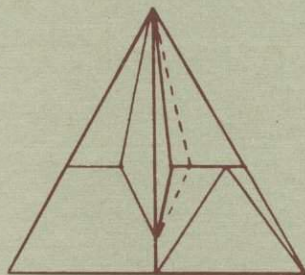


ISSN 0320-6386

**ОЧЕРКИ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ
ПЕТРОЛОГИИ**



АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ МИНЕРАЛОГИИ

ОЧЕРКИ
ФИЗИКО—ХИМИЧЕСКОЙ
ПЕТРОЛОГИИ
(МАГМАТИЗМ, МЕТАМОРФИЗМ, МАНТИЯ)

Выпуск XVI

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

18462



ИЗДАТЕЛЬСТВО "НАУКА"

Москва 1991



Очерки физико-химической петрологии. Вып. XVI: Магматизм, метаморфизм, мантия. - М.: Наука, 1991. - 304 с. ISBN 5-02-003194-1.

Институт экспериментальной минералогии АН СССР представляет итоги последних экспериментальных и теоретических исследований в области магматизма, метаморфизма и мантийных процессов. Приведены данные по плавлению и взаимоотношению минералов в глубинных породах, по процессам гранитизации и свойствам силикатных расплавов, по устойчивости парагенезисов минералов и P - T условий образования метаморфических пород. Сборник рассчитан на широкий круг геологов, геохимиков и петрологов, занимающихся изучением эндогенных процессов, магматических природных систем и метаморфических комплексов.

Рецензенты:

член-корр. А.А. Маракушев

д-р геол.-мин. наук К.И. Шмулович

The USSR's Academy of Sciences Institute of Experimental Mineralogy presents its latest experimental and theoretical efforts from the field of magmatism, metamorphism, and mantle processes. These involve new data on melting of minerals and their relations within the deep-seated rocks, on granitization processes and distinguishing features of silicate melts, on the stability of mineral parageneses and P - T formation conditions of metamorphic rocks. The present volume will be of interest to geologists, geochemists, and petrologists who do research on endogenic process, magmatic natural systems, and metamorphic complexes.

1804020000-112

О ————— 411-90, II пол. © Издательство "Наука", 1991

042(02)-91

ISBN 5-02-003194-1

Предисловие

Очередной сборник трудов сотрудников Института экспериментальной минералогии посвящен проблемам мантийных процессов, магматизма и метаморфизма. Эти направления традиционно развиваются в ИЭМ АН СССР как в теоретическом, так и в экспериментальном плане. Многие вопросы находят свое продолжение в исследованиях прикладного характера, связанных с оценкой физико-химических условий эндогенного минералообразования и сопряженного с ним рудогенеза, с закономерностями эволюции термодинамических параметров метаморфизма и магматизма, с тесным переплетением этих процессов.

Рассматривая проблему зарождения магматических расплавов в недрах Земли, их эволюцию, дифференциацию, насыщенность полезными компонентами, нельзя обойтись без исследования модельных флюидно-силикатных систем. Присутствие в природных расплавах воды, углекислоты, солевой нагрузки существенно меняет физико-химические свойства магматических систем, приводит порой к противоречивым выводам об условиях их образования, не укладывающимся в рамки обычных концепций. Так, например, экспериментальные данные по плавлению в многокомпонентной флюидно-силикатной системе широкого состава, полученные М.Б.Эпельбаумом и М.В.Боголеповым, совершенно неожиданно приводят авторов к выводу о возможности образования гранитных расплавов в базальтовой (бескварцевой) системе за счет привноса флюидом кремнекислоты и щелочей. Данные по изучению влияния субстрата и флюида на состав выплавов позволяют выдвинуть альтернативную гипотезу формирования древних гранитоидных комплексов, по-новому взглянуть на процесс гранитизации пород под воздействием глубинного флюида.

В связи с большой ролью флюида в эволюции магматических систем особое значение приобретают физико-химические свойства воды — главного компонента трансмагматических потоков. Взаимодействие магм различного состава с водой во многом определяет направление их эволюции, способность экстракции рудных компонентов и другие важные параметры. Одна из таких моделей для системы кислый силикатный расплав-вода предложена М.Б.Эпельбаумом и А.С.Чехмиром. Модель основана на взаимодействии альбитового расплава с молекулярной и гидроксильной водой и на эффекте перехода алюминия из одной координации в другую.

Одной из важнейших в современной геологии является проблема происхождения лампроитов, их генетической связи с кимберлитами. Эксперименты, проведенные В.Н.Зыряновым и А.Д.Эдгаром, показали,

что при дифференциации расплавов сложного карбонат-силикатного расплава, исходным субстратом которых могли быть флогопит-карбонатные породы мантии, возможно отделение лампроитовой жидкости. Спыты проводились на смесях природного лампроита и кимберлита с естественным содержанием летучих компонентов при давлении 20 кбар, т.е. в условиях, максимально приближенных к природным. Сопоставление полученных данных с природными взаимоотношениями в лампроитовых и кимберлитовых телах из разных районов мира показало, что наличие в продуктах опытов двух закалочных жидкостей существенно карбонатного и силикатного составов свидетельствует о возможности отделения лампроитов при дифференциации расплавов сложного карбонат-силикатного расплава.

В связи с изучением закономерностей глубинного магматизма новые экспериментальные и теоретические данные получены Ю.А.Литвином. В двух статьях на эту тему, представленных в сборнике, подведены итоги многолетних исследований перидотит-пироксенит-эклогитовой системы. На основе данных о плавкости в многокомпонентных минеральных системах выполнено модально-минералогическое обобщение пород гранат-перидотитовой фации верхней мантии, изучены составы первых выплавов и первых кристаллизующихся фаз, показано избирательное влияние железистого и натриевого компонентов на ликвидусные отношения минералов гранатового лерцолита. Доказана перитектическая природа ликвидуса фундаментальной системы гранат-перидотитовой фации - оливин-ортопироксен-клинопироксен-гранат. Полученные экспериментальные и теоретические данные с учетом природных взаимоотношений пород гранат-перидотитовой фации легли в основу разработанной схемы генетических связей в этой группе пород верхней мантии.

Третьим, завершающим, разделом сборника является блок статей, посвященных проблеме эволюции метаморфизма. Развиваемая в ИЭМ АН СССР в течение ряда лет концепция детального микросондового изучения химического состава главных породобразующих минералов на основе согласованных систем экспериментально и теоретически изученных минералогических геотермометров и геобарометров привела сотрудников лаборатории метаморфизма к интересным выводам о ходе эволюции физико-химических условий метаморфизма в различных участках земной коры. В сборнике приводятся результаты экспериментального изучения отдельных минеральных равновесий, используемых в качестве геологических термометров (статья И.В.Лаврентьевой и Л.Л.Перчука) и барометров (статья А.А.Графчикова и В.И.Фонарева). Исследования проведены в широком диапазоне температур, давления и составов сосуществующих силикатов. Термодинамическая обработка экспериментальных данных позволила авторам вывести надежно обоснованные термодинамические

модели твердых растворов ортопироксена, граната, роговой обманки, плагиоклаза с учетом влияния на распределение изоморфных элементов примесных компонентов.

Представляя самостоятельный интерес, эти экспериментальные данные органически входят в целый круг расчетных и экспериментально изученных равновесий, представляющий собой внутренне согласованную систему минералогических геотермобарометров для оценки P - T условий метаморфизма широкого спектра горных пород. Примеры использования этой системы на конкретных метаморфических комплексах читатель может найти в статьях В.В.Федькина с соавторами, Т.В.Гери, а также Л.Я.Арановича и В.В.Федькина.

В первой из них анализируется термодинамический режим метаморфизма Гуляйпольской структурной зоны Украинского щита нижнепротерозойского возраста. Определена прогрессивная и регрессивная направленность процессов метаморфизма на разных стадиях геологического развития региона. Оценены параметры древнего геотермического градиента, направленность его изменения и показано, что в отличие от градиента древних щитов в Гуляйпольской структурной зоне фиксируется его снижение, характерное для складчатых областей земной коры.

В статье Т.В.Гери разрабатывается новый подход сопряженного изучения P - T параметров метаморфизма и количественных соотношений минералов в дивариантных парагенезисах при фиксированном валовом составе системы. Новый метод позволяет успешно интерпретировать сложные реакционные структуры в метапелитах гранулитовых комплексов в терминах P - T условий метаморфизма.

В статье Л.Я.Арановича и В.В.Федькина авторы пытаются сопоставить P - T параметры метаморфизма двух комплексов Западных Карпат. Проанализированы количественные ограничения, накладываемые на метод геотермобарометрии за счет разных соотношений минералов в породе и их различной реакционной способности.

Таким образом, как в статьях метаморфического цикла, так и в разделах, посвященных мантийным процессам и магматизму, авторы и составители сборника старались выдержать логическую преемственность представляемого материала, их взаимообусловленность и взаимосвязь. Насколько это удалось - судить читателю. Возможно, что отдельные исследования еще не завершены или итоги их были частично опубликованы ранее. Тем не менее нам кажется, что только комплексный подход к решению тех или иных геологических задач способен привести к успеху.

М.Б. ЭПЕЛЬБАУМ, М.В. БОГОЛЕПОВ

**ПЛАВЛЕНИЕ ВО ФЛЮИДНО-СИЛИКАТНОЙ СИСТЕМЕ И МОДЕЛИРОВАНИЕ
ПРОЦЕССА ГРАНИТИЗАЦИИ**

Проблема происхождения гранитной магмы до настоящего времени остается дискуссионной. Хотя многие вопросы экспериментально и теоретически решены, тем не менее остается группа вопросов, требующих дальнейшей разработки.

В настоящее время можно считать установленным [5], что гранитоиды образуются вследствие двух главных процессов: а) взаимодействия мантийных расплавов с веществом земной коры (плавление под воздействием тепла и выделяющегося флюида, смешение магм); б) гранитизации, которая, согласно Д.С.Коржинскому, является процессом магматического замещения, происходящим под воздействием потоков трансмагматических флюидов, и характеризуется явлениями привноса и выноса компонентов в зоне гранитизации.

В обоих случаях речь идет о формировании гранитного расплава в условиях открытой системы, для которой характерны потоки флюида, о замещении исходной породы более лейкократовой магмой. Тут остается в силе вопрос, который неоднократно задавал Д.С.Коржинский, — как может производить дебазификацию породы флюид, генерированный в глубинных подкорковых зонах еще более основного состава. И хотя эвтектичность гранитного расплава и лейкократовый характер эвтектики (согласно экспериментам [7] в нее входит около 7 мас.%) *В1)* объясняют причины относительной стабильности состава гранитоидов, остаются вопросы — чем обусловлены различия гранитоидов, какова роль флюида и субстрата в обеспечении того или иного состава выплавки.

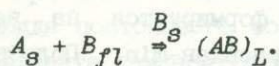
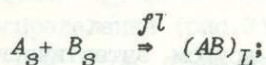
Особо интересным представляется вопрос о древнейших гранитах и способе их формирования. До сих пор существует мнение о возможности дифференциации расплавов базитового состава до гранитоидов. Зачастую в качестве доказательства приводится существование контрастных серий магматических пород, например габбро-гранитной серии. При этом предполагается, что все магмы данной серии происходят из одного эволюционирующего очага. Однако закономерности кристаллизации не могут привести к такой дифференциации. Наиболее низкотемпературной в данной бескварцевой системе может быть только базальтовая эвтектика.

Поэтому первичные граниты могли образоваться, казалось бы, лишь после формирования осадочного чехла, в котором в результате ряда процессов появился свободный кремнезем. В.А.Жариков [5, с.4]

писал: "Предпринимавшиеся попытки объяснить появление гранитных масс путем кристаллизационной дифференциации мантийных базальтовых магм оказались несостоятельными вследствие противоречий между широким распространением гранитов и крайне ограниченным количеством кремнекислого (гранитоидного) материала, которое можно было бы получить многократной и сложной сепарацией из мантийных перидотитов".

