных работ было отдано предпочтение, и усилия были направлены на поиск областей ликвационного расслоения в гранитной системе ортоклаз–кварц при добавлении к силикатным расплавам бора. Кроме того, можно полагать, что отщепляющиеся боросиликатные магмы могут являться концентраторами многих рудных металлов (цинка, свинца и др.), так что на основе изучения распределения металлов между ликвидировавшимися расплавами возможно освещение генетических связей между боросиликатной минерализацией и полиметаллическим оруденением, пространственное совмещение которых довольно часто встречается в природе, например на Дальнегорском месторождении на Дальнем Востоке.

В настоящей статье излагаются результаты изучения боросиликатных систем в указанном выше аспекте и обсуждаются возможные приложения их к объяснению генезиса боросиликатных месторождений.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Смесь кварца и калиевого полевого шпата в соотношении 1 : 2 имитирует гранитную магматическую систему и соответствует составу аляскиита. При добавлении бора получается трехкомпонентная система<sup>1</sup>  $B_2O_3$ –*Кв*–*Кши*, исследование которой проводилось нами в основном при температурах выше ликвидуса. При закалке различных составов получались боросиликатные стекла.

Наиболее простая двойная система  $B_2O_3$ –*Кв* изучалась Т.И. Роккетом и В.Р. Фостером [19], построившими равновесную фазовую диаграмму состояния системы. Несмешиваемость расплавов ими не была обнаружена. При  $451 \pm 1^\circ C$  смесь 97%  $B_2O_3$  и 3%  $SiO_2$  образует одну фазу (самый легкоплавкий состав, близкий к эвтектике). При  $1100^\circ C$  в области с 75%  $SiO_2$  и больше существуют две фазы – тридимит и жидкость, а в области, более богатой бором, – одна жидкая фаза. Изучение борных стекол различными исследователями показало их высокую вязкость, а наблюдаемую некоторыми экспериментаторами частичную несмесимость  $SiO_2$  и  $B_2O_3$  они объясняли

<sup>1</sup> Приняты следующие условные сокращения: *Гед* – геденберит; *Иог* – иогансенит; *Кв* – кварц; *Кши* – калиевый полевой шпат; *Сал* – салит; *Сас* – сассолин; *Тр* – тридимит.

Таблица 1

Исходные и полученные составы стекол (в вес. %) в системе  $V_2O_5$ –*Кв*–*Кни* при  $1100^\circ\text{C}$  и 1 атм

Оксиды	Исходный состав, пр. 4543	Химический анализ	
		пр. 4543-I	пр. 4543-II
$SiO_2$	44,86	43,98	58,83
$Al_2O_3$	8,16	7,98	6,61
$V_2O_5$	40,00	41,46	28,80
$K_2O$	6,98	5,77	4,99
$Na_2O$		0,81	0,77
Сумма	100,00	100,00	100,00
<i>Кни</i>	29,51	28,1	24,1
<i>Кв</i>	30,49	30,3	47,1
$V_2O_5$	40,0	41,6	28,8

недостаточной гомогенизацией образцов из-за весьма медленного растворения кварца в чрезвычайно вязких расплавах борного ангидрида.

Наши эксперименты в системе  $V_2O_5$ –*Кв*–*Кни* проводились в печи КО-14 в интервале температур  $1000$ – $1300^\circ\text{C}$  при атмосферном давлении с использованием сухих смесей, приготовленных в различных пропорциях. Исходными частями смесей являлись аморфный  $SiO_2$  марки О.С.Ч., стекловидная  $V_2O_5$  или  $H_3BO_3$  марки О.С.Ч. и природный калиевый полевой шпат – микроклин. Розовый микроклин из пегматитовой жилы (пр. 4425) имеет следующий химический состав (в вес. %):  $SiO_2$  – 66,05;  $Al_2O_3$  – 18,91;  $Fe_2O_3$  – 0,17;  $CaO$  – 0,03;  $MgO$  – 0,04;  $Na_2O$  – 1,83;  $K_2O$  – 13,35; сумма – 100,38 (определен в ЛФХМИ ИЭМ АН СССР, химик-аналитик Г.М. Ахмеджанова). Пересчет химического анализа дал следующую кристаллохимическую формулу калиевого полевого шпата:  $K_{0,80}Na_{0,17}Al_{1,03}Si_{3,00}O_8$ . При пересчете избыток  $SiO_2$  (1,3%) вычтен на кварц. Спектральный качественный анализ микроклина показал следующий состав:  $Al, Si > 1$ ;  $Na, Ba, Fe \sim 0,1$ ;  $Ca, Mg, Sr, Pb \sim 0,01$ ;  $Mn, Ti, Ag, Zr, Ga, Cr, Pt \sim 0,001$  и совсем мало  $Cu, Mo$  (выполнен в Спектрохимической лаборатории Геологического факультета МГУ). Микроскопически микроклин выглядит решетчатым, с двумя системами трещин спайности под углом  $90,5^\circ$ , с мелкими включениями пирита вдоль этих трещин. В иммерсионных жидкостях при дневном свете получены следующие значения показателей преломления:  $n_g = 1,525$ ;  $n_p = 1,518$ ; везде  $\pm 0,003$ .

Обезвоженные смеси  $Kв + V_2O_5 + Кни$  определенного состава помещали в запаянные, а чаще только зажатые платиновые ампулы или в алундовые тигли, которые накрывали другими алундовыми тиглями и ставили в алундовый стакан с прорезью для двух термопар. Алундовый стакан диаметром 100 мм помещали на участке печи с минимальным температурным градиентом ( $\pm 10^\circ\text{C}$ ). Колебания температур одной термопары составляют (в зависимости от включения и выключения нагревателя печи)  $\pm 15^\circ\text{C}$ . Вес исходных навесок в платиновых ампулах варьирует в пределах 250–300 мг, в алундовых тиглях – 1–3 г. Большие навески получали и использовали для отбора проб разделившихся расплавов на химический и рентгеновский анализы. Опыты в системе  $V_2O_5$ –*Кв*–*Кни* проводили по сетке через 10 вес. % этих компонентов. Всего поставлено свыше 200 опытов. По данным [25], потеря бора из навески, находящейся в открытой ампуле, за 5 ч опыта составляет при  $1450^\circ\text{C}$  менее 0,4%. По нашим данным, потери значительно больше, терялся не только бор (до 1,7% навески), но и щелочи, в результате возрастало относительное количество  $SiO_2$  и точки составов частично смещались в сторону кварца. Это происходило, по-видимому, за счет большей длительности опытов (от 1 до 5 сут) и повторных переплавлений. Закалку проб проводили

Валовой состав из расчета: пр. 4543-I—75%, пр. 4543-II—25%	Исходный состав, пр. 4542	Химический анализ		Валовой состав из расчета: пр. 4542-I—75%, пр. 4542-II—25%
		пр. 4542-I	пр. 4542-II	
47,69	49,71	49,16	59,39	51,72
7,64	5,35	5,30	4,98	5,22
38,30	40,00	40,98	31,66	38,65
5,57 } 0,80 }	4,94	3,90	3,03	3,68
100,00	100,00	0,66	0,94	0,73
		100,00	100,00	100,00
27,1	19,74	19,2	18	18,9
34,5	40,26	39,8	50,3	42,4
38,4	40,0	41,0	31,7	38,7

сжатым воздухом за 2–3 мин, закалка водой приводила к быстрой раскристаллизации гигроскопичных борных стекол с образованием  $H_3BO_3$ . Полученные пробы изучали с использованием бинокуляра и поляризационного микроскопа, применяли методы иммерсионного, химического и рентгеновского анализов.

Материал, экспериментально полученный в тройной системе  $B_2O_3-Kв-Kни$ , находится в разных состояниях: 1) стекла полностью прозрачные, гомогенные, без пузырьков; 2) стекла полупрозрачные, бесцветные, содержат многочисленные пузырьки или кристаллическую фазу; 3) снежно-белый тонкокристаллический непрозрачный материал, сложенный стеклом, кремнеземом ( $\alpha$ -тридимит или кварц), сассолином и калиевым полевым шпатом; 4) расслоившиеся стекла, которые также имеют разное строение (более или менее горизонтальное расслоение на два слоя, в одних составах опаловидное непрозрачное стекло находится сверху, в других – внизу разреза; капельная ликвация, при которой более богатое бором стекло обособляется в виде капелек в основной массе стекла; среднее состояние между первым и вторым, участки прозрачного стекла в менее прозрачном стекле).

Расслоившиеся стекла отличаются иногда сравнительно слабо по следующим признакам: степени прозрачности, оттенками в окраске (от бесцветных до бледно-голубоватых, зеленоватых, желтоватых, бледно-коричневых), наличию или отсутствию пузырьков, блеску, степени разрушения при кипячении в дистиллированной воде и показателю преломления. Для избежания неоднородности в некоторых случаях проводили двойную переплавку одного и того же стекла. В случае расслаивания стекол их разделяли вручную под бинокуляром и исследовали.

В результате проведенных экспериментов в тройной системе  $B_2O_3-Kв-Kни$  обнаружены два поля ликвации – в области, богатой бором (пределах 25–45 вес.%), и в области, близкой к гранитным составам с содержанием бора 2–10%. Стекла богатые бором, были разделены и химически проанализированы. Данные химических анализов стекол, полученных при  $1100^\circ C$  и 1 атм, приведены в табл. 1. Исходный состав смеси из  $B_2O_3$ ,  $SiO_2$  и  $Kни$  уточнен из анализированного состава  $Kни$ , содержащего в виде примеси 1,3%  $Kв$ . Так как стекла сильно гигроскопичны, то некоторые анализы показали высокое содержание  $H_2O$ , и для расчетов как фазового состава, так и положения на треугольнике составов (рис. 1) анализы за вычетом воды пересчитаны на 100%. При расчетах фазового состава стекол содержание примесей ( $Fe_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $MgO$ ) в тысячных долях отнесены к  $Al_2O_3$  и щелочам, т.е. к  $Kни$ .

Как показал расчет валового состава послеопытных стекол (см. табл. 1) на основе их химического анализа и расчетного минерального состава против исходной смеси

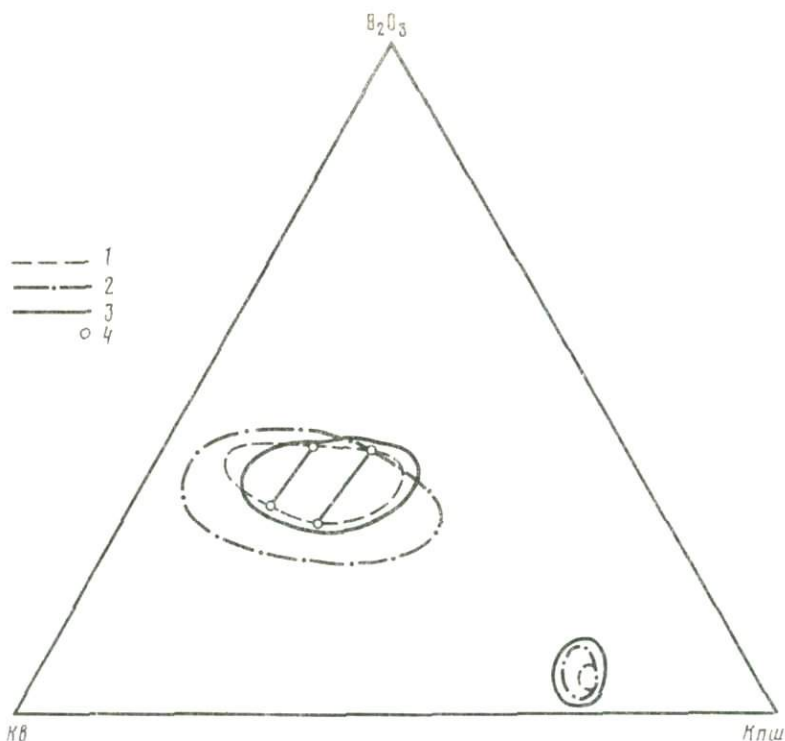


Рис. 1. Диаграмма состояния тройной системы  $V_2O_3$ -Кв-Кпш с двумя областями расслоения по экспериментальным данным

1 — при  $1100^\circ C$ ; 2 — при  $1200^\circ C$ ; 3 — при  $1300^\circ C$ ; 4 — состав анализированных расслоившихся стекол, полученных при  $1100^\circ C$

для пр. 4543, количество *Кпш* понижено на 2,4%,  $V_2O_3$  — на 1,6%, *Кв* — повышено на 4%. Для пр. 4542 расчет валового состава послеопытных стекол дал следующие результаты: количество *Кпш* понижено на 0,84%,  $V_2O_3$  — на 1,3%, а *Кв* — увеличено более чем на 2%. Пр. 4543 и 4542 находились в одинаковых условиях опыта длительностью 79 ч. Фазовый состав анализированных парных стекол нанесен на треугольную диаграмму состояния  $V_2O_3$ -Кв-Кпш (см. рис. 1) в виде точек, ограничивающих поле расслоения богатого бором стекла при  $1100^\circ C$ . При температуре  $1200^\circ C$  область расслоения стекол расширяется, при  $1300^\circ C$  — сокращается.

Характеристика расслоившихся стекол и их показатели преломления приведены в табл. 2. Стекла верхних слоев характеризуются преимущественно более высокими показателями преломления, стекла нижних слоев иногда содержат небольшое количество кварца. Пример расслоившихся стекол приведен на рис. 2, а, б. При кипячении в дистиллированной воде некоторые стекла разрушаются с выпадением осадка, другие сохраняются в виде каркаса, богатого кремнеземом.

Ранее некоторые исследователи борных стекол отмечали не слои, а включения богатой бором фазы в массе стекла с большим количеством  $SiO_2$  и Na [3]. Такой характер расслоения связан с большой вязкостью боросиликатных стекол.

Другая область расслоения в системе  $V_2O_3$ -Кв-Кпш проявляется слабее, имеет значительно меньшие размеры и расположена вблизи конноды Кв-Кпш, т.е. в области, более богатой калием. Эта небольшая область ликвации выявлена при температуре  $1100$ – $1300^\circ C$ . При  $1000^\circ C$  она не проявляется, выше  $1300^\circ C$  опыты нами не проводились. Наличие этой области ликвации свидетельствует о возможности отщепления гранитоидной магмы, обогащенной бором в среднем около 5%.

Как известно из справочных данных, добавка цинка и свинца в боросиликатные

Таблица 2

Характеристика ликвировавшихся стекол, полученных в системе  $B_2O_3-Ke-Kпш$  при разных температурах и 1 атм (I – верхний слой, II – нижний слой стекла, везде  $n = \pm 0,002$ )

Состав исходной смеси	1100° С	1200° С	1300° С
$4B_2O_3 \cdot 5Kв \cdot Kпш$	I. Прозрачное, бесцветное стекло ( $n = 1,462$ )	I. Прозрачное, голубовато-дымчатое стекло ( $n = 1,457$ )	Бесцветное однородное стекло
	II. Стекло ( $n = 1,458$ ) + $Kв + Саc + Тр + Kпш$	II. Прозрачное светлоголубое стекло ( $n = 1,457$ )	
То же, с примесью цинка	I. Опаловидное, белесое стекло ( $n = 1,462$ )	I. Опаловидное, белое стекло ( $n = 1,463$ )	
	II. Прозрачное, бесцветное стекло ( $n = 1,459$ )	II. Прозрачное, бесцветное стекло ( $n = 1,460$ )	
$2B_2O_3 \cdot 2Kв \cdot Kпш$	I. Прозрачное, бесцветное стекло ( $n = 1,466$ )	I. Прозрачное, бесцветное стекло ( $n = 1,461$ )	I. Прозрачное, желтоватое стекло, после хранения в течение 4 мес раскристаллизовалось
	II. Стекло ( $n = 1,460$ ) + $Саc + Kв$	II. Прозрачное, желтое стекло ( $n = 1,456$ )	II. Прозрачное, коричневое, пузырьчатое стекло ( $n = 1,460$ )
$4B_2O_3 \cdot 3Kв \cdot 3Kпш$	I. Прозрачное, бесцветное однородное стекло ( $n = 1,467$ )	Бесцветное, однородное стекло	I. Прозрачное, бесцветное, однородное стекло ( $n = 1,477$ )
	II. Полупрозрачное стекло ( $n = 1,460$ ) с пузырьками + $Саc + Kв$		II. Более матовое стекло, с жирным блеском ( $n = 1,474$ )
То же, с примесью цинка	I. Белое опаловидное стекло	I. Белое опаловидное стекло	I. Бесцветное, прозрачное стекло
	II. Бесцветное, прозрачное стекло	II. Бесцветное, прозрачное стекло	II. Мутное до опаловидного стекло
$B_2O_3 \cdot 2Kв \cdot 7Kпш$	Прозрачное пористое стекло без расслоения	I. Полупрозрачное, светло-серое, пузырьчатое стекло ( $n = 1,466$ )	I. Прозрачное, бесцветное стекло ( $n = 1,483$ )
		II. Полупрозрачное, слегка опаловидное стекло ( $n = 1,463$ )	II. Прозрачное, светлокориичневое стекло ( $n = 1,481$ )

стекла вызывает появление обширных областей расслоения двух несмешивающихся жидкостей, в то время как алюмоборосиликатные стекла с добавками этих рудных компонентов не изучались. Однако в природе, несмотря на пространственное разобщение в одном рудном поле боросиликатных и полиметаллических месторождений, широко развита ассоциация боросиликатов (аксинита, датолита, данбурита) с полиметаллическими рудами в скарнах, а в оловорудных месторождениях – ассоциация турмалиновых метасоматитов с оловорудными жилами, что свидетельствует о тесной генетической связи бора с полиметаллами и оловом.

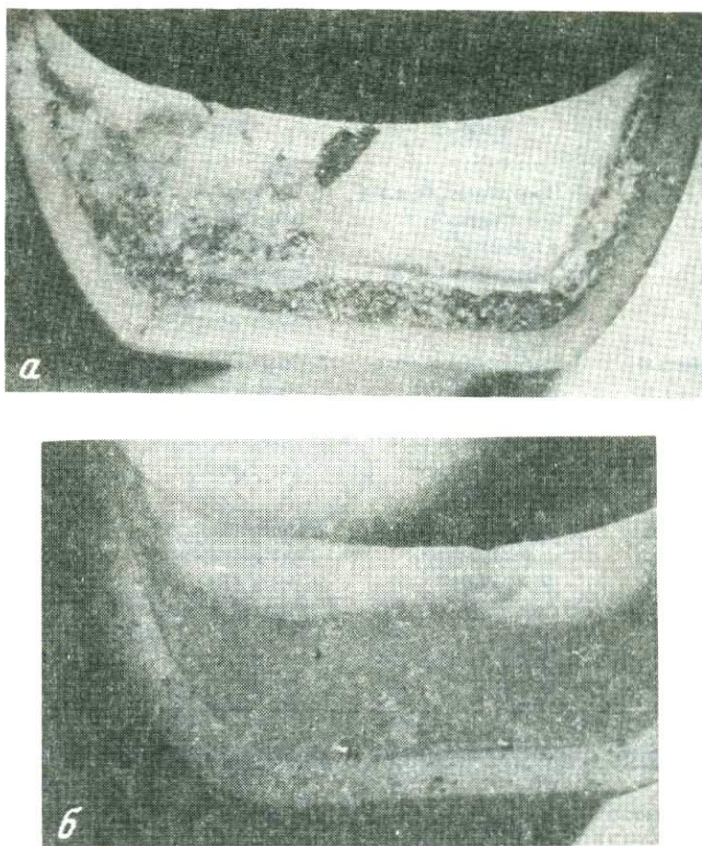


Рис. 2. Фотографии расплывшихся стекол при температуре  $1100^{\circ}\text{C}$

*а* – исходный состав:  $3,5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot 1,5\text{K}_2\text{O} + 1\% \text{Zn}$  (мет.), обр. 5015; *б* – исходный состав:  $3,5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 3,5\text{K}_2\text{O} + 1\% \text{Zn}$  (мет.), обр. 5017

Чтобы выяснить, как ведут себя и распределяются металлы, в частности цинк, в стеклах нашей системы, мы вводили в системы  $\text{B}_2\text{O}_3\text{--K}_2\text{O--K}_2\text{O}$  и  $\text{B}_2\text{O}_3\text{--K}_2\text{O}$  1 вес. % металлического цинка или 2% окиси цинка в виде порошка марки О.С.Ч. Система  $\text{B}_2\text{O}_3\text{--K}_2\text{O--ZnO}$  изучена Ф. Ингерсоном с сотрудниками [19], которыми на диаграмме (рис. 3) показано большое поле сосуществования двух жидкостей. Наши исследования при температуре  $1100\text{--}1200^{\circ}\text{C}$  подтвердили расслаивание боросиликатных стекол, обогащенных цинком. Послеопытные пробы в тиглях оказались разделенными на два слоя: вверху – непрозрачное опаловидное стекло, внизу и по краям – бесцветное стекло, прозрачное или слегка замутненное и опалесцирующее. В некоторых опытах непрозрачный опаловидный слой расположен внизу. Результаты опытов в системе  $\text{B}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--K}_2\text{O--ZnO}$  показали, что в области расслаивания расплава, богатого бором (25–45%  $\text{B}_2\text{O}_3$ ), цинк растворяется в стекле одного состава, оставляя другое стекло совершенно бесцветным, прозрачным. Растворение 1% металлического цинка приводит к замутнению стекла с образованием полупрозрачного или непрозрачного опаловидного стекла. Расслоение отчетливое, но не горизонтальное, границы стекол резкие, изогнутые, выделяются участки опаловидного цинксодержащего стекла в прозрачном стекле. Этот факт свидетельствует о возможности растворения и накопления цинка в борсодержащем расплаве определенного состава и переноса высококонцентрированных борных растворов совместно с полиметаллическими рудными компонентами. В области расслаивания расплава, бедного бором (2–10%  $\text{B}_2\text{O}_3$ ), цинк растворяется слабее и в

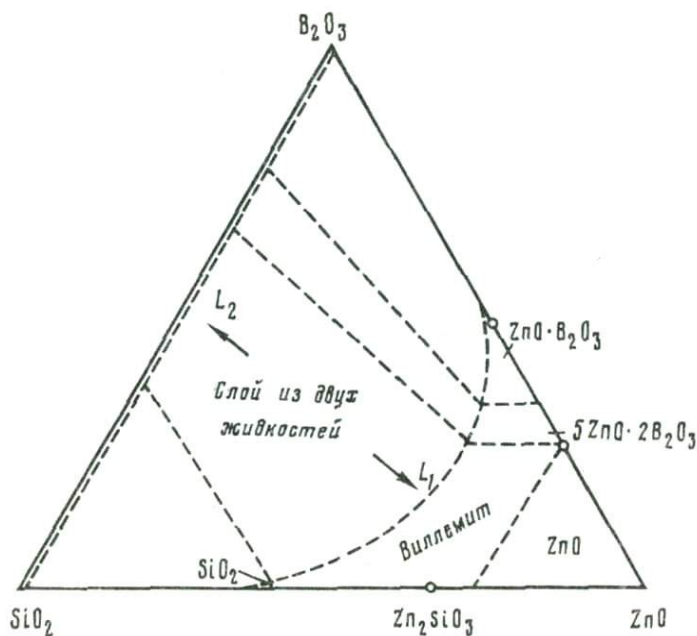


Рис. 3. Диаграмма состояния системы  $B_2O_3$ –Кв–Кпш– $ZnO$ , по [19]

основном остается в виде рассеянных мелких зерен, равномерно распределенных в расслоившихся стеклах, иногда более густо наполняя верхний слой.

Некоторые боросиликатные стекла, полученные в системе  $B_2O_3$ –Кв–Кпш, сравнительно легко разрушаются при кипячении в дистиллированной воде в течение нескольких часов, при этом в осадок выпадают тридимит, сассолин и еще не определенная пока фаза, в то же время стекла, содержащие кристаллическую фазу в большом количестве, практически не разрушаются. Эти результаты являются лишь качественными, а не количественными данными, так как опыты проводили без сохранения объема испаряющейся при кипячении жидкости. Максимальное содержание кремнезема и Кпш в разрушающихся при кипячении стеклах изученной системы соответственно 50 и 20 вес. %. Это свидетельствует о возможности существования в природе гидротермальных растворов с высокой концентрацией бора и одновременно со сравнительно высоким содержанием кремнезема, глинозема и калия.

Однако на дальние расстояния, которые отделяют источник минерализующих растворов от образованного ими месторождения, переносятся лишь бор и рудные компоненты, которые для осаждения требуют сравнительно небольших температур и определенных условий кислотности–щелочности. Вообще для образования боросиликатного месторождения достаточен привнос в благоприятную физико-химическую среду (в известково-железистые скарны) одного бора, все остальные компоненты могут заимствоваться на месте.

Таким образом, проведенные эксперименты выявили особую роль бора в развитии гранитного магматизма и определении его магматической специализации. Впервые в борной калиево-алюмосиликатной системе установлены области расслоения, в которых отщепляются расплавы, очень богатые бором. От них возможен переход к концентрированным борным растворам, с которыми может быть связано боросиликатное оруденение. Добавление в систему рудных металлов (цинка) усиливает выявленный эффект и обнаруживает сильную рудоконцентрирующую способность богатых бором фаз (борных стекол). Эти соотношения важны для понимания связей между боро-

силикатной минерализацией и полиметаллическим оруденением, которые прослеживаются в природе.

Для приближения результатов экспериментальных исследований к природным процессам нужен переход к изучению борных алюмосиликатных систем в условиях водного давления или под давлением борных гидротермальных растворов.

### ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение результатов экспериментальных исследований к объяснению природных явлений представляет обычно большие трудности и требует детальных знаний геологии месторождений, выделения на них типов гидротермальной минерализации и их возрастных и пространственных соотношений и связей с магматическими породами. Этим задачам и посвящается настоящий раздел, в котором рассматривается классическое Дальнегорское боросиликатное месторождение в Приморье. Пространственная связь с гранитным магматизмом этого месторождения долгое время не была установлена, и только в последние годы при глубоком его разбурировании были получены определенные доказательства этой связи.

В основном месторождения полиметаллов и бора Дальнегорского рудного поля расположены в районе Дальнегорского горста и стыков его с вулканотектоническими структурами, сложенными андезит-гранодиоритовым вулканоплутоническим комплексом [9], в пределах Кенчухинско-Горбушинской антиклинали второго порядка, расположенной в полосе сочленения Главного Сихотэ-Алинского синклинория с Прибрежной зоной Приморья. Они приурочены к широтной рудоконцентрирующей структуре, имеющей глубинное подкоровое заложение [18] и пересекающей продольный субмеридиональный олово-полиметаллический металлогенический пояс Приморья, приуроченный к Прибрежной антиклинальной зоне и к крупному Береговому разлому [16]. Многочисленные дорудные разрывные нарушения привели к образованию мозаично-блоковой структуры Дальнегорского рудного поля. На правобережье р. Рудной в пределах блока, вмещающего скарново-боросиликатную залежь, ограниченного продольными надвигами северо-восточного направления и поперечными северо-западными разрывными нарушениями, выделяются известняки, песчаники и алевролиты верхнего триаса, которые окаймляются известково-кремнистыми брекчиями мощностью от нескольких сантиметров до 10 м и более. Генезис вмещающих известняков смешанный: органогенный, хемогенный и переотложенный. Переотложенные известняки имеют обломочный брекчиевидный характер, они окаймляют линзы плотных известняков и являются результатом размыва и переотложения рифовых известняков вблизи береговой линии. В цементирующем материале брекчиевидных известняков содержание  $\text{SiO}_2$  достигает 8,2%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 3,38%, присутствует до 1,5% щелочей [11]. В составе известняковых горизонтов и линз отмечаются иногда очень крупные глыбы массивных известняков, сцементированные известняками или кремнисто-известковыми брекчиями с различной крупностью обломков. Карнийский возраст известняков подтвержден фауной. В районе рудного поля терригенно-осадочные толщи триаса и юры перекрыты слабо дислоцированными вулканогенными образованиями андезит-липаритового состава сенон—эоцена; в настоящее время большая часть этих образований (не менее 2000 м) уничтожена эрозией, затронувшей и верхнюю часть скарново-боросиликатной залежи.

Скарново-боросиликатная минерализация контролировалась в основном северо-восточными продольными нарушениями. Внутриминерализационная многократная тектоника проявилась в образовании брекчиевых скарнов разного состава, эти нарушения имеют небольшую амплитуду и преимущественно поперечное северо-западное направление. Одной из важных особенностей боросиликатного месторождения является длительность и многостадийность его образования, в процессе которого оно неоднократно сопровождалось тектоническими нарушениями и внедрениями даек различного состава. Длительность скарново-рудного процесса и последовательность

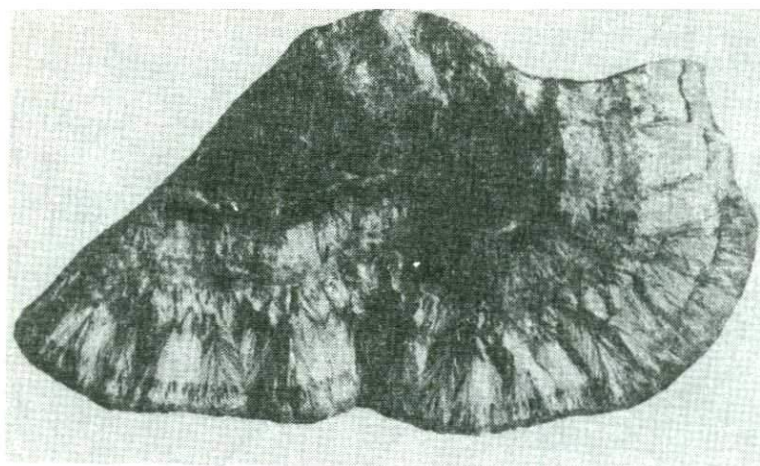


Рис. 4. Датолит-гранат-волластонитовый скарн из карьера скарново-боросиликатного месторождения

минералообразования установлены на основании изучения взаимоотношений скарнов, боросиликатной минерализации, даек и тектонических нарушений. Во взглядах на взаимоотношения магматизма, тектоники и скарнорудного процесса и последовательность минералообразования Дальнегорского рудного узла, высказанных различными исследователями района, нет существенных различий. Практически все исследователи предполагают пространственную, возрастную и генетическую связь скарново-боросиликатного и скарново-полиметаллических месторождений района с одним магматическим и рудообразующим источником. Только одни исследователи считают полиметаллическое и боросиликатное оруденение сингенетичным со скарнами [5, 16, 21], а другие [1, 9, 10, 15, 17 и др.] предполагают более позднее образование оруденения в пределах известково-железистых скарнов и выделяют несколько последовательных минеральных ассоциаций, свидетельствующих о наложении сульфидной и боросиликатной минерализации на ранее сформированные волластонитовые, геденбергитовые и аксинитовые скарны и зоны пропилитизации. Магматическим источником скарново-полиметаллических и скарново-боросиликатных месторождений предполагался гранитоидный массив, лежащий на глубине Дальнегорского рудного поля, производными которого являлись разнообразные магматические породы, в том числе постскарновые дайки порфиритов, в которых обнаружены ксенолиты крупнозернистых розовых гранитов [20, 16]. Генетическая связь скарново-полиметаллических и скарново-боросиликатного месторождений с одним и тем же магматическим и рудообразующим источником доказывается целым рядом признаков.

1. Скарны полиметаллических и боросиликатного месторождений одинаковы по составу и строению (рис. 4), они сложены в основном геденбергитом и гранатом гроссуляр-андрадитового состава, повсюду присутствуют аксинитовые скарны, в месторождениях Правобережья — волластонит. Минералы рудного поля содержат повышенное количество марганца: так, в геденбергите его содержание 2,51–6,01, в аксините 7,21–9,98, в волластоните 1,56–6,52 вес. % [11]. Анализы геденбергита из месторождений Дальнегорского рудного поля, нанесенные на треугольную диаграмму составов FeO—MnO—MgO [7], сконцентрировались на участке между составами геденбергита и мангангеденбергита (рис. 5). Этот факт подтверждает гипотезу о едином магматическом источнике растворов, образовавшем скарны рудного поля. Одинаковые текстурные рисунки скарнов (сферолитовые, полосчатые, брекчиевидные) и их структуры (радиально-лучистые) свидетельствуют о сходных условиях их формирования (температурных, длительности минерализации и уровне общего давления).

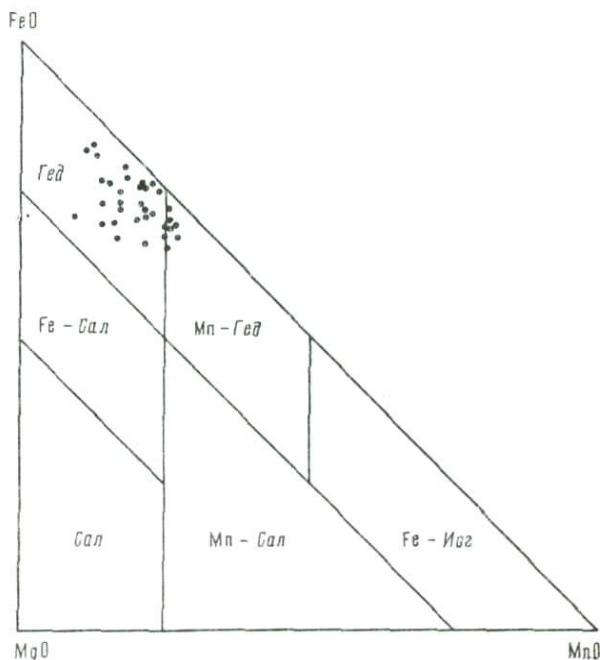


Рис. 5. Состав геденбергита из скарнов Дальнегорского рудного поля на треугольной диаграмме составов с номенклатурой пироксенов, по [7]

2. Хотя наложенное на скарны полиметаллическое и боросиликатное оруденение в основном пространственно разобщено, однако все полиметаллические месторождения содержат значительное количество бора в виде как аксинитовых скарнов, так и наложенного датолита, имеющего лишь минералогический интерес. В то же время на скарново-боросиликатном месторождении в крупных глыбах массивных известняков, залегающих в виде остаточных ксенолитов среди боросиликатных скарнов, встречен ряд скарново-полиметаллических гнезд размером до нескольких метров в диаметре. Здесь наблюдается редкая ассоциация геденбергита, андрадита, сфалерита, галенита и датолита (рис. 6). Датолит выполняет промежутки между сферолитами геденбергита, замещенного в различной степени сульфидами. Имеются жилки датолита, секущие сферолиты геденбергита, часть жилок иногда выполнена гранатом. Описываемый пример подчеркивает избирательность отложения боросиликатных и полиметаллических руд в скарнах. Сульфиды, накладываясь на полосчатые геденбергитовые скарны, замещают в первую очередь полоски геденбергита, часто оставляя полосы кальцита незамещенными, что приводит к образованию полосчатых полиметаллических руд. При этом происходит вынос из скарнов кремнезема и кальция, что характерно для стадии кислотного выщелачивания. Датолит отлагается в промежутках между полосами геденбергита на месте полосок кальцита, образуя полосчатые геденбергит-датолитовые породы, а геденбергит остается почти в неразложившемся состоянии, из породы выносятся лишь углекислота. Анализируя структурные соотношения датолита и сульфидов как между собой, так и с геденбергитом, мы склоняемся к выводу о почти одновременном или несколько более раннем отложении сульфидов по отношению к датолиту. И датолитовая и сульфидная минерализация послескарновая, но сульфидная минерализация фиксирует условия кислотности растворов, близкие к максимальным, в то время как датолитовая — условия после инверсии кислотности.

3. Все месторождения рудного поля имеют сходные изменения околорудных пород, выразившиеся в пропилитизации, преимущественно серицитизации. Генетическая связь

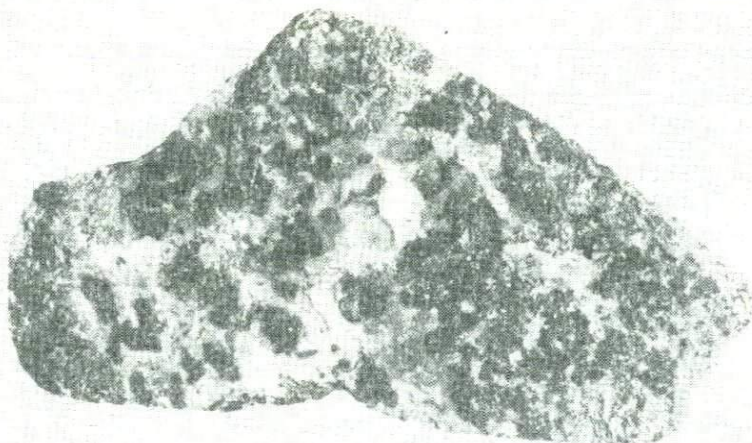


Рис. 6. Геденбергитовый скарн, минерализованный сульфидами и датолитом. Сопка Западная, скарново-боросиликатное месторождение, канава 31. Полир. штуф, обр. 1950, натур. вел.; серое – сферолиты геденбергита, белое – датолит, черное – сфалерит и галенит

боросиликатного и свинцово-цинкового оруденения доказывается также совмещением их первичных ореолов рассеяния (Zn, Pb, В).

4. Скарновые месторождения рудного поля (полиметаллические и боросиликатное) приурочены к андезитовым палеовулканическим постройкам, сопровождающимся многофазными интрузивами гранитоидов повышенной основности. На всех месторождениях выделяются доскарновые андезитовые порфириты, внутриминерализационные диабазовые порфириты и пострудные диабазы, относящиеся к одному андезит-гранодиоритовому вулcano-плутоническому комплексу, причем по мере дифференциации магмы возрастает роль калия [9].

В последнее время на скарново-боросиликатном месторождении серия жильных тел была отнесена к щелочно-калиевому ряду и выделена из всей группы жильных пород Дальнегорского рудного поля как обособленный типичный комплекс малых интрузий, не связанный, как и борное оруденение, с андезит-гранодиоритовым комплексом района [6].

На основе имеющихся у нас материалов мы полагаем недостаточную обоснованность этой гипотезы, не учитывающей возрастных взаимоотношений даек разного состава со скарнами и рудой, в результате чего в одну группу объединяются дайки разного возраста. Не учитываются также тип и степень постмагматических окolorудных изменений вмещающих и жильных пород, характеризующихся привнесом сравнительно большого количества калия, участвующего в таких процессах, как серицитизация и калишпатизация. Как мы покажем ниже, состав даек Дальнегорского скарново-боросиликатного месторождения практически не отличается от состава даек всего рудного поля.

На боросиликатном месторождении выделяются доскарновые дайки и штоки, являющиеся аналогами эффузивных андезитов самаргинской свиты, и более поздние межминерализационные дайки диабазов, диабазовых и оливинивых порфиритов, связанных с единым вулcano-плутоническим комплексом Дальнегорского рудного поля, с которым пространственно и генетически связаны как скарново-полиметаллические, так и скарново-боросиликатные месторождения. Если доскарновые дайки и штоки андезитов и андезитовых порфиритов имеют в плане размеры до 100 X 30 м и более и различное простираание, то межминерализационные диабазы и диабазовые порфириты представлены лишь одним штокообразным телом мощностью более 50 м и рядом маломощных жил преимущественно северо-западного простираания.

Таблица 3

Результаты химического анализа (в вес. %) изверженных пород Дальнегорского скарноворудного поля

Окислы	1	2	3	4	5	6	7
SiO <sub>2</sub>	60,37	54,07	56,68	53,51	55,36	55,34	46,05
TiO <sub>2</sub>	0,66	0,32	1,12	0,25	1,08	0,16	0,17
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,28	20,00	14,24	22,05	15,39	15,92	13,76
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,16	1,17	5,87	2,36	0,60	0,36	10,52
FeO	3,45	2,51	2,77	2,44	2,56	3,34	2,75
MnO	0,09	He обн.	He обн.	He обн.	0,27	0,14	0,18
MgO	2,79	4,38	9,29	4,63	3,28	5,20	9,96
CaO	5,56	7,46	5,19	3,19	7,77	9,20	9,85
Na <sub>2</sub> O	2,92	3,86	1,30	4,16	0,89	1,67	} 5,40
K <sub>2</sub> O	3,29	4,72	4,25	6,41	9,68	5,73	
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	1,57	—	—	—	1,65	1,11	—
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	0,46	0,16	He обн.	—	He обн.	0,30	0,40
П.п.п.	—	1,30	1,58	2,17	—	—	—
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	—	0,57
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	—	—	—	0,31	0,15	—
CO <sub>2</sub>	—	—	—	—	0,28	0,53	—
Сумма	100,60	99,95	96,26	101,17	99,31	99,15	99,81
<i>a</i>	11,5	15,8	8,7	18,7	16,4	12,2	9,5
<i>c</i>	6,2	5,9	4,8	3,9	2,3	4,7	4,2
<i>b</i>	11,0	14,4	23,9	15,7	16,3	19,3	35,3
<i>S</i>	71,2	63,8	62,6	61,7	65,0	63,8	51,0
<i>Q</i>	13,3	-9,8	3,0	-17,9	-5,1	-1,5	-21,2
<i>f'</i>	49,0	22,2	31,0	28,2	20,51	19,35	32,5
<i>m'</i>	44,6	53,7	63,5	50,7	34,61	46,24	46,3
<i>c'</i>	7,0	24,1	5,5	25,1	44,87	34,4	21,2
<i>n</i>	57,3	55,4	31,8	49,6	12,71	30,68	—

1 — андезиты самаргинской свиты, Дальнегорское рудное поле, вершина горы Солонцовой [2]; 2 — доскарновая дайка андезитового порфирита, Дальнегорское боросиликатное месторождение [11]; 3—4 — дайка андезитового порфирита, р. Рудная, обр. 8336 [2]; 5 — жильные эпштейнитовые трахиты, Дальнегорское боросиликатное месторождение [6]; 6 — жильные трахиандезиты, там же [6]; 7 — межминерализационная дайка оливнинового диабазы, там же, обр. 1145 [11]; 8 — жильный порфирит, левый борт долины р. Рудной [2]; 9 — калишпатовый исит, Дальнегорское боро-

Состав жильных андезитов и андезитовых порфиритов, характерных для Дальнегорского рудного поля, приведен в табл. 3 (ан. 1—6), из которой видно, что породы эти обладают повышенным содержанием калия, преобладающим над натрием. Повышенное содержание калия отмечалось М.А. Фаворской [20] для некоторых андезит-липаритовых пород вулканоплутонического комплекса района и объяснялось в соответствии с точкой зрения о концентрации щелочей в магме при замещении вмещающих пород и особенно известняков и порфиритов, высказанной Д.С. Коржинским в 1946 г. При этом прослеживаются концентрации щелочей в эндоконтактных зонах интрузий и возрастание в гибридной породе количества калиевого полевого шпата и амфибола. Процесс ассимиляции вмещающих пород может быть причиной магматической дифференциации и обособления богатого калием и близкого по составу к эвтектике расплава. По данным В.А. Баскиной [2], плутонические разности в составе пород вулканоплутонического комплекса верхнего мела—палеогена богаче щелочными алюмосиликатами, чем их эффузивные аналоги. Ею выделены [2, с. 98] среди продуктов метасоматической переработки андезитов и диорит-порфиритов новообразования решетчатого микроклина и сульфидов, что связано с влиянием более поздних кислых интрузий и их постмагматических растворов, отчасти уже с собственно

	8	9	10	11	12	13	14	15	16
	50,00	42,63	44,06	44,82	44,67	72,38	67,07	60,00	61,54
	1,09	2,70	2,98	2,88	0,96	0,12	0,11	0,64	0,54
	16,78	10,74	14,56	14,22	15,51	12,09	12,89	15,02	16,18
	1,57	1,77	3,10	4,64	1,61	0,54	0,30	1,95	2,64
	5,24	10,60	9,48	7,81	5,83	2,81	2,36	7,78	3,82
	0,11	0,31	0,19	0,18	0,19	0,04	0,09	0,07	0,09
	4,55	13,71	7,75	7,39	4,28	0,57	0,40	0,82	2,17
	6,80	9,30	7,53	7,74	10,79	3,62	4,96	6,63	5,40
	2,06	0,50	1,00	1,22	0,89	3,45	2,61	4,19	2,67
	3,00	2,16	4,51	5,06	2,19	4,10	5,51	3,05	2,83
	}1,22	3,99	3,72	2,78	4,79	—	—	—	—
		0,33	0,20	0,10	0,84	0,06	0,09	He обн.	—
	7,76	—	—	—	—	—	—	—	1,67
	—	—	—	—	—	0,11	0,06	0,05	—
	0,25	0,26	0,34	0,44	0,19	0,12	0,10	0,42	—
	—	0,50	0,17	0,48	6,83	—	—	0,25	—
	100,86	99,50	99,59	99,76	99,57	100,10	99,58	100,87	100,55
	9,99	4	9,1	10,3	6,1	13,0	13,8	13,5	10,3
	7,7	4,8	5,6	4,6	9,2	1,3	1,8	3,2	6,1
	17,7	39,2	30,1	29,9	23,4	6,7	7,8	15,2	10,7
	64,6	52,0	55,1	55,1	61,2	79,0	77,0	68,0	79,1
	8,3	-8,8	-13,5	-14,9	1,1	30,7	24,2	5,9	25,2
	41,3	28,72	40,99	40,00	35,99	44,7	35,5	59,8	57
	49	56,10	45,73	43,06	36,68	13,6	9,3	8,9	36,4
	9,1	15,18	13,27	16,94	27,33	42,7	56,0	31,7	6,6
	50,1	25,80	25,00	26,03	41,50	55,0	42,0	68,0	59

силикатное месторождение [6]; 10 — роговообманковый шонкинит, там же [6]; 11 — шонкинит, там же [6]; 12 — эссексит-диабаз, там же [6]; 13 — гранит, керн структурной скважины на скарново-боросиликатном месторождении, глубина 1108,75 м [23]; 14 — гранит, там же, глубина 1158,50 м [23]; 15 — диорит, там же, глубина 1169,2 м [23]; 16 — кварцевый диорит, верховья кл. Больничного, по А.Ф. Баранову [11].

рудными процессами. Дайки андезитовых порфиритов, развитые на скарново-боросиликатном месторождении сравнительно широко, являются доскарновыми образованиями. Порода их эндоконтактов иногда полностью замещена агрегатом серицита и эпидота с геденбергитом и пренитом с сохранением интерсертальной или пилотакситовой структуры основной массы. Порода центральных частей даек более свежая, с вкрапленниками зерен серицитизированного и эпидотизированного плагиоклаза (длиной до 1,5 мм) андезин-битовнитового состава (рис. 7). Интенсивная серицитизация свидетельствует об исходном плагиоклазовом составе полевых шпатов, так как калиевые полевые шпаты серицитом не замещаются [14]. Серицитизация служит указанием на щелочной характер рудоотлагающих растворов. Мелкие таблитчатые зерна авгита интенсивно замещены агрегатом актинолита и хлорита. В основной массе определены лейсты плагиоклаза, пироксена, эпидот, хлорит, сфен. Мало кварца, есть сульфидная вкрапленность. Обильны миндалины, выполненные клиноцоизитом, геденбергитом и кальцитом (рис. 8), в породе много гнезд и жилок геденбергита, иногда с гранатом и датолитом. Нами наблюдались более или менее постепенные переходы между жильными андезитовыми порфиритами и скарнами с сохранением в последних миндалины с клиноцоизитом и реликтовой пилотакситовой структуры.

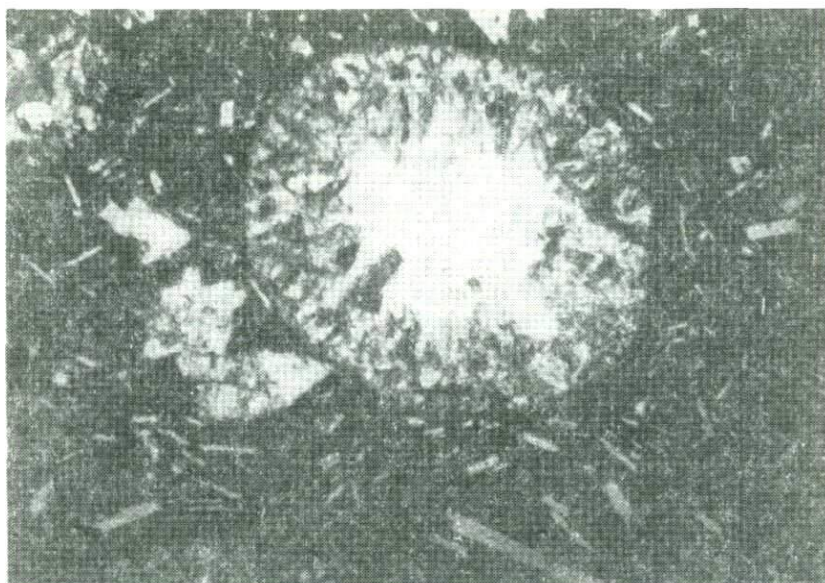


Рис. 7. В жильном доскарновом андезитовом порфирите вкрапленник полисинтетического плагиоклаза замещен агрегатом серицита, эпидота и кварца. Прозр. шлиф 43, увел. 30, с анализатором



Рис. 8. Миндалина в жильном андезитовом порфирите, заполненная геденбергитом — с периферии и кальцитом — в центре. Дальнегорское скарново-боросиликатное месторождение. Прозр. шлиф 277, увел. 72, с анализатором, скв. 2, гл. 370 м

Местами в скарнах наблюдались небольшие (диаметром 0,5 м и более) останцы таких изверженных пород.

И.Н. Говоров [6], описывая подобные фрагментарные остатки жильной породы в скарнах, отнес их по составу к трахиандезитам и трахитам (см. табл. 3, ан. 5, 6), которые как в краевой, так и в центральной частях штока захвачены пропиловым изменением и местами почти нацело замещены эпидот-прениловыми породами. Установленный для них возрастной интервал 70–35 млн. лет очень широк и сомнителен, так как повсю-

ду они являются доскарновыми образованиями. Кристаллы *Кни* в этих породах, особенно в так называемых эпилейцитовых трахитах с содержанием  $K_2O$  — 9,63%,  $Na_2O$  — 0,89,  $MgO$  — 3,28%, обнаружены в округлых включениях диаметром 1–2 мм. Как известно, в составе *Кни* содержится 16,9%  $K_2O$ , поэтому приведенное содержание щелочей должно соответствовать породе, состоящей почти на 60% из *Кни*, чего многочисленным исследователям наблюдать не удалось. По-видимому, исследовалось минеральное выполнение миндалинов, образованное на ранних стадиях послемагматического процесса, в результате чего андезиты приобрели черты щелочной породы. По нашему мнению, к трахиандезитам и трахитам (см. табл. 3, ан. 5, 6) отнесены типичные андезиты. Ан. 1–6 (см. табл. 3) представляют собой группу сходных по составу нормальных пород, слабо насыщенных  $SiO_2$ , умеренно богатых щелочами, лейкократовых до средних. Эта характеристика, по классификации А.Н. Заварицкого [8], дана по анализам уже измененных пород. Породы с высоким содержанием щелочей, в частности калия, отмечались многими исследователями рудного поля. Так, по Р.Е. Остроумову [2], в породах даек самаргинских андезитов в районе р. Рудной содержание  $K_2O$  колеблется в пределах 3,29–6,41% (см. табл. 3, ан. 1–4). Скарны (гранат-волластонитовые и гранат-аксинит-геденбергитовые) Садового свинцово-цинкового месторождения, относящиеся к Дальнегорскому рудному полю [17], образовались также после внедрения даек андезитов, возраст которых определен в 74 млн. лет; края обломков даек в скарнах превращены в гранат-эпидотовую породу. Возраст щелочной кварц-серицитовой ассоциации пропилитов, широко развитой на Садовом месторождении, определен в 57–58 млн. лет. Вокруг оруденелых скарнов установлены следующие зоны гидротермально-измененных пород: 1) ортоклаз-серицитовые породы мощностью 0,5–10 м (ортоклаз — 5–10%, серицит — до 25%); 2) зона интенсивной серицитизации мощностью 40–80 м (серицит — 30–45%, пирит + пирротин — до 10%, ортоклаз отсутствует); 3) зона умеренной серицитизации мощностью 80–90 м (серицит — 10–25%, хлорит 5–10%, эпидот — 5–25%). Последняя зона постепенно переходит в альбит-кварц-серицитовую ассоциацию общего поля пропилитизированных пород.

Учитывая повсеместную серицитизацию вмещающих пород Дальнегорского рудного поля и то, что очень высокие содержания  $K_2O$  определены в отдельных фрагментах раздробленных даек, встречающихся в ядрах полосчатых концентрических образований волластонит-геденбергит-датолитового состава, можно предположить приток калия в стадию скарнового процесса. Повышенное содержание щелочей, несомненно, в основном связано с интенсивной серицитизацией в начальные этапы скарнообразования и обусловлено, скорее всего, влиянием гранитоидного интрузива. Трещины, по которым внедрялись доскарновые дайки андезитов, позднее служили и путями проникновения скарнообразующих растворов.

Многочисленные дайки и шток межминерализационных диабазов и диабазовых порфиритов секут скарны, срезая их тектурные рисунки, хотя и минерализуются в процессе боросиликатной и апофиллит-кварц-карбонатной стадии (см. табл. 3, ан. 7–12). Шток диабазов мощностью 50 м вскрыт на сопке Центральной на скарново-боросиликатном месторождении. Макроскопически это темно-серая до черной с зеленоватым оттенком порода, очень плотная, афанитовая, со слабо заметными вкрапленниками, в центральной части несколько более раскристаллизованная, в краевых частях — с большим количеством миндалинов, иногда вытянутых параллельно контакту. Микроскопически в основной массе с интерсертальной или пилотакситовой структурой находятся вкрапленники (размером до 1 мм) серицитизированного плагиоклаза и разложенного оливина и многочисленные мелкие (0,01–0,1 мм) зерна пироксена. Промежутки между ними заняты лейстами плагиоклаза, обычно серицитизированного, хлоритом, лейкоксенизированным сфеном, стильномеланом, пиритом. Плагиоклаз имеет состав № 70–80, закон двойникования альбитовый и реже периклиновый. Оливин практически не сохранился, остались лишь контуры, типичные для него, заполненные мелкочешуйчатым и волокнистым серпентином. Пироксен представлен

авгитом, обычно свежим, неразложившимся;  $c : Ng = 44-45$ ;  $+2V = 55^\circ$ . Порода переполнена кальцитом, развивающимся по плагиоклазу и заполняющим миндалины совместно с розетковидным хлоритом. Различные исследователи относили породу то к диабазовому порфириту, то к диабазу. По минеральному составу и структуре, в соответствии с классификацией А.Н. Заварицкого [8], описываемая жильная порода может называться оливиновым диабазом. Химический состав его соответствует породам группы габбро-базальта (см. табл. 3, ан. 7). В породе встречаются ксенолиты скарнированных известняков зонального строения, вокруг которых расположена кайма мощностью 10–30 см темно-серого, почти черного кальцита, переполненного по трещинам буровато-черными окислами Mn и Fe. В более внутренней его зоне находится гранат-геденбергитовый скарн, еще ближе к центру – кварц-карбонатная порода с геденбергитом и стильпномеланом, еще в самом центре – кварц-карбонатная порода или перекристаллизованный известняк белого цвета.

Контакты даек диабазов со скарнами резкие и подчеркиваются развитием зон, расположенных в следующем порядке: 1) измененный карбонатизированный диабаз; 2) белый кальцит (мощностью до 60 см); 3) кварц (5–10 см); 4) датолит (1–2 см); 5) коротколучистый геденбергит (1–5 см); 6) геденбергит-гранатовый скарн (1–2 см); 7) полосчатые геденбергит-датолитовые с гранатом породы. Такие взаимоотношения жильной породы с вмещающими и наличие в ней ксенолитов скарнированных известняков могут свидетельствовать о вероятном внутриминерализационном возрасте диабаза, внедрившегося после отложения основной массы скарнов, но раньше окончания борной минерализации и, конечно, раньше третьей кварц-карбонатной стадии минерализации. Об этом свидетельствуют наличие минерализованных миндалин и повышенное содержание  $V_2O_5$  в составе диабаза.

Выделенные И.Н. Говоровым [6] на боросиликатном месторождении "иситы", "шонкиниты" и "эссексит-диабазы" по химическому составу (см. табл. 3, ан. 9–12) не отличаются от обычных, давно описанных даек оливиновых диабазов и диабазовых порфиритов. Из их описания видно, что породы явно постскарновые, вторичные изменения пород штока выражены сравнительно слабо в образовании мелкозернистых агрегатов эпидота, хлорита, кальцита, пирротина, замещающих как вкрапленники, так и основную массу, в некоторых шлифах встречаются округлые выделения с калиевым полевым шпатом. Калиевые полевые шпаты ранее на боросиликатном месторождении практически не были описаны, и повышенное содержание щелочей относилось в основном за счет вторичных серицита и стильпномелана, связанных с рудным процессом. Поэтому вызывает сожаление отсутствие диагностики калиевого полевого шпата, в частности рентгенографической характеристики *Kfs* из описанных округлых скоплений. Возрастные взаимоотношения "иситов" и "шонкинитов" со скарново-боросиликатной минерализацией не охарактеризованы и принятый для "шонкинитов" возраст в 72 млн. лет явно не соответствует действительности. Отсутствие скарновой минерализации в породах этих даек и наличие вторичных изменений свидетельствует о их внутриминерализационном положении. По классификации А.Н. Заварицкого [8], ан. 7–12 (см. табл. 3) представляют собой группу нормальных пород, умеренно богатых щелочами и бедных или очень бедных щелочами; все они меланократовые, слабо насыщенные или насыщенные  $SiO_2$ .

На Садовом месторождении абсолютный возраст кварц-серицитовых пропилитов определен в 57–58 млн. лет, а дайки гранодиоритов, секущие аксинит-геденбергитовые скарны и поля площадной пропилитизации, имеют среднее значение абсолютного возраста 51,2 млн. лет. По-видимому, близкий к этому возраст имеют и жильные внутриминерализационные диабазы скарново-боросиликатного месторождения. Абсолютный возраст полиметаллического оруднения из жильных тел на Садовом месторождении, определенный по серициту, составляет 44 млн. лет, а поздняя апофиллит-цеолит-кальцитовая ассоциация имеет значение абсолютного возраста 41 млн. лет (по апофиллиту).

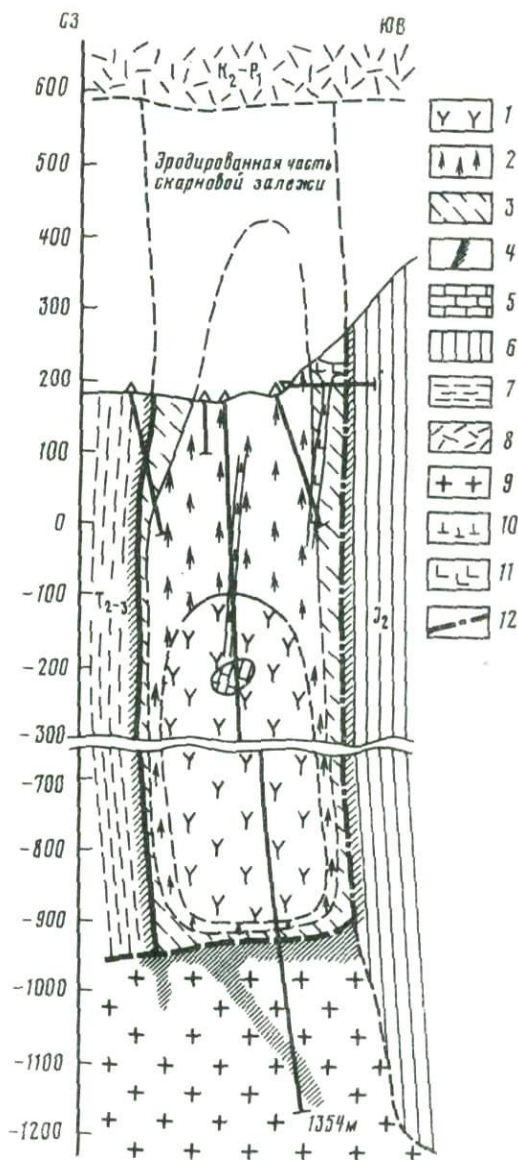
К межрудным жильным образованиям, внедрившимся ранее поздней флюорит-цеолит-карбонатной стадии минерализации, по мнению Л.Н. Хетчикова и Ф.К. Шипули-

Рис. 9. Схема геологического разреза скарново-боросиликатного месторождения по структурной скважине № 753 [23]

1-3 — экзоскарновые метасоматические зоны: 1 — волластонитовая, 2 — пироксеновая, 3 — гранатовая; 4' — эндоскарновые метасоматические зоны — гранатовая и пироксеновая; 5 — известняки; 6 — песчаники мелко-среднезернистые кварц-полевошпатовые; 7 — песчаники мелкозернистые, полимиктовые, переслаивающиеся с алевролитами; 8 — покровные андезиты; 9 — граниты; 10 — диабазовые порфириды; 11 — жильные андезиты; 12 — разрывные нарушения

на [5], относятся плагиоклазовые порфириды на 1-м Советском руднике и на Светлом отводе Дальнегорского рудного поля, секущие гранофиры. В олигоцене (39-34 млн. лет) внедрились последовательные дайки диабазов).

Во всех описанных жильных породах боросиликатного месторождения основным полевым шпатом является плагиоклаз, измененный, разложенный и замещенный агрегатом серицита, кальцита, кварца и эпидота. В результате установленных фактов ("трахиандезиты" и "трахиты" являются доскарновыми, а "шонкиниты", "иситы" и "эссексит-диабазы" — внутриминерализационными образованиями) приведенная для них И.Н. Говоровым последовательность явно не соответствует действительности. В то же время приведенные здесь данные указывают на то, что повышенная калиевоносность пород — явление вторичное, связанное с постмагматическими процессами, типичными для всего Дальнегорского рудного поля. Как показано многочисленным фактическим материалом, нет никаких новых данных, чтобы поставить под сомнение генетическую связь скарново-боросиликатных и скарново-полиметаллических месторождений района друг с другом и с одним магматическим источником. Выделение специальной серии "малых интрузий" на боросиликатном месторождении не имеет оснований. По М.А. Фаворской [20], среди жильных представителей молодого магматизма восточного склона Сихотэ-Алиня нет "малых интрузий", т.е. таких даек, которые представляли бы собой самостоятельную группу, не связанную ни с эффузивами, ни с интрузивами. Ею выделены две группы даек, связанных с эффузивными и интрузивными породами одного магматического очага, в результате дифференциации которого отщеплялся остаточный богатый калием расплав, который служил источником щелочных растворов, приводящих к замещению в эндоконтактовых зонах плагиоклаза калиевым полевым шпатом, к альбитизации экзо- и эндоконтактов и, наконец, к выносу калия из эндоконтактовой в экзоконтактовую зону. Принимая во внимание наличие гранитных ксенолитов в андезитовой дайке, М.А. Фаворская полагала, что Дальнегор-



ский рудный узел приурочен к кровле не вскрытой на поверхности интрузии. Это предположение подтвердилось.

Изверженные породы, подсеченные в последнее время структурными скважинами под скарново-боросиликатным месторождением на глубине 1107 м [23], представлены гранитным интрузивом. Схема разреза скарнов и интрузива, залегающих под сопкой Восточной, показана на рис. 9. По данным авторов, гранитоиды состоят из лейкократовых, то мелко-, то крупнозернистых гранитов с подчиненными гранодиоритами. В составе гранитов отмечены полевые шпаты (60–70%) с преобладанием *K*шп над плагиоклазом, кварц (25–30%), биотит и амфибол (до 5%), редкие зерна пироксена; акцессорные — магнетит, сфалерит, апатит, циркон, рутил; вторичные — мусковит, карбонаты, хлорит. Результаты химических анализов пород массива приведены в табл. 3 (ан. 13–15). Граниты относятся к нормальному известково-щелочному типу пород, умеренно богатых щелочами, пересыщенных кремнеземом. Массив в эндоконтакте скарнирован, эндоскарновые изменения интрузива прослежены на расстоянии 208 м от его контакта со скарновой залежью, при этом наблюдается чередование зон гранита и пироксен-гранатовых эндоскарнов преимущественного крупнозернистого строения без выраженной полосчатости.

Разрез по скважине дает представление о строении скарновой залежи и температурной зональности известковых скарнов месторождения. Более высокотемпературные воластонитовые скарны расположены на глубине 323,40–1019,20 м, а геденбергитовые — на глубине 0–324,3 м от устья скважины. Для андрадита характерна приуроченность к контактам скарновой залежи, где в результате интенсивной циркуляции растворов быстрее происходило окисление и замещение геденбергита андрадитом. Датолит распространен до глубины около 430 м в постепенно убывающем количестве, глубже бор фиксируется только химическими анализами (0,02–0,4%  $V_2O_5$ ), включая и эндоскарны по гранитам, но визуально датолит неразличим. Интенсивные изменения гранитоидов в эндоконтакте произошли, вероятно, вследствие автометасоматической переработки, в процессе которой были привнесены скарнирующие растворы. Мощность эндоскарновой зоны по гранитам достигает 200 м.

Интрузивный гранитоидный массив, несомненно, принадлежит тоже дальнегорскому вулканоплутоническому комплексу, возраст которого определен в 90–40 млн. лет, к его интрузивной фации, аналоги которой наблюдаются в ряде месторождений Дальнегорского поля, где эффузивные покровы и интрузивные тела андезитов и диоритов тесно ассоциируют с многофазными интрузивами гранитоидов и многочисленными дайками, образуя комагматичную серию [9].

Сравнивая химические анализы гранитоидных пород и пород дайковой серии, как доскарновых, так и межминерализационных на исследуемом месторождении, мы видим повышенную основность последних, щелочность же тех и других примерно сопоставима, содержание  $V_2O_5$  также значительно выше кларкового (см. табл. 3, ан. 13–15).

Как известно, в районах развития турмалиновых гранитоидов, содержащих, как правило, 4–5%  $V_2O_5$ , месторождения, боросиликатов не встречаются, в то же время в районах промышленных скарново-боросиликатных месторождений не наблюдаются турмалиновые гранитоиды и пегматиты. Это свидетельствует о том, что выделение из магматического очага бора в составе гранитоидных дифференциатов как бы распыляет бор и крупные концентрации не возникают. Для образования промышленных месторождений бора необходима его дифференциация в магматическом очаге в составе расплавов, обогащенных летучими, щелочами, галогенидами и халькофилами.

Однако для боросиликатных месторождений вообще характерна связь с гранитоидами, обогащенными как бором в количествах, превышающих кларковые в несколько раз, так и калием. Так, на Дальнегорском боросиликатном месторождении обогащены бором и калием (в основном за счет серицита, калиевого полевого шпата, аксинита) и вмещающие породы, и изверженные. Ассоциация позднего датолита с апофиллитом также подтверждает бор-калиевую ассоциацию поздних рудообразующих растворов. На месторождении Саяк, где борное оруденение представлено в основном данбуритом,

аксинитом и датолитом, широко развиты калишпатизация и серицитизация вмещающих пород [4]. Калиевый полевой шпат образовался после скарнов (волластонит, пироксен, гранат, скаполит), магнетита и эпидозитов. Для скарново-боросиликатного месторождения Ак-Архар также характерны аксинитизация, серицитизация и фельдшпатизация как вмещающих песчано-сланцевых и эффузивных, так и жильных гранитных пород. Можно полагать, что во всех этих случаях и борный, и калиевый метасоматоз обусловлен постмагматическими растворами, связанными с ликвирующими порциями магматического очага, очень богатого бором.

Таким образом, приведенные материалы, несомненно, свидетельствуют о том, что группа Дальнегорских месторождений вполне может служить природный моделью для экспериментального исследования генетических связей боросиликатной минерализации и полиметаллического оруденения с гранитоидным магматизмом. В нем одинаково интенсивно проявились самостоятельные боросиликатная и полиметаллическая ветви оруденения и получены ясные доказательства связи рудообразования с гранитами.

Возможность и условия дифференциации гранитоидных магм, обогащенных бором, подтверждаются расслоением стекол в системе  $B_2O_3-K_2O-K_2O$  в области, очень богатой бором (25–45%  $B_2O_3$ ), и в области, близкой по составу к гранитным породам, с содержанием бора 2–10%. Рудные металлы (Zn) концентрируются в более богатых бором стеклах. Расслоение в системе  $B_2O_3-K_2O-K_2O$  предполагает возможность растворения и накопления цинка в боросодержащем расплаве определенного состава, на основе которого могут возникать высококонцентрированные рудоносные растворы. Этот вывод – один из возможных вариантов генезиса боросиликатной минерализации. Эти результаты важны в понимании связей между боросиликатной минерализацией и полиметаллическим оруденением.

Из отщепившихся боросиликатных расплавов при кристаллизации возникали щелочные и рудоносные растворы, обогащенные летучими компонентами, калием, бором и металлами, которые образовали месторождения Дальнегорского рудного поля.

Весь комплекс магматических пород, скарноворудные и скарново-боросиликатные месторождения Дальнегорского рудного поля пространственно и генетически связаны с одним гранитоидным очагом, эволюционировавшим в период 90–40 млн. лет. Об этом свидетельствуют сходные минеральный состав, структуры и текстуры скарнов боросиликатного и полиметаллического месторождений, близкий химический состав скарновых минералов и их одинаковая обогащенность марганцем, сходные окolorудные изменения и, наконец, близко одновременный возраст скарнов, оруденения и поздней флюорит-цеолит-карбонатной стадии минерализации, разделенных внедрением соответственно внутриминерализационных додатолитовых оливковых диабазов и пострудных плагиоклазовых порфириров. В олигоцене внедрились послеминерализационные дайки диабазов.

Приведенные данные получены на начальном этапе исследований генетических связей боросиликатно-полиметаллического оруденения с гранитами. Однако они уже достаточно определенно свидетельствуют о ликвационной модели этой связи, так как даже в сухой системе, соответствующей аляскитам, добавление бора вызывает явно выраженную несмешимость расплавов. Вероятно, выявленные области расслоения в дальнейшем будут расширены с добавлением в систему фтора, воды и рудогенных металлов, главным образом цинка и свинца.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Анфилогов Н.В. Условия формирования рудных месторождений Тетюхинского района и их перспективы. – В кн.: Сборник материалов конференции геологов Восточной Сибири и Дальнего Востока. Чита: НТО цвет. мет., Вост.-Сиб. отд., 1958.
2. Баскина В.А. Магматизм Тетюхинского района. М.: Наука, 1965. 210 с.
3. Белов Н.В. Очерки по структурной минералогии. О кварцевом стекле. – Минерал. сб. Львовского ун-та, 1979, № 33, вып. 2, с. 3.
4. Боголепов В.Г. Проявление процесса кали-

- шпатизации на скарновом месторождении Саяк-1. — Уч. зап. Каз. ун-та, геол. и геофиз. Алма-Ата, 1958, 37, вып. 4, с. 82–97.
5. *Бородаев Ю.С.* Геологические условия образования скарново-полиметаллических месторождений Правобережной части Тетюхинского рудного поля (Приморский край): Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. МГУ, 1954.
  6. *Говоров И.Н.* Малые интрузии щелочных пород и боросиликатные скарны Дальнегогорского района Приморья. — Докл. АН СССР, 1976, 230, № 1, с. 186–189.
  7. *Жариков В.А., Власова Д.К.* Диаграмма состав-свойства для пироксенов изоморфной серии диопсид-геденбергит-иогансенит. — Докл. АН СССР, 1955, 5, № 4, с. 814–817.
  8. *Заварицкий А.Н.* Введение в петрохимию изверженных пород. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1950. 359 с.
  9. *Король Р.В.* Структура, магматизм и свинцово-цинковое оруденение Дальнегогорского рудного района Приморья: Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. Владивосток: ДВГИ ДВНЦ АН СССР, 1975. 37 с.
  10. *Куришакова Л.Д.* Температурные условия боросиликатной минерализации. — Сообщ. ДВ фил. СО АН СССР, 1961, вып. 14, с. 11–16.
  11. *Куришакова Л.Д.* Физико-химические условия образования скарново-боросиликатных месторождений. М.: Наука, 1976. 275 с.
  12. *Куришакова Л.Д.* Условия гидротермального синтеза Fe-аксинита. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1980, вып. 9, с. 52–61.
  13. *Куришакова Л.Д.* Температурный режим и геохимические условия образования данбурита. — Бюл. МОИП. Отд. геол., 1981, 56, вып. 3, с. 106–111.
  14. *Лодочников В.Н.* Главнейшие порообразующие минералы. М.; Л.: Мин. геол. СССР, 1947. 243 с.
  15. *Мозгова Н.Н.* Об аксините и датолите скарново-полиметаллических месторождений Дальнего Востока. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1962, № 4, с. 40–49.
  16. *Радкевич Е.А.* Генетические особенности скарново-полиметаллических месторождений Тетюхинского типа. — Тр. ИГЕМ АН СССР, 1959, вып. 18, с. 3–21.
  17. *Ростовский Ф.И.* Геология и генетические особенности свинцово-цинкового оруденения Садового рудного поля (Дальнегорский рудный район Приморья): Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. Владивосток: ДВГИ ДВНЦ АН СССР, 1975. 28 с.
  18. *Томсон И.Н., Фаворская М.А.* Рудоконцентрирующие структуры и принципы локального прогнозирования эндогенного оруденения. — Сов. геология, 1968, № 10, с. 7–17.
  19. *Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Лапин В.В.* и др. Диаграммы состояния силикатных систем. Л.: Наука, 1969, вып. 1. 821 с.; 1972, вып. 3. 447 с.
  20. *Фаворская М.А.* Верхнемеловый и кайнозойский магматизм восточного склона Сихотэ-Алиня. М.: Изд-во АН СССР, 1956. 306 с.
  21. *Хетчиков Л.Н.* О взаимоотношениях скарнов и сульфидов на месторождении Первое Советское (Южное Приморье). — Тр. ИГЕМ АН СССР, 1959, вып. 18, с. 22–29.
  22. *Шербина В.В.* Миграция элементов и процессы минералообразования. М.: Наука, 1980. 284 с.
  23. *Шербинин В.М., Носенко Н.А., Чернышев А.В., Азарова В.С.* Новые данные о связи известковых скарнов с магматизмом в Дальнегорском рудном поле Приморья. — В кн.: Вулкано-плутонические ассоциации зоны перехода от континента к океану. Владивосток: ДВГИ ДВНЦ АН СССР, 1979, с. 84–94.
  24. *Элерс Э.* Интерпретация фазовых диаграмм в геологии. М.: Мир, 1975. 299 с.
  25. *Haller W.* Rearrangement kinetics of the liquid-liquid immiscible in alkali borosilicate melts. — J. Chem. Phys., 1965, 42, N 2, p. 686–693.

УДК 549.5+553.461

И.Я. НЕКРАСОВ, Е.Б. БУШУЕВА

### ОСОБЕННОСТИ ИЗОМОРФИЗМА В МИНЕРАЛЬНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ ГРУППЫ ШПИНЕЛИ ПО ДАННЫМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Сложные окислы со структурой шпинели широко развиты в породах земной коры и мантии. Хромистые, железистые и титано-ванадийские шпинели обычно встречаются в базитовых и гипербазитовых массивах, где образуют скопления промышленных руд. Алюмошпинели преимущественно развиты в метаморфических и метасоматических породах. Такие экзотические разновидности, как ванадиошпинель, никельшпинель (тревортит) и кобальтшпинель, приурочены обычно к магматогенным месторождениям титано-ванадиевых и сульфидных медно-никелевых руд. Что же касается редко встречающихся в природе цинковистых, марганцовистых и оловянистых шпинелей — ганита,

Таблица 1

Элементы, входящие в соединения со структурой шпинели

Период таблицы Менделеева	Валентность катиона ( $K^{n+}$ )						Валентность аниона ( $A^{n-}$ )
	$K^+$	$K^{2+}$	$K^{3+}$	$K^{4+}$	$K^{5+}$	$K^{6+}$	
2	Li	—	—	—	—	—	O, F
3	Na	Mg	Al	—	—	—	S
4	Cu	Zn, Mn, Cu, Fe, Co	V, Mn Cr, Fe, Co, Ni	Ce, V	—	—	Se
5	Ag	Cd	Sc, Ca, In, Rh	Ti, Sn	Nb, Sb	—	Te
6	—	—	Ln	—	Ta	Ho, W	—

франклинита, галаксита, якобсита и нигерита, то все их находки связаны с редкометальными гранитными пегматитами либо с контактово-метасоматическими породами, образующимися на контакте с гранитоидами.

Природные шпинели представляют собой, как правило, окислы сложного состава. В них могут входить до 50 элементов (табл. 1). Обычно это промежуточные члены многочисленных изоморфных рядов системы  $Fe^{2+}-Mn^{2+}-Mg^{2+}-Fe^{3+}-Al^{3+}-Cr^{3+}-Ti^{4+}-O$ . Крайние члены этих изоморфных рядов в природе встречаются редко. Одним из факторов, определяющих вхождение каких-либо элементов в структуру шпинели, является размер их ионного радиуса ( $r_i$ ). Практически любой катион с  $r_i=0,05-0,1$  нм может входить в соединение со структурой шпинели. В зависимости от сочетания катионов разной валентности выделяются шесть подгрупп шпинели:  $K^{2+}K_2^3A_4^{2-}$ ,  $K^{4+}K_3^2A_4^{2-}$ ,  $K^{6+}K_2A_4^{2-}$ ,  $K^+K_{2,5}A_4^{2-}$ ,  $K_{4/3}^4K_{5/3}^4A_4^{2-}$ ,  $K_{7/3}^2K_{2/3}^5A_4^{2-}$ .