В задачи нашей работы входило экспериментальное изучение собственно процесса начального плавления в многокомпонентной флюидно-силикатной системе. Начальное плавление, как нам представляется, моделирует основной процесс парциального плавления в открытой флюидно-силикатной системе. При этом мы считали наиболее интересными опыты в условиях проработки породы раствором, моделирующим глубинный флюид, сосуществующий с основными породами, и проверку возможности гранитизации основной породы (в экспериментах использовали раскристаллизованный базальт).

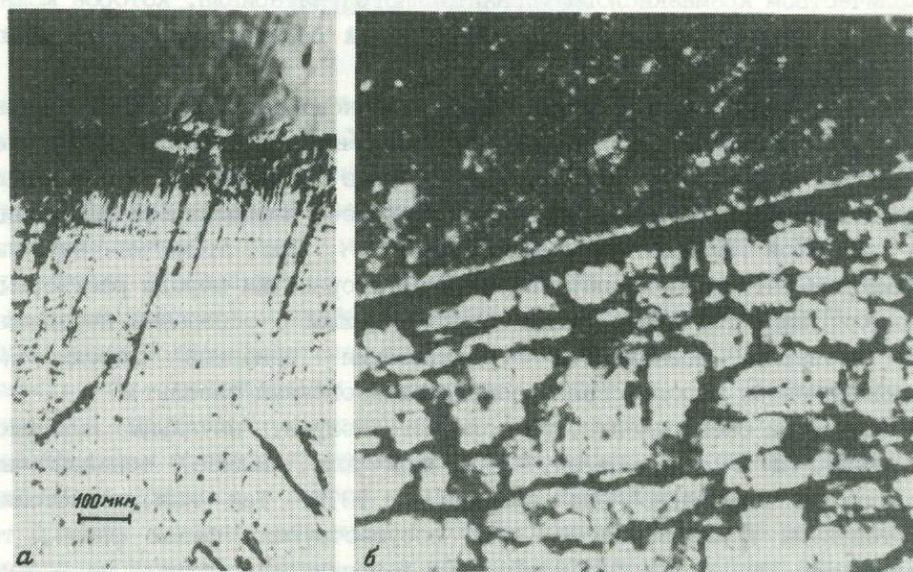
Методика эксперимента, позволяющего получить начальные выплавки в виде (и в количестве), доступном для анализа, основана на следующем (детально она описана в [3]). Так как химические потенциалы компонентов во всех сосуществующих фазах равны, то плавление зерна минерала может идти в присутствии флюида не только на контакте эвтектических зерен, но и на поверхности зерно - флюид. Это можно выразить такими уравнениями реакции образования эвтектического расплава в системе A_S-B_S-fL :



Здесь над стрелкой показана присутствующая в системе фаза. Поэтому размещая отдельные зерна минерала (мы зовем их зернами-индикаторами) в объеме, занимаемом флюидом, мы получаем при соответствующих P и T на их поверхности расплав (а после закалки - стекло), который может быть исследован с помощью рентгеновского микроанализатора.

Нетрудно видеть, что такая методика, где кристалл-индикатор плавления контактирует с гомогенным флюидом, содержащим все прочие компоненты системы, позволяет перейти от изучения простейших систем к многоминеральным, в том числе к породам во всей их природной сложности и многообразии. Здесь уместно отметить также некоторые особенности частичного плавления во флюидно-силикатной системе, поскольку приемы, используемые при применении данной методики, подчеркивают их. В присутствии флюида обеспечивается перенос всех компонентов системы по порам и трещинам породы к

Рис. 1. Фотография зерна-индикатора после опыта; николи скрещены
а - ортоклаз;
б - плагиоклаз N 5-15



отдельным зернам не контактирующих друг с другом эвтектических минералов. Благодаря этому одновременно формируется на всех эвтектических минералах соответствующий расплав-min. Подобная картина будет наблюдаться и при прохождении флюидного потока через слоистые породы, где слои отличаются составом, но, например, расплав в них одинаковый (мигматиты). Участвующий в таком процессе кристалл в результате встречной диффузии компонентов в расплаве на месте подвергается практически замещению на расплав. В этом плане термин "магматическое замещение" является очень точным, так как не только отражает геологические наблюдения, но и характеризует процесс плавления с замещением на расплав единичных зерен минералов.

Возвращаясь к методике работы с многокомпонентными расплавами, мы должны заметить, что в данном случае мы не ставили задачи описать сложную систему некими диаграммами (это далеко не всегда возможно), а в основном стремились промоделировать, воспроизвести в экспериментальных условиях процессы начального плавления в открытой системе и рассмотреть их результаты с позиции эвтектичности гранитоидов (возможность использования метода для

Таблица I

Химический состав (в мас.) материалов, использованных в работе

Материал	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	П.п.п.
Биотит- силлиманит (гнейс)	58,82	0,89	18,51	7,45	2,32	1,27	1,80	5,58	2,79
Базальт	50,86	1,00	12,40	9,68	9,14	12,5	2,70	0,95	0,99
Гранит	72,89	-	12,60	3,65	0,20	0,95	3,72	5,89	0,093

построения элементов более простых диаграмм была показана ранее в [9]). Химические составы использованных в работе материалов приведены в табл. I. На рис. I в качестве примера представлены фотографии зерен-индикаторов после эксперимента, где хорошо видно, что они оплавлены, а на шлифах выделяется достаточно мощная для анализа зона образовавшегося стекла.

Анализ проводили на рентгеновском микроанализаторе "Camebax". Условия съемки: $U = 15-20$ кВ, $I = 1,2-1,7$ нА. Анализу подвергали точки, максимально близкие к наружному краю стекла на зерне (на его срезе), выполнили 4-6 анализов, которые затем усредняли.

Следует отметить, что изменения мощности стекла (образовавшегося расплава) в зависимости от времени опыта при температурах гранитизации и $P = 5$ кбар таковы, что можно оценить скорость нарастания расплава - 3-6 мкм/ч (рис. 2). Изменение состава стекла по глубине носит характер диффузионного распределения (рис. 3).

При этом если нет мешающих факторов и сохраняется "поток" флюида постоянного состава (в опытах это достигалось применением градиента температур и размещением субстрата в зону ниже солидуса, а индикаторов - выше), то на поверхности, на границе расплав-флюид, формируется эвтектический расплав, а в глубине, естественно, - обогащенный компонентами минерала-индикатора. Степень обогащения обусловлена величиной перегрева по сравнению с солидусом. В наших опытах при перегреве около 100 и даже 150° состав расплава в глубине соответствовал, как и следовало ожидать, гранитоиду, обогащенному минералом-индикатором. Проведено несколько серий опытов, нацеленных на изучение влияния субстрата и флюида на состав первых выплавок. Рассмотрим эти результаты подробнее.

I. Влияние субстрата. Естественно, что эвтектичность (котектичность) гранитного расплава обуславливает близкие составы выплавок из самых разных субстратов, в которых содержатся Q и Fsp. В свое время именно этот факт близости составов гранитоидов послужил для Д.С. Коржинского [6] основанием для утверждения эвтектичности гранитов. И это утверждение блестяще подтвердилось

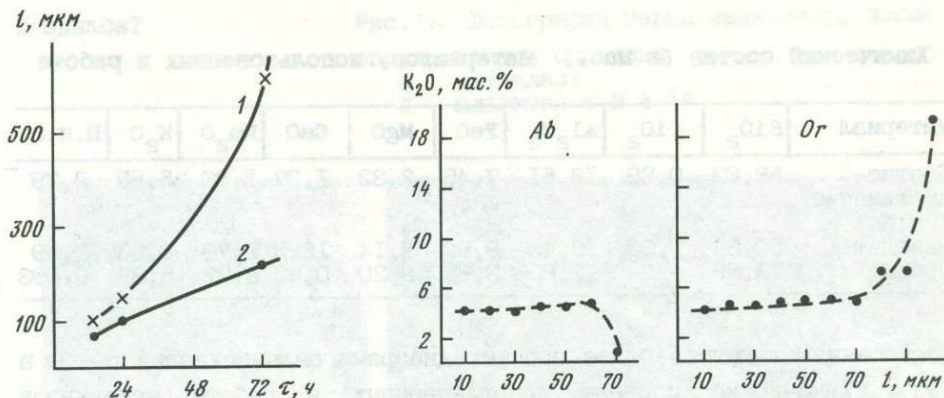


Рис.2. Зависимость мощности образовавшегося расплава от времени опыта, $P_{H_2O} = 5$ кбар, $T = 700^\circ C$

1 - на ортоклазе; 2 - на плагиоклазе N 5-15

Рис.3. Пример изменения состава (K_2O в вес.) по глубине стекла альбита (N 5-10) и ортоклаза, $P_{H_2O} = 5$ кбар, $T = 700^\circ C$

экспериментами О.Таттла и Н.Боуэна по системе $Q-Ab-Or-H_2O$ [10]. Однако получить эвтектидный расплав в многокомпонентной смеси, а тем более породе практически не удавалось. Наши методические опыты в той же системе, что изучали О.Таттл и Н.Боуэн, показали хорошую сходимость [9], поэтому мы считаем, что анализируемые стекла соответствуют расплаву-min.

Таким образом, благодаря котектичности, т.е. формированию расплава-min, влияние состава субстрата не является определяющим. Оно, вероятно, влияет на относительное содержание второстепенных компонентов - Mg, Fe, Ca. Возможен подход к min с разных сторон - от натриевого или калиевого полевого шпата. В этом отношении характерен состав первой выплавки в системе $Q-(Ab_{95}-Or_5)$, обогащенный K_2O и приближающийся к расплаву-min в тройной системе [1]. Результаты, приведенные в табл.2, показывают, что составы расплавов близки, несмотря на значительные расхождения в исходном субстрате, в частности высокое содержание в смеси темноцветных минералов.

2. Флюидный режим. По этому поводу достаточно напомнить об эффекте кислотно-основного взаимодействия в гранитоидных системах, смещения состава эвтектики в зависимости от кислотности флюида [2,7]. В данной работе мы оценили добавочно к этому влияние концентрации Na и K во флюиде (NaCl и KCl) (см. табл.2). Выяснилось, что 1N растворы NaCl и KCl дают в системе $Q-Ab-Or$

Таблица 2

Химический состав (в мас.) первичного расплава, образовавшегося на различных минеральных субстратах ($T = 730-750^{\circ}\text{C}$, $P = 5$ кбар)

№ точки на рис. 4	Субстрат	Флюид	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
1	Гнейс	H ₂ O	70,8	17,15	0,2	0,15	1,7	4,9	5,55
2	Гранит	H ₂ O	70,3	18,5	0,17	0,18	0,22	5,0	5,6
3	50% ди- оксида+ 50% (Q+ Ab+Or)	H ₂ O	70,9	17,9	0,2	0,2	0,45	5,0	5,35
4	Гранит	1n KCl	71,2	16,8	-	-	1,4	2,7	7,9
5	"	1n NaCl	68,9	19,3	-	-	0,1	7,0	4,7

Таблица 3

Условия проведения экспериментов с базальтовым субстратом и их результаты

№ оп.	Материал (субстрат+ индикатор)	P, кбар	T, °C	Время, ч	Наличие плавления
1	cFPFKMM_ Лабрадор	5	750	48	Нет
2	Базальт+ RDFKW_ Лабрадор	5	750	24	Есть
3	cFPFKMM_ Лабрадор	Сброс с 5 до 2	730	24+24	"

Таблица 4

Химический состав (в мас.) расплава (стекла), образовавшегося на плагиоклазе (Lab) в опытах с H₂O T = 730-750°C

Субстрат	P, кбар	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
Базальт	5-2	74,61± 1,0	17,52± 0,45	0,38± 0,3	0,47± 0,34	0,58± 0,16	4,08± 0,42	2,35± 0,09
"	5-3,5	74,35± 0,35	16,12± 0,20	0,03± 0,05	0,19± 0,2	0,66± 0,10	5,19± 0,49	0,44± 0,22
"	5-4,5	73,95± 0,26	16,16± 0,25	0,20± 0,08	0,0± 0,0	1,26± 0,14	5,23± 0,21	3,18± 0,18
Базальт+ кварц	5	68,50± 0,25	18,49± 0,89	0,0± 0,0	0,0± 0,0	0,40± 0,26	6,00± 0,3	4,72± 0,38

выплавки, обогащенные соответственно альбитовой или ортоклазовой составляющей в такой степени, что реально охватывают весь диапазон гранитоидов на диаграмме О.Таттла и Н.Буэна (см. табл.2; рис.4). Следовательно, природные растворы находятся, по-видимому, в этом диапазоне составов. Флюид способен регулировать состав выплавки в

значительном диапазоне, оставляя его в рамках гранитоидов, т.е. кварц-полевешатовых пород.

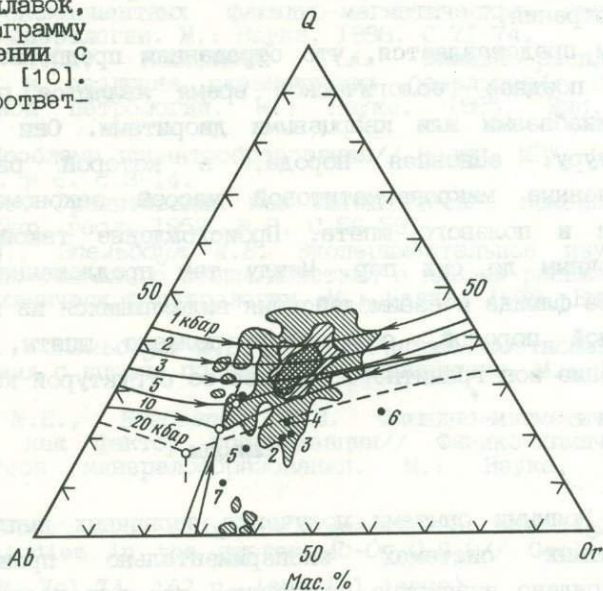
3. Гранитизация под воздействием "глубинного флюида". Так как присутствие в системе и, значит, во флюиде темноцветных не ведет к росту их количества в эвтектическом расплаве (таков уж состав эвтектики), то становится понятным, что "базальтовый" флюид с таким же успехом, как и прочие водные растворы, может производить гранитизацию там, где есть к этому необходимые условия: состав субстрата, т.е. свободный кварц и полевые шпаты, и температура $T \geq T_{\text{сол}}$. Это демонстрируется сравнением результатов следующих опытов (табл.3, 4). Система базальт-водный флюид не способна образовывать гранитный расплав (оп.1). При наличии необходимых для гранитной эвтектики компонентов (оп.2 с добавкой в систему SiO_2) тот же "базальтовый" флюид формирует расплав гранита.

Интересно также заметить, что (в случае водного флюида) получающийся "гранит" по щелочности не соответствует системе Q - полевой шпат базальта, а происходит накопление щелочей в расплаве, который приближается по составу к котектическому минимуму. На первый взгляд, кажется парадоксальным, что из базальта, где низкие содержания щелочей, образуется расплав, содержащий Na_2O и K_2O в пределах гранитных концентраций. Однако такое перераспределение щелочей в ходе частичного плавления постоянно отмечается в опытах. Очевидно, что Na_2O поступает во флюид из лабрадора, K_2O - из биотита.

Мы уже отмечали, что наличие и даже высокое содержание темноцветных минералов в системе не мешает формированию гранитной эвтектики (при наличии кварца). Иначе говоря, флюид, равновесный, например с *Bi*, *Ol*, *Di*, не поставляет их в расплав. Температура ликвидуса системы с этими минералами, очевидно, значительно выше и уже не соответствует гранитной эвтектике. Поэтому они ведут себя индифферентно в отношении расплава, формирующегося при сравнительно низких температурах. Все это объясняет, как глубинный флюид, сформировавшийся в более основных зонах Земли, производит в ходе магматического замещения и гранитизации дебазификацию пород: он ведет к выплавлению лейкократового расплава.

4. Возможность гранитизации базальта. Общие соображения о влиянии на растворимость *P* и *T* позволяют предположить, что в ходе подъема флюида, равновесного с глубинными породами, из него должны выделяться растворенные компоненты, их нормативный состав будет содержать свободный SiO_2 , обеспечивающий плавление. Надо заметить, что мы слишком мало знаем о составе флюида, находящегося в контакте с теми или иными породами. Особенно интересно было бы оценить растворимость петрогенных компонентов базальта в водном

Рис.4. Составы экспериментальных вылавок, нанесенные на диаграмму Q-Ab-Or, в сравнении с полем гранитов из [10]. Номера точек соответствуют табл.2



флюиде (может быть, водно-углекислотном) в условиях разных температур и давлений, лежащих в диапазоне между значениями солидуса базальта и гранита. Пока появились лишь некоторые данные Н.С.Горбачева и Г.А.Каширцевой [4] для флюида, растворенного с расплавом базальта при $P_{H_2O} = 5$ кбар растворов 0,1N HCl, HF и некоторых других. Такие исследования, несомненно, будут продолжены. В настоящее время данных для расчета состава выпадающих из флюида фаз недостаточно. Поэтому было целесообразно с помощью прямого опыта выяснить возможность выплавления из базальта (бескварцевого субстрата) гранитного расплава при декомпрессии. Этот процесс был смоделирован в опытах со сбросом давления в изотермических условиях и дал положительный результат (см. табл.4).

Поэтому на вопрос, который мы задавали себе при постановке этих опытов, — возможно ли образование гранитов каким-либо путем непосредственно из базальтов, можно ответить утвердительно. Принципиальная физико-химическая возможность такого процесса имеется. Дегазирующаяся планета при разгрузке флюида будет вносить в первичную земную кору основного состава необходимые компоненты и создавать на глубинах, соответствующих температуре эвтектики или несколько выше, возможность для гранитообразования. Такая схема появления первых гранитов ранее не обсуждалась, а проведенные опыты позволяют выдвинуть ее как альтернативу другим схемам, хотя

возможные масштабы развития такого процесса требуют специального рассмотрения.

Нам представляется, что отражением предполагаемых процессов в более позднее геологическое время являются породы, называемые конгадиабазами или кварцевыми диоритами. Они имеют характерную структуру: основная порода, в которой размещены участки, выполненные микропегматитовой массой закономерных прорастаний кварца и полевого шпата. Происхождение такой породы остается загадочным до сих пор. Между тем предложенная схема эволюции состава флюида и взаимодействия выделяющихся из него компонентов с основной породой, содержащей полевые шпаты, может объяснить появление зон гранитного состава со структурой конгадиабазов.

Выводы

1. Прямыми опытами получения первичных выплавов во флюидно-силикатных системах экспериментально проиллюстрировано и подтверждено известное положение, что при наличии в системе Q и Fsp , независимо от их количества, типа и содержания темноцветных минералов в смеси, выплавки, образующиеся при частичном плавлении системы, соответствуют эвтектоидному гранитному составу.

2. "Базальтовый флюид" производит подобное же действие, что обусловлено его способностью переносить компоненты системы, а состав первой выплавки и в этом случае диктуется лейкократовым характером эвтектического расплава (точнее, расплава- min).

3. Флюидный режим способен оказывать существенное влияние на состав гранита. В частности, отношение Na/K в гранитах может быть результатом не только влияния состава плавящегося субстрата, но в открытых системах, вероятно, главным образом флюидного режима (кислотность и отношение $\alpha_{Na_2O}/\alpha_{K_2O}$ во флюиде).

4. Экспериментально подтверждено предположение о возможности образования гранитных расплавов даже в бескварцевой базальтовой системе за счет привноса глубинным флюидом кремнекислоты и щелочей. На этой основе выдвинута альтернативная схема формирования древнейших гранитов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Боголепов М.В., Эпельбаум М.Б. Влияние состава флюида на плавление в системе $K8-Ab$ // Магма и магматические флюиды. Черноголовка, 1985. С.20-23.
2. Боголепов М.В., Эпельбаум М.Б. Влияние кислотности равновесного флюида на смещение неинвариантной точки в системе альбит-ортоклаз// Докл. АН СССР. 1987. Т.296, N 3. С.707-710.

3. Боголепов М.В., Эпельбаум М.Б. Метод изучения составов первых выплавок многокомпонентных флюидно-магматических систем// Эксперимент в минералогии. М.: Наука, 1988. С.71-74.
4. Горбачев Н.С., Каширцева Г.А. Флюидно-расплавное взаимодействие и эволюция океанических базальтов// Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1985. Вып. 13. С.106-111.
5. Жариков В.А. Проблемы гранитообразования// Вестн. МГУ. Сер.4. Геология. 1987. № 6. С.3-14.
6. Коржинский Д.С. Гранитизация как магматическое замещение// Изв. АН СССР. Сер. геол. 1952. № 2. С.56-59.
7. Кузнецов А.Д., Эпельбаум М.Б. Экспериментальное изучение эффекта кислотно-основного взаимодействия в кислых расплавах// Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1978. Вып. 8. С.62-75.
8. Кузнецов А.Д., Эпельбаум М.Б. Эвтектические соотношения в открытых системах с вполне подвижными компонентами. М.: Наука, 1985. 110 с.
9. Эпельбаум М.Б., Боголепов М.В. Флюидно-магматическое взаимодействие как фактор гранитизации// Физико-химический анализ процессов минералообразования. М.: Наука, 1989. С.23-37.
10. Tuttle O.F., Bowen N.L. Origin of granite in the light of experimental studies in the system $Ab-Or-Q-H_2O$ // Geol. Soc. Amer. Mem. 1958. Vol.74. 153 p. (special issue).

УДК 552.112; 546.212

М.Б.ЭПЕЛЬБАУМ, А.С.ЧЕХМИР

О МОДЕЛИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КИСЛЫХ СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВОВ С ВОДОЙ

Постоянное совершенствование физических и физико-химических методов исследования строения и свойств силикатных расплавов и стекол с летучими компонентами привело к новому витку процесса изучения структуры магматических расплавов. Многочисленные публикации на эту тему свидетельствуют, с одной стороны, о несомненном интересе и важности проблемы взаимодействия расплавов с летучими компонентами, главным образом с H_2O , а с другой - об отсутствии какой-либо единой модели, удовлетворяющей всем накопленным данным. В этом легко убедиться, ознакомившись с работами [1, 5, 6-10, 12-15].

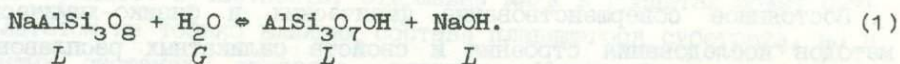
В этой статье мы ставили целью рассмотреть существующие модели взаимодействия воды с альбитовым расплавом с точки зрения их соответствия имеющимся данным о свойствах водосодержащих расплавов и стекол, провести дополнительно и включить в число этих данных анализ вязкости расплавов, позволяющий оценить степень деполимеризации, и предложить оптимальную модель, по возможности максимально учитывающую все проявления реакции взаимодействия кислого расплава с водой.

Необходимость дополнительной обработки данных о вязкостных свойствах водно-альбитового расплава вытекает из следующего. Известно и не вызывает сомнений, что растворяющаяся в кислом силикатном расплаве H_2O приводит к его деполимеризации. Снижение степени полимеризации наиболее ярко проявляется в понижении вязкости расплава при растворении H_2O . Не случайно, что именно этот факт чаще всего привлекается для демонстрации характера и степени воздействия H_2O на алюмо-кремнекислородный каркас расплава. Однако, как показано в [5] (на рис.17), понижение вязкости в системе H_2O-SiO_2 меньше, чем в подобных по составу расплавах щелочно-силикатных систем. В этом плане интересно сравнить системы альбит-вода и альбит- Na_2O . Очевидно, для корректного сравнения и выявления схемы взаимодействия связываемой воды надо учесть неполное взаимодействие растворенной воды (наличие ее в молекулярной форме).