Структура шпинели ( $MgAl_2O_4$ ) расшифрована уже давно [1]. Ее фрагмент представлен на рис. 1. Элементарная гранцентрированная кубическая ячейка шпинели содержит 8 форм. ед. По принципу плотнейшей кубической упаковки в ячейке расположены 32 атома кислорода, каждый из которых окружен одним катионом в позиции *A* и тремя катионами в позиции *B*. Образующиеся при этом 32 октаэдрические [*B*] и 64 тетраэдрические (*A*) пустоты соответственно на 1/2 и 1/8 заняты катионами со следующими положениями: *A* — 8Mg в 8*f*: 000; 1/4; 1/4; 1/4 и т.д., точечная симметрия *Td*; *B* — 16Al в 16*c*: 5/8; 5/8; 5/8 и т.д.; 7/8; 7/8; 5/8; 7/8; 5/8; 7/8; 5/8; 7/8; 7/8 г.к.ц., точечная симметрия *D*<sub>3</sub>; *C* — 32O в 32*b*: *uuu* и т.д., точечная симметрия *D*3*d*. Структура шпинели может быть охарактеризована тремя параметрами: 1) длиной ребра элементарной ячейки кристаллической решетки  $a_0$ ; 2) кислородным (анионным) параметром  $u$ ; 3) степенью обращения  $\lambda$ . Параметр  $u$  характеризует отклонение реальной структуры шпинели от модели плотнейшей ее упаковки в результате внедрения в пустоты крупных атомов, т.е. он определяет смещение атомов кислорода в кристаллической решетке по отношению к катионам, расположенным в тетраэдрических *A*-узлах. В идеальной гранцентрированной кубической решетке  $u = 3/8 a_0$  или 0,0375 нм. При  $u > 0,0375$  анионы сдвигаются вдоль оси [111]. При этом происходит расширение правильного симметричного тетраэдра и одновременно сжатие октаэдра. Степень обращения  $\lambda$ , непосредственно связанная с параметрами  $u$ , характеризует распределение катионов X и Y по позициям (*A*) и [*B*]. Формулу шпинели  $XY_2O_4$  можно представить в виде  $(X_{1-\lambda}Y_\lambda)[X_\lambda Y_{2-\lambda}]O_4$ . При  $\lambda = 0$  шпинель является нормальной; все тетраэдрические пустоты в структуре заняты двухвалентными X-катионами, а октаэдрические — трехвалентными Y-катионами. При  $\lambda = 1$  шпинель называется обращенной; в тетраэдрических узлах кристаллической решетки размещаются трехвалентные катионы, а в октаэдрических — как двух-, так и трехвалентные катионы. Наконец, при  $\lambda$  от 0 до 1 в структуре соединений группы шпинели имеет место смешанное распределение катионов по

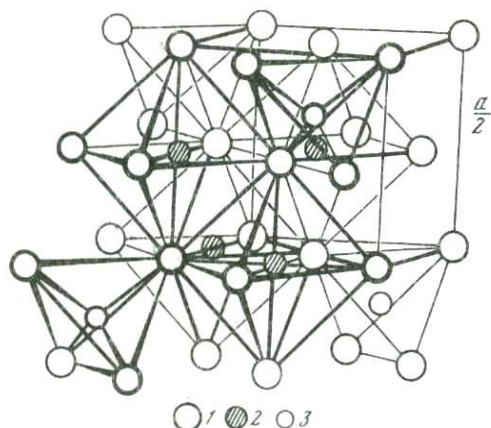


Рис. 1. Фрагмент структуры шпинели

1 — анионы кислорода; 2 — трехвалентные катионы; 3 — двухвалентные катионы

обеим подрешеткам (А и В). Катионное распределение, как это показано в [31], влияет на параметр элементарной ячейки  $a_0$ . Таким образом, все три параметра ( $a_0$ ,  $u$ ,  $\lambda$ ) структуры шпинелей взаимосвязаны.

Устойчивость структуры шпинели в значительной мере зависит от соотношения  $r_i$  входящих в нее разновалентных катионов. Установлено [16, 19], что шпинели с нормальным катионным рас-

пределением образуются при вхождении в их структуру двухвалентных ионов с большим  $r_i$ , а трехвалентных — с малым  $r_i$ . При этом структура соединения будет тем более стабильной, чем больше разница в величине ионных радиусов входящих в нее катионов [21]. Основные структурные типы шпинелей в зависимости от сочетаний  $K^{2+}$  и  $K^{3+}$ , входящих в соединение, приведены в табл. 2. Наиболее широко распространенные в природе хром- и алюмошпинели принадлежат к соединениям с нормальным катионным распределением. Что же касается ферришпинелей (ферритов), то большинство из них принадлежат либо к частично, либо к полностью обращенным соединениям, поскольку входящий в их состав довольно крупный ион  $Fe^{3+}$ , безразличный с точки зрения электронной конфигурации к окружению, имеет склонность занимать тетраэдрические позиции.

Следует отметить, что распределение катионов по подрешеткам может быть различным у природных шпинелей и их синтетических аналогов. Это свидетельствует о том, что на распределение катионов по подрешеткам существенное влияние могут оказывать температура, давление и другие физико-химические параметры. Следовательно, минералы группы шпинели могут служить индикаторами физико-химических условий образования пород, в которых они кристаллизуются. Действительно, шпинель уже успешно используется многими исследователями в качестве геотермометра в паре с оливином [17, 28] и как индикатор  $f_{O_2}$  [29]. На примере бушвельдского хромитоносного комплекса в работе [29] была продемонстрирована методика определения  $f_{O_2}$ , при которой кристаллизовались гипербазитовые шпинельсодержащие породы интрузива. Установлено, что величина  $f_{O_2}$ , при которой образовались породы западной части интрузива, варьировала от 1 до  $10^{-2,6}$  Па ( $T = 1160-1237^\circ C$ ), а для пород восточной части  $f_{O_2} = 10^{-3}$  Па ( $1120-1145^\circ C$ ). Показано, что увеличение  $f_{O_2}$  способствует образованию в гипербазитах слоев массивных хромитовых руд. Минералы группы шпинели весьма перспективны и в качестве геобарометров, позво-

Таблица 2

Структурные типы шпинелей

Трехвалентные ионы	Двухвалентные ионы				
	Mg	Fe	Ni	Cu	Zn
Al	<i>н</i>	<i>н</i>	0,75	0б	<i>н</i>
Cr	<i>н</i>	<i>н</i>	<i>н</i>	0,1	<i>н</i>
Fe	0,9	0б	0б	0,86	<i>н</i>

Примечание. *н* — шпинели с нормальным катионным распределением; 0б — обращенные шпинели; 0, *л* — величина степени обращенности.

ляющих оценивать давления, при которых осуществляется минералообразование не только в земной коре и верхней мантии, но и в нижней мантии Земли [18, 33]. Мы имеем в виду использование для оценки давления, с одной стороны, фазового перехода оливина в соединение со структурой шпинели, а с другой — фазового превращения шпинели  $MgAl_2O_4$  с кубической симметрией в высокобарную фазу этого же состава с орторомбической структурой. Эта новая высокобарная фаза  $MgAl_2O_4$ , стабильная при  $1000^\circ C$  и  $P_{общ}$  около 25–325 МПа, вероятнее всего, может существовать именно в нижней мантии Земли [23]. Следовательно, детальное изучение минералов группы шпинели различными физическими методами с целью получения зависимостей их свойств от состава и условий образования имеет важное значение для генетической минералогии.

#### ОСОБЕННОСТИ ИЗУЧЕНИЯ МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ ШПИНЕЛИ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

ИК-спектроскопия позволяет выявить многие кристаллохимические особенности минералов, прежде всего получить данные о положении атомов и их группировок в структуре соединений, решить вопрос о типах изоморфизма. Несмотря на значительное число исследований соединений со структурой шпинели методом ИК-спектроскопии, интерпретация их спектров поглощения до сих пор неоднозначна и все еще носит полуэмпирический характер. Теоретические основы анализа ИК-спектров соединений группы шпинели наиболее детально рассмотрены в работе [14]. На основании факторгруппового анализа, классифицирующего фундаментальные колебательные частоты кристалла, авторы работы [14], а позднее [34] пришли к выводу, что в ИК-спектрах шпинелей следует ожидать проявления четырех активных колебаний. Этот вывод вскоре нашел подтверждение при исследованиях ферритов [32]. Р.Д. Вальдрон [32] выделил примитивную ромбоэдрическую ячейку, состоящую из двух тетраэдров  $Me^{2+}-O_4$  и одного тетраэдра  $Fe_4$ , и, применяя теорию групп, обосновал наличие на ИК-спектрах четырех полос поглощения. Полоса  $\nu_1$  отнесена им к валентным колебаниям тетраэдрической катион–кислород, а низкочастотная полоса  $\nu_2$  — к колебаниям октаэдрической группы.

Изучая II–III шпинели, С. Хафнер [21] пришел к выводу, что положение полос поглощения на ИК-спектрах этих минералов зависит от октаэдрического катиона и в меньшей степени от тетраэдрического. Несколько позднее авторы работы [24] на примере исследования различных марганецсодержащих соединений установили зависимость положения полос поглощения ИК-спектров от валентности катиона. Наиболее наглядно эта зависимость, по данным [25, 26], показана в табл. 3. При сравнении областей поглощения  $Me-O$  связей соединений с разновалентными катионами следует учитывать и положение этого катиона в структуре. Так, если валентность катиона в тетраэдрической позиции выше, чем в октаэдрической, что характерно для шпинелей (типа  $Na_2MoO_4$ ,  $Na_2WO_4$ ) или  $NiGeO_4$ , то высокочастотные полосы могут быть отнесены к колебаниям  $Me-O$  в тетраэдрической позиции. В шпинелях с общей формулой  $K^{2+}K_2^{3+}A_4^{2-}$  тетраэдрические позиции могут быть заняты катионами низшей валентности и интерпретации ИК-спектра сложнее: здесь наличие высокочастотной полосы обусловлено, скорее всего, колебаниями катион–кислород не в тетраэдрической, а в октаэдрической подрешетке.

Экспериментальным путем авторы работы [16] определили области поглощения главных тетраэдрических и октаэдрических группировок (табл. 4), которые могут быть использованы при интерпретации ИК-спектров минералов группы шпинели.

Дискуссионным до сих пор остается вопрос о влиянии массы катиона, входящего в конденсированные октаэдрические группы, на положение высокочастотной полосы ИК-спектра. Исследования И. Прейдхоумом и др. [25] ИК-спектров соединений, содержащих в конденсированных октаэдрических группах катионы с резко различной массой (например,  $Sr$  с атомным весом 51,996 и  $Rh$  с атомным весом 102,91), показали сходство положения полос поглощения спектров  $LiCrO_2$  и  $LiRhO_2$ , а также  $CaCr_2O_4$

Таблица 3

## Области поглощения катионов различной валентности

Валентность катиона	Катион	Область поглощения "октаэдров", $\text{см}^{-1}$	Область поглощения катиона данной валентности, $\text{см}^{-1}$
2	Mg	450–350	450–300
	Ni	400–300	
	Co	350–300	
	Mn	320	
	Fe	320	
3	Al	650–500	650–400
	Ga	600–500	
	Fe	550–400	
	Cr	650–550	
4	Ge	650–550	650–550
	Sn	650–550	
	Ti	650–550	
5	Nb	850–700	850–700
	Ta	850–700	

Таблица 4

## Области поглощения тетраэдрических и октаэдрических группировок на ИК-спектрах

Конденсированные октаэдрические группы		Изолированные тетраэдрические группы	
группа	область поглощения, $\text{см}^{-1}$	группа	область поглощения, $\text{см}^{-1}$
$\text{AlO}_6$	650–500	$\text{MgO}_4$	550–500
$\text{GaO}_6$	600–500	$\text{ZnO}_4$	500–400
$\text{FeO}_6$	550–400	$\text{CoO}_4$	450–400
$\text{CrO}_6$	650–550	$\text{LiO}_4$	500–400
$\text{GeO}_6$	650–550		
$\text{SnO}_6$	650–550		
$\text{TiO}_6$	650–550		

и  $\text{CaRh}_2\text{O}_4$ . Отсутствие влияния "эффекта массы" на поглощение в высокочастотной области ИК-спектра подтверждается данными по изучению хромитов с разными изотопами хрома —  $^{50}\text{Cr}$  и  $^{54}\text{Cr}$ . Смещения полос  $\nu_1$  и  $\nu_2$ , наблюдаемые на ИК-спектрах шпинелей с разными катионами в октаэдрических группах, обусловлены взаимодействием всех четырех активных колебаний в ИК-спектрах, поскольку они принадлежат к одному типу симметрии  $T_{1u}$  [30]. Следовательно, выделение в ИК-спектре частот строго "локализованных" колебаний затруднительно, поскольку в структуре шпинели каждый анион кислорода связан с одним октаэдрическим и тремя тетраэдрическими катионами.

Особую трудность представляет интерпретация ИК-спектров сложных шпинелей, представляющих собой твердые растворы с замещениями одновременно как двух-, так и трехвалентных катионов. Отнесение полос поглощения их ИК-спектров к конкретным "локализованным" колебаниям можно делать лишь в грубом приближении, используя при этом эмпирические данные, в частности наблюдения за изменением ИК-спектров промежуточных членов в бинарных рядах твердых растворов, где лишь один катион и в одной позиции закономерно замещает второй катион. Для выявления

закономерностей изменения ИК-спектров целесообразно изучить следующие ряды твердых растворов:  $MgAlO_4-FeAl_2O_4$ ,  $MgCr_2O_4-FeCr_2O_4$ ,  $MgFe_2O_4-FeFe_2O_4$  (с замещением двухвалентных катионов) и  $MgAl_2O_4-MgCr_2O_4$ ,  $FeAl_2O_4-FeFe_2O_4$ ,  $MgAl_2O_4-MgFe_2O_4$ ,  $FeCr_2O_4-FeFe_2O_4$  (с замещением трехвалентных катионов в октаэдрической подрешетке). Именно изучение синтетических соединений упомянутых рядов твердых растворов позволяет получить "эталонные" ИК-спектры, которые могут быть использованы для выявления зависимостей между положением полос поглощения, составом и характером изоморфизма минералов группы шпинели.

#### УСЛОВИЯ СИНТЕЗА ШПИНЕЛЕЙ В СИСТЕМЕ Mg-Fe-Cr-Al-O И МЕТОДИКА ИХ ИССЛЕДОВАНИЯ

Практически все хром- и ферришпинели являются тугоплавкими соединениями, устойчивыми в широком диапазоне давлений. Поэтому  $P-T$  параметры, при которых осуществляется их синтез, определяются прежде всего техническими возможностями: мощностью нагревательных устройств, материалами тиглей или сосудов высокого давления, в которых получают шпинели, наличием установок высокого газового или гидротермального давления и т.д. Одним из важных параметров, от которых зависит состав синтезируемых шпинелей, является  $f_{O_2}$ , поскольку в состав соединений входят катионы переменной валентности, прежде всего железа. Поэтому синтез соединений, содержащих только  $Fe^{3+}$ , должен осуществляться в области высокого  $P_{O_2}$  (или  $f_{O_2}$ ). Обычно он проводился из расплавов солей сухим способом непосредственно в атмосфере воздуха, или гидротермальным путем без кислородных буферов, или с такими буферными парами, как  $Cu-Cu_2O$ ,  $Cu_2O-CuO$  и т.д. Синтез ферритов, магнетита (или твердых растворов на его основе), содержащих равновалентное железо, осуществляли при  $P_{O_2}$ , контролируемом смесью  $CO-CO_2$ , которая генерировалась в буферной системе  $C-CO-CO_2-MeCO_3$ . Величины  $P_{O_2}$  и  $\lg P_{CO_2}/P_{CO}$ , при которых синтезировались ферриты, приведены на рис. 2, а равновесия, использованные для построения этого графика, — в табл. 5.

Синтез шпинелей, содержащих только  $Fe^{2+}$ , осуществляли при низком  $P_{O_2}$  в гидротермальных условиях. Для поддержания низкого  $P_{O_2}$  в системе использовали кислородный буфер  $Mo-MoO_2$  или  $W-WO_2$ . При синтезе этих шпинелей сухим путем применяли специальные устройства, компенсирующие утечку водорода через стенки платиновых ампул путем введения во внешнюю ампулу, кроме кислородных буферов, еще и углеводородов, в частности парафина. При сухом синтезе в тиглях низкое значение  $P_{O_2}$  поддерживалось графитовыми уплотнениями по известной методике затвора печочного типа.

Сухой синтез шпинелей проводили в алундовых тиглях с песчаным затвором (графитовой засыпкой) или в специально изготовленных молибденовых контейнерах. Нагрев тиглей со смесями осуществляли ступенчато. Так, при синтезе шпинелей на воздухе температура на первой ступени составляла  $450-500^\circ C$ . При этой температуре смеси выдерживали в течение 4–6 ч. Этого времени было достаточно для разложения оксалатов  $Mg$  и  $Fe$ , фторида  $CrF_3$  и  $Al(OH)_2$  на окислы и образования их спека. Затем температуру повышали до  $1200-1300^\circ C$  и при этой температуре синтез продолжали 50–55 ч. После синтеза закалку осуществляли сжатым воздухом, а затем холодной водой. В отдельных случаях охлаждение тиглей проводили также ступенчато: при  $900^\circ C$  в течение 24 ч, а затем при  $700$  или  $600^\circ C$  в течение 20 ч. После этого закаливали смеси. Сухой синтез шпинелей, содержащих только  $Fe^{2+}$ , проводили в молибденовых контейнерах в вакуумных печах при  $1600-1800^\circ C$  или в печах с инертной атмосферой (аргоном). Следует отметить, что синтез некоторых тугоплавких хромшпинелидов на воздухе осуществляется даже при  $1300^\circ C$ , поскольку такие соединения, как хромит, очень тугоплавки. Поэтому целесообразным было использование плавней, чаще всего  $PbO$ .

Таблица 5

Равновесия, используемые для контроля  $P_{O_2}$  при синтезе шпинелей\*

№ п/п	Реакция	$\lg K_T$				
		1000° С	1200	1300	1400	1600° С
1	$Mg + 1/2O_2 = MgO$	25,757	—	18,416	—	13,110
2	$2Al + 3/2O_2 = Al_2O_3$	70,415	—	50,282	—	37,728
3	$1/2MgO + Cr + 3/4O_2 = 1/2MgCr_2O_4$	—	18,695	—	15,110	11,845
4	$MgO + 2Al + 3/2O_2 = MgAl_2O_4$	—	58,057	—	47,328	39,301
5	$2Cr + 3/2O_2 = Cr_2O_3$	45,413	—	31,882	—	23,431
6	$2/3MgO + 4/3Fe + O_2 = 2/3MgFe_2O_4$	20,003	15,279	—	11,895	8,297
7	$Fe + 1/2O_2 = FeO$	10,764	—	7,506	—	5,479
8	$3FeO + 1/2O_2 = Fe_3O_4$	17,888	—	11,170	—	6,956
9	$2FeFe_2O_4 + 1/2O_2 = 3Fe_2O_3$	10,862	—	4,918	—	1,202
10	$Pb + 1/2O_2 = PbO$	6,214	—	3,711	—	2,315
11	$Ni + 1/2O_2 = NiO$	7,794	—	4,968	—	3,210
12	$BaCO_3 + 2CO = BaO + C + 2CO_2$	5,475	—	-5,318	—	-4,182
13	$Co + 1/2O_2 = CoO$	8,460	—	5,651	—	3,878
14	$MgCO_3 + 2CO = MgO + C + 2CO_2$	2,514	—	-0,246	—	-0,776
15	$Mo + O_2 = MoO_2$	21,362	—	14,416	—	10,127
16	$CaMgCO_3 + 2CO = (CaMg)O + C + 2CO_2$	1,250	—	-1,510	—	-2,040
17	$SrCO_3 + 2CO = SrO + C + 2CO_2$	-3,678	—	-3,784	—	-3,240
18	$CaCO_3 + 2CO = CaO + C + 2CO_2$	-1,466	—	-2,758	—	-3,290
19	$2Fe + 2Cr_2O_3 + O_2 = 2FeCr_2O_4$	—	20,62	—	16,58	13,56
20	$2Fe + 2Al_2O_3 + O_2 = 2FeAl_2O_4$	—	26,12	—	20,70	16,54
21	$C + 1/2O_2 = CO$	10,459	—	9,099	—	8,234
22	$C + O_2 = CO_2$	20,676	—	15,916	—	12,936
23	$CO + 1/2O_2 = CO_2$	10,217	—	6,817	—	4,702
24	$CO_2 + C = 2CO$	0,242	—	3,002	—	3,532
25	$BaCO_3 = BaO + CO_2$	-5,232	—	-2,315	—	-0,649
26	$2/3MgO + 4/3Al + O_2 = 2/3MgAl_2O_4$	—	38,705	—	31,552	26,201
27	$MgCO_3 = MgO + CO_2$	-2,756	—	Разлагается	—	—
28	$CaMgCO_3 = (Ca, Mg)O + CO_2$	-1,492	—	"	—	—
29	$SrCO_3 = SrO + CO_2$	3,437	—	0,782	—	Разлагается
30	$CaCO_3 = CaO + CO_2$	1,225	—	Разлагается	—	—

\*Термохимические данные для расчета реакций взяты из работ [5, 9, 27].

Хорошими растворителями при синтезе шпинелей из расплава являются также  $Na_2CO_3 + V_2O_5$  и  $BaO-V_2O_5$ . В этом случае шпинели после синтеза подвергали кипячению в дистиллированной воде и в 50%-ной  $HNO_3$  (для удаления  $PbO$ ).

Гидротермальным путем шпинели синтезировали в автоклавах из сплава ЭИ-437Б при 600–700°С или из сплава ЭП-455 при 800–850°С. Давление во всех опытах сохраняли постоянным – 101,3 МПа. Исходные реактивы: окислы Mg, Fe и Sr, оксалаты Mg и Fe, фторид  $SrF_2$  и гидроокись или окись Al. Опыты осуществляли по стандартной двухампульной методике с использованием кислородных буферов Ni–NiO, Mo–MoO<sub>2</sub> и FeO–Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Продолжительность опытов в гидротермальных условиях варьировала в пределах 2–5 сут.

Синтезированные фазы представляли собой мелкокристаллическое порошкообразное вещество с размером кристаллов от 0,01 до 0,8, редко до 1 мм. Их анализировали рентгенометрически на дифрактометрах ДРОН-2 и "Tur", на микрозондах "Camebax"

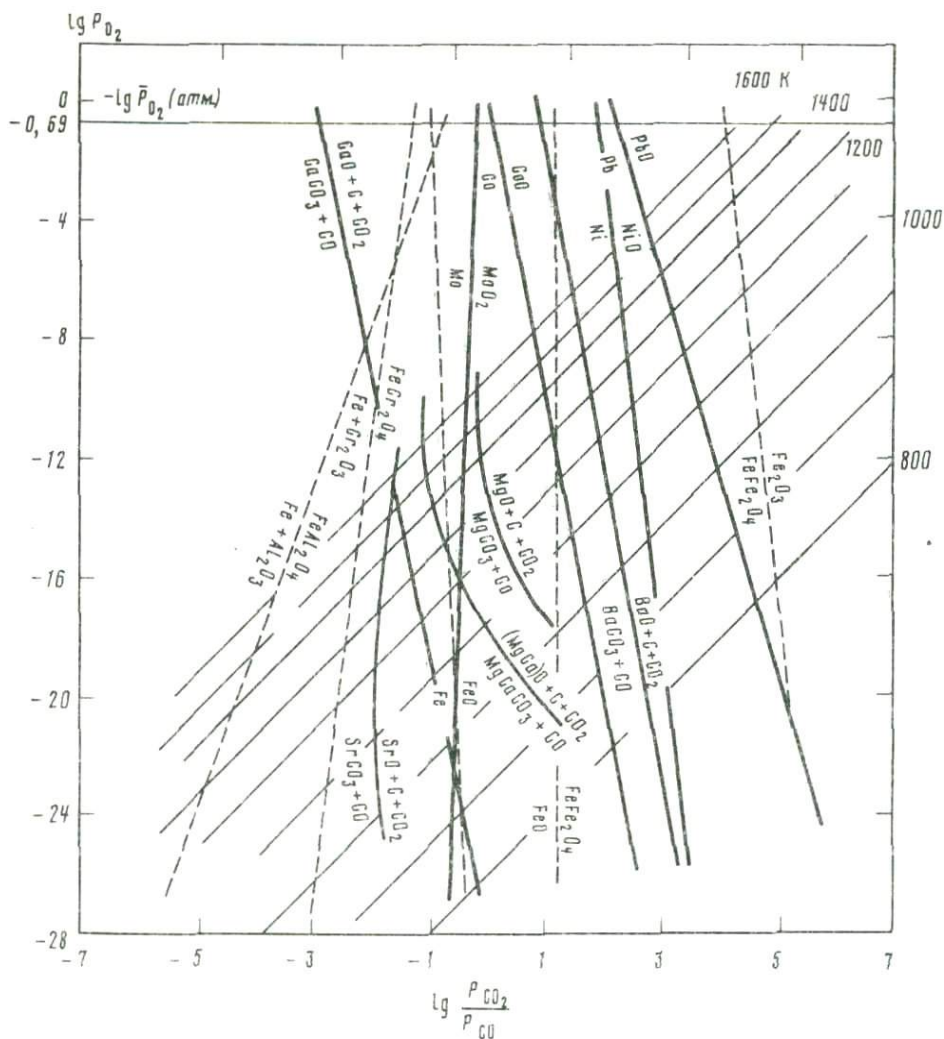


Рис. 2. Диаграмма  $\lg P_{O_2} - \lg \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} - T$  с полями устойчивости железистых шпинелей и некоторых кислородных буферов

или MS-46 "Самса". Запись ИК-спектров проводили на ИК-спектрофотометре UR-20 (Карл Цейс, Йена). Образцы для анализа готовили по методу пасты в вазелиновом масле из навески около 1 мг. Зерна шпинели истирали в капле вазелинового масла между двумя хорошо отполированными стальными пластинками в течение 3 мин. Полученную при этом пасту наносили равномерно на KBr пластинку. Использование вазелинового масла позволило уменьшить рассеивание ИК-лучей и улучшить качество спектра. Полосы поглощения вазелинового масла в области  $400-700 \text{ см}^{-1}$  не проявляются и не мешают расшифровке ИК-спектра шпинели. ИК-спектры, полученные этим методом и известным методом прессования образца в KBr, различаются по величине смещения полос поглощения на  $5-10 \text{ см}^{-1}$ .

Прежде чем приступить к изучению сложных по составу природных хромшпинелидов, отобранных из основных и ультраосновных пород типовых интрузивов Уральского пояса и кимберлитов Якутии, необходимо было в "чистом виде" изучить изоморфные ряды шпинелей, которые могут сосуществовать в системе Mg-Fe-Cr-Al-O (рис. 3). Нами были синтезированы соединения пяти изоморфных рядов.

Соединения изоморфного ряда с общей формулой  $MgAl_{2c} \cdot Cr_{2(1-c)}O_4$  синтезированы сухим путем при  $1200^\circ C$ . На ИК-спектре собственно шпинели ( $MgAl_2O_4$ ) проявлены две полосы поглощения одинаковой интенсивности ( $\nu_1 = 685 \text{ см}^{-1}$  и  $\nu_2 = 530 \text{ см}^{-1}$ ). Между ними в виде слабого перегиба расположена полоса  $\nu_3 = 575 \text{ см}^{-1}$ , отчетливая лишь в спектре природной шпинели и едва различимая или полностью отсутствующая в спектрах синтетических аналогов. При последовательном замещении в соединениях этого ряда  $Al \rightarrow Cr$  обе полосы смещаются в низкочастотную область (рис. 4, табл. 6). При этом полоса  $\nu_2$  становится более узкой, а ее максимум более четким. В спектре магнезиохромита четко проявлены полосы поглощения  $\nu_3 = 560 \text{ см}^{-1}$  и  $\nu_4 = 440 \text{ см}^{-1}$ , очень слабо выраженные в спектрах других соединений (табл. 6). Величина смещения максимума полосы  $\nu_1$  при переходе от  $MgAl_2O_4$  к  $MgCr_2O_4$  составляет  $40 \text{ см}^{-1}$ , а полосы  $\nu_2 - 23 \text{ см}^{-1}$ . Положение этих полос поглощения связано линейной зависимостью с содержанием  $Cr^{3+}$  и  $Al^{3+}$  (рис. 5). Линейная зависимость отчетливо проявлена и между положением полосы  $\nu_1$  и параметром элементарной ячейки шпинелей этого ряда (табл. 6). Смещение полос  $\nu_1$  и  $\nu_2$  при  $Al \rightarrow Cr$  изоморфизме в шпинелях этого ряда свидетельствует о зависимости их положения от колебаний связей катион-кислород в октаэдрической позиции. Что же касается природы полосы  $\nu_4$ , наиболее отчетливо выраженной у соединения  $MgCr_2O_4$ , то, исходя из данных работы [20], можно лишь предполагать, что причиной ее появления может быть понижение точечной симметрии октаэдра (от  $Oh$  до  $C_{3v}$ ) из-за существенного различия в строении электронных оболочек Cr и Al.

Привлекает внимание различие в спектрах природной и синтетической шпинелей одного и того же состава ( $MgAlO_4$ ). В спектре природной шпинели присутствует полоса  $575 \text{ см}^{-1}$ , которая при нагревании образца до  $900^\circ C$  исчезает. В спектре синтетической шпинели эта полоса отсутствует или выражена очень слабо. На  $10-15 \text{ см}^{-1}$  различаются между собой и максимумы полос поглощения шпинелей, синтезированных сухим и гидротермальным способами. Эти различия в спектрах шпинелей, как полагают С. Хафнер [22], Р. Дейта и Р. Рой [15], возникают из-за различия в распределении Mg и Al

Таблица 6

 Положение полос поглощения ИК-спектров шпинели ряда  $MgAl_{2c}Cr_{2(1-c)}O_4$ 

№ п/п	Соединение	Полоса поглощения, $\text{см}^{-1}$				$a_0$ , нм
		$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$	$\nu_4$	
1	$MgAl_2O_4$	685	500	575	—	0,808
2	$MgAl_2O_4$	680	530	—	—	—
3	$Mg(Al_{0,9}Cr_{0,1})_2O_4$	675	530	—	—	0,812
4	$Mg(Al_{0,75}Cr_{0,25})_2O_4$	670	530	—	460 (оч.сл.)	0,821
5	$Mg(Al_{0,6}Cr_{0,4})_2O_4$	663	530	—	460 (сл.)	—
6	$Mg(Al_{0,5}Cr_{0,5})_2O_4$	658	525	—	450 (сл.)	0,820
7	$Mg(Al_{0,3}Cr_{0,7})_2O_4$	650	510	570 (сл.)	—	0,8239
8	$Mg(Al_{0,1}Cr_{0,9})_2O_4$	640	510	560	440	—
9	$MgCr_2O_4$	640	507	560	440	0,833
10	$MgCr_2O_4$	640	507	560	440	0,832(3)

Примечание. Обр. 1, 10 — природные; 2-9 — синтетические. Параметры ячейки определены Т.Н. Поповой (Ин-т геологии КФ АН СССР).

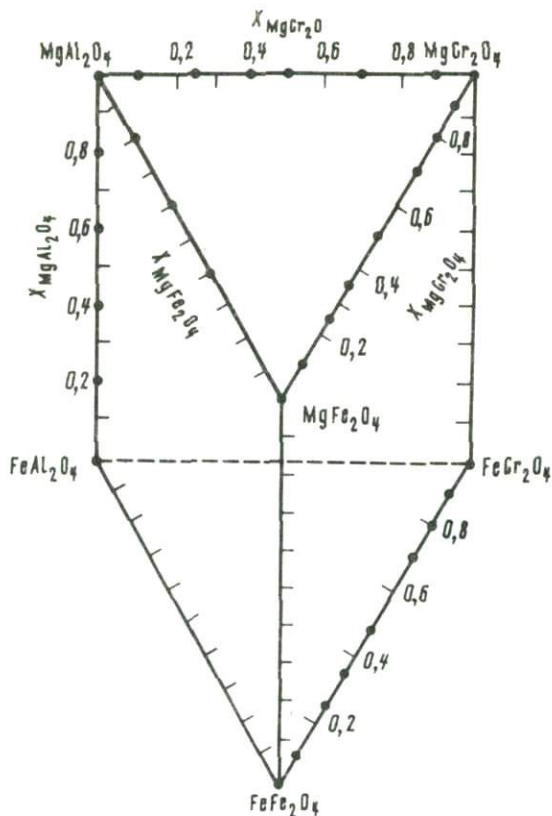


Рис. 3. Изоморфные ряды шпинелей в системе Mg-Fe-Cr-Al-O; точки - состав синтезированных нами соединений

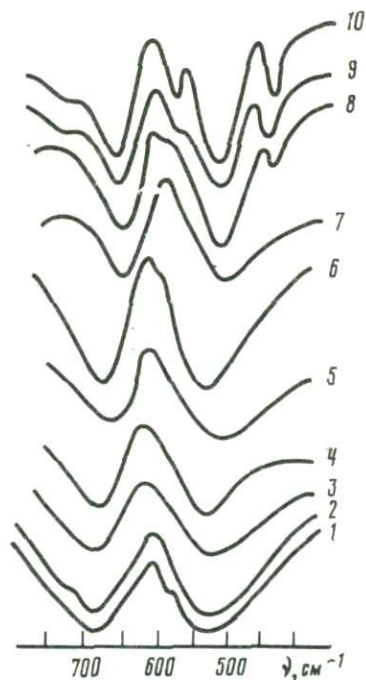


Рис. 4. ИК-спектры соединений ряда  $\text{MgAl}_2\text{Cr}_2(1-c)\text{O}_4$ ; 1-10 соответствуют номерам образцов в табл. 6

по подрешеткам. Основываясь на этом, авторы [15] попытались использовать шпинели из метаморфических и метасоматических пород в качестве геотермометров.

Соединения переменного состава с обобщенной формулой  $\text{Mg}_c\text{Fe}_{1-c}\text{Al}_2\text{O}_4$  принадлежат к шпинелям с нормальным распределением катионов. Мы попытались выявить закономерности изменения их ИК-спектров вследствие замещения Mg на  $\text{Fe}^{2+}$  в тетраэдрической подрешетке. Синтез этих шпинелей был осуществлен Т.А. Жуковской гидротермальным способом при  $800^\circ\text{C}$  из оксалатов Mg и Fe и гидроокиси алюминия  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . ИК-спектры шпинели этого изоморфного ряда приведены в работе [10]. Установлено, что замещение  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Mg}$  в соединениях этого ряда приводит к последовательному сдвигу обеих полос ( $\nu_1, \nu_2$ ) в высокочастотную область, что является закономерным следствием замены иона с меньшим  $r_i$  на ион с большим  $r_i$ . Смещение каждой из полос ( $\nu_1, \nu_2$ ) в этом ряду составляет  $32-33 \text{ см}^{-1}$ : для шпинели  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  максимум полосы  $\nu_1$  составляет  $710 \text{ см}^{-1}$ , полосы  $\nu_2$  -  $553 \text{ см}^{-1}$ , а для герцинита  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  соответственно  $678$  и  $520 \text{ см}^{-1}$  (табл. 7). Линейная зависимость прослеживается в соединениях этого ряда между положением полос  $\nu_1$  и  $\nu_2$  и параметром элементарной ячейки  $a_0$ . В природных хромшпинелидах с общей формулой  $(\text{Mg}_x\text{Fe}_{1-x}) \times (\text{Cr}_y\text{Al}_z\text{Fe}_{2-y-z})\text{O}_4$  имеет место смешанное распределение катионов. Поэтому важным представляется изучение ИК-спектров шпинелей с разной степенью обращенности. С этой целью был осуществлен синтез соединений трех изоморфных рядов с обобщенными формулами  $\text{MgCr}_c\text{Fe}_{2(1-c)}\text{O}_4$ ,  $\text{FeCr}_{2c}\text{Fe}_{2(1-c)}\text{O}_4$ ,  $\text{MgAl}_{2c}\text{Fe}_{2(1-c)}\text{O}_4$ .

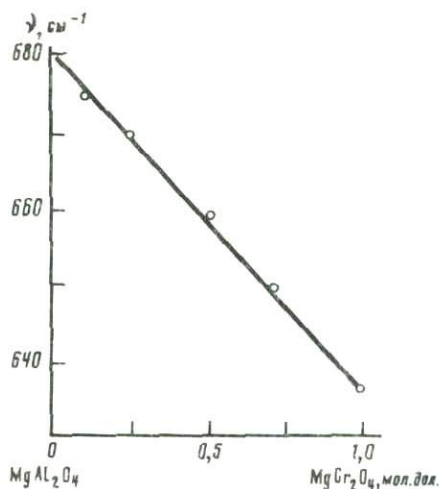


Рис. 5. Зависимости положения максимума полосы  $\nu_1$  ИК-спектра от состава в соединениях ряда  $\text{MgAl}_2\text{cCr}_2(1-c)\text{O}_4$

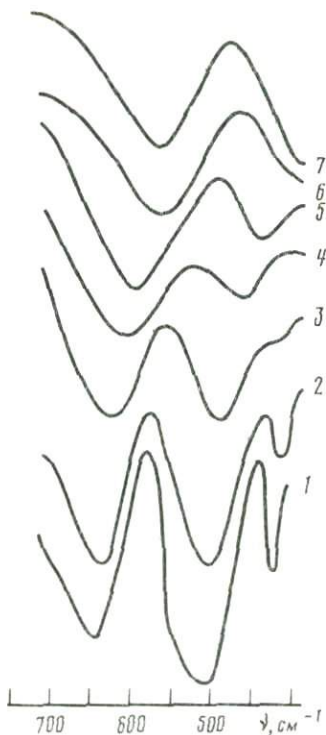


Рис. 6. ИК-спектры синтезированных соединений ряда  $\text{MgCr}_2\text{cFe}_2(1-c)\text{O}_4$ : 1-7 - соответствуют номерам образцов в табл. 8

На ИК-спектре соединений ряда  $\text{MgCr}_2\text{cFe}_2(1-c)\text{O}_4$  в общем случае выражены три полосы поглощения, но из них лишь полоса  $\nu_1$  свойственна всем членам этого ряда (табл. 8, рис. 6), причем ее зависимость от состава и  $a_0$  нелинейна (рис. 7, 8). Для соединений в пределах отрезка I (см. рис. 7, 8) характерно нормальное катионное распределение ионов по подрешеткам, а отрезка II, с более высоким содержанием  $\text{Fe}^{3+}$  - смешанное распределение.

Шпинели с обращенным катионным распределением и общей формулой  $\text{FeCr}_2\text{c} \times \text{Fe}_2(1-c)\text{O}_4$  были синтезированы сухим путем при строго регулируемой  $f_{\text{O}_2}$ , которая задавалась и поддерживалась в системе буфером  $\text{CaCO}_3\text{-BaO-C}$  (см. рис. 2). Следует отметить, что крайние члены этого ряда резко различаются по типу распределения

Таблица 7

Зависимость положения полос поглощения ИК-спектров шпинелей изоморфного ряда  $\text{Mg}_c\text{Fe}_{1-c}\text{Al}_2\text{O}_4$

№ обр.	Соединение	Полоса поглощения, $\text{cm}^{-1}$			$a_0$ , нм
		$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$	
1	$\text{MgAl}_2\text{O}_4$	690	530	580	0,8082
2	$\text{MgAl}_2\text{O}_4$	700	553	580 (сл.)	0,8076
3	$(\text{Mg}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})\text{Al}_2\text{O}_4$	703	547	580	0,8098
4	$(\text{Mg}_{0,6}\text{Fe}_{0,4})\text{Al}_2\text{O}_4$	696	540	575	0,8116
5	$(\text{Mg}_{0,4}\text{Fe}_{0,6})\text{Al}_2\text{O}_4$	690	533	575	0,8132
6	$(\text{Mg}_{0,2}\text{Fe}_{0,8})\text{Al}_2\text{O}_4$	683	525	575	0,8145
7	$\text{FeAl}_2\text{O}_4$	678	520	575	0,8169
8	$(\text{Mg}_{0,25}\text{Fe}_{0,75})\text{Al}_2\text{O}_4$	665	576	565	0,814

Примечание. Обр. 1 и 8 - природные; остальные - синтетические.

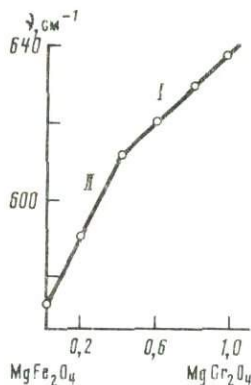


Рис. 7. Зависимость положения полосы поглощения  $\nu_1$  ИК-спектра от состава шпинелей ряда  $\text{MgCr}_2\text{cFe}_2(1-c)\text{O}_4$

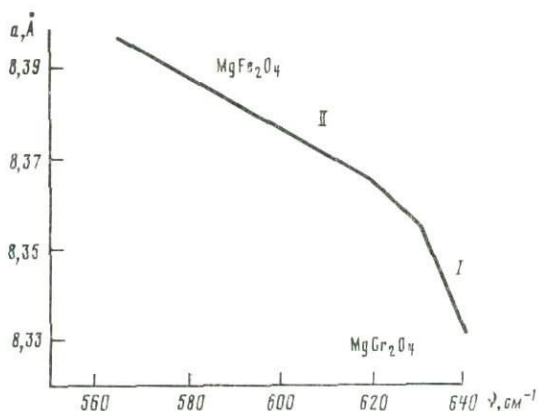


Рис. 8. Зависимость между положением полосы поглощения  $\nu_1$  ИК-спектра и параметром элементарной ячейки  $a_0$  в соединениях ряда  $\text{MgCr}_2\text{cFe}_2(1-c)\text{O}_4$

катионов: хромит  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  является соединением с нормальным катионным распределением, а магнетит  $\text{FeFe}_2\text{O}_4$  — с полностью обращенным. Поэтому важно проследить за изменением степени обращенности соединений этого ряда по мере изменения их состава, используя для этого ИК-спектроскопию. Положение полос поглощения ИК-спектров соединений этого ряда и их природных аналогов приведено в табл. 9. При замещении  $\text{Cr} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$  до 0,7 мол.%  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  полоса  $\nu_1$  последовательно смещается в низкочастотную область, а положение  $\nu_2$  сохраняется неизменным. При содержании в соединении  $\sim 0,3$  мол. дол.  $\text{FeFe}_2\text{O}_4$  характер ИК-спектра меняется: обе полосы ( $\nu_1, \nu_2$ ) уширяются, при этом интенсивность  $\nu_2$  резко уменьшается. Дальнейшее увеличение содержания  $\text{Fe}^{3+}$  приводит к исчезновению полосы  $\nu_2$ , и в спектре магнетита выражена лишь одна полоса поглощения с максимумом  $570 \text{ см}^{-1}$  для синтетического соединения и  $585 \text{ см}^{-1}$  — для природного аналога. Таким образом, зависимость  $\nu_1$  от соотношения  $\text{Cr}/\text{Fe}^{3+}$  здесь не монотонная. На графике рис. 9 она имеет вид ломаной линии, каждый участок которой отражает специфику катионного распределения по подрешеткам соединений. Аналогичный вид имеет и зависимость параметра элементарной ячейки  $a_0$  соединений от их состава (см. рис. 10) [13]. Используя формулу

Таблица 8

Положение максимумов полос поглощения ИК-спектров и величина параметра элементарной ячейки соединений ряда  $\text{MgCr}_2\text{cFe}_2(1-c)\text{O}_4$

№ обр.	Соединение	Полоса поглощения, $\text{см}^{-1}$			$a_0$ , нм
		$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$	
1	$\text{MgCr}_2\text{O}_4$	640	515	435	0,8332
2	$\text{Mg}(\text{Cr}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_2\text{O}_4$	630	505	426	0,8357
3	$\text{Mg}(\text{Cr}_{0,6}\text{Fe}_{0,4})_2\text{O}_4$	620	495	426	0,8367
4	$\text{Mg}(\text{Cr}_{0,4}\text{Fe}_{0,6})_2\text{O}_4$	612	475	—	0,8372
5	$\text{Mg}(\text{Cr}_{0,2}\text{Fe}_{0,8})_2\text{O}_4$	590	450	—	0,8383
6	$\text{MgFe}_2\text{O}_4$	570	—	—	0,8395
7	$\text{MgFe}_2\text{O}_4$	565	—	—	0,8378

Примечание. Параметры элементарной ячейки определены О.А. Самохваловой (ИЭМ АН СССР). Обр. 7 — природное соединение; остальные — синтетические.

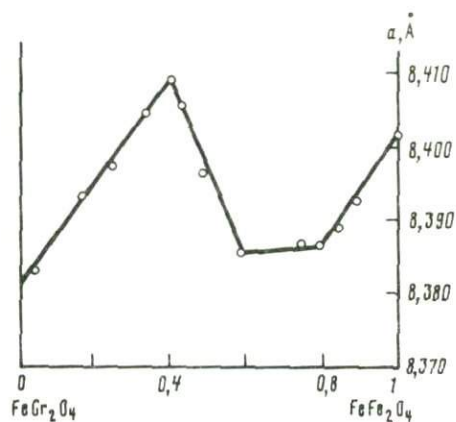
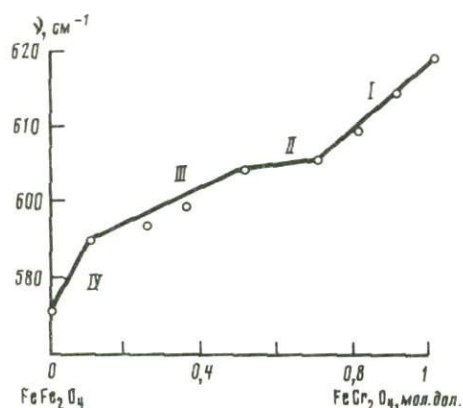


Рис. 9. Зависимость положения полосы поглощения  $\nu_1$  ИК-спектра от состава шпинелей ряда  $\text{FeFe}_2\text{Cr}_2(1-c)\text{O}_4$

Рис. 10. Зависимость параметра  $a_0$  от состава твердого раствора  $\text{FeFe}_2\text{Cr}_2(1-c)\text{O}_4$  [13]

$a_0 = (8,363 + 0,36x - 0,106\lambda)$ , где  $x$  – мольная доля  $\text{Fe}^{3+}$ , замещающего Cr, мы можем оценить степень обращенности шпинелей на различных участках ломаной линии (рис. 10). На участке кривой, где  $0 \leq x \leq 0,4$ , мы имеем дело с нормальными шпинелями ( $\lambda = 0$ ), а при значениях  $0,4 \leq x \leq 0,8$  степень обращенности меняется до 0,5, при  $0,8 \leq x \leq 1$  – до 1. На ИК-спектрах полностью обращенной шпинели  $\text{FeFe}_2\text{O}_4$  имеется лишь одна полоса поглощения. Различие в степени обращенности шпинелей отражается на ИК-спектрах в смещении полос поглощения – не линейном, как в нормальных шпинелях, а скачкообразном.

Положение полос поглощения ИК-спектров шпинелидов зависит от условий их образования. Об этом свидетельствуют данные изучения шпинелей, синтезированных сухим и гидротермальным путем при различной температуре, и их природных аналогов (табл. 10).

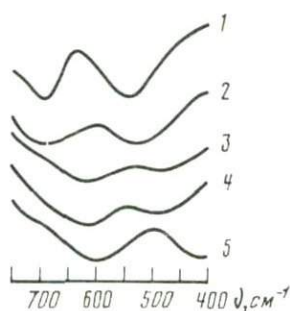
Т а б л и ц а 9

Положение полос поглощения ИК-спектров ряда  $\text{FeCr}_2\text{cFe}_2(1-c)\text{O}_4$

№ обр.	Соединение	Положение полос, $\text{см}^{-1}$		
		$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$
1	$\text{FeFe}_2\text{O}_4$	570	–	–
2	$\text{FeFe}_2\text{O}_4$	585	–	–
3	$\text{Fe}(\text{Cr}_{0,1}\text{Fe}_{0,9})_2\text{O}_4$	590	–	–
4	$\text{Fe}(\text{Cr}_{0,25}\text{Fe}_{0,75})_2\text{O}_4$	595	–	490
5	$\text{Fe}(\text{Cr}_{0,35}\text{Fe}_{0,65})_2\text{O}_4$	570–600(ш.)	500(ш.)	465
6	$\text{Fe}(\text{Cr}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})_2\text{O}_4$	605	520	490
7	$\text{Fe}(\text{Cr}_{0,7}\text{Fe}_{0,3})_2\text{O}_4$	607	520	495
8	$\text{Fe}(\text{Cr}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_2\text{O}_4$	610	520	485
9	$\text{Fe}(\text{Cr}_{0,9}\text{Fe}_{0,1})_2\text{O}_4$	615	520	495(сл.)
10	$\text{FeCr}_2\text{O}_4$	620	520	–
11	$\text{FeCr}_2\text{O}_4$	620	–	–
12	$\text{FeCr}_2\text{O}_4$	600	–	485
13	$\text{Fe}(\text{FeCr})_2\text{O}_4$	607	–	485

Примечание. Обр. 11, 13 – природные; остальные – синтетические.

Рис. 11. Зависимость положения полосы поглощения  $\nu_1$  ИК-спектра от состава шпинелей ряда  $\text{MgAl}_2\text{cFe}_{2(1-c)}\text{O}_4$   
 1 —  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ; 2 —  $\text{MgFe}_{0,2}\text{Al}_{0,8}\text{O}_4$ ; 3 —  $\text{MgFe}_{0,4}\text{Al}_{0,6}\text{O}_4$ ; 4 —  $\text{MgFe}_{0,6}\text{Al}_{0,4}\text{O}_4$ ; 5 —  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$



ИК-спектры соединений изоморфного ряда с общей формулой  $\text{MgAl}_2\text{cFe}_{2(1-c)}\text{O}_4$  представлены на рис. 11. При частичном замещении  $\text{Al}^{3+}$  на  $\text{Fe}^{3+}$  до 0,4 мол. дол.  $\text{Fe}^{3+}$  обе полосы поглощения ( $\nu_1, \nu_2$ ) незначительно смещаются в низкочастотную область. ИК-спектры образцов, содержащих 0,4–0,6 мол. дол.  $\text{Fe}^{3+}$ , не фиксируют шпинелевой фазы в исследуемой системе. Видимо, в этом интервале составов существует область несмесимости. Спектр  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  (одна полоса поглощения с максимумом  $565\text{ см}^{-1}$ ) характеризует это соединение как шпинель со структурой, аналогичной магнетиту  $\text{FeFe}_2\text{O}_4$  (полоса поглощения последнего имеет максимум  $585\text{ см}^{-1}$ ).

Таким образом, изучение синтетических шпинелей методом ИК-спектроскопии позволило выявить зависимость количества, положения и интенсивности полос поглощения спектров от состава соединений, размера ионного радиуса и характера распре-

Таблица 10

Положение полос поглощения и значения параметров элементарной ячейки ( $a_0$ ) шпинелей, синтезированных при различных условиях

Соединение	Условия синтеза	Полоса поглощения, $\text{см}^{-1}$			$a_0$ , нм
		$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$	
$\text{MgAl}_2\text{O}_4$	800°С, гид-ротерм.	710	553	585 (сл.)	0,8084
$\text{MgAl}_2\text{O}_4$	1300°С	695	535	585	0,809
$\text{MgAl}_2\text{O}_4$	Природн.	685	530	580	0,8082
$\text{MgCr}_2\text{O}_4$	1300°С	645	510	437	0,833
$\text{MgCr}_2\text{O}_4$	800°С, гид-ротерм.	637	507	440	—
$\text{MgCr}_2\text{O}_4$	Природн.	647	525	430	0,831
$\text{MgFe}_2\text{O}_4$	2000°С	960	—	—	—
$\text{MgFe}_2\text{O}_4$	1200°С	570	415	—	0,837
$\text{FeAl}_2\text{O}_4$	800°С, гид-ротерм.	678	520	575	0,8149
$\text{FeAl}_2\text{O}_4$	Природн.	665	515	565	0,815
$\text{FeCr}_2\text{O}_4$	800°С, гид-ротерм.	620	520	—	0,8378
$\text{FeCr}_2\text{O}_4$	1500°С	620	520	—	0,836
$\text{FeCr}_2\text{O}_4$	Метеоритный	617	520	—	0,830
$\text{FeFe}_2\text{O}_4$	800°С, гид-ротерм.	590	—	—	—
$\text{FeFe}_2\text{O}_4$	1500°С	600	490	—	0,840
$\text{FeFe}_2\text{O}_4$	Природн.	580	—	—	0,839

деления по подрешеткам катионов, замещающих друг друга. Установлено, что полосы поглощения ИК-спектров шпинелей обусловлены сложными колебаниями  $Me^{2+}-O-Me^{3+}$  группировок. В простых изоморфных рядах, т.е. при изовалентных замещениях катионов, не приводящих к нарушению характера их распределения по подрешеткам, положение максимумов полос поглощения и величина параметра  $a_0$  линейно зависят от состава. При изоморфных замещениях, связанных с нарушением нормального катионного распределения, линейная зависимость между положением полос поглощения и составом шпинелей нарушается.

#### ИЗОМОРФИЗМ В ПРИРОДНЫХ ШПИНЕЛЯХ ПО ДАННЫМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Методом ИК-спектроскопии были изучены хромшпинелиды из пяти типовых гипербазитовых интрузивов Урала, а также из кимберлитовых пород Якутии. В Уральской геосинклинальной области базит-гипербазитовые массивы образуют вытянутые в меридиональном направлении линейные пояса, согласные с общим направлением складчатости. На Полярном Урале с севера на юг расположены Сыумкеу, Херчерузь, Рай-Из, Войкаро-Сыньинский и Хулгинский гипербазитовые массивы; наиболее крупные — Рай-Из и Войкаро-Сыньинский. На Северном и Среднем Урале в двух поясах (западном и восточном) локализованы 15 базит-гипербазитовых интрузивов, из них наиболее крупные — Харасюрский, Чистопский, Ивдельский, Денежкин Камень, Кумбинский, Кытлымский, Павдинский, Светлоборский, Качканарский, Нижне-Тагильский и Ревдинский. На Южном Урале, начиная с широты Магнитогорска и до широты Мугоджар, протягивается Сакмаро-Кемпирсайский пояс гипербазитовых интрузивов, а к западу от него, в полосе развития силурийских пород, обособленно расположен довольно крупный массив Крака. Изучены хромшпинелиды из пород Рай-Изского, Войкаро-Сыньинского, Нижне-Тагильского, Кемперсайского интрузивов, а также из массива Крака.

Рай-Изский и Войкаро-Сыньинский массивы сложены главным образом оливинпироксеновыми (ромбический пироксен) перидотитами (гарцбургитами) при резко подчиненном значении дунитов, пироксенитов и габбро. В отличие от Рай-Изского в Войкаро-Сыньинском массиве широко развиты габбро (27–28% площади). Только в Рай-Изском массиве широко встречаются жилы своеобразных лучистых магнезит-энстатитовых пород — сагвандитов [4]. Дуниты и гарцбургиты обоих массивов рассеяны также многочисленными жилами пироксенитов, горнблендитов, олигоклазитов, габбро-пегматитов и диабазов. Хромит приурочен к дунитам и реже к гарцбургитам, где образует тела с бедной или густой вкрашенностью (до сплошных руд) или рассеян в дунитах. Сплошные руды в основном приурочены к гарцбургитам, а рассеяно-вкрапленные — к дунитам.

В массивах Северного и Среднего Урала преобладают пироксениты (диаллаговые и оливиновые). Подчиненное значение имеют верлиты, габбро и дуниты. Так, в Нижне-Тагильском массиве на долю дунитов приходится около 5–6% площади, а в Качканарском массиве — не более 1%. Жильные породы, сопровождающие пироксениты, обычно представлены габбро-пегматитами, горнблендитами, плагиоклазитами и редко диорит-гранодиоритами. Хромшпинелиды в них, в отличие от Рай-Изского массива, являются типичными акцессорными минералами. В пироксенитах широко развит титан-хромсодержащий магнетит.

Слабо дифференцированный Кемпирсайский массив, имеющий форму лакколита, в верхней части сложен наиболее высокоглиноземистыми и высококремнеземистыми породами — трактолитами, в которых хромит образует рассеянную вкрашенность и маломощные (2–3 мм) прожилки. Трактолиты в средней части интрузива сменяются гарцбургитами, затем дупироксеновыми перидотитами (лерцолитами), которые к югу (ближе к его лежащему боку) переходят в энстатитовые лерцолиты, а затем в дуниты [11]. Наиболее продуктивны в отношении хромитового оруденения лерцолиты и дуниты южной и юго-восточной частей массива. Дайковые тела, секущие перидотиты

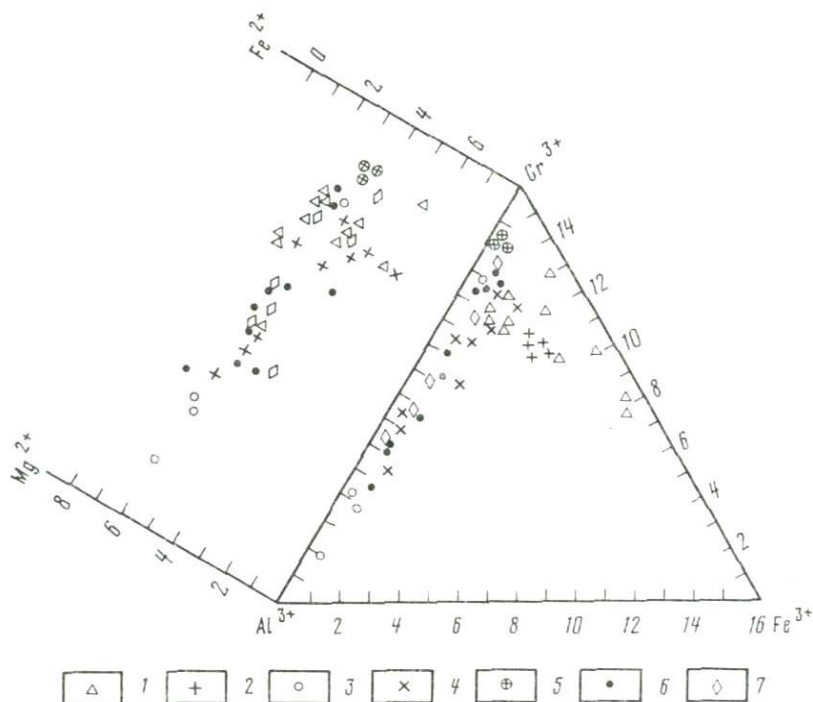


Рис. 12. Диаграмма составов хромшпинелидов

1 — Рай-Изского массива; 2 — Нижне-Тагильского массива; 3 — массива Южная Крака; 4 — кимберлитовых трубок Якутии; 5 — включенных в алмаз; 6 — Войкаро-Сыньинского массива; 7 — Кемпирсайского массива

и дуниты, представлены бронзититами, горнблендитами, беербахитами, плагиоклазидами, норитами и габбро-диабазам. Хромитовые месторождения приурочены здесь к сводовым поднятиям пород Кемпирсайского массива. Они представляют собой линзо- и шпировидные тела мощностью до нескольких десятков метров, разобщенные полосами дунитов. Внутренняя часть рудных тел обычно сложена массивными рудами, которые в приконтактных частях и в местах выклинивания линз сменяются нодулярными и вкрапленными разностями. Иногда встречаются прожилки массивного хромита (мощностью 1–5 см), секущие дуниты и гарцбургиты. В свою очередь, дунитовые жилы пересекают массивные хромитовые руды, как это имеет место, например, в 6-м Геофизическом месторождении.

Детальная петрохимическая характеристика базит-гипербазитовых пород Урала приведена в работах А.Н. Заварицкого [4], О.А. Воробьевой и др. [3], Е.А. Кузнецова [7], С.Ф. Соболева [12] и других исследователей. Большинство из них отмечают, что химический состав пород закономерно, с севера на юг, существенно изменяется. Общей тенденцией, например, является уменьшение содержания  $\text{SiO}_2$  и увеличение железистости в дунитах и перидотитах Южного Урала по сравнению с теми же породами Полярного Урала. Так же закономерно с севера на юг в них снижается содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ , щелочей (особенно  $\text{Na}_2\text{O}$ ) и отчасти  $\text{MgO}$ . В гипербазитах Полярного Урала содержание щелочей и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в 2–3 раза выше, чем в аналогичных гипербазитах Южного Урала. Перидотиты Полярного и Северного Урала характеризуются и повышенным содержанием  $\text{TiO}_2$  по сравнению с перидотитами Южного Урала. Наконец, существенные различия отмечаются и в степени окисленности пород Полярного, Северного и Южного Урала. В дунитах и перидотитах Полярного Урала содержание  $\text{FeO}$  значительно выше, чем в тех же породах Южного Урала. Это отчасти объясняется неодинаковой интенсивностью их

Т а б л и ц а 11

Химический состав (в мас. %) шпинелей из гипербазитовых массивов и хромитовых месторождений Урала и включений в алмазах и кимберлитах Якутии

№ обр.	Вмещающая порода или тип хромитовой руды	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO	Сумма
1	2	3	4	5	6	7	8
<b>Рай-Изский массив</b>							
3101p	Редковкрапленная руда	54,30	10,00	9,37	13,03	12,63	98,70
3103	Гарцбургит	53,39	9,01	10,94	14,50	11,14	99,14
3107	Массивная руда	47,92	6,83	21,11	18,32	5,24	99,72
3111	Габбро	10,02	1,31	61,88	21,28	5,25	98,76
4792	Массивная руда в дуните	58,11	7,44	7,12	17,26	10,86	99,48
p-317	То же	57,38	10,72	12,46	12,46	12,22	99,32
p-317/6	Вкрапленная руда в дуните	58,98	11,09	3,49	11,13	13,03	100,38
p-317/2	То же	59,30	11,00	3,00	11,20	13,08	99,71
p-317/5	"	59,45	11,84	4,20	10,87	14,39	99,54
M-1017	Аксессуарный хромит в габбро	32,92	0,65	33,73	27,70	2,65	96,19
M-1019	То же	34,75	1,29	32,50	28,44	2,27	95,59
M-1040	Массивная руда в гарцбургите	58,07	1,85	11,13	21,73	6,87	100,52
M-1244	Гарцбургит	42,88	1,76	26,03	23,36	3,68	96,58
3112	Дунит	56,96	7,47	9,46	15,69	10,12	98,10
3105	Массивная руда в дуните	52,01	13,44	10,98	7,43	13,67	95,76
3104	Гарцбургит	51,84	14,25	11,73	10,62	11,01	99,06
4783	Нодули в гарцбургите	53,11	15,27	9,19	7,76	14,33	99,37
3108	То же	54,07	10,79	10,20	13,89	10,39	98,16
<b>Войкаро-Сыньинский массив</b>							
1903	Дунит	57,71	7,42	5,81	12,02	11,37	96,32
1904	"	55,01	12,63	6,24	8,65	14,33	97,94
1397	"	57,67	9,78	4,86	14,90	10,84	98,67
1377	"	52,17	10,20	6,76	9,34	18,19	98,08
Б-7	Руда в гарцбургите	47,19	14,30	3,56	11,42	15,31	93,92
598	То же	46,31	17,38	3,21	14,93	12,23	96,71
ПГ-2	Гарцбургит	40,57	22,47	4,60	11,39	16,75	96,90
1052	"	44,94	20,16	2,38	13,23	15,12	97,37
С-12	"	44,40	20,79	10,12	6,69	14,16	97,39
Л-2	"	44,09	21,59	3,83	11,11	17,59	99,65
1264	"	39,84	21,06	3,13	15,00	14,83	96,35
1263	Войкарит (гарцбургит)	39,30	25,90	4,70	10,72	14,66	96,63
Л-4	Дунит	62,00	7,06	3,74	12,49	13,00	99,28
8Г	"	61,00	10,08	2,40	12,10	13,00	99,59
287	Гарцбургит	34,30	28,82	2,49	12,72	15,46	96,28
1014	"	38,09	26,69	3,40	12,48	14,83	97,02
1331	"	34,67	29,97	3,73	15,61	11,87	97,65
Д-11	Дунит	51,21	14,75	3,52	12,25	16,02	99,16
651	"	46,32	18,56	2,99	16,88	10,79	96,98
1065	"	45,15	18,65	8,49	10,20	13,53	97,04
<b>Нижне-Тагильский массив</b>							
15	Верлит	45,99	8,15	14,18	20,83	7,85	97,00
16	"	44,78	8,67	18,57	16,52	7,74	96,28
25	"	46,02	8,77	15,57	18,68	8,05	97,09

Количество катионов на 1 элементарную ячейку					$a_0$ , нм	Положение полосы, см <sup>-1</sup>	
Cr <sup>3+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Mg		$\nu_1$	$\nu_2$
9	10	11	12	13	14	15	16

Рай-Изский массив

11,07	3,02	1,81	2,94	5,05	—	633,00	300,00
11,02	2,72	2,13	3,36	4,61	—	633,00	300
9,73	2,06	4,07	5,23	2,69	—	623	499
2,27	0,44	13,28	5,52	2,43	—	578	—
12,21	2,33	1,43	3,94	4,02	—	630	300
11,42	3,18	2,90	3,08	5,07	—	634	310
11,64	3,27	1,01	2,59	5,39	—	636	313
11,98	3,31	0,95	2,59	5,38	—	633	507
11,69	3,46	0,78	2,37	5,61	—	630	503
7,70	0,22	7,93	6,82	1,17	0,837	606	480
8,08	0,04	7,62	7,00	1,00	0,836	607	480
12,89	0,60	2,36	5,11	2,88	—	620	300

9,90	0,60	5,37	5,37	2,41	—	633	500
11,79	2,31	1,85	3,69	4,26	—	632	500
9,66	4,26	1,93	1,85	6,12	—	640	512
9,75	4,00	2,12	2,80	5,16	—	641	510
9,99	4,29	1,62	1,85	6,12	—	642	513
10,76	3,21	1,93	3,36	4,58	—	633	510

Войкаро-Сыньинский массив

13,27	2,24	0,48	3,68	4,31	—	633	505
11,67	3,84	0,48	2,71	5,27	—	633	510
12,39	3,12	0,48	3,91	4,07	8,27	633	500
11,27	0,35	1,12	4,16	3,84	—	633	500
10,48	4,72	0,79	2,63	5,36	—	640	515
9,85	5,05	0,64	3,25	4,75	8,25	640	510
8,63	6,39	0,56	2,47	4,63	—	647	515
8,39	5,16	0,64	2,56	5,43	8,23	645	313
9,36	6,83	—	2,80	5,19	8,25	640	313
8,79	6,48	0,71	2,56	5,43	8,24	645	510
8,79	6,56	0,61	3,52	4,48	—	648	555
8,24	7,19	0,56	2,80	5,19	8,22	648	515
13,60	2,15	0,24	3,03	4,95	8,29	630	500
12,96	3,03	—	3,19	4,80	—	635	505
6,87	8,55	0,56	2,71	5,27	8,21	650	515
7,51	7,85	0,63	2,56	5,43	8,25	655	520
6,87	8,87	0,24	3,68	4,31	—	657	520
10,72	4,56	0,71	2,63	5,36	—	638	510
10,01	5,36	0,61	3,74	4,25	—	640	510
9,07	5,24	1,68	2,37	5,62	—	645	515

Нижне-Тагильский массив

10,16	2,64	2,96	4,88	3,12	—	620	493
9,84	2,87	3,03	3,21	3,84	—	618	493
10,08	5,87	3,19	4,31	3,36	—	620	495

Таблица 11 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7	8
Нижне-Тагильский массив							
82	Верлит	45,33	8,54	18,37	18,32	8,09	98,64
076	Хромит в дуните	60,31	9,38	0,60	15,09	12,21	97,59
Массив Южная Крака							
453	Пироксенит	23,94	41,17	0,70	12,93	16,66	95,10
513	"	23,15	49,62	1,20	12,21	15,95	102,13
517	"	13,37	51,92	2,00	11,13	17,95	96,37
Кемпирсайский массив							
КП-4	Дунит	59,30	8,10	5,17	15,74	11,14	98,94
КП-3	"	60,60	8,74	2,37	11,67	13,46	96,60
КП-6	Нодули в дуните	57,28	9,47	4,48	10,76	13,80	95,35
КП-2	Массивная руда в дуните	60,82	9,87	1,62	11,14	14,11	97,40
154-60	То же	62,72	9,19	1,13	11,72	13,92	98,57
КП-10	"	59,97	10,02	2,10	11,71	13,72	97,31
289-60	Лерцолит	46,04	21,84	3,10	11,00	15,30	96,98
5-60	Вкрапленная руда в лерцолите	46,46	19,52	2,15	17,93	10,41	96,26
11-60	Гарцбургит	35,45	32,59	0,41	17,06	12,80	98,27
7-60	Хромит, вкрапленный в гарцбургите	39,07	27,72	2,77	12,39	14,93	96,61
КП-27	Трактолит	32,79	34,40	2,97	15,02	14,45	99,34
560-60	Вкрапленная руда в трактолите	28,40	38,84	2,58	7,99	18,93	96,49
Кимберлиты Якутии							
23	Включение в алмазе, трубка "Мир"	63,30	6,46	1,80	13,98	11,86	97,23
24	То же	63,17	6,17	2,70	14,42	11,65	97,85
25	"	63,86	5,70	2,07	14,95	11,22	97,60
26	Ксенолит лерцолита, трубка "Удачная"	50,12	8,12	13,65	12,87	12,04	95,56
27	То же	55,21	7,52	9,23	15,82	10,60	97,46
28	"	51,55	10,41	8,72	16,13	10,50	96,44
29	То же, трубка "Мир"	43,28	19,42	8,57	15,61	12,13	98,16
30	"	51,67	15,35	6,21	11,87	14,37	98,85
31	"	37,23	30,64	0,90	14,13	14,24	97,06
32	"	57,49	11,25	2,57	16,93	10,71	98,70
33	Цемент кимберлита, трубка "Удачная"	58,04	9,40	5,55	15,77	11,38	99,64
34	Лерцолит, трубка "Удачная"	50,99	16,60	3,15	16,17	11,65	98,25
35	Эклогит, трубка "Удачная"	39,50	28,84	0,70	12,74	14,87	96,60
36	Лерцолит	29,50	36,89	4,12	11,75	16,65	98,44

серпентинизации. Все основные и ультраосновные породы Полярного Урала слабо, а Среднего и Южного Урала интенсивно серпентинизированы.

Различия в химическом составе пород гипербазитовых массивов отразились и на составе содержащихся в них хромшпинелидов, а также на интенсивности хромитового оруденения, масштабы которого закономерно возрастают с севера на юг.

Химический состав хромшпинелидов из упомянутых гипербазитовых интрузивов представлен в табл. 11 и на диаграмме рис. 12. В их изоморфизме наблюдаются су-

9	10	11	12	13	14	15	16
Нижне-Тагильский массив							
9,84	2,71	3,75	4,24	3,28	—	620	490
12,72	2,96	0,16	3,36	4,87	—	630	498
Массив Южная Крака							
4,40	11,28	0,06	2,47	5,75	—	658	530
4,16	11,76	0,16	2,40	5,60	—	662	535
2,24	13,36	0,24	2,16	5,84	—	610	535
Кемпирсайский массив							
12,45	2,52	1,02	3,52	4,48	8,32	628	500
12,87	2,71	0,39	2,63	5,36	8,30	634	505
12,45	2,75	0,78	2,63	5,36	8,31	631	502
12,63	3,03	0,32	2,80	5,51	8,29	634	505
12,78	2,78	0,42	2,00	5,38	8,30	633	505
12,55	3,12	0,32	2,63	5,36	8,28	631	502
8,84	6,44	0,71	2,55	5,44	8,25	641	510
9,71	5,81	0,48	4,04	3,96	8,26	635	507
6,56	8,99	0,44	3,36	4,63	8,22	647	520
7,33	7,75	0,89	2,66	5,32	8,21	645	520
6,05	9,47	0,46	2,96	5,04	8,17	653	525
4,99	10,39	0,60	1,68	6,31	8,17	655	525
Кимберлиты Якутии							
14,00	2,00	—	3,19	4,80	—	628	498
14,03	1,95	0,32	3,36	4,63	—	630	500
14,07	1,92	—	3,28	4,46	—	625	500
10,54	2,53	2,65	3,06	4,92	8,33	633	505
11,60	2,36	1,81	3,75	4,32	8,32	635	510
10,80	3,25	1,68	3,74	4,25	8,31	637	510
8,54	5,41	1,62	3,34	4,85	8,27	643	510
10,10	4,52	1,18	2,52	5,48	8,26	640	515
6,98	8,57	0,42	2,58	5,12	8,21	650	530
11,98	3,49	0,48	3,78	4,24	8,34	630	500
11,98	2,93	1,07	3,52	4,48	8,33	632	500
10,12	5,00	0,56	3,53	4,47	8,30	637	510
7,62	8,28	0,11	2,59	5,10	8,25	650	525
5,36	9,99	0,63	2,33	5,74	8,15	660	535

существенные различия. Так, у всех хромшпинелидов Кемпирсайского массива ярко выражен изовалентный изоморфизм  $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$  и незначительно проявлен изоморфизм  $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$  (на 1 элементарную ячейку приходится не более 1 катиона  $\text{Fe}^{3+}$ ). Весьма ограничен в них и изоморфизм  $\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ . На 1 элементарную ячейку в хромшпинелидах Кемпирсайского массива приходится от 2 до 4 катионов  $\text{Fe}^{2+}$  и от 4 до 6 катионов  $\text{Mg}^{2+}$ . По хромистости и железистости, а также по низкому содержанию  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  хромиты Кемпирсайского интрузива весьма близки к хромшпинелидам из

кимберлитов, особенно к тем, которые образуют включения в алмазе [2]. Это свидетельствует о близости физико-химических условий их образования, прежде всего  $f_{O_2}$  и температуры кристаллизации. Температуру образования ассоциации оливин-шпинель мы можем оценить, используя диаграмму распределения компонентов, приведенную в работе А.А. Маракушева [8]. Оказалось, что шпинели из кимберлитов Якутии и хромшпинелиды Кемпирсайского массива являются сравнительно низко-температурными образованиями — они кристаллизовались при 1000–1100°С. Кристаллизация хромшпинелидов при такой низкой температуре могла произойти только из расплава, богатого флюидом. В кимберлитах таким флюидом в основном могла быть смесь, богатая  $CO_2$  и  $CO$ . Что же касается Кемпирсайского массива, то здесь, кроме углекислотного флюида, важную роль могли играть и другие летучие компоненты — хлор, бор, водород и углеводороды. Именно они могут значительно понижать температуру кристаллизации расплава и хромита.

Масштабы хромитового оруденения и состав хромшпинелидов в рудных телах, как известно [11], существенно зависят от состава вмещающих их пород. В Кемпирсайском массиве, впрочем, как и во всех других сходных с ним интрузивах Урала, Турции, Африки, Балкан, наиболее крупные промышленные скопления хромитов тяготеют к внутренним, наиболее глубоким горизонтам, сложенным дунитами и перидотитами. Хромшпинелиды этих рудных тел характеризуются высокой хромистостью. Содержание  $Cr_2O_3$  в них составляет 59–63 вес.%, в то время как в хромите из рудных тел, залегающих в гарцбургитах, оно снижается до 46–56 вес.%. Наиболее высокоглиноземистые разности хромшпинелидов (34–39 вес.%  $Al_2O_3$ ) расположены обычно в трактолитах. Хотя и незначительно, но все же различаются между собой и составы хромитов из рудных тел и хромшпинелидов, являющихся акцессорными минералами вмещающих пород. Так, хромит из руд, залегающих в дунитах, и хромит, являющийся акцессорным минералом в этих породах, очень близки между собой по содержанию  $Al_2O_3$  и  $Cr_2O_3$ , но существенно различаются по содержанию  $Fe^{2+}$  и  $Mg^{2+}$ . В хромитах из сплошных руд и нодулей, залегающих в дунитах, содержание  $FeO$  колеблется в пределах 14–15,5 вес.%. Соответственно содержание  $MgO$  изменяется в этих хромитах в пределах 14,2–15,5 и 11,6–12,5 вес.% (см. табл. 11).

В отличие от хромитов Кемпирсайского массива хромшпинелиды Рай-Иза обогащены  $Fe^{3+}$ , и для многих из них характерен изоморфизм  $Cr^{3+} \rightarrow Fe^{3+}$ . Поэтому их составы на диаграмме рис. 12 расположены вдоль линии магнетит-хромит. Большинство хромшпинелидов Рай-Изского массива являются низкоглиноземистыми разностями. Содержание  $Al_2O_3$  в них колеблется от 0,65 до 15,5 вес.%, не достигая уровня глиноземистости хромитов из Кемпирсайского массива. Значительная часть хромшпинелидов Рай-Изского массива характеризуется и аномально низким содержанием  $MgO$  (порядка 2–4 вес.%).

Хромшпинелиды Нижне-Тагильского массива и массива Крака на рис. 12 занимают промежуточное положение между хромитами Кемпирсайского и Рай-Изского массивов. Они существенно обогащены  $Fe^{3+}$ , а также характеризуются относительно низкой хромистостью. В то же время содержание глинозема в них нередко бывает аномально высоким (до 52%), но эти хромшпинелиды, как правило, свойственны габброидам.

Различия в составе хромшпинелидов отражаются на их ИК-спектрах. На большинстве из них отчетливо проявлены две полосы поглощения —  $\nu_1$  и  $\nu_2$ , положение максимумов которых приведено в табл. 11. В общем же случае среди изученных нами природных шпинелей встречены соединения трех типов: 1) с весьма слабой степенью обращенности, т.е. нормальные хромшпинелиды; 2) с отчетливо выраженным обратным катионным распределением, т.е. обращенные шпинели; 3) хромшпинелиды, частично обращенные (рис. 13).

Для хромшпинелидов первого типа характерен изовалентный изоморфизм  $Al^{3+} \rightarrow Cr^{3+}$  в широком диапазоне и ограниченный изоморфизм  $Mg^{2+} \rightarrow Fe^{2+}$ . Их ИК-спектры характеризуются двумя интенсивными полосами поглощения:  $\nu_1$  в области 620–680  $cm^{-1}$  и  $\nu_2$  в области 500–520  $cm^{-1}$ . Положение этих полос поглоще-

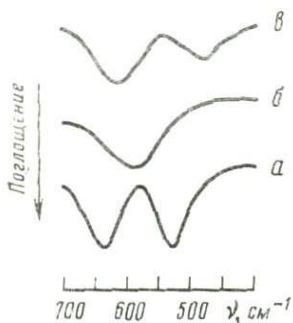


Рис. 13. ИК-спектры хромшпинелидов из гипер-базитовых массивов Урала и кимберлитов Якутии

а — хромшпинелид; б — магнетит; в — хром-магнетит

ния и их полуширина изменяются в зависимости от состава минерала: увеличение содержания  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  приводит к их смещению в высокочастотную область, а  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — сдвигает в низкочастотную область и приводит к значительному уширению полосы  $\nu_2$ . К шпинелидам второго типа относится хромсодержащий магнетит и его аналоги, содержащие до 10 вес. %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . На их ИК-спектрах имеется лишь одна полоса поглощения с максимумом  $580 \text{ см}^{-1}$  (см. рис. 13). На ИК-спектрах соединений третьего типа проявлены две полосы поглощения, при этом  $\nu_1 = 605\text{--}610 \text{ см}^{-1}$  по интенсивности значительно превышает  $\nu_2 = 470\text{--}480 \text{ см}^{-1}$ .

По программе "Статкор" на ЭВМ "Наири" была проведена математическая обработка экспериментального материала и получены парные коэффициенты корреляции положения максимумов полос поглощения ИК-спектров с составом хромшпинелидов, а также с параметрами элементарной ячейки.

В конечном счете были получены уравнения регрессии и построены графики зависимости  $\nu_1$  от упомянутых факторов, которые могут быть использованы для определения состава хромшпинелидов этим экспресс-методом. Прежде всего следует указать на хорошую корреляцию положения максимумов полос поглощения  $\nu_1$  и  $\nu_2$  между собой. Однако полоса  $\nu_2$  часто плохо воспроизводится и поэтому для количественных определений непригодна. По этой же причине все парные коэффициенты корреляции в табл. 12 рассчитаны только для полосы  $\nu_1$ .