Можно записать несколько типов взаимодействия алюмосиликатного расплава с водой. На наш взгляд, в идеале, эта реакция должна не противоречить всей сумме известных физико-химических свойств данного водосодержащего расплава, подтверждаться независимыми физическими методами и быть достаточно логичной с точки зрения общей химии.

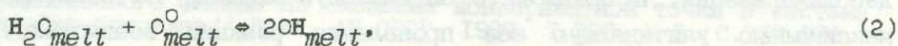
Рассмотрим вкратце на примере водно-альбитового расплава основные существующие модели, представления о взаимодействии алюмосиликата с водой.

На основе $P-V-T$ данных системы альбит-вода К.Бэрнем [8] записывает реакцию



Основной предпосылкой такой записи послужило наличие квадратичной зависимости (в области до 50 мол.) H_2O) между фугитивностью H_2O ($f_{H_2O}^m$) и ее мольной долей ($x_{H_2O}^m$): $f_{H_2O}^m = K(x_{H_2O}^m)^2$. Однако следует сразу отметить, что модель К.Бэрнема, предполагающая полную диссоциацию всей растворенной в расплаве воды (до 50 мол.), не находит подтверждения в более поздних работах многих исследователей [6,7,12,15], которые на основе спектроскопического изучения показали, что значительная часть растворенной H_2O присутствует в расплаве в недиссоциированной форме. Кроме того, подобная реакция не описывает деполимеризации алюмо-кремнекислородного каркаса расплава.

Э.Столшер в своих многочисленных работах записывает реакцию взаимодействия силикатного расплава с H_2O следующим образом:



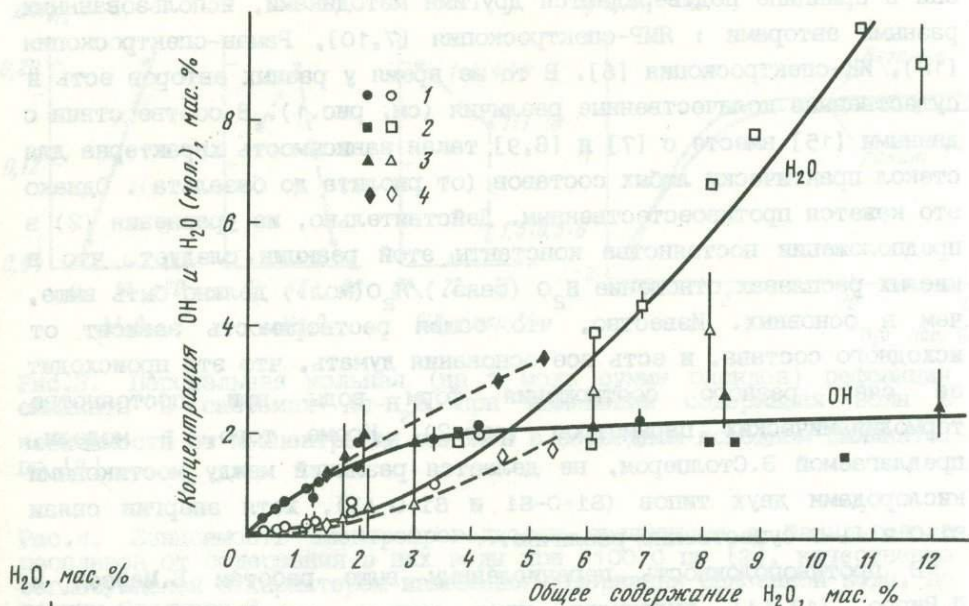


Рис.1. Распределение воды по формам OH (структурно-связанная) и H₂O (молекулярная) в зависимости от общего содержания воды в расплаве по литературным данным 1 - [15]; 2 - [6]; 3- [9]; 4 - [7]

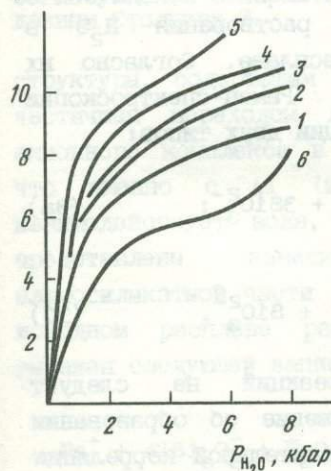


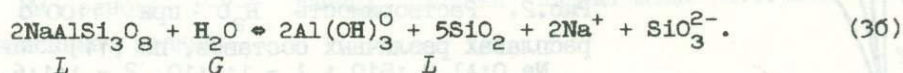
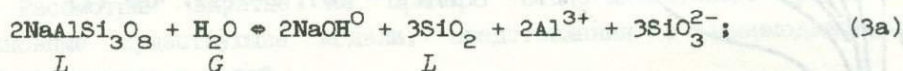
Рис.2. Растворимость H₂O при 1100°C в расплавах различных составов, по [11] Na₂O:Al₂O₃:SiO₂: 1 - 1:1:10, 2 - 1:1:6, 3 - 1:1:4, 4 - 2:1:6, 5 - 1:0:6, 6 - 0:0:1; 1-5 - 1100°C, 6 - вблизи кривой плавления

где O° означает мостиковый кислород в расплаве. Реакция (2) справедлива для всей концентрационной области H₂O, а на основе ИК-спектроскопии автору удается для каждого общего содержания H₂O в расплаве (H₂O_{tot}) определить концентрации гидроксильной (OH) и молекулярной форм H₂O. Для исследованной области содержаний H₂O (до 12 мас.%) распределение H₂O по формам представлено на рис.1. Отличительная и принципиальная особенность этого распределения заключается в постоянном и предельном уровне X_{OH} ≈ 2,4 мас.%) связанной воды при X_{H₂O_{tot}} ≥ 4-5 мас.)). Следовательно, вся вода, растворяющаяся в расплаве сверх 4 мас.)), входит в него в недиссоциированной форме.

Большой объем экспериментов и их тщательность заставляют согласиться с подобным распределением H₂O по формам, тем более что

они в принципе подтверждаются другими методиками, использованными разными авторами : ЯМР-спектроскопия [7,10], Раман-спектроскопия [12], ИК-спектроскопия [6]. В то же время у разных авторов есть и существенные количественные различия (см. рис.1). В соответствии с данными [15] вместе с [7] и [6,9] такая зависимость характерна для стекол практически любых составов (от риолита до базальта). Однако это кажется противоестественным. Действительно, из уравнения (2) в предположении постоянства константы этой реакции следует, что в кислых расплавах отношение H_2O (связ.)/ H_2O (мол.) должно быть выше, чем в основных. Известно, что общая растворимость зависит от исходного состава, и есть все основания думать, что это происходит за счет разного соотношения форм воды при постоянстве термодинамических параметров (рис.2). Кроме того, в модели, предлагаемой Э.Столпером, не делается различий между мостиковыми кислородами двух типов (Si-O-Si и Si-O-Al), хотя энергии связи Si-O и Al-O существенно различны.

В противоположность перечисленным выше работам Б.Майсен и Д.Вирго [13,14] выдвигают иную модель растворения H_2O в силикатном, в частности в альбитовом, расплаве. Согласно их представлениям, основанным на данных Раман-спектроскопии закаленных стекол, в расплаве протекают реакции двух типов:



Отметим, что форма записи этих реакций не следует непосредственно из Раман-спектров. Предположение об образовании NaOH и $Al(OH)_3$ групп делается на основе положительной корреляции между интенсивностями полос 900 и 600-660 cm^{-1} , приписываемых связям Si-O с немостиковым кислородом и общим содержанием H_2O в расплаве. Такое предположение позволяет авторам [13,14] оценивать по интенсивности соответствующих полос количество частиц SiO_3^{2-} , т.е. единиц структуры с $NBO/T = 2$, в расплавах с разным содержанием воды. Проведя подобную процедуру, Б.Майсен рассчитывает изменение NBO/T различных силикатных расплавов в зависимости от мол.) H_2O . Следует отметить, что в этих расчетах не учитывается кислород, связанный в гидрокомплексы с Na и Al. Оценка такому приему будет дана несколько ниже.

Следующая модель описана М.Б.Эпельбаумом [5]. В этой работе на основе анализа изменений показателя преломления и плотности стекол в зависимости от содержания в них воды показано, что ее растворение в расплаве связано с взаимодействием с элементом

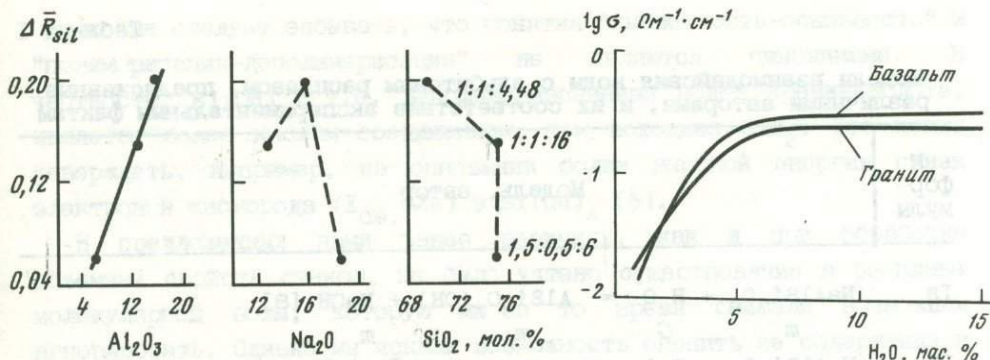
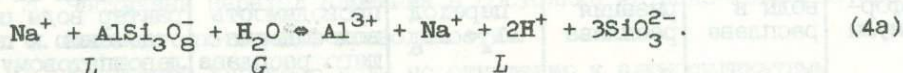


Рис.3. Парциальная молярная (на 1 моль суммы оксидов) рефракция силиката в системах $AB-H_2O$ при изменении содержания воды в зависимости от концентрации оксидов в безводном исходном силикате, по [5]

Рис.4. Зависимость электропроводности гранитного и базальтового расплавов от содержания в них воды при $1100^\circ C$ по [2], качественно согласующаяся с характером изменения содержания связанной воды, по данным Столпера Э.

структуры, содержащим ион Al^{3+} и сопровождается по крайней мере частичным переходом $Al_4^{3+} \Rightarrow Al_6^{3+}$. Катион Al^{3+} переходит из анионного комплекса в состояние катиона-модификатора. Тот факт, что именно с Al (или включающим его элементом структуры) взаимодействует вода, следует, в частности, из рис.3. На нем представлены зависимости изменения молярной рефракции алюмосиликатной части (до и после точки перелома) от содержания в исходном расплаве разных компонентов. Указанный процесс был выражен следующей записью:



Кроме того, в упомянутой работе рассматривался процесс взаимодействия расплава с водой с позиции кислотно-основного взаимодействия и было показано, что вода играет роль кислоты по отношению к алюмосиликатному расплаву и в рамках кислотно-основной модели следует записать реакцию следующим образом:



Кислотная роль воды следует из данных по относительной растворимости воды в расплавах разного состава, из анализа комплементарных пар [2] ($L_1 + fL_1 \rightleftharpoons L_2 + fL_2$) и некоторых других данных, в частности из перехода $Al_4 \Rightarrow Al_6$. Это утверждение, на первый взгляд, кажется противоречащим факту деполимеризации.

Модели взаимодействия воды с альбитовым расплавом, предложенные различными авторами, и их соответствие экспериментальным фактам

N фор- мулы	Модель, автор
Ia	$\underset{m}{\text{NaAlSi}_3\text{O}_8} + \underset{G}{\text{H}_2\text{O}} \Rightarrow \underset{m}{\text{AlSi}_3\text{O}_7(\text{OH})} + \underset{m}{\text{NaOH}} \text{ [8]}$
Io	$\underset{m}{\text{NaAlSi}_3\text{O}_8} + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{NaAlSi}_3\text{O}_8(\text{OH})^- + \text{H}^+$
II	$\underset{m}{\text{H}_2\text{O}} + \underset{m}{\text{O}^0} \rightleftharpoons \underset{m}{2\text{OH}} \text{ [15]}$
IIIa	$\underset{m}{2\text{NaAlSi}_3\text{O}_8} + \underset{G}{\text{H}_2\text{O}} \Rightarrow 2\text{NaOH} + \underset{m}{3\text{SiO}_3^{2-}} + 3\text{SiO}_2 + 2\text{Al}^{3+} \text{ [13,14]}$
IIIo	$\underset{m}{2\text{NaAlSi}_3\text{O}_8} + 3\text{H}_2\text{O} \Rightarrow 2\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{SiO}_3^{2-} + 5\text{SiO}_2 + 2\text{Na}^+$
IV	$\underset{m}{\text{NaAlSi}_3\text{O}_8} + \underset{G}{\text{H}_2\text{O}} \Rightarrow \text{Al}^{3+} + \text{Na}^+ + \underset{m}{2\text{H}^+} + 3\text{SiO}_3^{2-} \text{ [9]}$
V	$n\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow (1-m)\text{H}_2\text{O} + (n-m)\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 +$ $+ p(\text{Al,Na,H}_2)(\text{SiO}_3)_3 + (m-p)\text{NaAlSi}_3\text{O}_7(\text{OH})_2 \text{ (данная работа)}$

Таблица I (продолжение)

N фор- мулы	Соответствие экспериментальным фактам				
	две формы воды в расплаве	деполиме- ризация расплава	частичный переход $\text{Al}_4 \Rightarrow \text{Al}_6$	протонная проводимость водосодержа- щего расплава	кислотный ха- рактер воды по отношению к по- левшатовому расплаву
Ia	-	-	-	-	-
Io	-	-	-	+	+
II	+	+	-	-	-
IIIa	-	+	+	-	+
IIIo	-	+	+	-	+
IV	-	+	+	+	+
V	+	+	+	+	+

Однако не следует забывать, что понятия "кислотность-основность" и "полимеризация-деполимеризация" не являются синонимами. В частности, $\text{Si}(\text{OH})_4$, т.е. деполимеризованная водой кремнекислота, является более кислым соединением, чем исходная SiO_2 . Это можно утверждать, например, на основании более высокой энергии связи электронов кислорода ($E_{\text{CB}} \cdot \text{O}2\text{s}$) в $\text{Si}(\text{OH})_4$ [5].

В предложенных нами ранее реакциях, как и при обработке объемных свойств стекол, не было учтено существование в расплаве молекулярной воды, которую мы в то время считали возможным игнорировать. Однако мы искали возможность оценить ее содержание в расплаве и сделали это с помощью ИК-спектроскопии в ближней области несколько позже Э. Столпера, получив довольно близкий результат [9].

Еще одна особенность структуры водно-силикатного расплава, на которой следует остановиться, это наличие протонной проводимости. Это доказано измерениями электропроводности, проведенными Е.Б. Лебедевым и Н.И. Хитаровым [2], с их обработкой нами в более позднее время (рис.4). Можно отметить определенное сходство характера кривой σ с кривой содержания связанной воды на рис.1.

Нам кажется, что в настоящее время модель взаимодействия воды с алюмосиликатным расплавом должна отражать перечисленные выше достоверно установленные факты.

1. Существование в расплаве растворенной воды в двух формах: связанной, гидроксильной, и свободной, молекулярной (и закономерное изменение соотношения форм воды).

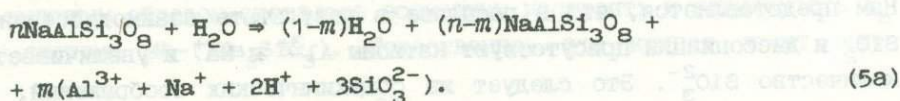
2. Характерную зависимость вязкости (и E_R) от содержания воды и соответствующую степень деполимеризации расплава при растворении воды.

3. Частичный переход алюминия в состояние катиона-модификатора.

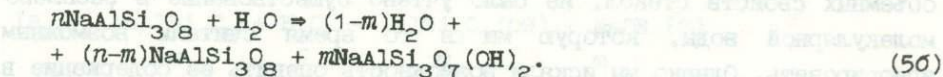
4. Наличие протонной проводимости.

Кислотный характер воды по отношению к алюмосиликатным расплавам.

Как было показано выше, основные появившиеся примерно за последние 10-12 лет схемы взаимодействия алюмосиликатного расплава с водой отражают те или иные особенности этого процесса, в большей или меньшей степени соответствуют указанным выше фактам, но не учитывают все их одновременно. В какой степени каждая из предложенных схем соответствует этим требованиям, видно из табл.1. В развитие уравнения (IV) из табл.1, с тем чтобы учесть наличие молекулярной воды, можно записать следующее выражение:



Качественно здесь отражены все пять упомянутых фактов. В количественном же отношении здесь невозможно сказать что-либо четко, так как для разных давлений и температур возможны разные степени электролитической диссоциации и разные соотношения форм воды. Кроме того, деполимеризация возможна не только по схеме полного разрушения молекулы альбита с переходом $Al_4 \Rightarrow Al_6$, но и путем простого разрыва Si-O-Si связи:



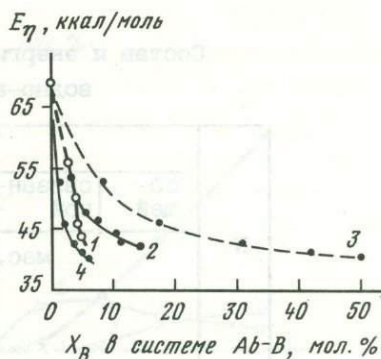
Вопрос о количественном соотношении этих двух схем взаимодействия подобен вопросу, рассмотренному в работах Б.Майсена о соотношении реакций (IIIa) и (IIIб). Его можно было бы решить на основе независимого экспериментального определения NBO/T и последующего подбора к этому значению соотношения реакций. Это сделано ниже на основе анализа вязкости расплавов системы $Ab-H_2O$.

Прежде чем провести такой анализ, необходимо остановиться на характеристике NBO/T и возможности ее применения для водно-силикатных расплавов. Эта величина была удобна до тех пор, пока к ее расчету подходили формально, подсчитывая *дст* имеющиеся в системе атомы кислорода и все тетраэдрические атомы. При этом полагали идентичными все окислы, которые образуют в расплаве катионы-модификаторы, отдавая кислород на построение анионных комплексов. Только в этом случае существует необходимое однообразие в подходе и единство постулируемых положений о структурных единицах в расплаве.

Однако рассмотрение водно-силикатных систем уже вносит в расчет NBO/T неопределенность: часть молекул воды не рвет мостиковые связи и остается фактически растворенной, в молекулярной форме. Как включить в расчет NBO/T воду в этой форме? Роли модификатора она не выполняет, но ее присутствие в значительных количествах (до 10) и более кислородных атомов в системе) не может не влиять на свойства системы в целом.

Аналогичный вопрос возникает и при рассмотрении уравнений (IIIa) и (IIIб), предложенных Б.Майсеном. Рассчитываемые автором значения NBO/T по результатам спектральных исследований учитывают, по существу, только связи в группах $Si_xO_y^{2y-4x}$, но исключают из расчета атомы кислорода, принадлежащие $Al(OH)_3^0$ и $NaOH^0$. Между тем убедительных доказательств наличия в расплаве свободного основания $Al(OH)_3^0$, а тем более сильного основания $NaOH$ никем не приводится. Нам представляется, что в расплаве в результате взаимодействия с SiO_2 и диссоциации присутствуют катионы Al^{3+} и Na^+ и увеличивается количество SiO_3^{2-} . Это следует из общехимических соображений, из

Рис.5. Энергия активации вязкого течения расплавов разных систем
 1 - Ab-связанная вода $8H_2O$;
 2 - Ab- $8Na_2O$; 3 - Ab- $3Na_2SiO_3$;
 4 - то же, что и 3, но метасиликат пересчитан на адекватное количество $8H_2O$ по уравнению (6а)



известных материалов по плавлению стекольной шихты, из представлений о кислотно-основном взаимодействии компонентов и т.д. Таким образом, использование понятия NBO/T в приложении к водно-силикатным системам требует учета невзаимодействующих с силикатом окислов (четко доказанной спектроскопически $H_2O_{\text{мол}}$ или гипотетических $Al(OH)_3$ и $NaOH^O$).

Для оценки работоспособности модели и реальности двух процессов связывания воды мы прибегли к анализу экспериментальных данных по энергии активации вязкого течения водосодержащих альбитовых расплавов (E_h). Исходные данные из [4] представлены в табл.2.

Для учета роли молекулярной воды мы использовали предположение об аддитивности E_h расплава псевдодвухкомпонентной системы алмосиликат (со связанной тем или иным способом водой) — молекулярная вода. Для сопоставимости значений E_h компонентов вода рассчитывалась также в атомах кислорода, т.е. на "молекулы" сопоставимого объема. Из данных о E_h смеси, ее составе и $E_h H_2O = 2$ ккал/моль (по [4]) легко определялась энергия активации первого компонента — алмосиликата со связанной водой E_h (результаты приведены в табл.2).

На рис.5 приведен график изменения E_h в зависимости от содержания связанной воды. Крайне интересно сопоставить его с аналогичной кривой для системы Ab- $8Na_2O$ (см. рис.5, 2). Она проходит существенно выше, чем для системы Ab- $8H_2O$ (связ.). Кривая для системы Na_2O -Ab была построена нами путем интерполяции значений E_h для ряда составов, изученных Е.Риблингом и приведенных в справочнике [3]. Для экономии места эта процедура здесь опущена. Заметим лишь, что проводилась коррекция экспериментальных данных по методу, предложенному Э.С.Персиковым [4] на $lg h_0 = -3,5$. Аналогичным образом оказалось возможным построить и зависимость E_h для системы Ab-($3Na_2SiO_3$). Естественно, эта кривая лежит выше

Состав и энергия активации вязкого течения
водно-альбитового расплава

N	Содержание воды					
	об- щей	связан- ной	молеку- лярной	об- щей	связан- ной	молеку- лярной
	мас.)			мол.)		
				$N_{Ab} = 262;$		
				$M_{H_2O} = 18 \cdot 8$		
1	0	0	0	0	0	0
2	1,9	1,7	0,2	3,4	3,02	0,38
3	4,5	2,25	2,25	7,9	3,95	3,95
4	6,9	2,4	4,5	11,8	4,10	7,7
5	11,5	2,5	9,0	19,1	4,15	14,95

Таблица 2 (продолжение)

N	E_h , ккал/моль		Содержа- ние свя- занной воды в силикат- ном рас- плаве (привед. к 100)), мол.) $N_{Ab} = 262;$ $M_{H_2O} = 18 \cdot 8$	NBO/T		
	экспери- менталь- ное зна- чение	расчетное значение для сили- катной части со связанной водой (E_h^*)		найденное по E_h^*	по реакции (6a)	по реакции (6б)
1	68	68	0	0	0	0
2	55,4	55,9	3,03	0,11	0,399	0,124
3	48,0	50,0	4,11	0,19	0,565	0,172
4	42,5	45,4	4,44	0,36	0,621	0,188
5	38,0	43,7	4,88	0,50	0,686	0,206

$Ab-8Na_2O$. Однако если пересчитать составы с метасиликатом на эквивалентное количество воды ($8H_2O$), где каждая молекула H_2O давала бы в соответствии с уравнением (5a) метасиликат $(Na, Al, H_2)(SiO_3)_3$, то получим кривую, лежащую существенно ниже линии, найденной путем обработки экспериментальных данных. Нам представляется, что материал рис.5 убедительно показывает, что при взаимодействии воды идет более глубокая деполимеризация, чем в случае простого разрыва Si-O-Si связи водой [уравнение (5б)], однако не столь сильная, как это должно быть по уравнению (5a).