Если на 1 элементарную ячейку приходится не более 2 катионов  $\text{Fe}^{3+}$ , а содержание  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$  меняется незначительно, то коэффициент корреляции между  $\nu_1$  и содержанием  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в этой выборке отрицательный и близок к 1. На графике рис. 14 эта зависимость выражена в виде прямой линии, и для определения содержания  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в таких минералах применимо уравнение регрессии

$$\text{Cr}_2\text{O}_3 \text{ (мас. \%)} = 842,087 - 1,238 \nu_1. \quad (1)$$

Для таких хромшпинелидов высок коэффициент корреляции между  $\nu_1$  и содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (см. табл. 12; рис. 15). Поэтому можно определить содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в них по положению полосы  $\nu_1$ , используя уравнение

$$\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ (мас. \%)} = -711,914 + 1,139 \nu_1. \quad (2)$$

Уравнения (1) и (2) пригодны для определения хромистости—глиноземистости хромшпинелидов из кимберлитов Якутии, практически всех хромитов Кемпирсайского массива и большинства хромитов Войкаро-Сыньинского массива. На ИК-спектрах высокожелезистых хромшпинелидов полоса  $\nu_1$  обычно менее  $625 \text{ см}^{-1}$ . К таким соединениям относятся хромшпинелиды Нижне-Тагильского массива и некоторые разности хромитов из Рай-Изского массива. Парные коэффициенты корреляции  $\nu_1$ —состав образцов хромита из массива Рай-Из, а также образцов из других массивов, содержащих  $\text{Fe}^{3+}$  более 2 катионов на 1 элементарную ячейку, показывают высокую корреляцию со всеми компонентами. При этом связь  $\nu_1$  с  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  выше, чем с  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . В данном случае это значит, что при увеличении содержания  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в хромшпинелидах полосы поглощения  $\nu_1$  и  $\nu_2$  на ИК-спектрах смещаются в высоко-

Таблица 12

Парные коэффициенты корреляции положения максимума полосы поглощения  $\nu_1$  ИК-спектра хромшпинелидов с  $\nu_2$ , составом и параметром элементарной ячейки

Объект исследования	$\nu_1$	$\nu_2$	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$
Войкаро-Сыньинский массив	$\nu_1$	0,903	-0,944	0,962
Кемпирсайский массив	$\nu_1$	0,987	-0,944	0,970
Образцы с содержанием $\text{Fe}^{3+}$ менее 2 катионов в решетке	$\nu_1$	0,964	-0,981	0,973
Рай-Изский массив	$\nu_1$	0,922	0,869	0,757
Кимберлиты	$\nu_1$	0,965	-0,971	0,963
Образцы с содержанием $\text{Fe}^{3+}$ больше 2 катионов на ячейку	$\nu_1$	0,800	0,781	0,695

частотную область, что иллюстрируется графиком рис. 14. Точки хромшпинелидов с содержанием  $\text{Fe}^{3+}$  менее 2 катионов на 1 элементарную ячейку расположены вдоль линии I-I, а точки высокожелезистых образцов хромшпинелидов — вдоль линии II-II.

Следовательно, и для высокожелезистых хромшпинелидов, в которых полоса поглощения  $\nu_1$  проявлена в области ниже  $625 \text{ см}^{-1}$ , возможно определение содержания  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  по уравнению регрессии

$$\text{Cr}_2\text{O}_3 \text{ (мас. \%)} = -331,044 + 0,609 \nu_1, \quad (3)$$

а содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — по уравнению

$$\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ (мас. \%)} = -123,452 + 0,210 \nu_1. \quad (4)$$

Так как параметр элементарной ячейки хромшпинелидов, как и полоса поглощения  $\nu$ , является функцией их состава, закономерна и высокая степень корреляции между двумя этими величинами (от  $-0,977$  до  $-0,965$ ). Зависимость между  $\nu_1$  и  $a_0$  показана на графике рис. 16, где точки расположены вдоль двух прямых линий. Вдоль линии I-I размещены точки, соответствующие хромшпинелидам ряда

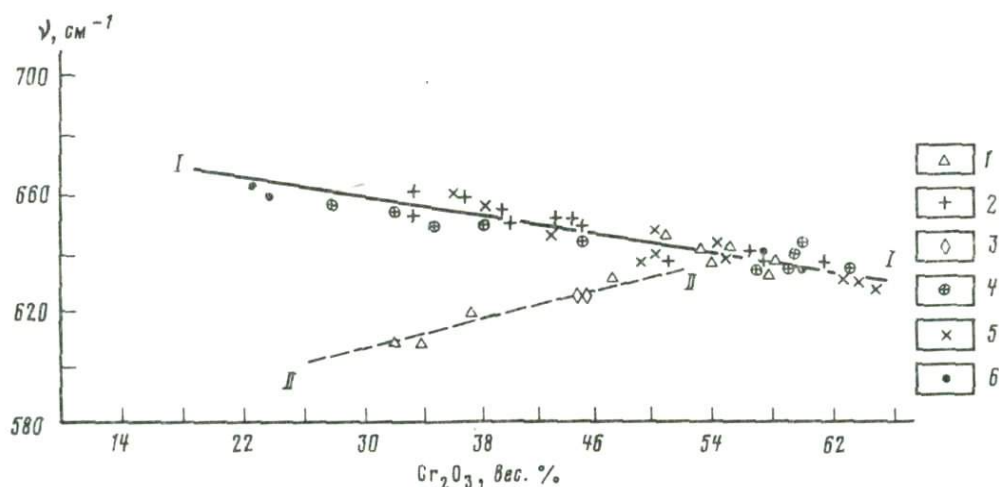


Рис. 14. Зависимость положения максимума полосы поглощения  $\nu_1$  от содержания  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в природных хромшпинелидах

I — Рай-Изского массива; 2 — Войкаро-Сыньинского массива; 3 — Нижне-Тагильского массива; 4 — Кемпирсайского массива; 5 — кимберлиты; 6 — прочие

$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{FeO}$	$\text{MgO}$	$a_0$	Число образцов	Доверительный интервал при $r = 0,05$
-0,060	0,081	0,203	-	20	0,679
0,030	0,101	0,668	-0,977	12	0,823
-0,109	-0,259	0,668	-0,965	27	0,597
-0,896	-0,706	0,725	-	18	0,708
0,103	0,701	-0,852	-0,975	12	0,823
-0,877	0,710	0,730	-	28	0,597

$\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{--FeCr}_2\text{O}_4$ . В пределах этого ряда по величине  $\nu_1$  можно (вплоть до значения  $\nu_1 = 625\text{см}^{-1}$ ) определять  $a_0$  по уравнению регрессии

$$a_0 = 10,324 - 0,003 \nu_1. \quad (5)$$

Вдоль линии II-II этого графика размещаются точки высокожелезистых шпинелей, соответствующие ряду  $\text{FeCr}_2\text{O}_4\text{--FeFe}_2\text{O}_4$ , для которых параметр  $a_0$  можно вычислить по уравнению

$$a_0 = 14,287 - 0,009 \nu_1. \quad (6)$$

Несмотря на то что для синтезированных образцов с изоморфизмом  $\text{Mg}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$  [10] установлена линейная зависимость положения полосы поглощения от концентрации этих компонентов, в природных хромшпинелидах сложного состава с широкими вариациями трехвалентных катионов эта связь выражена менее отчетливо (рис. 17, 18; см. табл. 12). Это обусловлено суммарным влиянием катионов на положение полос спектра. Понятно, что корреляция  $\nu_1\text{--MgO(FeO)}$  будет выше в выборках с ограниченными колебаниями содержания других компонентов, например  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (см. табл. 12). Нами установлено, что возможно определение концентрации  $\text{MgO}$  и  $\text{FeO}$  в хромшпинелидах, для которых по графикам (см. рис. 14, 15) или уравнениям регрессии (1)–(4) предварительно установлены содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ).

Выявление упомянутых зависимостей между положением максимума полосы поглощения  $\nu_1$  и содержанием компонентов, прежде всего  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , может быть исполь-

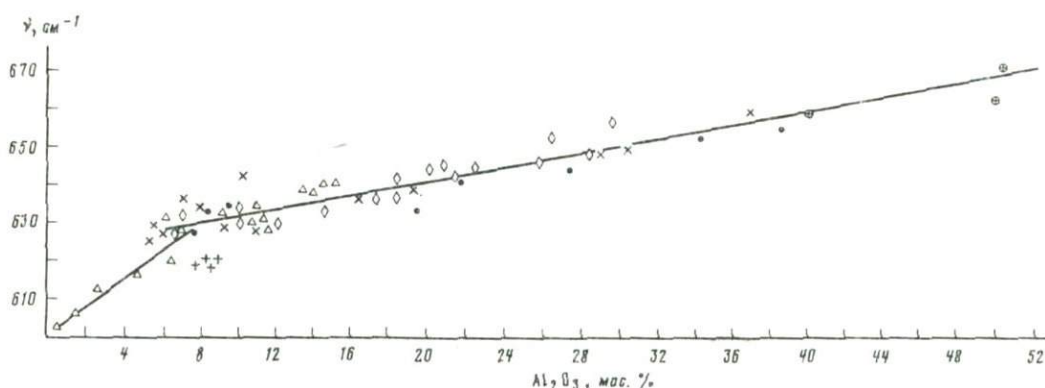


Рис. 15. Зависимость положения максимума полосы поглощения  $\nu_1$  от содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в природных хромшпинелидах

Условные обозначения те же, что на рис. 14

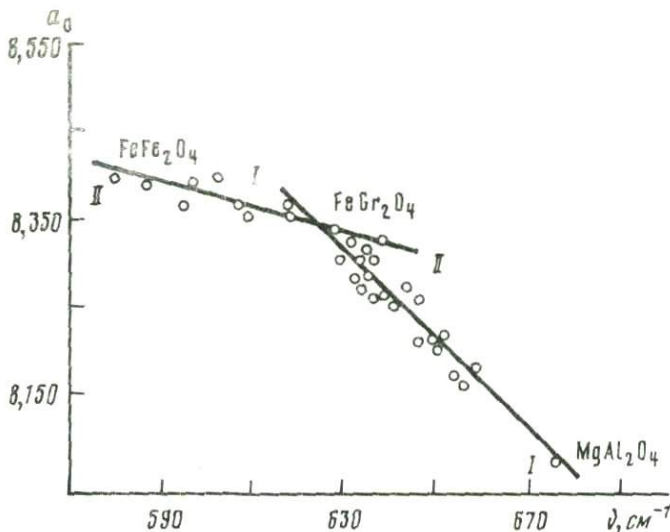


Рис. 16. Зависимость между положением максимума полосы поглощения  $\nu_1$  и параметром  $a_0$  в природных хромшпинелидах

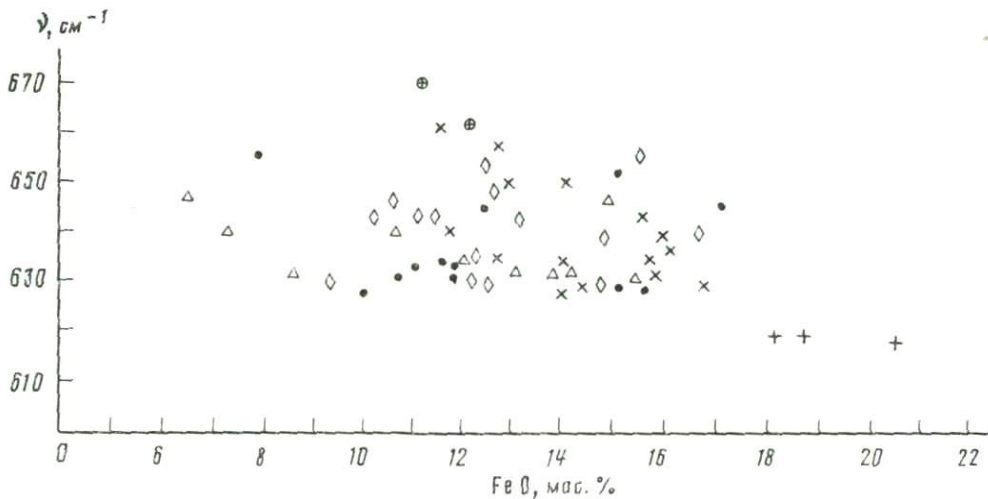


Рис. 17. Зависимость положения полосы поглощения ИК-спектра от содержания FeO в природных хромшпинелидах

Условные обозначения те же, что и на рис. 14

зовано при геологическом картировании хромитносных массивов. В качестве типового полигона для проверки эффективности этого экспресс-метода была выбрана хорошо обнаженная юго-восточная часть Рай-Изского массива. Здесь на площади около 100 км<sup>2</sup> по сетке 25 × 25 м были отобраны и проанализированы около 3000 образцов. Данные ИК-спектров подверглись тренд-анализу. Расчет проводился в лаборатории вычислительной техники и математики Института биологии Коми филиала АН СССР по программе "Трио" (тренд, изотренд, отклонение).

Изменение параметра  $\nu_1$  в зависимости от состава хромшпинелидов наиболее ярко характеризуется трендом IV ступени (21,59%), что отображено в виде изолиний на рис. 19. Изолинии максимальных значений (651–635 см<sup>-1</sup>) полосы  $\nu_1$  ограничивают две куполовидные площади, контуры которых совпадают с развитием габбро-пироксенитов, содержащих высокоглиноземистые акцессорные шпинели, а также мало-

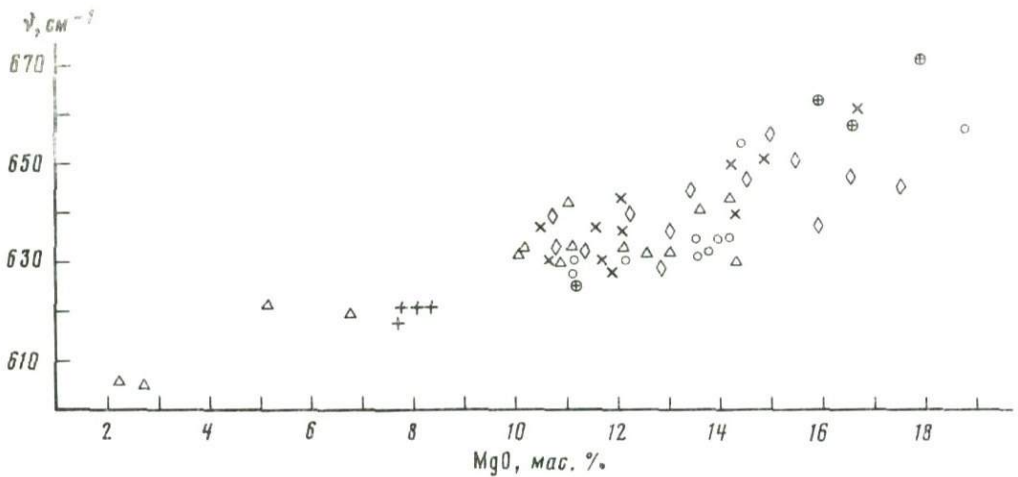


Рис. 18. Зависимость положения полосы поглощения  $\nu_1$  ИК-спектра от содержания MgO в природных хромшпинелидах

Условные обозначения те же, что и на рис. 14

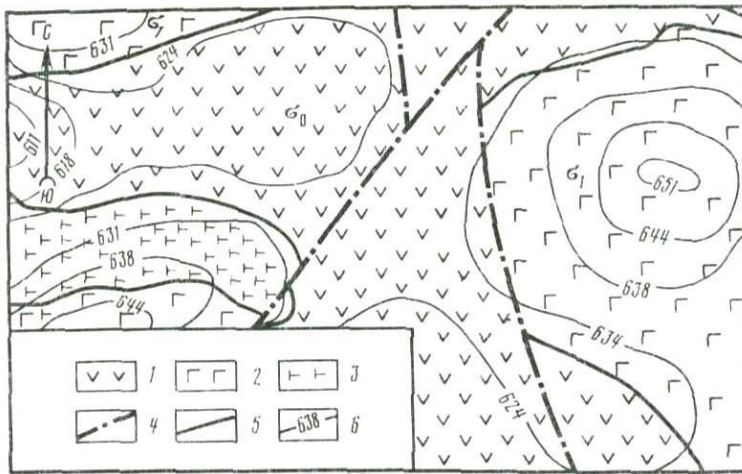


Рис. 19. Топоминералогическая схема зональности состава хромшпинелида юго-восточной части массива Рай-Из (тренд-анализ данных ИК-спектроскопии)

1 — серпентиниты; 2 — гарнбургиты; 3 — дуниты; 4 — зона тектонического нарушения; 5 — перспективные участки высококачественной хромитовой руды; 6 — изолинии тренда IV ступени параметра  $\nu$  ИК-спектра хромшпинелидов

мощные шпирь и прожилки хромшпинелида аналогичного состава. Между этими "куполами" расположена обширная площадь, сложенная гарнбургитами с линзами дунитов. Они содержат акцессорные и рудные хромиты с высоким содержанием  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\nu_1$  которых изменяется в пределах  $635\text{--}622\text{ см}^{-1}$  и которые перспективны для поисков высокохромистых руд.

Таким образом, изучение синтетических и природных окислов группы шпинели методом ИК-спектроскопии показало, что, несмотря на сложность их состава и разнообразие изо- и гетеровалентных замещений, ИК-спектры являются источниками ценной информации о катионном распределении. Данные о зависимости положения максимума полос поглощения  $\nu_1$  и  $\nu_2$  на ИК-спектрах можно использовать для определения состава шпинелей, не прибегая к сложным и дорогостоящим химическим

и микронзондовым анализам. В этом состоит новизна разработанного экспресс-метода, позволяющего определять хромистость-глиноземистость шпинелей по минимальному количеству материала (1-2 зернам). Это имеет важное значение для исследования тех шпинелей, которые в природе встречаются в виде аксессуарных минералов в породах или включений в таких минералах, как, например, алмаз, дает возможность оценивать физико-химические условия их образования, что, в свою очередь, открывает перспективы для разработки новых критериев оценки алмазности кимберлитов и хромистости гипербазитовых массивов. На примере изучения шпинелей, включенных в алмаз, а также содержащихся в мезостазисе кимберлитов и в породах глубинных ксенолитов, было установлено, что для потенциально алмазоносных образований характерны высокохромистые (62-65%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) шпинели, кристаллизующиеся при низкой  $f_{\text{O}_2}$ , вследствие чего все железо в них находится в виде  $\text{Fe}^{2+}$  [2]. Зависимость степени окисления шпинелей от их пространственного положения в различных горизонтах расслоенных хромистоносных гипербазитовых массивов и их продуктивности была показана на примере Бушвельдского интрузива [29]. Дальнейшее усовершенствование разработанного экспресс-метода и его проверка на более обширном материале, несомненно, позволят получить более точные количественные данные об изоморфных замещениях в окислах группы шпинели и о физико-химических параметрах образования этих и сопутствующих им минералов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Брэгг У., Кларингбулл Г. Кристаллическая структура минералов. М.: Мир, 1967, с. 389.
2. Бушуева Е.Б., Некрасов И.Я., Никишов К.Н. и др. Особенности ИК-спектров хромшпинелидов из кимберлитовых пород Сибири. - Докл. АН СССР, 1979, 247, № 4, с. 939-942.
3. Воробьева О.А., Самойлова Н.В., Свешишкова Е.В. Габбро-пироксенит-дунитовый пояс Среднего Урала. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 317 с.
4. Заварицкий А.Н. Перидотитовый массив Рай-Из на Полярном Урале. М.: Изд-во АН СССР, 1932. 115 с.
5. Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. М.: Химия, 1970. 373 с.
6. Костов И. Минералогия. М.: Мир, 1971. 584 с.
7. Кузнецов Е.А. К петрохимии магматических комплексов Урала. - В кн.: Материалы по геологии и полезным ископаемым Урала. Свердловск: ИГГ УНЦ АН СССР, 1961, вып. 8, с. 23-56.
8. Маракушев А.А. О генезисе хромитовых руд и вмещающих их гипербазитов. - Геология руд. месторождений, 1980, 22, № 1, с. 3-23.
9. Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин. М.: Атомиздат, 1971. 239 с.
10. Некрасов И.Я., Бушуева Е.Б. Инфракрасные спектры минералов группы шпинелей на примере синтезированного ряда шпинель-герцинит. - Докл. АН СССР, 1976, 246, № 3, с. 706-710.
11. Павлов Н.В., Кравченко Г.Г., Чупрынина И.И. Хромиты Кемпирсайского плутона. М.: Наука, 1967. 215 с.
12. Соболев С.Ф. Особенности генезиса и состава пород дунит-пироксенит-габбровой формации Урала. - В кн.: Кора и верхняя мантия. М.: Наука, 1968, с. 187-198.
13. Симонова М.И., Угольников Т.А. К вопросу о распределении катионов в твердых растворах ферритов и хромитов. - Изв. АН СССР. Сер. физ., 1963, 27, № 12, с. 1510-1516.
14. Bhagavantam S., Venkatarayudu T. Infra-red spectros of compounds with spinel structures. - Proc. Ind. Acad. Sci. A., 1939, 9, N 224, p. 189-217.
15. Datta R., Roy R. Order-disorders in systems  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ - $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ - $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ . - Amer. Miner., 1968, 53, N 5/6, p. 1456-1475.
16. De Boor F., Van Saten L.H., Verway E.J.W. The electrostatic contribution to the lattice energy of some ordered spinels. - J. Chem. Phys., 1950, 18, N 3, p. 1032-1034.
17. Fabries J. Spinel-olivine geothermometry in peridotites from ultramafic complexes. - Contribs Mineral. and Petrol., 1979, 69, N 4, p. 329-337.
18. Goves D.J., Barrett F.M., Binns R.A., McQueen K.G. Spinel phases associated with metamorphosed volcanic-type iron-nickel sulfide ores from Western Australia. - Econ. Geol., 1977, 72, N 7, p. 1224-1245.
19. Gorter E.W. Saturation magnetization and crystal chemistry of ferrimagnetic oxides. - Philips Res. Repts, 1954, 9, N 2, p. 295-320.
20. Grines N.W., Collett A.J. Correlation of infrared spectra with structural distortions in the spinel series  $\text{Mg}(\text{Cr}_x\text{Al}_{2-x})\text{O}_4$ . - Phys. status solidi, 1971, 43, N 3, S. 591-599.
21. Hafner S. Metalloxyde mit Spinell-structur. -

- Schweiz. miner. and petrogr. Mitt., 1960, 40, N 1, S. 207–242.
22. Hafner S. Order-disorders and infra-red absorption. IV. The absorption of some metal oxides with the spinel structure. — Ztschr. Kristallogr., Kristallogenom., 1961, 115, N 2, S. 331–358.
  23. Liu L. A new high-pressure phase of spinel. — Earth and Planet Sci. Lett., 1978, 41, N 4, p. 398–405.
  24. Prendhomme I., Tarte P. Infra-red spectra of spinels. II. The experimental bases for solving the assignment problem. — Spectrochim. acta A, 1971, 27, N 6, p. 845–851.
  25. Prendhomme I., Tarte P. Infra-red spectra of spinels. III. The normal II–III spinels. — Spectrochim. acta A, 1971, 27, N 12, p. 1817–1835.
  26. Prendhomme I., Tarte P. Infrared spectra of spinels. IV. Normal spinels with a high valency cation. — Spectrochim. acta A, 1972, 28, N 1, p. 69–79.
  27. Robie R.A., Waldbaum D.R. Thermodynamic-properties of minerals and related substances at 248,15°K (25°C) and one atmosphere (1.013 bars) pressure and higher temperatures. — Geol. Surv. Bull., 1968, N 1259, p. 455.
  28. Roeder P.L., Campllell I.H., Jamieson H.E. A re-evaluation of the olivine-spinel geothermometer. — Contribs Mineral. and Petrol., 1979, 68, N 3, p. 325–3334.
  29. Snethlage R., Klemm D.D. Intrinsic oxygen fugacity measurements on chromites from the Bushveld complex and their petrogenetic significance. — Contribs Mineral. and Petrol., 1978, 67, N 2, p. 127–138.
  30. Tarte P., Prendhomme I. Li<sup>6</sup>–Li<sup>7</sup> isotopic shifts in the infrared spectrum of inorganic lithium compounds. II. Rhombohedral LiXO<sub>4</sub> compounds. — Spectrochim. acta A, 1970, 26, N 6, p. 747–754.
  31. Verwey E.J., Heilmann E.L. Physical properties and cation arrangement of oxides with spinel structures. — J. Chem. Phys., 1947, 15, N 1, p. 174–180.
  32. Waldron R.D. Infrared spectra of ferrites. — Phys. Rev., 1955, 99, N 3, p. 1727–1736.
  33. Wendlandt R.F., Eggler D.H. The origins of potassic magmas. 2. Stability of phlogopite in natural spinel lherzolite and in the system KAlSiO<sub>4</sub>–MgO–SiO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O–CO<sub>2</sub> at high pressures and high temperatures. — Amer. J. Sci., 1980, 280, N 5, p. 421–458.
  34. White E.B., De Angeles B.A. Interpretation of the vibrational spectra of spinels. — Spectrochim. acta A, 1967, 23, N 8, p. 985–995.

УДК 552.3; 550.360; 542.58

Л.Л. ПЕРЧУК

## СИСТЕМА ЩЕЛОЧНОЙ БАЗАЛЬТ–ВОДА. I. АНАЛИЗ ПРОДУКТОВ ОПЫТОВ ВБЛИЗИ ЛИКВИДУСА ПРИ $P = 15$ КБАР

Экспериментальное изучение этой системы началось с работы Г.С. Йодера и К.Э. Тилли [2], которые определили положение ликвидусов базальтов различного состава — щелочного, высокоглиноземистого и толеитового — в координатах<sup>1</sup>  $P_{H_2O}$ – $t$ . В дальнейшем проводились систематические исследования базальтовых расплавов в присутствии воды с самых различных точек зрения. Ряд работ был посвящен прецизионному определению растворимости воды в толеитовых и щелочных базальтовых расплавах до давления 8 кбар [5–9]. Однако теоретические исследования и расчетные оценки  $P_{H_2O}$  в глубинных расплавах базальтов показали, что содержание воды в них весьма низкое [4, 5, 8], и поэтому экспериментальное исследование системы базальт–вода практически приостановилось. В настоящее время главной задачей экспериментаторов в области базальтового и ультраосновного магматизма стало изучение свойств расплавов в широком интервале давления самыми различными методами. Особенно интенсивно такие исследования проводятся в Геофизической лаборатории

<sup>1</sup> Приняты следующие условные сокращения: *Am* — амфибол; *Bi* — биотит; *Spx* — клинопироксен; *Cal* — кальцит; *Fsp* — калиевый полевой шпат; *Pl* — ильменит; *Pl* — плагиоклаз; *Ol* — оливин; *Ser* — серпентин; *L* — расплав; *V* — водяной флюид; *C, cr* — кристаллы; *gl* — стекло; *r* — порошок базальта; *t* — температура, °C;  $P_{H_2O}$  — давление воды; *P* — общее давление;  $N_{H_2O}^L$  — концентрация воды в расплаве, вес.%;  $N_{Fe}^{Spx}$  — концентрация геденбергитового компонента в *Spx*, мол. %.

Таблица 1

Состав щелочного базальта обр. А-90 (в вес. %) и формулы сосуществующих в нем минералов

Окислы	Базальт	Элемент в формуле	Ol	Pl	
				основная масса	
SiO <sub>2</sub>	49,73	Na	0	0,54	
TiO <sub>2</sub>	2,10	K	0	0,05	
CaO	Не опр.	Ca	0,01	0,30	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,82	Mg	1,43	0	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,57*	Fe**	0,54	0,03	
	—	Mn	0,02	0	
MgO	6,41	Al	0	1,36	
MnO	0,16	Ti	0	0	
CaO	9,30	Si	1	2,66	
Na <sub>2</sub> O	3,45	Катионы	3,00	4,94	
K <sub>2</sub> O	1,34	O	4,00	8,00	
H <sub>2</sub> O*		Mg/(Mg + Fe)	0,73	—	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,33	Ca/(Ca + Na + Fe + Mg)	—	0,34	
Сумма	99,05				

\* Все железо как Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (аналитик Такехиро Коягучи).\*\* Все железо как Fe<sup>2+</sup>.

Института Карнеги, в лаборатории магматизма ИЭМ АН СССР, а также в лаборатории экспериментальной петрологии ГЕОХИ АН СССР.

С точки зрения познания свойств и структуры расплавов изучение системы базальт–вода может оказаться весьма перспективным. Поскольку положение ликвидусов в изобарических сечениях этой системы определяется уравнением Шредера, знание их точного положения на диаграмме  $T-X_{H_2O}$  однозначно определяет тепловой эффект фазового перехода твердое–жидкость. С другой стороны, изотермические сечения этих диаграмм дают возможность оценить объемный эффект этого перехода. Известно, что до давления 10 кбар минералом ликвидуса является оливин вне зависимости от состава базальта. Поэтому проекция ликвидусов на плоскость  $P-T$  в системе базальт–вода должны обладать приблизительно одинаковой производной  $dP/dT$ , так как состав  $Ol$  изменяется очень слабо. Выше 10 кбар минералом ликвидуса чаще всего становится  $Srx$  – сложный твердый раствор, состав которого определяется  $T$ ,  $P$  и составом базальта. Поэтому производная  $dP/dT$  не будет постоянной для ликвидусов различных типов базальтов. Вместе с тем, зная состав  $Srx$  на ликвидусе и состав жидкости при данных  $T$  и  $P$ , можно подойти к оценке термодинамических свойств силикатных расплавов вообще и базальтовых в частности. Тем более что в настоящее время очень много сделано по созданию термодинамической модели твердого раствора  $Srx$ . Таким образом, система базальт–вода может оказаться ключевой при создании термодинамической модели силикатного расплава. С этой целью мы провели комплекс экспериментальных исследований изобарического (15 кбар) сечения щелочной базальт–вода, результаты которого излагаются в этой статье. Определение положения ликвидуса в этом сечении связано с некоторыми трудностями. Кристаллизация  $Srx$  из водосодержащего расплава базальта, особенно при концентрации воды в расплаве выше 6–7 вес. %, начинается далеко от стабильного ликвидуса, т.е. в поле жидкость + кристаллы. В то же время полное плавление порошка исходного базальта иногда осуществляется метастабильно, т.е. в надликвидусной области, где должна существовать только жидкость. Иными словами, невозможно однозначно оценить положение ликвидуса щелочного базальта в присутствии воды подходом с двух сторон к линии этого лик-

Pl	Cpx		Fsp	Il
	основная масса	вкрапленники		
0,38	0,01	0,01	0,48	0
0,03	0	0	0,52	0
0,59	0,80	0,80	0,00	0
0	0,64	0,77	0,00	0,02
0,01	0,45	0,32	0,03	0,96
0	0,01	0,01	0,00	0,03
1,58	0,13	0,09	0,97	0,00
0	0,06	0,04	0,00	0,99
2,41	1,89	1,94	3,00	0,01
5,00	3,99	3,97	5,00	2,00
8,00	6,00	6,00	8,00	3,00
—	0,59	0,70	—	—
0,59	0,42	0,42	—	—

видуса на диаграмме состав—температура. Поэтому пришлось изучить кинетику плавления базальта путем детального исследования продуктов опытов на микронзонде. Это позволило однозначно найти ликвидус в рассматриваемой системе, следя за изменением состава  $Cpx$  при повышении  $N_{H, O}^L$  или температуры.

В качестве исходного материала использовали щелочной базальт А-90 из Кузнецкого Алатау, любезно переданный в наше распоряжение Е.Д. Андреевой. Это серая порода со слабо выраженной порфиричностью; вкрапленники представлены  $OI$ ,  $Cpx$  и редким криптопертитовым  $Fsp$ . Оливин нередко окаймлен клинопироксеном. В основной массе встречены  $Pl$ ,  $Cpx$ ,  $Cal$  (вторичный) и стекло, соответствующее по составу  $Fsp$ . Результаты рентгено-флуоресцентного анализа обр. А-90 и микронзондового анализа слагающих его минералов представлены в табл. 1.

Эксперименты проводили на установке типа цилиндр—поршень в камерах с диаметрами 0,5 и 0,75 дюйма. В качестве рабочих ячеек использовали ансамбли, составленные из внешней тальковой втулки, в которую вставлен графитовый нагреватель, изолированный от талька втулкой из пирекса; внутренняя часть нагревателя была снаряжена втулкой и пробками из мягкой керамики. Во втулку помещали рабочую ампулу и засыпали ее порошком из мягкой керамики. Через отверстие в верхней пробке вводили двухканальную термопарную соломку. Для регулировки и измерения температуры использовали платино-родиевую термопару. В ансамблях с внешним диаметром 0,5 дюйма использовали цилиндрический нагреватель, который обеспечивал вертикальный градиент температуры не более  $10^\circ$ , в ансамблях 0,75 дюйма — графитовый нагреватель с раскливающимися под углом  $3,1^\circ$  к торцам стенками, что обеспечивает вертикальный градиент температуры в рабочей зоне около  $5^\circ$  [7].

Регулировку температуры осуществляли высокоточным регулятором ( $\pm 1^\circ$ ), а измерение — с помощью милливольтметра с точностью  $\pm 0,5^\circ$ . Давление в ячейке определяли по давлению масла на манометре с приводом от внутреннего гидроцилиндра: система предварительно была откалибрована по равновесию альбит-жадеит + кварц и по фазовому переходу кварца в коэсит.

Для изучения рассматриваемой системы очень важно было задавать точные соотношения базальта и воды, предварительно удалив из базальтового порошка воду и углекислоту. С этой целью образец дробили в ступке, изготовленной из карбида вольфрама, а затем истирали в механическом истирателе до размера зерен в первые микрометры. Перед каждой серией опытов 1–2 г порошка помещали в графитовый тигель и выдерживали в печи с контролируемой атмосферой при  $f_{O_2} = 10^{-8}$  бар в течение 30 мин при  $1000^\circ\text{C}$ . Приготовленные таким образом порошки хранили в специальных бюксах в эксикаторе. Другую часть порошков при той же летучести кислорода переплавляли при  $1350^\circ\text{C}$  в стекло, которое затем истирали в пудру и хранили в специальных бюксах.

В качестве второго компонента системы использовали дистиллированную воду. Наиболее ответственной операцией было точное взвешивание ингредиентов. Для этого применяли весы фирмы "Mettler" (Швейцария), точность которых  $\pm 0,01$  мг.

Чтобы избежать потерь железа в ходе опыта, использовали серебряно-палладиевые ( $\text{Ag}_{70}\text{Pd}_{30}$ ) ампулы с внутренним диаметром 1,5 мм и толщиной стенок 0,1 мм. Для их изготовления нарезали соответствующую трубочку на части длиной 15 мм, и чтобы размягчить металл, обжигали в печи при  $1000^\circ\text{C}$  в течение 3–5 мин. Затем эти трубочки кипятили в течение 1 ч в 0,5 *M* растворе соляной кислоты для удаления возможной пленки – окарины, возникшей на внутренней их поверхности. После этого из трубочек извлекали ампулу путем заварки одного конца трубочки в парах воды.

В ампулу с известным весом закладывали заданное количество воды и взвешивали вместе с ампулой. Затем засыпали в нее определенную навеску исследуемого порошка базальта, заваривали ее и вновь взвешивали. Исходные соотношения воды и базальтового материала считали фиксированными, если в течение 10–15 мин заваренная ампула не теряла в весе при температуре  $110$ – $120^\circ\text{C}$ .

Поиск ликвидуса осуществлялся путем вариации навески воды в исходном составе системы при постоянных температуре и давлении. Поэтому в ходе одного опыта в ансамбль с внешним диаметром 0,5 дюйма помещали 2 ампулы, 0,75 дюйма – 4–5 ампул с различным соотношением воды и базальтового вещества. При вводе опытов в режим использовали так называемую процедуру "overpressure", которая была необходима для компенсации падения давления при размягчении и плавлении стекла в ходе нагрева.

Результаты опытов приведены в табл. 2. Количественные соотношения стекла и кристаллов оценивали на глаз, кристаллические фазы диагностировали оптически и изучали на микросонде "Camebax" методом расчета интенсивностей элементов, полученных на полупроводниковом детекторе. Из 50 удачных опытов лишь для 18 был проведен микросондовый анализ. На его основе построена кривая ликвидуса изученного базальта при переменном содержании воды в системе (рис. 1). Обоснование положения этой линии на диаграмме рис. 1 и является главным предметом этой статьи.

Как отмечалось выше, в табл. 1 приведены составы минералов, слагающих природный базальт обр. А-90 и использованных в опытах в качестве исходного материала. Обращает на себя внимание неоднородность  $\text{Cr}_x$  в этом образце.

Если в качестве исходного материала выбрано базальтовое стекло, то, как отмечалось выше, его кристаллизация начинается существенно ниже кривой ликвидуса. В то же время полное плавление прокаленного порошка породы зачастую происходит в заликвидусной-области либо прямо на ликвидусе. Примерами рассмотренных соотношений могут служить оп. 1–6 (табл. 2). В оп. 42 (1) и 79 (6)<sup>1</sup> исходный материал представлен стеклом, но оно не раскристаллизовалось в термодинамических условиях опытов. Лишь при параметрах оп. 77(4) начинается кристаллизация расплава, исходный материал которого был представлен стеклом. В то же время при параметрах оп. 46 (2), в исходной навеске которого содержание воды

<sup>1</sup> Здесь и далее использованы ссылки на порядковые номера опытов в табл. 2 в качестве второй цифры (в скобках).

Таблица 2

Результаты опытов в системе базальт (обр. А-90) – вода при давлении 15 кбар

№ п/п	№ опыта	Исходный материал	Навеска, мг		H <sub>2</sub> O, вес. %	t, °C	τ, мин	Фазовый состав gl и cr, %
			базальт	вода				
1	42	gl	7,01	1,73	19,79	990	134	100 gl
2	46	r	7,44	2,00	21,19	980	70	80 gl + 20 cr
3	50	r	10,18	2,43	19,27	990	120	95 gl + 5 cr
4	77	r → gl	10,93	1,62	12,91	1000	135	100 gl*
5	78	r	6,03	1,19	16,48	1000	135	70 gl + 30 cr
6	79	r → gl	11,07	2,12	16,07	1000	135	100 gl
7	80	r	12,24	1,92	13,56	1000	135	95 gl + 5 cr
8	82	gl	10,44	1,78	14,57	1005	70	80 gl + 20 cr
9	89	r	9,70	1,75	15,28	1005	70	80 gl + 20 cr
10	93	r	6,67	1,55	18,86	1015	65	100 gl
11	94	gl	6,42	1,79	21,80	1015	65	100 gl
12	68	gl	13,44	1,42	9,56	1170	75	100 gl
13	105	gl	11,12	0,89	7,41	1170	75	100 gl
14	87	gl	11,26	1,47	11,54	1050	95	97 gl + 3 cr
15	88	gl	13,73	1,24	9,97	1050	95	97 gl + 3 cr
16	85	gl	11,84	1,52	11,38	1080	85	100 gl
17	86	gl	9,59	1,28	11,78	1090	85	100 gl
18	83	gl	9,51	1,47	13,39	1050	180	99 gl + 1 cr
19	107	gl	10,28	1,48	12,59	1050	180	95 gl + 5 cr
20	109	r	11,54	1,86	13,88	1050	140	100 gl
21	106	gl	10,66	0,56	4,91	1170	120	100 gl
22	73	gl	11,71	0,79	6,32	1170	120	100 gl
23	117	gl	8,89	1,00	10,11	1090	105	100 gl
24	119	gl	16,79	1,58	8,60	1090	105	100 gl
25	76**	gl	10,65	0,92	7,95	1090	200	90 gl + 10 cr
26	112	r	9,98	1,08	9,76	1090	200	100 gl
27	104	gl	11,00	0,82	6,94	1090	200	90 gl + 10 cr
28	120	gl	9,74	0,57	5,53	1090	200	80 gl + 20 cr
29	111	gl	10,74	1,22	10,20	1070	180	100 gl
30	96	r	9,28	1,16	11,11	1070	180	97 gl + 3 cr
31	121	gl	11,79	1,55	11,62	1070	180	99 gl + 1 cr
32	123	r	12,55	1,75	12,24	1070	180	98 gl + 1 cr
33	103	gl	10,61	1,62	13,25	1070	180	100 gl
34	125	gl	10,01	1,60	13,78	1020	240	90 gl + 10 cr
35	128	gl	6,76	1,21	15,18	1020	240	95 gl + 5 cr
36	126	gl + r	7,22	1,42	16,44	1020	240	90 gl + 10 cr
37	127	gl + r	7,41	1,43	16,18	1020	240	90 gl + 10 cr
38	129	gl + r	7,41	1,35	15,41	1020	240	50 gl + 50 cr
39	122	r	7,17	1,23	14,64	1050	70	100 gl
40	124	r	10,41	1,83	14,95	1050	70	100 gl
41	100	gl → r	7,69	1,19	13,40	1090	120	100 gl
42	43	r	10,99	0,82	6,94	1170	60	100 gl
43	139	r	10,85	0,60	5,24	1170	60	100 gl
44	135	r	13,48	0,66	4,67	1170	60	100 gl
45	136	r	10,99	0,44	3,85	1170	60	95 gl + 5 cr
46	132	r	13,77	1,37	9,05	1090	120	99 gl + 1 cr
47	134	r	10,70	1,16	9,78	1090	120	100 gl
48	133	r	10,07	1,18	10,49	1090	120	100 gl
49	130	r	9,45	2,09	18,11	1020	120	100 gl
50	131	r	9,00	1,85	17,05	1020	120	80 gl + 20 cr
51	22	r	20,00	0,00	0,00	1286	120	98 gl + 2 cr

\* Несколько небольших кристаллов со слабой зональностью.

\*\* Капсула выдерживалась при параметрах эксперимента.

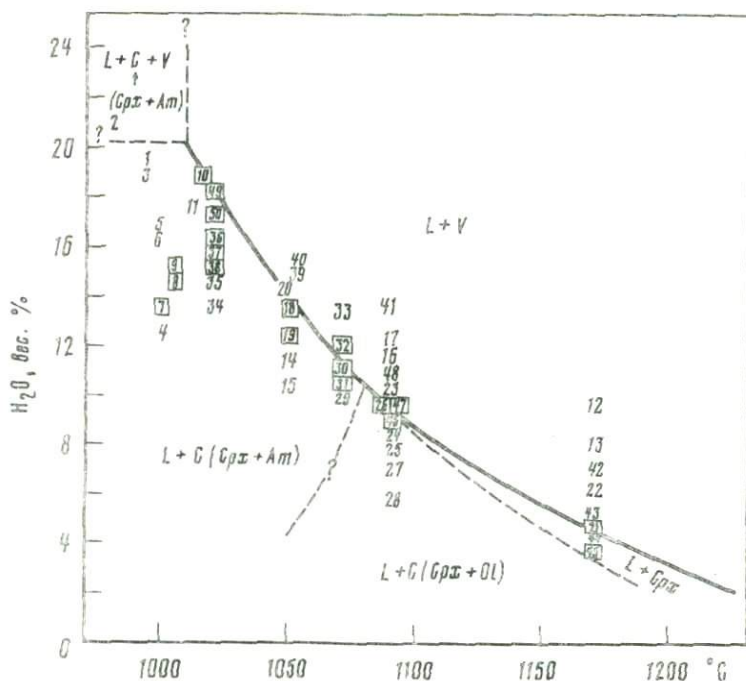


Рис. 1. Ликвидус в системе базальт (А-90)–вода, изученный при  $P = 15$  кбар подходом со стороны солидуса

Номера точек соответствуют порядковым номерам опытов в табл. 2; номера, заключенные в рамки, представляют опыты, продукты которых изучены на микрозонде

было на 8% выше, чем в оп. 77 (4), в стекле содержится около 20% стабильных кристаллов. Приблизительно столько же стабильных кристаллов  $Cpx$  и  $Am$  обнаружили в оп. 82 (8), где использовали стекло как исходный материал, т.е. степень раскристаллизации здесь существенно выше, чем в оп. 77 (4), в котором содержание воды на 1,5 вес. % ниже. Оп. 82 (8), 80 (7) и 89 (9) мало отличаются по параметрам, но характеризуются различием исходных материалов и процентным содержанием кристаллических стабильных фаз в продуктах реакций. Именно поэтому интересно было сравнить составы минералов, которые представлены сравнительно крупными (до  $100 \times 200$  мкм), оптически зональными кристаллами, часто правильной кристаллографической формы. Как выяснилось, оптическая зональность не всегда однозначно сопряжена с химической. Оптически хорошо просматриваются ядра зерен неправильной формы (обычно они содержат много мелких включений), окаймленные наростной зоной  $Cpx$ , что в целом создает таблитчатые очертания кристаллов. Это значит, что при данных условиях опыта  $Cpx$  стабилен, а ликвидус находится выше как по температуре, так и по содержанию воды в системе.

В продуктах оп. 89 (9) сохранились реликты  $Cpx$  из исходного порошка размером около 10 мкм. Средняя кристаллохимическая формула (из двух замеров) близка к данным, приведенным для  $Cpx$  в табл. 1:  $Na_{0,05}Ca_{0,82}Mg_{0,68}Fe_{0,4} \times Al_{0,08}Ti_{0,07}Cr_{0,01}Si_{1,90}O_6$ . Эти реликты обрастают менее глиноземистыми более магниальными зонами  $Cpx$  (рис. 2)<sup>1</sup>, причем характерно одностороннее разрастание

<sup>1</sup> Проведено около 400 микрозондовых анализов продуктов опытов. Результаты микрозондирования  $Cpx$  представлены на зарисовках зерен и в виде диаграмм, учитывающих наиболее переменные параметры состава – число атомов Al в кристаллохимической формуле и железистость  $N_{Fe}^{Cpx}$ . По запросу заинтересованных лиц автор может выслать полные аналитические данные.

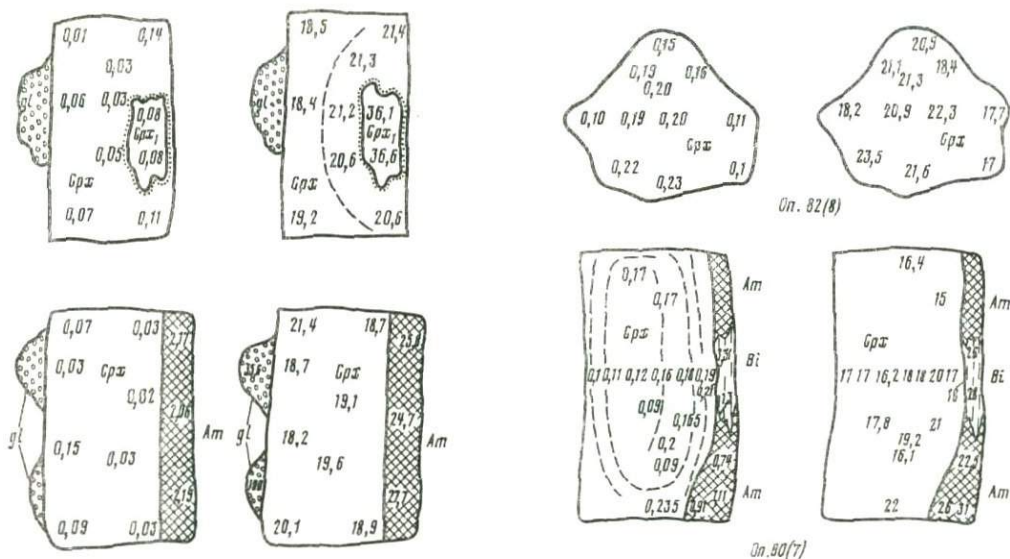


Рис. 2. Химическая зональность в зерне *Срх* из продуктов оп. 89 (1005°С, 15 кбар)

*Срх*, — реликтовый клинопироксен, значения меньше 3 — число единиц Al в формуле *Срх* и (или) *Ат*, более 15 — железистость ( $N_{Fe}$ ) каждого из этих минералов, размер зерен ~ 80 X 150 мкм

Рис. 3. Химическая зональность клинопироксенов в продуктах оп. 82 (8) и 80 (7) (см. табл. 2)

Значения цифр те же, что и на рис. 2; размер зерен ~ 100 X 200 мкм

зерен. В других случаях, где реликты не обнаружены, на смену безглиноземистым составам приходят чуть более насыщенные Al с некоторым увеличением  $N_{Mg}$ , что видно на рис. 2 (нижнее зерно *Срх*, которое, как и верхнее, представлено здесь в "глиноземистой" и "железистой" проекциях). Стекло на 80% раскристаллизовано в мелкие иглы *Ат* и чешуйки *Ві*. Иногда эти фазы окаймляют одну из сторон зерен *Срх*. Встречены и крупные зерна *Ат* (40 x 30 мкм), которые выросли в расплаве благодаря высокому содержанию воды в системе, т.е. являются стабильными, а не закалочными фазами. Состав такого *Ат* довольно однороден. Он отличается от закалочного, что видно из данных, приведенных в табл. 3.

Интересно сопоставить данные по составам *Срх* в оп. 82(8) и 80(7). Первый проведен, как отмечалось выше, с исходным материалом, представленным стеклом. Из расплава выкристаллизовались зерна таблитчатой и неправильной форм с четкой зональностью. В последних от центра к периферии немного возрастает магнетизальность и слегка снижается содержание глинозема (рис. 3); в таблитчатых наблюдается однонаправленный рост кристаллов с таким же распределением зон. Иначе говоря, кристаллизация начинается с более железистых и глиноземистых составов. Такая же картина наблюдается в *Срх* из оп. 80 (7), исходный состав которого был представлен базальтовым порошком. Реликты не обнаружены. *Срх* обрастает *Ат* и *Ві*, составы которых приведены в табл. 3. *Ат*, по-видимому, стабилен при данных параметрах системы, а стабильность биотита остается под вопросом. Скорее всего, он закалочный, так как составы *Ві* в кайме (см. рис. 3) и в мелких закалочных зернах приблизительно одинаковы.

Наблюдая за эволюцией *Срх* в ходе достижения равновесия в оп. 80(7) и 82 (8), можно заключить, что стабилен клинопироксен с  $N_{Fe} \approx 17$  и количеством Al в формуле 0,1, т.е.  $Na_{0,08}Ca_{0,79}Mg_{0,91}Fe_{0,37}Al_{0,1}Ti_{0,03}Cr_{0,02}Si_{1,825}O_6$ . Однако этот *Срх* — не минерал ликвидуса. По-видимому, он сосуществует с  $Am_{31}^1$ , содер-

<sup>1</sup> Здесь и далее подстрочный индекс обозначает железистость минерала.

Т а б л и ц а 3. Соотношения катионов стабильных амфиболов, биотитов, стекол и стабильных клинопироксенов из опытов при  $P = 15$  кбар

№ в табл. 2	№ опыта	Кайма	Зерно	Na	Mg	Al	Si
9 (1005° C)	89 ( <i>Am</i> )	-	+	0,66	3,39	1,79	6,13
		-	+	0,62	3,45	1,78	6,13
		-	+	0,69	3,43	1,93	5,99
		-	+	0,67	3,32	1,86	6,14
		-	+	0,57	3,27	1,99	6,02
		+	-	0,72	3,15	2,06	5,95
		+	-	0,63	3,10	2,19	5,93
		+	-	0,66	3,22	2,06	5,96
		-	Закалочный	0,72	2,67	2,35	5,66
7 (1000° C)	80 ( <i>Bi</i> )	Закалочный		0,03	1,95	1,21	3,19
		-	+	0,34	1,92	1,31	2,99
		-	+	0,58	2,57	2,08	5,97
		-	+	0,66	2,89	1,39	6,45
36 (1020° C)	126 ( <i>Am</i> )	Закалочный		0,43	2,81	2,44	6,30
		"	"	0,94	3,15	2,42	5,63
38 (1020° C)	129 ( <i>Am</i> )	-	+	0,71	1,14	2,68	7,66
		-	+	0,69	1,33	2,58	7,61
		-	+	0,77	1,39	2,90	7,37
		-	+	0,79	1,31	2,91	7,53
		-	+	0,81	3,12	1,89	5,89
50 (1020° C)	131 ( <i>Am</i> )	Закалочный		0,47	2,63	2,24	6,06
		+	-	0,31	1,28	2,18	6,28
49 (1020°)	130 ( <i>Am</i> )	Закалочный		0,71	1,76	2,59	6,15
		+	+	0,61	2,39	2,19	5,97
19 (1050° C)	107 ( <i>Am</i> )	+	-	0,48	2,36	2,19	6,69
		+	-	0,66	2,93	2,14	5,93
		+	-	0,63	2,64	2,12	6,04
30 (1070° C)	96 ( <i>Am</i> )	Закалочный		0,51	2,46	2,58	5,39
		"	"	0,56	2,75	2,47	5,48
		"	"	0,45	2,46	2,59	5,51
47 (1090° C)	134 ( <i>gl</i> )	-	-	0,09	0,25	1,13	2,82
		-	-	0,16	0,51	0,85	2,26
		-	-	0,23	0,87	0,80	1,89
21 (1170° C)	106 ( <i>gl</i> )	-	-	0,19	0,46	0,90	2,47
		-	-	0,18	0,46	0,88	2,50
		-	-	0,17	0,39	0,91	2,53
		-	-	0,16	0,46	0,88	2,51
		-	-	0,22	0,44	0,87	2,48
		-	-	0,19	0,51	0,86	2,47
		-	-	0,20	0,47	0,86	2,48
		-	-	0,20	0,47	0,86	2,48
45 (1170° C)	136 ( <i>gl</i> )	-	-	0,32	0,22	1,00	2,55
		-	-	0,30	0,22	1,00	2,56
		-	-	0,36	0,09	1,09	2,64
		-	-	0,33	0,21	1,01	2,54
Клинопироксены, стабильные вблизи ликвидуса							
(1005° C)		+	-	0,06	0,84	0,15	1,92
(1020° C)		+	-	0,04	0,87	0,22	1,85
(1070° C)		+	-	0,01	0,68	0,47	1,64
(1090° C)		+	-	0,01	0,65	0,44	1,90
(1170° C)		+	-	0,11	0,59	0,48	1,74

K	Ca	Fe	Mn	Ti	Cr	$\Sigma_{\text{кат}}$	$N_{\text{Fe}}$
0,13	1,60	1,07	0,00	0,22	0,00	15,0	24,0
0,16	1,56	1,08	0,02	0,20	0,02	15,02	23,8
0,13	1,56	1,05	0,02	0,17	0,03	15,0	23,4
0,11	1,60	1,09	0,03	0,18	0,00	15,00	24,6
0,15	1,69	1,03	0,04	0,20	0,04	15,00	23,9
0,15	1,54	1,09	0,04	0,30	0,00	15,00	25,8
0,15	1,51	1,19	0,02	0,26	0,02	15,00	27,7
0,18	1,60	1,06	0,03	0,22	0,02	15,00	24,7
0,16	1,55	1,52	0,02	0,35	0,00	15,00	36,2
0,63	0,07	0,71	0,01	0,17	0,00	8,00	27,6
0,51	0,08	0,69	0,02	0,14	0,00	8,00	26,4
0,13	2,03	1,16	0,08	0,39	0,00	15,00	31,0
0,00	2,78	0,84	0,02	0,24	0,04	15,00	22,5
0,26	1,54	0,99	0,04	0,19	0,00	15,00	26,3
0,13	1,61	0,84	0,06	0,21	0,02	15,00	20,9
0,26	1,35	0,96	0,02	0,26	0,02	15,00	45,7
0,37	1,16	0,97	0,02	0,24	0,02	15,00	42,0
0,17	1,41	0,69	0,11	0,19	0,00	15,00	33,3
0,19	1,37	0,64	0,04	0,21	0,02	15,00	32,8
0,57	0,87	1,51	0,03	0,30	0,00	15,00	32,3
0,15	1,61	1,54	0,03	0,27	0,00	15,00	36,9
0,42	1,92	2,08	0,08	0,41	0,04	15,04	61,9
0,19	1,53	1,69	0,07	0,38	0,03	15,00	48,7
0,11	1,74	1,54	0,06	0,37	0,02	15,00	39,8
0,15	1,49	1,30	0,03	0,30	0,02	15,01	35,5
0,16	1,59	1,24	0,01	0,33	0,00	15,00	29,6
0,17	1,66	1,32	0,09	0,33	0,00	15,00	33,3
0,16	1,65	1,72	0,06	0,46	0,01	15,00	41,1
0,21	1,65	1,38	0,08	0,41	0,01	15,00	33,4
0,17	1,68	1,69	0,03	0,40	0,02	15,00	40,7
0,04	0,42	0,21	0,00	0,04	0,01	5,00	—
0,05	0,51	0,53	0,02	0,11	0,01	5,00	50,96
0,04	0,50	0,53	0,02	0,12	0,00	5,00	37,9
0,07	0,45	0,36	0,01	0,08	0,01	5,0	0,25
0,08	0,44	0,36	0,01	0,09	0,00	5,0	0,44
0,07	0,51	0,32	0,02	0,08	0,00	5,0	0,45
0,08	0,47	0,33	0,02	0,09	0,00	5,0	0,42
0,08	0,47	0,34	0,00	0,09	0,00	5,0	0,43
0,09	0,46	0,34	0,00	0,08	0,00	5,0	0,40
0,08	0,48	0,34	0,01	0,08	0,01	5,0	0,42
0,11	0,33	0,35	0,01	0,11	0,00	5,0	0,25
0,11	0,36	0,35	0,00	0,10	0,00	5,0	0,25
0,13	0,22	0,36	0,00	0,11	0,00	5,0	0,25
0,10	0,33	0,36	0,00	0,11	0,00	5,0	0,25
Клинопироксены, стабильные вблизи ликвидуса							
0,00	0,81	0,19	0,01	0,02	0,01	4,01	0,18
0,00	0,75	0,23	0,01	0,03	0,02	4,02	0,12
0,00	0,81	0,27	0,01	0,12	0,01	4,02	0,28
0,00	0,73	0,23	0,00	0,03	0,01	4,00	0,23
0,00	0,72	0,33	0,01	0,04	0,01	4,02	0,28

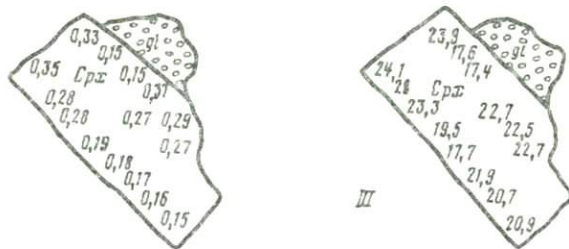


Рис. 4. Химическая зональность, развитая в трех зернах  $Srx$  из продуктов оп. 127 (37), проведенного при  $1020^{\circ}C$

Значения цифр те же, что и на рис. 2; размеры зерен: I –  $30 \times 70$ , II –  $20 \times 40$ ; III –  $50 \times 100$  мкм

жание Al в котором  $\sim 2$  на 15 катионов (см. табл. 3). На рис. 1 видно, что точки 7 и 8 достаточно далеки от ликвидуса, о чем говорит и относительно высокое содержание стабильных кристаллических фаз в продуктах опытов (см. табл. 2).

Рассмотрим изотермическое сечение  $1020^{\circ}C$ . Здесь проведена серия из пяти опытов: все пять ампул снарядили в одном ансамбле и выдержали 4 ч при заданных  $P-T$  параметрах (см. табл. 2, оп. 34–38). Эволюцию составов  $Srx$  проследили по хорошо выраженной оптической и химической зональностям. В качестве исходных материалов выбрали чистое стекло базальта обр. А-90 (см. табл. 2, оп. 34, 35), а в трех ампулах была смесь стекла с прокаленным порошком того же базальта. В продуктах оп. 35–37 во всех случаях обнаружили стабильные кристаллы  $Srx$  и  $Am$ . Картина зональности в  $Srx$  оказалась сложной: реликты не сохранились, но в ядрах зерен  $Srx$  встречены кристаллы  $Ol$  очень низкой железистости (12,4–13), резко отличной от состава  $Ol$  в природном исходном базальте (см. табл. 1). Вокруг этих ядер развивается зональный  $Srx$ . При этом первые зоны сложены низкоглиноземистым  $Srx$ , в крайних зонах содержание Al возрастает в 3 раза, но железистость практически не изменяется (18,3–18,5). Следовательно, можно предположить, что, как и в предыдущих опытах, при данной температуре начальная эволюция составов идет по линии снижения  $N_{Fe}$  и Al в  $Srx$ . Однако в дальнейшем диоксидовый минал вытесняется железистым чермакитом вплоть до появления составов с  $N_{Fe}^{Srx} = 24-28$  и содержанием Al 0,33–0,37 (на 4 катиона); это очень высокие содержания молекулы Чермака. На зарисовках (рис. 4) трех зерен из продуктов оп. 127 (37) (в котором обнаружен  $Ol_{12-13}$ ) видно, что преобладает однонаправленный рост зерен. С учетом оливинных ядер можно предположить, что имеет место инверсия в развитии зональности: первым развивается малоглиноземистый  $Srx_{19-18}$ , который затем "вытесняется" диоксидовым миналом, а этот, в свою очередь, – железистым чермакитом  $FeAl_2SiO_6$ .

В оп. 126 (36) и 129 (38) проанализированы амфиболы. В первом из них  $Am$  ничем не отличается от роговых обманок, изученных в предыдущих опытах (см. табл. 3).

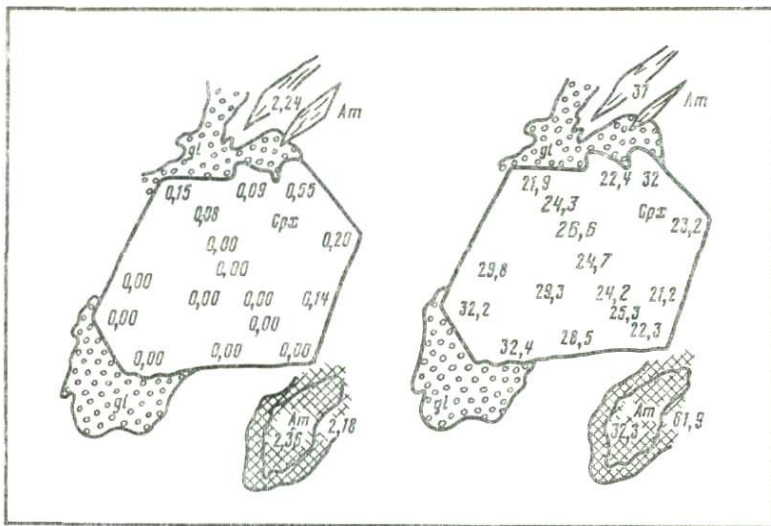


Рис. 5. Химическая зональность в зернах *Crx* и *Am* из оп. 131 (50)  
Значения цифр те же, что и на рис. 2; размеры крупных зерен 80 X 80 мкм

Однако в продуктах оп. 129 (38) обнаружили *Am* иного состава — более железистый и "кремнекислотный": в нем проявился изоморфизм  $2(\text{Fe}, \text{Mg}) \rightleftharpoons \text{Si}$  (см. табл. 3). Все четыре определения состава проведены в одном зерне размером 15 x 15 мкм, центральная часть которого более железистая. В то же время в продуктах оп. 131 (50) обнаружили *Am*, ядро которого соответствует составу  $\text{Am}_{32}$ , как и в краевой части зерна из оп. 129 (38). Вокруг этого зерна отчетливо развита существенно более железистая кайма (рис. 5; см. табл. 3), так что природа *Am* в продуктах рассмотренных опытов остается неясной, тем более что он широко распространен вместе с *Vi* как закалочная фаза.

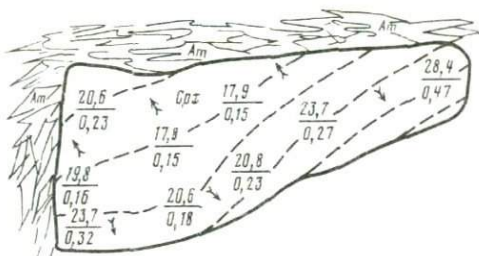
Итак, во всех изученных продуктах опытов независимо от состава исходного материала (стекло или смесь стекла с прокаленным порошком базальта) обнаружено от 5 до 50% кристаллов с хорошо развитой оптической и химической зональностью. Это значит, что кристаллизация стекла и перекристаллизация базальта осуществлялись в поле сосуществования кристаллов с жидкостью. В связи с этим чрезвычайно важное значение имеет микрозондовый анализ кристаллов из оп. 130 (49) и 93 (10).

В оп. 130 (49) обнаружили почти полную раскристаллизацию стекла с образованием  $\text{Am}_{40-49}$ , среди которого находится не более 1% стабильных кристаллов *Crx*. В приготовленном препарате для микрозонда удалось найти лишь одно зерно *Crx* неправильной формы, обросшее с одной стороны тонкой каймой  $\text{Am}_{40}$ . Состав *Crx* относительно выдержан: в зерне размером 20 x 15 мкм удалось сделать шесть определений состава и установить, что содержание Al в сумме катионов, равной 4, варьирует в пределах 0,11–0,22, а железистость — в пределах 16,8–20,8. Между этими двумя параметрами наблюдается слабая положительная связь, хотя зональность не установлена. Следуя установленной выше тенденции, можно допустить, что в равновесии с расплавом находился клинопироксен следующего состава ( $N_{\text{Fe}} = 20,8$ ):  $\text{Na}_{0,04}\text{Ca}_{0,75}\text{Mg}_{0,87} \times \text{Fe}_{0,23}\text{Mn}_{0,01}\text{Al}_{0,22}\text{Ti}_{0,03}\text{Cr}_{0,02}\text{Si}_{1,85}\text{O}_6$ . При этом состав расплава должен соответствовать составу исходного базальта, в котором растворено ~ 18 вес. % воды. Иначе говоря, этот опыт проведен в непосредственной близости к параметрам ликвидуса, о чем свидетельствуют не только незначительное число стабильных кристаллов, но и отсутствие в них оптической и химической зональности. Осталась неясной лишь природа каймы *Am*, состав которой немногим отличается от закалочного (см. табл. 3).



Рис. 7. Двусторонняя химическая зональность в зерне  $Cpx$  из продуктов субликвидусного оп. 96 (30)

В числителе —  $N_{Fe}^{Cpx}$ ; в знаменателе — содержание Al в расчете на 4 катиона; в этих же координатах построен график, иллюстрирующий закономерную связь глиноземистости и железистости в процессе роста зерна  $Cpx$  из расплава; размер зерна  $Cpx$   $10 \times 20$  мкм, оно окружено иглами закалочного  $Am$  и стеклом



не удалось. Данный опыт проведен при параметрах ликвидуса, но состав клинопироксена, равновесного со стеклом, остался неизвестен.

Пять опытов проведены при  $1070^\circ C$ . Эта серия также была поставлена в одном контейнере, в камере 3/4 дюйма. В трех из них (см. табл. 2, оп. 30–32) продукты опытов изучены на микрозонде. В оп. 121 (31) обнаружено несколько кристаллов  $Cpx$ , зональность в которых выражена слабо, а оптически вообще не наблюдается. Стекло на 40% раскристаллизовано в тонкие иголки  $Am$ .

В оп. 96 (30) удалось обнаружить (в препарате для микрозонда) лишь одно зерно  $Cpx$ , хотя при просмотре порошка под микроскопом наблюдали несколько мелких кристаллов неправильной формы со слабо выраженной оптической зональностью. Изученное зерно  $Cpx$  оказалось относительно небольшим ( $10 \times 20$  мкм) с двусторонне развитой химической зональностью ростовой природы. На рис. 7 видно, что зоны растут не параллельно удлинению кристалла, а как бы рассекая его. Возможно, что это результат косога среза зерна  $Cpx$ . Главная закономерность, вытекающая из семи анализов, сводится к тому, что между железистостью  $Cpx$  и содержанием в нем Al существует прямая связь. При этом краевые зоны зерна наиболее обогащены  $FeAl_2SiO_6$ . Представленному и, по-видимому, равновесному на ликвидусе составу  $Cpx$  соответствует кристаллохимическая формула  $Na_{0,01}Ca_{0,81}Mg_{0,68}Mn_{0,01} \times Fe_{0,27}Ti_{0,12}Al_{0,47}Si_{1,64}O_6$ .

В продуктах закалки стекла наиболее представительной фазой является  $Am$ . В табл. 3 приведены его составы. Они ничем не отличаются от приведенных там же составов амфиболов, кристаллизация которых происходила при более низких температурах. Следует лишь отметить, что вычисленные составы продуктов оп. 96 (30) соответствуют  $Am$ , непосредственно окаймляющему зерно изученного клинопироксена.

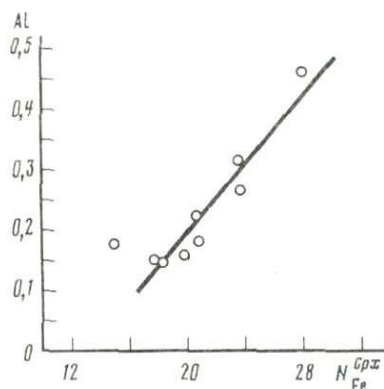
Наряду с амфиболом в порошке из оп. 96 (30) встречено около 30% стекла, химический состав которого (в вес. %) следующий:

$SiO_2$  — 63,0;  $Al_2O_3$  — 19,5;  $TiO_2$  — 2,8;  $Cr_2O_3$  — 0,2;  $MgO$  — 0,0;

$FeO$  — 5,0;  $MnO$  — 0,2;  $CaO$  — 8,2;  $Na_2O$  — 0,7;  $K_2O$  — 0,4.

Очевидно, что это стекло приблизительно отражает состав основного плагиоклаза. Иначе говоря, феррические компоненты при закалке практически полностью связываются с  $Am$ , а каркасный силикат не кристаллизуется, оставаясь в виде стекла.

При температуре  $1090^\circ C$  проведено несколько серий опытов с различными исходными материалами. Достоверная кристаллизация расплава отмечена лишь в оп. 104 (27) при содержании воды 6,94 вес. %. Около 10% кристаллов обнаружено и в продуктах оп. 76 (25), в котором содержание воды составляет 7,95 вес. %. Однако эта концентрация весьма условна, так как ампула с данной смесью трижды



находилась в экспериментах при разных параметрах с общей выдержкой около 9 ч. Не исключено, что часть воды в навеске восстановилась или ушла из ампулы. В любом случае ликвидус должен фиксироваться при более высокой концентрации  $H_2O$  в базальтовом расплаве. Уже при 9,05 вес. %  $H_2O$  в продуктах оп. 132 (46) наблюдалось лишь несколько стабильных кристаллов *Srx* и титаномагнетита. Клинопироксены почти не зональны: так, содержание Al в центральной части одного зерна составляет 0,17 на 4 катиона, а  $N_{Fe}^{Cpx} = 26,5$ ; в крайних частях зерна Al — 0,17–0,19,  $N_{Fe}^{Cpx} = 20$ –22. Титаномагнетит имеет такой состав:  $Fe_{2,01}Ti_{0,62}Mg_{0,21}Al_{0,08} \times X Mn_{0,02}Cr_{0,01}Si_{0,10}O_4$ . Любопытно, что этот магнетит составляет приблизительно половину всех кристаллов, которые удалось обнаружить в препарате. Стекло неоднородное, в некоторых местах приближается по составу к анортиту:

Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe	Mn	Ti	Cr
0,13	0,58	0,95	2,37	0,26	0,20	0,38	0,02	0,11	0,0
0,00	0,0	1,78	1,87	0,00	1,18	0,13	0,02	0,00	0,02

Оптически установлено обрастание оливина каймами клинопироксена. Однако в препарате для микрозонда такое сложное зерно вывести на полированную поверхность не удалось.

В оп. 112 (26) оптически установлены лишь три кристалла *Srx* без видимой зональности, а остальной материал представлен стеклом, раскристаллизованным на 30%. Определить состав *Srx* на микрозонде не удалось. Однако содержание воды 9,76 вес. % (см. табл. 2) соответствует оксидусу базальта обр. А-90 при данных *P*–*T* параметрах эксперимента. Такое же содержание воды было в оп. 134 (47), где также обнаружено незначительное число кристаллов. В ядрах некоторых *Srx* встречен оливин, а в одном из них — стекло. Вместе с тем впервые найдено крупное (120 × 70 мкм) зерно оливина, лишь с одной стороны окаймленное клинопироксеном (рис. 8). Размер участка зарисовки довольно значителен — 250 × 100 мкм. Поэтому удалось достаточно детально изучить состав фаз. При просмотре зерна *Ol* в растре оказалось, что один из его краев имеет оторочку (см. рис. 8), состоящую из весьма гомогенного зерна серпентина  $(Mg_{2,34}Fe_{0,66})_3Si_2O_7 \cdot 2H_2O$ ; скорее всего, он закалочный. Это единственный случай, когда *Ol* окаймляется серпентином при  $t > 1000^\circ C$ . Более того, *Ser* практически не встречается в продуктах закалки даже при более низких значениях температуры. В этом же опыте проведены три анализа стекла (см. табл. 3). Хотя составы определены в непосредственной близости от зерен *Srx*, состав стекла весьма гетерогенный, приближающийся в некоторых случаях то к составу *Pl*, то к составу *Srx*. Вероятно, это свидетельствует о зародышеобразовании кристаллов вблизи ликвидуса, т.е. здесь идет процесс кластеризации расплава, его дифференциация в соответствии с фазовым составом в предликвидусных условиях *P*, *T* и  $N_{H_2O}^L$ .

Рассмотрим результаты опытов, проведенных при  $1170^\circ C$ . Это предельная температура, при которой можно было ставить опыты в серебро-палладиевых ампулах без потерь железа в их стенки. Материал стенок ампулы неоднократно анализировали на присутствие железа, и ни в одном случае следы этого металла в сплаве  $Ag_{70}Pd_{30}$  не обнаружены.

Ликвидус при данной температуре можно найти подходом с двух сторон, т.е. определить точку начала выпадения кристаллов из расплава и конца плавления породы. Именно такие результаты получены в оп. 106 (21) и 135 (44). Содержание воды в обоих случаях практически одинаковое (см. табл. 2). В оп. 106 (21) при просмотре под микроскопом всех его продуктов установлено, что они состоят из оптически гомогенного стекла, в которое включены четыре кристаллика *Srx*. Размеры кристаллов приблизительно одинаковые — 10 × 20 мкм. Проанализировать их не удалось, так как ни один из них не попал в срез полированного препарата. Семь микрозондовых анализов стекла показали весьма высокую степень его гомо-

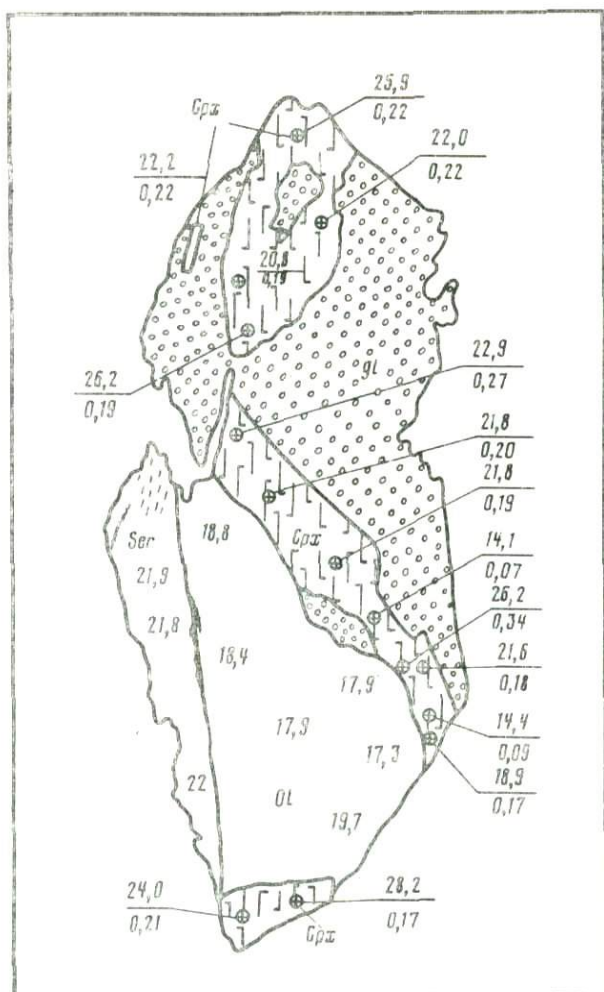


Рис. 8. Ассоциация оливина с клинопироксеном в продуктах оп. 134 (47), проведенного при 1090°С

В числителе —  $N_{Fe}^{Cpx}$ ; в знаменателе — содержание Al в Cpx в расчете на 4 катиона; для оливина указана только железистость; размер участка зарисовки 250 × 100 мкм

гености (см. табл. 3), а средний состав (в вес. %) очень близок к составу исходной породы обр. А-90 (сравн. с составом базальта в табл. 1): SiO<sub>2</sub> — 53,24; TiO<sub>2</sub> — 2,37; Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 0,08; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 15,96; FeO — 8,71; MgO — 6,53; MnO — 0,03; CaO — 9,39; Na<sub>2</sub>O — 2,04; K<sub>2</sub>O — 1,33 (пересчитано без учета воды).

Исходный состав оп. 135 (44) был представлен прокаленным порошком породы. Однако при параметрах эксперимента он полностью расплавился: в стекле не обнаружили ни одного кристалла Cpx, а его состав аналогичен приведенному выше для оп. 106 (21). Таким образом, содержание H<sub>2</sub>O в точке ликвидуса при 1170°С и 15 кбар составляет ~ 4,8 вес. %. Поскольку оно установлено подходом с двух сторон, представляет интерес проследить за формированием зональности Cpx в предликвидусной области, изученной в оп. 136 (45).

В оп. 136 (45) содержание кристаллов в стекле не превышает ~ 5%. Стекло относительно гомогенное (см. табл. 3) сравнительно с исходным порошком, отличается более высокой магнизиальностью и повышенным содержанием K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Этот состав соответствует остатку от выпадения из расплава Cpx и небольшого количества

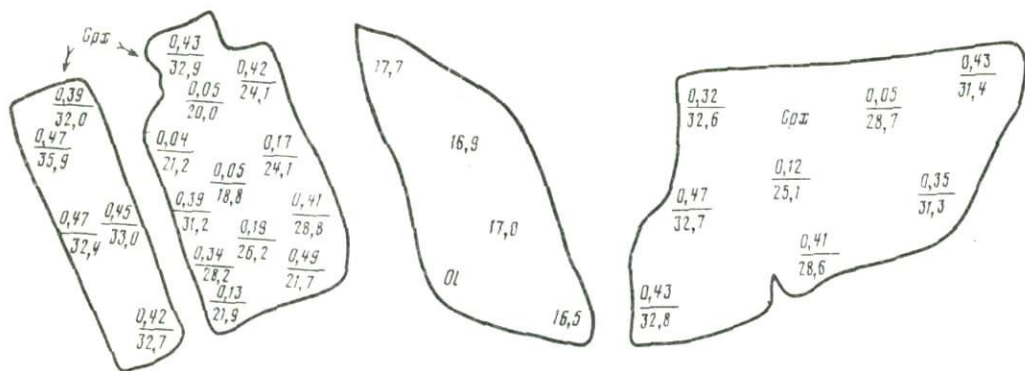


Рис. 9. Характер развития зональности в клинопироксенах из оп. 136 (45)

Значения больше 10 – железистость, меньше 1 – содержание Al в кристаллохимической формуле, рассчитанной на 4 катиона

оливина, обнаруженного в стекле вместе с клинопироксеном, но не окаймленного последним. Состав его весьма выдержанный, зональность не отмечается. По результатам четырех анализов состав *Ol* может быть выражен следующей кристаллохимической формулой:  $Mg_{1,65}Fe_{0,35}Mn_{0,01}Ca_{0,01}Si_{0,99}O_4$ . Железистость варьирует в пределах 16,9–17,7.

Как отмечалось выше, наибольший интерес в этом опыте представляет развитие зональности в *Srx* как ключ к расшифровке этого процесса в более низкотемпературных опытах, где подход к ликвидусу осуществлен лишь со стороны солидуса. В четырех зернах различного размера (75 × 150 мкм и мельче) провели микрозондовый анализ в 30 точках. Характер зональности повсеместно одинаковый (рис. 9): центральные части зерен представлены низкоглиноземистым и относительно магnezильным *Srx*, а края имеют повышенное содержание молекулы Чермака ( $FeAl_2SiO_6$ ). Иначе говоря, закономерность формирования оптической и химической зональности *Srx* в предликвидусной области базальта при разных значениях температуры одна и та же: равновесные с расплавом (стеклом) составы обогащаются сначала диоксидным миналом, а затем в них возрастают глиноземистость и железистость. Эта закономерность показана на диаграмме *a* рис. 10.

Оп. 22 (51) проведен в графитовой ампуле без воды. Безводный ликвидус установлен при температуре 1294°C подходом с двух сторон. Однако в продуктах данного опыта присутствуют кристаллы *Srx* со слабой оптической зональностью. Попытка изучить их с помощью микрозонда оказалась неудачной: на поверхность полированного препарата не попал ни один кристаллик *Srx*. Стекло очень однородное и близко по составу к исходному природному базальту обр. А-90. Повышение температуры приблизительно на 150°C вдоль субликвидусной области постепенно приводит к гомогенизации расплава (стекла), равновесного с кристаллами *Srx*. На рис. 11 представлена гистограмма, иллюстрирующая гомогенность расплава (стекла) по  $SiO_2$  в двух опытах, выполненных при различных температурах. При 1170°C расплав очень однороден, тогда как при 1115°C он преимущественно состоит из двух фаз – закалочного *Am* и плагиоклазового кластера. Это свидетельствует о том, что в рассматриваемой субликвидусной области кластеризация расплава резко возрастает с понижением температуры. При этом амфибол, обладающий при данных параметрах высокой кристаллизационной способностью, реализует свой кластер в виде кристаллической фазы, тогда как плагиоклазовый остается закаленным в виде стекла.

Таким образом, изучение системы щелочной базальт–вода при давлении 15 кбар позволяет сделать следующие выводы.

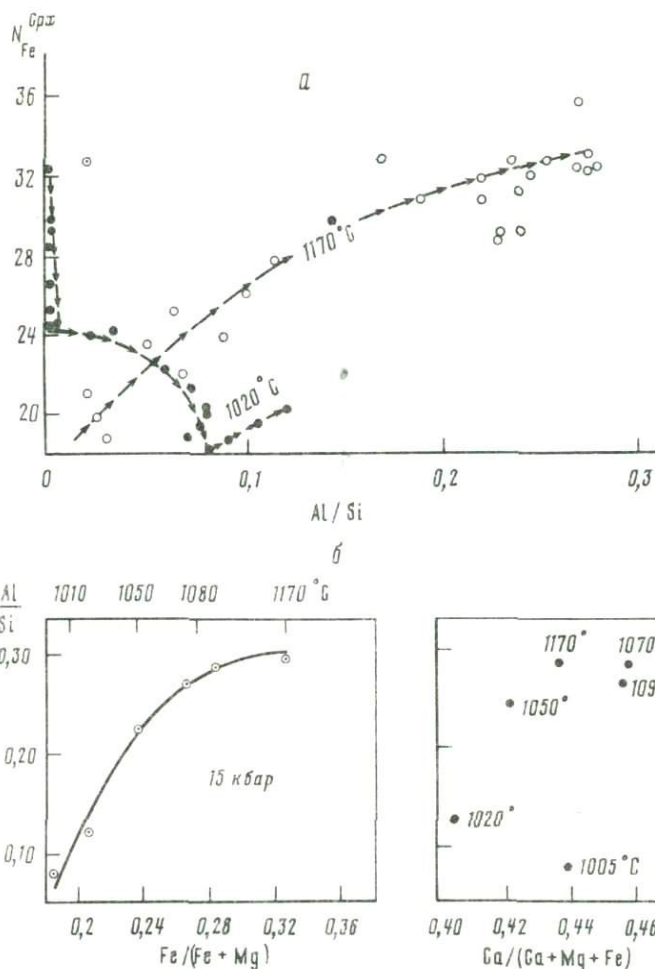


Рис. 10. Составы клинопироксенов в близиквидусных условиях системы базальт–вода при давлении 15 кбар и разных значениях температуры

*a* – развитие зональности  $Cpx$  в ходе достижения равновесия при 1020 и 1170°С; *б* – связь состава  $Cpx$  с температурой вблизи ликвидуса системы базальт–вода

1. Положение ликвидуса в координатах температура–содержание воды может быть определено подходом с двух сторон лишь при низких концентрациях  $H_2O$  (до ~ 6 вес. %). При повышении концентрации воды и снижении температуры кристаллизация стекла осуществляется в метастабильной области, т.е. в поле  $C+L$ .

2. Подход к ликвидусу со стороны солидуса возможен путем изучения зональности  $Cpx$ : чем ближе состав системы (в отношении содержания  $H_2O$ ) к ликвидусу, тем выше содержание  $FeAl_2SiO_6$  в  $Cpx$  при каждой данной температуре.

3. С возрастанием температуры намечается положительная корреляция между  $Al$  и  $Fe$  в клинопироксене вблизи кривой ликвидуса системы базальт–вода при  $P = 15$  кбар (рис. 10, б). Эта положительная связь обусловлена вхождением  $Al$  в четверную координацию вместо  $Si$  и снижением эффективной электроотрицательности кислорода в тетраэдре.

4. Исчезновение зональности в клинопироксене коррелируется со снижением содержания его кристаллов в продуктах опыта. Следовательно, ликвидус в системе базальт–вода может быть определен подходом с одной стороны, т.е. из области кристаллы + расплав.

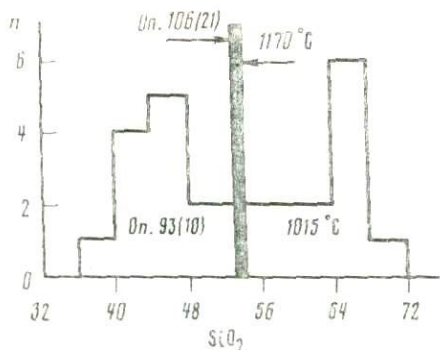


Рис. 11. Сопоставление степени гомогенности стекол (по  $\text{SiO}_2$ ) в продуктах двух опытов, проведенных при разных значениях температуры

5. Микронзондовый анализ продуктов опытов, проведенный при давлении 15 кбар, показал, что в приликвидусной области можно проследить полную эволюцию изменения минерального состава фаз в ходе достижения равновесия, которое осуществляется в течение 1 ч и менее.

Реликты исходного  $\text{Crx}$  обрастают каймами более магниезильного и менее глиноземистого

клинопироксена, а последний — каймами более железистого и глиноземистого, т.е. в  $\text{Crx}$  растет содержание минала  $\text{FeAl}_2\text{SiO}_6$ .

В продуктах опытов, проведенных в непосредственной близости от ликвидуса (оп. 10, 18, 47, 45 и др.), обнаружен оливин; ниже  $1090^\circ\text{C}$  он слагает ядра  $\text{Crx}$  и не соприкасается со стеклом, а при этой температуре и выше  $\text{Ol}$  контактирует с  $\text{Crx}$  и стеклом. Состав найденного  $\text{Ol}$  резко отличается повышенной магниезильностью от исходного. Это может свидетельствовать о том, что рекристаллизация породы в поле  $\text{C} + \text{L}$  осуществляется таким образом, что сначала появляется  $\text{Ol}$ , который затем замещается  $\text{Crx}$  (при прочих равных условиях).

При  $t \geq 1090^\circ\text{C}$  стабильная ассоциация  $\text{Crx} + \text{Ol} + \text{L}$  появляется почти у самой линии ликвидуса.

Вопрос об амфиболе как минерале ликвидуса остается открытым.

Автор благодарит Р.А. Ишбулатова за ряд полезных редакционных замечаний.

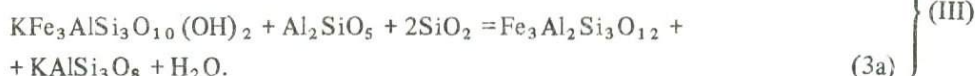
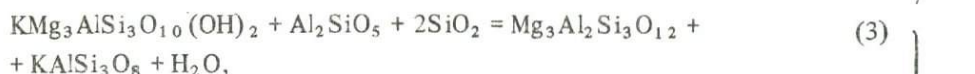
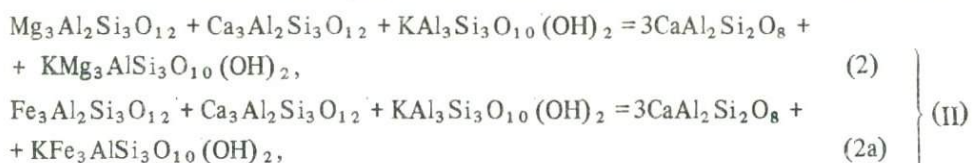
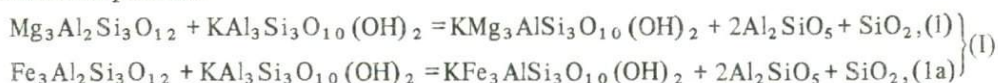
#### ЛИТЕРАТУРА

1. Бернем К.В. Гидротермальные флюиды магматической стадии. — В кн.: Геохимия гидротермальных рудных месторождений. М.: Мир, 1970, с. 40–74.
2. Йодер Г.С., Тилли К.Э. Происхождение базальтовых магм. М.: Мир, 1965. 135 с.
3. Перчук Л.Л. Термодинамический режим глубинного петрогенеза. М.: Наука, 1978. 300 с.
4. Перчук Л.Л., Аранович Л.Я., Косякова Н.А. Термодинамические модели зарождения и эволюции базальтовых магм. — Вестн. МГУ. Сер. 4, Геология, 1962, № 4, с. 3–35.
5. Хитаров Н.И., Кадик А.А., Лебедев Е.Б. Растворимость воды в расплаве базальта. — Геохимия, 1968, № 7, с. 763–772.
6. Hamilton D.L., Burnham C.W., Osborn E.F. The solubility of water and effects of oxygen fugacity and water content of crystallization in mafic magmas. — J. Petrol., 1964, 5, N 1, p. 102–110.
7. Kushiro I. Changes in viscosity and structure of melt of  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  compositions at high pressures. — J. Geophys. Res., 1976, 81, p. 6347–6350.
8. Muenow D.W., Graham D.C., Liu N.W.K., Delany J.R. The abundance of volatiles in Hawaiian tholeiitic submarine basalts. — Earth and Planet. Sci. Lett., 1979, 42, p. 71–76.
9. Nesbitt R.W., Hamilton D.H. Crystallisation of an alkaliolivine basalt under controlled  $\text{P}_{\text{O}_2}$ ,  $\text{P}_{\text{H}_2\text{O}}$  conditions. — Phys. Earth and Planet. Inter., 1970, 3, p. 309–315.
10. Перчук Л.Л. The effect of temperature and pressure on the equilibrium of natural iron-magnesium minerals. — Intern. Geol. Rev., 1969, 11, N 8, p. 875–901.

БИОТИТ-ГРАНАТОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В МЕТАПЕЛИТАХ.  
I. ТЕРМОДИНАМИКА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ  
И МИНАЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

## ВВЕДЕНИЕ

Идея использования многоминеральных ассоциаций с участием биотита и граната для оценки  $T-P$  условий метаморфизма родилась довольно давно [8, 15, 25]. Она основана на том факте, что в условиях равновесия при фиксированных температуре и давлении составы биотита и граната также фиксированы вследствие протекания минальных реакций



Равновесия (1) и (1a) соответствуют ассоциации<sup>1</sup>  $Bi + Gr + Mu + \text{Al}_2\text{SiO}_5 + Oz$  (I); (2) и (2a) —  $Bi + Gr + Mu + Pl$  (II); (3) и (3a) —  $Bi + Gr + Ort + \text{Al}_2\text{SiO}_5 + Qz$  (III), причем последние два, помимо  $T$  и  $P$ , зависят также и от значения  $f[\text{H}_2\text{O}]$ .

Первые калибровки равновесий (I), проведенные с помощью метода фазового соответствия [8, 15], были основаны на оценках давления по диаграмме фазовых переходов  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  [7, 41] и оценках температуры по теоретическому варианту биотит-гранатового термометра [7]. При этом биотит рассматривался в виде простейшего бинарного твердого раствора флогопит-аннит, а гранат — как раствор альмандин-пироп. В [9] была предпринята попытка рассчитать на основании равновесий, аналогичных (I), термодинамические свойства биотита более сложного состава, соответствующего по глиноземистости и титанистости среднестатистическому биотиту из алюмосиликатных пород. Такой подход ближе отвечает равновесиям природного  $Bi$ , однако он все же не отражает важной особенности этого минерала — изменчивости его глиноземис-

<sup>1</sup> Приняты следующие условные сокращения. Символы минералов: *Alm* — альмандин; *An* — анортит; *And* — андалузит; *Ann* — аннит; *Bi* — биотит; *Cor* — кордиерит; *Gr* — гранат; *Gros* — грюссляр; *Ky* — кyanит; *Mu* — мусковит; *Ort* — щелочной полевой шпат; *Phl* — флогопит; *Pl* — плагиоклаз; *Py* — пироп; *Qz* — кварц; *Sil* — силлиманит; *Spes* — спессартин. Термодинамические переменные:  $T$  — температура, К;  $t$  — температура, °С;  $P$  — давление, бар;  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $1,987 \text{ кал} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ ;  $a[i]$  — активность  $i$ -го минала;  $X[i]$ ,  $X[i, j]$  — мольная доля  $i$ -го компонента в  $j$ -й фазе;  $f[\text{H}_2\text{O}]$  — летучесть  $\text{H}_2\text{O}$  во флюиде, бар;  $\gamma[i, j]$  — коэффициент активности  $i$ -го компонента в  $j$ -й фазе;  $\Delta G(N)$  — приращение свободной энергии Гиббса  $N$ -й реакции, кал;  $\Delta V(N)$  — объемный эффект  $N$ -й реакции,  $\text{кал} \cdot \text{бар}^{-1}$ ;  $G^e[i]$  — парциальная молярная избыточная свободная энергия Гиббса компонента  $i$ ;  $\text{кал} \cdot \text{моль}^{-1}$ ;  $He$  — интегральная молярная энтальпия смешения,  $\text{кал} \cdot \text{моль}^{-1}$ ;  $Se$  — интегральная избыточная энтропия,  $\text{кал} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ ;  $Ve[i]$  — избыточный парциальный молярный объем минала  $i$ ,  $\text{кал} \cdot \text{бар}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ .

тости, титанистости и содержания гидроксила в зависимости от степени метаморфизма [14].

В предлагаемой работе мы попытались учесть эту изменчивость, как и вариации важнейших параметров состава других минералов, слагающих ассоциации (I)–(III), опираясь на модельные представления о твердых растворах, согласующиеся с экспериментальными данными по равновесиям и структуре этих минералов.

Вторая задача, возникающая при количественной оценке условий равновесия реакций (I)–(III), – это расчет соответствующих значений  $\Delta G^0$ . Мы проведем его, основываясь на новых экспериментальных данных по реакции Fe-Mg обмена между *Bi* и *Gr*, а также по реакции разложения анортита на гроссуляра, силикат глинозема и кварца.

#### ТЕРМОДИНАМИКА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

**Биотит.** Минерал представляет собой многокомпонентный твердый раствор, общая формула которого  $[Na, K, \square] \{Mg, Fe^{2+}, Mn, Fe^{3+}, Al, Ti, \square\}_3 (Al, Si)_4 O_{10} (O, OH, F)_2$ , где  $\square$  – катионные вакансии на позициях с координационным числом 12 и 6.

Конфигурационный вклад в активность флогопитового и аннитового минералов *Bi* можно вычислить на основе ионной модели многопозиционного твердого раствора [13, 4, 33].

Обозначим  $\Omega$  – число возможных конфигураций твердого раствора *Bi* некоторого произвольного состава;  $\Omega_1$  ( $\Omega_2$ ) – число возможных конфигураций этого раствора после добавления к нему одной "молекулы" флогопита ( $\Omega_2$  – соответственно аннита). Тогда в соответствии с [13, 33]

$$a [Phl] = K [Phl] \Omega / \Omega_1; \quad a [Ann] = K [Ann] \Omega / \Omega_2, \quad (4)$$

где  $K [Phl] = K [Ann]$  – нормировочный множитель, находимый из условия  $a [i] = 1$  для чистого минерала *i*.

Мы проведем подсчет  $\Omega$  и  $\Omega_1$  ( $\Omega_2$ ) для упрощенного случая твердого раствора флогопит–истонит  $K(Mg, Al)_3 (Al, Si)_4 \cdot O_{10} (OH)_2$  (для  $\Omega_2$  это соответственно аннит–сидерофиллит), который легко распространяется на *Bi* с замещениями, описываемыми общей формулой

$$\Omega = \frac{(N_{Mg} + N_{AlIV})!}{N_{Mg}! N_{AlIV}!} \frac{(N_{AlIV} + N_{Si})!}{N_{AlIV}! N_{Si}!}, \quad (5)$$

$$\Omega_1 = \frac{(N_{Mg} + N_{AlIV} + 3)!}{(N_{Mg} + 3)! N_{AlIV}!} \frac{(N_{AlIV} + N_{Si} + 4)!}{(N_{AlIV} + 1)! (N_{Si} + 3)!}. \quad (6)$$

Учитывая, что при  $N \gg b$   $\frac{(N+b)!}{N!} \approx N^b$ , получим

$$\frac{\Omega}{\Omega_1} = \frac{N_{Mg}^3}{(N_{Mg} + N_{AlIV})^3} \frac{N_{AlIV} N_{Si}^3}{(N_{AlIV} + N_{Si})^4} = X^3 [Mg] X [Al^{IV}] X^3 [Si]. \quad (7)$$

В чистом флогопите  $X [Al^{IV}] = 1/4$ ,  $X [Si] = 3/4$ ,  $X [Mg] = 1$ , и  $a [Phl] = 1$ , откуда находим:

$$K = 4(4/3)^3,$$

$$a [Phl] = K \frac{\Omega}{\Omega_1} = X^3 [Mg] n [Al^{IV}] \left( \frac{n [Si]}{3} \right)^3, \quad (8)$$

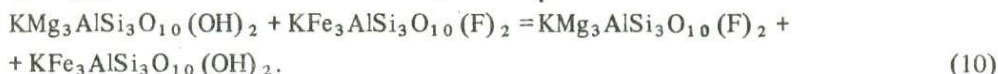
$$a [Ann] = K \frac{\Omega}{\Omega_2} = X^3 [Fe] n [Al^{IV}] \left( \frac{n [Si]}{3} \right)^3. \quad (8')$$

При выводе (8) и (8') мы учитывали замещения только на октаэдрических и тетраэдрических позициях. Если учесть возможность замещений в межслоевых двенадцативершинниках и анионных группах, то выражение активности рассматриваемых миналов преобразуется:

$$a [Phl] = X [K] X^3 [Mg] n [Al (IV)] \left( \frac{n [Si]}{3} \right)^3 X^2 [OH], \quad (9)$$

$$a [Ann] = X [K] X^3 [Fe^{2+}] n [Al (IV)] \left( \frac{n [Si]}{3} \right)^3 X^2 [OH]. \quad (9')$$

Значительно труднее оценить вибрационный вклад в избыточную энергию (и активность) миналов твердого раствора *Bi*. Этот вклад можно условно разделить на две составляющие: 1) неидеальное взаимодействие атомов на отдельных типах позиций (например,  $Fe^{2+}$  и Mg в октаэдрах); 2) "обменное" взаимодействие, связанное с установлением внутренних равновесий атомов, находящихся на разных позициях, как, например, равновесие F- и OH-миналов флогопита и аннита:



Рассмотрим каждую из этих составляющих.

Взаимодействие K и Na в *Bi* экспериментально не охарактеризовано. Мы примем  $\gamma [K, Bi] = 1$ . Такое допущение может вызвать лишь очень небольшую и систематическую ошибку при анализе равновесий (I)–(III), поскольку значения  $X [K, Bi]$  в рассматриваемых ассоциациях близки к 1 и их вариации невелики (обычно  $0,75 \leq X [K, Bi] \leq 0,82$  [14]).

Твердый раствор Fe–Mg в *Bi* близок к идеальному. Это подтверждается экспериментальными данными по равновесиям флогопит–аннит ([21], обработка которых пересмотрена в [48], и [24]), а также линейной зависимостью мольного объема *Bi* от железистости при постоянстве содержания алюминия [30].

При переменном содержании глинозема и  $Mg/(Mg + Fe) = \text{const}$  зависимость  $V [Bi]$  от состава нелинейна [30] и имеет характерную S-образную форму [36], что может указывать на знакопеременное отклонение от идеальности в рядах флогопит–истонит и аннит–сидерофиллит. Однако в *Bi* сложного состава, включающем Ti и Al (VI), вклады взаимодействия Mg–Al и Fe–Al, по-видимому, компенсируют друг друга, о чем свидетельствуют экспериментальные данные [5], в соответствии с которыми распределение Fe и Mg между *Bi* и *Gr*, близкими по составу к природным, идеально в широком диапазоне железистости минералов.

Эксперименты по F–OH обмену в системах *Bi*–флюид [34] и *Bi*–амфибол [47] свидетельствуют о том, что твердые растворы флогопита, аннита и сидерофиллита с соответствующими фторидными аналогами также являются идеальными.

Таким образом, в первом приближении можно считать, что в *Bi* отсутствует неидеальное взаимодействие атомов в пределах отдельных позиций.

"Обменное" взаимодействие, описываемое с помощью термодинамической модели взаимных растворов [49,1], проявляется в минералах либо в виде предпочтительного размещения изоморфных атомов на различных типах позиций (как, например, распределение Fe и Mg между позициями *M1* и *M2* в ортопироксенах [42, 43]), либо в виде сильной линейной корреляции между содержаниями атомов на разных позициях при постоянстве внешних условий (например, линейная корреляция Ca и Sr в гранатах из глубинных включений [1, 49]).

Детальные уточнения структуры метаморфических слюд [25, 26] показали, что замещения катионов на всех типах позиций в этих минералах происходят статически, а анализ данных [14] указывает на то, что в пределах отдельных парагенетических групп (для которых грубо можно допустить близкие условия образования) отсутствует сильная корреляционная связь между катионами, находящимися на разных

позициях в структуре. Косвенным подтверждением отсутствия "катион-катионных" "обменных" вкладов в избыточную энергию  $Bi$  служит также близость констант равновесия реакций обмена  $F-OH$  в системах аннит-флюид и сидерофиллит-флюид [34].

Зато различие в средстве  $Mg$  и  $Fe$  миналов  $Bi$  к анионам  $OH^-$  и  $F^-$  проявляется в экспериментах достаточно отчетливо [34]. Количественно оно выражается в виде существенно отрицательной величины  $\Delta G$  (10), уравнение которой рассчитано нами на основе данных [34]:

$$\Delta G (10) = -2130 - 2,861 T. \quad (11)$$

(Барической зависимостью  $\Delta G$  (10) можно пренебречь, поскольку  $\Delta V^0$  (10)  $\approx 0,008$  кал/бар).

С учетом (11) выражения для активности флогопитового и аннитового миналов  $Bi$  примут следующий вид:

$$a [Phl] = X [K] X^3 [Mg] n [Al (IV)] \left( \frac{n [Si]}{3} \right)^3 X^2 [OH] \exp \left\{ X [Fe] \cdot X [F] \Delta G (10) / RT \right\}, \quad (12)$$

$$a [Ann] = X [K] X^3 [Fe] n [Al (IV)] \left( \frac{n [Si]}{3} \right)^3 X^2 [OH] \exp \left\{ -X [Mg] \cdot X [F] \Delta G (10) / RT \right\}, \quad (12')$$

где  $X [K] = \frac{K}{K + Na + O}$ ;  $X [Mg] = Mg / \Sigma (VI)$ ;  $X [Fe] = Fe / \Sigma (VI)$ ;  $n [Al (IV)]$  — число атомов тетраэдрического  $Al$  в кристаллохимической формуле  $Bi$ ;  $n [Si] = 4 - n [Al (IV)]$ ;  $\Sigma (VI) = Mg + Fe + Mn + Ti + Al (VI)$ ;  $X [OH] = OH / \Sigma A$ ;  $X [F] = F / \Sigma A$ ;  $\Sigma A = OH + F + O + Cl$ .

\* **Мусковит.** Конфигурационный вклад в активность мусковитового минала легко вычислить по аналогии с (4)–(8):

$$a [Mu] = X [K] X^2 [Al (VI)] n [Al (IV)] \left( \frac{n [Si]}{3} \right)^3. \quad (13)$$

Для того чтобы учесть неидеальность взаимодействия  $K$  и  $Na$  в межслоевых двенадцативершинниках, мы воспользовались экспериментальными данными [22] по сольвусу в системе мусковит-парагонит, в соответствии с которыми

$$G^e [Mu] = RT \ln \gamma [K] = (1 - X [K])^2 \left\{ (4164 + 0,126 P + 0,395 T) - (2164 + 0,088 P + 0,451 T) X [K] \right\}. \quad (14)$$

Вклады в избыточную энергию за счет взаимодействия катионов на октаэдрических позициях приняты равными нулю. Мы также пренебрегаем слабо проявленными в  $Mu$  замещениями в анионной части. С учетом (14) уравнение активности  $Mu$  преобразуется:

$$RT \ln a [Mu] = RT \ln \left\{ X [K] X^2 [Al (VI)] n [Al (IV)] \left( \frac{n [Si]}{3} \right)^3 + (1 - X [K])^2 \left\{ (4164 + 0,126 P + 0,395 T) - (2164 + 0,088 P + 0,451 T) X [K] \right\} \right\}, \quad (14')$$

где молярные доли  $X [i]$  рассчитываются так же, как для  $Bi$ .

**Гранат.** В соответствии с моделью идеального ионного раствора активности  $Alm$ ,  $Py$  и  $Gros$  в  $Gr$  выражаются так:

$$a [Py] = X^3 [Mg] X^2 [Al], \quad (15)$$

$$a [Alm] = X^3 [Fe] X^2 [Al], \quad (15')$$

$$a [Gros] = X^3 [Ca] X^2 [Al]. \quad (15'')$$

Поскольку гранаты из метapelитов практически не содержат трехвалентного железа и хрома в октаэдрах (т. е.  $X [Al (VI)] \approx 1$  [12]), вибрационный вклад в избыточную

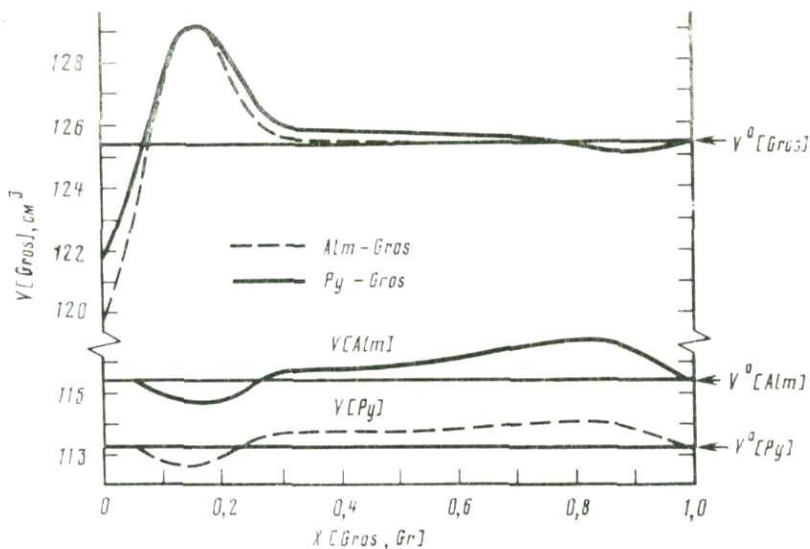


Рис. 1. Парциальные мольные объемы гроссуляра, алмадина и пиропа в твердом растворе граната, по [18]

энергию (и активность) *Gros*, *Py* и *Alm* целиком определяется взаимодействием катионов Ca, Fe<sup>2+</sup>, Mg и Mn, находящихся в восьмерной координации.

Экспериментальные исследования Fe-Mg обменных равновесий *Gr* с *Bi* и *Cor* [5, 6], а также равновесия *Gr* + *Cor* + *Sil* + *Qz* [3] показали, что твердый раствор Fe-Mg в *Gr* близок к идеальному. Поскольку твердый раствор Fe-Mn в *Gr* также является идеальным [46], то можно заключить, что и раствор Mg-Mn должен быть идеален. Таким образом, "возмутителем спокойствия" в алуминий-силикатных гранатах является самый крупный из присутствующих в них двухвалентных катионов — Ca.

Энтальпия смешения гранатов ряда *Py-Gros* определена калориметрически Р. Ньютоном и др. [37], которые показали, что она асимметрична относительно состава и описывается уравнением

$$H^e = W_H [Py] X [Mg] X^2 [Ca] + W_H [Gros] X [Ca] X^2 [Mg] \quad (16)$$

с параметрами  $W_H [Py] = 1000$  и  $W_H [Gros] = 4050 (\pm 100)$  кал на 1 г · атом смешивающихся Mg и Ca.

Поскольку гранаты метapelитов содержат сравнительно небольшое количество и Mg, и Ca (обычно не более 30 мол. %), уравнение (16) можно упростить, с небольшой потерей точности, до однопараметрического вида, более удобного для расчетов [35]:

$$H^e = 3300 (\pm 200) X [Mg] X [Ca]. \quad (16')$$

Избыточная энтропия в ряду *Py-Gros* может быть оценена на основании измерений низкотемпературной теплоемкости синтетических *Py*, *Gros* и граната с  $X [Ca] = 0,40$  [29]. В [29] было установлено, что в диапазоне 4–115 К имеется значительная избыточная теплоемкость твердого раствора, а выше 115 К теплоемкость аддитивна, что приводит к постоянному значению  $S^e = 0,36$  кал/К для состава  $X [Ca] = 0,4$  и уравнению

$$S^e = 1,5 X [Ca] X [Mg] \quad (17)$$

в предположении симметричности избыточной энтропии (в расчете на 1 г · атом Ca и Mg).

Парциальные мольные объемы миналов твердых растворов *Py-Gros* и *Alm-Gros*, по данным [18], приведены на рис. 1. В области низких значений  $X [Ca]$   $V^e [Py] \approx V^e [Alm] \approx 0$ , тогда как величина  $V^e [Gros]$  существенно отлична от 0. В [35] зави-

Т а б л и ц а 1

Выборка экспериментальных данных [18], использованных при расчете параметров Ca-Fe взаимодействия в *Gr*

№ опыта *	<i>t</i> , °C	<i>X</i> [Ca, <i>Gr</i> ]	$\gamma$ [Ca], <i>P</i> = 1	$\gamma$ [Fe], <i>P</i> = 1
17		0,12	0,82	1,00
13	1100	0,18	0,83	0,99
67		0,37	1,17	0,88
102		0,14	0,85	0,99
99		0,20	0,80	1,00
14		0,20	0,87	0,98
38	1000	0,31	1,18	0,89
60		0,34	1,20	0,88
58		0,40	1,23	0,87
61		0,44	1,23	0,87
23		0,13	0,82	1,00
21		0,23	1,10	0,93
39	900	0,24	1,34	0,88
92		0,29	1,41	0,86
70		0,32	1,46	0,85

\* Номера опытов приведены в соответствии с [18] (табл. 2, с. 400).

симось  $V$  [*Gros*] от состава гранатов описана сложным уравнением с пятью параметрами. Для ограниченного диапазона составов  $0 \leq X$  [Ca]  $\leq 0,3$ , соответствующего изменению кальциевости природных метаморфических гранатов,  $V^e$  [*Gros*] можно описать значительно более простым уравнением:

$$V^e [\text{Gros}] = 0,075 - 4,566 (0,2 - X [\text{Ca}])^2, \quad (18)$$

точность которого, однако, не ниже точности экспериментального определения объемов ( $\pm 0,005$  кал/бар).

Избыточную энергию Fe-Ca гранатов можно рассчитать на основании экспериментальных данных по  $P$ - $T$  условиям дивариантного равновесия (*Gros*-*Alm*) +  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  + *An* + *Qz* [18]. Поскольку метаморфические гранаты из интересующих нас ассоциаций существенно железистые, при термодинамической обработке данных [18] мы использовали формализм Л. Даркена [19, 11], в соответствии с которым избыточная энергия одного из компонентов бинарного твердого раствора (растворителя) описывается однопараметрическим уравнением

$$G_1^e = W (1 - X_1)^2, \quad (19)$$

а второго (растворенного вещества, мольная доля которого меньше 0,5) — уравнением с двумя параметрами

$$G_2^e = W (1 - X_2)^2 + J, \quad (19')$$

где  $J$  — константа, соответствующая значению  $G_2^e$  при бесконечном разведении. Температурная зависимость параметров  $W$  и  $J$  определяется уравнением Гиббса-Гельмгольца

$$W = W_H - T W_S, \quad (20)$$

$$J = J_H - T J_S.$$

Выборка исходных данных [18, табл. 2], использованных при расчете параметров  $W_H$ ,  $W_S$ ,  $J_H$ ,  $J_S$ , приведена в табл. 1. Мы ограничились составами с  $X$  [Ca]  $\leq 0,4$  и усреднили результаты обратимых опытов. Эксперименты [18] по раскристаллизации стекол с затравками при  $850^\circ\text{C}$  не включены в обработку, поскольку при этой сравнительно низкой температуре возможно образование граната неравновесного состава. Значения

параметров, рассчитанных по данным табл. I на 1 г · атом Ca–Fe, соответствуют

$$\begin{aligned} W_H &= -2404 \pm 320; & J_H &= 2170 \pm 370, \\ W_S &= 0,258 \pm 0,15; & J_S &= 0,49 \pm 0,17. \end{aligned} \quad (21)$$

Для миналов тройного раствора Fe-Mg-Ca гранатов в соответствии с формализмом [20] и учитывая (16'), (17), (21), а также  $W[\text{Fe} - \text{Mg}] = 0$ , получим (в расчете на 1 г · атом Ca, Fe и Mg при стандартном давлении):

$$G^e [\text{Gros}] = (2404 + 0,258 T) X [\text{Ca}] (2 - X [\text{Ca}]) + (5704 - 1,242 T) X [\text{Mg}] (1 - X [\text{Ca}]) - (234 + 0,748 T), \quad (22)$$

$$G^e [\text{Alm}] = - (2404 + 0,258 T) X^2 [\text{Ca}] - (5704 - 1,242 T) X [\text{Ca}] X [\text{Mg}], \quad (23)$$

$$G^e [\text{Py}] = (3300 - 1,5 T) X^2 [\text{Ca}] + (5704 - 1,242 T) X [\text{Ca}] X [\text{Fe}]. \quad (24)$$

С учетом (15)–(15'') и (22)–(24) выражения для активностей миналов твердого раствора *Gr* примут вид:

$$RT \ln a [\text{Gros}] = 3 (RT \ln X [\text{Ca}] + (2404 + 0,258 T) X [\text{Ca}] (2 - X [\text{Ca}]) + (5704 - 1,242 T) X [\text{Mg}] (1 - X [\text{Ca}]) - (234 + 0,748 T)), \quad (22')$$

$$RT \ln a [\text{Alm}] = 3 (RT \ln X [\text{Fe}] - (2404 + 0,258 T) X^2 [\text{Ca}] - (5704 - 1,242 T) X [\text{Ca}] X [\text{Mg}]), \quad (23')$$

$$RT \ln a [\text{Py}] = 3 (RT \ln X [\text{Mg}] + (3300 - 1,5 T) X^2 [\text{Ca}] + (5704 - 1,242 T) X [\text{Ca}] X [\text{Fe}]), \quad (24')$$

где  $X [\text{Ca}] = \frac{[\text{Ca}]}{A}$ ;  $X [\text{Fe}] = \frac{[\text{Fe}]}{A}$ ;  $X [\text{Mg}] = \frac{[\text{Mg}]}{A}$ ;  $A = [\text{Ca}] + [\text{Mg}] + [\text{Fe}] + [\text{Mn}]$ ,

а символы элементов в квадратных скобках соответствуют их формульным коэффициентам в *Gr*.

Поскольку экспериментальные данные, характеризующие твердый раствор *Gros-Spes*, пока отсутствуют, мы в дальнейшем ограничимся рассмотрением *Gr* с низким ( $X [\text{Mn}] \leq 0,1$ ) содержанием Mn.

**Плагноклаз.** Энтальпия смешения плагноклазов в ряду анортит–высокий альбит определена с помощью высокотемпературной калориметрии [38]:

$$H^e = 6746 (1 - X [\text{An}]) X^2 [\text{An}] + 2025 X [\text{An}] (1 - X [\text{An}])^2. \quad (25)$$

В [38] и [35] показано, что если уравнение (25) объединить с уравнением для конфигурационной энтропии, полученным в [33] исходя из модели несоседства тетраэдров, занятых атомами Al ("Al-avoidance"), то значения свободной энергии смешения хорошо согласуются с величинами, вычисленными на основе экспериментальных данных по распределению Na и Ca между синтетическим *Pl* и хлоридным раствором при 700°С и 2 кбар. В соответствии с этим мы приняли для *An* минала *Pl* [35]

$$a [\text{An}] = \frac{X [\text{An}] (1 + X [\text{An}])^2}{4} \exp \left\{ \frac{(1 - X [\text{An}])^2}{RT} \cdot (2050 + 9392 X [\text{An}]) \right\}. \quad (26)$$

Следует отметить, что уравнение (26) строго выполняется лишь для высоких *Pl*. Структурное состояние *Pl* в породах средней и высокой ступеней метаморфизма более упорядоченное, однако можно ожидать, что обусловленное этим уменьшение конфигурационной энтропии будет компенсироваться соответствующим уменьшением избыточной энтальпии при упорядочении, так что избыточная энергия Гиббса (активность) *An* будет оставаться приблизительно постоянной. Избыточный мольный объем *An* в *Pl* близок к нулю [38].

**Ортоклаз.** Для вывода уравнения концентрационной зависимости избыточной свободной энергии Гиббса ортоклаза мы использовали данные [10], полученные путем

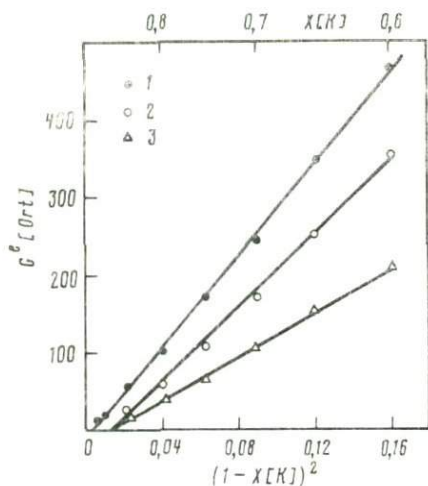


Рис. 2. Концентрационная зависимость парциальной молярной избыточной свободной энергии Гиббса ортоклаза

1 - 800; 2 - 1000; 3 - 1100° С

термодинамической обработки экспериментов по К-Na обмену между щелочным полевым шпатом и расплавом (К, Na)Cl при температуре 800–1100°С и давлении 6 кбар. Поскольку нас интересует существенно калиевая область составов ( $X [K] > 0,8$ ), в которой ортоклаз можно считать растворителем, аналитический вид  $G^e [Ort]$  соответствовал (19). Зависимость  $G^e [Ort]$  от  $(1 - X [K])^2$  при различных температурах показана на рис. 2. Линейный характер этой зависимости (с коэффициентом корреляции  $r$  не

ниже 0,99) сохраняется в довольно широком интервале составов, что свидетельствует о достаточно высокой точности квадратичного формализма (19). Совместная обработка значений  $G^e [Ort]$  во всем температурном интервале приводит к уравнению

$$G^e [Ort] = (5075 - 1,91 T) (1 - X [K])^2 \quad (\text{при } 1 \leq X [K] \leq 0,7), \quad (27)$$

$$RT \ln a [Ort] = RT \ln X [K] + G^e [Ort]. \quad (27')$$

Заметим, что, по данным [10], значения  $G^e$  близки для щелочных полевых шпатов различной степени упорядоченности. Это, во-первых, оправдывает использование высокотемпературных (и, следовательно, наиболее надежных) данных при выводе (27), а во-вторых, косвенно подтверждает сделанное выше предположение о слабой зависимости  $G^e [An]$  от структурного состояния  $Pl$ .

#### ОЦЕНКА ЗНАЧЕНИЙ $\Delta G^0$ РЕАКЦИЙ (I) - (III)

Прямой расчет величин  $\Delta G^0$  реакций (I)–(III) на основе имеющихся справочных данных по термодинамическим константам минералов невозможен, поскольку, как показано в [32], в экспериментальных исследованиях равновесий с участием  $Bi$  не учитывалась переменная глиноземистость этого минерала и, следовательно, справочные данные для него нуждаются в ревизии. Поэтому при оценке значений  $\Delta G^0$  равновесий (I) и (II) мы использовали метод фазового соответствия [9], а  $\Delta G^0$  (III) получили линейной комбинацией  $\Delta G^0$  (I) с хорошо известной величиной  $\Delta G^0$  реакции дегидратации  $Mu + Qz$ :



$$\Delta G^0 (3) = \Delta G^0 (IV) - \Delta G^0 (1), \quad (IVa)$$

$$\Delta G^0 (3a) = \Delta G^0 (IV) - \Delta G^0 (1a). \quad (IVb)$$

Использование метода фазового соответствия основано на подборе образцов, содержащих ассоциации (I) и (II), для которых известны равновесные значения  $t$  и  $P$ . Тогда, исходя из условий равновесия реакций (1), (1a), (2) и (2a) и выражений для активностей соответствующих минералов участвующих в этих реакциях фаз, легко получить уравнения для расчета  $\Delta G^0$ :

$$\Delta G^0 (1) = -P \Delta V^0 (1) + RT \ln \frac{a [Py] a [Mu]}{a [Phl]}, \quad (28)$$

$$\Delta G^0 (1a) = -P \Delta V^0 (1a) + RT \ln \frac{a [Alm] a [Mu]}{a [Ann]}, \quad (28')$$

$$\Delta G^0(2) = -P \Delta V(2) + RT \ln \frac{a[\text{Py}] a[\text{Gros}] a[\text{Mu}]}{a^3[\text{An}] a[\text{Phl}]}, \quad (29)$$

$$\Delta G^0(2a) = -P \Delta V(2a) + RT \ln \frac{a[\text{Alm}] a[\text{Gros}] a[\text{Mu}]}{a^3[\text{An}] a[\text{Ann}]}. \quad (29')$$

Значения  $\Delta V^0$  реакций (I)–(III) можно рассчитать с помощью справочных данных по стандартным мольным объемам минералов (табл. 2), в соответствии с которыми  $\Delta V^0(1) = 0,434$ ;  $\Delta V^0(1a) = 0,498$ ;  $\Delta V^0(2) = 1,738$ ;  $\Delta V^0(2a) = 1,802$ . Напомним, что  $\Delta V(2)$  и  $\Delta V(2a)$  рассчитываются с учетом (18).

**Биотит-гранатовый геотермометр.** Температуру минеральных равновесий в ассоциациях (I) и (II) мы определяли по *Bi-Gr* термометру [5]:

$$T = \frac{3948 + 0,038(P - 6000)}{\ln K_D + 2,868}, \quad (30)$$

$$\text{где } K_D = \frac{X[\text{Mg}, \text{Bi}] X[\text{Fe}, \text{Gr}]}{X[\text{Fe}, \text{Bi}] X[\text{Mg}, \text{Gr}]}$$

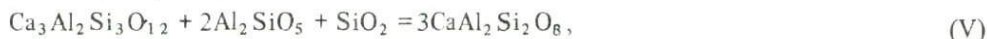
В случае значительного содержания Ca в *Gr* и F в *Bi* в уравнение (30) необходимо ввести поправки в соответствии с (12), (12'), (23) и (24), приводящие к уравнению

$$T = \frac{3948 + 0,038(P - 6000) + 2871A + 710B}{\ln K_D + 2,868 + 0,625A - 0,954B}, \quad (31)$$

где  $A = X[\text{Ca}, \text{Gr}] (X[\text{Ca}] + X[\text{Fe}] + X[\text{Mg}])$ ;  $B = X[\text{F}, \text{Bi}] (X[\text{Mg}] + X[\text{Fe}])$ .

**Гранат-плагиоклазовый геобарометр.** Для оценки давления мы использовали гранат-плагиоклазовый геобарометр. Поскольку уравнение этого геобарометра существенно отличается от первого варианта автора [2], а также от уравнений, предложенных впоследствии Е. Гентом [26] и Р. Ньютоном и Г. Хэйлстоном [35], остановимся на его выводе более подробно.

Рассмотрим реакцию



которая фиксирует соотношение активностей *Gros* и *An* при произвольных *T* и *P*:

$$RT \ln \frac{a^3[\text{An}]}{a[\text{Gros}]} = -(\Delta G^0(V) + P \Delta V(V)). \quad (32)$$

Активность *An* рассчитывается по (26), а активность *Gros* – по (22'). Таким образом, чтобы рассчитать *P* по уравнению (32) при известных значениях *T*,  $X[\text{An}]$  и  $X[\text{Gros}]$ , остается узнать величину  $\Delta G^0(V)$ . Для этого мы воспользовались экспериментальными данными по равновесию (V) в краевой системе  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  при высоких *P* и *T*, где устойчивой полиморфной модификацией  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  является *Ky* [44, 27].

Т а б л и ц а 2

Стандартные мольные объемы минералов (в кал · бар<sup>-1</sup>) \*

Минерал	$V^0$	Минерал	$V^0$	Минерал	$V^0$
<i>Alm</i>	2,755	<i>Phl</i>	3,577	<i>And</i>	1,232
<i>Gros</i>	2,955	<i>An</i>	2,409	<i>Ky</i>	1,054
<i>Py</i>	2,708	<i>Ort</i>	2,599	<i>Sil</i>	1,193
<i>Ann</i>	3,689	<i>Qz</i>	0,542		

\* Значения стандартных мольных объемов минералов заимствованы из справочника: Helgesson H.C., Delany J.M., Nesbitt H.W., Bird D.K. Summary and critique of the thermodynamic properties of rock-forming minerals. – Amer. J. Sci., 1978, 278A.

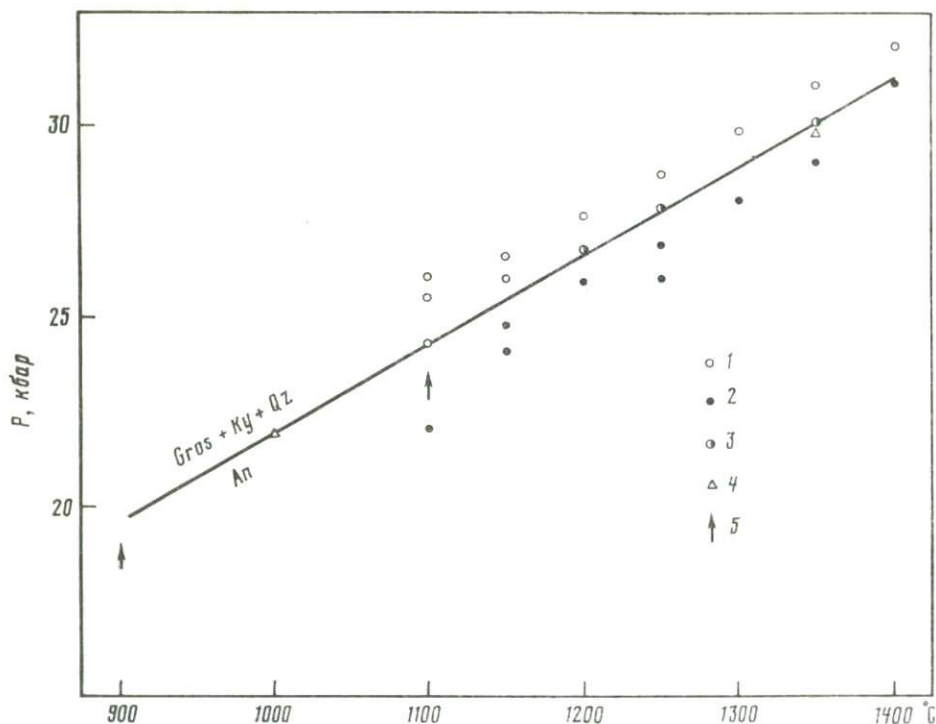


Рис. 3. Экспериментальные данные по равновесию (V) в системе  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$   
 1 - растёт Gros; 2 - растёт An; 3 - нет реакции (1-3 - по [27]); 4 - обратимое равновесие;  
 5 - увеличивается кальциевость Gr (4, 5 - по [44])

Эксперименты Р. Шмида, Г. Кресси и Б. Вуда [44] и Дж. Голдсмита [27] выполнены на однотипных установках поршень-цилиндр с использованием в качестве среды, передающей давление, одинаковых материалов - талька и пирексового стекла. Тем не менее уравнения линии равновесия (V) в  $P$ - $T$  координатах, приводимые этими авторами, несколько различаются:

$$P = 218 + 22,96 t \quad (33)$$

по данным [44];

$$P = -2100 + 23,2 t \quad (33')$$

по данным [27].

По-видимому, это различие связано с разными способами корректировки номинального давления, использованными в [44] и в [27]: Р. Шмид и др. вводили поправку в 2%, а Дж. Голдсмит - 3 кбар во всем изученном ими диапазоне  $t$  и  $P$ . Однако тщательные методические исследования, проведенные в лаборатории Р. Ньютона [39], показали, что при работе с тальком и пирексом отрицательные поправки на трение зависят от температуры и колеблются от 6% при  $t = 1400^\circ\text{C}$  до ~11% ниже  $1000^\circ\text{C}$ , составляя в среднем  $9 \pm 1\%$  [39, с. 101]. Поэтому при обработке экспериментальных данных [44, 27] мы вначале определили номинальное давление по (33) и (33') с учетом соответствующих поправок, приведенных в работах [44, 27], а затем пересчитали его на истинное значение  $P$  в соответствии с рекомендациями [39]. Результаты пересчета отдельных экспериментов ([27, табл. 1] и [44, с. 89]) показаны на рис. 3. Видно, что данные Дж. Голдсмита и Р. Шмида и др. отлично согласуются и ложатся на прямую:

$$P (\pm 200 \text{ бар}) = -961 + 23,01 t \quad (33'')$$

Подставляя (33'') в условие равновесия моновариантной реакции (V)

$$\Delta G^0 (V) + P \Delta V^0 (V) = 0, \quad (34)$$

получим уравнение температурной зависимости  $\Delta G^0 (V)$  (при  $\Delta V^0 (V)$  с  $Ky$ , равным 1,582 кал/бар):

$$\Delta G^0 (V, Ky) = 11457 - 36,398 T. \quad (35)$$

С учетом  $\Delta G^0$  полиморфных превращений  $Ky-Sil$  и  $Sil-And$ , рассчитанных на основании диаграммы М. Холдюза [31]:

$$\Delta G^0 (Ky - Sil) = 1646 - 2,80 T, \quad (36)$$

$$\Delta G^0 (Sil - And) = -567 + 0,544 T, \quad (37)$$

получим

$$\Delta G^0 (V, Sil) = 8165 - 30,798 T, \quad \Delta V^0 (V, Sil) = 1,305; \quad (38)$$

$$\Delta G^0 (V, And) = 9297 - 31,886 T, \quad \Delta V^0 (V, And) = 1,227. \quad (38')$$

Подставляя в (32) (26) и (22') с учетом (18), а также выражения для  $\Delta G^0 (V)$ , соответствующие различным модификациям  $Al_2SiO_5$ , и решая (32) относительно  $P$ , получим уравнение гранат-плагноклазового барометра:

$$P = \{A + BT + 5,961 T (\ln X [An] + 2 \ln (1 + X [An]) - \ln X [Ca, Gr]) + 3 (1 - X [An])^2 (2050 + 9392 X [An]) - 3 ((5704 - 1,242 T) X [Mg, Gr] (1 - X [Ca, Gr]) + (2404 + 0,258 T) X [Ca, Gr] (2 - X [Ca, Gr]))\} / (C - 4,567 (0,2 - X [Ca, Gr])^2). \quad (39)$$

Значения коэффициентов  $A$ ,  $B$ ,  $C$  для ассоциаций, содержащих различные модификации  $Al_2SiO_5$ , следующие:

Модификация	$A$	$B$	$C$
$Al_2SiO_5$			
$Ky$	12160	-42,418	-1,507
$Sil$	8867	-36,818	-1,230
$And$	10001	-37,906	-1,152

Перейдем теперь непосредственно к оценке величин  $\Delta G^0$  реакций (I) и (II).

В табл. 3 приведены данные по составом сосуществующих минералов из ассоциации  $Gr + Bi + Mu + Pl + Al_2SiO_5 + Qz$ , которая включает одновременно и ассоциацию (I), и ассоциацию (II), и для которой можно рассчитать равновесные значения  $P$  и  $T$  путем совместного решения (31) и (39) (при расчете величина  $X [F, Bi]$ , входящая в (31), принята равной 0, что вполне допустимо для биотитов пород средней ступени метаморфизма [14]). Результаты расчета  $P$  и  $T$  приведены в табл. 3. Следует отметить, что значения  $P$ , полученные по гранат-плагноклазовому барометру (39), отлично согласуются с положением полей стабильности полиморфных модификаций  $Al_2SiO_5$ , а также с линией перехода  $Sil-And$  (см. табл. 3, № 1) по данным [31]. Несколько завышены оценки  $P$  для образцов железистых метапелитов комплекса Коннемара, Ирландия (см. табл. 3, № 24-26, по [50]), что, возможно, связано с относительно высоким содержанием  $Mn$  в  $Gr$  (~4 вес. %).

Теперь, подставляя соответствующие параметры составов минералов из табл. 3, а также равновесные значения  $P$  и  $T$  в уравнения (28)-(29'), легко рассчитать величины  $\Delta G^0$  реакций (I) и (II) и, поскольку они определены в достаточно широком температурном интервале (500-600°C), вывести уравнения их температурной зависимости:

$$\Delta G^0 (1, Sil) = +592 (\pm 738) - 9,607 (\pm 1,088) T, \quad r = -0,912, \quad (40)$$

$$\Delta G^0 (1a, Sil) = 21791 (\pm 2330) - 26,093 (\pm 2,792) T, \quad r = -0,826, \quad (40')$$

Таблица 3

Составы сосуществующих минералов из ассоциации  $Gr + Bi + Mu + Pl + Al_2SiO_5 + Qz$  и  $P-T$  условия их равновесия

№ п/п	№ образца	Gr			Bi	
		X [Ca]	X [Mg]	X [Fe]	X [K]	X [Mg]
1	666A	0,052	0,098	0,669	0,843	0,359
2	663A	0,065	0,104	0,689	0,865	0,361
3	905A	0,056	0,107	0,666	0,902	0,374
4	969B	0,019	0,087	0,784	0,857	0,284
5	1104-1	0,017	0,094	0,813	0,857	0,313
6	892U	0,037	0,125	0,675	0,857	0,362
7	869+	0,045	0,142	0,674	0,893	0,361
8	871	0,038	0,142	0,704	0,925	0,331
9	C26A	0,029	0,137	0,721	0,902	0,347
10	595C	0,047	0,173	0,586	0,951	0,400
11	M34	0,040	0,108	0,680	0,934	0,367
12	7	0,067	0,133	0,750	0,800	0,367
13	246A	0,058	0,095	0,701	0,837	0,411
14	917A	0,053	0,095	0,717	0,912	0,364
15	928B	0,046	0,106	0,698	0,866	0,381
16	953A	0,033	0,081	0,752	0,738	0,381
17	980A	0,059	0,088	0,729	0,857	0,369
18	1001A	0,053	0,107	0,690	0,865	0,408
19	2	0,098	0,131	0,738	0,800	0,383
20	3	0,097	0,129	0,742	0,800	0,367
21	4	0,133	0,133	0,700	0,800	0,400
22	5	0,067	0,133	0,750	0,850	0,367
23	6	0,069	0,121	0,776	0,850	0,367
24	CF-31632S	0,103	0,109	0,688	0,874	0,339
25	CF-4276S	0,116	0,085	0,679	0,827	0,335
26	CF-4296S	0,163	0,117	0,688	0,851	0,352

Примечание. № 1–5 и 13–18 – по [23]; 6–11 – по [45]; 12, 19–23 – по [40]; 24–26 – по [50]. Модификация  $Al_2SiO_5$ : № 1 – *Sil + And*, № 2–12 – *Sil*, № 13–18 – *And*, № 19–26 – *Ky*.

$$\Delta G^0 (2) = 8082 (\pm 1203) - 39,559 (\pm 2,041) T, r = -0,991, \quad (41)$$

$$\Delta G^0 (2a) = 30104 (\pm 2231) - 56,380 (\pm 2,674) T, r = -0,968. \quad (41')$$

Уравнения (40) и (40') выведены для реакций (1) и (1a) с *Sil*, т. е. значения  $\Delta G^0$  для обр. 13–18 и 19–23 (см. табл. 3) пересчитывались с учетом (37) и (36) соответственно. Обр. 24–26 не были включены в обработку, поскольку, как уже отмечалось, оценки давления для них сомнительны.

Наряду с расчетом  $\Delta G^0$  реакций (I)–(II), учитывающим активности *Phl*, *Ann* и *Mu* в соответствии с (12), (12') и (14'), мы провели расчет  $\Delta G^0$  по упрощенным моделям активности этих минералов:

$$a [Phl] = X^3 [Mg, Bi], \quad (42)$$

$$a [Ann] = X^3 [Fe, Bi], \quad (42')$$

$$a [Mu] = X [K] \gamma [K], \quad (43)$$

где  $\gamma [K]$  рассчитывается согласно (14).

Этот вариант расчета дал существенно более низкие значения  $r$ , что свидетельствует в пользу моделей твердых растворов *Bi* и *Mu*, соответствующих (12), (12') и (14').

Уравнения для  $\Delta G^0$  магнезиальных и железистых реакций (1) и (1a) и (2) и (2a) соответственно) были выведены независимо. Их взаимосогласованность можно легко проверить, поскольку они попарно связаны Fe-Mg обменным равновесием между

<i>Bi</i>		<i>Mu</i>			<i>X</i> [ <i>Ann</i> , <i>Pl</i> ]	<i>t</i> , °C	<i>P</i> , бар
<i>X</i> [Fe]	<i>X</i> [Al(IV)]	<i>X</i> [K]	<i>X</i> [Al(VI)]	<i>X</i> [Al(IV)]			
0,366	0,327	0,871	0,935	0,239	0,34	533	3214
0,389	0,338	0,832	0,940	0,237	0,477	552	3716
0,363	0,329	0,866	0,931	0,240	0,347	544	3736
0,460	0,329	0,828	0,933	0,233	0,153	564	3025
0,427	0,327	0,774	0,948	0,239	0,117	546	3684
0,398	0,339	0,865	0,904	0,239	0,271	593	3793
0,388	0,329	0,840	0,904	0,224	0,319	623	4695
0,407	0,340	0,898	0,904	0,243	0,327	636	4029
0,439	0,335	0,863	0,911	0,240	0,257	626	3700
0,350	0,342	0,847	0,891	0,239	0,316	661	5895
0,400	0,338	0,887	0,903	0,232	0,290	558	3101
0,350	0,275	0,800	0,950	0,238	0,340	572	5331
0,407	0,336	0,858	0,950	0,243	0,395	513	2824
0,403	0,332	0,923	0,925	0,241	0,344	528	3142
0,393	0,329	0,832	0,934	0,228	0,325	540	3014
0,436	0,338	0,716	0,955	0,233	0,209	496	2419
0,388	0,321	0,831	0,933	0,225	0,368	503	2853
0,379	0,323	0,839	0,945	0,239	0,373	523	2884
0,333	0,275	0,750	0,974	0,238	0,300	571	7315
0,350	0,287	0,750	0,974	0,238	0,280	588	7832
0,333	0,275	0,800	0,950	0,225	0,340	587	8665
0,367	0,288	0,750	0,950	0,238	0,290	587	6108
0,350	0,288	0,800	0,950	0,238	0,340	544	4833
0,425	0,343	0,848	0,942	0,237	0,258	637	9450
0,413	0,333	0,848	0,948	0,239	0,315	575	7696
0,394	0,334	0,857	0,949	0,234	0,346	639	10814

*Bi* и *Gr*:



причем в соответствии с (30) (в расчете на 3 обменивающихся г · атома Fe–Mg)

$$\Delta G^0 (VI) = -22176 + 17,097 T. \quad (44)$$

Вычитая из (40) (40') и из (41) (41'), получим

$$\Delta G^0 (1) - \Delta G^0 (1a) = -21200 + 16,486 T, \quad (44')$$

$$\Delta G^0 (2) - \Delta G^0 (2a) = -22022 + 16,821 T. \quad (44'')$$

Видно, что уравнения (44') и (44'') очень близки к (44). Это свидетельствует о достаточно высокой согласованности уравнений  $\Delta G^0$  Fe- и Mg-минальных реакций. Небольшие расхождения (44') и (44'') с (44) связаны в основном с относительно низкими величинами *r* для железистых реакций (1а) и (2а), что, возможно, обусловлено незначительной примесью Fe<sup>3+</sup> в природных *Bi* и *Gr*, которую невозможно учесть на основе микронзондовых анализов и которая в Fe-минальных реакциях проявляется сильнее. Поэтому в дальнейшем мы будем использовать при расчетах только магнезиальные реакции (1), (2) и (3).

Геобарометры *Gr* + *Bi* + *Mu* + Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> + *Qz* и *Gr* + *Bi* + *Mu* + *Pl*. Решая (28) и (29) (с учетом (40) и (41) соответственно) относительно *P*, получим уравнения двух геобарометров, которые по присутствию третьих фаз назовем *Gr–Bi–Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>* и *Gr–Bi–Pl*:

$$P (Gr - Bi - Al_2SiO_5) = \{A + BT + RT (\ln a [Py] + \ln a [Mu] - \ln a [Phl])\} / C, \quad (45)$$

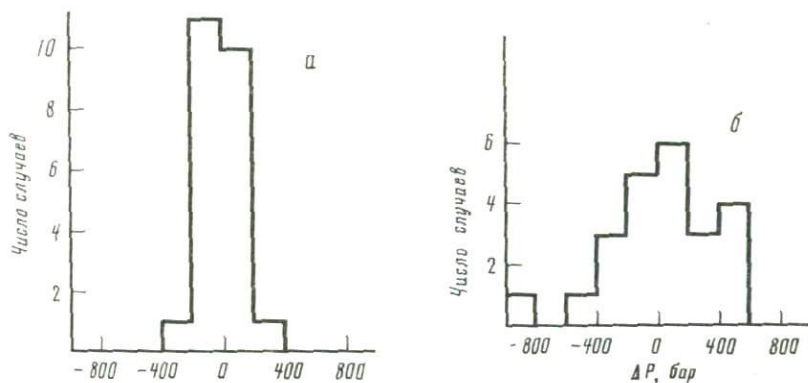


Рис. 4. Гистограммы, характеризующие точность геобарометров биотит-гранат-шлагноклаз (а) и биотит-гранат-Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> (б) относительно гранат-шлагноклазового барометра

где активности  $Py$ ,  $Mu$ ,  $Phl$  задаются соответственно (24'), (14') и (12), а значения коэффициентов  $A$ ,  $B$ ,  $C$  определяются присутствием той или иной полиморфной модификации Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:

Модификация Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>	$A$	$B$	$C$
$Ky$	2700	4,007	0,156
$Sil$	-592	9,607	0,434
$And$	542	8,519	0,511

$$P (Gr - Bi - Pl) = \left\{ -8082 + 39,559 T + RT \ln \frac{a [Py] a [Gros] a [Mu]}{a^3 [An] a [Phl]} \right\} / \Delta V (2), \quad (46)$$

где  $\Delta V (2) = 1,663 + 4,566 (0,2 - X [Ca, Gr])^2$ , а активности  $Gros$  и  $An$  выражаются в соответствии с (22') и (26).

Результаты расчета  $P$  по уравнениям (45) и (46) для первых 23 образцов из табл. 3 показаны на рис. 4 (а, б) в виде гистограмм, характеризующих величину их отклонения от соответствующих значений, определенных по уравнению (39). Видно, что совпадение по всем трем геобарометрам довольно хорошее и расхождения по опорным точкам не превышают по абсолютной величине 1 кбар.

Напомним, что для одновременного расчета  $P$  и  $T$  необходимо решать совместно уравнение (30) или (31) с (45) или (46).

Перейдем теперь к оценке  $\Delta G^0$  (III). Величина  $\Delta G^0$  (IV), рассчитанная по данным [17] для реакции (IV) с участием  $Sil$ , равна

$$\Delta G^0 (IV, Sil) = 24187 - 40,821 T. \quad (47)$$

Подстановка (47) и (40) в (IVa) (соответственно (47) и (40') в (IVб)) приводит к

$$\Delta G^0 (3, Sil) = 23595 - 31,214 T, \quad (48)$$

$$\Delta G^0 (3a, Sil) = 2395 - 14,728 T. \quad (48')$$

Исходя из условий равновесия реакции (3), можно получить уравнение для расчета  $f_{H_2O}$  при известных значениях  $P$  и  $T$ :

$$RT \ln f_{H_2O} = A + BT + CP + RT \ln \frac{a [Phl]}{a [Ort] a [Py]}, \quad (49)$$

где активности  $Phl$ ,  $Ort$ ,  $Py$  задаются соответственно (12), (27') и (24'), а коэффициенты  $A$ ,  $B$ ,  $C$  определяются в зависимости от полиморфной модификации Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:

Модификация	A	B	C
$Al_2SiO_5$			
<i>Ky</i>	-25241	34,014	0,408
<i>Sil</i>	-23595	31,214	0,547
<i>And</i>	-24162	31,758	0,586

Рассмотрены термодинамические свойства твердых растворов важнейших минералов среднетемпературных богатых калием метapelитов и выведены уравнения для расчета активностей их минералов.

На основе метода фазового соответствия проведена оценка значений  $\Delta G^0$  трех пар реакций, описывающих равновесия Mg- и Fe-минералов *Bi* и *Gr*, и выведены уравнения, позволяющие оценивать *T*, *P* и  $f_{H_2O}$  при метаморфизме по составам сосуществующих минералов.

Результатам этих оценок и их обоснованию будет посвящена специальная работа.

Автор глубоко признателен К.К. Подлесскому и Н.А. Косяковой за помощь в расчетах и обсуждение результатов, а также Б. Ярдли и Дж. Ферри за предоставленные микронзондовые анализы сосуществующих минералов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Аранович Л.Я., Косякова Н.А. Гранат-шпинелевый геотермометр для глубинных пород. — Докл. АН СССР, 1980, 254, № 4, с. 978–981.
2. Аранович Л.Я., Подлесский К.К. Гранат-плагиоклазовый геобарометр. — Докл. АН СССР, 1980, 251, № 5, с. 1216–1219.
3. Аранович Л.Я., Подлесский К.К. Равновесия гранат + силлиманит + кварц → кордиерит. Эксперимент и расчеты. — Минерал. журн., 1982, 4, № 1, с. 20–32.
4. Курепин В.А. Термодинамическая модель гетеро валентного твердого раствора при условии локальной электронейтральности. — Геохимия, 1978, № 1, с. 16–33.
5. Лаврентьева И.В., Перчук Л.Л. Фазовое соответствие в системе биотит–гранат. Экспериментальные данные. — Докл. АН СССР, 1981, 260, № 3, с. 731–734.
6. Лаврентьева И.В., Перчук Л.Л. Кордиерит-гранатовый термометр. — Докл. АН СССР, 1981, 259, № 3, с. 697–700.
7. Перчук Л.Л. Биотит-гранатовый геотермометр. — Докл. АН СССР, 1967, 177, № 2, с. 111–114.
8. Перчук Л.Л. Термодинамический режим глубинного петрогенеза. М.: Наука, 1973. 316 с.
9. Перчук Л.Л., Подлесский К.К., Аранович Л.Я. Расчет термодинамических свойств природных минералов на основе принципа фазового соответствия. — Минерал. журн., 1980, 2, № 3, с. 3–17.
10. Перчук Л.Л., Подлесский К.К., Зырянов В.Н. Термодинамические функции смешения для твердых растворов нефелина и щелочного полевого шпата при  $1000^\circ \geq T \geq 400^\circ C$ . — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1977, 106, вып. 1, с. 45–52.
11. Славинский В.В. Распределение трех компонентов между двумя сосуществующими минералами. — Докл. АН СССР, 1975, 223, № 5, с. 1210–1215.
12. Соболев Н.В. Парагенетические типы гранатов. М.: Наука, 1964, 312 с.
13. Темкин М. Смеси расплавленных солей как ионные растворы. — Журн. физ. химии, 1946, 20, № 1, с. 118–131.
14. Ушакова Е.Н. Биотиты метаморфических пород. М.: Наука, 1971. 346 с.
15. Федькин В.В. Ставролит. М.: Наука, 1975. 328 с.
16. Bohlen S.R., Peacor D.R., Essene E.J. Crystal chemistry of a metamorphic biotite and its significance in water barometry. — Amer. Miner., 1980, 65, p. 55–62.
17. Chatterjee N.D., Johannes W. Thermal stability and standard thermodynamic properties of synthetic 2M muscovite,  $KAl_2AlSi_3X \times O_{10}(OH)_2$ . — Contribs Mineral. and Petrol., 1974, 48, N 2, p. 89–114.
18. Cressey G., Schmid R., Wood B.J. Thermodynamic properties of almandine-grossular garnet solid solution. — Contribs Mineral. and Petrol., 1978, 67, N 4, p. 397–404.
19. Darken L.S. Thermodynamics of binary Metallic Solutions. Pt I. — Trans. Met. Soc. AIME, 1967, 239, p. 80–89.
20. Darken L.S. Thermodynamics of ternary metallic solutions. — Trans. Met. Soc. AIME, 1967, 239, p. 90–96.
21. Eugster H.P., Wones D.R. Stability relations of the ferrogeneous biotite, annite. — J. Petrol., 1962, 3, pt 1, p. 82–125.
22. Eugster H.P., Albee A.L., Bence A.E. et al. The two-phase region and excess mixing properties of paragonite-muscovite crystalline solutions. — J. Petrol., 1972, 13, pt 1,
23. Ferry J.M. A comparative study of geothermometers and geobarometers in pelitic schists from south-central Maine. — Amer. Miner., 1980, 65, N 7/8, p. 720–732.

24. *Ferry J.M., Spear F.S.* Experimental calibration of the partitioning of Fe and Mg between garnet and biotite. - *Contribs Mineral. and Petrol.*, 1978, 66, N 2, p. 113-117.
25. *Froese E.* The assemblage quartz-K feldspar-biotite-garnet-sillimanite as an indicator of  $P_{H_2O}$ - $T$  conditions. - *Canad. J. Earth Sci.*, 1973, 10, p. 1575-1579.
26. *Ghent E.D., Stout M.Z.* Geobarometry and geothermometry of plagioclase-biotite-garnet-muscovite assemblages. - *Contribs Mineral. and Petrol.*, 1981, 76, N 1, p. 92-97.
27. *Goldsmith J.R.* The melting and breakdown reactions of anorthite at high pressures and temperatures. - *Amer. Miner.*, 1980, 65, N 3/4, p. 272-284.
28. *Guggenheim S., Bailey S.W.* Refinement of the margarite structure in subgroup symmetry. - *Amer. Miner.*, 1975, 60, p. 1023-1029.
29. *Haselton H.T., Westrum E.F.* Low-temperature heat capacities of synthetic pyrope, grossular and pyrope<sub>60</sub> grossular<sub>40</sub>. - *Geochim. et cosmochim. acta.*, 1980, 44, p. 701-709.
30. *Hewitt D.A., Wones D.R.* Physical properties of some synthetic Fe-Mg-Al trioctahedral biotites. - *Amer. Miner.*, 1975, 60, p. 854-862.
31. *Holdaway M.J.* Stability of andalusite and the aluminum silicate phase diagram. - *Amer. J. Sci.*, 1971, 271, N 2, p. 97-131.
32. *Holdaway M.J.* Chemical formulae and activity models for biotite, muscovite, and chlorite applicable to pelitic metamorphic rocks. - *Amer. Miner.*, 1980, 65, N 7/8, p. 711-719.
33. *Kerrick D.M., Darken L.S.* Statistical thermodynamic models for ideal oxide and silicate solid solutions with application to plagioclase. - *Geochim. et cosmochim. acta.*, 1975, 39, N 10, p. 1431-1442.
34. *Munoz J.L., Luddington S.D.* Fluoride = hydroxyl exchange in biotite. - *Amer. J. Sci.*, 1974, 274, N 4, p. 396-413.
35. *Newton R.C., Haselton H.T.* Thermodynamics of the garnet-plagioclase-Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>-quartz geobarometer. - In: *Thermodynamic of minerals and melts*/ Ed. R.C. Newton, A. Navrotsky, B.J. Wood. N.Y.: Springer-Verl., 1981, p. 131-147.
36. *Newton R.C., Wood B.J.* Volume behavior of silicate solid solutions. - *Amer. Miner.*, 1980, 65, N 7/8, p. 733-745.
37. *Newton R.C., Charlu T.V., Kleppa O.J.* Thermochemistry of high pressure garnets and clinopyroxenes in the system CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. - *Geochim. et cosmochim. acta.*, 1977, 41, p. 369-377.
38. *Newton R.C., Charlu T.V., Kleppa O.J.* Thermochemistry of the high structural state plagioclases. - *Geochim. et cosmochim. acta.*, 1980, 44, N 7, p. 933-941.
39. *Perkins D. III, Holland T.J.B., Newton R.C.* The Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents of enstatite in equilibrium with garnet in the system MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> at 15-40 kbar and 900-1600°C. - *Contribs Mineral. and Petrol.*, 1981, 78, p. 99-109.
40. *Pigage L.C.* Metamorphism of the Settler Schist, Southwest of Yale, British Columbia. - *Canad. J. Earth Sci.*, 1976, 13, N 3, p. 405-421.
41. *Richardson S.W., Gilbert M.C., Bell P.M.* Experimental determination of kyanite-andalusite and andalusite-sillimanite equilibria: the aluminum silicate triple point. - *Amer. J. Sci.*, 1969, 267, N 3, p. 416-441.
42. *Sack R.O.* Some constraints on the thermodynamic mixing properties of Fe-Mg orthopyroxenes and olivines. - *Contribs Mineral. and Petrol.*, 1980, 71, p. 257-269.
43. *Saxena S.K., Ghose S.* Mg<sup>2+</sup>-Fe<sup>2+</sup> order-disorder and the thermodynamics of the orthopyroxene crystalline solution. - *Amer. Miner.*, 1971, 56, p. 532-559.
44. *Schmid R., Cressey G., Wood B.J.* Experimental determination of univariant equilibria divariant solid-solution assemblages. - *Amer. Miner.*, 1978, 63, p. 511-515.
45. *Tracy R.J.* High grade metamorphic reactions and partial melting in pelitic schist, west-central Massachusetts. - *Amer. J. Sci.*, 1978, 278, N 2, p. 150-178.
46. *Weisbrod A.* Etude experimentale de l'équilibre grenat-cordierite dans le système Mn-Fe-Al-Si-OH, a 750°C. Implications thermodynamiques et pétrologiques. - *Bull. Soc. franc. miner. et cristallogr.*, 1974, 97, p. 261-270.
47. *Westrich H.R.* F-OH exchange equilibria between mica-amphibole mineral pairs. - *Contribs Mineral. and Petrol.*, 1981, 78, p. 318-323.
48. *Wones D.R.* Stability of biotite - a re-essay. - *Amer. Miner.*, 1972, 57, p. 316-317.
49. *Wood B.J., Nicholls J.* The thermodynamic properties of reciprocal solid solutions. - *Contribs Mineral. and Petrol.*, 1978, 66, N 4, p. 389-400.
50. *Yardley B.W.D., Leake B.E., Farrow C.M.* The metamorphism of Fe-rich pelites from Connemara, Ireland. - *J. Petrol.*, 1980, 21, N 2, p. 365-399.

## К ВОПРОСУ ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ СИЛИКАТА ГЛИНОЗЕМА В ПЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

Фазовая диаграмма состояния силиката глинозема ( $Al_2SiO_5$ ) является одним из основных опорных пунктов в петрологических построениях и схемах метаморфических фаций. Подавляющее большинство минералогических геотермобарометров, разработанных в настоящее время для высокоглиноземистых метаморфических комплексов, базируется на данных об устойчивости полиморфных модификаций силиката глинозема.

Изучению  $P$ - $T$  условий стабильности кианита, силлиманита и андалузита посвящены десятки экспериментальных и теоретических работ, специальные сборники и обобщения, и тем не менее единой точки зрения по этому вопросу в настоящее время не существует.

С точки зрения авторов настоящего сообщения, температура и давление являются хотя и наиболее важными, но не единственными факторами, определяющими кристаллизацию той или иной полиморфной модификации силиката глинозема. Прежде всего необходимо отметить, что в природных и экспериментальных системах, кроме кианита, силлиманита и андалузита, существуют и достаточно широко распространены их разновидности, отличающиеся либо некоторыми структурными особенностями, либо спецификой химического состава: фибролит,  $X$ -андалузит,  $St$ -кианит, виридин и др. Естественно, что  $P$ - $T$  условия их образования должны отличаться от таковых для основных полиморфов силиката глинозема.

**Относительная устойчивость фибролита в глиноземистых сланцах и гнейсах.** Фибролит — довольно широко распространенная волокнистая разновидность силлиманита, представляющая собой тонкое срастание (на уровне 0,1–0,01 мкм) пластин силлиманита и кварца [18].