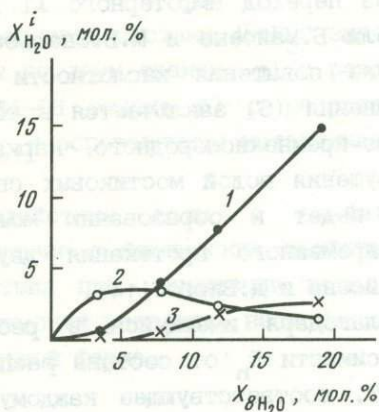
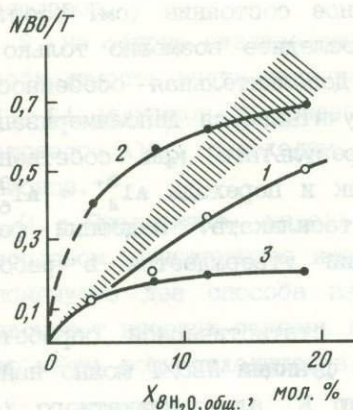


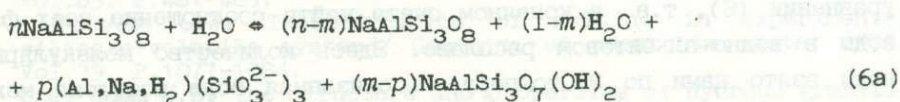
Рис.6. Зависимость NBO/T водно-альбитового расплава от содержания в нем воды

1 - по обработанным экспериментальным данным вязкости; 2 - расчет по уравнению (6а); 3 - расчет по уравнению (6б); заштрихованная область - по [14], обработка Раман-спектров

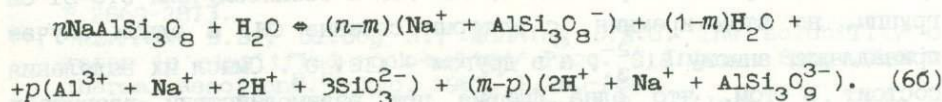
Рис.7. Содержание в водно-альбитовом расплаве разных форм воды в зависимости от ее общего содержания

1 - H_2O (мол.); 2 - $H_2O(-)SiOH$; 3 - $H_2O(H_2SiO_3)$

Таким образом, одно предположение дает заниженную, а другое завышенную степень деполимеризации. Учитывая это, следует, по-видимому, модифицировать уравнение (5) таким образом, чтобы отразить одновременное существование обоих способов взаимодействия алмосиликата с H_2O . Соответствующее уравнение реакции представлено в недиссоциированной



и диссоциированной форме



Естественно, предлагаемая запись реакции наследует качества уравнения (5), т.е. учитывает, как уже говорилось, положительные стороны других моделей. Так, подобно модели Э.Столпера, она отражает существование двух форм воды в расплаве, а также наличие протонной проводимости, что отражалось ранее в модели К.Бернема. Кислотный характер растворяющейся воды учитывается в этой записи и через появление протонов, как в модели 1б К.Бернема, и, конечно,

через переход амфотерного Al в катионное состояние (см. табл.1, модели Б.Майсена и М.Б.Эпельбаума). Последнее возможно только в случае повышения кислотности среды. Дополнительная особенность уравнения (6) заключается в том, что учитывается деполимеризация алюмо-кремнекислородного каркаса в результате как собственно разрушения водой мостиковых связей, так и перехода $Al_4^{3+} \rightarrow Al_6^{3+}$, что ведет к образованию молекул метасиликата. Подобный факт одновременного протекания двух реакций утверждается в работе Б.Майсона и Д.Вирго [14].

Благодаря имеющейся в работе [4] статистической обработке зависимости E_n от состава расплава как функции NBO/T можно найти NBO/T , соответствующее каждому значению E_n алумосиликатного (со связанной водой) расплава. Эти значения приведены также в табл.2, а функция NBO/T силикатной составляющей в зависимости от общего содержания воды - на рис.6. Интересно сравнить их с результатами Б.Майсона [14], которые тоже приведены на рис.6 (заштрихованная область).

Таким образом, расчет NBO/T по данным о вязкости с учетом молекулярной воды в расплаве и на основе Раман-спектров дает довольно близкие по характеру зависимости. Следовательно, наблюдается хорошая качественная сходимость, и поэтому можно сделать вывод, что связанная вода действительно производит более глубокое деполимеризирующее действие, чем это следовало из простого разрыва мостиковой связи, а предложенная здесь модель реакции взаимодействия может описать наблюдаемую картину. Имея по данным E_n значения NBO/T силикатной части со связанной водой, мы можем подобрать соответствующие этим значениям величины коэффициентов в уравнении (6), т.е. в конечном счете найти соотношение всех форм воды в водно-альбитовом расплаве. Здесь количество молекулярной воды взято нами по Э.Сталперу, а связанная вода поделена между "метасиликатной" и $\frac{1}{2}$ Si-O-OH группами. Результаты представлены на рис.7. Следует заметить, что эти две связанные формы воды в стеклах спектрально неразличимы, так как в обоих случаях это Si-OH группы, но атом кремния, с которым связана OH, в одном случае принадлежит аниону SiO_3^{2-} , а в другом - $AlSi_3O_8^-$. Смысл их выделения состоит в том, что одна форма при взаимодействии разрушает мостики Si-O-Si подобно Na_2O , а другая разрушает большее их число благодаря переводу в катионную форму Al^{3+} .

Выводы

1. Проведено сравнение предложенных моделей взаимодействия воды с альбитовым расплавом с точки зрения учета ими основных имеющихся данных о свойствах и структуре кислых водосодержащих

расплавов.

2. На основе анализа вязкости расплавов системы $Al_2O_3-H_2O$ выявлена необходимость учета связывания воды по двум схемам: а) с разрывом Si-O-Si мостиков и образованием Si-OH групп; б) с разрушением тетраэдра AlO_4 , переходом $Al_4 \rightarrow Al_6$ и образованием метасиликатных анионов.

3. Предложена модель взаимодействия воды с альбитовым расплавом, учитывающая имеющиеся данные о физических свойствах и упомянутые два способа взаимодействия при связывании воды. Она описывает высокую степень деполимеризации расплава, несмотря на то что часть воды находится в молекулярной форме.

ЛИТЕРАТУРА

1. Анфилогов В.Н., Бобылев И.Б. Термодинамический анализ растворения воды в силикатном расплаве// Геохимия. 1985. N 9. С.1277-1285.
2. Лебедев Е.Б., Хитаров Н.И. Начало плавления гранита и зависимость электропроводности гранитных расплавов от содержания воды при высоких давлениях// Там же. 1987. N 3. С.195-201.
3. Мазурин Д.Л., Стрельцина М.В., Щибайко-Швайковская Т.П. Свойства стекол и стеклообразующих расплавов. М.: Наука, 1977. 585 с.
4. Персигов Э.С. Вязкость магматических расплавов. М.: Наука, 1985. 155 с.
5. Эпельбаум М.Б. Вода в силикатных расплавах. М.: Наука, 1980. 255 с.
6. Accolla J., Tomazawa M., Watson E.B. The nature of dissolved water in silicate glasses and its effect on various properties// J.Non-Cryst. Solids. 1984. Vol.65. P.355-372.
7. Bartolomew R.F., Butler B.L., Hoover H.L., Wo C.K. Infrared spectra of water-containing glasses// J.Amer.Ceram.Soc. 1980. Vol.63. P.481-485.
8. Burnham C.W. Thermodynamics of melting in experimental silicate-volatile system// Geochim. et cosmochim. acta. 1975. Vol.39. P.1077-1084.
9. Epel'dbaum M.B. The structure and properties of hydrous granitic melts// Geol. carpatica. 1985. Vol.36. P.491-498.
10. Furnan I., Kohn S.C., Dupree R. A study of the structural role of water in hydrous silica glass using cross-polarization magic angle spinning NMR// Geochim. et cosmochim. acta. 1987. Vol.57. P.2869-2873.
11. Hamilton D.L., Oatoby S., Manning D.A.C. The solubility of water in simplified rock-melts// Proc. I Intern. Symp. Hydrothermal Reactions. Tokyo, 1983. P.280-289.
12. McMillan P., Jakobsson S., Holloway J.R., Silver L. A note on the Raman spectra of water-bearing albite glasses// Geochim. et cosmochim. acta. 1983. Vol.47. P.1937-1945.
13. Mysen B.O., Virgo D. Volatiles in silicate melts at high pressures and temperature. 1. Interaction between OH groups and Si_4^{4+} , Al_3^{3+} , Ca^{2+} , Na^+ , and H^+ // Chem.Geol. 1986. Vol.57. P.303-331.
14. Mysen B.O., Virgo D. Volatiles in silicate melts at high pressures and temperature. 2. Water in melts along the join $NaAlO_2-SiO_2$ and comparison of solubility mechanisms of water and fluorine// Chem. Geol. 1986. Vol.57. P.333-358.
15. Stolper E. Water in silicate glasses: An infrared spectroscopic study// Contrib. Miner. and Petrol. 1982. Vol.81. P.1-17.

А.Г.СИМАКИН, Е.В.КИСЛОВ

УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ АДКУМУЛАТОВ ПРИ КОМПОЗИЦИОННОЙ КОНВЕКЦИИ

Процессы эволюции гетерофазной кумулюсной среды при формировании крупных интрузивов основного-ультраосновного состава сложны и не познаны. Последние достижения в экспериментальных и теоретических исследованиях этих процессов можно найти в работе [7]. Одним из важных вопросов в этом ряду является проблема формирования адкумулятов - кумулятивных пород с очень малым количеством захороненного интеркумуляусного расплава. Существует несколько гипотез их образования. По классической схеме Л.Уэйджера и Г.Брауна [4], происходит дорастание кумулюсных минералов при диффузионном массообмене с основным объемом расплава. Эта схема подтверждена экспериментально, получены оливиновые адкумуляты из сухого пикритового расплава [18]. Существует аналогичная модель, но массообмен предполагается преимущественно в форме композиционной конвекции, разница составов интеркумуляусного и основного расплава является движущей силой этой конвекции. Схема подтверждена качественно экспериментами в модельных средах, имеются количественные экспериментальные работы по массообмену жидкости в пористой среде и свободном объеме [12,13]. В-третьих, при достаточной мощности кумулюса происходит его деформация с отжимкой интерстициального расплава [16]. Каждый из этих процессов достаточно сложен, видимо, есть области параметров, где они протекают совместно или преимущественно по одному из этих направлений.

В данной работе проведена оценка области параметров, в которой значимой может оказаться композиционная конвекция. Точное решение этой задачи, как следует из экспериментальных данных, должно описывать струйную, а не более простую ячеистую конвекцию. Для представительного описания требуется рассчитать достаточно сложное поле скоростей, этого еще не сделано. Поэтому правомерна попытка более простого подхода с использованием однородного приближения, близкого к методу моделей низкого порядка, применяемому при анализе поведения сложных систем. Многие проблемы, включая описание подвижной границы в пористой среде, остаются вне поля зрения.

Формулировка модели

Рассмотрим кристаллизацию в двухкомпонентной среде А-В; например, А может быть оливином, а В - анортитом.

Многокомпонентную систему с исходным составом в поле кристаллизации одного минерала (А) можно рассматривать также как псевдобинарную. Ликвидусный склон или соответственно наклон ликвидусной поверхности на линии фракционирования А примем постоянным и равным α_L . Плотность расплава определяется его составом и температурой:

$$\rho = \rho_0 (1 - \alpha_T (T - T_0) + \alpha_C (C - C_0)), \quad (1)$$

где α_T - коэффициент теплового расширения жидкости, α_C - концентрационный аналог, ρ_0 - плотность в стандартном состоянии при температуре T_0 и содержании компонента $A = C_0$. При кристаллизации происходит уменьшение содержания компонента А и уменьшение температуры. Изменение T и C происходит вблизи равновесия, так что суммарный эффект определяется отношением

$$r = \alpha_T \Delta T / \alpha_C \Delta C = \alpha_T / \alpha_C \alpha_L. \quad (2)$$

В реальных системах $r \ll 1$, поэтому обычно ограничиваются анализом композиционной конвекции в кумулюсной среде.