В петрологических построениях фибролит обычно рассматривается как аналог силлиманита, хотя во многих работах отмечается его более позднее образование. В 1969 г. П. Андерсон и О. Клеппа [17] одним и тем же методом и на одной и той же аппаратуре определили энтальпийные эффекты перехода<sup>1</sup>:

$$K_y \rightleftharpoons Fib (1) - \Delta H_{974}^0 (1) = +1,42 \pm 0,18 \text{ ккал/моль,}$$

$$K_y \rightleftharpoons Sil (2) - \Delta H_{974}^0 (2) = +1,52 \pm 0,23 \text{ ккал/моль.}$$

Другие термодинамические константы фибролита как единой фазы не определены, но ориентировочные расчеты (с допущением  $\Delta S_T^0 (1) \approx \Delta S_T^0 (2)$  и  $\Delta V (1) \approx \Delta V (2)$ ) показывают значительные смещения в  $P$ - $T$  координатах линий равновесного перехода фибролита в кианит и андалузит по сравнению с соответствующими силлиманитовыми равновесиями:

$K_y = Fib (1)$ $K_y = Sil (2)$ $Sil = Fib (3)$	$Sil = Fib (3)$ $And = Sil (4)$ $And = Fib (5)$
При $T = 700^\circ C$ , $P_S (2) = 7,7$ кбар [20]	При $T = 700^\circ C$ , $P_S (4) = 1,05$ кбар [20]
$\Delta V_S (2) = +0,581$ Дж/бар [24]	$\Delta V_S (4) = -0,163$ Дж/бар [24]
$\Delta G_{973}^0 (2) = -P_S \Delta V_S = -4474$ Дж/моль	$\Delta G_{973}^0 (4) = +171$ Дж/моль

<sup>1</sup>Приняты следующие условные сокращения: *And* — андалузит; *Gr* — гранат; *Fsp* — калиевый полевой шпат; *Q* — кварц; *Ky* — кианит; *Cor* — кордиерит; *Kd* — корунд; *Mu* — мусковит; *Sil* — силлиманит; *Prf* — пирофиллит; *Fib* — фибролит.

$Ky = Fib (1)$ $Ky = Sil (2)$ $Sil = Fib (3)$	$Sil = Fib (3)$ $And = Sil (4)$ $And = Fib (5)$
При $\Delta S_T^0 (1) \approx \Delta S_T^0 (2)$ , $\Delta H_{974}^0 (3) \approx \Delta G_{974}^0 (3) = -419$ Дж/моль [17]	
$\Delta G_{974}^0 (1) = -4893$ Дж/моль При $T = 700^\circ\text{C}$ , $P_S(1) = 8,423$ кбар	$\Delta G_{974}^0 (5) = -248$ Дж/моль При $T = 700^\circ\text{C}$ , $P_S(5) = -1,521$ кбар

Таким образом, образование фибролита может происходить за счет кианита и андалузита в более широком температурном интервале по сравнению с полем устойчивости силлиманита и распространяться в низкотемпературную область (рис. 1) вплоть до  $400^\circ\text{C}$  (при  $P = 2,5$  кбар). Эти данные подтверждаются многочисленными природными наблюдениями более низкотемпературного (по сравнению с силлиманитом) образования фибролита в диафоритах и регрессивных метаморфических сериях [2, 7, 9, 13, 14, 16, 19, 22].

При изучении физико-химических условий метаморфизма пород боршитской серии (Северный Памир) нами было обнаружено систематическое несоответствие  $P$ - $T$  параметров образования фибролитовых сланцев с полем устойчивости силлиманита [15]. После приведенных выше расчетов большинство вопросов было снято, и почти все фибролитсодержащие ассоциации легли в  $P$ - $T$  область стабильности фибролита (см. рис. 4 в статье В.В. Федькина, А.В. Гирниса, Л.Ю. Яковлевой, наст. сб.).

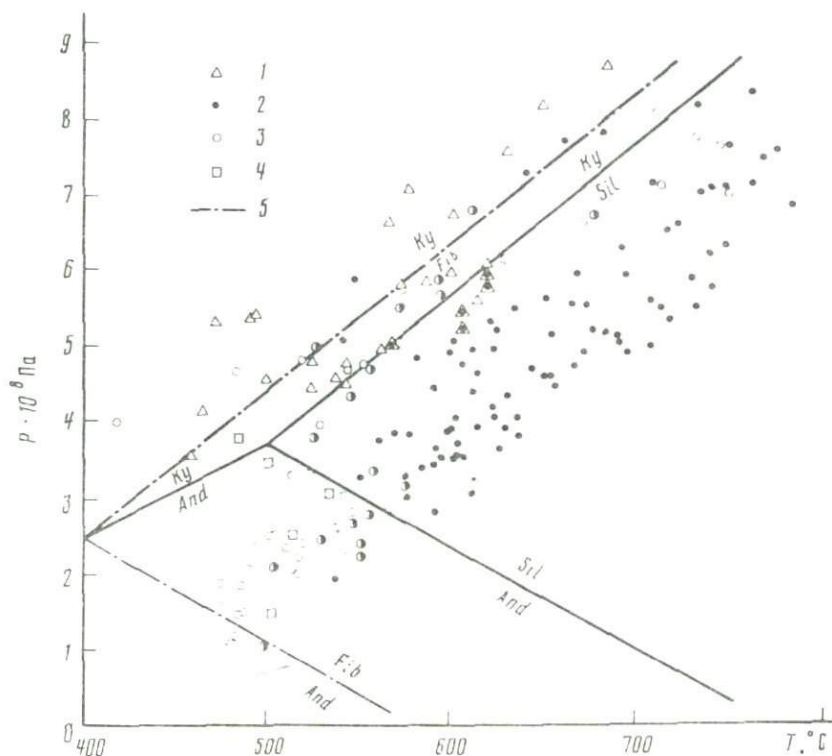


Рис. 1. Физико-химические условия образования метapelитов с участием кианита (1), силлиманита (2), фибролита (3), андалузита (4) [1, 12-15]; 5 - предполагаемая область существования фибролита, рассчитанная по данным [17, 24]

Эти данные, полученные независимым путем, подтверждают термодинамические расчеты и наводит на мысль, что фибролит следует рассматривать в метаморфическом процессе как самостоятельную модификацию силиката глинозема, имеющую отличные от других фаз  $Al_2SiO_5$  физико-химические условия образования.

**Минералы силиката глинозема в метасоматическом процессе.** Минералы силиката глинозема довольно часто образуются в процессе метасоматического преобразования глиноземистых комплексов на стадии кислотного выщелачивания [2, 7, 9]. В зависимости от глубинности протекающих процессов образуются кварц-кианитовые, кварц-фибролитовые или кварц-андалузитовые минеральные ассоциации, наложенные на исходные породы в виде более поздних жил, скоплений, шшировых пятен или отдельных зерен, замещающих и проникающих в исходные минералы.

Явления эти вполне объяснимы с позиции экспериментальных исследований в простейшей системе  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$  [4, 5]. В зависимости от температуры и соотношения концентрации (активностей)  $KCl$  и  $HCl$  в растворе намечаются поля устойчивости кварц-калишпатовых, мусковит-кварцевых и кварц-андалузитовых метасоматитов, сменяющих друг друга по мере уменьшения активности калия и увеличения кислотности раствора (рис. 2). Эксперименты проведены при  $P = 1$  кбар. При более высоких давлениях вместо X-андалузита возможно образование фибролита и кианита. Полученные данные характеризуют предельный случай кислотного выщелачивания в высокоглиноземистых метаморфических комплексах, в которых в результате повышения активности протона происходит постепенное выщелачивание и вынос  $Mg, Fe, Na, K$ . В гранито-гнейсовых комплексах процесс постмагматического кислотного выщелачивания приводит обычно к образованию мусковитовых и кварц-мусковитовых сланцев [6] и лишь иногда создаются условия наиболее кислой кварц-силлиманитовой фации кислотного выщелачивания [9].

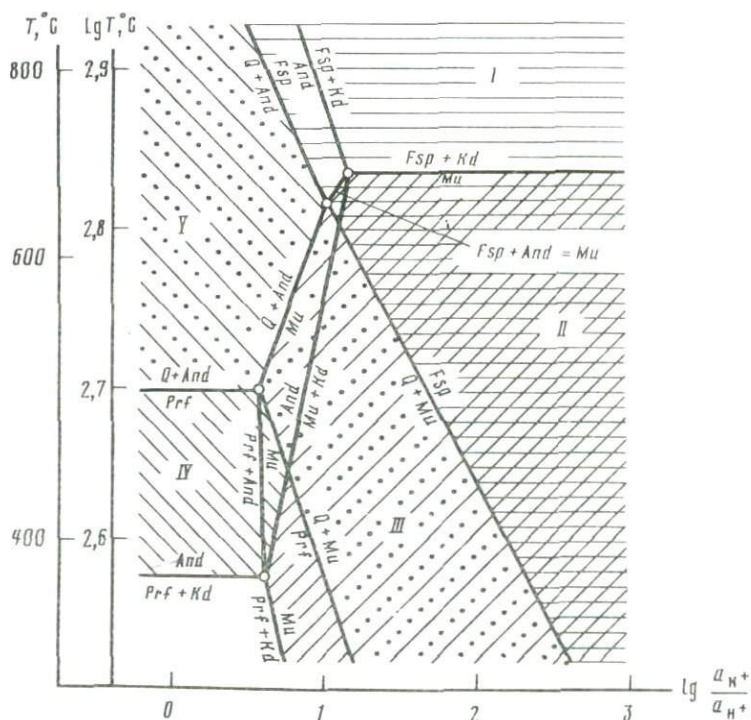


Рис. 2. Диаграмма состояния системы  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ , рассчитанная по экспериментальным данным [4, 5],  $P = 1$  кбар

Фации метасоматитов стадии кислотного выщелачивания: I – кварц-калишпатовая, II – мусковитовая, III – кварц-мусковитовая, IV – андалузитовая, V – кварц-андалузитовая

Подобные явления наблюдались нами в туркестанском метаморфическом комплексе (Тянь-Шань). Высоко метаморфизованные породы этого комплекса, вскрытые в небольших по площади приподнятых блоках, претерпели по крайней мере два этапа метаморфизма: 1) высокобарный, кианит-силлиманитового типа; 2) низкобарный, андалузит-силлиманитового типа [14]. Между ними древнейшие блоки метаморфизованных пород испытали резкое поднятие, сопровождаемое декомпрессией и дегазацией комплекса.

В этот период отмечаются процессы гранитизации и частичной мигматизации исходных метаморфических образований. В глиноземистых сланцах и гнейсах сохранились следы калишпатизации мусковитсодержащих ассоциаций, вызванной, с одной стороны, дегазацией (дегидратацией) комплекса, а с другой — повышением щелочности воздействующих флюидов. На заключительной стадии минералообразования развиваются процессы фибролитизации главнейших породообразующих минералов (полевых шпатов, биотита, всех трех полиморфных модификаций  $Al_2SiO_5$ ) и окварцевания породы в целом, что свидетельствует о смене щелочной волны на кислотную. Кварц-фибролитовые скопления образуют иногда целые участки, шпирь, тонкие жилки, рассекающие мигматитовые и пегматитовые инъекции.

Вместе с фибролитом образуются турмалин и более поздний мусковит. По данным минералогической термометрии, эти процессы протекали при относительно низких температурах — 440–510°С. Видимо, формирование фибролитовых сланцев в результате проработки метаморфических комплексов кислыми растворами более широко распространено, а не только связано с "наиболее высокотемпературной кислотной волной", как предполагал С.П. Кориковский [7].

Отличие термодинамических свойств фибролита от силлиманита, существующая возможность образования силикатов глинозема в результате протекания метасоматических процессов, т.е. под воздействием дополнительных факторов равновесия (например, кислотности метаморфизирующего флюида и т.п.), не исчерпывают всех причин, влияющих на физико-химические условия кристаллизации минералов группы  $Al_2SiO_5$ . Среди них следует иметь в виду следующие обстоятельства, неоднократно обсуждаемые в литературе и поэтому не рассматриваемые здесь подробно.

1. "Андалузитоподобная фаза" — X-андалузит, образующийся в условиях гидротермального эксперимента, не есть аналог природного андалузита [11], а является водной модификацией муллита  $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 0,8H_2O$ . Синтез же природного андалузита в системе  $Al_2O_3-SiO_2-H_2O$  однозначно не доказан, и любая интерпретация экспериментальных данных в приложении их к природным процессам требует введения соответствующих поправок.

2. Химические примеси в силикатах глинозема могут достигать больших величин вплоть до образования самостоятельных химических разновидностей: Cr-кианит (~13%  $Cr_2O_3$ , ~1%  $Fe_2O_3$ ), виридин — Mn-андалузит (до 19% MnO, 6,6%  $Fe_2O_3$ ) [10]. Распределение микропримесей носит избирательный характер. Известны случаи совместного нахождения обогащенного Mn и Fe андалузита и почти чистого кианита. Статистически в *And* всегда меньше хрома, чем в *Sil* и *Ky*, а в *Sil* больше ванадия, чем в *And* и *Ky*. Различия в составе сосуществующих природных модификаций  $Al_2SiO_5$  по примесям и по соотношению  $Al_2O_3:SiO_2$  могут быть причиной того, что полиморфные превращения  $Al_2SiO_5$  происходят в **некоторой P-T области** в зависимости от геохимической специализации комплекса.

3. Алюминий-кремниевое упорядочение полиморфных модификаций  $Al_2SiO_5$  сопровождается значительным энергетическим эффектом и сильно влияет на наклон линий полиморфных превращений. По данным А. Навроцкой, Р. Ньютона и О. Клеппы [21], энтальпия Al-Si упорядочения силлиманита составляет  $16 \pm 1$  ккал, что равносильно смещению положения тройной точки  $Al_2SiO_5$  от координат Р. Ньютона (500°С, 4 кбар) до координат С. Ричардсона с соавторами и Е. Альтхауза (650°С, 6 кбар). В этом, кстати, П.И. Дорогокупец и И.К. Карпов [3] видят основную причину столь значительного расхождения упомянутых экспериментальных данных.

Перечисленные особенности фазовых взаимоотношений силиката глинозема имеют немаловажное значение при оценке параметров метаморфизма, проводимой в соответствии с положением в  $P$ - $T$  координатах линий полиморфных превращений и тройной точки  $Al_2SiO_5$ . Однако оценить их количественный эффект не всегда удается. Вследствие этого, а также из-за противоречивости экспериментальных данных метод сравнительной оценки  $P$ - $T$  условий минералообразования путем привязки конкретного комплекса к фазовой диаграмме силиката глинозема недостаточно точен.

В этой ситуации более эффективным и надежным способом изучения термодинамического режима метаморфизма является прямое термометрирование и барометрирование конкретных минеральных ассоциаций по минералогическим геотермометрам и геобарометрам, выведенным на основе экспериментальных данных или теоретических расчетов.

Так, например, экспериментальные данные по равновесию  $Gr + Al_2SiO_5 + Q = Cor$  [1] и выведенный на их основе гранит-кордиеритовый геотермометр позволяют без привязки к фазовой диаграмме силиката глинозема непосредственно определять величины равновесных  $T$  и  $P$  в соответствующем минеральном парагенезисе. При этом для правомерности использования приведенного геотермометра неважно, какая из полиморфных модификаций силиката глинозема присутствует в шлифе (а иногда и само ее присутствие): полученные  $P$ - $T$  параметры указывают, в поле какой фазы  $Al_2SiO_5$  произошло образование данной породы. Важнее установить инертность глинозема в рассматриваемой природной системе, необходимую для равновесного существования указанной минеральной ассоциации.

В то же время признаки метасоматической переработки комплекса свидетельствуют о переходе ряда породообразующих компонентов во вполне подвижное состояние. Появление фаз силиката глинозема в этом процессе (например, фибролита в процессе кислотного выщелачивания) может быть связано с другим набором факторов равновесия и не всегда отражает изменения  $P$ - $T$  условий метаморфического преобразования пород. В этом случае важно установить характер генезиса новообразованных фаз  $Al_2SiO_5$  (метасоматический или метаморфический), и в ряде случаев более ценную информацию о параметрах метаморфизма несут реликты предшествующих минеральных равновесий и фаз.

Несмотря на детальное изучение фазовых взаимоотношений и термохимических свойств полиморфных модификаций силиката глинозема, этот минерал в силу ряда трудно оцениваемых обстоятельств и факторов пока не может быть надежным критерием для точных количественных оценок параметров метаморфизма.

Более точные сведения о физико-химических условиях минералообразования могут быть получены по экспериментальным и расчетным данным минеральных равновесий с участием фаз силиката глинозема (минералогическим геотермометром и геобарометром). При этом для получения корректных данных путем минералогической геотермо- и барометрии первоочередное значение приобретает факт установления инертного поведения глинозема в изучаемой природной системе, а не полиморфное состояние присутствующих фаз  $Al_2SiO_5$ .

Эмпирически установленные факты более низкотемпературного образования фибролита по сравнению с его структурно-морфологической разновидностью – силлиманитом – подтверждаются имеющимися термохимическими и петрологическими данными. Поле стабильности фибролита шире поля устойчивости силлиманита на  $50^\circ C$  и 0,7 кбар в кианитовой области и на  $200^\circ C$  и 2,5 кбар – в андалузитовой, распространяясь до  $T = 400^\circ C$  при  $P = 2,5$  кбар. Поэтому возникает необходимость дифференцированного подхода при физико-химическом анализе условий метаморфизма фибролит- и силлиманитсодержащих горных пород.

Широкая распространенность полиморфных модификаций  $Al_2SiO_5$  (особенно фибролита) в метасоматических образованиях стадии кислотного выщелачивания

по глиноземистым комплексам ставит на повестку дня проблему теоретического и экспериментального изучения этого процесса, его места и связи с процессами метаморфизма, ультраметаморфизма (мигматизма) и гранитизации.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Аранович Л.Я., Подлесский К.К. Равновесие: гранат + силлиманит + кварц-кордиерит. Термобарометрия природных ассоциаций. — Минерал. журн., 1982, 4, № 2, с. 14–19.
2. Глебовицкий В.А., Бушмин С.А. Кислотное выщелачивание и железо-магnezийный метасоматоз в метаморфических комплексах Балтийского щита. — В кн.: Процессы глубинного петрогенеза в минералогии в докембрии СССР. М.: Наука, 1979, с. 175–230.
3. Дорогокупец П.И., Карпов И.К. Термодинамические свойства полиморфных модификаций  $Al_2SiO_5$ . — Зап. Всесоюз. минер. о-ва, 1982, ч. 111, вып. 3, с. 291–303.
4. Жариков В.А., Иванов И.П., Фонарев В.И. Минеральные равновесия в системе  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ . М.: Наука, 1972. 160 с.
5. Иванов И.П., Жариков В.А., Глаголева М.А. и др. Зависимость минеральных равновесий в системе  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$  от температуры и концентрации  $KCl$  и  $HCl$  в растворе. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1969, вып. 1, с. 80–94.
6. Коржинский Д.С. Очерки метасоматических процессов. — В кн.: Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях. М.: Изд-во АН СССР, 1953, с. 332–452.
7. Кориковский С.П. Кварц-силлиманитовая фация кислотного выщелачивания в гранито-гнейсовых формациях. — Докл. АН СССР, 1963, 152, № 1, с. 187–190.
8. Кориковский С.П. Кварц-дистеновая фация кислотного выщелачивания в глубинных гранито-гнейсовых комплексах. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1964, № 7, с. 85–88.
9. Кориковский С.П. Метаморфизм, гранитизация и постмагматические процессы в докембрии Удокано-Становой зоны. М.: Наука, 1967. 298 с.
10. Минералы. М.: Наука, 1972, т. III, вып. 1, с. 440–474.
11. Остапенко Г.Т., Горогоцкая Л.И., Степченко С.Б. и др. О природе X-андалузита. — Минерал. журн., 1982, 4, № 2, с. 3–13.
12. Перчук Л.Л., Лаврентьева И.В., Подлесский К.К., Аранович Л.Я. Биотит-гранат-кордиеритовые равновесия и эволюция метаморфизма. М.: Наука, 1983. 199 с.
13. Федькин В.В. Ставролит. М.: Наука, 1975. 272 с.
14. Федькин В.В. Неравновесные минеральные ассоциации как показатель метаморфической эволюции алюмосиликатных комплексов. — В кн.: Геология метаморфических комплексов. Свердловск: Свердл. горн. ин-т, 1982, с. 63–71.
15. Федькин В.В. Эволюция метаморфизма древнейших толщ Северного Памира. — Докл. АН СССР, 1983, 268, № 1, с. 175–180.
16. Ahmad R., Wilson C.J.L. Microstructural relationships of sillimanite and fibrolite at Broken Hill, Australia. — Lithos, 1983, 15, N 1, p. 49–58.
17. Anderson P.A.M., Kleppa O.J. The thermochemistry of the  $Ky-Sil$  equilibrium. — Amer. J. Sci., 1969, 267, p. 285–290.
18. Bell P.M., Nord G. Microscopic and electron diffraction study of fibrolitic sillimanite. — In: Carbone Inst. Year Book 73, Wash., 1974, p. 444–448.
19. Ghent F.D., Knitter C.C., Rassidc R.P., Stout M.Z. Geothermometry and geobarometry of pyritic rocks upper kyanite and sillimanite zones, Mica Green area, British Columbia. — Canad. Miner., 1982, 20, p. 295–305.
20. Haldaway M.J. Stability of andalusite and the aluminium silicate phase diagram. — Amer. J. Sci., 1971, 271, N 2, p. 97–131.
21. Navrotsky A., Newton R.C., Kleppa O.J. Sillimanite-disordering enthalpy by calorimetry. — Geochim. et cosmochim. acta, 1973, 37, p. 2497–2508.
22. Pigage L.C. Linear regression analysis of sillimanite-forming reactions at Azure Lake, British Columbia. — Canad. Miner., 1982, 20, p. 349–378.
23. Pitcher W.S., Read M.M. Contact metamorphism in related to manner of emplacement of the granites of Donnegal, Ireland. — J. Geol., 1963, 71, N 3, p. 261–296.
24. Robie R.A., Hemingway B.S., Fisher J.R. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar ( $10^5$  Pascals) pressure and at high temperature. Wash: US Govt. Print. Office, 1978. 456 p.

## ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ МОДЕЛЬНЫХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ СИСТЕМ. I. СИСТЕМА $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--H}_2\text{O}$ ВВЕДЕНИЕ

Для понимания многих сторон гидротермального процесса (метасоматоз, рудоотложение и др.) необходимо знание термодинамических свойств большого класса модельных водно-минеральных систем. Наглядную характеристику равновесных соотношений в таких системах дают фазовые диаграммы состояния (ФДС), описывающие устойчивость минералов в присутствии водных растворов как функцию интенсивных ( $T, P, \mu$ ) и экстенсивных (массы инертных компонентов) факторов состояния.

ФДС гидротермальной системы трудно построить экспериментально, особенно в области низких температур и давлений. Более перспективным методом решения этой проблемы является, по-видимому, термодинамический расчет ФДС с помощью ЭВМ. Настоящей статьей начинается систематическое изучение ФДС модельных систем, представляющих геологический интерес, основанное на обобщении имеющихся литературных данных. Исследованиями предполагается охватить в первую очередь простые трех-, четырехкомпонентные системы — крайние по отношению к более сложным "породным" или "рудным" системам. Накопление информации, полученной в работах данного цикла, является необходимым этапом более обширного исследования, посвященного анализу термодинамического режима процессов метасоматоза и рудообразования в земной коре.

В петрологии наибольшее распространение получили фазовые диаграммы с координатами  $T, P, X, \mu$ . На практике вместо  $\mu$  обычно используют относительный химический потенциал ( $\mu'$ ) или логарифм активности (фугитивности) компонента [4, 9]. Диаграммы в координатах интенсивных параметров ( $T\text{--}P, \mu'_i\text{--}\mu'_j$  и др.) при наличии термодинамических данных нетрудно построить количественно, опираясь на известные методы топологического анализа [3, 4, 7]. Диаграммы  $T\text{--}X, \mu'_i\text{--}X$  и др. более трудны для исследования, так как в расчетах наряду с законом действия масс необходимо учитывать также баланс масс и зарядов в системе. Построение диаграмм данного типа стало возможным после разработки алгоритмов и программ на ЭВМ для расчета равновесий в многокомпонентных гетерогенных системах методом минимизации свободной энергии [6, 15]. Этот подход уже нашел применение во многих работах [1, 5, 15].

При детальном изучении модельной системы возникает необходимость рассмотрения всех возможных типов фазовых диаграмм. Под фазовой диаграммой состояния будем понимать в дальнейшем совокупность диаграмм  $T\text{--}P, T\text{--}X, P\text{--}X, \mu'_i\text{--}T, \mu'_i\text{--}P, \mu'_i\text{--}\mu'_j, \mu'_i\text{--}X$ , которая в принципе дает полное описание фазовых соотношений в системе<sup>1</sup>.

Расчет ФДС гидротермальных систем в настоящее время практически ограничен интервалом температур и давлений вдоль двухфазной кривой воды. Изучение области сверхкритических параметров затруднено из-за отсутствия надежных термодинамических характеристик растворенных в воде веществ. Подобное ограничение не является принципиальным: накопление нового экспериментального материала и развитие представлений о природе взаимодействий в растворах при высоких параметрах состояния со временем позволят расширить  $T\text{--}P$  границы исследования.

Целью настоящей статьи является составление сводки термодинамических констант соединений, образующихся в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--H}_2\text{O}$ , и расчет ФДС этой системы в области температур  $25\text{--}300^\circ\text{C}$  при давлениях насыщенного пара воды.

<sup>1</sup> Более сложные диаграммы, например  $T\text{--}P\text{--}X, T\text{--}X\text{--}\mu'_i$  и др., могут быть сведены к перечисленным типам и представлены графически в виде двумерных сечений или проекций.

## ИСХОДНЫЕ ДАННЫЕ

Термодинамические свойства веществ, использованные при построении ФДС системы  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--H}_2\text{O}$ , вычислены здесь по литературным данным, опубликованным главным образом за последние пять лет. В качестве опорных приняты значения стандартных термодинамических функций веществ  $\text{H}_2$  (г),  $\text{O}_2$  (г),  $\text{H}_2\text{O}$  (ж),  $\text{H}_2\text{O}$  (г),  $\text{Si}$  (к),  $\alpha\text{-SiO}_2$  (к) (кварц),  $\text{Al}$  (к),  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (к) (корунд) [18] и  $\gamma\text{-Al(OH)}_3$  (к) (гиббсит) [34]. Уравнения высокотемпературной теплоемкости этих веществ взяты из справочников [13, 34]. Согласно рекомендации [33] за стандартное в настоящей работе принято давление 1 бар. Расчет термодинамических функций ионов и комплексов водного раствора при повышенных температурах выполнен в единой водородной шкале [9].

Стандартные термодинамические свойства веществ, принятые в настоящей работе, приводятся в табл. 1. В табл. 2 протабулированы свободные энергии образования соединений в интервале температур 25–300°С. При  $t > 100^\circ\text{C}$  значения  $\Delta G_{f,T,P_0}^0$  относятся к давлению насыщенного пара воды. Для минералов эти величины были получены по формуле

$$\Delta G_{f,T,P_0}^0 = \Delta G_{f,T}^0 + V^0 (P_0 - 1),$$

где  $\Delta G_{f,T}^0$  — стандартная свободная энергия образования минерала при температуре  $T$ ;  $V^0$  — мольный объем минерала, Дж·бар<sup>-1</sup>;  $P_0$  — давление насыщенного пара воды, бар [22, табл. 37]. Ниже дается краткое обоснование принятых величин.

$\text{H}_2\text{O}$  (ж),  $\text{H}_2\text{O}$  (г),  $\text{OH}^-$  (р-р). Стандартные свободные энергии образования этих соединений, вычисленные по данным [18], составляют -237,141, -228,570,

Т а б л и ц а 1

Термодинамические свойства соединений в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--H}_2\text{O}$  (25°С, 1 бар)

Соединение	$\Delta G_{f,298,1\text{ бар}}^0$ кДж·моль <sup>-1</sup>	$S_{298,1\text{ бар}}^0$ Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	$V^0$ Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>
$\text{O}_2$ (г)	0	205,147 (1)	2478,92 (3)
$\text{H}_2$ (г)	0	130,660 (1)	2478,92 (3)
$\text{H}_2\text{O}$ (г)	-228,578 (1)	188,834 (1)	2478,92 (3)
$\text{H}_2\text{O}$ (ж)	-237,150 (1)	69,95 (1)	1,8069 (3)
$\text{Al}$ (к)	0	28,35 (1)	0,9999 (3)
$\text{Si}$ (к)	0	18,81 (1)	1,2056 (3)
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (к), корунд	-1582,230 (1)	50,92 (1)	2,5575 (3)
$\alpha\text{-SiO}_2$ (к), кварц	-856,289 (1)	41,46 (1)	2,2688 (3)
$\alpha\text{-AlO(OH)}$ (к), диаспор	-921,020 (6)	35,388 (4)	1,7760 (3)
$\gamma\text{-AlO(OH)}$ (к), бемит	-916,000 (6)	48,45 (3)	1,9535 (3)
$\gamma\text{-Al(OH)}_3$ (к), гиббсит	-1154,889 (3)	68,44 (3)	3,1956 (3)
$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (к), каолинит	-3800,000 (6)	205,00 (4)	9,9520 (3)
$\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ (к), пиррофиллит	-5268,000 (6)	239,424 (4)	12,7820 (3)
$\text{Al}_2\text{SiO}_5$ (к), кианит	-2444,200 (6)	83,64 (5)	6,4220 (5)
$\text{Al}_2\text{SiO}_5$ (к), андалузит	-2442,500 (6)	93,30 (5)	5,1580 (5)

\* $e = -27011,653$ ,  $f = 16811,312$ .

\*\* $e = -558,489$ ,  $f = 590,415$ .

П р и м е ч а н и е.  $C_p^0 = a + bT \cdot 10^{-3} + cT^{-2} \cdot 10^5 + dT^{-0,5} \cdot 10^2 + eT^3 \cdot 10^{-5} + fT^4 \cdot 10^{-12}$ .  
Источник данных: 1 — [18], 2 — [13], 3 — [34], 4 — [21], 5 — [2], 6 — данные авторов.

$-157,287 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ . Расчет ионного произведения воды и равновесной фугитивности водяного пара в стандартных условиях с использованием указанных величин приводит к значениям  $pK_W^0 = 13,990$  и  $f_{\text{H}_2\text{O}(\text{г})} = 0,0315$  бар. В настоящее время широко приняты данные Ф. Свитона и др. [36], согласно которым  $pK_{W,298,15}^0 = 13,993$ . Для достижения формальной согласованности термодинамических величин с наиболее надежным значением ионного произведения воды свободные энергии образования  $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ ,  $\text{H}_2\text{O}(\text{г})$ ,  $\text{OH}^-$  (р-р) приняты равными  $-237,150$ ,  $-228,258$ ,  $157,278 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$  соответственно;  $pK_{W,298,15}^0 = 13,993$ ,  $f_{\text{H}_2\text{O}(\text{г})} = 0,0315 \text{ бар}^1$ . Для вычисления свободных энергий образования  $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$  вдоль кривой равновесия жидкость–пар использовались хорошо согласующиеся между собой данные [13, 22]. Величина  $\Delta G_{f,298,15}^0 \text{ H}_2\text{O}(\text{ж})$  в [22] на 28 Дж более отрицательная, чем используемая здесь, поэтому табуляция [22] применялась после внесения соответствующей поправки.

Свободные энергии образования иона  $\text{OH}^-$  (р-р) при повышенных температурах вычислены с привлечением принятых здесь термодинамических свойств жидкой воды и величин ионного произведения воды, рекомендованных У. Маршаллом и Е. Франком [27].

**Система  $\text{SiO}_2\text{--H}_2\text{O}$ .** В разбавленных водных растворах кремнезем присутствует в виде частиц  $\text{H}_4\text{SiO}_4^0$  (р-р),  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$  (р-р),  $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$  (р-р) [16]. Значения  $\Delta G_{f,T,P_0}^0$  молекулы ортокремниевой кислоты вычислены по растворимости  $\alpha$ -кварца в воде, определенной в работах [24, 29]. Вычисленные в [37] значения растворимости  $\alpha$ -кварца

$C_p^0, \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$					Температурный интервал, К
<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d'</i>	<i>d</i>	
48,318	-0,69132	4,9923	-4,2066	0 (3)	298–1800
7,4424	11,707	-5,1041	4,1017	-0,13899 (3)	298–1800
7,368	27,468	-2,2316	3,6174	-0,48117 (3)	298–1800
612,73	-4724,535	-24,9783	0	1667,5644* (2)	273–600
27,527	-8,046	-1,966	0	1,6167 (2)	298–933,61
23,698	3,305	-4,351	0	0 (2)	298–1690
97,056	39,020	-26,363	0	0 (2)	298–500
122,679	6,878	-50,237	0	0 (2)	500–1200
-122,698	592,567	29,755	0	-367971** (2)	298–848
150,556	0	2,43069	-17,3002	0 (4)	298–800
60,396	17,573	0	0	0 (3)	298–500
56,024	168,866	-12,803	0	0 (2)	298–500
749,175	-135,4204	14,9195	-82,7864	0 (4)	298–1000
1454,512	-792,1864	60,69358	-177,4285	39,71889 (4)	298–1000
171,70	29,18	-52,28	0	0 (5)	298–1500
172,47	26,12	-50,99	0	0 (5)	298–1600

<sup>1</sup> Согласно [22]  $f_{\text{H}_2\text{O}(\text{г})} = 0,0317 \text{ бар}$ .

Таблица 2

Свободные энергии образования Гиббса ( $\Delta G_{f,T,P_0}^0$ ) соединений в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  (кДж·моль<sup>-1</sup>)

Соединение	25° С	50	100
H <sup>+</sup> (p-p)	0	0	0
OH <sup>-</sup> (p-p)	-157,278	-150,968	-137,550
H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>0</sup> (p-p)	-1307,757	-1295,393	-1270,906
H <sub>3</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (p-p)	-1251,676	-1236,571	-1205,897
Al <sup>3+</sup> (p-p)	-489,780	-485,980	-477,210
Al(OH) <sup>2+</sup> (p-p)	-698,450	-692,232	-679,887
Al(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup> (p-p)	-906,200	-897,797	-880,982
Al(OH) <sub>3</sub> <sup>0</sup> (p-p)	-1106,800	-1095,195	-1072,217
Al(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup> (p-p)	-1304,700	-1288,510	-1255,796
H <sub>2</sub> O (ж)	-237,150	-233,095	-225,169
α-SiO <sub>2</sub> (к), кварц	-856,289	-851,722	-842,571
α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (к), корунд	-1582,230	-1574,380	-1558,634
α-AlO(OH) (к), диаспор	-921,020	-914,418	-901,151
γ-AlO(OH) (к), бемит	-916,000	-909,737	-897,198
γ-Al(OH) <sub>3</sub> (к), гиббсит	-1154,889	-1143,280	-1119,990
Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> (к), каолинит	-3800,000	-3773,124	-3719,265
Al <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> (к), пиррофиллит	-5268,000	-5236,610	-5173,707
Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> (к), кианит	-2444,200	-2431,562	-2406,230
Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> (к), андалузит	-2442,500	-2430,105	-2405,263

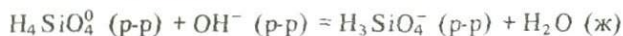
Примечание. При температурах выше 100°С свободные энергии образования отнесены к давлению насыщенного пара воды. Обоснование принятых величин дается в тексте.

Таблица 2 (окончание)

Соединение	150	200	250	300° С
H <sup>+</sup> (p-p)	0	0	0	0
OH <sup>-</sup> (p-p)	-123,182	-107,670	-90,463	-70,170
H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>0</sup> (p-p)	-1246,764	-1222,882	-1198,923	-1175,104
H <sub>3</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (p-p)	-1174,738	-1142,807	-1109,204	-1072,761
Al <sup>3+</sup> (p-p)	-	-	-	-
Al(OH) <sup>2+</sup> (p-p)	-667,016	-653,963	-640,821	-627,457
Al(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup> (p-p)	-864,136	-847,125	-830,447	-813,445
Al(OH) <sub>3</sub> <sup>0</sup> (p-p)	-1049,348	-1026,700	-1004,150	-981,656
Al(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup> (p-p)	-1222,903	-1189,598	-1155,295	-1118,584
H <sub>2</sub> O (ж)	-217,454	-209,920	-202,546	-195,314
α-SiO <sub>2</sub> (к), кварц	-833,405	-824,238	-815,064	-805,873
α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (к), корунд	-1542,857	-1527,069	-1511,270	-1495,447
α-AlO(OH) (к), диаспор	-887,827	-874,473	-861,094	-847,691
γ-AlO(OH) (к), бемит	-884,632	-872,035	-859,392	-846,692
γ-Al(OH) <sub>3</sub> (к), гиббсит	-1096,658	-1073,332	-	-
Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> (к), каолинит	-3665,318	-3611,331	-3511,283	-3503,117
Al <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> (к), пиррофиллит	-5110,698	-5047,643	-4984,513	-4921,245
Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> (к), кианит	-2380,859	-2355,483	-2330,091	-2304,659
Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> (к), андалузит	-2380,386	-2355,496	-2330,582	-2305,610

при 150–300°С примерно на 0,06–0,08 порядка ниже, чем принятые здесь экспериментальные величины.

В [16] потенциометрически определена константа ионизации ортокремниевой кислоты по реакции



при температурах до 300°С и давлениях насыщенного пара. Результаты этого исследования были использованы для расчета свободных энергий образования частицы  $\text{H}_3\text{SiO}_4^- (\text{p-p})$ .

Частица  $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-} (\text{p-p})$  образует заметные концентрации лишь в весьма щелочных растворах. При проведении многих термодинамических расчетов присутствием этой частицы можно пренебречь. Это обстоятельство, а также отсутствие в литературе надежных определений второй константы ионизации ортокремниевой кислоты при повышенных температурах позволяет пока воздержаться от табуляции термодинамических свойств  $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-} (\text{p-p})$ .

**Система  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ .** В настоящее время установлено, что диаспор  $\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$  ( $\kappa$ ) термодинамически устойчив по отношению к гиббситу и бемиту  $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$  ( $\kappa$ ) в широкой области  $T, P$ , включающей и стандартные условия [3, 14]. Хорошо изучены условия дегидратации диаспора с образованием корунда и водяного пара (табл. 3, реакция (1)<sup>1</sup>). В настоящей работе величина  $\Delta G_{f, 298,15}^0$  диаспора вычислена по согласующимся между собой экспериментальным данным [19, 20]. У. Файф и М. Холландер [19] определили температуру дегидратации диаспора на кривой насыщенного пара воды –  $360 \pm 7^\circ\text{C}$ . Г. Хааз [20] изучил реакцию (1) в интервале давлений 1,75–7,0 кбар. Стандартная энтропия и уравнение температурной зависимости теплоемкости диаспора, необходимые для расчетов, были заимствованы из [21]. Значение  $\Delta G_{f, 298,15}^0$  диаспора, вычисленное по указанным данным, составляет  $-921,02$  кДж·моль<sup>-1</sup>. В табл. 4 приводятся результаты экспериментов и расчета. Можно отметить хорошее их согласие.

Известно большое число экспериментальных работ по определению растворимости бемита, которые позволяют рассчитать термодинамические свойства гидроксокомплексов алюминия при повышенных температурах. Для этих целей необходимо надежно оценить термодинамические константы бемита. И.Л. Ходаковский и др. [14] обработали литературные данные по растворимости гиббсита, бемита и диаспора в растворах  $\text{NaOH}$  при различных температурах и рекомендовали значения стандартных свободных энергий образования бемита и иона  $\text{Al}(\text{OH})_4^- (\text{p-p})$ :  $-916,045$ ,  $-1304,864$  кДж·моль<sup>-1</sup> соответственно<sup>2</sup>. В настоящей работе стандартная свободная энергия образования  $\text{Al}(\text{OH})_4^- (\text{p-p})$  вычислена по константе равновесия реакции



$\text{p}K_{f, 298,15}^0 = 15,30$ , определенной экспериментально Д. Киттриком (цит. по [14]):  $\Delta G_{f, \text{Al}(\text{OH})_4^- (\text{p-p})}^0 = -1304,7$  кДж·моль<sup>-1</sup>.

Принятое в литературе значение стандартной энтропии бемита ( $48,45$  Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>) основано на измерениях низкотемпературной теплоемкости, выполненных Г. Шомейтом и О. Куком (цит. по [14]). При выборе температурной зависимости теплоемкости бемита предпочтение было отдано данным справочника [34]. Рассчитанные по уравнению теплоемкости из [34] значения  $\Delta G_{f, T}^0$  бемита лучше согласуются с экспери-

<sup>1</sup>Приняты следующие условные обозначения:  $A$  – андалузит;  $C$  – корунд;  $D$  – диаспор;  $K$  – каолинит;  $Ky$  – кианит;  $P$  – пирофиллит;  $Q$  – кварц.

<sup>2</sup>В работе [17] в результате аналогичного исследования получена величина  $\Delta G_{f, \text{Al}(\text{OH})_4^- (\text{p-p})}^0 = -1305,3$  кДж·моль<sup>-1</sup>, хорошо согласующаяся с данными [14].

Таблица 3

Уравнения реакций в системе  $Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ 

№ реакции	Реакция	№ реакции	Реакция
Реакции дегидратации		Реакции между минералом и частицами раствора**	
(1)	$2D = C + H_2O$	(18)	$K + H_2O = 2Q + 2Al(OH)_3^0$
(2)	$K + 2Q = P + H_2O$	(19)	$2K = P + 2Al(OH)_3^0$
(3)	$2K = P + 2D + H_2O$	(20)	$P + 2H_2O = 4Q + 2Al(OH)_3^0$
(4)	$P + 6D = 4Ky(A)^* + 4H_2O$	(21)	$A + 3H_2O = Q + 2Al(OH)_3^0$
(5)	$P = Ky(A) + 3Q + H_2O$	(22)	$4A + 10H_2O = P + 6Al(OH)_3^0$
Твердофазовые реакции		Реакции, записанные в общем виде***	
(6)	$Ky = A$	(23)	$2D = Al_2O_3 + H_2O$
Реакции между минералом и частицами раствора**		(24)	$K = 2SiO_2 + Al_2O_3 + 2H_2O$
(7)	$Q + 2H_2O = H_4SiO_4^0$	(25)	$P = 4SiO_2 + Al_2O_3 + H_2O$
(8)	$D + H_2O = Al(OH)_3^0$	(26)	$Ky(A) = Al_2O_3 + SiO_2$
(9)	$K + 5H_2O = 2Al(OH)_3^0 + 2H_4SiO_4^0$	(27)	$K = 2D + 2SiO_2 + H_2O$
(10)	$P + 10H_2O = 2Al(OH)_3^0 + 4H_4SiO_4^0 +$	(28)	$P + H_2O = K + 2SiO_2$
(11)	$A + 5H_2O = 2Al(OH)_3^0 + H_4SiO_4^0$	(29)	$P = 2D + 4SiO_2$
(12)	$K + 3H_2O = 2D + 2H_4SiO_4^0$	(30)	$P = Ky(A) + 3SiO_2 + H_2O$
(13)	$P + 5H_2O = K + 2H_4SiO_4^0$	(31)	$Ky(A) + H_2O = 2D + SiO_2$
(14)	$P + 8H_2O = 2D + 4H_4SiO_4^0$	(32)	$Ky(A) = C + SiO_2$
(15)	$P + 5H_2O = A + 3H_4SiO_4^0$	(33)	$K = 2Q + Al_2O_3 + H_2O$
(16)	$A + 3H_2O = 2D + H_4SiO_4^0$	(34)	$2K = P + Al_2O_3 + 3H_2O$
(17)	$A + 2H_2O = C + H_4SiO_4^0$	(35)	$P = 4Q + Al_2O_3 + H_2O$
		(36)	$Ky(A) = Q + Al_2O_3$
		(37)	$4Ky(A) + H_2O = P + Al_2O_3$
		(38)	$K + Al_2O_3 = 4D + 2SiO_2$
		(39)	$2P = K + 6SiO_2 + Al_2O_3$

\*В зависимости от условий в реакции принимает участие кианит или андалузит.

\*\*Имеют место также аналогичные реакции с участием ионизированных частиц ( $Al(OH)^{2+}$ ,  $H_3SiO_4^-$  и др.).

\*\*\*Вместо индивидуальных частиц в уравнениях реакций фигурируют термодинамические компоненты.

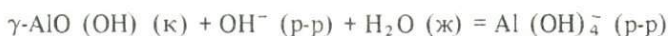
Таблица 4

Условия равновесия реакции (1) по экспериментальным и расчетным данным

$P_{H_2O}$ , кбар	Температура равновесия, °C		$P_{H_2O}$ кбар	Температура равновесия, °C	
	эксперимент	расчет		эксперимент	расчет
0,001		209	3,0	Данные [20]	
	Данные [19]				
Насыщен- ный пар	360 ± 7	359	3,5	412 - 426	418
	Данные [20]				
1,0		376,5	4,0	-	425
1,75	389 - 408	390	4,8	419 - 436	437
2,0	-	396	5,0	-	439,5
2,4	397 - 411	401	6,0	-	453
			7,0	455 - 468	466

ментальными данными по относительной устойчивости бемита и диаспора при повышенных температурах, чем величины, полученные по уравнению теплоемкости, приведенному в [14].

В [14] было показано, что температурная зависимость константы равновесия реакции

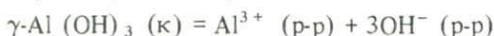


в области температур 25–300°C хорошо описывается уравнением

$$\text{pK}_T^0 = -67,70/T + 3,0411 - 0,006118 T.$$

При 25°C  $\text{pK}^0 = 1,0$  и стандартная свободная энергия образования бемита  $\Delta G_{f,298,15}^0 = -916,0 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ . Указанное уравнение, термодинамические свойства  $\text{H}_2\text{O} (\text{ж})$ ,  $\text{OH}^- (\text{p-p})$  и бемита, принятые в настоящей работе, были использованы для расчета значений  $\Delta G_{f,T,P_0}^0$  иона  $\text{Al}(\text{OH})_4^- (\text{p-p})$ , приведенных в табл. 2.

Стандартные свободные энергии образования ионов  $\text{Al}^{3+} (\text{p-p})$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_2^{2+} (\text{p-p})$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_2^+ (\text{p-p})$  были вычислены по данным растворимости гиббсита в кислых водных растворах. Для реакции



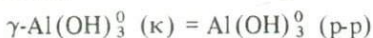
$\text{pK}_{298,15}^0 = 33,86$  [14] и  $\Delta G_{f,\text{Al}^{3+}}^0 (\text{p-p}) = -489,78 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ . Г. Мэй, Ф. Хельмке и М. Джексон [28] выполнили, по-видимому, наиболее прецизионные измерения растворимости гиббсита в слабокислых растворах (рН от 4 до 6) при 25°C. Данные этих авторов были использованы для расчета стандартных свободных энергий образования частиц  $\text{Al}(\text{OH})_2^{2+} (\text{p-p})$  и  $\text{Al}(\text{OH})_2^+ (\text{p-p})$ . Для реакций гидролиза



согласно [28],  $\text{pK}_{r1}^0 = 4,99$ ,  $\text{pK}_{r2}^0 = 5,15$ . Значения  $\Delta G_{f,298,15}^0$  комплексов  $\text{Al}(\text{OH})_2^{2+} (\text{p-p})$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_2^+ (\text{p-p})$ , рассчитанные по этим константам, составляют  $-698,45$ ,  $-906,2 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$  соответственно.

Величины  $\Delta G_{f,298,15}^0$  частиц  $\text{Al}(\text{OH})_2^+ (\text{p-p})$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_4^- (\text{p-p})$ , принятые в настоящей работе, дают значение изоэлектрической точки (рН, при котором соединения алюминия имеют минимальную растворимость)  $\text{pH}_{is} = 6,64$ . Это значение хорошо согласуется с данными работы [32], где на основании анализа растворимости многих образцов Al-содержащих соединений (диаспор, бемит, каолинит) установлено положение изоэлектрической точки  $\text{pH}_{is} = 6,70$ . В [14] величина  $\text{pK}_{r2}^0$ , рассчитанная по литературным данным, составляет 5,43; расчет  $\text{pH}_{is}$ , по данным [14], дает значение 6,50.

Вследствие сложности изучения низких концентраций алюминия в нейтральных растворах существует неопределенность в оценке термодинамических свойств частицы  $\text{Al}(\text{OH})_3^0 (\text{p-p})$ . В настоящей работе стандартная свободная энергия образования  $\text{Al}(\text{OH})_3^0 (\text{p-p})$  ( $-1106,8 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ) вычислена по константе равновесия реакции

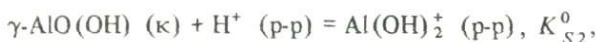
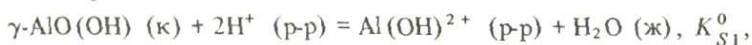


$\text{pK}_{298,15}^0 = 8,43$ , принятой в [14]. Константа гидролиза реакции



рассчитанная по термодинамическим данным, принятым в настоящей работе, имеет значение  $\text{pK}_{r3}^0 = 6,40$  и согласуется с экспериментальными величинами  $\text{pK}_{r3}^0$  в пределах погрешностей их определения [14].

Н.С. Куюнко, С.Д. Малинин и И.Л. Ходаковский [8] экспериментально определили растворимость бемита в растворах ( $\text{HClO}_4 + \text{NaClO}_4$ ) при 150, 200, 250°C. Этими исследователями установлено, что в интервале pH от 1 до 5 растворение бемита протекает по реакциям



Температурные зависимости  $K_{S1}^0, K_{S2}^0, K_{S3}^0$  были представлены авторами обсуждаемой работы в виде уравнений типа  $\text{p}K_{T}^0 = A/(T+B)$ , в которых коэффициенты  $A$  и  $B$  вычислялись по экспериментально найденным значениям констант равновесия и величинам  $\text{p}K_{298,15}^0$ , определенным на основе термодинамических данных ("закрепленные" точки).

Данные Н.С. Куюнко с соавторами были использованы в настоящей работе для расчета свободных энергий образования ионов  $\text{Al}(\text{OH})^{2+} (\text{p-p}), \text{Al}(\text{OH})_2^+ (\text{p-p}), \text{Al}(\text{OH})_3^0 (\text{p-p})$  при температурах до 300°C. Поскольку принятые здесь термодинамические константы бемита и других соединений несколько отличаются от величин, использованных Н.С. Куюнко с соавторами, были получены другие уравнения, описывающие изменение термодинамических констант  $K_{S1}^0, K_{S2}^0, K_{S3}^0$  с температурой

$$\text{p}K_{S1}^0 = -3489,53/T + 8,2700,$$

$$\text{p}K_{S2}^0 = -813,12/T + 4,4442,$$

$$\text{p}K_{S3}^0 = -1628,24/T + 2,6589.$$

Свободные энергии образования иона  $\text{Al}^{3+} (\text{p-p})$  при повышенных температурах были рассчитаны по значениям  $\text{p}K_{T,1}^0$ , определенным по уравнению

$$\text{p}K_{T,1}^0 = 1258,9/T + 4,7636 - 0,01337 T,$$

предложенному в [14].

Система  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ . Дж. Хемли и др. [24] экспериментально изучили равновесия реакций силификации (12)–(17) в области температур 200–500°C при давлениях 1 и 2 кбар. Данные [24] использованы в настоящей работе для вычисления стандартных свободных энергий образования каолинита, пирофиллита и андалузита. Необходимые для расчетов значения  $\Delta G_{f,T,P}^0$  частицы  $\text{H}_4\text{SiO}_4^0 (\text{p-p})$  вычислены с использованием величин растворимости  $\alpha$ -кварца в воде, определенных в [24], и термодинамических свойств  $\text{H}_2\text{O}$ , принятых в настоящем исследовании. Значения  $S_{298,15}^0$  и уравнения теплоемкости каолинита и пирофиллита взяты из сводки [21], андалузита – из [2].  $\Delta G_{f,298,15}^0$  каолинита, пирофиллита и андалузита, полученные в результате обработки данных [24], составили  $-3800,0, -5268,0, -2442,5$  кДж·моль<sup>-1</sup> соответственно. Необходимая для дальнейших расчетов стандартная свободная энергия образования кианита была рассчитана по величине свободной энергии реакции (6), рекомендованной в [2].

Экспериментальные данные [24] при 1 кбар и результаты расчета равновесий (12)–(17) приведены в табл. 5. Можно отметить хорошее согласие эксперимента и расчета для всех реакций, кроме (17), для которой устанавливается систематическое расхождение в 0,05–0,1 lg  $K^0$ . Дж. Хемли и др. [24] предложили систему термодинамических констант минералов в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_3\text{-H}_2\text{O}$ , основанную на величине  $\Delta G_{f,298,15}^0$  корунда, которая на 3,106 кДж·моль<sup>-1</sup> менее отрицательная, чем рекомендованная CODATA [18]. В этом случае вся совокупность экспериментальных точек [24] согласуется с термодинамическими свойствами минералов, од-

Таблица 5

Равновесия силификации в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--H}_2\text{O}$  по экспериментальным и расчетным данным ( $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$  кбар)

Температура, °C	-lg K <sup>0*</sup>		Температура, °C	-lg K <sup>0*</sup>	
	эксперимент [24]	расчет		эксперимент [24]	расчет
	Реакция (12)			Реакция (15)	
200	2,48; 2,53; 2,52	2,50	350	1,72; 1,72; 1,70; 1,68	1,68
250	2,21	2,17	400	1,47; 1,49	1,44
300	1,86; 1,87; 1,91	1,88		Реакция (16)	
	Реакция (13)		350	1,82	1,83
200	2,12; 2,10; 2,07	2,13	400	—	1,98
250	2,00; 1,94; 1,99	2,00		Реакция (17)	
300	1,88; 1,89; 1,88; 1,90; 1,86; 1,85	1,88	400	1,88; 1,92; 1,96; 1,86	1,84
			450	1,80; 1,78; 1,78; 1,80	1,72
			500	1,70; 1,71; 1,72; 1,73	1,61

\*В расчете на 1 моль  $\text{H}_4\text{SiO}_4^0$  (р-р) в уравнении реакции.

нако при этом необходимо допустить, что температуры дегидратации диаспора на 10–15°C выше, чем следует из экспериментов [19, 20], рассмотренных ранее. П.И. Дорогокупец и И.К. Карпов [2], вычислив по литературным данным свободные энергии образования полиморфных модификаций  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  из окислов, пришли к выводу, что значение  $\Delta G_{f,298,15}^0$  корунда, предложенное Дж. Хемли с соавторами [24], является ошибочным.

Завершая обсуждение термодинамических свойств минералов в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--H}_2\text{O}$ , необходимо отметить также следующее. Существует неопределенность в вопросе об относительной устойчивости полиморфных модификаций  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  (к) — каолинита и диккита. Термохимические измерения энтальпий растворения этих соединений (см. в [21]) показывают устойчивость каолинита по отношению к диккиту, однако разница в  $\Delta G_{f,298,15}^0$  невелика и сопоставима с погрешностями определений. Вместе с тем, согласно кристаллохимическим представлениям, диккит должен быть более устойчивым соединением, чем каолинит (см., например, [26]). Этот вопрос нуждается, по-видимому, в дополнительном изучении.

В работе [35] было отмечено, что природные и синтетические пирофиллиты часто имеют составы, обогащенные глиноземом, —  $\text{Al}_2(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)\text{O}_{10-x}(\text{OH})_{2+x}$ . Высказано предположение, что такие пирофиллиты метастабильны относительно фазы идеального состава, однако этот вопрос требует специальных экспериментальных исследований [35]. Принятые в настоящей работе термодинамические функции пирофиллита относятся к фазе моноклинной модификации с составом, отвечающим идеальной кристаллохимической формуле.

Для оценки коэффициентов активности ионов в водном растворе использовалось уравнение Дебая–Хюккеля в форме второго приближения

$$-\lg \gamma_i = Z_i^2 A \sqrt{I} / (1 + a_i^0 B \sqrt{I}),$$

где  $Z_i$  — заряд;  $a_i^0$  — эффективный параметр иона;  $I$  — ионная сила раствора (в молярной шкале концентраций);  $A$ ,  $B$  — параметры Дебая–Хюккеля [23, табл. 1, 2]. Было сделано допущение, что величина  $a$  не зависит от температуры. Численные зна-

чения параметра  $a^\circ$  для ионов  $H^+$  (p-p),  $OH^-$  (p-p),  $Al^{3+}$  (p-p),  $Al(OH)^{2+}$  (p-p),  $Al(OH)^+$  (p-p),  $Al(OH)_2^-$  (p-p),  $H_3SiO_4^-$  (p-p) принимались равными 9,0, 3,5, 9,0, 5,4, 5,4, 4,5, 4,0 соответственно [25]. Для нейтральных частиц  $Al(OH)_3^0$  (p-p),  $H_4SiO_4^0$  (p-p) коэффициенты активности брались равными единице при всех температурах.

Расчет равновесных составов выполнен на ЭВМ по программе "ГИББС" [15] в НИВЦ МГУ.

### ОБСУЖДЕНИЕ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ

Изучение ФДС модельной гидротермальной системы позволяет осветить следующие вопросы.

1. Устойчивость минералов и их парагенезисов в координатах температуры и давления; выделение температурных и барических ступеней минералообразования (диаграммы  $T-P$ , состав-парагенезис).

2. Фазовые соотношения в закрытой системе в избранной области температур и давлений (диаграмма  $T-P-X$ ).

3. Граничные условия протекания ионно-минеральных реакций при вполне подвижном поведении некоторых компонентов, составляющих систему (диаграммы  $T-\mu'_i$ ,  $\mu'_i-\mu'_j$  и др.).

4. Влияние кислотности на фазовые соотношения в системе (диаграммы  $\mu'_{H^+}-X$  [10]).

Как отмечалось выше, задачей данной работы является изучение равновесных состояний системы  $Al_2O_3-SiO_2-H_2O$  при температурах и давлениях вдоль двухфазной кривой воды. Считается, что при температурах ниже  $100^\circ C$  система находится под общим давлением 1 бар, а давление пара соответствует равновесному над жидкой водой. При более высоких температурах общее давление равно давлению насыщенного пара воды. В этих условиях давление как фактор равновесия не играет заметной роли, поэтому диаграммы с координатой  $P$  здесь не рассматриваются.

Для графического изображения был выбран необходимый минимум диаграмм (рис. 1-9), характеризующих граничные условия протекания возможных в системе минеральных реакций. Другие диаграммы (дополнительные сечения и т.п.) нетрудно построить с помощью термодинамических констант соединений и уравнений реакций, приведенных в табл. 1-3.

$T-X$ . На рис. 1 схематично показаны фазовые соотношения в системе  $Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ . На диаграммах выделены области составов, где минералы сосуществуют с жидкой водой, и области (заштрихованы), где  $H_2O$  (ж) отсутствует как фаза. В последнем случае  $P_{H_2O}$  соответствует давлению пара над стабильными в данных условиях минеральными ассоциациями. Все минералы рассматриваются как фазы постоянного состава. Единственным раствором, образующимся в системе, является водный раствор. Поле ненасыщенного раствора мало и не может быть показано в масштабе диаграмм, приведенных на рис. 1. Равновесная триангуляция коннод определена по термодинамическим свойствам реакций (2)-(5), характеризующих условия дегидратации минералов в жидкой воде:  $260^\circ C$  - разложение каолинита в присутствии кварца,  $288^\circ C$  - верхний предел устойчивости каолинита,  $312^\circ C$  - разложение пирофиллита в присутствии диаспора,  $338^\circ C$  - верхний предел устойчивости пирофиллита. Выше  $338^\circ C$  в равновесии с жидкой водой могут находиться кварц, андалузит и диаспор. При  $359^\circ C$  диаспор разлагается с образованием корунда и воды по реакции (1). Топология  $T-P$  диаграммы системы подробно рассмотрена в [24] и поэтому здесь не обсуждается.

Политерма растворимости системы может быть показана на плоскости в виде изотермических сечений. В случаях, когда компоненты системы существенно различаются по растворимости, удобно строить диаграммы, координатами которых служат логарифмы мольных количеств или мольных долей компонентов [1, 30]. На рис. 2 приво-

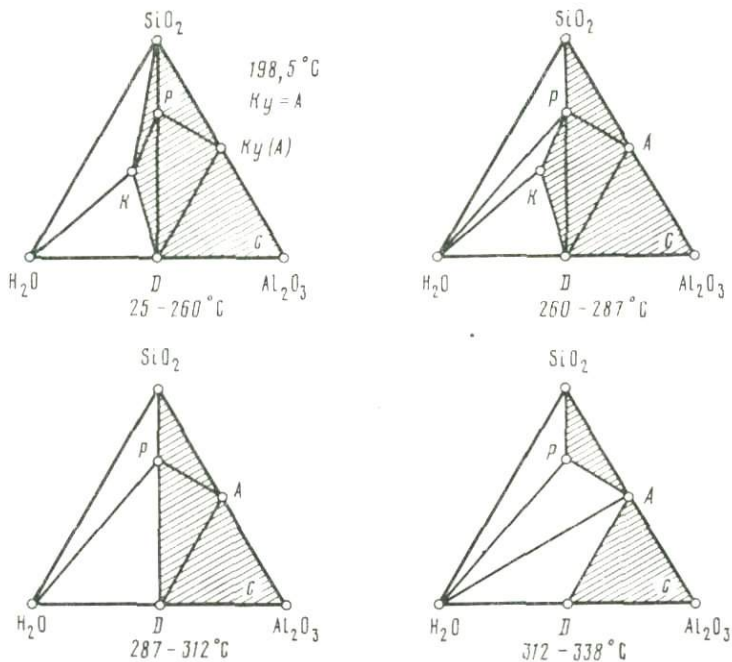


Рис. 1. Фазовые соотношения в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ . Заштрихованы области составов, где отсутствует жидкая вода

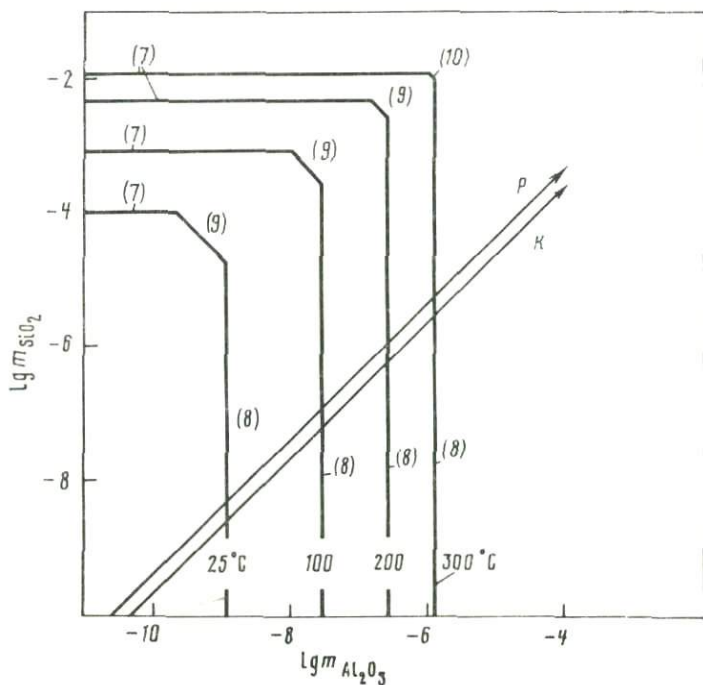


Рис. 2. Изотермические диаграммы растворимости

Буквы – составы на линии минерал–вода; цифры – номера реакций в табл. 3

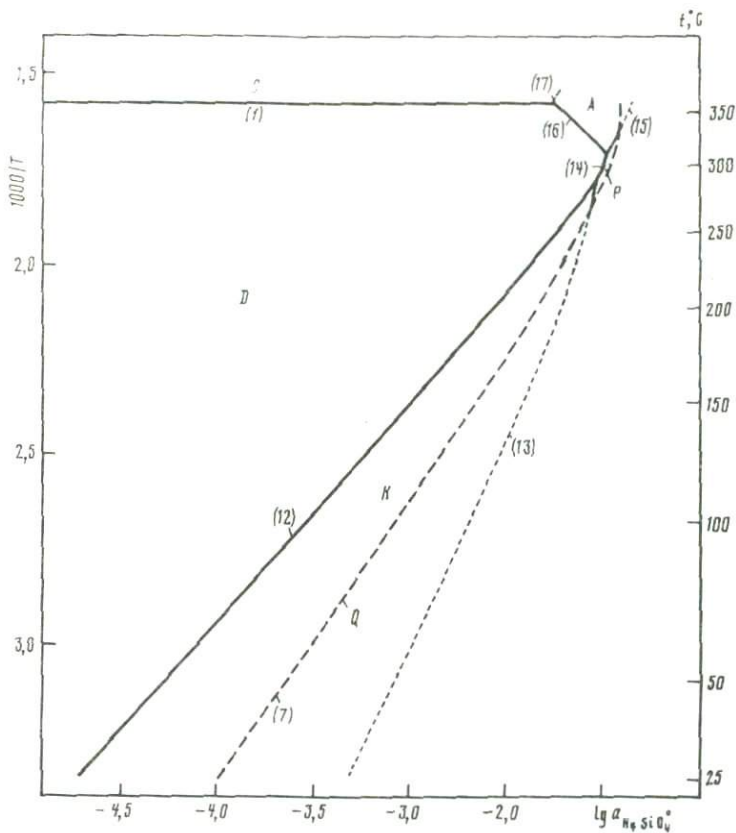


Рис. 3. Фазовая диаграмма типа  $\mu'_{\text{SiO}_2} - T$   
 Буквы – поля устойчивости соединений; цифры – номера реакций в табл. 3

дятся изотермические диаграммы растворимости изучаемой системы. Для наглядности нанесены только линии насыщенных растворов. В закрытой системе pH насыщенных растворов мало отличается от нейтрального, поэтому преобладающими частицами в растворе являются  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  (p-p) и  $\text{Al}(\text{OH})_3^0$  (p-p). Рис. 2 показывает, что каолинит и пирофиллит в воде растворяются incongruently с образованием диаспора; стехиометрия реакций отвечает уравнениям (12) и (14).

$\mu'_i - T$ ,  $\mu'_i - \mu'_j$ . При построении и интерпретации диаграмм указанных типов возникает необходимость установить связь между относительным химическим потенциалом (активностью) компонента и активностями реальных частиц, образующихся в водном растворе. Существующие зависимости основаны на принципе химического равновесия. Например, если в растворе находится компонент  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , то справедливы следующие соотношения:

$$\begin{aligned} \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ (p-p)} &= 2\text{Al}^{3+} \text{ (p-p)} - 6\text{H}^+ \text{ (p-p)} + 3\text{H}_2\text{O} \text{ (ж)}, \\ \mu_{\text{Al}_2\text{O}_3} &= \mu_{\text{Al}_2\text{O}_3}^0 + RT \ln [\text{Al}_2\text{O}_3] = 2\mu_{\text{Al}^{3+}} - 6\mu_{\text{H}^+} + 3\mu_{\text{H}_2\text{O}} = \\ &= 2\mu_{\text{Al}^{3+}}^0 - 6\mu_{\text{H}^+}^0 + 3\mu_{\text{H}_2\text{O}}^0 + RT \ln (a_{\text{Al}^{3+}}^2 a_{\text{H}_2\text{O}}^3 / a_{\text{H}^+}^6). \end{aligned}$$

Окончательно запишем

$$\mu_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \Delta\mu^0 + RT \ln Q,$$

где  $\Delta\mu^0$  – сумма стандартных химических потенциалов водных частиц с учетом

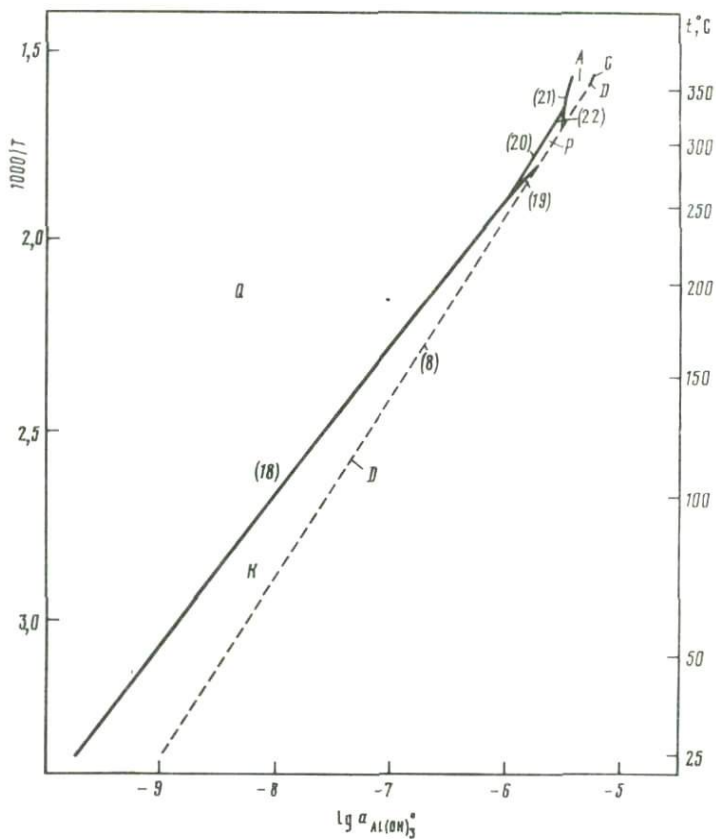


Рис. 4. Фазовая диаграмма типа  $\mu'Al_2O_3 - T$   
Условные обозначения те же, что и на рис. 3

Рис. 5. Фазовая диаграмма типа  $\mu'H_2O - \mu'SiO_2$  ( $25^\circ C$ )  
Условные обозначения те же, что и на рис. 3

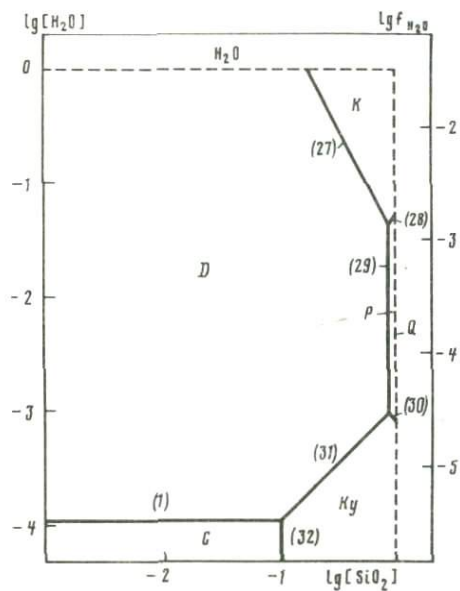
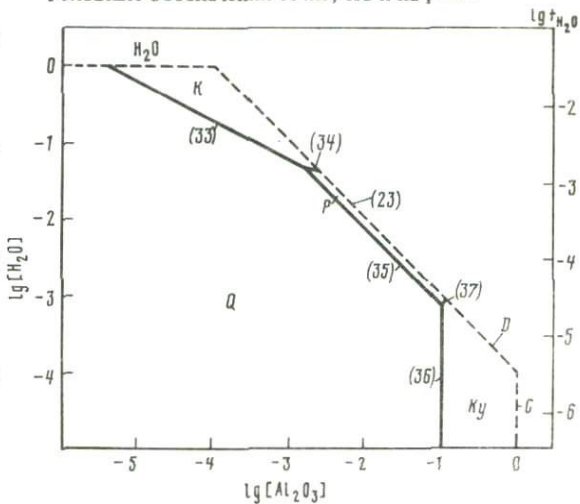


Рис. 6. Фазовая диаграмма типа  $\mu'H_2O - \mu'Al_2O_3$  ( $25^\circ C$ )  
Условные обозначения те же, что и на рис. 3



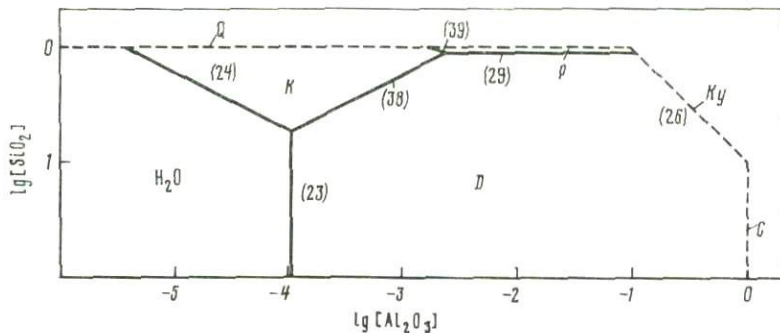


Рис. 7. Фазовая диаграмма типа  $\mu' \text{Al}_2\text{O}_3 - \mu' \text{SiO}_2$  ( $25^\circ \text{C}$ )  
Условные обозначения те же, что и на рис. 3

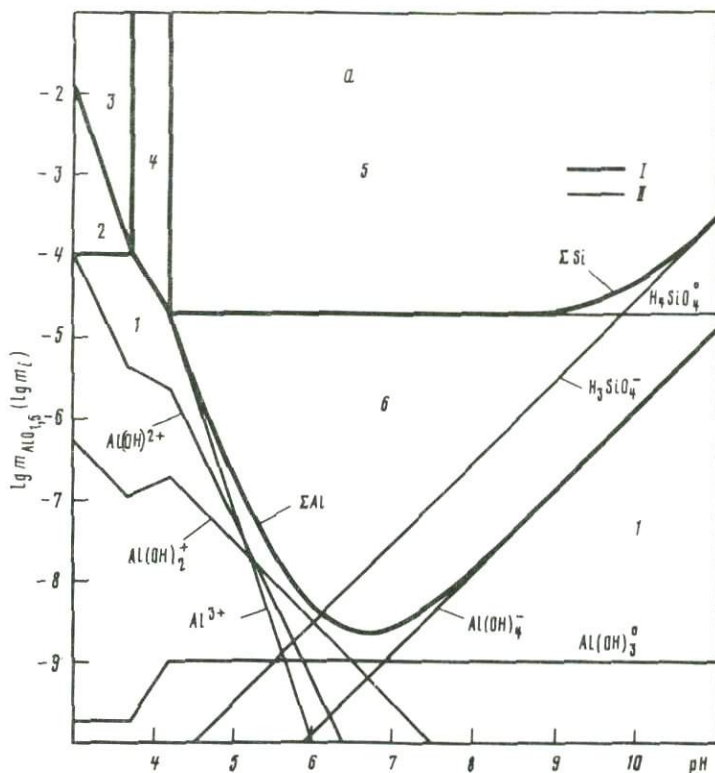


Рис. 8.  $\mu'_{\text{H}^+} - X$  сечения системы с соотношением  $\text{Si}/\text{Al} = 1$  (каолинит-вода) при различных температурах

*a* -  $25^\circ \text{C}$ ; *б* -  $100^\circ \text{C}$ ; *в* -  $200^\circ \text{C}$ ; *1* - ненасыщенный раствор; *2* - *Q* + раствор; *3* - *Q* + *K* + раствор; *4* - *K* + раствор; *5* - *K* + *D* + раствор; *6* - *D* + раствор; *I* - фазовые границы; *II* - моляльности водных частиц в растворах, насыщенных каолинитом

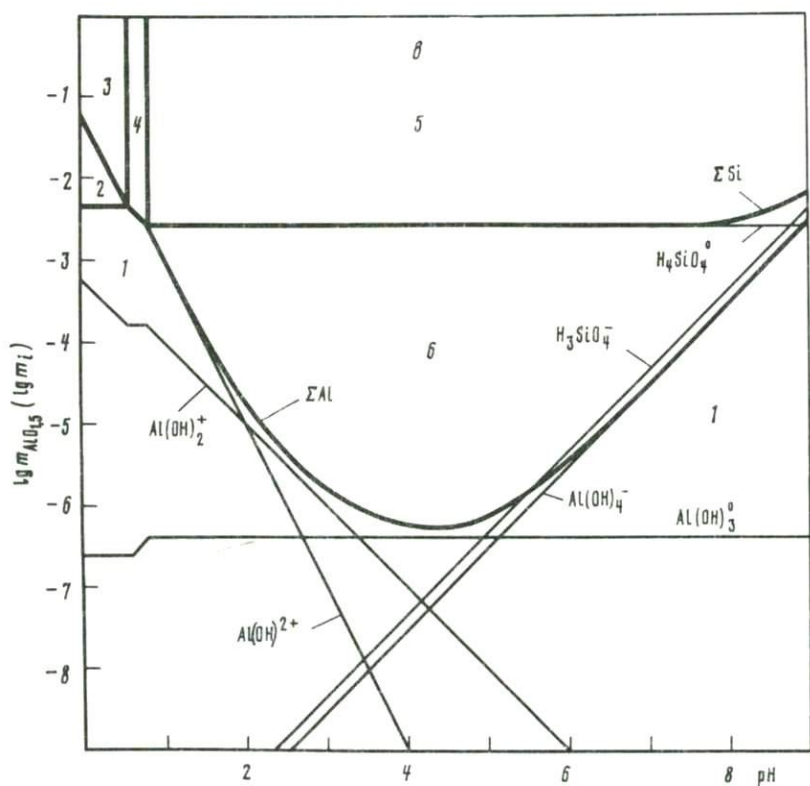
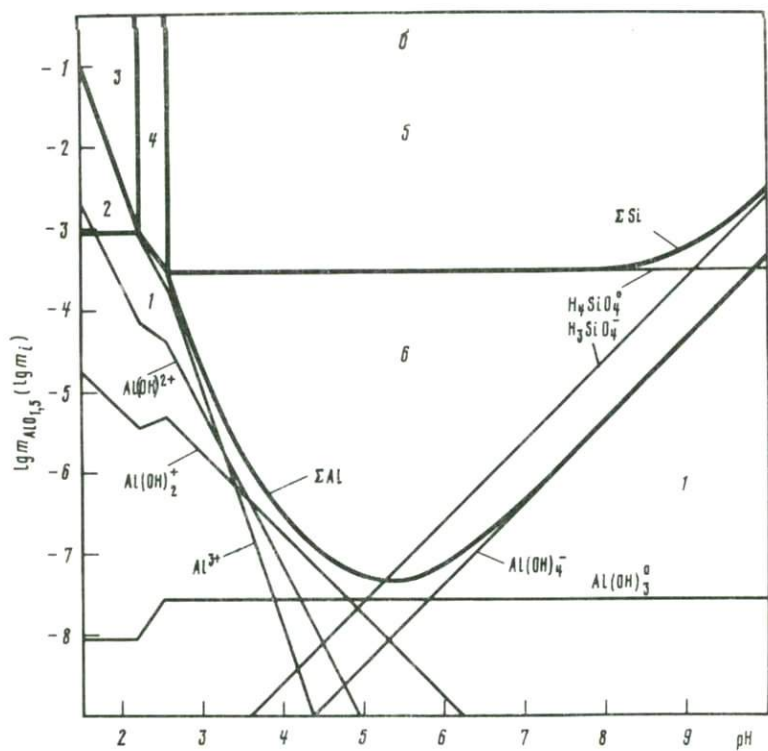


Рис. 8 (окончание)

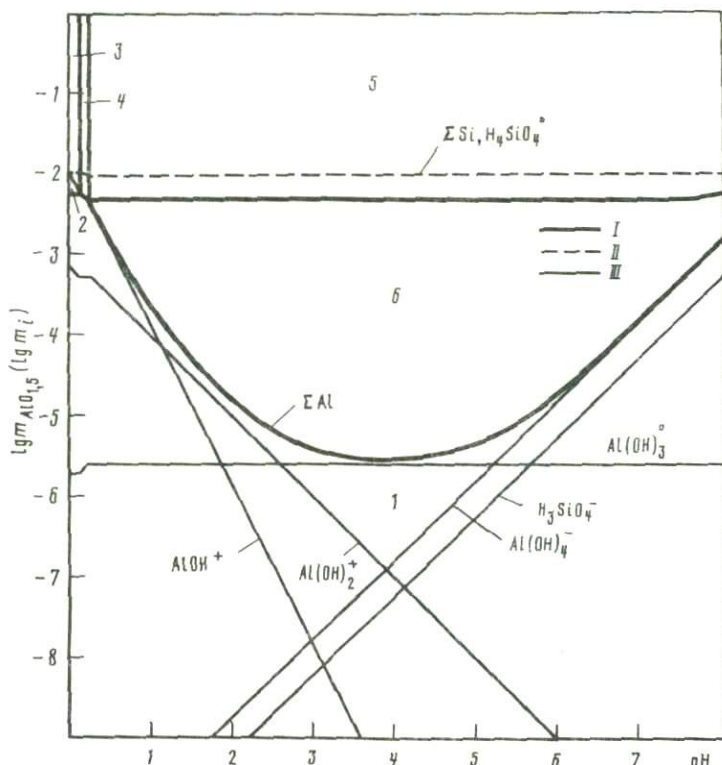


Рис. 9.  $\mu'_{\text{Al}} - X$  сечение системы с отношением  $\text{Si}/\text{Al} = 2$  (пирофиллит-вода) при  $300^\circ\text{C}$

I — ненасыщенный раствор; 2 —  $Q + \text{раствор}$ ; 3 —  $Q + P + \text{раствор}$ ; 4 —  $P + \text{раствор}$ ; 5 —  $P + D + \text{раствор}$ ; 6 —  $D + \text{раствор}$ ; I — фазовые границы; II — валовые концентрации компонентов; III — моляльности водных частиц в растворах, насыщенных пирофиллитом

знаков стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции;  $Q$  — отношение равновесных активностей частиц в растворе. В общем случае, когда в растворе образуется  $n$  частиц компонента  $k$ , аналогичное соотношение получается суммированием  $n$  реакций образования частиц из  $k$ :

$$\mu_k = \mu_k^0 + RT \ln [k] = - \sum_{j=1}^n \Delta \mu_j^0 + \frac{1}{n} RT \sum_{j=1}^n \ln Q_j.$$

На рис. 3 приводится диаграмма  $\lg a_{\text{H}_4\text{SiO}_4} - 1/T$ , показывающая возможные в системе реакции силификации. Равновесия данного типа были рассмотрены выше при обсуждении экспериментальных данных [24]. Следует лишь отметить, что равновесие (13) при температурах ниже  $260^\circ\text{C}$  является метастабильным, так как имеет место в растворах, пресыщенных кварцем. Метастабильная часть линии равновесия показана пунктиром.

На рис. 4 приводится диаграмма  $\lg a_{\text{Al}(\text{OH})_3} - 1/T$ , характеризующая возможные в системе реакции при вполне подвижном поведении глинозема. Равновесия данного типа были изучены экспериментально А.Ф. Редькиным и И.П. Ивановым [11] в растворах ( $\text{AlCl}_3 + \text{HCl}$ ) при давлении 1 кбар. Этими авторами установлено, что реакции окварцевания силикатов алюминия протекают в весьма кислых растворах, где концентрация растворенного алюминия определяется ионизированными частицами алюминия в растворах. Равновесия, показанные на рис. 4, отражают условия протекания реакций в близонейтральных растворах и характерны для области составов с избытком кремнезема по сравнению с линиями составов силикат-вода (см. рис. 2).

На рис. 5–7 приводятся диаграммы типа  $\mu'_j - \mu'_i$ , а именно

$$\lg [H_2O] - \lg [SiO_2], \lg [H_2O] - \lg [Al_2O_3], \lg [SiO_2] - \lg [Al_2O_3],$$

построенные для стандартных условий. Эти диаграммы охватывают широкую область возможных состояний системы – равновесия с  $H_2O$  (ж) и "сухие" парагенезисы. Поэтому использование в качестве координат логарифмов активностей частиц в растворе становится ненаглядным и диаграммы построены в координатах логарифмов активностей компонентов. Пунктирные линии показывают состояния системы при единичной активности компонентов. Линия  $\lg [H_2O] = 0$  отвечает области стабильного состояния  $H_2O$  (ж). Совокупность диаграмм на рис. 5–7 дает подробное описание условий существования минералов в терминах  $\mu'$  компонентов.

$\mu'_{H^+} - X$ . Вопросы построения и интерпретации диаграмм данного типа были рассмотрены в [10]. На рис. 8 приводятся  $\mu'_{H^+}$  (рН)– $X$  сечения системы с отношением  $Si/Al = 1$  (линия составов каолинит–вода), на рис. 9 – сечение с  $Si/Al = 2$  (пирофиллит–вода). Горизонтальной координатой служит рН раствора, вертикальной – логарифм массы глинозема (в моль). Масса кремнезема определяется из заданного отношения  $Si/Al$ . Чтобы линии на диаграммах имели теоретический наклон, равновесия рассчитаны в растворе с постоянной ионной силой 0,01. Из рис. 8 можно видеть, что имеется узкая область рН, в которой каолинит растворяется конгруэнтно. В более кислых растворах каолинит растворяется инконгруэнтно с образованием кварца, в менее кислых – инконгруэнтно с образованием диаспора. Величина конгруэнтной растворимости каолинита при  $25^\circ C$  (см. рис. 8, а) хорошо согласуется с определенной экспериментально в [31]. Повышение температуры приводит к смещению области конгруэнтной растворимости минералов в кислую область. Увеличение ионной силы раствора будет приводить к возрастанию растворимости глинозема в растворе по отношению к  $SiO_2$  и, как следствие, к смещению области конгруэнтной растворимости в сторону менее кислых растворов.

В настоящей работе с использованием согласованных термодинамических данных для минералов и частиц водного раствора рассчитана фазовая диаграмма состояния (ФДС) системы  $Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$  в области температур  $25 - 300^\circ C$  при давлениях насыщенного пара воды. Под ФДС целесообразно понимать совокупность двумерных фазовых диаграмм типа  $T - P$ ,  $T - X$ ,  $\mu'_i - T$ ,  $\mu'_i - X$ ,  $\mu'_i - \mu'_j$ , дающую полное описание фазовых соотношений в системе. В терминах ФДС рассмотрены граничные условия протекания минеральных реакций различных типов. С помощью диаграмм  $\mu'_{H^+} - X$  исследована специфика фазовых соотношений в зависимости от кислотности растворов. Полученная ФДС системы  $Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$  является основой для рассмотрения модельных систем более сложного состава и анализа условий образования минералов в природных условиях.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Борисов М.В. Экспериментальное исследование форм нахождения кремнекислоты в водных растворах: Дис. ... канд. геол.-минерал. наук. М.: МГУ, 1976. 185 с.
2. Дорогокупец П.И., Картов И.К. Термодинамические свойства полиморфных модификаций  $Al_2SiO_5$ . – Зап. Всесоюз. минерал.-о-ва, 1980, ч. 111, вып. 3, с. 291–303.
3. Жариков В.А. Основы физико-химической петрологии. М.: Изд-во МГУ, 1976. 420 с.
4. Жариков В.А., Иванов И.П., Фонарев В.И. Минеральные равновесия в системе  $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ . М.: Наука, 1972. 160 с.
5. Иванов И.П., Покровский В.А., Борисов М.В. Исследование фазовых диаграмм растворимости на ЭВМ. – Докл. АН СССР, 1981, 256, № 6, с. 1481–1483.
6. Картов И.К. Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии. Новосибирск: Наука, 1981. 247 с.
7. Коржинский Д.С. Теоретические основы анализа парагенезисов минералов. М.: Наука, 1973. 288 с.
8. Куюнко Н.С., Малинин С.Д., Ходаковский И.Л. Экспериментальное исследование гидролиза ионов алюминия при температурах 150, 200 и  $250^\circ C$ . – Геохимия, 1983, № 3, с. 419–428.

9. Маракушев А.А. Петрология метаморфических горных пород. М.: Изд-во МГУ, 1973. 322 с.
10. Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин. М.: Атомиздат, 1971. 240 с.
11. Покровский В.А., Иванов И.П.  $\mu_{H^+}$ -X диаграммы водно-минеральных систем. – Докл. АН СССР, 1980, 266, № 6, с. 1472–1476.
12. Редькин А.Ф., Иванов И.П. Экспериментальное исследование реакций гидролиза в системе  $Al_2O_3$ - $SiO_2$ - $H_2O$ - $HCl$ . – Докл. АН СССР, 1980, 250, № 4, с. 963–965.
13. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. М.: Наука, 1978–1981. Т. 1–3.
14. Ходаковский И.Л., Каторча Л.В., Куюнко Н.С. Термодинамические свойства соединений, образующихся в системе  $Al_2O_3$ - $H_2O$ , и их равновесные соотношения при повышенных температурах. – Геохимия, 1980, № 11, с. 1606–1624.
15. Шваров Ю.В. Алгоритмы определения равновесного состава многокомпонентных гетерогенных систем: Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. М.: МГУ, 1982. 22 с.
16. Bussey R.H., Mesmer R.E. Ionization equilibria of silicic acid and polysilicate formation in aqueous sodium chloride solutions to 300°C. – Inorg. Chem., 1977, 16, p. 2444–2450.
17. Chang B.-T. The Gibbs free energy of the formation of the  $Al(OH)_4^-$  ion at elevated temperatures. – Bull. Chem. Soc. Jap., 1982, 55, p. 1949–1950.
18. CODATA recommended key values for thermodynamics, 1977. – J. Chem. Thermodyn., 1978, 10, p. 903–906.
19. Fyfe W.S., Hollander M.A. Equilibrium dehydration of diaspore at low temperature. – Amer. J. Sci., 1964, 262, p. 706–712.
20. Haas H. Diaspore – corundum equilibrium determined by epitaxis of diaspore on corundum. – Amer. Miner., 1972, 57, p. 1375–1385.
21. Haas H.L., jun., Robinson G.R., jun., Hemingway B.S. Thermodynamic tabulation for selected phases in the system  $CaO$ - $Al_2O_3$ - $SiO_2$ - $H_2O$  at 101.325 kPa (1 atm) between 273 and 1800 K. – J. Phys. and Chem. Ref. Data, 1981, 10, p. 575–669.
22. Helgeson H.C., Kirkham D.H. Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures. 1. Summary of the thermodynamic/electrostatic properties of the solvent. – Amer. J. Sci., 1974, 274, p. 1089–1198.
23. Helgeson H.C., Kirkham D.H. Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures. 2. Debye-Hückel parameters for activity coefficients and relative partial molal properties. – Amer. J. Sci., 1974, 274, p. 1199–1261.
24. Hemley J.J., Montoya J.W., Marinenko J.W., Luce R.W. Equilibria in the system  $Al_2O_3$ - $SiO_2$ - $H_2O$  and some general implications for alteration/mineralization processes. – Econ. Geol., 1980, 75, p. 210–228.
25. Kharaka J.K., Barnes I. SOLMNEQ – solution mineral equilibrium calculations. – US Geol. Serv. Rep. WRD-73-002, Menlo Park, Cal., 1973. 81 p.
26. Lippmann F. Stability diagrams involving clay minerals. – In: Eighth Conf. on clay miner. and petrol. Teplice, 1979, Pr., 1981, p. 153–171.
27. Marshall W.L., Frank E.U. Ion product of water substance, 0–1000°C, 1–10000 bars. New international formulation and its background. – J. Phys. and Chem. Ref. Data, 1981, 10, p. 295–304.
28. May H.M., Helmke Ph.A., Jackson M.L. Gibbsite solubility and thermodynamic properties of hydroxyaluminum ions in aqueous solution at 25°C. – Geochim. et cosmochim. acta, 1979, 43, p. 861–868.
29. Morey G.W., Fournier R.O., Rowe J.J. The solubility of quartz in water in the temperature interval from 25 to 300°C. – Geochim. et cosmochim. acta, 1962, 26, p. 1029–1043.
30. Nesbitt H.W. Graphical representation of material balance and equilibrium relations for minerals sparingly soluble in  $H_2O$ . – Contribs Mineral. and Petrol., 1978, 66, p. 367–374.
31. Polzer W.L., Hem J.D. The dissolution of kaolinite. – J. Geophys. Res., 1965, 70, p. 6233–6240.
32. Reesman A.L., Pickett E.E., Keller W.D. Aluminum ions in aqueous solutions. – Amer. J. Sci., 1969, 267, p. 99–113.
33. A Report of IUPAC commission 1.2 on thermodynamics. – J. Chem. Thermodyn., 1982, 14, p. 805–815.
34. Robie R.A., Hemingway B.S., Fisher J.R. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar ( $10^5$  Pascals) pressure and at higher temperatures. – Geol. Serv. Bull. Wash. (D.C.), 1978, N 1452, p. 456.
35. Rosenberg P.E. Pyrophyllite solid solutions in the system  $Al_2O_3$ - $SiO_2$ - $H_2O$ . – Amer. Miner., 1974, 59, p. 254–260.
36. Sweeton F.H., Mesmer R.E., Baes C.F., jun. Acidity measurement at elevated temperatures. VII. Dissociation of water. – J. Solut. Chem., 1974, 3, p. 191–214.
37. Walther J.V., Helgeson H.C. Calculation of the thermodynamic properties of aqueous silica and the solubility of quartz and its polymorphs at high pressures and temperatures. – Amer. J. Sci., 1977, 277, p. 1315–1351.

Т.П. САЛОВА, М.Б. ЭПЕЛЬБАУМ, В.И. ТИХОМИРОВА,  
И.М. РОМАНЕНКО, Г.М. АХМЕДЖАНОВА

## МЕТОДИКА АНАЛИЗА МИКРОКОЛИЧЕСТВ ПЕТРОГЕННОГО ВЕЩЕСТВА ИЗ ФЛЮИДНОГО РАСТВОРА

Исследование связи рудообразования с магматизмом и роли флюидного воздействия в магматическую стадию составляет одну из главных задач современной петрологии. Еще в 1952 г. Д.С. Коржинский [3] обратил внимание на большую роль флюидной деятельности в раннюю магматическую стадию. А.А. Маракушев [6] считает, что в ходе гранитизации происходит широкая площадная миграция не только петрогенных, но и рудогенных металлов. Это связано с интенсивной флюидной деятельностью в прогрессивную стадию магматизма. Идет активный вынос металлов, таких как Co, Ni, Cr, Mo, Sn, Cu, Au, W и др. В последнее время появилось много работ, основанных на природных наблюдениях, подчеркивающих роль флюида в образовании рудной минерализации, ассоциирующей с интрузиями. Как правило, такая минерализация приурочена к апикальным участкам интрузии [1, 7].

Большой интерес к проблеме роли флюида в экстракции и переносе рудных компонентов в ходе магматического процесса вызвал появление экспериментальных работ по распределению рудных и петрогенных элементов между флюидом и расплавом. В качестве факторов, влияющих на распределение, выступают состав исходного флюида, давление, температура [2, 4, 10, 8, 9, 5, 11]. Во всех работах для анализа флюида применялись методы "мокрой" химии. Н.И. Коваленко [4] определяла из раствора Si, Al дифференциально-фотометрически с точностью  $\pm 5$  абс. %, Na, K, Li — методом фотометрии пламени с точностью  $\pm 5$  и  $\pm (10-15)$  отн. %. Л.Г. Труфанова [10], изучая состав флюида в системе гранит— $H_2O$ —LiCl, определяла Na, K, Li также фотометрическим методом, а Si и Al — колориметрическим. И.Д. Рябчиков [8, 9] в своих работах по взаимодействию рудоносных флюидов с кислыми породами использовал метод атомной адсорбции для анализа K, Na, Co, Fe, Zn. Е.Б. Лебедев с соавторами [11, 5] при определении распределения Zn, Pb, Mo, Cu между расплавом и флюидом пользовался колориметрическим методом анализа с точностью  $\pm (10-15)$  отн. %.

Ни в одной из перечисленных работ не проводился полный химический анализ растворенного во флюиде вещества. Это связано не только с ограниченностью задач, но и с трудностями отбора флюида в условиях эксперимента, а также его анализа. Очевидно, что разработка такой методики является актуальной задачей. Ее решению и посвящена предлагаемая работа.

Перед лабораторией магматизма ИЭМ АН СССР и коллективом авторов этой работы стоит задача изучения дифференциации и переноса вещества на разных этапах магматического процесса. При этом предполагается проведение модельных опытов во флюидно-магматической гранитоидной системе (с последующим анализом состава флюида) в условиях выплавления расплава из исходного субстрата, равновесия его с флюидом при разных давлениях и температурах (эта часть работы направлена на выяснение возможного влияния глубинного сквозьмагматического раствора). Кроме того, предполагаются опыты по выделению из магмы ранее растворенного в ней флюида, что возможно при сбросе давления или при кристаллизации. Таким образом, предполагается выяснить экстрагирующую способность флюида (вода и водные растворы) как на прогрессивной, так и на регрессивной стадиях магматизма. Можно полагать, например, что состав флюида при сбросе давления будет отличаться от состава равновесного флюида вследствие контроля диффузионных и других явлений кинетического и динамического характера. Подобные задачи ранее не ставились.

Для решения таких задач условием первостепенной важности является отработка методики отбора и возможно более полного анализа флюида по окончании эксперимента. Здесь следует упомянуть о трудностях, с которыми нам пришлось столкнуться во

время работы. Аппаратура, на которой мы работаем (газовые сосуды, гидротермальные установки), имеет небольшой рабочий объем реактора. В связи с этим максимальный объем ампул составляет  $\sim 1-1,5 \text{ см}^3$ . Это обуславливает малое количество вводимого в ампулу раствора (0,15–0,05 г) и еще примерно на 1–1,5 порядка меньшее количество растворенного во флюиде вещества (всего несколько миллиграммов). Химическими методами проанализировать его на все петрогенные компоненты невозможно. Поэтому нами было предложено весь сухой остаток флюида после сплавления его с метабаромом лития ( $\text{LiBO}_2$ ) до образования однородного стекла анализировать методом локального рентгеноспектрального анализа. Анализ проводился на анализаторе "Самбах".

Опыты проводили по следующей схеме. Для анализа равновесного флюида ампулу снаряжали определенным образом. В верхней части большой ампулы в маленькой открытой ампуле размещали гранитное стекло, приготовленное заранее, -или навеску, подлежащую плавнению. Нижнюю часть заполняли исходным раствором. После опыта вымывали и анализировали все, что находилось в большой ампуле (собственно расплав остается в малой ампуле).

В случае опытов со сбросом давления гранит и раствор загружали в таких соотношениях, чтобы раствор при  $P_1$  полностью растворился в расплаве, но после сброса давления до  $P_2$  ( $P_2 < P_1$ ) и вслучивания расплава ампула не была разорвана. После опыта по выделению флюида при сбросе давления его собирали следующим образом. Так как флюид в основном оставался в пузырьках, заключенных в стекле, то образец приходилось разрушать, чтобы освободить пузыри и затем вымывать водой в количестве, превышающем вес образца примерно в 6–7 раз. Для более эффективного промывания образец обрабатывали на ультразвуковом диспергаторе. Осадок фильтровали через органический фильтр (размер пор 0,6 мкм) в платиновом тигле, предварительно доведенном до постоянного веса, и высушивали до удаления гигроскопической воды для определения общей воздушно-сухой навески.

Высушенный осадок прокаливали при  $600^\circ\text{C}$  для удаления кристаллизационной воды и определения ее количественного содержания в солях флюида, затем смешивали в том же платиновом тигле с прокаленным метабаромом лития в соотношении 1:3. Смесь извлекали из платинового тигля и помещали на дно стеклографитового тигля, где происходило ее сплавление. Сплавление проводили на газовой горелке при  $T \geq 900^\circ\text{C}$  в стеклографитовых тиглях с конусным дном, где можно было сконцентрировать каплю расплава. После остывания королек пробы свободно отделялся от тигля из-за несмачивания расплавом графита и разницы в коэффициентах расширения (в платиновых тиглях собрать все в королек и отделить его невозможно). Извлеченный королек запрессовывали в таблетку полистирола для дальнейшего исследования на микрозонде.

Чтобы убедиться, что действительно извлекаем флюидную часть при диспергировании, мы продиспергировали "сухое" гранитное стекло, не имеющее газовых включений, а затем проделали анализ сухого остатка после высушивания отфильтрованного раствора (его вес меньше 1 мг). Значения интенсивностей элементов лежали на пределе чувствительности прибора. Таким образом, диспергирование ультразвуком не приводит к дополнительному растворению компонентов гранитного стекла. Подготовка к анализу флюидной нагрузки из опытов при  $P = \text{const}$  проходила точно так же, только без диспергирования стекла: вымывание ампулы, сушка, обжиг, смешивание с  $\text{LiBO}_2$ , плавление королька.

Проверку методики и подборку оптимального соотношения разбавления с  $\text{LiBO}_2$  проводили на стандартных образцах СГ-1А (гранит) и СТ-1А (трапп). Стандарт СГ-1А сплавливали с метабаромом лития в соотношениях 1:1, 1:3, 1:5. В табл. 1 показана квадратичная ошибка ( $v$ ) измерения интенсивностей основных элементов для всех трех стекол. Из данных табл. 1 следует, что при соотношении стандарта и  $\text{LiBO}_2$  1:1 квадратичная ошибка измерения интенсивностей Si, Al, K слишком велика. Она обусловлена неоднородностью сплавленного стекла. Кроме того (табл. 2), отношение интенсив-

Таблица 1

Сравнение квадратичной ошибки ( $\nu$ ) измерения интенсивностей основных элементов для стекол состава СГ-1А, сплавленных с  $\text{LiBO}_2$  в соотношениях 1:1, 1:3, 1:5

Соотношение сплавления	$\nu$ , отн. %				
	$\text{SiK}_\alpha$	$\text{AlK}_\alpha$	$\text{NaK}_\alpha$	$\text{KK}_\alpha$	$\text{FeK}_\alpha$
1:1	11,2 (9) *	9,2 (9)	4,1 (9)	4,0 (9)	5,2 (8)
1:3	1,2 (5)	1,7 (5)	6,7 (5)	1,0 (5)	4,8 (5)
1:5	1,0 (11)	2,8 (8)	8,5 (7)	1,9 (11)	8,9 (9)

\*В скобках указано число точек измерения интенсивностей.

Таблица 2

Отношения интенсивностей элементов в стеклах состава СГ-1А, сплавленных с  $\text{LiBO}_2$  в соотношениях 1:1, 1:5, к их интенсивностям в стекле 1:3

Интенсивность элементов	Отношения интенсивностей				
	$\text{SiK}_\alpha$	$\text{AlK}_\alpha$	$\text{NaK}_\alpha$	$\text{KK}_\alpha$	$\text{FeK}_\alpha$
1:1/1:3	1,79	1,82	1,78	1,72	1,70
1:5/1:3	0,68	0,67	0,72	0,70	0,74

Таблица 3

Сравнение концентраций (в вес. %) эталонов СГ-1А и СТ-1А при разных степенях разбавления и способах расчета

Степень разбавления и способ расчета	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{FeO}$	Сумма
СГ-1А								
Х.А.	73,35	13,76	5,47	4,13	0,14	0,05	2,02	98,92
1:1 (ZAF)	69,4	12,6	5,0	4,1	0,09	0,1	1,8	93,05
1:1 (B-A)	69,8	12,6	4,9	3,8	0,1	0,1	1,8	93,1
1:3 (ZAF)	72,8	13,0	5,4	4,4	0,08	0,1	2,1	97,89
1:3 (B-A)	74,0	13,3	5,3	4,0	0,1	0,1	2,0	98,7
1:5 (ZAF)	73,5	12,7	5,5	4,5	0,06	Н.О	2,3	98,56
1:5 (B-A)	74,2	12,8	5,6	4,1	0,06	Н.О	2,2	98,96
СТ-1А								
Х.А.	49,2	14,24	2,49	0,70	10,20	5,74	13,76	96,24
1:3 (ZAF)	50,4	14,1	2,9	0,8	10,8	5,5	13,9	98,4
1:3 (B-A)	49,8	13,9	2,7	0,8	10,4	5,5	13,3	96,4

Примечание. ZAF – расчет по программе ZAF-6H, созданной на базе программы MAQIC-IV [13], входящей в математическое обеспечение микроанализатора "Camebax", B-A – расчет по программе А. Бенса и А. Олби [12], входящей в математическое обеспечение микроанализатора "Camebax". Х.А. – паспортные данные стандартов.

ностей элементов стекла 1:1 к стеклу 1:3 должно быть  $\approx 2,0$ , однако наблюдается отношение  $\approx 1,8$ , что нельзя объяснить ошибкой взвешивания. Вероятнее всего, соотношение 1:1 нарушается при сплавлении. В то же время отношение интенсивностей элементов стекла 1:5 к таковым в стекле 1:3 должно составлять  $\approx 0,67$ , что хорошо согласуется с экспериментальными значениями. Квадратичные ошибки измерения интенсивностей стекол, сплавленных при соотношении пробы и флюса 1:3 и 1:5, близки, хотя у послед-

Таблица 4

Химический состав (в вес. %) флюидов (H<sub>2</sub>O)

№ п/п	Условия опыта	Воздушно-сухая навеска, мг	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	FeO	CaO	MgO	TiO <sub>2</sub>	Сумма
1	Сброс давления с 5 до 1 кбар, 900°С	3	65,5	12,1	5,6	2,3	2,4	0,7	1,2	—	89,8
2	То же	2,6	66,3	12,4	6,3	2,7	2,2	0,04	1,0	0,4	91,34
3	T=900°С, P=5 кбар	5,6	77,3	5,4	4,2	2,3	0,5	0,1	0,1	—	89,9

него несколько выше. Это связано с потерей интенсивности, которая составляет около 0,7 по отношению к стеклу 1:3, поэтому нами для дальнейшей работы было выбрано соотношение сплавления пробы с LiBO<sub>4</sub> 1:3.

В табл. 3 представлены результаты анализов эталонов СГ-1А и СТ-1А, сделанных различными методами, с применением разных способов расчета. Сходимость данных химического анализа микропробы стандарта и рентгеноспектрального анализа достаточно хорошая. В следующих анализах применяли расчет по программе В-А как более простой и быстрый.

Нами начата экспериментальная работа по определению состава флюида, отделяющегося от гранитного расплава при сбросе давления, и флюида, находящегося в равновесии с расплавом при 900°С и 5 кбар. В табл. 4 приводятся в качестве примера первые анализы по петрогенным компонентам. Сравнение ан. 1 и 2 (см. табл. 4) показывает, что воспроизводимость результатов анализов проб после сброса давления хорошая. Это свидетельствует о работоспособности принятой нами методики. В дальнейшем предполагается усовершенствование методики анализа за счет увеличения объема реактора. При этом появится возможность увеличивать количество задаваемого флюида, что соответственно должно привести к уменьшению ошибок, связанных с его сбором.

Итак, в заключение можно сказать, что нами разработана методика анализа микроколичеств петрогенного вещества из флюидного раствора. Она основана на приготовлении сухого остатка флюида путем сплавления его с метаборатом лития до получения гомогенного стекла и последующего его анализа с помощью микрозонда. Применение предложенного метода дает возможность анализировать малые количества флюида (всего несколько миллиграммов) на все основные петрогенные и рудные элементы.

Отработана методика сбора для анализа флюида, выделяющегося из расплава при снижении давления (извлечение из пузырей).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Антипин В.С. Петрология и геохимия гранитоидов различных фаций глубинности. Новосибирск: Наука, 1977. 157 с.
2. Бернем К.В. Гидротермальные флюиды магматической стадии. — В кн.: Геохимия гидротермальных рудных месторождений. М.: Мир, 1970, с. 51–58.
3. Коржинский Д.С. Гранитизация как магматическое замещение. — Изв. АН СССР, Сер. геол., 1952, № 2, с. 56–69.
4. Коваленко Н.И. Экспериментальное исследование редкометалльных литий-фтористых гранитов. М.: Наука, 1979. 150 с.
5. Лебедев Е.Б. Распределение Zn, Cu, Pb, Mo между флюидной фазой и силикатным расплавом при высоких температурах и давлениях. — Геохимия, 1982, № 4, с. 21–30.
6. Маракушев А.А. Проблема рудоносности интрузий гранитоидов. — В кн.: Гранитообразование и летучие. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1975, с. 65–75.
7. Рудич К.Н. Малоглубинный магматизм. М.: Наука, 1978. 220 с.
8. Рябчиков И.Д. Термодинамика флюидной фазы гранитных магм. М.: Наука, 1975. 230 с.

9. Рябчиков И.Д., Уолл В.Дж., Бернем К.У. Равновесия рудоносных флюидов с кислыми изверженными породами. — Геология руд. месторождений, 1974, № 3, с. 15–27.
10. Труфанова Л.Г. Эволюция химического состава флюида в системе гранит– $H_2O$ – $LiCl$ . — В кн.: Геохимия эндогенных процессов. Иркутск: Ин-т геохимии СО АН СССР, 1979, с. 25–33.
11. Хитаров Н.И., Арутюнян Л.А., Лебедев Е.Б. Экспериментальное исследование выноса молибдена из гранитного расплава под давлением  $H_2O$  до 300 атм. — Геохимия, 1967, № 8, с. 891–900.
12. Bence A.E., Albee A.L. Empirical correction factors for the electron microanalysis of silicates and oxides. — J. Geol., 1968, 76, p. 382–403.
13. Colby Z.W. MAGIC-IV — a computer program for quantitative electron microprobe analysis. — In: Advances in X-ray analysis. N.Y.: Plenum press, 1968, vol. 11, p. 287.

УДК 541.621.9

Л.В. СИПАВИНА, Л.П. ПЛЮСНИНА

### СИНТЕЗ И ПАРАМЕТРЫ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКИ АМФИБОЛОВ ТРЕМОЛИТ–ПАРГАСИТОВОЙ И ТРЕМОЛИТ–ЧЕРМАКИТОВОЙ СЕРИЙ

Зависимость параметров элементарной ячейки решетки, в особенности молекулярного объема  $Ca$  и  $Ca-Na$  моноклинных амфиболов, от глиноземистости неоднократно обсуждалась в литературе [6]. Однако сложный многокомпонентный состав природных роговых обманок не позволяет получить однозначных выводов. В связи с этим были синтезированы твердые растворы двух амфиболовых серий: тремолит ( $Tr$ )  $Ca_2Mg_5X \times Si_8O_{22}(OH)_2$ –паргасит ( $Prp$ )  $NaCa_2Mg_4Al_3Si_6O_{22}(OH)_2$  и  $Tr$ –чермакит ( $Черм$ )  $Ca_2Mg_3Al_4Si_6O_{22}(OH)_2$ . Твердые растворы состава  $Tr_{85}Prp_{15}$ – $Prp_{100}$  и  $Tr_{100}$ – $Tr_{45}Черм_{55}$  были синтезированы ранее [10, 11], но при этом из-за наличия примесей других фаз не были получены параметры элементарной ячейки синтезированных членов ряда.

Нами получены члены твердых растворов  $Tr_{100}$ – $Tr_{40}Черм_{60}$  и  $Tr_{100}$ – $Prp_{100}$  в сосудах с внутренним нагревом и газовым давлением из стехиометрической смеси окислов в интервале температур  $800$ – $850^\circ C$  и давлений  $4$ – $7$  кбар. Длительность опытов варьировала от  $4$  до  $7$  дней. Синтез осуществлен в растворе  $0,2 M NaCl$  для  $Tr$ – $Prp$  твердых растворов и в воде для  $Tr$ – $Черм$  серии. Величина исходной навески в среднем составляла  $30$  мг, отношение количества флюида к навеске не превышало  $1,5:1$ . С учетом инконгруэнтной растворимости компонентов задавался определенный избыток  $SiO_2$  против расчетного стехиометрического количества. Были использованы затравки ( $1$  мг) природных, а затем синтезированных  $Ca$ -амфиболов. Размеры синтезированных зерен варьировали от  $1,5$  мм до нескольких микрометров. Фазовый анализ продуктов опытов проводился с помощью методов оптического и рентгенофазового анализа на аппарате ДРОН-1.

Для ряда образцов из серий  $Tr$ – $Prp$  и  $Tr$ – $Черм$  твердых растворов были измерены показатели преломления; получена прямая зависимость, близкая к линейной, величины  $N_g$  от содержания  $Al$  в амфиболах (рис. 1).

Для расчетов параметров элементарной ячейки использованы образцы, содержание примесей в которых не превышало  $3\%$ . В качестве примесей других фаз присутствовали смектит (в опытах, где кристаллизация  $Ca$ -амфиболов не прошла до конца) и плагиоклаз (в опытах при синтезе  $Tr$ – $Prp$  твердых растворов). Появление плагиоклаза фикси-

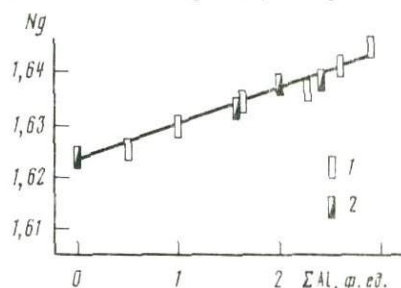


Рис. 1. Изменение показателей светопреломления в синтезированных членах рядов тремолит–паргасит (1) и тремолит–чермакит (2)

Т а б л и ц а 1

Химический состав (в вес. %) синтезированных амфиболов тремолит-паргаситовой серии

Компоненты	128		152		161		164		203		156	
	1*	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
SiO <sub>2</sub>	56,9	56,2	56,0	55,7	51,7	51,8	47,5	48,5	47,5	48,6	42,3	44,9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,5	2,4	4,4	4,0	9,9	9,2	13,6	13,1	13,6	13,8	17,9	17,1
MgO	24,4	25,0	23,3	24,6	22,8	22,2	21,1	22,2	21,1	22,0	19,0	19,7
CaO	13,0	11,3	13,6	11,9	11,8	12,6	13,5	11,6	13,5	11,4	13,1	11,7
Na <sub>2</sub> O	1,0	2,3	1,2	1,9	2,2	1,8	2,7	1,7	2,7	2,8	3,6	3,6
Сумма	98,7	97,2	98,5	98,1	97,7	97,4	98,4	97,1	98,4	97,6	96,0	97,0
Si (форм. ед.)	7,7	7,68	7,5	7,55	7,0	7,0	6,6	6,5	6,6	6,6	6,0	6,1
Al	0,4	0,38	0,75	0,7	1,5	1,45	2,2	2,09	2,2	2,21	3,0	2,87
Mg	4,9	5,1	4,75	4,9	4,5	4,55	4,25	4,53	4,25	4,4	4,0	4,07
Ca	2,0	1,65	2,0	1,73	2,0	1,67	2,0	1,71	2,0	1,66	2,0	1,73
Na	0,26	0,62	0,25	0,48	0,5	0,58'	0,75	0,50	0,75	0,75	1,0	1,0
Al <sup>IV</sup>	0,3	0,32	0,5	0,45	1,0	1,0	1,4	1,5	1,4	1,4	2,0	1,9
Al <sup>VI</sup>	0,1	0,08	0,25	0,25	0,5	0,45	0,8	0,6	0,8	0,81	1,0	0,97
M <sub>1</sub> -M <sub>3</sub>	5,0	5,18	5,0	5,15	5,0	5,0	5,0	5,13	5,0	5,21	5,0	5,04
Прг, мол.дол.	0,13	0,13	0,25	0,23	0,5	0,5	0,75	0,71	0,75	0,75	1,0	0,98

\* 1 — задаваемый состав; 2 — результаты микронзондового анализа продуктов опытов.

Т а б л и ц а 2

Химический состав (в вес. %) синтезированных амфиболов тремолит-чермакитовой серии

Компоненты	102		130		91		100		120		88	
	1*	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
SiO <sub>2</sub>	58,0	57,98	56,4	56,2	55,3	54,6	52,9	52,8	51,8	50,9	51,9	49,7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	3,0	3,0	6,7	6,1	9,7	10,9	12,0	11,6	12,2	14,5
MgO	25,37	24,7	24,8	26,1	22,7	23,6	21,6	23,0	20,9	22,8	20,2	21,4
CaO	13,92	13,87	13,9	13,4	13,9	12,9	13,9	12,7	13,9	12,3	13,9	12,3
Сумма	97,21	97,63	98,1	98,7	98,7	97,2	98,1	99,4	98,6	97,6	98,2	97,9
Si (форм. ед.)	8,0	8,0	7,62	7,61	7,5	7,43	7,1	7,13	7,0	6,91	6,8	6,72
Al	0	0	0,5	0,47	1,0	0,98	1,6	1,54	2,0	1,86	2,4	2,32
Mg	5,0	5,0	4,88	5,17	4,5	4,77	4,4	4,56	4,0	4,62	3,8	4,3
Ca	2,0	2,0	2,0	1,8	2,0	1,93	2,0	1,81	2,0	1,78	2,0	1,78
Al <sup>IV</sup>	—	—	0,38	0,39	0,5	0,57	0,9	0,87	1,0	1,09	1,2	1,28
Al <sup>VI</sup>	—	—	0,12	0,08	0,5	0,41	0,7	0,67	1,0	0,77	1,2	1,04
M <sub>1</sub> -M <sub>3</sub>	5,0	5,0	5,0	5,25	5,0	5,18	5,0	5,23	5,0	5,39	5,0	5,34
Черм, мол.дол.	0	0	0,125	0,25	0,22	0,22	0,40	0,42	0,5	0,49	0,6	0,65

\* 1 — задаваемый состав; 2 — результаты микронзондового анализа продуктов опытов.

Таблица 3

Расчетная порошковая рентгенограмма тремолита

№ п/п	$d, \text{Å}$	$I_{\text{интегр}}$	$hkl$	$\theta_{\text{CuK}\alpha}, ^\circ$
1	2	3	4	5
1	9,031	100	020	4,893
2	8,420	35	110	1,249
3	5,105	5	001	8,679
4	4,880	22	$\bar{1}11$	9,081
5	4,759*	5	200	9,315
6	4,516*	30	040	9,822
7	4,444	5	021	9,982
8	4,210	9	$\bar{2}20$	10,542
9	3,878	8	$\bar{1}31$	11,458
10	3,681	4	$\bar{2}21$	12,079
11	3,3806*	32	331	13,170
12	3,2756*	30	240	13,600
13	3,1248*	56	310	14,271
14	3,0103	4	060	14,825
15	2,9388*	47	221	15,194
16	2,8068*	4	330	15,928
17	2,7335*	29	$\bar{3}31$	16,367
18	2,7062*	71	151	16,536
19	2,5930*	31	061	17,281
20	2,5523	7	002	17,565
21	2,5344	47	$\bar{2}02$	17,693
22	2,4904	6	$\bar{1}70$	18,016
23	2,4401	3	$\bar{2}22$	18,401
24	2,3838*	8	350	18,852
25	2,3384*	35	$\bar{3}51$	19,232
26	2,3232*	12	$\bar{4}21$	19,363
27	2,2995	4	$\bar{1}71$	19,571
28	2,2765	13	$\bar{3}12$	19,776
29	2,2101	5	$\bar{2}42$	20,397
30	2,1661	4	132	20,830
31	2,1623*	9	261	20,868
32	2,1443	5	$\bar{3}32$	21,052
33	2,1311	3	$\bar{1}52$	21,189
34	2,0427*	13	202	22,152
35	2,0168	7	351	22,452
36	2,0155	7	402	22,468
37	1,9747	6	$\bar{3}71$	22,958
38	1,9671	3	$\bar{4}22$	23,052
39	1,9637	5	$\bar{1}90$	23,094
40	1,8931*	6	510	24,009
41	1,8667	3	460	24,370
42	1,8660	9	191	24,380
43	1,8150*	7	530	25,112
44	1,7471	4	$\bar{5}12$	26,159
45	1,7148	5	$\bar{3}72$	26,692
46	1,6858	5	$\bar{2}82$	27,187
47	1,6842	4	$\bar{1}33$	27,216
48	1,6721	7	023	27,829
49	1,6500*	16	461	27,860
50	1,6378	10	480	28,054
51	1,6181*	5	1.11.0	28,426

\* Рефлексы, использованные при уточнении параметров элементарной ячейки амфиболов.

Таблица 3 (окончание)

1	2	3	4	5
52	1,5863*	5	600	29,050
53	1,5780	16	753	29,217
54	1,5616	3	2.10.1	29,553
55	1,5540	4	402	29,713
56	1,5340	9	602	30,141
57	1,5182	3	192	30,486
58	1,5128*	11	263	30,607
59	1,5052	6	0.12.0	30,780
60	1,5035	4	482	30,817
61	1,5017*	4	551	30,859
62	1,4694	3	442	31,614
63	1,4583	6	3.11.0	31,884
64	1,4525	3	642	32,027
65	1,4477	3	3.11,1	32,145
66	1,4386*	18	661	32,371
67	1,3640	9	512	34,382

Таблица 4

Условия синтеза и параметры элементарной ячейки амфиболов серии тремолит-паргасит

№ обр.	$t$ , °C	$P$ , кбар	Продолжительность, сут	Состав, мол. % паргасита
102	840	5	4	0
54	850	4	5	0
129	850	5	4	15
128	850	5	4	15
153	800	5	5	25
152	800	5	5	25
161'	820	7	5	50
161	820	7	5	50
203	840	5	6	75
164	820	4	4	75
144	850	4	7	100
135	850	5	4	100

Таблица 5

Условия синтеза и параметры элементарной ячейки амфиболов серии тремолит-чермакит

№ обр.	$t$ , °C	$P$ , кбар	Продолжительность, сут	Состав, мол. % чермакита
208	840	5	6	10
104	860	5	7	20
106	840	5	4	20
168	840	6	6	20
91	840	5	4	25
211	840	5	6	30
84	860	6	4	40
100	840	5	4	40
87	860	6	4	50
98	840	5	4	50
120	840	5	6	50
88	840	5	4	60
120''	840	5	6	60

ровалось обычно при некотором нарушении стехиометрии состава за счет инконгруэнтной растворимости и в случае недостаточно перемешанной нагески в опытах по синтезу наиболее глиноземистых составов. Увеличение длительности опытов позволяло избавляться от примеси метастабильного смектита. Опыты с количеством плагиоклаза, превышающем 3%, отбраковывали.

Состав синтезированных амфиболов контролировали с помощью анализа на микрозонде "Сатебах". В ряде образцов отмечается некоторая неоднородность по составу в сечениях различной величины и формы (продольных и поперечных) в среднем в пределах  $\pm 2-3$  вес. % для Al, Si и Mg. В связи с этим принята следующая точность анализа: для Mg, Al и Si  $\pm 2$  вес. %, для Ca и Na  $\pm 1$  вес. % (табл. 1, 2).

Экспериментальные рентгеновские данные получены на дифрактометре TUR-M62 и "гибридном" дифрактометре (генератор ВИП-2-50-60 производства СССР, гониометр HZY-3 и измерительная система производства Карл Цейс, Йена, ГДР). Излучение  $\text{CuK}_\alpha$  и  $\text{CoK}_\alpha$ . В качестве внешнего стандарта использован полупроводниковый Si с  $a=5,43054 \text{ \AA}$  [13]. Запись дифракционной картины проводили в режиме ступенчатого сканирования с постоянным временем счета, шаг  $-0,01^\circ \theta$ . Угловые положения рефлексов определяли по максимумам дифракционных линий.

Параметры элементарной ячейки амфиболов уточняли методом наименьших квадратов по программе А.В. Чичагова и др. [3] на БЭСМ-6. Программа предусматривала

$a, \text{ \AA}$	$b, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	$\beta, ^\circ$	$V, \text{ \AA}^3$
9,8429 (10)	18,0628 (26)	5,2790 (9)	104,774 (13)	907,53
9,8422 (7)	18,0611 (18)	5,2794 (6)	104,774 (9)	907,44
9,8242 (9)	18,0324 (54)	5,2763 (21)	104,538 (11)	904,79
9,8250 (8)	18,0361 (49)	5,2778 (19)	104,497 (10)	905,47
9,8269 (8)	18,0195 (21)	5,2754 (7)	104,633 (11)	903,85
9,8226 (9)	18,0230 (24)	5,2768 (8)	104,559 (13)	904,17
9,8028 (12)	18,0178 (33)	5,2802 (11)	104,806 (17)	901,6
9,8004 (10)	18,0213 (26)	5,2796 (9)	104,782 (13)	901,6
9,8570 (12)	17,9593 (61)	5,2789 (23)	105,255 (17)	901,55
9,8095 (11)	17,9823 (29)	5,2840 (10)	104,923 (15)	900,65
9,8506 (8)	17,9595 (27)	5,2824 (9)	105,344 (10)	901,2
9,8379 (15)	17,9551 (72)	5,2854 (14)	105,228 (20)	900,83

$a, \text{ \AA}$	$b, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	$\beta, ^\circ$	$V, \text{ \AA}^3$
9,7964 (12)	18,0445 (58)	5,2762 (18)	104,778 (19)	901,82
9,7687 (22)	18,0334 (54)	5,2867 (33)	104,730 (37)	900,71
9,8024 (10)	18,0136 (26)	5,2794 (9)	104,876 (13)	900,97
9,7820 (8)	18,0349 (21)	5,2854 (7)	104,761 (11)	901,7
9,8006 (9)	18,0172 (55)	5,2817 (37)	104,716 (16)	902,1
9,7930 (15)	18,0289 (73)	5,2682 (23)	104,733 (25)	899,57
9,7662 (10)	17,9740 (27)	5,2838 (9)	104,743 (14)	896,98
9,8141 (10)	17,9850 (46)	5,2839 (15)	104,976 (14)	900,96
9,7660 (36)	18,0066 (96)	5,2790 (70)	104,725 (56)	897,84
9,7909 (15)	17,9858 (72)	5,2824 (23)	104,867 (22)	899,08
9,7844 (13)	17,9989 (43)	5,2830 (15)	104,831 (16)	899,39
9,7835 (10)	17,9332 (24)	5,2855 (21)	105,009 (19)	895,70
9,7801 (16)	17,9965 (49)	5,2805 (25)	104,881 (20)	898,24

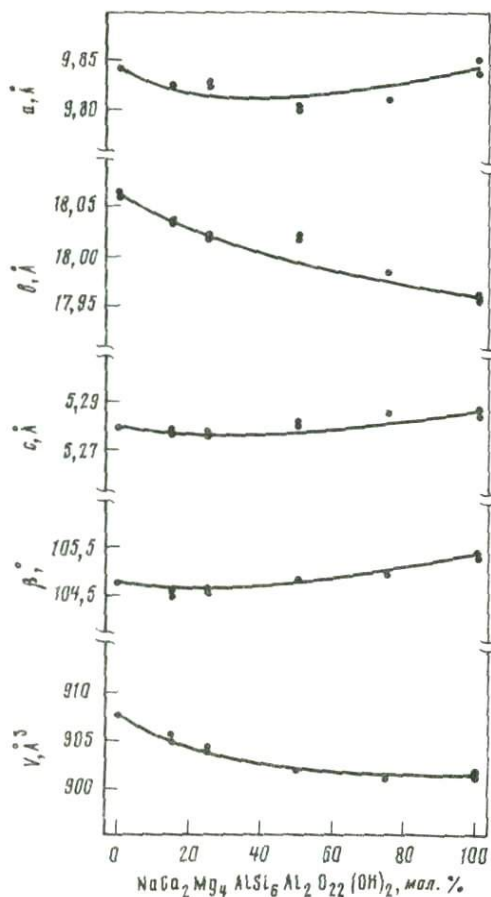


Рис. 2. Параметры элементарной ячейки членов ряда тремолит-паргаситовой серии

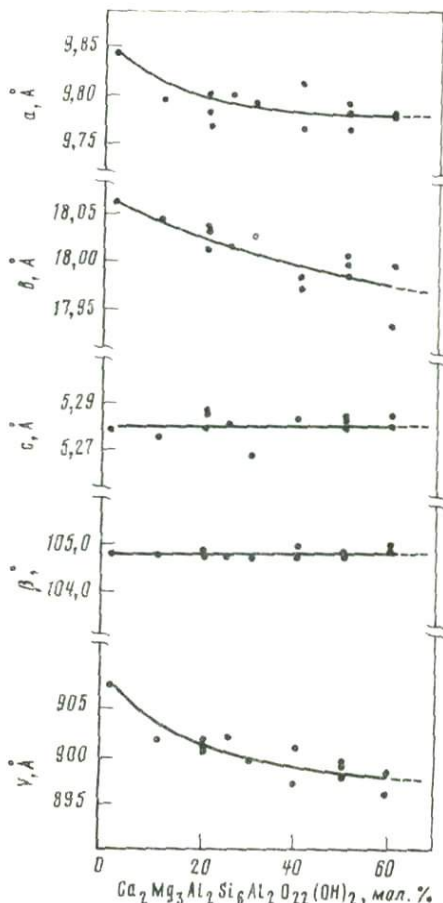
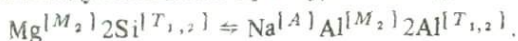


Рис. 3. Параметры элементарной ячейки членов ряда тремолит-чермакитовой серии

также систематическое индицирование с расчетом для каждого экспериментального значения  $\theta$  нескольких возможных наборов индексов  $hkl$ . При выборе индексов учитывали теоретические интенсивности (табл. 3), рассчитанные на основе структурных данных [12] по специальной программе<sup>1</sup>. Результаты уточнения параметров элементарной ячейки двух амфиболовых серий приведены в табл. 4 и 5.

Параметры элементарной ячейки  $a$ ,  $b$  и  $V$  уменьшаются от тремолита к паргаситу; параметры  $c$  и  $\beta$  практически постоянны во всем интервале составов (рис. 2). В наибольшей степени изменяется параметр  $b$ , изменение объема элементарной ячейки составляет  $\sim 0,8\%$ . Зависимости параметр-состав имеют отрицательное отклонение от линейности, что свидетельствует о неидеальном поведении тремолит-паргаситового твердого раствора. Характер изменения параметров хорошо объясняется сложным изоморфным замещением в серии тремолит-паргасит. Схема замещения при условии, что в паргасите весь октаэдрический Al находится в позиции  $M_2$ , а весь тетраэдрический Al распределен между позициями  $T_1$  и  $T_2$ , имеет вид:



<sup>1</sup> Программа БЭСМ-6, ФОРТРАН - АЛГОЛ) разработана в ИЭМ АН СССР А.В. Чичаговым, В.В. Суриковым, Л.Н. Ивановой.

Величина параметра  $b$  амфиболов определяется размерами катионов в позиции  $M_2$ . Рассчитанное по новым структурным данным [9] уменьшение параметра  $b$  от тремолита к паргаситу (0,13 Å) хорошо согласуется с  $\Delta b$ , определенным в настоящей работе, -0,11 Å. Замещение  $Mg \rightarrow Al$  в позиции  $M_2$  вызывает уменьшение, а замещение  $Si \rightarrow Al$  в тетраэдрических позициях — увеличение  $a \cdot \sin \beta$ . Этим объясняется незначительное изменение параметра  $a$  в серии: тремолит—паргасит. На величину параметра  $c$  влияет размер катионов в позициях  $M_1$  и  $M_3$ , на угол  $\beta$  — размер катионов в позиции  $M_4$ . Постоянство параметров  $c$  и  $\beta$  связано с отсутствием замещения в этих позициях.

В серии тремолит—чермакит наблюдается уменьшение параметров  $a$ ,  $b$  и  $V$ ; параметры  $c$  и  $\beta$  постоянны в изучаемом интервале составов (рис. 3). Изменение объема элементарной ячейки в интервале составов от 0 до 60 мол. % чермакита составляет ~1%. Зависимости  $a$ ,  $b$  и  $V$  от состава отклоняются от линейных. Изоморфное замещение в серии тремолит—чермакит происходит, по-видимому, по схеме



Увеличение количества октаэдрического Al в чермаките (в сравнении с паргаситом) до 2 атомов на 1 форм. ед. влечет за собой несколько большие изменения параметров  $a$ ,  $b$  и объема элементарной ячейки.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Наблюдаемый разброс точек на кривых параметр—состав объясняется, по всей вероятности, отклонением химического состава промежуточных членов серий от стехиометрии, а следовательно, от идеальных схем замещения. Систематический дефицит Ca и избыток Mg ( $Mg + Al^{VI} > 5$  форм. ед.) (см. табл. 1) предполагает вхождение избыточного Mg в позицию  $M_4$  [14]. Отмеченная особенность состава синтетических Ca-амфиболов характерна для большинства природных образцов [1]. Таким образом, нелинейный характер зависимостей параметр—состав может быть связан со структурными изменениями и нестрогим изоморфным поведением некоторых компонентов.

В табл. 6 дана сводка существующих определений параметров элементарной ячейки тремолита и паргасита. Сравнение этих данных с нашими определениями этих величин показывает, что приведенные в табл. 3 значения для паргасита хорошо соответствуют последним определениям параметров, полученным в работах [5, 7].

Уменьшение объема элементарной ячейки с увеличением содержания Al в амфиболах тремолит-паргаситовой и тремолит-чермакитовой серий находит отражение в природных закономерностях: с увеличением степени метаморфизма наблюдается рост глиноземистости Ca-амфиболов [1]. Такая же тенденция установлена при экспериментальном изучении зависимости  $P$ — $T$  пределов устойчивости Ca-амфиболов от содержания в них глинозема [2].

В заключение авторы выражают глубокую благодарность А.В. Чичагову за консультации и постоянный интерес к работе.

Т а б л и ц а 6

Сводка параметров элементарной ячейки синтетических тремолита и паргасита

$a$ , Å	$b$ , Å	$c$ , Å	$\beta$ , °	$V$ , Å <sup>3</sup>	Литературный источник
Тремолит					
9,833 (5)	18,054 (9)	5,268 (4)	104,52 (7)	905,3 (10)	[6, 4]
Паргасит					
9,906 (10)	17,986 (17)	5,265 (8)	105,30 (14)	904,7 (19)	[6]
9,914 (3)	17,946 (5)	5,282 (5)	105,67 (3)	904,9 (1)	[8]
9,890 (2)	17,930 (5)	5,274 (3)	105,54 (2)	901,08 (40)	[5]
9,874 (4)	17,904 (10)	5,278 (3)	105,43 (4)	899,44 (82)	[7]

1. Лик Б.Э. Соотношения между составом кальциевых амфиболов и степенью метаморфизма. — В кн.: Природа метаморфизма. М.: Мир, 1967, с. 311–330.
2. Плюснина Л.П. Экспериментальное изучение реакций образования Са-роговой обманки. — Докл. АН СССР, 1979, 245, № 6, с. 1474–1477.
3. Чичагов А.В., Суриков В.В., Иванова Л.Н. Уточнение параметров элементарной ячейки и индексов дифракционных рефлексов минералов на основе рентгенометрических данных от поликристаллических образцов. — Геохимия, 1979, № 4, с. 1150–1158.
4. Boyd F.R. Hydrothermal investigation of amphiboles. — In: Researches in geochemistry/Ed. by R.H. Abelson. L., 1959, p. 377–396.
5. Breue W., Seck H.A. Stability of pargasite-rich orthopyroxene solid solutions at 1 kbar water pressure. — Neues Jb. Mineral. Abh., 1977, N 1/2, H. 130, S. 19–32.
6. Cobble P.A., Ernst W.G., Gilbert M.C. Relationships between cell parameters and chemical compositions of monoclinic amphiboles. — Amer. Miner., 1966, 51, N 7/8, p. 1727–1754.
7. Hinrichsen T., Schürman K. Experimental investigation on the Na-K substitution in edenite and pargasites. — Neues Jb. Mineral. Abh., 1977, N 1/2, H. 130, S. 12–19.
8. Holloway J.R. The system pargasite-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>: A model for melting of a hydrous mineral with a mixed volatile fluid. 1. Experimental results at 8 kb. — Geochim. et cosmochim. acta, 1973, 37, N 5, p. 651–666.
9. Hawthorne F.C. The crystal chemistry of the amphiboles. VI. The stereochemistry of the octahedral strip. — Canad. Miner., 1978, 16, N 1, p. 1–10.
10. Jasmund K., Schäfer R. Experimental Bestimmung der P-T Stabilitätsbereiche und der Mischkristallreine Tremolit-Tschermakite. — Contribs Mineral. and Petrol., 1972, 34, N 2, p. 101–115.
11. Oba T. Phase relations in the tremolite-pargasite join. — Contribs Mineral. and Petrol., 1980, 71, N 3, p. 247–256.
12. Papike J.J., Poss M., Clark T.R. Crystal chemical characterisation of clin amphiboles based on five new structure refinements. — Miner. Soc. Amer. Spec. Pap., 1969, 2, p. 117–136.
13. Parrish W. Results of the J.U.Cr. precision lattice project. — Acta crystallogr., 1960, 13, p. 838–850.
14. Wenk H.R. Variation of lattice constants in clin amphiboles. — Ztschr. Kristallogr., 1971, 133, S. 341–363.

УДК 552.11 : 536

Б.В. ФЕДЬКИН, А.В. ГИРНИС, Л.Ю. ЯКОВЛЕВА

### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ДРЕВНЕЙШИХ МЕТАМОРФИЧЕСКИХ ТОЛЩ СЕВЕРНОГО ПАМИРА

Герцидинские сооружения Северного Памира сложены в основном палеозойскими мио- и эвгеосинклинальными отложениями, среди которых имеются небольшие по площади выходы нижнепротерозойских пород. Они расположены в ядрах геоантиклинального поднятия, разделяющего Калайхум-Сауксайский (с севера) и Каракульский (с юга) раннекарбонные эвгеосинклинальные прогибы [2, 5], и являются древним основанием региона. Палеозойские отложения Северного Памира метаморфизованы слабо — от уровня метазенита до фации зеленых сланцев и представлены разнообразными сланцами (кварц-, серицит-хлоритовыми, кварц-серицитовыми, кварц-биотитовыми, хлорит-амфиболовыми, двуслюдяными, глинистыми и др.), филлитами, песчаниками и известняками. Метаморфические комплексы нижнепротерозойских выступов, относящиеся к борштитской серии, несут отчетливые признаки более высокотемпературных преобразований. В них повсеместно развиты ассоциации с гранатом, ставролитом, силлиманитом или его волокнистой разновидностью — фибролитом, биотитом, роговой обманкой и другими минералами. Однако физико-химические условия формирования этих пород изучены еще очень слабо. Имеются сведения лишь о термодинамических параметрах образования ставролит-гранат-биотитовых и гранат-биотитовых гнейсов из зонального ореола борштитской серии [6] вокруг Курговатского гранитоидного массива в крайней юго-западной части антиклинального поднятия Северного Памира. По данным О.А. Шнипа [19], борштитская серия в этом районе метаморфизована в зоне ставролита (575–600°С). В породах присутствует кианит и отмечается несколько повышенное содержание кальция в гранате. По этим признакам автор относит рассматриваемый комплекс

к кианитовому или промежуточному типу ( $P = 4-7$  кбар). В монографии Р.Б.Баратова и др. [3] приводятся данные по ставролит-гранатовым и ставролит-биотитовым ассоциациям, температура образования которых оценивается соответственно в 600–650 и 565–590°С.

Для центральной части зоны Северного Памира сведения о парагенезисах, составах минералов и условиях их образования отсутствуют, и в данной работе авторы надеются восполнить этот пробел.

#### ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПОЛОЖЕНИЕ МЕТАМОРФИЧЕСКИХ ПОРОД БОРШИТСКОЙ СЕРИИ

Выходы нижнепротерозойских метаморфических толщ боршитской серии изучены нами в верховьях р. Дархарвак, в бассейнах ледников Дарвазского, Гармо, Фортамбек и Бивачного (рис. 1) и, таким образом, охватывают практически все выступы древнего фундамента Северного Памира.

Минеральные ассоциации пород приведены в табл. 1. По обобщенным стратиграфическим данным [5, 15], боршитская серия имеет трехчленное деление и состоит из трех свит, согласно залегающих друг на друге, — бивачной, шодакской и тогмайской. Нижняя — бивачная — свита сложена главным образом основными (амфиболовыми, цои-

Т а б л и ц а 1

Минеральные ассоциации метаморфических пород боршитской серии (Северный Памир)

№ п/п	<i>Кв</i>	<i>Пл</i>	<i>КПШ</i>	<i>Му</i>	<i>Би</i>	<i>Хл</i>	<i>Гр</i>	<i>Ст</i>	<i>СГ</i>	<i>Кал</i>	<i>Ам</i>	<i>Эп</i>
Район верховьев р. Дархарвак												
1	+			+	+							+
2	+	+			+							
3	+	+			+	+	+					
4	+	+			+							+
5	+	+		+	+							
6	+	+		+	+	+	+					
7	+	+			+		+					
8	+	+		+	+	+	+	+				
9	+	+		+	+	+	+	+				
10	+			+	+	+	+					
11	+	+		+	+	+						
12	+			+	+	+	+	+				
13	+	+		+	+	+	+					
14	+	+		+	+			+				
15	+	+		+	+		+	+				
16	+			+	+		+					
17				+	+	+	+	+				
18	+	+			+		+				+	
19	+	+			+	+					+	+
20	+				+	+					+	
21	+	+			+	+		+				
22	+	+		+	+	+		+				
23	+	+			+		+	+				
24	+	+			+							
25				+							+	
26						+				+		
27	+	+		+	+			+		+		
28	+	+			+						+	+
29	+	+			+		+				+	+
30	+	+			+	+					+	
31	+	+			+					+		
32	+	+			+							+
33	+	+					+				+	+
34	+	+			+	+	+				+	+
35	+	+			+		+				+	+

Таблица 1 (продолжение)

№ п/п	Жв	Пл	КПШ	Му	Би	Жл	Гр	Ст	СГ	Кал	Ам	Эп
Ледник Дарвазский												
1	+	+		+	+							
2	+	+		+	+							
3	+	+	+	+	+							
4	+			+	+							
5	+	+			+						+	
6	+			+	+				Ф			
7	+	+		+	+				С			
8	+	+			+							+
9	+	+	+		+							+
10	+	+			+						+	+
11	+	+	+		+						+	+
12	+	+		+	+				Ф			
13	+	+		+		+				+		
14	+	+		+	+	+						+
15	+	+		+	+			+				
16	+	+		+								+
17	+	+				+	+					+
18	+	+		+			+		С			
19	+	+		+	+	+	+	+	Ф			
Ледник Гармо												
1	+											
2		+										
3	+	+		+	+							
4	+	+	+	+	+							
5	+	+									+	
6	+	+	+	+	+							+
7	+	+	+		+							+
8	+	+				+					+	+
9	+	+									+	+
10	+	+								+	+	
11	+	+			+	+				+		
12	+	+			+	+				+	+	
13	+	+			+						+	
14	+	+			+	+	+					
15	+	+			+							+
16	+	+		+	+	+	+	+				
17	+	+			+	+		+				
18	+	+			+		+				+	
19	+	+		+	+	+		+				
20	+	+		+	+							+
Ледник Фортамбек												
1	+	+									+	+
2	+	+			+							+
3	+	+			+							+
4	+	+			+	+					+	+
5	+			+	+	+						
6	+	+			+	+						
7	+	+			+	+	+					
8	+	+			+	+					+	+
9	+	+			+	+				+		+
10	+	+		+	+	+						
11	+	+		+	+	+				+		+
12	+	+		+	+	+						+
13	+	+		+	+	+						+
14	+	+			+	+						+
15	+			+		+	+					+
16	+			+		+				+		+
17	+	+			+				С			+

Таблица 1 (окончание)

№ п/п	Кв	Пл	КПШ	Му	Би	Хл	Гр	Ст	СГ	Кал	Ам	Эп
Ледник Бивачный												
1	+	+								+	+	+
2	+	+										+
3	+	+	+									
4	+	+	+								+	
5	+	+									+	+
6	+	+	+								+	
7	+	+		+		+	+				+	
8	+	+			+					+	+	
9	+	+		+	+	+	+	+	С			
10	+	+								+	+	
11	+	+		+	+	+	+		Ф			
12	+				+							
13	+			+								
14	+											
15	+				+		+					
16	+	Ск			+					+		
17	+			+						+		
18	+	Ск		+						:		
19	+						+					
20	+			+	+							
21						+				+	+	+
22		+		+	+		+					
23		+					+				+	
24					+	+				+	+	
25				+						+	+	
26			+								+	
27		+			+						+	
28				+		+						
29					+		+	+				
30	+	+		+				+	С			
31	+	+				+	+	+	Ф			
32	+	+				+	+					
33	+	+			+	+	+					
34	+	+			+	+						+
35	+	+		+	+	+						
36	+	+		+	+	+	+					
37	+	+			+		+					
38	+	+		+	+	+	+	+				
39	+	+		+	+	+						
40	+	+		+	+	+	+	+				
41	+	+		+	+	+						
42	+	+		+	+	+		+				
43	+	+		+	+	+		+				
44	+	+		+	+	+	+	+				
45	+	+		+	+	+		+				
46	+	+		+	+	+	+				+	
47	+	+		+	+							
48	+	+			+	+		+	Ф			
49	+	+		+							+	
50	+	+		+	+			+				
51	+	+			+						+	+

Примечание. Здесь и далее приняты следующие сокращения названий минералов: *А* – андалузит; *Ам* – амфибол; *Би* – биотит; *Гр* – гранат; *Кал* – кальцит, *Кв* – кварц; *К* – кианит; *Кл* – клинопироксен; *КПШ* – калиевый полевой шпат; *Ми* – микроклин; *Му* – мусковит; *Ор* – ортоклаз; *Пл* – плагиоклаз; *С* – силлиманит; *СГ* – силикат глинозема  $Al_2SiO_5$ ; *Ск* – скаполит; *Ст* – ставролит; *Ф* – фибролит, волокнистая или игольчатая разновидность силлиманита; *Хл* – хлорит; *Эп* – эпидот.

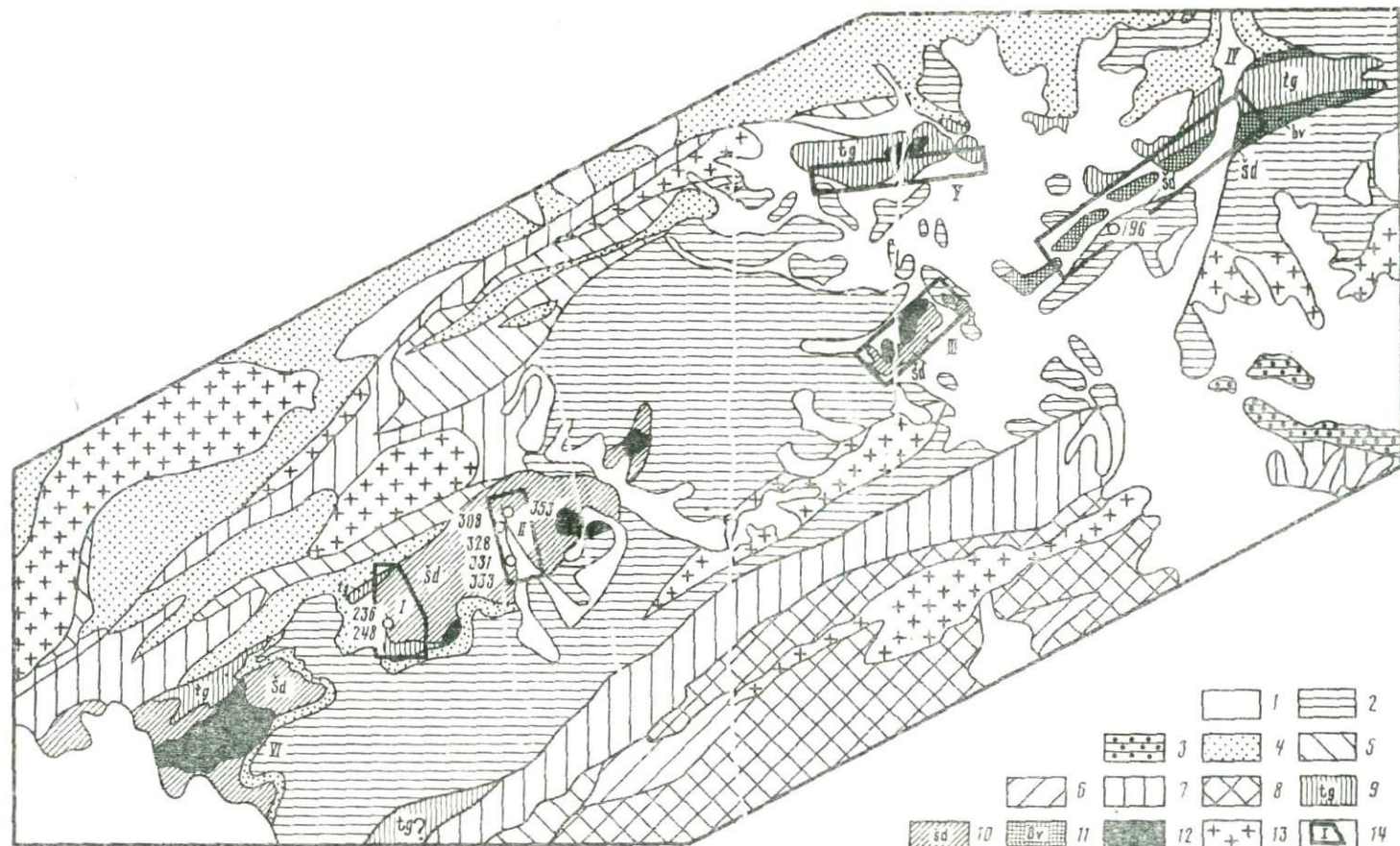


Рис. 1. Геологическая схема выходов древнейших метаморфических толщ Северного Памира

1 - четвертичные отложения; 2 - пермская система; 3 - каменноугольно-пермская системы; 4 - каменноугольная система; 5 - силурийская система; 6 - ордовикская-кембрийская системы; 7 - венд-нижний палеозой; 8 - рифей; 9-11 - нижний протерозой; 9 - тогмайская свита (tg), 10 - шодакская свита (sd), 11 - бивачная свита (bv); 12, 13 - интрузивные комплексы: 12 - нижнепротерозойские гранитоиды курговатского комплекса, 13 - молодые мезозойские и кайнозойские гранитоиды; 14 - участки района работ: I - верховье р. Дархарвак, II - бассейн ледника Дархарвакского, III - бассейн ледника Гармо, IV - бассейн ледника Бивачного, V - бассейн ледника Фортамбек, VI - Курговатский район, изученный ранее [5, 6, 19]; цифры на схеме соответствуют номерам образцов в табл. 2

зит-, биотит-амфиболовыми) гнейсами с прослоями биотитовых и гранат-роговообманковых гнейсов, редко мраморов. Средняя — шодакская — свита представлена глиноземастыми гнейсами и кристаллическими сланцами: двуслюдяными, гранат-биотитовыми, ставролит-гранат-биотитовыми, в которых часто присутствует силлиманит или фибролит. В зональном ореоле вокруг Курговатского гранитоидного массива отмечаются андалузитовые и иногда кианитовые сланцы. Глиноземастые породы шодакской свиты слагают больше половины видимого разреза боршитской серии как по мощности, так и по площади выходов. Минеральные ассоциации ее благодаря присутствию в них полиморфных модификаций силиката глинозема являются самыми информативными в отношении  $P$ - $T$  условий метаморфизма и поэтому изучены нами наиболее детально. Верхняя — тогмайская — свита сложена переслаивающимися кварцитами, слюдястыми, гранат-биотитовыми и ставролитовыми сланцами и гнейсами с прослоями мраморов и карбонат-силикатных пород.

Контакты боршитской серии с вмещающими комплексами в большинстве случаев тектонические либо она с угловым несогласием перекрывается более молодыми (пермскими и каменноугольными) отложениями.

Возрастная принадлежность серии устанавливается по взаимоотношениям ее с вендраннепалеозойскими породами висхарвской свиты [5]. Метаморфические образования боршитской серии прорываются гранитами и гранодиоритами Курговатского раннепротерозойского комплекса, тела которых иногда дают зональные ореолы во вмещающих породах.

#### МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Для изучения физико-химических условий метаморфизма пород боршитской серии применена методика детального микрозондового исследования главнейших породообразующих минералов переменного состава. Предыдущими исследованиями [13, 14, 17, 18] было показано, что химическую неоднородность минералов можно успешно использовать для оценки физико-химических условий минералообразования на разных стадиях метаморфизма, а по характеру изменения составов сосуществующих минералов в зональных зернах, в минеральных включениях, на контактах зерен и т.п. можно проследить за изменением термодинамических параметров процессов метаморфизма в ходе геологического развития региона.

Для этой цели среди максимально метаморфизованных пород боршитской серии были отобраны восемь образцов (табл. 2) с наиболее информативными в отношении оценки температуры и давления минеральными ассоциациями:  $Kв + Пл + Gr + Би + С$ ;  $Кв + Пл + Му + Би + Gr + С$ ;  $Кв + Пл + Му + Би + Gr + Ст + С$ . В этих образцах на микрозонде JXA-5A детально изучен химический состав граната, биотита, ставролита, плагиоклаза и других минералов: сняты профили через крупные зерна, изучен состав минералов во включениях и на стыках зерен, исследован характер изменения концентрации отдельных элементов от центральных участков к краю зерен и т.п. Всего в восьми образцах проанализировано 45 минералов, выполнено более 600 полных микрозондовых анализов. Частично результаты этих определений приведены в табл. 3 и показаны на рис. 2, 3. Анализ проводился на микрозонде JXA-5A в ДВГИ ДВНЦ АН СССР А.В.Гирнисом. В качестве эталонов использовались гомогенные природные минералы из коллекции И.М.Романенко и В.М.Чубарова: санидин — на К, Na, Al, Si; оливин — на Fe, Mg; клинопиксен — на Ca; гранат — на Mn; рутил — на Ti.

Локальный рентгеноспектральный анализ проводился в прозрачных полированных шлифах, предварительно изученных петрографически. Пересчет интенсивностей излучений элементов на химический состав минералов осуществлялся по методике Бенса—Олби по программе, составленной К.К.Подлесским для ЭВМ. Расчет кристаллохимических формул и параметров состава силикатов проводился по катионному методу. Критерием доброкачества выполненных анализов минералов являлся удовлетворительный расчет кристаллохимических формул.

Т а б л и ц а 2

Парагенезисы и места отбора изученных образцов боршитской серии

№ образца	Парагенезис	Место отбора	Участок на рис. 1
196	$Kв + Пл + Му + Бу + Хл +$ $+ Ст + Гр + С$	Бассейн ледника Бивачного (правый борт)	IV
236	$Kв + Пл + Бу + Хл + Ст +$ $+ Гр + Ф$	Верховья р. Дархарвак (левый борт)	I
248	$Kв + Пл + Му + Бу + Хл +$ $+ Гр + Ф$	Там же	I
308	$Kв + Пл + Му + Бу + Хл +$ $+ Гр + Ф$	Бассейн ледника Дарвазского, приустьевая часть (левый борт)	II
328	$Kв + Пл + Му + Бу + Хл +$ $+ Гр + С$	Верховья ледника Дарвазского (левый борт)	II
331	$Kв + Пл + Му + Бу + Гр + С$	Там же	II
333	$Kв + Пл + КШ + Му + Бу +$ $+ Хл + Ст + Гр + Ф$	"	II
353	$Kв + Пл + Му + Бу + Ст +$ $+ Гр + С$	Бассейн ледника Дарвазского, приустьевая часть (правый борт)	II

Примечание. Все образцы отобраны из пород шодакской свиты. Подчеркнуты минералы, проанализированные на микрозонде.

На основе данных о химическом составе минералов и разработанных на сегодняшний день минералогических термометров и барометров проведена оценка термодинамических условий (температуры и давления) равновесного образования различных минеральных ассоциаций из пород боршитской серии, условий равновесия отдельных участков зональных зерен граната с другими минералами как из основной массы породы, так и в непосредственных контактах в центральных и краевых зонах. Эти сведения приведены в табл. 4 и на рис. 4, 5.

В работе использованы следующие минералогические термометры и барометры.

1. Уточненный биотит-гранатовый геотермометр [12]

$$T \text{ К} = 3416,4 / (\ln K_D^{Бу-Гр} + 2,30128).$$

Для определения давления в *Бу-Гр* ассоциациях с *Кв*, *Му* и *Ст* использовалась эмпирическая зависимость  $P = (11,43 - 6,41 \ln X_{Mg}^{Бу} / X_{Mg}^{Гр}) \cdot 10^8$  Па; полученная А.Р.Котельниковым и А.В.Гирнисом (ИЭМ АН СССР) для метapelитов.

2. Ставролит-гранатовый геотермометр

$$T, \text{ } ^\circ\text{C} = 1000 / (0,2822 \ln K_D^{Бу-Гр} + 2,30128)$$

и уточненный по некоторым новым данным ставролит-гранатовый геобарометр (рис. 6) для парагенезиса *Кв + Му + Бу + Гр + Ст + Ст + Ст* [9, 11, 16].

3. Плагноклаз-гранатовый барометр для парагенезиса *Кв + Пл + Гр + Ст* [1]

$$P = 2,299 [ (9,92 - 1,987 \ln K_{Ca}^{Пл-Гр}) ТК - 1961 + 3200 (X_{Mg}^2)^{Гр} -$$

$$- 1000 (X_{Fe}^2)^{Гр} + 2200 (X_{Mg} X_{Fe Mn})^{Гр} - G_{An}^{e(Пл)} ] \cdot 10^5 \text{ Па},$$

где  $G_{An}^{e(Пл)} = 48,57 + 2206,5 (1 - X_{Ca}^{Пл})^2$  Дж/моль;  $K_{Ca}^{Пл-Гр} = X_{Ca}^{Пл} / X_{Ca}^{Гр}$ ;  $X_{Ca}^{Пл} = Ca / (Ca + Na)$ ;  $X_{Ca}^{Гр} = Ca / (Ca + Mg + Mn + Fe)$ ;  $X_{Mg}^{Гр} = Mg / (Mg + Mn + Fe + Ca)$ ;  $X_{Fe Mn}^{Гр} = (Fe + Mn) / (Fe + Mn + Mg + Ca)$ .