Как уже упоминалось, структура конвективных движений в кристаллизующейся среде очень сложная, в начальном приближении воспользуемся экспериментальными данными Р. Керра и С. Тайта [12] по скорости конвективного обмена в смешанных средах. Эти авторы нашли, что свободная жидкость и пористая среда обмениваются за счет струйной конвекции со скоростью, зависящей от разницы их плотностей, проницаемости среды, вязкости расплава. Конвективный поток вещества составит [12]

$$q = \frac{U_{\text{кон}} S_0}{2} \Delta C, \quad \Delta C = C - C_0, \quad U_{\text{кон}} = \frac{0,55k(\epsilon)\gamma\Delta\rho}{\mu\epsilon}, \quad (3)$$

где рассматриваются объемные концентрации компонента А, $k(\epsilon)$ - проницаемость осадка, ϵ - его пористость, S_0 - сечение пор. Рассмотрим однородное приближение: ϵ , C , T зависят только от времени. Именно для однородной среды справедливы экспериментальные оценки скорости конвекции. Исследуем, при каком соотношении скоростей кристаллизации и конвекции в такой системе могут получиться адкумуляты.

Рассмотрим эволюцию пористости осадка при снижении температуры до котектической (эвтектической) с различными скоростями охлаждения в равновесном и кинетическом приближении. Рассмотрим баланс компонента А в объеме кумулуса, состоящего из А:

$$d(\epsilon C + (1 - \epsilon)H) = q dt. \quad (4)$$

Если процесс идет равновесно, то концентрация А в интеркумулюсном

расплаве меняется по закону

$$C = C_0 - \alpha_L Kt, \quad (5)$$

где K - скорость охлаждения. Из (4) и (5) следует:

$$(C-1)d\varepsilon/dt = \alpha_L K\varepsilon + q/H. \quad (6)$$

Если среда однородная, то $\varepsilon = \int S(h)dh = S_0$, где h - вертикальная координата, H - толщина слоя. Поэтому (6) можно переписать в виде

$$d\varepsilon/dt = - \frac{\alpha_L \varepsilon}{1-C} - \frac{U(\varepsilon, C)}{2H} (C_0 - C). \quad (7)$$

Аналогичным образом можно записать уравнения, описывающие эволюцию пористости кумулуса и концентрации A в интеркумулусном расплаве в кинетическом приближении, исходя из условия сохранения компонента A и кинетического соотношения, описывающего эволюцию пористости:

$$d\varepsilon/dt = \frac{U(C_0 - C)}{2H} - \frac{\alpha(C - C_0 + \alpha_L Kt)(1-C)}{\varepsilon^{1/3}}; \quad (8)$$

$$dC/dt = - \alpha(C - C_0 + \alpha_L Kt)\varepsilon^{2/3}. \quad (9)$$

Здесь в (9) пористость уменьшается со скоростью, пропорциональной поверхности пор и скорости кристаллизации, которая, в свою очередь, определяется через пересыщение расплава компонентом A и обобщенный кинетический коэффициент, учитывающий как истинный коэффициент роста A , так и геометрию пор. Приведем обе системы (7) и (8), (9) к безразмерному виду, используя естественный масштаб времени, связанный со скоростью охлаждения $M = \Delta T_0/K$, где ΔT_0 - характеристическая разница температур в задаче, принятая в 100°C . Скорость конвекции выразим через ее масштаб U_0 : U при $\varepsilon = \varepsilon_0 = 0,5$, $\Delta C_0 = 1$). Пусть проницаемость связана с пористостью обычным степенным отношением $k = k_0 \varepsilon^n$. На самом деле эта зависимость, видимо, более сложная, тем более, что при кристаллизации в кумулусе, согласно экспериментальным данным, возникает система каналов [10]. Таким образом, скорость струй равна

$$U(\varepsilon, C) = U_0 (\varepsilon/\varepsilon_0)^{n-1} (C_0 - C)/\Delta C_0. \quad (10)$$

Произведя масштабное преобразование и подставив (10) в (7) и (8), получим в равновесном приближении

$$d\varepsilon/dt = (\alpha_L \varepsilon/1-C) - \gamma (\varepsilon/\varepsilon_0)^{(n-1)} \varepsilon (\Delta C^2/\Delta C_0) \quad (11)$$

и в кинетическом

$$dC/dt = \gamma(\varepsilon/\varepsilon_0)^{(n-1)} (\Delta C^2 / \Delta C_0^2) - \tilde{\alpha}\sigma(1-C); \quad (12)$$

$$d\varepsilon/dt = -\tilde{\alpha}\sigma\varepsilon^{2/3},$$

где $\gamma = U_0 \Delta T_0 / 2NK$, $\tilde{\alpha} = \Delta T_0 \alpha / K$, K - скорость охлаждения, σ - пересыщение $\sigma = C_A - C_A^*$ (равн.). Параметр γ пропорционален отношению масштабов скорости конвекции и кристаллизации. Действительно, произведение $NK/\Delta T_{кр}$ равно скорости продвижения фронта полного застывания в стационарной системе, в которой скорость продвижения верхней границы слоя кумулула равна скорости нижней границы. В качестве первого приближения при интерпретации будем рассматривать ε как показатель эффективности конвекции. Важно, что толщина слоя кумулула H в модельной однородной системе не имеет значения при таком подходе.

Система (12) и уравнение (11) были решены численно на ЭВМ NORD-10. Для решения использован метод Хамминга 4-го порядка точности (подпрограмма HPCG из пакета прикладных программ SSP). При решении кинетической системы уравнений при больших значениях ε и малых K более приемлемым оказался обычный метод Рунге-Кутты 2-го порядка точности. Уравнение (11) и система (12) при больших K и малых ε решается обоими методами с приемлемой для нас сходимостью (расхождения $< 10\%$).

Анализ результатов

В закрытой системе ($U_{кон} = \dot{Q}$) в равновесном приближении решение подчиняется простой зависимости, выражающей сохранение в расплаве компонента B:

$$\varepsilon C_B^L = \text{const}, \quad \varepsilon = \frac{\varepsilon_0(1-C_0)}{1-C_0 + \alpha_L K t}. \quad (13)$$

Кинетическое решение в закрытой системе стремится к равновесному с ростом кинетического коэффициента $\tilde{\alpha}$. На рис.1 представлено семейство графиков зависимостей линейной скорости отложения вещества A в порах кумулула от безразмерного времени при различных значениях кинетических коэффициентов. Видно, что при $\tilde{\alpha} > 30$ эти зависимости практически неотличимы от равновесной. Максимальная скорость отложения в равновесном приближении, найденная дифференцированием соотношения (13), отмечается в начальный момент времени и составляет

$$\left. \frac{d\varepsilon}{dt} \right|_{t=0} = \frac{\varepsilon_0 \alpha_L K}{1-C_0}.$$

Максимальная скорость отложения в кинетическом приближении достигается в некоторый момент времени $t > 0$ и имеет меньшую

величину, соответственно максимальное пересыщение ограничено величиной $\alpha_{LK}/C_{O_0}^B \varepsilon_0^{1/3} K_{кин}$. Для конкретных минералов и геометрии порового пространства размерные скорости охлаждения, характерные для кинетической области, соответствующие условию $\tilde{\alpha} < 30$, будут определяться главным образом зависимостью скорости кристаллизации от переохлаждения.

Важной величиной, характеризующей динамику преобразования в кумулусе, является переохлаждение. Оно определяет многие особенности процесса кристаллизации, а также момент перехода к перекристаллизации. Перекристаллизация при повышенных температурах в присутствии жидкой фазы — это ведущий процесс при пластических деформациях матрицы, сопровождающих отжимку интеркумулясного расплава [16]. Он возможен, когда движущая сила перекристаллизации превышает переохлаждение (и соответственно разницу химических потенциалов между кристаллами и расплавом) в объеме, вызванное внешними теплопотерями. Внутреннее переохлаждение, через которое можно выразить разницу химических потенциалов между кристаллами различного габитуса и дефектности или отличающимися по напряженному состоянию, очень мало и составляет в некоторых модельных системах 0,001 К [15]. Поэтому для определения границы перехода к перекристаллизации важно рассчитывать даже малое переохлаждение. Как следует из рис.1, в нашем приближении при $\tilde{\alpha} > 30$ скорость отложения приближается к равновесной, а, значит, "равновесное" пересыщение, очень близкое к истинному кинетическому, составит

$$\sigma_{равн} = (d\varepsilon/dt)_{равн} / \varepsilon^{2/3} \alpha. \quad (14)$$

В кинетической области при $\tilde{\alpha} < 30$ находится решением только кинетической задачи, по крайней мере в начале процесса (рис.2).

Остаточная пористость ε_e (пористость при температуре эвтектики и котектики) зависит как от $\tilde{\alpha}$, так и от γ . На рис.3 приводится зависимость $\varepsilon_e(\gamma)$ в равновесном приближении. При $\gamma < 0,03$ система практически не отличается от закрытой, а при $\gamma > 30$ становится мономинеральной в конце кристаллизации ($\varepsilon_e < 0,02$). Лишь при малых кинетических параметрах $\tilde{\alpha} < 1$ зависимости $\varepsilon_e(\gamma)$ заметно отличаются от равновесных. Так что в смысле макроописания процесса равновесное приближение является очень хорошим.

Представленные выше результаты получены в пренебрежении изменениями вязкости интеркумулясного расплава. Простота однородного приближения позволяет быстро учесть этот эффект и определить тем самым, каков вклад уменьшения пористости, а каков — увеличения вязкости в остановке конвекции. Как установлено Р.Керром и С.Тэйтом [12], если вязкости жидкости в поровом пространстве (n_L) и в свободном объеме (n_u) отличаются, то

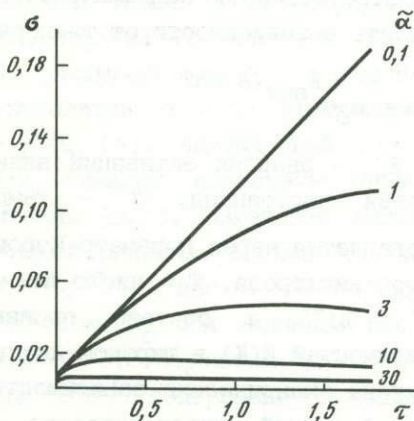
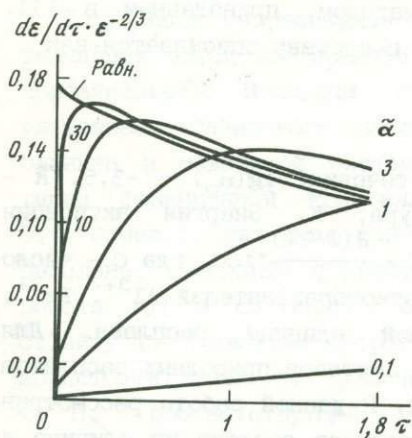


Рис.1. Зависимость линейной скорости кристаллизации в порах ($d\epsilon/d\tau \cdot \epsilon^{-2/3}$) от кинетического коэффициента ($\tilde{\alpha}$); система "закрытая", скорость охлаждения постоянная $K = 1,0$, $C_0 = 0,5$, $C_e = 0,3$

Рис.2. Зависимость пересыщения в интерстициальном расплаве от кинетического коэффициента; условия такие же, как на рис.1

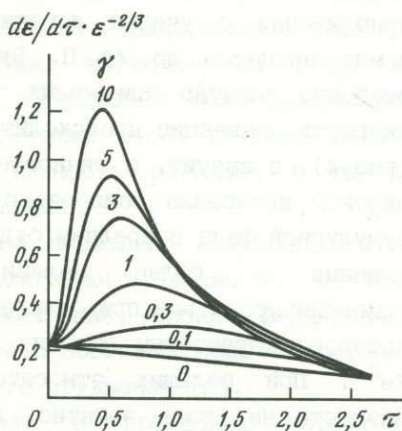
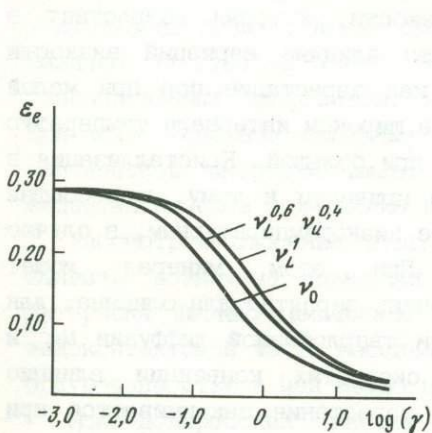