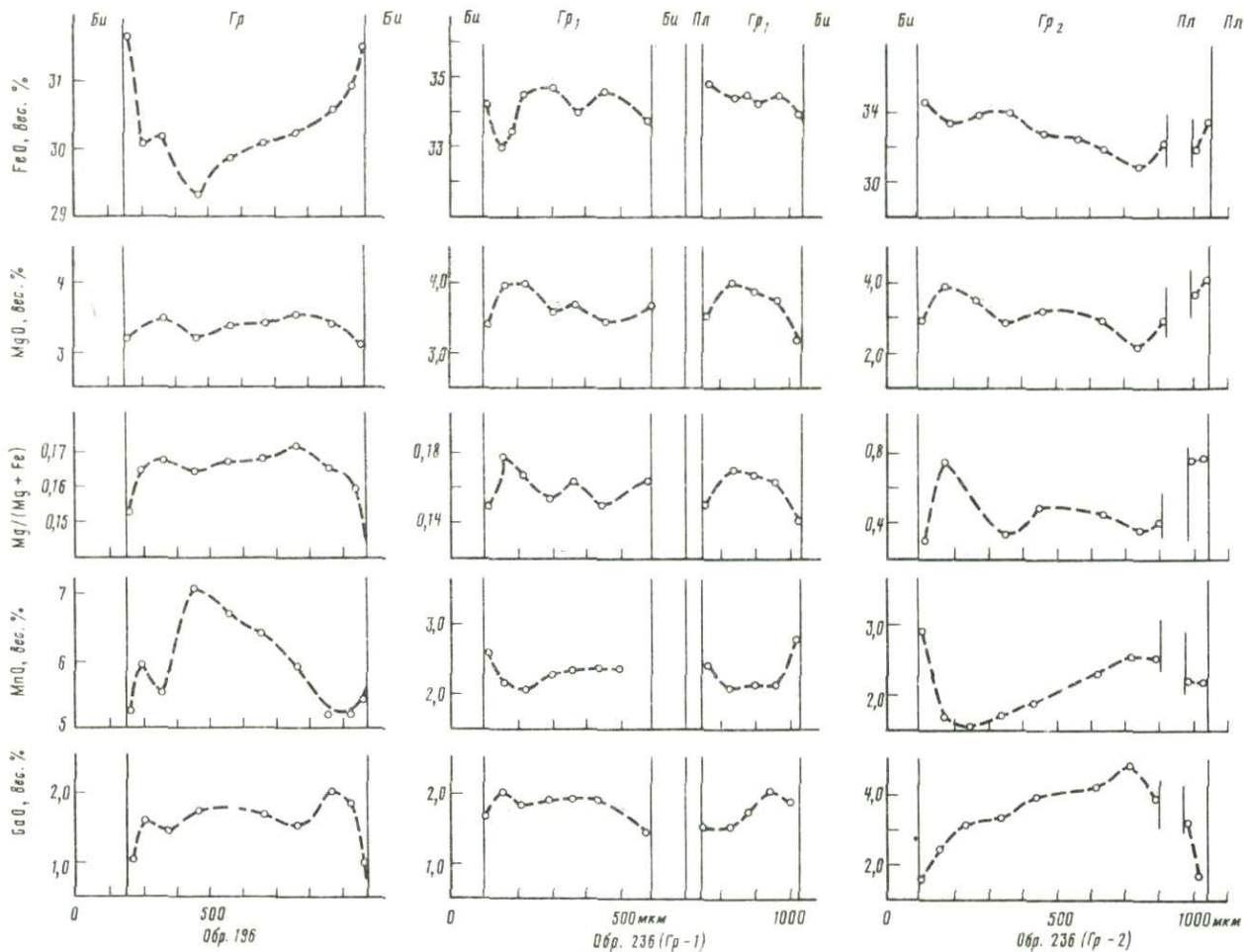
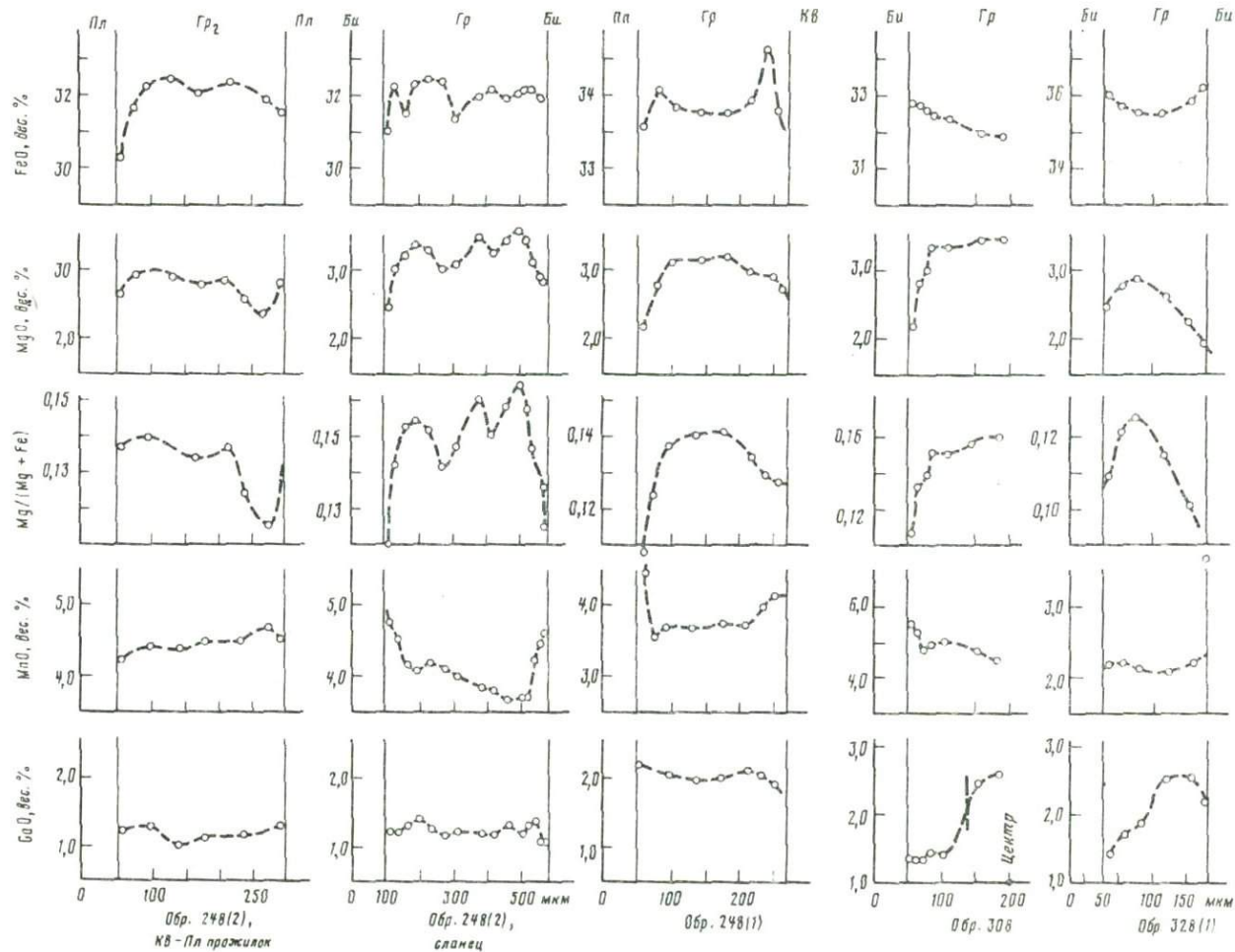


Рис. 2. Изменение содержания отдельных элементов в зернах граната по профилям



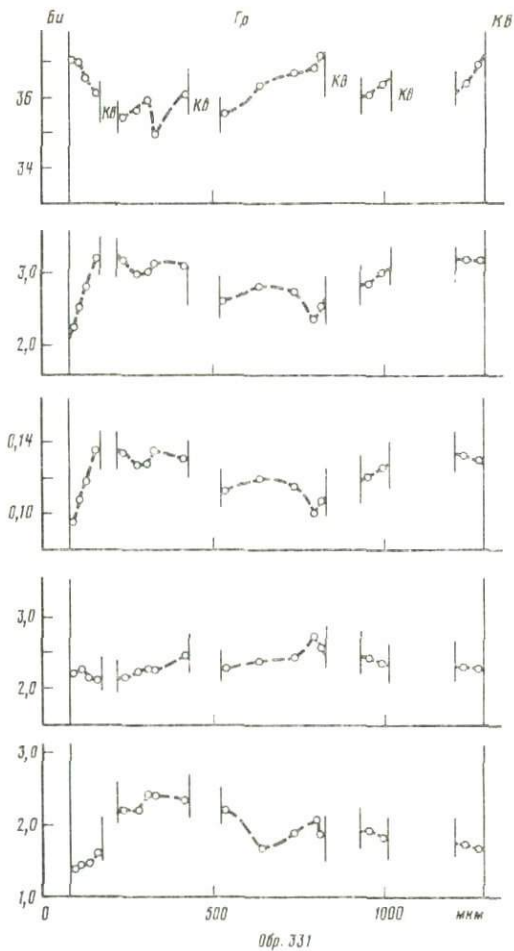
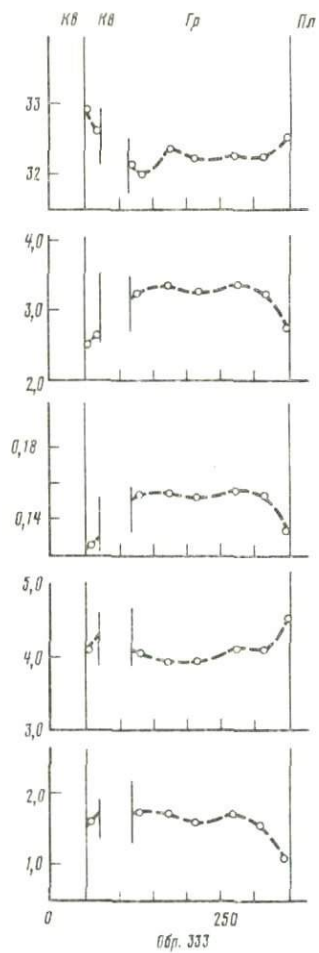
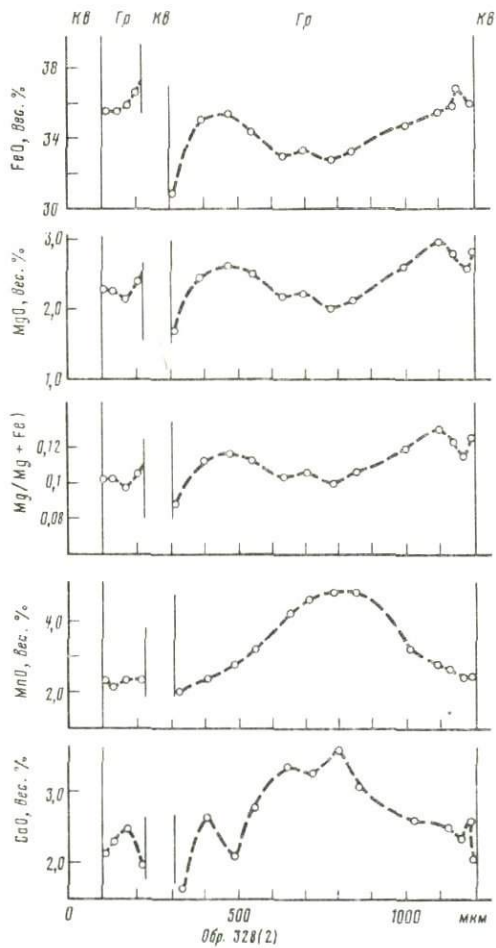


Рис. 2 (окончание)

Таблица 3

Результаты химических анализов (в вес. %) и кристаллохимические формулы минералов

Компоненты	Обр. 196 (Кв + Пл + Му + Би + С + Ст + Гр + Хл)							
	Гр			Ст		Би		Пл
	1* (внутренняя зона)	2 (ядро)	3 (внешняя зона)	4	5	6 от	7 до	8 (включение в Ст)
				ст	до			
SiO <sub>2</sub>	35,08	34,97	35,01	26,39	25,93	34,27	<b>33,81</b>	62,08
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21,43	21,41	21,42	52,33	49,50	17,60	17,73	20,54
FeO	30,17	29,39	30,79	14,22	13,93	15,54	13,77	
MgO	3,54	3,28	3,44	1,53	2,08	12,29	11,16	
MnO	6,02	7,14	5,26	0,40	0,40	0,13	0,18	
CaO	1,54	1,79	1,89	—	—	0,01	0,01	3,10
K <sub>2</sub> O	—	0,02	—	—	—	9,05	9,24	0,03
Na <sub>2</sub> O	—	0,07	—	—	—	0,32	0,34	10,25
TiO <sub>2</sub>	0,08	0,08	0,08	0,50	0,55	1,29	1,68	0,04
Сумма	97,81	98,17	97,89	95,37	92,38	90,48	87,93	96,04
Si	2,87	2,86	2,87	3,84	3,90	2,75	2,8	2,83
Al	2,07	2,06	2,07	8,98	8,77	1,67	1,73	1,10
Fe	2,07	2,01	2,11	1,73	1,75	1,04	0,95	
Mg	0,43	0,40	0,42	0,33	0,46	1,47	1,38	
Mn	0,42	0,49	0,36	0,050	0,05	0,01	0,01	
Ca	0,14	0,16	0,16	—	—	—	—	0,15
K	—	—	—	—	—	0,93	0,97	
Na	—	0,01	—	—	—	0,05	0,06	0,91
Ti	0,005	0,005	0,005	0,05	0,06	0,08	0,10	
X <sub>Mg</sub>	0,147	0,138	0,145	0,156	0,203	0,583	0,590	
X <sub>Ca</sub>	0,046	0,052	0,052	—	—	—	—	0,142

\* Номер анализа.

Таблица 3 (продолжение)

Компоненты	Обр. 196 (Кв + Пл + Му + Би + С + Ст + Гр + Хл)						Обр. 236 (Кв + Пл + Би + Хл + Ст + Гр + Ф)				
	Пл	Гр	Би	Гр	Гр	Пл	Гр <sub>1</sub>	Гр <sub>2</sub>			
	9 (включение в Ст)	10	11	12 (контакт с Би)	13	14	1 (внешняя зона)	2 (внутренняя зона)	3 (ядро)	4	5
		контакт			контакт					внешняя зона	
SiO <sub>2</sub>	60,05	35,84	33,04	35,09	35,44	62,15	37,87	36,34	36,51	36,70	36,84
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20,70	22,65	19,58	21,49	22,02	21,25	20,82	21,05	21,22	21,41	21,46
FeO	—	31,68	16,52	31,71	30,43	—	32,79	30,89	32,13	34,06	33,60
MgO	—	3,27	14,25	3,15	3,37	—	3,93	2,27	3,10	3,47	4,14
MnO	—	5,24	0,21	5,45	5,93	—	2,07	2,60	2,38	1,56	2,22
CaO	3,72	1,03	0,06	1,03	0,83	2,84	1,96	5,01	4,30	3,26	1,71
K <sub>2</sub> O	0,07	0,03	5,65	—	0,04	0,045	0,01	—	—	—	—
Na <sub>2</sub> O	10,45	0,04	0,17	—	—	10,69	—	—	—	0,49	—
TiO <sub>2</sub>	0,03	0,08	0,71	—	0,08	—	0,08	—	—	0,06	—
Сумма	95,02	99,87	90,20	97,92	98,16	96,98	99,54	98,22	99,70	101,01	99,85
Si	2,76	2,88	2,66	2,88	2,90	2,80	3,04	2,97	2,93	2,90	2,95
Al	1,12	2,14	1,86	2,08	2,12	1,13	1,97	2,02	2,01	1,99	2,02
Fe	—	2,12	1,11	2,18	2,08	—	2,20	2,11	2,16	2,25	2,25
Mg	—	0,39	1,71	0,38	0,41	—	0,47	0,28	0,37	0,41	0,49
Mn	—	0,36	0,01	0,38	0,41	—	0,14	0,18	0,16	0,10	0,15
Ca	0,18	0,09	—	0,09	0,07	0,137	0,17	0,44	0,37	0,28	0,15
K	0,004	—	0,58	—	—	0,002	—	—	—	—	—
Na	0,93	0,006	0,03	—	—	0,933	—	—	—	0,08	—
Ti	—	0,005	0,04	—	0,005	—	0,005	—	—	0,003	—
X <sub>Mg</sub>	—	0,136	0,604	0,129	0,141	—	0,167	0,109	0,138	0,149	0,170
X <sub>Ca</sub>	0,162	0,030	—	0,030	0,024	0,128	0,057	0,146	0,121	0,092	0,049

Таблица 3 (продолжение)

Компоненты	Обр. 236 (Кв + Пла + Би + Хл + Ст + Гр + Ф)							
	Ст		Би	Гр <sub>1</sub>	Гр <sub>1</sub>	Ст	Гр <sub>1</sub>	Би
	6 (край)	7 (центр)	8	9	10	11	12	13
			контакт		контакт		контакт	
SiO <sub>2</sub>	27,06	27,27	33,93	35,38	35,41	27,06	37,91	37,23
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	52,80	52,46	19,63	20,98	21,00	52,82	20,89	18,87
FeO <sub>1</sub>	13,62	13,79	14,76	34,49	34,27	13,60	34,10	15,05
MgO	2,03	2,40	12,23	2,91	3,23	2,11	3,33	12,49
MnO	0,12	0,12	—	2,77	2,85	0,12	2,49	0,01
CaO	—	—	—	1,72	1,58	—	1,63	—
K <sub>2</sub> O	—	—	7,04	0,01	—	—	0,01	9,19
Na <sub>2</sub> O	—	—	—	0,006	—	—	0,02	0,32
TiO <sub>2</sub>	0,60	0,55	1,19	0,06	0,06	0,60	0,08	1,51
Сумма	96,93	96,60	88,78	98,34	98,40	96,32	100,45	94,66
Si	3,89	3,91	2,78	2,90	2,90	3,89	3,03	2,86
Al	8,95	8,86	1,90	2,03	2,02	8,94	1,97	1,71
Fe	1,64	1,65	1,01	2,36	2,34	1,63	2,28	0,97
Mg	0,44	0,51	1,50	0,36	0,39	0,45	0,40	1,43
Mn	0,01	0,01	—	0,19	0,20	0,01	0,17	—
Ca	—	—	—	0,15	0,14	—	0,14	—
K	—	—	0,74	—	—	—	0,001	0,90
Na	—	—	—	—	—	—	0,002	0,05
Ti	0,065	0,06	0,07	0,004	0,04	0,65	0,005	0,09
X <sub>Mg</sub>	0,210	0,235	0,596	0,124	0,133	0,215	0,140	0,596
X <sub>Ca</sub>	—	—	—	0,049	0,047	—	0,047	—

Таблица 3 (продолжение)

Компоненты	Обр. 236 ( $Kв + Пл + Би + Хл + СТ + Гр + Ф$ )							
	$Гр$	$Би$ (вкл. в $Гр_1$ )	$Гр_1$	$Пл$ (вкл. в $Гр_1$ )	$Гр_1$	$Би$	$Гр_2$	$Би$
	14	15	16	17	18	19	20	21
	контакт		контакт		контакт		контакт	
SiO <sub>2</sub>	37,91	35,84	37,96	63,10	42,35	36,31	36,80	37,03
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20,85	18,54	20,94	21,99	20,65	18,53	21,46	18,94
FeO	33,35	15,25	34,75	—	33,91	15,43	34,48	14,90
MgO	3,62	13,58	3,48	—	3,12	12,05	3,02	12,14
MnO	2,27	0,05	2,42	—	2,70	0,08	2,93	0,07
CaO	1,34	—	1,44	—	1,86	—	1,50	—
K <sub>2</sub> O	—	8,74	—	3,80	—	9,52	—	9,58
Na <sub>2</sub> O	—	—	—	9,04	—	—	—	—
TiO <sub>2</sub>	0,08	1,23	0,08	0,004	0,08	1,57	0,06	1,89
Сумма	99,42	93,22	101,07	97,93	104,67	93,48	100,25	94,56
Si	3,06	2,79	3,02	2,85	3,26	2,84	2,96	2,86
Al	1,98	1,70	1,96	1,17	1,87	1,71	2,03	1,72
Fe	2,25	0,99	2,31	—	2,18	1,01	2,32	0,96
Mg	0,44	1,58	0,41	—	0,36	1,40	0,36	1,40
Mn	0,15	0,003	0,16	—	0,18	0,005	0,20	0,004
Ca	0,12	—	0,12	—	0,15	—	0,13	—
K	—	0,87	—	0,18	—	0,95	—	0,94
Na	—	—	—	0,79	—	—	—	—
Ti	0,005	0,07	0,005	—	0,004	0,09	0,003	0,11
$X_{Mg}$	0,156	0,614	0,142	—	0,132	0,581	0,125	0,591
$X_{Ca}$	0,040	—	0,040	0,186	0,052	—	0,043	—

Таблица 3 (продолжение)

Компоненты	Обр. 236 (Кв + Пл + Бу + Хл + Ст + Гр + Ф)						
	Гр <sub>2</sub>	Пл	Гр <sub>2</sub>	Пл	Гр <sub>2</sub>	Бу	Гр
	22	23	24	25	26	27	28
	контакт		включение Пл в Гр			о.м.п.	Гр <sub>Mg</sub>
SiO <sub>2</sub>	36,84	63,54	36,54	56,90	36,63	35,80	36,75
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21,46	21,98	21,24	26,67	21,28	18,97	21,40
FeO	33,60	—	32,41	0,49	31,82	15,25	33,41
MgO	4,14	—	3,00	—	3,94	12,58	4,05
MnO	2,22	—	2,55	0,14	2,19	0,04	1,73
CaO	1,71	3,86	4,03	9,14	3,32	9,34	2,47
K <sub>2</sub> O	—	—	—	—	—	—	—
Na <sub>2</sub> O	—	9,37	—	0,88	—	—	—
TiO <sub>2</sub>	—	0,03	—	0,01	0,06	1,48	0,06
Сумма	99,85	98,92	99,83	100,10	99,24	93,46	99,87
Si	2,95	2,84	2,93	2,54	2,94	2,79	2,94
Al	2,02	1,16	2,01	1,40	2,01	1,74	2,02
Fe	2,25	—	2,18	0,18	2,14	1,00	2,23
Mg	0,49	—	0,36	—	0,47	1,47	0,48
Mn	0,15	—	0,17	—	0,15	—	0,12
Ca	0,15	0,18	0,35	0,44	0,28	0,93	0,21
K	—	—	—	—	—	—	—
Na	—	0,81	—	0,60	—	—	—
Ti	—	—	—	—	0,003	0,09	—
X <sub>Mg</sub>	0,170	—	0,133	—	0,170	0,595	0,170
X <sub>Ca</sub>	0,049	0,186	0,114	0,423	0,092	—	0,069

Таблица 3 (продолжение)

Компоненты	Обр. 248 (1) (Кв + Пл + Би + Му + Хл + Гр + Ф)								
	Гр			Би	Пл	Гр		Би	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	ядро		контакт		контакт		контакт		о.м.п.
SiO <sub>2</sub>	37,37	36,62	36,85	36,02	64,43	37,03	36,58	37,42	37,01
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22,58	21,30	22,15	18,47	23,82	22,32	21,28	19,74	20,40
FeO	33,82	32,80	33,74	17,96	—	33,61	33,23	16,87	17,85
MgO	3,20	3,60	2,56	11,75	—	2,17	2,92	11,35	10,82
MnO	3,49	3,58	4,24	—	—	4,74	3,89	0,06	0,02
CaO	1,94	2,36	1,80	—	4,02	2,18	2,49	0,02	—
K <sub>2</sub> O	—	—	0,04	10,13	2,64	0,03	—	10,45	10,05
Na <sub>2</sub> O	—	—	0,01	—	9,66	—	—	0,57	—
TiO <sub>2</sub>	0,06	—	0,06	1,32	0,01	0,06	—	1,40	1,53
Сумма	102,46	100,25	101,46	95,65	102,21	102,15	100,37	97,89	98,29
Si	2,93	2,93	2,93	2,76	2,78	2,93	2,93	2,79	2,76
Al	2,08	2,01	2,08	1,67	1,21	2,08	2,01	1,73	1,80
Fe	2,22	2,19	2,24	1,15	—	2,22	2,23	1,05	1,12
Mg	0,37	0,43	0,30	1,34	—	0,26	0,35	1,26	1,20
Mn	0,23	0,24	0,28	—	—	0,32	0,26	0,004	—
Ca	0,16	0,20	0,15	—	0,186	0,18	0,21	0,002	—
K	—	—	0,004	0,99	0,015	—	—	0,99	0,96
Na	—	—	—	—	0,808	—	—	0,08	—
Ti	0,004	—	0,004	0,08	—	0,004	—	0,08	0,09
V <sub>Mg</sub>	0,131	0,150	0,106	0,538	—	0,093	0,123	0,545	0,517
V <sub>Ca</sub>	0,054	0,065	0,050	—	0,187	0,107	0,069	—	—

Таблица 3 (продолжение)

Компоненты	Обр. 248 (2) (Кв + Пл + Би + Му + Хл + Гр + Ф)												
	Гр			Би		Гр	Би	Пл		Гр		Пл	Би
	1 (из пегм.)	2 (из сланца)	3	4	5	6	7 (контакт)	8	9	10 (контакт)	11	12	13
			контакт		контакт			от	до		контакт в пегм. жиле		
SiO <sub>2</sub>	37,25	37,30	37,26	34,82	36,39	39,19	36,73	63,92	63,85	39,18	37,22	62,33	35,76
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22,47	22,52	22,50	17,92	19,81	22,75	20,27	24,66	24,48	22,74	22,45	24,16	20,25
FeO	31,92	32,20	32,15	17,67	17,18	32,70	15,65	—	—	32,15	31,81	—	16,35
MgO	2,96	3,62	2,87	10,73	11,50	2,23	12,29	—	—	2,49	2,78	—	11,82
MnO	4,46	3,73	4,69	0,16	0,15	5,00	0,15	—	—	5,09	4,59	—	0,09
CaO	1,23	1,21	1,11	0,02	—	1,26	—	3,30	3,38	1,24	1,32	3,29	—
K <sub>2</sub> O	—	—	—	9,41	9,56	—	9,63	0,025	0,025	—	—	0,053	10,00
Na <sub>2</sub> O	—	—	—	0,21	—	—	0,42	9,37	8,66	—	—	8,301	0,33
TiO <sub>2</sub>	0,046	0,046	—	1,72	1,85	0,09	1,62	—	—	0,09	—	—	1,47
Сумма	100,76	101,05	101,05	92,66	96,44	103,22	96,76	101,29	100,40	103,80	100,63	98,14	96,08
Si	2,97	2,96	2,97	2,77	2,77	3,06	2,76	2,78	2,82	3,04	2,98	2,82	2,71
Al	2,11	2,10	2,11	1,68	1,78	2,10	1,80	1,27	1,28	2,08	2,12	1,29	1,81
Fe	2,13	2,13	2,14	1,18	1,09	2,14	0,98	—	—	2,09	2,13	—	1,04
Mg	0,35	0,43	0,34	1,27	1,30	0,26	1,38	—	—	0,29	0,33	—	1,34
Mn	0,30	0,25	0,32	0,01	0,01	0,33	0,01	—	—	0,34	0,31	—	0,006
Ca	0,10	0,10	0,09	—	—	0,10	—	0,154	0,160	0,10	0,11	0,16	—
K	—	—	—	0,95	0,93	—	0,92	0,001	0,001	—	—	0,003	0,97
Na	—	—	—	0,03	—	—	0,06	0,792	0,742	—	—	0,728	0,05
Ti	—	0,03	—	0,10	0,11	0,005	0,09	—	—	0,005	—	—	0,08
X <sub>Mg</sub>	0,126	0,153	0,121	0,516	0,542	0,095	0,583	—	—	0,107	0,119	—	0,563
X <sub>Ca</sub>	0,035	0,034	0,031	—	—	0,035	—	0,163	0,178	0,035	0,038	0,180	—

Таблица 3 (продолжение)

Компоненты	Обр. 308 (Кв + Пл + Му + Би + Гр + С + Ф)												13 (ядро)
	Гр			Би	Гр	Би		Пл		Би	Гр		
	1 (ядро)	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
		средняя зона		контакт		контакт		о.м.п.			контакт		
SiO <sub>2</sub>	37,52	37,55	37,68	37,63	36,97	37,57	35,72	36,62	36,54	62,77	31,23	37,00	37,61
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20,89	20,93	21,02	20,99	20,44	21,04	20,02	21,29	22,90	23,46	21,92	22,95	20,97
FeO	30,47	30,84	31,99	32,91	18,45	32,89	19,84	18,76	—	—	18,10	32,62	31,76
MgO	2,70	3,35	3,46	2,43	9,96	2,20	10,58	9,88	—	—	10,73	2,07	3,11
MnO	6,66	5,87	5,32	5,53	0,21	5,64	0,25	0,23	—	—	0,23	6,55	5,53
CaO	2,13	2,52	1,38	1,42	0,02	1,34	—	—	4,58	6,07	—	1,33	1,82
K <sub>2</sub> O	—	—	—	—	9,70	—	9,47	10,12	0,05	0,05	9,53	0,04	—
Na <sub>2</sub> O	—	—	—	—	0,39	—	—	—	10,01	8,74	0,37	0,03	—
TiO <sub>2</sub>	—	0,09	0,09	0,09	2,09	0,09	1,71	2,12	0,04	0,03	1,14	0,10	0,09
Сумма	100,47	101,16	100,95	101,00	98,23	100,78	97,59	99,01	101,12	101,12	93,24	102,68	100,90
Si	3,012	2,982	3,001	3,017	2,784	3,023	2,715	2,742	2,764	2,754	2,446	2,915	3,002
Al	1,977	1,959	1,973	1,984	1,814	1,995	1,794	1,879	1,174	1,213	2,024	2,130	1,972
Fe	2,046	2,048	2,131	2,206	1,162	2,213	1,261	1,175	—	—	1,186	2,149	2,120
Mg	0,323	0,397	0,411	0,290	1,118	0,264	1,198	1,103	—	—	1,253	0,243	0,370
Mn	0,453	0,395	0,359	0,375	0,014	0,384	0,016	0,014	—	—	0,016	0,437	0,374
Ca	0,183	0,214	0,118	0,122	0,002	0,115	—	—	0,213	0,286	—	0,112	0,156
K	—	—	—	—	0,932	—	0,918	0,966	0,003	0,003	0,952	0,004	—
Na	—	—	—	—	0,056	—	—	—	0,844	0,743	0,056	0,004	—
Ti	—	0,006	0,006	0,006	0,118	0,006	0,097	0,12	0,001	0,001	0,067	0,006	0,006
X <sub>Mg</sub>	0,114	0,140	0,142	0,101	0,487	0,092	0,484	0,481	—	—	0,510	0,086	0,130
X <sub>Ca</sub>	0,061	0,070	0,039	0,041	—	0,039	—	—	0,202	0,278	—	0,038	0,052

Таблица 3 (продолжение)

Компоненты	Обр. 328 (1) (Кв + Пл + Му + Би + Гр + С)								
	Гр	Би	Гр			Би	Гр	Би	Гр
	1	2	3	4	5	6	7	8	9 (центр)
	контакт		край		контакт		контакт		
SiO <sub>2</sub>	37,93	34,99	37,82	37,95	37,95	34,33	37,93	35,11	37,84
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20,52	18,85	20,45	20,55	20,53	19,33	20,53	19,98	20,46
FeO	36,14	19,54	36,17	36,76	36,00	20,49	36,46	19,94	35,26
MgO	2,52	9,84	1,87	2,36	2,81	10,14	2,25	9,99	2,92
MnO	2,28	0,08	2,34	2,40	2,22	0,08	2,54	0,05	2,08
CaO	1,44	0,01	2,25	1,39	1,47	—	1,36	0,00	2,66
K <sub>2</sub> O	0,02	9,13	—	—	—	8,44	—	8,97	—
Na <sub>2</sub> O	0,05	0,21	—	—	—	—	—	0,25	—
TiO <sub>2</sub>	0,08	2,01	—	—	—	1,34	—	1,92	0,08
Сумма	100,99	94,67	100,91	101,41	100,98	94,16	101,07	96,22	101,31
Si	3,041	2,748	3,045	3,038	3,039	2,714	3,048	2,710	2,013
Al	1,939	1,745	1,940	1,938	1,938	1,801	1,944	1,817	1,920
Fe	2,424	1,284	2,460	2,460	2,411	1,354	2,450	1,287	2,348
Mg	0,302	1,152	0,225	0,281	0,336	1,195	0,269	1,149	0,347
Mn	0,155	0,006	0,160	0,163	0,150	0,005	0,173	0,004	0,141
Ca	0,124	0,001	0,194	0,119	0,126	—	0,117	—	0,227
K	0,002	0,915	—	—	—	0,851	—	0,883	—
Na	0,008	0,032	—	—	—	—	—	0,038	—
Ti	10,005	0,119	—	—	—	0,080	—	0,112	—
X <sub>Mg</sub>	0,105	0,472	0,080	0,097	0,116	0,468	0,093	0,472	0,129
X <sub>Ca</sub>	0,041	—	0,064	0,039	0,042	—	0,039	—	0,074

Таблица 3 (продолжение)

Компоненты	Обр. 328 (1) ( <i>Кв + Пл + Му + Би + Гр + С</i> )				Обр. 328 (2) ( <i>Кв + Пл + Му + Би + Гр + С</i> )				
	<i>Гр</i>	<i>Пл</i>		<i>Би</i>	<i>Гр</i>	<i>Би</i>		<i>Пл</i>	<i>Гр</i>
	10 (внешняя зона)	11	12	13	1	2	3	4	5 (ядро)
		о.м.п.			КОНТАКТ			о.м.п.	
SiO <sub>2</sub>	37,81	62,93	62,31	35,64	37,70	36,02	35,55	62,71	37,37
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20,34	24,01	24,07	19,50	21,48	19,63	19,47	24,40	21,23
FeO	33,28	—	—	18,81	37,05	19,54	20,14	—	32,63
MgO	2,97	—	—	9,81	2,42	9,39	9,20	—	2,06
MnO	2,12	—	—	0,09	2,29	0,06	0,13	—	4,88
CaO	1,71	5,20	5,08	—	1,49	—	—	4,53	3,65
K <sub>2</sub> O	—	0,05	—	9,17	—	9,51	9,36	0,10	—
Na <sub>2</sub> O	—	8,84	9,12	—	—	—	—	8,85	—
TiO <sub>2</sub>	—	—	—	1,74	0,05	1,68	1,83	—	—
Сумма	98,31	101,03	100,58	94,72	102,48	95,88	95,67	100,59	100,87
Si	3,095	2,760	2,738	2,79	2,981	2,799	2,775	2,759	2,965
Al	1,963	1,241	1,246	1,80	2,002	1,798	1,791	1,265	1,985
Fe	2,278	—	—	1,233	2,450	1,270	1,315	—	2,165
Mg	0,362	—	—	1,145	0,285	1,088	1,071	—	0,243
Mn	0,147	—	—	0,006	0,153	0,004	0,009	—	0,328
Ca	0,150	0,244	0,239	—	0,126	—	—	0,214	0,310
K	—	0,003	—	0,915	—	0,943	0,932	0,006	—
Na	—	0,752	0,776	—	—	—	—	0,756	—
Ti	—	—	—	0,103	0,003	0,098	0,107	—	0,004
X <sub>Mg</sub>	0,130	—	—	0,481	0,099	0,461	0,447	—	0,089
X <sub>Ca</sub>	0,051	0,245	0,236	—	0,042	—	—	0,220	0,102

Таблица 3 (продолжение)

Компоненты	Обр. 328 (2) (Кв + Пл + Му + Би + Гр + С)		Обр. 331 (Кв + Пл + Му + Би + Гр + С)							
	6 (центр)	7 (внешняя зона)	Гр				Би	Гр	Би	
			1 (ядро)	2 (центр)	3 (внутренняя зона)	4 (внешняя зона)	5	6	7	8
							контакт		контакт	
SiO <sub>2</sub>	37,58	37,69	37,54	37,74	37,57	37,63	37,63	33,69	37,60	37,15
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21,37	21,45	21,65	21,44	21,27	21,29	22,06	17,96	21,26	22,18
FeO	35,68	36,54	36,82	37,15	34,87	34,61	37,18	18,93	35,64	18,85
MgO	2,91	2,64	2,36	3,01	3,05	3,31	2,24	9,56	1,99	9,33
MnO	1,54	2,06	2,74	2,25	2,27	2,35	2,25	0,15	2,63	0,11
CaO	2,90	1,50	2,09	1,59	2,83	2,05	1,43	0,56	1,55	0,12
K <sub>2</sub> O	—	—	—	—	—	—	—	8,08	—	9,38
Na <sub>2</sub> O	—	—	—	—	—	—	—	0,34	—	0,23
TiO <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	—	0,03	2,14	—	1,39
Сумма	102,02	101,93	103,20	103,18	101,86	101,25	102,83	97,40	100,67	98,74
Si	2,965	2,990	2,947	2,955	2,967	2,987	2,967	2,744	3,029	2,787
Al	1,987	2,006	2,003	1,975	1,979	1,991	2,049	1,724	2,018	1,961
Fe	2,354	2,424	2,417	2,433	2,303	2,298	2,450	1,289	1,401	1,183
Mg	0,342	0,312	0,276	0,352	0,360	0,391	0,264	1,160	0,239	1,043
Mn	0,103	0,139	0,128	0,149	0,152	0,158	0,150	0,010	0,179	0,007
Ca	0,245	0,127	0,176	0,133	0,240	0,175	0,121	0,049	0,134	0,009
K	—	—	—	—	—	—	—	0,840	—	0,897
Na	—	—	—	—	—	—	—	0,053	—	0,034
Ti	0,003	0,003	—	—	—	—	0,002	0,131	—	0,079
X <sub>Mg</sub>	0,122	0,109	0,096	0,120	0,128	0,137	0,092	0,472	0,085	0,467
X <sub>Ca</sub>	0,080	0,042	0,058	0,043	0,078	0,058	0,040	—	0,045	—

Таблица 3 (продолжение)

Компоненты	Обр. 331 (Кв + Пл + Му + Би + Гр + С)				Обр. 333 (Кв + Пл + Му + Би + Гр + Ст + Ф + КПШ + Хл)				
	Би		Пл		Гр		Ст		
	9 (о.м.п.)	10 (о.м.п.)	11 (край)	12	1	2 (край)	3 (центр)	4 (сере- дина)	5 (край, о.м.п.)
	от	до		центр					
SiO <sub>2</sub>	36,49	36,16	62,21	60,78	36,46	36,62	27,43	27,44	26,93
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,22	19,57	23,83	23,79	21,11	21,25	49,49	49,61	51,83
FeO	20,01	18,88	—	—	32,98	32,97	13,46	13,63	13,38
MgO	8,15	10,11	—	—	3,40	2,57	1,40	1,59	1,95
MnO	0,09	0,13	—	—	3,87	4,18	0,28	0,28	0,23
CaO	0,06	0,02	5,64	4,38	1,75	1,62	—	—	—
K <sub>2</sub> O	9,29	9,57	0,05	0,04	—	—	—	—	—
Na <sub>2</sub> O	0,35	0,28	8,24	8,28	—	—	—	—	—
TiO <sub>2</sub>	1,91	1,86	—	—	0,05	0,05	0,52	0,52	0,53
Сумма	95,56	96,57	99,97	97,27	99,62	99,26	92,58	93,07	94,85
Si	2,859	2,772	2,768	2,772	2,94	2,98	4,125	4,10	3,93
Al	1,775	1,768	1,250	1,279	2,01	2,04	8,77	8,74	8,92
Fe	1,311	1,211	—	—	2,22	2,24	1,69	1,70	1,63
Mg	0,950	1,156	—	—	0,41	0,31	0,31	0,35	0,42
Mn	0,006	0,008	—	—	0,26	0,29	0,04	0,04	0,03
Ca	0,005	0,002	0,269	0,214	0,15	0,14	—	—	—
K	0,929	0,936	0,003	0,003	—	—	—	—	—
Na	0,053	0,041	0,711	0,732	—	—	—	—	—
Ti	0,112	0,107	—	—	0,003	0,003	0,06	0,06	0,06
X <sub>Mg</sub>	0,419	0,487	—	—	0,142	0,109	0,152	0,167	0,202
X <sub>Ca</sub>	—	—	0,774	0,226	0,049	0,047	—	—	—

Таблица 3 (продолжение)

Компоненты	Обр. 333 (Кв + Пл + Му + Би + Гр + Ст + Ф + КПШ + Хл)							
	Би		Гр	Ст	Гр	Пл	Гр	Би
	6	7	8	9	10	11	12	13
	о.м.п.		контакт		контакт		контакт	
SiO <sub>2</sub>	34,60	35,93	36,42	26,39	36,66	63,20	36,66	35,20
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,76	18,65	21,08	53,87	21,26	22,66	21,29	17,81
FeO	17,80	17,99	32,84	13,14	32,47	—	32,68	17,85
MgO	10,88	11,19	2,66	1,85	2,81	—	2,95	10,97
MnO	—	0,08	4,79	0,21	4,56	—	4,55	0,12
CaO	—	—	1,65	—	1,08	3,69	1,30	—
K <sub>2</sub> O	9,68	9,57	—	—	—	0,05	—	7,63
Na <sub>2</sub> O	—	0,25	—	—	—	10,62	—	—
TiO <sub>2</sub>	1,45	1,72	0,05	0,54	0,05	—	0,05	1,89
Сумма	94,17	95,36	99,50	96,00	98,90	100,20	99,48	91,48
Si	2,70	2,77	2,96	3,80	2,99	2,76	2,97	2,85
Al	1,82	1,70	2,02	9,14	2,04	1,17	2,03	1,70
Fe	1,16	1,16	2,23	1,58	2,21	—	2,21	1,21
Mg	1,27	1,29	0,32	0,40	0,34	—	0,36	1,32
Mn	—	0,05	0,33	0,025	0,32	—	0,31	0,01
Ca	—	—	0,14	—	0,10	0,17	0,11	—
K	0,96	0,94	—	—	—	0,003	—	0,79
Na	—	0,04	—	—	—	0,90	—	—
Ti	0,09	0,10	0,003	0,06	0,003	—	0,003	0,12
X <sub>Mg</sub>	0,523	0,525	0,111	0,200	0,118	—	0,125	0,520
X <sub>Ca</sub>	—	—	0,046	—	0,034	0,158	0,037	—

Т а б л и ц а 3 (продолжение)

Компонен- ты	Обл. 333 (Кв + Пл + Му + Би + Гр + Ст + Ф + КПШ + Хл)							Обр. 353 (Кв + Пл + Му + Би + Гр + Ст + С)			
	КПШ	Пл		КПШ	Би	Гр	Пл	Гр			Ст
	14	15	16	17	18	19	20	1 (ядро)	2 (центр)	3 (край)	4
	контакт		о.м.п.		контакт						от
SiO <sub>2</sub>	47,72	64,48	62,82	45,36	36,19	36,48	63,47	37,81	37,76	37,78	27,84
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30,92	22,74	22,85	32,93	18,63	21,03	22,80	21,50	21,46	21,47	51,24
FeO	—	—	—	—	16,75	32,98	—	32,91	32,44	33,57	14,23
MgO	—	—	—	—	11,03	3,04	—	3,64	3,57	2,76	1,77
MnO	—	—	—	—	0,10	4,58	—	4,82	4,95	4,96	0,36
CaO	—	3,53	3,40	—	0,26	1,08	4,14	1,67	2,02	1,52	—
K <sub>2</sub> O	9,65	—	0,04	9,89	9,00	0,03	—	—	—	—	—
Na <sub>2</sub> O	1,77	10,68	19,95	1,58	0,34	—	9,41	—	—	—	—
TiO <sub>2</sub>	0,57	—	—	0,54	1,83	0,02	—	—	—	—	0,71
Сумма	86,61	101,41	100,06	90,31	94,13	99,24	99,82	102,34	102,20	102,05	96,15
Si	2,27	2,78	2,80	2,26	2,82	2,96	2,81	2,966	2,966	2,990	4,030
Al	1,89	1,16	1,181	1,94	1,71	2,01	1,19	1,988	1,986	2,003	8,743
Fe	—	—	—	—	1,09	2,24	—	2,159	2,131	2,222	1,723
Mg	—	—	—	—	1,28	0,37	—	0,426	0,418	0,325	0,383
Mn	—	—	—	—	0,006	0,32	—	0,320	0,339	0,332	0,044
Ca	—	0,16	0,162	—	0,02	0,09	0,20	0,141	0,170	0,129	—
K	0,64	—	0,002	0,63	0,90	0,003	—	—	—	—	—
Na	0,18	0,89	0,850	0,15	0,05	—	0,81	—	—	—	—
Ti	0,02	—	—	0,02	0,11	0,001	—	—	—	—	0,077
X <sub>Mg</sub>	—	—	—	—	0,539	0,126	—	0,147	0,145	0,113	0,178
X <sub>Ca</sub>	0,220	0,152	0,160	0,192	—	0,030	0,198	0,046	0,056	0,043	—

Т а б л и ц а 3 (окончание)

Компоненты	Обр. 353 (Кв + Пл + Му + Би + Гр + Ст + С)							
	Ст	Гр	Би	Гр	Пл	Би		Пл
	5	6	7	8	9	10	11	12
	до	контакт		контакт		о.м.п.		
SiO <sub>2</sub>	27,13	37,68	36,73	37,80	65,10	36,96	36,77	64,99
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	51,87	22,37	21,52	21,47	24,01	19,21	20,28	23,76
FeO	13,91	33,31	16,74	39,30	—	19,28	19,40	—
MgO	2,08	3,01	11,42	3,10	—	11,20	12,28	—
MnO	0,30	4,80	0,14	4,71	—	0,19	0,14	—
CaO	—	1,67	—	1,37	3,84	—	—	3,49
K <sub>2</sub> O	—	—	9,87	—	0,03	9,94	9,92	0,12
Na <sub>2</sub> O	—	—	—	—	9,89	—	—	10,62
TiO <sub>2</sub>	0,64	0,09	2,01	—	—	1,73	1,75	—
Сумма	95,93	102,94	98,42	101,75	102,87	98,51	100,54	102,98
Si	3,923	2,946	2,738	2,993	2,789	2,775	2,692	2,766
Al	8,840	2,062	1,891	2,004	1,212	1,700	1,749	1,192
Fe	1,682	2,178	1,043	2,205	—	1,211	1,187	—
Mg	0,448	0,350	1,269	0,366	—	1,253	1,340	—
Mn	0,037	0,318	0,009	0,316	—	0,012	0,009	—
Ca	—	0,140	—	0,116	0,176	—	—	0,159
K	—	—	0,938	—	0,002	0,952	0,927	0,007
Na	—	—	—	—	0,821	—	—	0,877
Ti	0,069	0,005	0,113	—	—	0,098	0,096	—
X <sub>Mg</sub>	0,207	0,123	0,547	0,127	—	0,506	0,528	—
X <sub>Ca</sub>	—	0,047	—	0,039	0,177	—	—	0,153

П р и м е ч а н и е. Словами "от" и "до" обозначены предельные составы минералов по их магнeзиальности; о.м.п. — состав минерала из основной массы породы — "матрица".

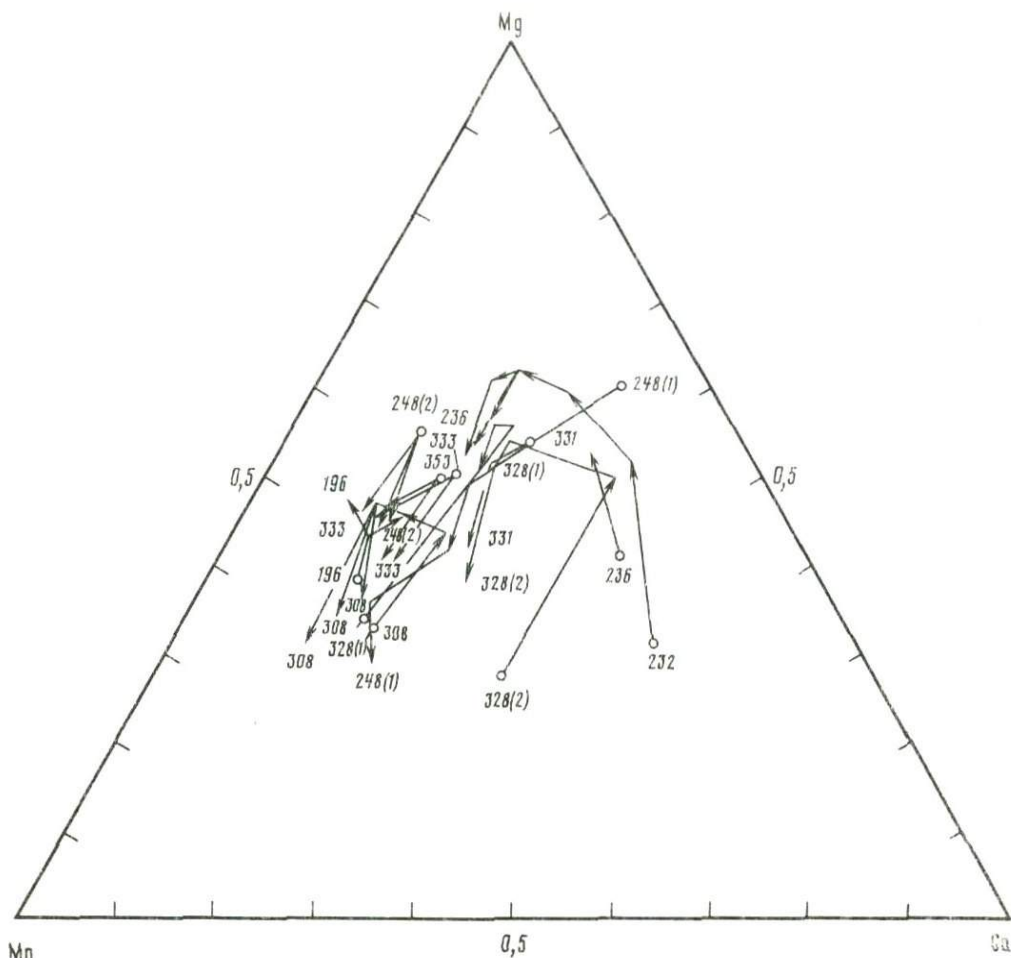


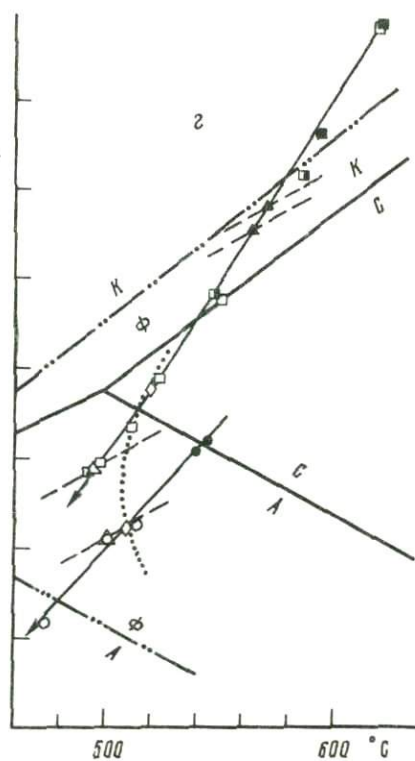
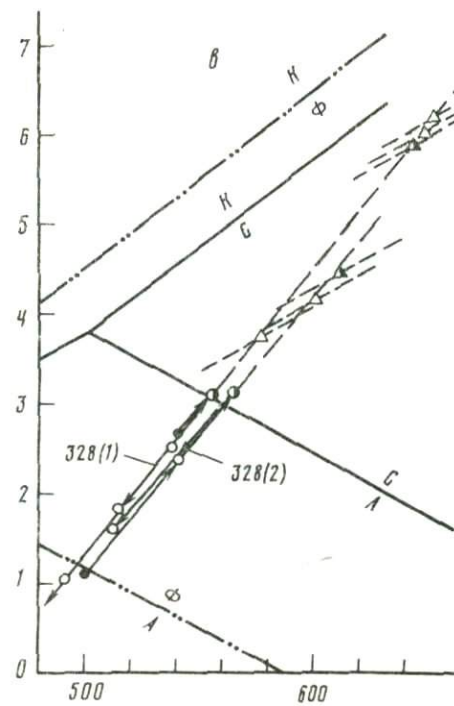
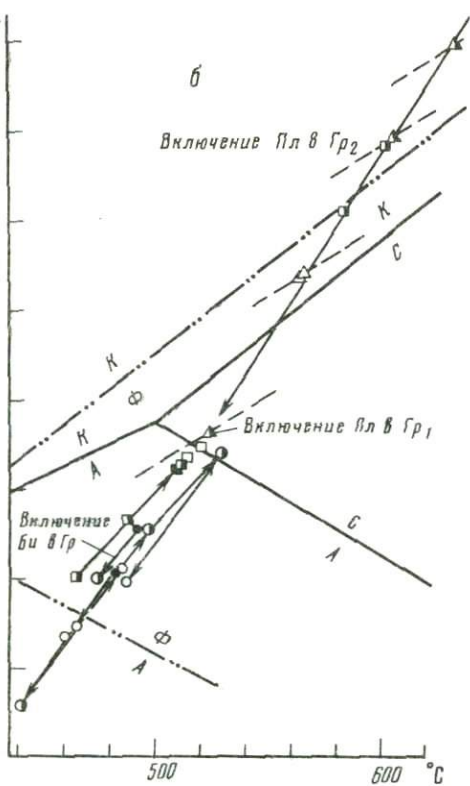
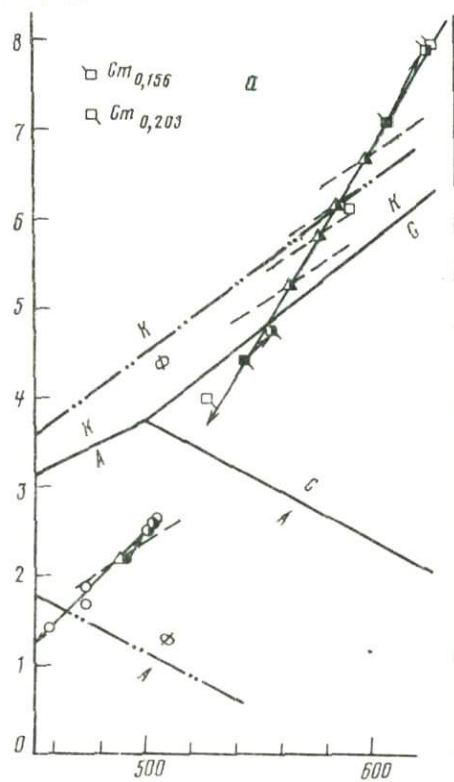
Рис. 3. Состав гранатов из метаморфических пород боршитской серии

Микрозондовое изучение сосуществующих минералов пород боршитской серии показало, что самым неоднородным в отношении состава и вместе с тем чувствительным к изменению  $P-T$  параметров метаморфизма является гранат. Зерна его имеют, как правило, сложную химическую зональность, которая отражает все изменения физико-химических условий минералообразования в процессе их роста и сохраняет ее в течение длительного времени. Краевая часть зональных зерен имеет обычно "диффузионную" зону мощностью 30–70 мкм, в пределах которой состав граната резко меняется, фиксируя термодинамические параметры последнего этапа равновесия.

Другие минералы – биотит, ставролит, плагиоклаз – тоже неоднородны. Отличаются составы их в мелких зернах из основной массы породы – "матрицы" и в крупных кристаллах, на краю зерен и в их центральной части, во включениях в других минералах и т.п. Однако по сравнению с *Gr* эти силикаты не образуют сложнзональных кристаллов, и об изменении их состава мы можем судить, лишь сравнивая зерна из разных участков шлифа либо по незначительным различиям между центром и краем отдельных кристаллов.

Вблизи крупных зерен граната и на контактах с ним состав сосуществующих фаз отличается от "матричного", фиксируя локальное равновесие наиболее позднего этапа метаморфизма.

$p \cdot 10^8 \text{ Па}$



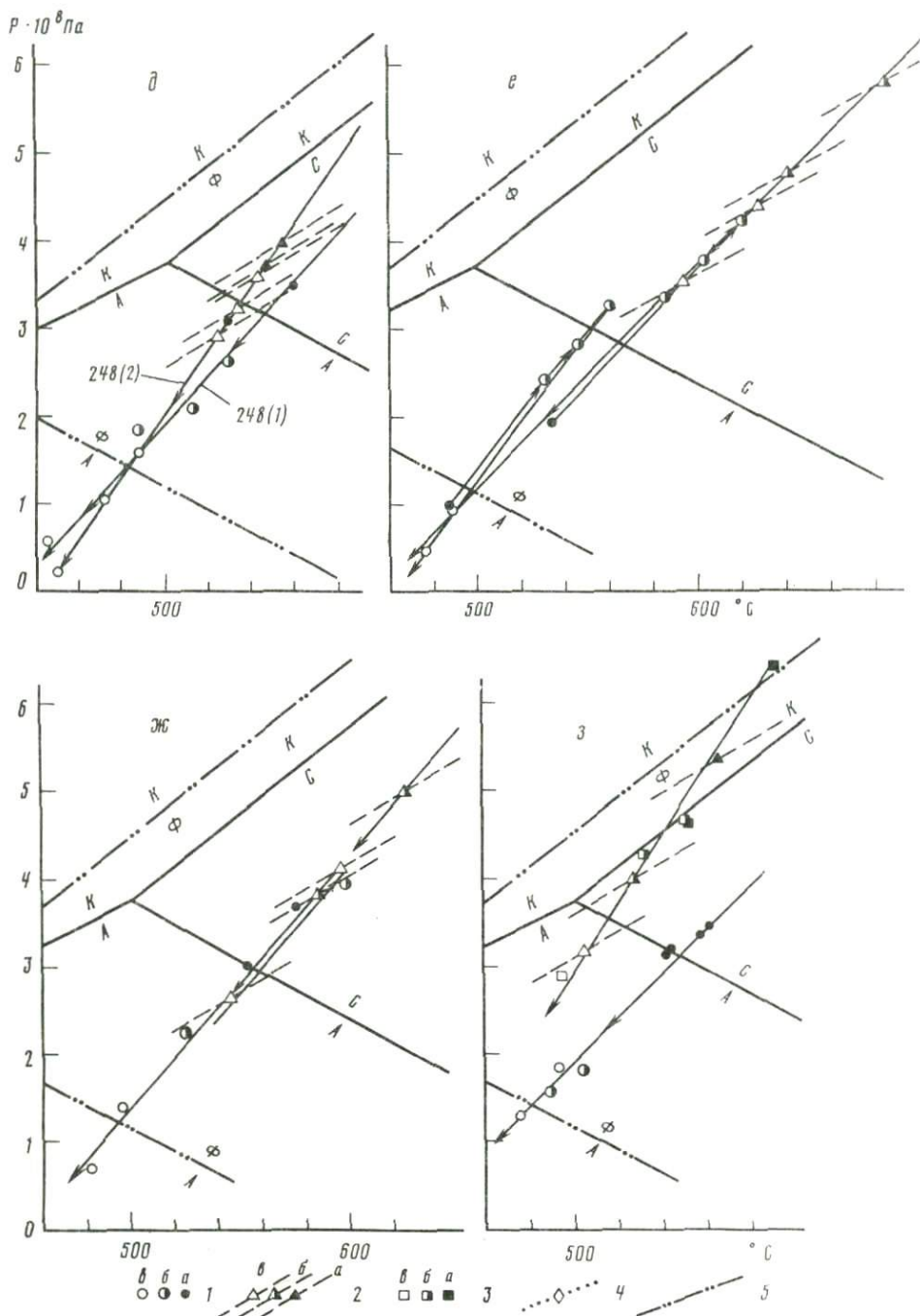


Рис. 4. Физико-химические условия образования отдельных образцов пород борщитской серии  
 а — обр. 196; б — обр. 236; в — обр. 328; г — обр. 333; д — обр. 248; е — обр. 331; ж — обр. 308;  
 з — обр. 353; положение точек на диаграмме определено: 1 — по биотит-гранатовому геотермобарометру; 2 — по *Пл-Гр* барометру (точки и линии — стабильности плагиоклаз-гранатовых ассоциаций с *Кв* и *СГ*); 3 — по ставролит-гранатовому геотермобарометру; 4 — по двуполевошпатовому геотермобарометру (для 1–3: а — для центральных частей зерен граната; б — для краевых зон *Гр* и его контактов с другими минералами); 5 — линия предполагаемой стабильности фибrolита

Таблица 4

Параметры составов минералов и термодинамические условия метаморфизма пород боршитской серни

№ обр.	№ ан. в табл. 3	$X_{Mg} = Mg/(Mg + Mn + Fe)$			Би-Гр		Ст-Гр		Пл-Гр	Примечание**	
		Би	Гр	Ст	$T, ^\circ C$	$P \cdot 10^5 \text{ Па}$	$T, ^\circ C$	$P \cdot 10^5 \text{ Па}$	$P \cdot 10^5 \text{ Па}$		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
196	6, 1, 4	0,583	0,147	0,156	502	2566	625	7900		Центр	
	6, 2, 4	0,583	0,138	0,156	489	2161	608	7100			
	7, 12, 4	0,590	0,129	0,156	474	1685	591	6100		Контакты	
	11, 10	0,604	0,136		474	1873					
	1, 5		0,147	0,203			557	4800		Центр	
	2, 5		0,138	0,203			543	4450			
	12, 5		0,129	0,203			528	4000		Контакт	
	9, 3		0,145				(586)*		6150	Включе-	
	8, 3		0,145				(598)		6700	ния Пл	
	8, 1		0,147				(578)		5800	в Ст	
	9, 1		0,147				(564)		5300		
	13, 14		0,141			(490)			2200	Контакт	
	236	27, 3, 7	0,595	0,138	0,235	483	2063	509	3200		Ядро
		27, 2, 7	0,595	0,109	0,235	441	552	465	2050		Внутрен-
2, 6			0,109	0,210			488	2700		няя зона	
4, 6, 27		0,595	0,149	0,210	498	2555	550	4750		Внешняя	
5, 6, 27		0,595	0,170	0,210	527	3400	583	6200		зона	
15, 14, 17		0,614	0,155		493	2606			2993	Включе-	
15, 16		0,614	0,142		476	2045				ния Пл	
8, 9, 6		0,596	0,124	0,210	462	1366	513	3300		и Би в Гр <sub>1</sub>	
13, 12		0,596	0,140		485	2144				Контакты	
19, 18		0,581	0,132		484	1931					
21, 20		0,591	0,125		466	1450					
10, 11			0,133	0,215			521	3550			
16, 17			0,142				(524)		3750	Включе-	
236		24, 25		0,133				(632)		8100	ния Пл
	26, 25		0,170				(604)		7000	в Гр <sub>2</sub>	
										Включе-	
248 (1)	22, 23		0,170				(565)		5456	ния Пл	
	1, 9	0,517	0,131		529	2630				Контакт	
	2, 9	0,517	0,150		559	3498				Ядро	
	3, 4	0,538	0,106		472	1020				Контакты	
	7, 8	0,545	0,123		495	1888					
248 (2)	6, 5		0,107		(700)				7500		
	1, 13	0,563	0,126		487	1834				Центр	
	2, 13	0,563	0,153		528	3079					
	5, 6	0,544	0,095		449	244				Контакты	
	7, 10	0,583	0,107		445	563					
	4, 3	0,518	0,121		511	2109					
	2, 8		0,153		(554)				4000	Центр	
	1, 8		0,126		(546)				3750		
	5, 8		0,095		(532)				3250	Край	
	5, 9		0,095		(525)				2900		
	11, 12		0,119		(542)				3600	Контакт	

\* В скобках указана температура, определенная для Пл-Гр по Би-Гр или Ст-Гр температурному тренду для данного образца.

\*\* Указано, для каких зон гранатовых зерен определены значения  $T$  и  $P$ .

Т а б л и ц а 4 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
308	1, 8	0,481	0,114		526	2202				Ядро <i>Гр</i>
	2, 8	0,481	0,130		555	3044				
	3, 8	0,481	0,142		576	3610				Средняя зона
	1, 5	0,487	0,101		497	1346				Контакты
	6, 7	0,484	0,092		482	658				
308	11, 12	0,510	0,086		453	198				
	1, 10		0,114		(690)				6800	Ядро <i>Гр</i>
	3, 9		0,142		(626)				5100	Средняя зона
	3, 10		0,142		586				3850	Край
	6, 9		0,092		(597)				4150	
328 (1)	6, 10		0,092		(545)				2750	
	9, 13	0,481	0,122		541	2636				Ядро <i>Гр</i>
	10, 13	0,481	0,130		555	4044				Средняя зона
	10, 12		0,130		(645)				5900	
	3, 11		0,087		(654)				6200	
328 (2)	3, 12		0,087		(650)				6050	
	4, 11		0,097		(576)				3700	Контакты
	1, 2	0,473	0,105		515	1782				
	5, 6	0,469	0,116		539	2475				
	7, 8	0,472	0,093		492	1017				
	5, 3	0,449	0,089		500	1056				
	6, 3	0,449	0,122	0,202	566	3078				Ядро
	7, 3	0,449	0,109	0,200	541	2356				Центр
	7, 4		0,109	0,152	(610)				4450	Внешняя зона
	1, 2	0,461	0,099	0,167	512	1570				Контакты
331	1, 4		0,099		(600)				4100	
	1, 9	0,420	0,096		536	1969				Ядро
	1, 10	0,487	0,096		488	1021				
	2, 9	0,420	0,120	0,152	587	3400				Центр
	2, 10	0,487	0,120		532	2451				
	3, 9	0,420	0,128		604	3813				
	3, 10	0,487	0,128	0,200	547	2865				Внутренняя зона
	4, 9	0,420	0,137	0,200	622	4249				Внешняя зона
	4, 10	0,487	0,137		562	3300				
	331	2, 12		0,120	0,200	(685)				5850
2, 11			0,120	0,202	(642)				4800	
5, 6		0,472	0,092	0,178	490	950				Красвая часть,
5, 12			0,092	0,207	(628)				4450	контакты
5, 11			0,092		(595)				3600	
333	7, 8	0,469	0,085	0,178	477	482				
	1, 6, 5	0,523	0,142	0,207	542	3073	550	4850		Центр
	1, 7, 9	0,525	0,142		540	3048	553	4800		
	1, 3		0,142				622	7800		
	1, 4		0,142				598	6650	5850	
	1, 15		0,142				(574)		5850	Включе-
	1, 16		0,142				(568)		5550	ния <i>Пл</i>
	12, 13, 3	0,522	0,125		515	2268	590	6200		в <i>Ст</i>
	18, 19, 20	0,539	0,126		504	2113			2119	Контакты
	353	8, 9		0,111				502	2950	
12, 9			0,125				526	3900		
10, 11			0,118				(497)		2900	
10, 9			0,118				514	3350		
18, 2, 5		0,539	0,109		476	1184	496	2900		
1, 10, 4		0,509	0,147		561	3469	590	6500		Центральная часть
1, 5, 11		0,530	0,147		544	3209	552	4700		
2, 10		0,509	0,145		558	3381				
3, 10, 4		0,509	0,113		504	1782	531	4300		Средняя часть
3, 7, 5		0,549	0,113		476	1298	498	2950		

Таблица 4 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	6, 7, 5	0,549	0,123		493	1841	515	3350		Контакты
	6, 4		0,123				549	4750		
	9, 8		0,127				(505)		3200	
353	9, 8		0,127		(570)				3650	Контакт
	8, 12		0,127				(525)		4000	Средняя часть
	1, 12		0,147				(565)		5400	Центр

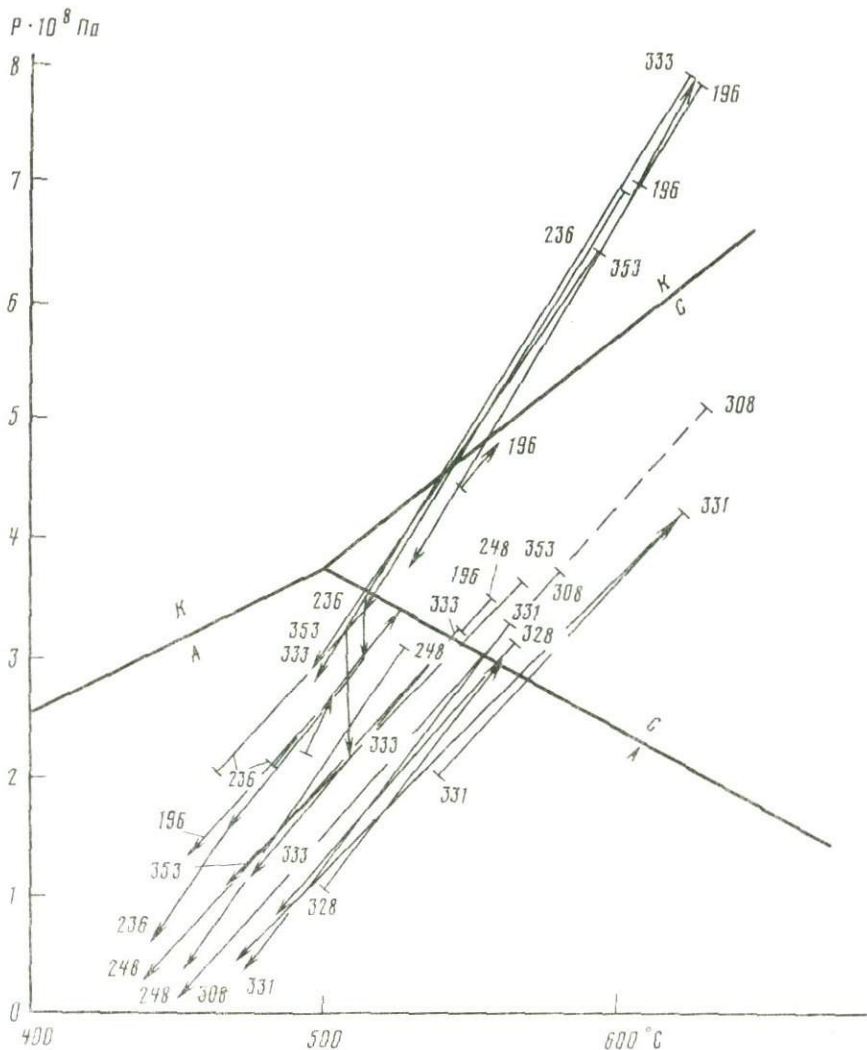


Рис. 5. Физико-химические условия метаморфизма пород боршнитовой серии. Стрелками указаны прогрессивные и регрессивные тренды эволюции процессов метаморфизма

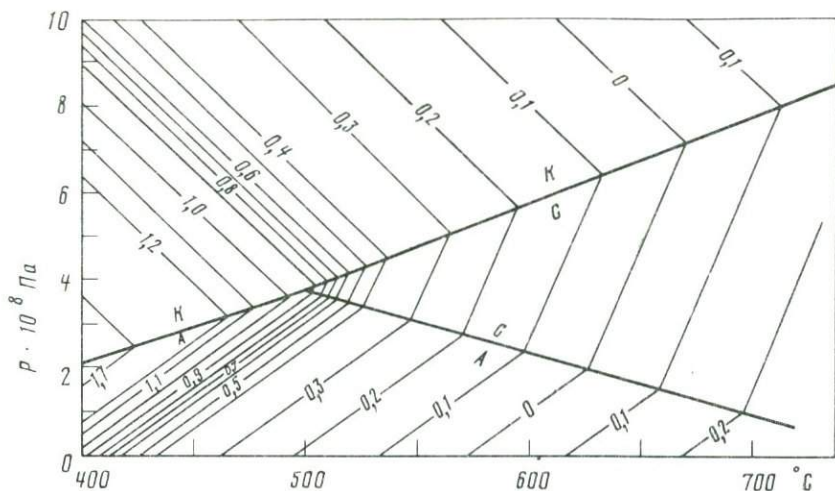


Рис. 6. Термобарическая зависимость константы разделения между ставролитом и гранатом ( $\ln \bar{K} = X_{\text{Mg}}^{\text{Cr}} / X_{\text{Mg}}^{\text{Grt}}$ ) в парагенезисе  $K_{\text{fs}} + \text{Mu} + \text{Bu} + \text{Grt} + \text{St} + \text{Cr}$

Очевидно, что наиболее полную информацию об изменении  $P$ - $T$  условий минералообразования в процессе формирования рассматриваемых пород и роста крупных кристаллов можно было бы получить по минеральным включениям в каждой ростовой зоне граната. К сожалению, не всегда удастся обнаружить такие включения, и для оценки всего интервала изменения  $P$ - $T$  условий мы вынуждены обсчитывать всевозможные комбинации составов сосуществующих фаз, обнаруженных в шлифе, допуская их возможное равновесное существование.

Естественно, такой подход снижает точность получаемой информации о термодинамических параметрах минералообразования. Однако он нам кажется оправданным, поскольку эти данные дополняют более надежные точки, полученные по непосредственным контактам минералов на краях зерен и в обнаруженных включениях, и могут рассматриваться в некоторой степени условно. При этом наиболее предпочтительными, на наш взгляд, являются точки, полученные по соотношениям край-край, центр-центр, центр-матрица, нежели центр-край или край-матрица.

Применяя эту методику термодинамической обработки зондового материала о составах сосуществующих минералов в системе предложенных выше минералогических геотермометров и барометров, обнаружили также, что, несмотря на иногда довольно значительные колебания в составах биотита, ставролита и плагиоклаза в равновесии с одним и тем же составом граната, все определения  $T$  и  $P$  для различных их комбинаций из одного образца образуют на  $P$ - $T$  диаграмме закономерный тренд изменения физико-химических условий метаморфизма. Смещение точек вдоль этого тренда определяется колебаниями магнезиальности граната, а вариации составов других минералов отклоняют их, как правило, в пределах точности работы термометров и барометров, в ту или иную сторону от него.

Прогрессивный или регрессивный ход изменения  $P$ - $T$  параметров метаморфизма зависит от характера изменения магнезиальности граната от внутренних зон к внешним. Следы прогрессивного изменения его состава сохраняются, как правило, лишь в центральных участках крупных зерен, в то время как внешние зоны в подавляющем большинстве случаев фиксируют снижение термодинамических параметров. Минимальные значения  $T$  и  $P$  получаются по составам самых внешних, "диффузионных" каемок в их непосредственных контактах с другими минералами. Составы сосуществующих фаз в минеральных включениях или в основной массе породы менее контрастны и дают более высокие параметры их образования. Рассмотрим это на конкретных примерах.

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ РАВНОВЕСИЙ  
В ОТДЕЛЬНЫХ ОБРАЗЦАХ ПОРОД БОРШИТСКОЙ СЕРИИ**

Характерной особенностью алюмосиликатных пород боршитской серии является то, что в их составе присутствуют и кианит, и силлиманит, и андалузит. Кианит описан в Курговатском районе [3–5, 15, 19], силлиманит и фибролит – во всех изученных нами районах выходов на поверхность пород шодакской свиты и в целом боршитской серии [4]. Поскольку все используемые нами геобарометры (*Би–Гр*, *Ст–Гр*, *Пла–Гр*) предполагают обязательное участие в равновесии минералов силиката глинозема, этим породам было уделено особое внимание. Все изученные нами образцы содержат силлиманит или фибролит, а кианит и андалузит не встречены. Тем не менее при определении *P–T* параметров образования отдельных минеральных ассоциаций отдельные точки попадают в поле устойчивости андалузита и иногда кианита. Пересчет этих равновесий с другим силикатом глинозема незначительно влияет на абсолютные значения *P*. Разница  $0,2–0,3 \cdot 10^8$  Па лежит в пределах точности работы барометров, и мы не вводили в расчеты соответствующие поправки. Такой подход кажется оправданным еще и потому, что "метастабильная" кристаллизация фибролита в поле устойчивости *A* и *K* очень часто фиксируется в низкотемпературных метapelитах на регрессивной стадии метаморфизма. Многочисленные геологические наблюдения показывают, что фибролит гораздо более низкотемпературный минерал, чем силлиманит. Термодинамические свойства фибролита изучены слабо. Известно лишь одновременное определение энтальпий полиморфных переходов:  $K \rightleftharpoons \Phi \Delta H_{974}^0 = 1,42 \pm 0,18$  ккал/моль;  $K \rightleftharpoons C \Delta H_{974}^0 = 1,52 \pm 0,23$  ккал/моль [20].

Сопоставляя эти данные, можно оценить эффект смещения линий полиморфных превращений силикатов глинозема в равновесии с  $\Phi$ . При  $T = 700^\circ\text{C}$  он оказался равным: для кианит-фибролитового равновесия  $P = +0,7 \cdot 10^8$  Па, а для андалузит-фибролитового равновесия  $P = -2,5 \cdot 10^8$  Па<sup>1</sup>. Энтропия  $\Phi$  не известна, и при допущении  $S_T^0(\Phi) = S_T^0(C)$  соответствующие линии полиморфных переходов сместятся параллельно, самым себе в область более низких температур, ограничивая область равновесного образования фибролита вплоть до  $400^\circ\text{C}$  при  $P = 2,5 \cdot 10^8$  Па (тройная точки  $K + A + \Phi$ ) (см. рис. 4). В этом случае почти все определения *T* и *P* изученных нами ассоциаций укладываются в поле стабильности фибролита.

В биотит-гранат-ставролитовом сланце обр. 196 гранат имеет зональное строение (см. рис. 2). Fe и Mn в пределах всего зерна меняются контрастно: от центра к краю уменьшается содержание Mn и растет концентрация Fe. Сумма их колеблется незначительно (в пределах 1,5 вес. %) и повторяет более тонкие вариации состава граната в отношении CaO и MgO. Отчетливо выделяются четыре зоны:

Ширина зоны, мкм	$X_{Ca}$	$X_{Mg}$	№ хим. ан. (см. табл. 3)	
1. Ядро	300	0,049–0,052	0,138–0,144	2
2. Внутренняя зона	100	0,043–0,046	0,147–0,148	1
3. Внешняя зона	50–100	0,049–0,059	0,141–0,145	3
4. Краевая часть	30–50	0,024–0,030	0,129–0,136	10, 12

с "прогрессивной" центральной частью (зоны 1, 2) и "регрессивной" каймой (зоны 3, 4). Магнезиальность биотита колеблется в пределах 0,583–0,590, повышаясь на контактах с *Гр* до 0,604–0,605 и со *Ст* – до 0,614. Естественно, *P–T* параметры, рассчитанные по составам минералов из краевых и центральных участков зерен, отличаются, характеризуя изменение термодинамических условий метаморфизма в процессе их роста. К сожалению, не всегда удается обнаружить минеральные включения в каждой ростовой зоне граната, и мы определяли *P–T* параметры образования *Би–Гр* пар для крайних составов биотита и граната из каждой зоны. Эти данные нанесены на рис. 4, а и отчасти приведены в табл. 4. На *P–T* диаграмме рис. 4, а они образуют закономерный тренд,

<sup>1</sup> В расчетах использованы данные М. Холдаева по тройной точке  $K + C + A$  [21] и термодинамические константы минералов из справочника [22].

мических условий образования данной породы.

Состав ставролита в центральных участках крупных порфиробластических зерен относительно постоянный:  $X_{Mg} = 0,192-0,194$ . В краевой части (100–120 мкм) на контакте с биотитом магнезиальность его повышается до 0,203. В мелких зернах из основной массы породы ставролит очень неоднороден. Магнезиальность его колеблется от 0,156 до 0,201.

При этом соотношения край–центр могут быть самые разные – как с увеличением, так и с уменьшением  $X_{Mg}$ . Предельные составы ставролита (ан. 4, 5<sup>1</sup>) дают с зональным зерном граната наборы точек, отличающихся по давлению на  $(2-3) \cdot 10^8$  Па. Тем не менее все они образуют единый температурный тренд, на продолжении которого в низкотемпературной области лежат точки *Би-Гр* пар. В одном из крупных порфиробластических зерен ставролита обнаружены два включения плагиоклаза с  $X_{Ca} = 0,143$  и 0,163 (ан. 8, 9). В ассоциации *Кв + Пл + С + Гр* составы равновесных *Гр* и *Пл* находятся в зависимости от температуры и давления, которая выражается уравнением (5). Следовательно, стабильность *Гр-Пл* пар конкретного состава в *P-T* координатах определяется линией, по пересечению которой с *Би-Гр* или *Ст-Гр* температурным трендом для данного образца можно определить температуру и давление образования этой пары. В рассматриваемом случае оба состава плагиоклаза в равновесии с одной–тремя зонами граната дали значения *T* и *P*, сопоставимые с таковыми для *Ст-Гр* пар (см. рис. 4, а, табл. 4), и, таким образом, подтвердили одновременное равновесие образования всех трех минералов при достаточно высоких параметрах.

В краевых участках крупных зерен кальциевость граната понижается до 0,024–0,029 и в равновесии с ним находится плагиоклаз более кислого состава, чем во включениях, – с  $X_{Ca} = 0,120-0,128$ . Эти соотношения определяют равновесные параметры заключительной стадии метаморфизма ( $T = 490^\circ C$ ,  $P = 2,2 \cdot 10^8$  Па) и совпадают с крайевыми точками *Би-Гр* пар.

Таким образом, данные, полученные по *Пл-Гр* барометру на краях зерен и по включениям, подтверждают как абсолютные величины параметров минералообразования, полученные по *Би-Гр* и *Ст-Гр* парам, так и различия в *T-P* условиях при кристаллизации.

В гранат-ставролитовом сланце обр. 236 обнаружены зерна граната разной кальциевости:  $Гр_1$  с  $X_{Ca} = 0,037-0,063$  (ан. 1, 9, 12, 14, 16, 18 и др.) и  $Гр_2$  с постепенно меняющимся содержанием гроссулярового компонента от 0,043–0,049 на краю зерен до 0,146 – в центре (ан. 2–5, 20, 24–26 и др.). В  $Гр_2$  синхронно с изменением концентрации СаО меняется и концентрация MnO. Поведение остальных компонентов в обоих гранатах аналогично (см. рис. 2). Центральная часть зерен (ядро) магнезиальная с  $X_{Mg} = 0,138-0,151$  (ан. 3), затем идет более железистая оболочка с  $X_{Mg} = 0,109-0,143$  (ан. 2), внешняя зона с максимальной магнезиальностью 0,167–0,170 (ан. 1, 5) и краевая часть с  $X_{Mg} = 0,124-0,140$  (ан. 9, 10, 12). Первые две зоны по колебаниям состава перекрывают друг друга и не всегда различимы, но заметное увеличение магнезиальности *Гр* по направлению к внешней оболочке свидетельствует о "прогрессивном" характере изменения его состава.

Состав биотита в основной массе породы и на контактах с гранатом колеблется незначительно:  $X_{Mg} = 0,575-0,597$  (ан. 8, 13, 19, 21, 27).

Поскольку по магнезиальности  $Гр_1$  и  $Гр_2$  не различаются, биотит-гранатовые пары с тем и другим составом образуют на *P-T* диаграмме единый тренд, на который хорошо ложатся точки, соответствующие непосредственным контактам этих силикатов. Однако в начальный этап метаморфизма состав биотита был, видимо, более магнезиальный. На это указывают замеры его магнезиальности во включениях в гранате ( $X_{Mg} = 0,614$ , ан. 15) и на контакте со ставролитом ( $X_{Mg} = 0,624$ ). Эти составы *Би* в равновесии с

<sup>1</sup> Здесь и далее дается ссылка на номера анализов в табл. 3.

вмещающим гранатом показывают более высокое давление (см. табл. 4, рис. 4, б), а соответствующие им точки хорошо согласуются с данными *Ст-Гр* геотермобарометра и лежат на продолжении его тренда.

Магнезиальность ставролита в породе колеблется в пределах 0,210–0,235. Центральные участки крупных зерен ставролита более магнезиальные и в равновесии с центральными зонами граната дают более низкие параметры образования, чем края этих фаз (см. табл. 4). Разброс точек за счет колебаний составов ставролита и граната невелик ( $\pm 0,2 \cdot 10^8$  Па,  $\pm 6^\circ\text{C}$ ), и смещение их происходит главным образом вдоль тренда за счет изменения магнезиальности ставролита (см. рис. 4, б).

Кальциевость плагиоклаза в образце колеблется в широких пределах — от 0,174 на контакте с биотитом до 0,423 во включениях в *Гр<sub>2</sub>* (ан. 25). В основной массе породы состав *Pl* относительно постоянный —  $X_{\text{Ca}} = 0,181–0,188$  (ан. 17, 23). Максимальные параметры минералообразования ( $T = 604^\circ\text{C}$ ,  $P = 7 \cdot 10^8$  Па и  $T = 632^\circ\text{C}$ ,  $P = 8,1 \cdot 10^8$  Па) получены по двум контактам включения основного плагиоклаза в высококальциевом гранате *Гр<sub>2</sub>*. Включение плагиоклаза в *Гр<sub>1</sub>* показывает более низкие значения  $T$  ( $524^\circ\text{C}$ ) и  $P$  ( $3,75 \cdot 10^8$  Па), которые хорошо согласуются с  $T$ – $P$  определениями *Би-Гр* пар.

Другие точки — контакты на краю зерен, средние составы плагиоклаза из основной массы породы и граната — дают промежуточные величины  $T$  и  $P$  (см. табл. 4, рис. 4, б).

В гранат-биотитовом сланце обр. 248 проанализированы минералы в двух отдельных шлифах. Это сделано для проверки сходимости результатов зондового анализа и их расчетной обработки по определению термодинамических параметров метаморфизма.

В обр. 248 (1) гранат имеет простую "регрессивную" зональность: содержание  $\text{MgO}$  на краях зерен уменьшается, а  $\text{MnO}$  — увеличивается;  $\text{CaO}$  — остается без изменений (см. рис. 2).

В некоторых зернах отчетливо прослеживается тенденция к увеличению содержания  $\text{FeO}$  по направлению от центра к краю, но в самых краевых частях зерен (в зоне 20–30 мкм) концентрация  $\text{FeO}$  резко падает за счет его диффузии в контактирующие фазы. Максимальная магнезиальность граната (до 0,150) отмечается в центральных участках одного из зерен, для которого характерно и самое высокое содержание  $\text{CaO}$  (ан. 2). Биотит из основной массы породы дает с этим составом граната максимальные  $T$ – $P$  параметры, соответствующие полю стабильности силлиманита (см. табл. 4). Остальные *Би-Гр* пары как из непосредственных контактов, так и из центральных зон показывают более низкие значения  $T$  и  $P$  (см. рис. 4, д).

*Pl-Гр* пары, проанализированные в шлифе, дают в полученном температурном интервале величины  $P = (3,5–6,0) \cdot 10^8$  Па. Экстраполяция линий их стабильности до пересечения с *Би-Гр* трендом показывает равновесные параметры не ниже  $T = 700^\circ\text{C}$  и  $P = 7,5 \cdot 10^8$  Па.

В обр. 248 (2) проанализирован гранат из основной массы породы и из кварц-плагиоклазового прожилка, пересекающего сланец. Гранат из основной массы сланца более магнезиальный (ан. 2). Состав его неоднороден, но зональности по существу нет (см. рис. 2). Лишь в диффузионной зоне резко падает содержание  $\text{Mg}$  и растет концентрация  $\text{Mn}$ . Содержание  $\text{FeO}$  и  $\text{CaO}$  не меняется. На контакте с кварцем наблюдается зона (30–50 мкм), близкая по составу к жильному гранату (ан. 1). Гранат из пегматитовой жилы также колеблется по своему составу, особенно в отношении  $\text{Fe}$  и  $\text{Mg}$ . На краях зерен иногда происходит резкое снижение концентрации  $\text{Fe}$ .

Биотит в обр. 248 (2) по составу почти такой же, как и в обр. 248 (1), отличаясь несколько повышенной магнезиальностью (0,563–0,571) в пегматитовой жиле.  $T$ – $P$  параметры образования обоих образцов близки между собой и незначительно различаются лишь по наклону *Би-Гр* трендов (см. рис. 4, д). Плагиоклаз в обр. 248 (2) более кислый, чем в обр. 248 (1), и состав его в основной и жильной массе одинаков ( $X_{\text{Ca}} = 0,163–0,178$ ).

В равновесии с гранатом он дает более низкие по сравнению с обр. 248 (1) значения давления, хорошо совпадающие с *Би-Гр* барометром. Это говорит о том, что *Pl-Гр* па-  
206

ры надежно фиксируют термодинамические условия минерального равновесия, если равновесность его доказывается петрографически. В данном случае более позднее образование кварц-полевошпатовой жилы проходило, видимо, в заключительный этап регрессивной стадии метаморфизма, одновременно с началом перекристаллизации биотита и образования краевых каемок граната более железистого состава.

С другой стороны, *Пл-Гр* равновесия обр. 248 (1) свидетельствуют о том, что эта ассоциация более жесткая и устойчивая по отношению к изменению физико-химических условий минералообразования и способна сохранять информацию о ранних этапах метаморфизма в течение более длительного промежутка времени, нежели *Би-Гр* пары.

Гранат обр. 308 имеет типичную "регрессивную" зональность — центральные части зерен более магнезиальные и кальциевые, чем внешние (см. рис. 2, табл. 3, ан. 1, 2). Вокруг Mg-Ca ядра, как правило, развита зона (до 500 мкм) магнезиального граната с низким содержанием Ca (ан. 3), и только в краевой части зерен (в пределах 30–50 мкм) концентрация магния резко падает и возрастает содержание марганца при постоянном количестве CaO (ан. 4,6). Для этих краевых участков, контактирующих с биотитом, получены более низкие значения *T* и *P*, чем для центра зерен. Состав биотита при этом также меняется. Магнезиальность его на контакте с гранатом составляет 0,49–0,51, в то время как в основной массе породы — 0,45–0,46. Это свидетельствует о снижении температуры и давления на последних стадиях формирования данной породы.

Максимальные *T-P* параметры получены для биотит-гранатовых пар при сопоставлении "матричного" биотита и центральных Ca-Mg зон граната.

Все определения температуры и давления по *Би-Гр* термобарометру дают единый тренд: *T* от 600 до 480°С, *P* — от  $4 \cdot 10^8$  до  $0,7 \cdot 10^8$  Па (см. рис. 4, ж); хорошо согласующийся с *T-P* параметрами образования других образцов.

*Пл-Гр* барометр, так же как и для предыдущих образцов, в пределах *Би-Гр* геотермы дает более высокие значения давления, чем *Би-Гр* пара. Состав плагиоклаза колеблется в пределах  $X_{Ca} = 0,202-0,278$  (ан. 9, 10). В равновесии с ним гранат из центральных и средних участков зерен показывает значения давления соответственно  $6,8 \cdot 10^8$  и выше, а для средней зоны  $P = (3,8 - 5,1) \cdot 10^8$  Па.

Для краевых составов граната, контактирующих с биотитом, получены параметры:  $T = 545-597^\circ\text{C}$  и  $P = (2,75-4,15) \cdot 10^8$  Па в зависимости от состава *Пл*.

В двуслюдистом гранат-биотитовом сланце обр. 328, так же как и в обр. 248, проанализированы два шлифа. В одном из них — в обр. 328 (1) — гранат слабо зональный. Наблюдаются две ростовые зоны по содержанию Ca: внутренняя с  $X_{Ca} = 0,075$  (ан. 9) и внешняя с  $X_{Ca} = 0,051-0,064$  (ан. 3, i0).

Магнезиальность их отличается незначительно (соответственно 0,122 и 0,130), но иногда заметно некоторое повышение ее по направлению от внутренней зоны к внешней. На края зерен растет содержание Fe, иногда концентрация Mg и Ca уменьшается на контакте с биотитом. На контакте с кварцем никаких изменений нет. Состав биотита более или менее однороден. Магнезиальность его колеблется в пределах 0,46–0,50, несколько снижаясь на контактах с гранатом в указанных пределах. Как следствие этого контактные биотит-гранатовые пары дают более низкие параметры образования, чем центральные участки зерен граната с биотитом из основной массы породы (см. рис. 4, в). Состав плагиоклаза колеблется в небольших пределах —  $X_{Ca} = 0,235-0,245$  (ан. 11, 12). В равновесии с малокальциевым гранатом (внешние и краевые зоны зерен) кристаллизация его могла происходить при более высоких, чем для гранат-биотитовых ассоциаций, параметрах — при  $T = 645-650^\circ\text{C}$  и  $P = (5,9-6,2) \cdot 10^8$  Па. Непосредственный контакт граната с плагиоклазом дает значения  $T = 575^\circ\text{C}$  и  $P = 3,7 \cdot 10^8$  Па (см. рис. 4, в, табл. 4).

Зональность граната в обр. 328 (2) повторяет зональность *Гр* обр. 328 (1), но в ядрах крупных зерен обнаружен *Гр* с максимально высоким содержанием Ca и Mn и низким содержанием Mg:

	Обр. 328 (1)				Обр. 328 (2)			
	X <sub>Ca</sub>	X <sub>Mg</sub>	X <sub>Mn</sub>	№ ан.	X <sub>Ca</sub>	X <sub>Mg</sub>	X <sub>Mn</sub>	№ ан.
Ядро	—	—	—	—	0,102	0,080	0,108	5
Внутренняя часть	0,075	0,113	0,046	9	0,080	0,112	0,034	6
Внешняя зона	0,051— 0,064	0,123	0,050— 0,053	3,10	0,042	0,104	0,046	7
Краевая часть	0,040	0,075— 0,100	0,052 0,054	1,3, 4	0,042— 0,057	0,072— 0,095	0,050— 0,055	1

Затем идут зоны, аналогичные по составу внутренней части граната в обр. 328 (1), его внешней и краевой оболочкам. Внутренняя часть в *Гр* обр. 328 (2) наиболее мощная, а внешняя зона развита локально.

В реакционных каймах граната на контакте с биотитом увеличивается содержание Fe и Mn и уменьшается количество Mg. На контакте с кварцем таких изменений не наблюдается. Составы биотита и плагиоклаза такие же, как и в обр. 328 (1), и относительно постоянны.

Высокомарганцовистое ядро граната в равновесии с матричным биотитом дает довольно низкие параметры начального этапа метаморфизма:  $T = 500^{\circ}\text{C}$  и  $P = 1056 \cdot 10^8 \text{ Па}$ . Центральная, наиболее магнизальная зона образовалась при более высоких параметрах —  $T = 566^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 3,1 \cdot 10^8 \text{ Па}$ , максимальных для *Би-Гр* пар. Все последующие зоны фиксируют регрессивный этап снижения температуры и давления до почти исходных значений —  $T = 512^{\circ}\text{C}$  и  $P = 1570 \cdot 10^8 \text{ Па}$  (см. табл. 4, рис. 4, с).

Плагиоклаз в равновесии с центральными участками зерен граната, так же как и в обр. 328 (1), дает нереально высокие значения давления (выше  $10 \cdot 10^8 \text{ Па}$ ) и, видимо, неравновесен с ними. В ассоциации *Пл+Кв+СГ+Гр* из внешней и краевой зон *Пл-Гр* барометр показывает значения  $P = (4,1-4,45) \cdot 10^8 \text{ Па}$  (при  $T = 600-610^{\circ}\text{C}$ ), близкие таковым для обр. 328 (1).

Сопоставление  $P-T$  трендов для обр. 328 (1) и 328 (2) показывает хорошую их сходимость не только в определении абсолютных значений параметров метаморфизма, но и в характере сохранившихся следов его эволюции. В обоих образцах в ядрах зерен граната обнаружены реликтовые *Гр*, соответствующие начальной стадии метаморфизма и его прогрессивному развитию. Краевые участки *Гр* фиксируют регрессивный этап и снижение  $T$  и  $P$ .

Зональность граната в обр. 331 выражена нечетко, но слабая тенденция "прогрессивного" изменения его состава все же прослеживается (см. рис. 2). В самом центре крупных зерен и на их краях магнизальность одинаковая — 0,085–0,096 (ан. 1, 5, 7); в средних зонах она постепенно повышается от ядра к краю до 0,137 (ан. 2–4). Эти зоны наиболее мощные и слагают большую часть крупных зерен граната. Регрессивное изменение состава наблюдается лишь в пределах внешних кайм толщиной 60–80 мкм.

Состав биотита в основной массе породы меняется в довольно широких пределах —  $X_{\text{Mg}} = 0,420-0,487$  (ан. 9, 10), хотя на контактах с гранатом магнизальность его не ниже 0,469 (ан. 6, 8). На рис. 4, е показаны тренды, рассчитанные для обоих предельных составов биотита в равновесии с центральными и внешними зонами граната. Высокотемпературная часть тренда с *Би*<sub>0,487</sub> нанесена условно, поскольку магнизальный биотит характерен лишь для заключительной регрессивной стадии минералообразования. Присутствующий в породе плагиоклаз ( $X_{\text{Ca}} = 0,23 - 0,27$ ) в соответствии с  $T-P$  трендами, полученными по *Би-Гр* парам, может быть равновесен лишь с двумя внешними зонами граната при достаточно высоких температурах (600–680°C) и давлениях [(4,5–5,8) · 10<sup>8</sup> Па]. Равновесная кристаллизация его с центральными участками гранатовых зерен требует более высоких параметров ( $T = 850^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 1 \cdot 10^9 \text{ Па}$ ), которые вряд ли были достигнуты.

Гранат в обр. 333 имеет простое зональное строение. Центральная часть зерен имеет

состав  $X_{Mg} = 0,140-0,141$  (ан. 1), на краях магнезиальность его уменьшается до  $0,109-0,125$  (ан. 8, 10, 12). Одновременно увеличивается концентрация Fe и Mn (см. рис. 2). Состав биотита на контактах с гранатом и в основной массе породы колеблется в зонах в тех же пределах:  $0,520-0,539$  (ан. 6, 7, 13, 18). В равновесии с краевыми зонами граната он показывает следующие параметры последнего этапа минералообразования:  $T = 476-515^\circ\text{C}$ ,  $P = (1,2-2,3) \cdot 10^8$  Па (см. рис. 4), в то время как равновесное образование его с центральными участками гранатовых зерен могло происходить при  $T = 540-542^\circ\text{C}$  и  $P = 3,1 \cdot 10^8$  Па (см. табл. 4).

В одном из участков шлифа нам удалось снять стык трех минералов — плагиоклаза, граната и биотита. Величины давления, полученные по двум геобарометрам, оказались близки между собой:  $2119 \cdot 10^5$  (Пл-Гр барометр) и  $2113 \cdot 10^5$  Па (Би-Гр барометр). Это еще раз подтверждает надежность и согласованность работы принятой системы минералогических геотермометров при наличии четких петрографических признаков равновесия минеральных ассоциаций.

Магнезиальность ставролита меняется от  $0,152$  (ан. 3) в центре крупных зерен до  $0,200-0,202$  (ан. 5, 9) вблизи контактов с гранатом. Контактная зона, в пределах которой растет магнезиальность ставролита, достаточно широкая и может достигать  $500-800$  мкм. Железистый ставролит центральных и средних зон в равновесии с Mg-Ca, ядром граната дает достаточно высокие параметры:  $T = 598-622^\circ\text{C}$ ,  $P = (6,65-7,8) \cdot 10^8$  Па (см. табл. 4; рис. 4, з). Внешние зоны показывают более низкие значения температур, сопоставимые с Би-Гр геотермометром, но более высокие величины давления по сравнению с Би-Гр контактными парами. Это, на наш взгляд, связано с изменением физико-химических условий метаморфизма (снижением геотермического градиента) в промежутке времени между этапами кристаллизации ставролита и биотита.

Состав плагиоклаза в описываемом образце колеблется в пределах  $X_{Ca} = 0,152-0,198$  (ан. 11, 15, 16, 20). На контакте с гранатом кальциевость его не меняется, и он дает равновесные значения  $P = 2,1 \cdot 10^8$  Па в Би-Гр-Пл ассоциации и  $P = 2,9 \cdot 10^8$  Па в Ст-Гр-Пл парагенезисе (см. табл. 4). Разница в величинах давления, полученных для непосредственных контактов сосуществующих плагиоклаза и граната, подтверждает предположение о одновременности образования ставролитовых и биотитовых ассоциаций в условиях изотермического ( $T = 500 \pm 4^\circ\text{C}$ ) снижения давления.

Высокобарная геотерма Ст-Гр парагенезисов подтверждается также составом включения плагиоклаза в крупных кристаллах ставролита (ан. 1, 16). В равновесии с центральными зонами граната (ан. 1) образование их могло происходить при  $T = 568-574^\circ\text{C}$  (по Ст-Гр геотермометру) и  $P = (5,55-5,85) \cdot 10^8$  Па.

Таким образом, в обр. 333 выявляются два этапа регрессивной стадии метаморфизма, характеризующиеся изменением параметров от  $T = 620-500^\circ\text{C}$  и  $P = (7,9-2,9) \cdot 10^8$  Па (высокобарный тренд) до  $T = 500-476^\circ\text{C}$  и  $P = (2,1-1,2) \cdot 10^8$  Па (низкобарный тренд). Изотермическое снижение давления и смещение геотермического градиента в низкобарную область указывают на резкое изменение физико-химических условий минералообразования, вызванное, видимо, тектоническими процессами. Такие явления обычно сопровождаются дегазацией комплекса [18], и в минеральной ассоциации обр. 333 возможно протекание реакции дегидратации мусковита с образованием калиевого полевого шпата:  $Mu + Kz = C + KPl + H_2O$ . Единичные мелкие зерна  $KPl$  были обнаружены лишь на микрозонде при большом увеличении. Состав его колеблется в пределах  $X_{Na} = Na/(Na + K + Ca) = 0,192-0,220$  (ан. 14, 17). На контакте с плагиоклазом наблюдается максимальная натриевость обоих минералов —  $Pl_{0,848}KPl_{0,220}$ . По диаграммам Л.Л. Перчука и А.Л.Александрова [10] на рис. 4, з для данного состава сосуществующих минералов нанесена линия стабильности этой ассоциации, которая пересекает Би-Гр термобарический тренд при  $T = 510^\circ\text{C}$  и  $P = 2,2 \cdot 10^8$  Па и Ст-Гр линию при  $T = 520^\circ\text{C}$  и  $P = 3,7 \cdot 10^8$  Па. Менее натриевые составы других зерен плагиоклаза и  $KPl$  дают более низкие (на  $25-30^\circ\text{C}$ ) значения температур при соответствующих давлениях. Предполагая равновесное образование полевых шпатов с мусковитом, кварцем и фибролитом и рассматривая эту ассоциацию как предельную для устойчи-

ности мусковита с кварцем, можно при данных  $P$ - $T$  параметрах оценить парциальное давление (фугитивность) и мольную долю воды в метаморфизирующем флюиде [18]:  $P_{H_2O} = 0,6 \cdot 10^8$  Па,  $X_{H_2O} = 0,15-0,25$ .

Закономерности и особенности изменения физико-химических условий метаморфизма в обр. 353 аналогичны таковым в обр. 333. В центральной части зерен граната различаются две зоны по содержанию Са (ан. 1, 2). Магнезиальность их одинакова ( $X_{Mg} = 0,145-0,147$ ), и в ассоциации с биотитом из основной массы породы (ан. 10) эти  $Gr$  дают близкие параметры равновесия:  $T = 558-561^\circ C$ ,  $P = (3,38-3,47) \cdot 10^8$  Па, (см. рис. 4, з). Во внешней зоне и на краях зерен увеличивается содержание Fe, уменьшается — Mg и Са. Концентрация Mn остается без изменения (ан. 3, б).

Биотит на контактах с гранатом и ставролитом обогащается магнием (ан. 7), что объясняется диффузионным обменом компонентами в ходе снижения температуры равновесия. Контактующие составы граната и биотита дают относительно низкие значения  $T = 480-500^\circ C$  и  $P = (1,3-1,8) \cdot 10^8$  Па.

Ставролит практически незонален, но магнезиальность его колеблется от 0,18 до 0,21 (ан. 4,5) и несколько повышается на контакте с биотитом. В равновесии с гранатом из центральных участков зерен эти два ставролита дают соответственно температуры  $590$  и  $552^\circ C$  при давлении  $6,5$  и  $4,7 \cdot 10^8$  Па. Если предположить, что ставролит и гранат любого состава во время роста находились в постоянном термодинамическом равновесии, то изменение состава граната по направлению от центра к краю даст для обоих ставролитов соответствующие  $P$ - $T$  тренды. На диаграмме рис. 4, з они практически совпадают, но расположены на  $(1,0-1,5) \cdot 10^8$  Па выше, чем тренд для  $Bi-Gr$  пар. Аналогичные соотношения наблюдались и в обр. 333.

Из гранат-плаггиоклазовых пар, проанализированных в обр. 353, только составы контактирующих фаз (ан. 8, 9) дали сопоставимые с другими геотермометрами значения:  $P = 3,2 \cdot 10^8$  Па при  $T = 505^\circ C$  по  $St-Gr$   $P$ - $T$  тренду и  $P = 3,65 \cdot 10^8$  Па при  $T = 570^\circ C$  по  $Bi-Gr$  тренду. В основной массе породы плаггиоклаз более кислый —  $X_{Ca} = 0,153$  (ан. 2), и с любым составом граната он дает более высокие величины  $P = (4,0-4,8) \cdot 10^8$  Па (см. табл. 4). Температура равновесия для этих точек по  $St-Gr$  геотерме составляет  $525-565^\circ C$ .

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И НЕКОТОРЫЕ ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

На рис. 5 представлена сводная диаграмма  $P$ - $T$  трендов образования отдельных образцов пород боршитской серии, полученных по различным минеральным ассоциациям. В основном эти данные касаются глиноземистых пород шокаджо свиты из районов ледников Бивачного, Дарвазского, бассейна р. Дархарвак. К сожалению, в породах бивачной и тогмайской свит нам не удалось обнаружить достаточно информативных парагенезисов, по которым можно было бы надежно оценить давление при метаморфизме, в первую очередь парагенезисов с участием силиката глинозема. Тем не менее данные, полученные по описанным выше образцам, могут быть распространены на весь древнейший метаморфический комплекс Северного Памира, поскольку геологическое строение, тектоническая позиция и общая степень метаморфизма пород боршитской серии позволяют рассматривать ее как единый геологический объект с общей историей геологического развития и эволюцией процессов метаморфизма.

Закономерное изменение термодинамических условий метаморфизма, зафиксированное в составах породообразующих минералов, связано с постепенным подъемом и остыванием (либо погружением и разогревом) данного комплекса в процессе его формирования и развития. Длительность метаморфических процессов оценить пока не удастся, но при допущении постоянства теплового потока в данном участке земной коры  $P$ - $T$  тренд эволюции физико-химических условий метаморфизма будет отражать положение древнего геотермического градиента.

Таким образом, открывается возможность изучения теплового поля Земли петрологическими методами, путем выявления закономерностей протекания процессов метаморфизма и определения характера эволюции его параметров.

Из сравнения  $P$ - $T$  трендов образования отдельных образцов пород боршитской серии (см. рис. 5) видно, что физико-химические условия их метаморфизма не оставались постоянными, а менялись в довольно широких пределах:  $T = 440-625^{\circ}\text{C}$ ,  $P = (0,2-8,0) \cdot 10^8 \text{ Па}$ . На раннем этапе формирования данного комплекса в центральной зоне Северного Памира фиксируются условия пониженного геотермического градиента, и минералообразование проходило при относительно высоких давлениях. Процессы прогрессивной стадии этого этапа привели к образованию в высокоглиноземистых породах боршитской серии ставролит-гранатовых сланцев и характеризуются изменением температуры от  $460$  до  $625^{\circ}\text{C}$  и давления от  $2$  до  $8,10 \cdot 10^8 \text{ Па}$ . Следы этих процессов сохранились в обр. 196, 236, в которых биотит-гранатовые и ставролит-гранатовые ассоциации образуют на  $P$ - $T$  диаграмме единые, хорошо согласованные между собой тренды. На регрессивной стадии отмечается снижение параметров минералообразования до  $T = 440-460^{\circ}\text{C}$  и  $P = (0,6-1,4) \cdot 10^8 \text{ Па}$ .

Характерно, что геотермические тренды прогрессивной и регрессивной стадий метаморфизма совпадают между собой.

Последующая история геологического развития района приводит к постепенному изменению положения древней геотермы в сторону более низких давлений. Некоторые промежуточные условия минералообразования этого периода зафиксированы в обр. 333, 353 из района ледника Дарвазского. Ставролит-гранатовые парагенезисы из этих образцов буквально повторяют  $P$ - $T$  тренды обр. 196, 236 с минимальным разбросом точек ( $T = \pm 5^{\circ}\text{C}$ ,  $P = \pm 0,3 \cdot 10^8 \text{ Па}$ ). Наиболее поздние гранат-биотитовые ассоциации в непосредственных контактах минералов фиксируют новое (более низкобарное) положение геотермического градиента.

Изменение геотермической обстановки, вероятно, связано с тектоническими причинами и могло проходить в условиях как изотермической декомпрессии вследствие возникновения разрывных нарушений и подъема древнейших блоков, так и изобарического разогрева вследствие активизации флюидного режима и усиления теплового потока. По абсолютной величине смещение геотермы небольшое — порядка  $40-80^{\circ}\text{C}$  и  $(1,0-1,8) \cdot 10^8 \text{ Па}$ .

На поздних (низкобарных) стадиях метаморфизма пород боршитской серии в обр. 248, 308, 328, 331 зафиксированы как прогрессивные, так и регрессивные изменения составов сосуществующих минералов. Термодинамические условия минералообразования на этом этапе определяются пределами температур от  $440-490$  до  $560-620^{\circ}\text{C}$  и давлений от  $(0,2-0,6) \cdot 10^8$  до  $(3,1-4,3) \cdot 10^8 \text{ Па}$ . Сложная зональность граната в отдельных образцах пород боршитской серии [обр. 328 (1), 328 (2)] свидетельствует о неоднократных колебаниях параметров метаморфизма и смене его направленности (с прогрессивного на регрессивный и обратно) в процессе формирования комплекса.

Четкая взаимосвязь  $P$ - $T$  параметров минералообразования и совпадение чередующихся прогрессивных и регрессивных трендов для каждого отдельного образца указывают на жесткую привязку их к определенному положению геотермического градиента и на относительную стабильность древнего теплового потока во времени.

В связи с этим весьма интересным и перспективным представляется комплексное структурно-тектоническое и петрологическое изучение метаморфических комплексов.

Максимальный и минимальный уровни метаморфизма пород боршитской серии предполагают стабильность в высокоглиноземистых сланцах кианита и андалузита. Они широко распространены в зональном ореоле пород боршитской серии вокруг Курговатского гранитоидного массива [4, 7, 19], известны в районе ледника Гармо, но в изученных нами породах их обнаружить не удалось. Возможно, это связано с недостаточной детальностью проведенных исследований и малой распространенностью высокоглиноземистых горных пород. Однако, с другой стороны, причиной этого могло явиться метастабильное образование фибrolита как следствие совокупности кинетических факторов и особых условий флюидного режима (например, его кислотности). Судя по

единичным находкам калиевого полевого шпата (обр. 333) и оценкам парциального давления воды в метаморфизирующем флюиде ( $P_{H_2O} = 0,6 \cdot 10^8$  Па), предварительно можно говорить об относительно "сухих" условиях метаморфизма пород боршитской серии. Косвенно это подтверждается отсутствием широко развитого регионального магматизма, обычно характерного для высокотемпературной части амфиболитовой фации, а также неравномерностью метаморфизма для пород Курговатского района, слабым развитием диафтореза и милонитизации [3]. Этот вопрос, однако, требует дополнительного изучения, поскольку образование калиевого полевого шпата в обр. 333 могло произойти за счет резкого сброса давления и дегазации комплекса, вызвавших дегидратацию мусковита. В этом случае полученная величина  $P_{H_2O} = 0,6 \cdot 10^8$  Па может характеризовать лишь кратковременные условия протекания реакции  $Mu + Kfs = Kfs + C(\psi) + H_2O$  и не отражать общих условий метаморфизма. Подобные явления наблюдались нами в туркестанском метаморфическом комплексе, в породах которого резкий спад давления также приводил к образованию калиевого полевого шпата за счет мусковита и кварца [17, 18].

В заключение, подводя итоги проведенных исследований, подчеркнем некоторые общие выводы, касающиеся методики и результатов изучения метаморфизма пород боршитской серии.

1. Породообразующие минералы переменного состава в процессе их кристаллизации и роста крупных зерен накапливают и хранят информацию о меняющихся физико-химических условиях минералообразования на каждой стадии метаморфизма.

2. Чувствительность и подвижность составов сосуществующих фаз к изменению  $T-P$  параметров метаморфизма у разных минералов разная и в порядке возрастания может быть выражена следующим рядом:  $Pl \rightarrow Cr \rightarrow Gr \rightarrow Bi$ . Наиболее информативным в этом плане является гранат, который, с одной стороны, обладает достаточно высокой чувствительностью к изменению внешних параметров минералообразования, а с другой — достаточной инертностью в изменении своего химического состава, чтобы сохранять эту информацию в течение длительного времени. Ставролит и плагиоклаз — более инертные в отношении своего состава минералы. В равновесии с гранатом они, как правило, дают высокие параметры метаморфизма, соответствующие его максимальной степени, и гораздо реже фиксируют конечные этапы. Состав биотита наиболее чувствителен и подвижен в условиях меняющегося режима температуры и давления, особенно в контактах с другими Fe-Mg минералами.  $Bi-Gr$  контактные пары обычно фиксируют последние, низкотемпературные ступени метаморфизма на его регрессивной стадии, и только во включениях в зернах других фаз и очень редко в основной массе породы биотит сохраняет свой первоначальный состав.

3. Специально проведенные исследования показали хорошую сходимость принятой системы минералогических термометров и барометров в отношении оценки  $T-P$  условий метаморфизма. При наличии достаточно корректных петрографических доказательств равновесности образования тех или иных минеральных ассоциаций разброс точек всех трех геотермобарометров не превышает точности работы каждого отдельно взятого геотермометра или барометра. Хорошая воспроизводимость геотермических трендов для параллельных обр. 248(1), 248(2) и 328(1), 328(2) свидетельствует о достаточно высокой точности микросондовых исследований и последующей расчетной обработки результатов измерений.

4. Точки взаимосвязанных величин температуры и давления для краевых и центральных участков зональных зерен минералов, для их включений и непосредственных контактов, а также полученные по разным геотермобарометрам образуют на  $P-T$  диаграмме закономерный тренд сопряженного изменения температуры и давления, характеризующий эволюцию физико-химических условий метаморфизма в процессе образования и развития данного метаморфического комплекса.

5. Для каждого конкретного образца пород боршитской серии Северного Памира тренды прогрессивного и регрессивного изменения термодинамических параметров метаморфогенного минералообразования совпадают, что свидетельствует о постоянстве

древнего теплового потока в данном участке земной коры либо о кратковременности рассматриваемых процессов.

6. В целом для древнейших пород зоны Северного Памира (боршитской серии) намечается двухактный метаморфизм прогрессивно-регрессивного типа с параметрами  $T = 440-625^{\circ}\text{C}$ ,  $P = (0,6-8,0) \cdot 10^8 \text{ Па}$  на первом этапе и  $T = 440-620^{\circ}\text{C}$ ,  $P = (0,2-4,3) \cdot 10^8 \text{ Па}$  — на втором. В промежутке между этими этапами вследствие тектонических нарушений в центральной и юго-западной частях зоны произошло изменение древнего геотермического градиента (теплового потока) в сторону более низких давлений и более высоких температур.

7. Предварительные данные о флюидном режиме метаморфизма пород боршитской серии свидетельствуют об относительно "сухой" обстановке в период становления рассматриваемого комплекса с  $P_{\text{H}_2\text{O}} \approx 0,6 \cdot 10^8 \text{ Па}$ .

8. Метод детального микрозондового анализа составов сосуществующих минералов переменного состава в совокупности с методами парагенетического анализа и минералогической термо- и барометрии позволяет на основе принципа локального термодинамического равновесия Д.С. Коржинского [8] изучить физико-химические условия метаморфических процессов, оценить предельные параметры глубинного минералообразования, проследить их эволюцию на разных стадиях развития региона. В сочетании со структурно-тектоническими и геотермическими исследованиями этот метод открывает новые возможности в комплексном структурно-петрологическом изучении геологических объектов и в решении ряда общегеологических задач.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Аранович Л.Я., Подлесский К.К. Гранат-плагиоклазовый геобарометр. — Докл. АН СССР, 1980, 251, № 5, с. 1216–1219.
2. Бакиров А.Б., Добрецов Н.Л. Метаморфические комплексы восточной части Средней Азии. Фрунзе: Илим, 1972, 135 с.
3. Баратов Р.Б., Бослер Г.И., Беккер Я.А. и др. Земная кора и верхняя мантия Таджикистана. Душанбе: Дониш, 1981, 283 с.
4. Баратов Р.Б., Буданова К.Т., Буданов В.И. Докембрий Таджикистана. — Бюл. МОИП, 1977, 52, № 5, с. 113–125.
5. Власов Н.Г., Гниловский Г.В. Древнейшие метаморфические образования Северного Памира. — Тр. ВСЕГЕИ, 1970, 168, с. 84–106.
6. Волков В.Н. О происхождении пород Курговатского гранитоидного массива. — Докл. АН ТаджССР, 1959, 2, № 2, с. 21–26.
7. Карякин А.Л. Особенности докембрийского метаморфизма Северного Памира. — Докл. АН ТаджССР, 1978, 21, № 10, с. 23–27.
8. Коржинский Д.С. Теоретические основы анализа парагенезисов минералов. М.: Наука, 1973, 288 с.
9. Перчук Л.Л. Термодинамические аспекты метаморфизма. — В кн.: Метаморфическая зональность и полиметаморфические комплексы. М.: Наука, 1983.
10. Перчук Л.Л., Александров А.Л. Расчет изобарических диаграмм для двуполовчатого равновесия. — В кн.: Современные методы петрологических исследований. М.: Наука, 1976, с. 5–10.
11. Перчук Л.Л., Федькин В.В. Вывод  $P$ - $T$  диаграмм для равновесий минералов переменного состава. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1974, вып. 4, с. 162–175.
12. Перчук Л.Л., Подлесский К.К., Аранович Л.Я. Расчет термодинамических свойств природных минералов на основе принципа фазового соответствия. — Минерал. журн., 1980, 2, № 3, с. 3–17.
13. Перчук Л.Л., Кицул В.И., Подлесский К.К. и др. Эволюция метаморфизма Алданского массива. Якутск: ЯФ СО АН СССР, 1981, 63 с.
14. Перчук Л.Л., Мишкин М.А., Котельников А.Р. и др. Термодинамические условия метаморфизма пород Ханкайского массива. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1980, вып. 10, 134–170.
15. Расчленение стратифицированных и интрузивных образований Таджикистана. Душанбе: Дониш, 1976, 268 с.
16. Федькин В.В. Ставролит: Состав, свойства, парагенезисы, условия образования. М.: Наука, 1975, 272 с.
17. Федькин В.В. Катионный изоморфизм в минералах туркестанского метаморфического комплекса и условия его образования. — В кн.: V Всесоюз. симпозиум по пробл. изоморфизма. Черноголовка: ИХФ АН СССР, 1981, с. 119.
18. Федькин В.В. Неравновесные минеральные ассоциации как показатель метаморфической эволюции алюмосиликатных комплексов. — В кн.: Геология метаморфических комплексов. Свердловск: Свердл. горн. ин-т, 1982, с. 63–71.

19. *Шнип О.А.* О характере метаморфизма древних толщ юга Средней Азии. — Докл. АН СССР, 1974, 219, № 4, с. 962–965.
20. *Anderson P.A.M., Kleppa O.J.* The thermochemistry of the kyanite-sillimanite equilibrium. — Amer. J. Sci., 1969, 267, N 3, p. 285–290.
21. *Holdaway M.I.* Stability of andalusite and the aluminum silicate phase diagram. — Amer. J. Sci., 1971, 271, N 2, p. 97–131.
22. *Robie R.A., Hemingway B.S., Fisher J.R.* Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298, 15K and 1 bar ( $10^5$  Pascals) pressure and at high temperature. Wash.: US Govt Print. Office, 1978. 456 p.

УДК 551.0; 539.213.1; 661.11

М.Б. ЭПЕЛЬБАУМ

## О ПРОБЛЕМЕ ВЫБОРА МИНАЛОВ В СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВАХ

Вопрос рационального выбора мидалов в силикатных расплавах важен для проведения термодинамических расчетов. Очевидно, что подбором соответствующих мидалов можно представить систему как идеальный (или как регулярный) раствор и тем самым сильно упростить ее описание.

Однако этот вопрос не ограничивается только удобством описания системы. Он тесно связан с проблемой строения силикатных расплавов. В идеале, казалось бы, выяснение с помощью тех или иных физико-химических методов молекулярного состава расплава должно привести и к наиболее удобному, а главное, имеющему физический смысл выбору мидалов и термодинамическому описанию системы. Наконец, вопрос выбора мидалов важен для описания химического взаимодействия в расплаве, в частности процессов кристаллизации и влияния на них добавок различных компонентов. Последнее (влияние состава на порядок кристаллизации магм и фазовый состав образующихся пород) является фундаментальным вопросом для петрологии магматических пород.

О том, что в расплавах можно выделить определенные химические соединения и что расплавы целесообразно представлять в ряде случаев как растворы соответствующих силикатов, говорят авторы многих работ [1, 2, 6, 11, 14]. Естественно, что в многокомпонентном расплаве могут протекать реакции между компонентами. Однако эти реакции, видимо, проходят не до конца, так как продукты не покидают зону реакции. Сложность в данном случае заключается в том, что мы не всегда знаем, какие соединения образуются и с какой степенью полноты протекает та или другая реакция. Б.Г. Варшал и О.В. Мазурин [2] тем не менее полагают, что нельзя исключить случаи, когда константы реакций могут быть столь велики, что обеспечат близкое к 100% от теоретического образование того или иного соединения. К выводам о существовании химических соединений в расплаве неизбежно приходят петрологи и геохимики и на основе принципа максимальной полярности химических связей в минеральных равновесиях [3, 10]. Однако в практике расчетов геохимии обычно используют, например, в качестве 1 моль расплава 1 моль суммы составляющих породу минералов [8, 18] либо 1 моль суммы окислов [9]. Последнее кажется целесообразным из-за неопределенности представлений о составе соединений в расплаве. Кроме того, и на это обращалось внимание в [14], представление зависимости изменения свойств от состава, выраженного таким образом, дает нам линейные зависимости, тогда как в противном случае зависимости криволинейны и кривизна зависит от выбора состава мидалов, что может создать определенные трудности при анализе. Таким образом, мы в расчетах и в анализе диаграмм типа состав—свойство выходим из положения, не зная в действительности состава образующихся в расплаве соединений.

Различные методы исследования ведут к выводам о формировании соединений в расплавах силикатов. В качестве примеров можно привести следующие.

Б.А. Шахматкин и М.М. Шульц [11] на основе измерений ЭДС в концентрационных ячейках установили, что в расплавах силикатов натрия существуют солеобразные группировки с соотношением  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1:1$  и  $1:2$ , а Б.М. Лепинских и А.И. Манаков

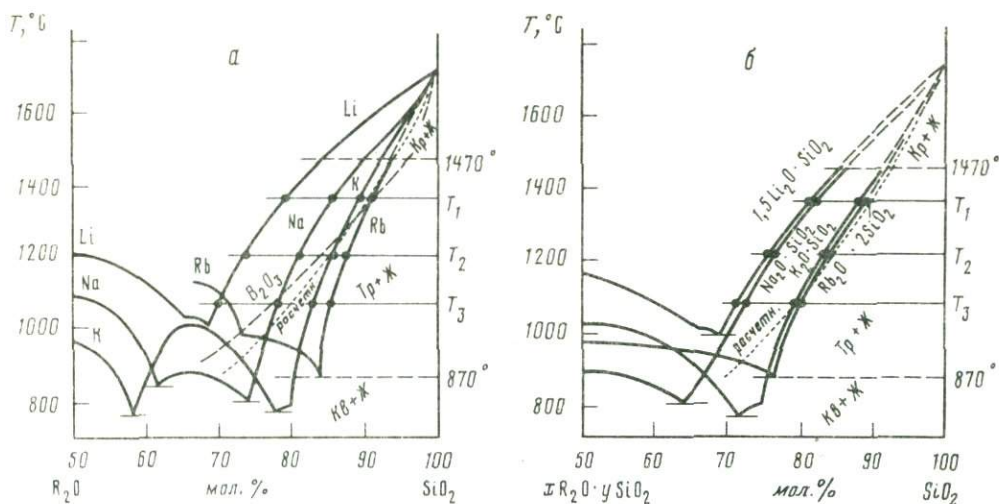


Рис. 1. Диаграммы плавкости щелочно-силикатных систем при различном выборе компонентов *a* – второй компонент – окисел  $Me_2O$ ; *б* – второй компонент – найденный минерал; для сравнения нанесены кривая плавления в системе  $B_2O_3-SiO_2$  и расчетная кривая, по И.Ф. Шредеру

[5] показали по переломам на кривых ЭДС, что в расплавах, видимо, существуют соединения  $Ca_2SiO_4$ ,  $CaSiO_3$ ,  $CaAlSi_2O_8$  и др. М.М. Шульц и Н.В. Борисова [13] методом калориметрии установили, что в борном стекле присутствуют "соединения"  $Na_2B_4O_7$ ,  $Na_2B_8O_{17}$ . Определение плотности, показателей преломления привело А.А. Лисененкова и А.И. Васильева [6], М.Б. Эпельбаума [14, 17] к выводу, что стехиометрия взаимодействия соответствует существованию химического соединения.

В работах И.Б. Бобылева и В.Н. Анфилогова [1] показано, что если вести пересчет на некие компоненты—соединения, то удастся хорошо описать кривые плавления в области  $MeO$ —ортосиликат. Однако в них не рассматривалась область высоких содержаний кремнезема. В этой области интересно рассмотреть закономерность изменения положения ликвидусных кривых в системах типа  $R_2O-SiO_2$ . На эту закономерность неоднократно обращали внимание разные авторы, в частности Л.А. Шварцман и И.А. Томилин [12]: с повышением основности окисла (понижением силы катиона) кривая ликвидуса все более "прижимается" к вертикали  $X_{SiO_2} = 1$  (рис. 1, *a*). Мы указывали ранее [14, 16], что эта закономерность соответствует закону кислотно-основного взаимодействия Д.С. Коржинского [4]. Это ярко видно было, в частности, на графике зависимости коэффициента активности в расплаве кремнеземистой фазы ( $T_r$ ) от ионной силы катиона  $z/r$  (см. [14]). Однако здесь есть противоречие, на которое мы ранее не обращали внимания. Оно заключается в том, что линия ликвидуса идеальной системы, нанесенная на ту же диаграмму Ф.И. Крачека, ложится правее всей серии линий, близко к кривой ликвидуса в рубидиевой системе. Получается, что коэффициент активности тридимита в щелочно-силикатных расплавах выше единицы, тогда как по логике кислотно-основного взаимодействия добавление сильных оснований должно снижать коэффициент активности  $SiO_2$ . В то же время если рассмотреть систему, где второй компонент не взаимодействует практически с  $SiO_2$  (система  $SiO_2-B_2O_3$ ), то кривая ликвидуса в области небольших величин  $X_{B_2O_3}$  хорошо совпадает с расчетной (идеальной) линией ликвидуса (см. рис. 1, *a*). Таким образом, положение кривых ликвидуса в щелочных системах по отношению к идеальной кривой противоречит закономерностям кислотно-основного взаимодействия. В этой работе делается попытка разобраться в указанном противоречии и путем подбора соответствующих минералов его ликвидировать.

Ранее в работе [15] мной рассматривалась возможность подбора минералов по принци-

Таблица 1

Сравнение  $\Delta H_{\text{пл}}$ , находимой по диаграмме плавкости, с табличными

Система	$\Delta H_{\text{пл}}$		Система	$\Delta H_{\text{пл}}$	
	по кривым ликвидуса $T_r$	[20]		по кривым ликвидуса	[20]
$\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$	1,776	~2	$\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$	1,168	~2
$\text{Li}_2\text{O}-(\text{SiO}_2)_2$	2,841	~4	$\text{K}_2\text{O}-(\text{SiO}_2)_2$	2,066	~4
$\text{Li}_2\text{O}-(\text{SiO}_2)_4$	4,033	~8	$\text{K}_2\text{O}-(\text{SiO}_2)_4$	3,328	~8
$\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$	1,246	~2			
$\text{Na}_2\text{O}-(\text{SiO}_2)_2$	2,096	~4			
$\text{Na}_2\text{O}-(\text{SiO}_2)_4$	3,205	~8			

Таблица 2

Энтальпия плавления тридимита, найденная из различных предположений о молекулярном составе второго компонента

Система	$\Delta H_{\text{пл}}$ по кривым ликвидуса	Система	$\Delta H_{\text{пл}}$ по кривым ликвидуса
$2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2-\text{SiO}_2$	1,464	$2\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2-\text{SiO}_2$	0,7417
$\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$	1,776	$\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$	1,168
$1,5\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2-\text{SiO}_2$	2,100	$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2-\text{SiO}_2$	1,619
$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2-\text{SiO}_2$	3,739	$\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2-\text{SiO}_2$	2,43
$\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2-\text{SiO}_2$	14,197	$\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2-\text{SiO}_2$	8,695
$2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2-\text{SiO}_2$	0,8554	$2\text{Rb}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2-\text{SiO}_2$	0,5329
$\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$	1,245	$\text{Rb}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$	0,872
$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2-\text{SiO}_2$	1,963	$\text{Rb}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2-\text{SiO}_2$	1,152
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2-\text{SiO}_2$	3,646	$\text{Rb}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2-\text{SiO}_2$	1,573
		$\text{Rb}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2-\text{SiO}_2$	3,63

пу соответствия энтальпии плавления тридимита, находимой по наклону кривых (т.е. по уравнению Шредера), табличной величине, находимой, как правило, другим, независимым методом, например калориметрическим. В этой статье частично использованы данные работы [15]. Напомним, что фактически примененная процедура равноценна предположению, что  $\Delta H_{\text{пл}}$  не зависит (не существенно зависит) от температуры.

Для начала естественно было попытаться, учитывая возможную полимеризацию молекул  $\text{SiO}_2$  в расплаве, подобрать коэффициенты, полагая, что система может быть изображена в виде  $\text{Me}_2\text{O}-(\text{SiO}_2)_n$ . Табл. 1 показывает, что эта операция лишь увеличивает расходимость и таким путем невозможно достигнуть согласия данных. В табл. 2 представлены аналогичные результаты для тридимитовой области (рассчитывались точки при 1356, 1207, 1076°С), найденные путем пересчета таким образом, что за компонент системы принимался не окисел  $\text{MeO}_2$ , а различные силикаты  $\text{Me}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ ;  $\text{Me}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ ;  $\text{Me}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$ . В этом случае удается подобрать силикаты таким образом, что  $\Delta H_{\text{пл}}$  оказывается во взятом температурном интервале (1076–1350°С) близкой к табличной (~2 ккал/моль). Наиболее близки к табличным в натриевой и калиевой системах значения  $\Delta H_{\text{пл}}$  для метасиликатов, в рубидиевой – для дисиликата. Что касается литиевой системы, то здесь довольно большая неопределенность, ортосиликат сильно занижает  $\Delta H$ , метасиликат – повышает. Для полуторного силиката значение  $\Delta H_{\text{пл}}^{\text{пл}}$  хорошо сходится с табличным. Однако соединение  $1,5\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$  не существует в системе  $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ . По-видимому, имеющийся материал отражает тот факт, что в расплаве существуют как мета-, так и ортосиликаты лития. Тогда диаграммы плавкости, изобра-

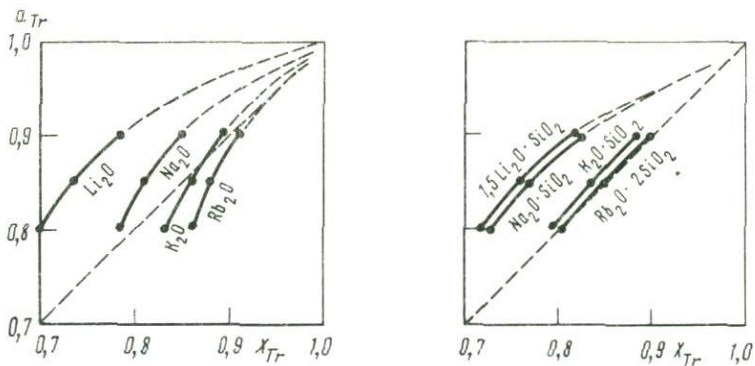


Рис. 2. Политермические кривые активности тридимита в ликвидусном расплаве

женные в соответствующих координатах (по-новому рассчитанных мольных долях), выглядят так, как показано на рис. 1, б. Интересно сравнить эти результаты с данными, ранее полученными нами путем обработки имеющихся в литературе материалов по плотности расплавов и стекол. Эти результаты приведены в табл. 3. Привлекает внимание, во-первых, достаточное сходство результатов, полученных независимыми методами — по объемным свойствам и по диаграммам плавкости. Заметим, что в калиевой системе не изучались расплавы составов, где  $K_2O : SiO_2 > 1$ . Однако в изученной области на кривых  $V_{ст} - N_{SiO_2}$  переломы в точках с соотношением компонентов 1:4 и 1:2 обнаружены не были. Второй вывод из таблицы — явная разница в картине, получаемой в стеклах и расплавах. Эта разница сводится к тому, что стекла приближаются по строению (типам химических образований в них, обнаруживаемым по характеру изменения свойств) к соединениям, соответствующим равновесной диаграмме состояния. В то же время в расплавах в силу диссоциации, видимо, фиксируются соединения, не соответствующие равновесным фазам (в малощелочной области — лишь метасиликаты щелочей, но не ди- или тетрасиликаты).

Возвращаясь к диаграмме рис. 1, б, заметим, что при сделанном выборе миналов рубидиевая и калиевая системы приблизились к идеальным, но натриевая и литиевая

Таблица 3

Состав соединений в расплавах и стеклах систем  $R_2O - SiO_2$

Система	$R_2O : SiO_2$ в стекле*	$R_2O : SiO_2$ в расплаве	
		по изучению объема (1400°С)	по анализу диаграмм плавкости (1100–1300°С)
Литиевая	1:2	1:1	1,5:1
Натриевая	1:4 и 1:2	1:1	1:1
Калиевая	1:4	1:1	1:1
Рубидиевая	1:4	—	1:2

\*По изучению объема и показателям преломления.

Таблица 4

Расчетные значения  $\Delta H^{Ab}$  в зависимости от состава второго компонента

Состав компонента	$\Delta H_{пл}^{Ab}$ , ккал/моль	Состав компонента	$\Delta H_{пл}^{Ab}$ , ккал/моль	Состав компонента	$\Delta H_{пл}^{Ab}$ , ккал/моль
$1/2 \cdot H_2O$	6,62	$2 H_2O$	3,68	$Ab \cdot 4H_2O$	3,31
$H_2O$	5,76	$4H_2O$	2,36	$Ab \cdot 2H_2O$	13,00

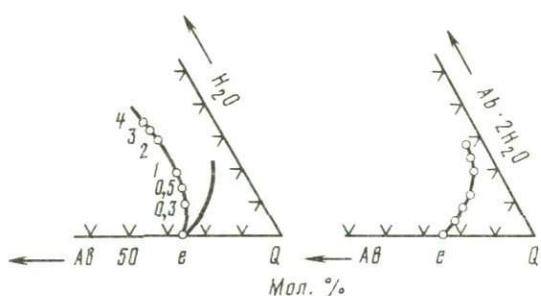


Рис. 3. Котектические кривые  $Q-Ab$  в системе с  $H_2O$ , изображенные на диаграммах с разным выбором компонента (построено по материалам [21])

(очень близкие между собой) тем не менее характеризуются значительным положительным отклонением, т.е. противоречие, на которое мы указывали, таким путем тоже не разрешилось. Очевидно, для Na- и Li-систем действует какой-то фактор, которого нет в других системах. Можно предположить, что это склонность к расслоению, которая реализуется в этих системах как метастабильная (подсолидусная) ликвация стекол. Кстати, в пользу этого предположения косвенно говорит и аналогичное расхождение расчетной кривой с ликвидусом в системе  $B_2O_3 - SiO_2$  в области, где наблюдается метастабильная ликвация. На рис. 2, где приведены политермические кривые зависимости активности кремнеземистого компонента в ликвидусном расплаве от его содержания, отчетливо видно это положительное отклонение. Для сравнения приведены аналогичные кривые, рассчитанные для диаграмм типа  $R_2O - SiO_2$ . Серия таких кривых трудно-объяснима: например, почему в рубидиевой системе отрицательное отклонение, а в натриевой — переменного знака и др.

Таким образом, использованный пересчет и способ подбора миналов, очевидно, отражает физико-химическую реальность в системе, поскольку согласуется с другими методами физико-химии. Учитывая такой вывод, мы сочли целесообразным с этими же критериями подойти к водно-альбитовому расплаву, рассчитывая получить информацию о частицах (миналах), составляющих этот расплав. В табл. 4, заимствованной из нашей работы [15], приведены результаты подбора миналов для системы  $Ab-H_2O$  на основе кривой плавления альбита. Исходные значения  $T_{пл}$  и содержания воды в расплаве заимствованы из работы К.Бернема и Р. Джонса [19],  $\Delta H_{пл}^{Ab}$  принято 13,15 ккал/моль (по [7]). Мы использовали материалы при давлении до 4 кбар и собственно влиянием давления пренебрегли. Из табл. 4 следует, что наилучшим образом значению  $\Delta H_{пл}^{Ab} = 13,15$  ккал/моль соответствует предположение о составе второго компонента  $-Ab \cdot 2H_2O$ . Этот результат достаточно неожиданный, так как такому миналу нет аналога среди высокотемпературных кристаллических веществ этой системы. В какой-то степени можно провести аналогию между миналом  $1/2 (Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2) \cdot 2H_2O$  и анальцитом  $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 2H_2O$ . Тем не менее использование такого минала позволяет описать уравнением Шредера не только плавление альбита, но и положение эвтектики в системе  $Q-Ab$ . На рис. 3 приведено положение котектики  $Q-Ab$  на диаграмме  $Q-Ab-H_2O$ . Экспериментальные точки сильно отклонены влево (в сторону альбита) по отношению к расчетной теоретической кривой. В этом собственно сказываются эффект кислотно-основного взаимодействия в системе и кислотный характер воды [14]. Рассмотрение этих же результатов в координатах  $Ab-H_2O-Q$  приводит к хорошему соответствию теоретической и экспериментальной котектик.

Материалы по плавлению  $Ab$  и смесей в системе  $Q-Ab$  получены независимым образом, разными авторами. Все это убеждает нас в целесообразности предположения об образовании в расплаве соединения  $Ab \cdot 2H_2O$ . Естественно, что предлагаемый способ определения миналов (соединений) в расплаве удобен применительно к задаче описания диаграмм плавкости, смещения котектик в результате эффекта кислотно-основного взаимодействия. Для описания других свойств могут быть полезны представления о диссоциации, полианионной структуре и т. д.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Бобылев И.Б., Анфилогов В.Н. Особенности кристаллизации силикатных расплавов и расчет кривых ликвидуса в бинарных системах. — В кн.: Исследование структуры магматических расплавов. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1981, с. 52–62.
2. Варшал Б.Г., Мазурин О.В. О роли комплексов в окисных стеклообразующих расплавах. — Физика и химия стекла, 1975, 1, № 1, с. 80–86.
3. Когарко Л.Н. Принцип полярности химической связи и его значение в геохимии магматизма. — Геохимия, 1980, № 9, с. 1286–1297.
4. Коржинский Д.С. Кислотно-основное взаимодействие компонентов в расплавах. — В кн.: Исследование природного и технического минералообразования. М.: Наука, 1966, с. 5–9.
5. Лепинских Б.М., Манаков А.И. Физическая химия оксидных и оксифторидных расплавов. М.: Наука, 1977. 190 с.
6. Лисененков А.А., Васильев А.И. Исследование взаимодействия по разрезам  $\text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{SiO}_2$  и  $\text{CaGe}_2\text{O}_4 - \text{SiO}_2$  методами физико-химического анализа. — Физика и химия стекла, 1979, № 5, с. 537–545.
7. Николаев В.А., Доливо-Добровольский В.В. Основы теории процессов магматизма и метаморфизма. М.: Госгеолтехиздат, 1961. 338 с.
8. Островский И.А., Орлова Г.П. О парциальном объеме воды в расплаве альбита. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1966, № 12, с. 118–122.
9. Перчук Л.Л. Термодинамический режим глубинного петрогенезиса. М.: Наука, 1973. 318 с.
10. Урусов В.С. Направление природных обменных реакций и сродство элементов друг с другом. — Геохимия, 1965, № 6, с. 668–673.
11. Шахматкин Б.А., Шульц М.М. Термодинамические свойства стеклообразующих расплавов системы  $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$  в интервале температур 800–1200° С. — Физика и химия стекла, 1980, № 2, с. 129–135.
12. Шварцман Л.А., Томили И.А. Кислотно-основные свойства металлургических шлаков. — В кн.: Металлургические шлаки и применение их в строительстве. М.: Госстройиздат, 1962, с. 63–80.
13. Шульц М.М., Борисова Н.В., Ведищева Н.М., Пивоварова М.М. Калориметрическое исследование стеклообразных и кристаллических боратов натрия. — Физика и химия стекла, 1979, № 1, с. 36–41.
14. Эпельбаум М.Б. Силикатные расплавы с летучими компонентами. М.: Наука, 1980. 256 с.
15. Эпельбаум М.Б. Формирование химических соединений в силикатных расплавах и их роль в магматических явлениях. — В кн.: Исследование структуры магматических расплавов. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1981, с. 33–40.
16. Эпельбаум М.Б., Кузнецов А.Д. О котектических отношениях в закрытой трехкомпонентной системе и эффекте кислотно-основного взаимодействия компонентов в расплавах. — Геохимия, 1980, № 4, с. 513–519.
17. Эпельбаум М.Б., Салова Т.П. Мольные объемы и показатели преломления водосодержащих алюмосиликатных стекол. — Тр. Гос. ин-та стекла, 1978, № 2, с. 65–70.
18. Burnham C.W. Water and magmas: a mixing model. — Geochim. et cosmochim. acta, 1975, 39, N 8, p. 1077–1084.
19. Burnham C.W., Jahns R.H. A method for determining the solubility of water in silicate melts. — Amer. J. Sci., 1962, 260, N10, p. 721–745.
20. Robie R., Hemingway B., Fischer J. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298, 15 K and 1 Bar ( $10^5$  Pascals) pressure and at higher temperatures. Wash., 1978. 456 p.
21. Tuttle O.F., Bowen N.L. Origin of granite the light of experimental studies in the system  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{KAlSi}_3\text{O}_8 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ . — Geol. Soc. Amer. Mem., 1958, 74, p. 153.

## СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие . . . . .	3
<i>Зырянов В.Н.</i> Щелочные полевые шпаты: сольвус, пертиты . . . . .	5
<i>Иванов И.П.</i> Фациальный анализ кислотных метасоматитов алюмосиликатного состава на количественной основе . . . . .	11
<i>Корольков Г.Я.</i> Режим работы кислородных буферов в установках высокого газового давления . . . . .	41
<i>Куршакова Л.Д.</i> Свойства борных гидротермальных растворов . . . . .	51
<i>Куршакова Л.Д., Тихомирова В.И.</i> Экспериментальное исследование проблемы связи боросиликатной минерализации с магматизмом . . . . .	57
<i>Некрасов И.Я., Бушуева Е.Б.</i> Особенности изоморфизма в минеральных и синтетических соединениях группы шпинели по данным ИК-спектроскопии . . . . .	76
<i>Перчук Л.Л.</i> Система щелочной базальт–вода. I. Анализ продуктов опытов вблизи ликвидуса при $P = 15$ кбар . . . . .	103
<i>Аранович Л.Я.</i> Биотит-гранатовые равновесия в метапелитах. I. Термодинамика твердых растворов и минальных реакций . . . . .	121
<i>Федькин В.В., Яковлева Л.Ю.</i> К вопросу об использовании силиката глинозема в петрологических исследованиях . . . . .	137
<i>Покровский В.А., Иванов И.П.</i> Фазовые диаграммы состояния модельных гидротермальных систем. I. Система $Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ . . . . .	143
<i>Салова Т.П., Эпельбаум М.Б., Тихомирова В.И., Романенко И.М., Ахмеджанова Г.М.</i> Методика анализа микроколичеств петрогенного вещества из флюидного раствора . . . . .	161
<i>Сипавина Л.В., Плюснина Л.П.</i> Синтез и параметры элементарной ячейки амфиболов тремолит-паргаситовой и тремолит-чермакитовой серий . . . . .	165
<i>Федькин В.В., Гирнис А.В., Яковлева Л.Ю.</i> Термодинамические условия образования древнейших метаморфических толщ Северного Памира . . . . .	172
<i>Эпельбаум М.Б.</i> О проблеме выбора миналов в силикатных расплавах . . . . .	214

Зырянов В.Н. Щелочные полевые шпаты: сольвус, пертиты. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1983, вып. XI .

Области распада твердого раствора (сольвуса) изучены в группе щелочных полевых шпатов в стабильной и метастабильной областях существования санидиновой и микроклиновой серий. Впервые экспериментально изучен сольвус для ортоклазовой серии. Сравнивается влияние структурного состояния и нестехиометрии состава полевых шпатов на пределы сольвуса. Построена кривая стабильного сольвуса для трех серий щелочных полевых шпатов. Выведены уравнения, позволяющие оценивать структурное состояние щелочных полевых шпатов ( $\Delta bc$ ) по обратным углам элементарной ячейки  $a^*$  и  $r^*$  для натриевых и калиевых фаз пертитов. Рассмотрена эволюция структурного состояния фаз в пертитах из различных природных объектов. Показана возможность использования составов равновесных фаз пертитов для приближенной оценки температуры. Табл. 1. Ил. 3. Библиогр. 25 назв.

УДК 550.4+552.1+553.22

Иванов И.П. Фациальный анализ кислотных метасоматитов алюмосиликатного состава на количественной основе. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1983, вып. XI .

Разработан метод количественного физико-химического моделирования зональности в открытых системах при окислительных изменениях вмещающих пород. Метод основан на принципах локальных равновесий, дифференциальной подвижности компонентов и кислотно-основного взаимодействия между воздействующим раствором и исходной породой, которые выдвинуты Д.С. Коржинским при описании теоретических основ метасоматической зональности. Выведены главные типы метасоматических колонок кислотной стадии в породах алюмосиликатного состава в температурном интервале 100–550° С при давлениях раствора (флюида) 250–1000 бар. Табл. 11. Ил. 7. Библиогр. 13 назв.

УДК 550.89+541.127

Корольков Г.Я. Режим работы кислородных буферов в установках высокого газового давления. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1983, вып. XI .

Приведены данные исследования режима работы кислородных буферных систем на установках высокого газового давления в температурном интервале 800–1200° С при 5–6 кбар общего давления. Изучены буферные реакции  $3Fe_2SiO_4 + O_2 = 2Fe_3O_4 + 3SiO_2$ ;  $Ni + 0,5 O_2 = NiO$ ;  $3Fe + 2O_2 = Fe_3O_4$ . Экспериментально установлена принципиальная возможность использования подобных буферов в условиях газовых сосудов высокого давления. Разработана методика проведения опытов и даны конкретные рекомендации проведения экспериментов при летучести кислорода, фиксируемой буферами кварц + фаялит + магнетит, никель+бунзениит и железо+магнетит. Табл. 1. Ил. 4. Библиогр. 7 назв.

Удк. 550.41:551.2+541.8

Куришкова Л.Д. Свойства борных гидротермальных растворов. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1983, вып. XI .

Приведены данные, характеризующие свойства бинарных водных растворов борной кислоты. В области концентрации 0,1–10 моль  $H_3BO_3/1000$  г  $H_2O$  коэффициенты активности  $H_3BO_3$  близки к единице. Для этой области правомерен термодинамический расчет боросиликатных минеральных равновесий при допущении идеальности гидротермальных растворов борной кислоты с активностью  $H_3BO_3$ , равной ее мольной доле. Табл. 4. Ил. 4. Библиогр. 10 назв.

УДК 552.11:553.637+552.322

Куришкова Л.Д., Тихомирова В.И. Экспериментальное исследование проблемы связи боросиликатной минерализации с магматизмом. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1983, вып. XI .

Возможности и условия дифференциации гранитоидных магм, обогащенных бором, подтверждаются расслоением стекол в системе  $B_2O_3$ –*Кв*–*Кшш*. Подтверждается предположение о связи скарново-боросиликатного месторождения с ликвидационным отщеплением алюмоборосиликатных расплавов в процессе эволюции гранитного магматизма, дающих растворы, обогащенные летучими компонентами, калием, бором и металлами. Табл. 3. Ил. 9. Библиогр. 25 назв.

Некрасов И.Я., Бушуева Е.Б. Особенности изоморфизма в минеральных и синтетических соединениях группы шпинели по данным ИК-спектроскопии. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1983, вып. XI .

Осуществлен синтез соединений группы шпинели в шести изоморфных рядах системы  $Mg-Fe^{2+}-Al^{3+}-Cr^{3+}-O$  и получены их эталонные ИК-спектры. Выявлены зависимости положения полос поглощения  $\nu_1-\nu_4$  на ИК-спектрах шпинелей от их состава, характера изоморфизма и степени обращенности. Эти зависимости использованы при изучении хромшпинелидов из гипербазитовых массивов Урала, кимберлитовых трубок Якутии и включений в алмазах. Установлены закономерности изменения состава шпинелей в процессе эволюции базит-гипербазитовой магмы и предложен метод оценки физико-химических условий образования шпинельсодержащих пород — их хромистости, глиноземистости, температуры кристаллизации и величины  $f_{O_2}$ . Даны практические рекомендации по использованию разработанного экспресс-метода для геологического картирования базит-гипербазитовых массивов. Табл. 12. Ил. 19. Библиогр. 34 назв.

УДК 552.3; 550.360; 542.58

Перчук Л.Л. Система щелочной базальт–вода. I. Анализ продуктов опытов вблизи ликвидуса при  $P = 15$  кбар. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1983, вып. XI .

Эксперименты проведены в аппарате цилиндр–поршень в интервале температуры 980–1300° С, т. е. от сухой системы до водонасыщенной. В качестве исходного материала использовали природный щелочной базальт следующего химического состава (в вес. %):  $SiO_2-49,73$ ;  $TiO_2-2,10$ ;  $Al_2O_3-15,82$ ;  $Fe_2O_3-9,57$ ;  $MgO-6,40$ ;  $MnO-0,16$ ;  $CaO-9,30$ ;  $Na_2O-3,45$ ;  $K_2O-1,34$ ;  $P_2O_5-0,33$ ; сумма — 99,05. Температура сухого ликвидуса при давлении 15 кбар равна 1290, а водонасыщенного ликвидуса ~ 1010° С. Подход к ликвидусу со стороны солидуса и со стороны расплава невозможен при содержании в расплаве более 6 вес.%  $H_2O$ . Развита методика оценки ликвидуса подходом со стороны солидуса по изучению зональности клинопироксена ( $Srx$ ): с приближением к ликвидусу в твердом растворе  $Srx$  возрастает концентрация молекулы Чермака  $FeAl_2SiO_6$ , зерна  $Srx$  становятся все более однородными, а на самом ликвидусе — весьма однородными. Исчезновение  $Srx$  совпадает с гомогенизацией его зерен. Эти два признака приняты в качестве критерия ликвидуса при переменном содержании воды в расплаве. Проверка этого признака проведена на изотерме 1170° С подходом с двух сторон при концентрации воды около 5 вес.%. Растворимость воды в насыщенном расплаве, т. е. при появлении избыточной флюидной фазы, около 20 вес.%. Табл. 3. Ил. 11. Библиогр. 10 назв.

УДК 552.11:536

Аранович Л.Я. Биотит-гранатовые равновесия в метапелитах. I. Термодинамика твердых растворов и минеральных реакций. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1983, вып. XI .

Детально рассмотрены термодинамические свойства твердых растворов породообразующих минералов среднетемпературных метапелитов: граната, биотита, мусковита, плагиоклаза и калиевого полевого шпата. С помощью биотит-гранатового геотермометра и гранат-плагиоклазового геобарометра оценены значения  $T$  и  $P$  минеральных равновесий для 26 образцов биотит-гранат-мусковитовых пород. На основе метода фазового соответствия выведены уравнения температурной зависимости свободной энергии Гиббса шести минеральных реакций с участием биотита и граната, которые могут быть использованы для оценок  $T$ ,  $P$  и летучести  $H_2O$  в метаморфическом флюиде. Табл. 3. Ил. 4. Библиогр. 50 назв.

УДК 552.3+550.41+549.613

Федькин В.В., Яковлева Л.Ю. К вопросу об использовании силиката глинозема в петрологических исследованиях. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1983, вып. XI .

Обсуждаются вопросы применимости экспериментальных и природных данных по устойчивости полиморфных модификаций силиката глинозема к изучению физико-химических условий метаморфизма высокоглиноземистых комплексов. Показано, что существующий большой разброс и противоречивость результатов по стабильности кианита, силлиманита и андалузита обусловлены прежде всего существованием дополнительных (кроме перечисленных) фаз или разновидностей силиката глинозема —  $X$ -андалузита, фибролита и т. п., а также

наличием существенных химических примесей в основных полиморфных модификациях  $Al_2SiO_5$ . Расчеты показывают, что влияние этих факторов может быть весьма значительным. Так, например, по данным термохимических измерений энтальпий перехода фибролита в кинанит поле его устойчивости по сравнению с областью стабильности сидлиманита расширяется на  $3 \cdot 10^8$  Па при  $T = 400-600^\circ$  С и на  $200^\circ$  С при  $P \leq 2,5 \cdot 10^8$  Па. Рассматриваются вопросы низкотемпературного образования полиморфов  $Al_2SiO_5$  в метасоматических процессах стадии кислотного выщелачивания. Ил. 2. Библиогр. 24 назв.

УДК 550.89

*Покровский В.А., Иванов И.П.* Фазовые диаграммы состояния модельных гидротермальных систем. I. Система  $Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ . — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1983, вып. XI.

С использованием согласованных термохимических данных для минералов и частиц водного раствора рассчитана фазовая диаграмма состояния (ФДС) системы  $Al_2O_3-SiO_2-H_2O$  для области температур  $25-300^\circ$  С при давлении насыщенного пара воды. Под ФДС понимается совокупность диаграмм типа  $T-P, T-X, T-\mu_i, \mu_i-X, \mu_i-\mu_j$ , описывающая исчерпывающим образом фазовые соотношения в системе. В терминах ФДС выполнен анализ граничных условий протекания ионно-минеральных реакций различного типа. С помощью диаграмм  $\mu_{H^+} - X$  исследована специфика фазовых соотношений в зависимости от кислотности растворов. Полученная ФДС системы  $Al_2O_3-SiO_2-H_2O$  является основой для рассмотрения модельных систем более сложного состава и условий образования минералов в природных условиях. Табл. 5. Ил. 9. Библиогр. 37 назв.

УДК 553.216+543.32+543.422.8

*Салова Т.П., Эпельбаум М.Б., Тихомирова В.И., Романенко И.М., Ахмеджанова Г.М.* Методика анализа микроколичеств петрогенного вещества из флюидного раствора. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1983, вып. XI.

Разработана методика анализа на все петрогенные компоненты флюида, формирующиеся в модельных опытах по флюидно-магматическому взаимодействию. Она основана на последовательном отборе флюида, сплавлении сухого его остатка с метаборагом лития ( $LiBO_2$ ) в соотношении 1:3 до образования однородного стекла и последующем анализе флюида методом локального рентгеноспектрального анализа. Проверка методики и подборка оптимального соотношения разбавления с  $LiBO_2$  была проведена на стандартных образцах СТ-1А (гранит) и СТ-1А (гралп). Сходимость химического анализа микропробы стандарта и рентгеноспектрального анализа достаточно хорошая. Сравнение анализа флюида, выделяющегося из расплава в контрольных опытах, показало, что воспроизводимость результатов хорошая. Табл. 4. Библиогр. 13 назв.

УДК 541.621.9

*Сипавина Л.В., Плюснина Л.П.* Синтез и параметры элементарной ячейки амфиболов тремолит-паргаситовой и тремолит-чермакитовой серий. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1983, вып. XI.

Амфиболы серий тремолит-паргасит и тремолит-чермакит синтезированы в гидротермальных условиях при  $t = 800-850^\circ$  С и  $P = 4-7$  кбар. Характер изменения параметров элементарной ячейки амфиболов обеих серий идентичен: параметры  $a, b$  и объем  $V$  уменьшаются с уменьшением количества тремолита в твердом растворе, параметры  $c$  и  $\beta$  практически постоянны. Зависимость объема элементарной ячейки от состава амфиболов обеих серий отклоняется от линейной, что свидетельствует о неидеальном поведении тремолит-паргаситовых и тремолит-чермакитовых твердых растворов. Табл. 6. Ил. 3. Библиогр. 14 назв.

УДК 552.11:536

*Федькин В.В., Гирнис А.В., Яковлева Л.Ю.* Термодинамические условия образования древнейших метаморфических толщ Северного Памира. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1983, вып. XI.

На основе детального парагенетического анализа минеральных ассоциаций и большого числа (свыше 600) микронзондовых анализов составов сосуществующих минералов впервые приводятся данные о физико-химических условиях метаморфизма древнейшей толщи Северного Памира — боршиской серии. Изучение химического состава породообразующих минералов по профилям через зональные зерна, по минеральным включениям и в

непосредственных контактах позволило проследить эволюцию термодинамических условий метаморфизма, оценить максимальные его параметры (при  $T = 600-630^\circ \text{C}$  и  $P = 8 \cdot 10^8 \text{ Па}$ ), определить геотермические тренды прогрессивной и регрессивной стадий. В метаморфических комплексах боршитской серии наиболее отчетливо проявлена регрессивная стадия метаморфизма от высокотемпературной части эпидот-амфиболитовой до зеленосланцевой фации ( $T = 450-600^\circ \text{C}$  и  $P = (0,5-1,0) \cdot 10^8 \text{ Па}$ ). Следы прогрессивного этапа сохранились лишь в виде редких реликтов минералов специфического состава в наиболее свежих породах. Предварительная оценка режима воды показывает, что на заключительной фазе метаморфизма  $P_{\text{H}_2\text{O}} = (0,6 - 0,7) \cdot 10^8 \text{ Па}$ . Табл. 4. Ил. 6. Библиогр. 22 назв.

УДК 551.0; 539.213.1; 661.11

Эпельбаум М.Б. О проблеме выбора миналов в силикатных расплавах. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1983, вып. XI.

Установление характера химических соединений в расплавах важно для интерпретации структуры расплава и для термодинамического описания. В работе использован метод подбора миналов путем сравнения энтальпии плавления одного из компонентов, найденной по экспериментальным кривым плавления по наклону прямой  $1/T - \lg X$ , с табличными данными. В щелочно-силикатных системах в области кристаллизации тридимита найдены миналы  $\text{K}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{Rb}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ . В системе альбит-вода установлен минал  $\text{Ab} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Использование этого минала и пересчет системы  $Q-\text{Ab}-\text{H}_2\text{O}$  на систему  $Q-\text{Ab}-\text{Ab} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  дает хорошую сходимость положения котектики  $Q-\text{Ab}$  с расчетной по уравнению Шредера. Табл. 4. Ил. 3. Библиогр. 21 назв.

3р. 60 к

18458