Рис.3. Зависимость остаточной пористости (ϵ_e) от γ ; равновесное приближение. У кривых приведены выражения эффективной вязкости через вязкости верхнего слоя (n_u) и интерстициального расплава (n_L); $C_0 = 0,6$, $C_e = 0,3$

Рис.4. Зависимость линейной скорости кристаллизации в порах от отношения масштаба скоростей конвекции и продвижения фронта полной солидификации (γ); равновесное приближение; $C_0 = 0,6$, $C_e = 0,3$

массообмен определяется эффективной вязкостью $n_{эф}$, равной $n_{эф} = n_L^{0,6} n_U^{0,4}$. Оценим изменение вязкости интеркумулясного расплава в соответствии с полуэмпирическим методом, приведенным в [3]. Вязкость в зависимости от температуры и состава описывается как

$$n = n_0 \varepsilon^{\frac{E_{акт}(K)}{RT}},$$

где $E_{акт}$ - энергия активации вязкого течения, $\lg(n_0) = -3,5$, R - газовая постоянная, T - температура, К. Энергия активации определяется через параметр Карона: $K = \frac{2(O-2T)}{T} \cdot 100$, где O - число атомов кислорода, T - число атомов сеткообразователей Al^{3+} , Fe^{3+} , Si^{4+} , Ti^{4+} в составе произвольной единицы расплава. Для зависимостей $E(K)$ в широком диапазоне составов природных расплавов получены эмпирические зависимости [3]. В данной работе рассмотрен простой случай, предполагается, что расплав состоит из оливина и компонентов, по отношению O/N эквивалентных анортиту. Тогда параметр Карона будет определяться через концентрацию оливина в расплаве как $K = \frac{4C_{Ol}}{2 - C_{Ol}} \cdot 100$. В этом приближении при принятом в данной работе исходном составе $C^0 = 0,6$ вязкость исходного расплава составит при $1300^\circ C$ 17 П, что очень близко к вязкости сухого пикритового расплава, при этих параметрах составляющей 14 П. На рис.3 изображена зависимость $\varepsilon_e(\gamma)$ в равновесном приближении с учетом изменения вязкости, которая возрастает в конце процесса до 43 П. Видно, что влияние вариаций вязкости особенно заметно при малых γ , так как зарастание пор при малой скорости конвекции происходит в более широком интервале температур (рис.4), а значит, и вязкостей, чем при большой. Кристаллизация в широком интервале температур должна привести к тому, что состав кумулюсной фазы в среднем будет более низкотемпературным, в случае оливина - более железистым. При этом минерал может гомогенизироваться при отжиге, что очень вероятно для оливина, для которого характерны высокие скорости твердофазной диффузии Mg^{2+} и Fe^{2+} . При больших относительных скоростях конвекции влияние вязкости не столь заметно, процесс зарастания заканчивается при высоких температурах, близких к исходной температуре расплава, и состав кумулюсного минерала в среднем почти не изменяется. Если считать, что адкумуляты характеризуются 7% захороненного расплава и меньше (по объему или по весу, поскольку изменениями плотности при солидификации мы пренебрегли; учет таких изменений потребовал бы описания конвекции, связанной с усадкой расплава при кристаллизации), то критическое значение безразмерного параметра ε составит 4-5 с учетом вязкости. Параметры те же, что и выше. Если не учитывать вариации вязкости, то $\gamma_{кр}$ составит 1,8-2.

Приложение результатов к анализу строения

Йоко-Довыренского массива

Полученные безразмерные соотношения можно проиллюстрировать в размерном виде на примере Йоко-Довыренского массива (Северное Прибайкалье). Исходный состав расплава этого расслоенного ультрабазит-базитового массива находится в поле кристаллизации оливина в модельной системе $An-Fe-Q$ [1]. Ликвидусный склон по линии фракционной кристаллизации оливина составляет примерно $0,11^{\circ}\text{C}/\text{мас.}$), интервал кристаллизации 250°C . Изменение плотности расплава, связанное с кристаллизацией оливина, оценено по данным работы [9] и составляет около $5 \cdot 10^{-3} \text{ г}/\text{см}^3 \text{ мас.}$). По Р.Карру и С.Тайту [12] масштаб скорости конвекции U_0 при заданных исходной пористости, вязкости (рассчитанной по Э.С.Персикову [3] и равной 14Π , соответствующей разнице в содержании оливина в расплаве в 1 мас.) составляет 10 м/год. Таким образом, исходя из значения $\gamma_{\text{кр}}$, получим значения скорости кристаллизации $1,2 \cdot 10^{-6} \text{ см}/\text{с}$ с учетом вариаций вязкости и $3,2 \cdot 10^{-6} \text{ см}/\text{с}$ при постоянной исходной вязкости. Если известна квазистационарная мощность двухфазной зоны, можно вернуться к критической скорости охлаждения. В качестве верхней оценки при мощности кумулюсного слоя 1–10 м получим критическое значение скорости охлаждения в $(0,8-25) \cdot 10^{-4} \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{ч}$. Таким образом, исходя из проведенных приблизительных оценок, адкумуляты должны появиться у нижнего контакта интрузива, когда скорость полной солидификации упадет до величин $(1-0,5) \cdot 10^{-6} \text{ см}/\text{с}$. Это обычные значения при застывании гипабиссальных интрузивов, каковым и является Йоко-Довыренский. При этом основное значение в обеспечении столь больших величин критической скорости имеют малая вязкость расплава и высокое надэвтектическое содержание в нем оливина.

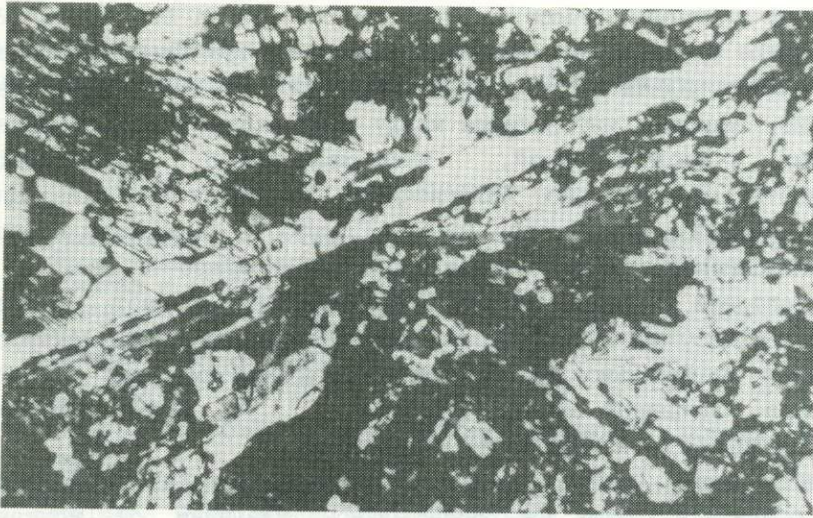
Рассмотрим строение этого массива несколько подробнее, чтобы выявить возможные признаки предполагаемого процесса. Особенно интересны физико-химические и динамические условия формирования эндоконтактной части массива в связи с особенностями ее состава и приуроченностью к ней медно-никелевого оруднения [2].

Йоко-Довыренский массив залегает в рифейских терригено-карбонатных отложениях Оликинского синклинория и находится во вторичном крутонаклонном залегании. Его выход на поверхность имеет линзовидную форму и размер 26×3 км. По смене минеральных парагенезисов снизу вверх в разрезе центральной части плутона выделяются следующие зоны: 1) плагиоперидотитов (200 м); 2) плагиодунитов (100 м); 3) дунитов (870 м); 4) чередования троктолитов и плагиодунитов (560 м); 5) чередования троктолитов и оливинных габбро (430 м); 6) оливинных габбро и габброноритов (710 м). Исходный состав пикритоидный [2]. В приподошвенной и

прикровлевой частях массива, как и во вмещающей толще, отмечаются многочисленные силлы гранофировых габроноритов и габронорит-диабазов.

Нами рассмотрены особенности процессов формирования пород первых трех зон. На контакте первой зоны с вмещающими породами находятся закалочные пикрит-долериты. Пикриты сложены тонколучистыми агрегатами, лейстами зональных плагиоклаза и клинопироксена, игольчатыми до изометричных зернами оливина, ойкокритами и удлиненными чешуями флогопита. Отмечены идиоморфные зерна хром-шпинели (как и во всех описанных ниже породах) и апатита. По мере удаления от контакта резко возрастают количество и размер изометричных зерен оливина (отсутствующих на непосредственном контакте), появляется ортопироксен. Мощность пикритов достигает 1-2 м (редко до 5-10 м). Основную часть объема плагиоперидотитов (до 50-60%) занимают изометричные идиоморфные зерна оливина от 0, *n* до 2 мм в поперечнике. Пироксены, плагиоклаз, флогопит, сульфиды - интерстициальные минералы. В верхней части первой зоны отмечаются небольшие (до 1-2 м) выходы оливин-флогопитовых габроноритов, чья морфология и взаимоотношения с плагиоперидотитами не ясны. Сложены габронориты идиоморфными зернами плагиоклаза (40-70%), изометричными до угловато-заливчатых и футлярных выделениями оливина (0-20%), ксеноморфными пироксенами и флогопитом. Для пикрит-долеритов и оливин-флогопитовых габроноритов характерны более железистый состав темноцветных минералов и кислый плагиоклаз, чем для плагиоперидотитов. В плагиодунитах содержания оливина составляют 70-90), а в дунитах - 80-97). В интерстициях присутствуют плагиоклаз, клинопироксен, а в плагиодуните - еще и флогопит. В разрезе ультраосновной части массива железистость темноцветных минералов возрастает к подошве, аналогична тенденция изменения состава плагиоклаза (на габронориты эта тенденция не распространяется). Ранее эти "аномальные" тренды объяснялись активным взаимодействием с вмещающей толщей: ассимиляцией терригенных пород подошвы с заимствованием калия, натрия, воды (?) и перераспределением ряда компонентов вследствие кислотно-основного взаимодействия, с одной стороны, и ассимиляцией магнезиальных скарнов преимущественно в верхней части дунитовой зоны - с другой [2]. Однако только контактными процессами нельзя объяснить наблюдаемые тенденции изменчивости составов минералов.

К кумулюсным минералам ультраосновной части массива относятся оливин и, возможно, хромшпинель (содержание последней не достигают даже нескольких процентов и решающего значения не имеет). Плагиоперидотиты соответствуют ортокумулатам, плагиодуниты - мезокумулатам, дуниты - адкумулатам [11]. Оливин-флогопитовые



$\text{tg } L, \text{ мкм}$

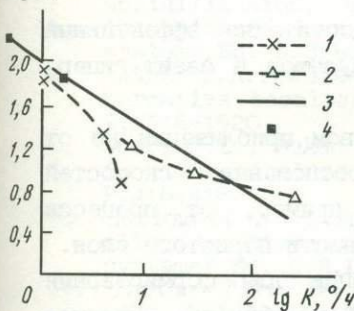


Рис.5. Лейсты плагиоклаза (белое) в пикрит-долерите; николи параллельны, масштабный отрезок 100 мкм

Рис.6. Зависимость максимальной ширины лейст плагиоклаза от скорости охлаждения, по экспериментальным данным

1 - по Корригану [6]; 2 - по Грову и Уолкеру [8]; 3 - по Мякипя [14]; 4 - характеристические размеры лейст плагиоклаза из пикрит-долеритов

габронориты по особенностям локализации, строения и состава минералов параллелизуются с посткумулусными жилами интерстициального расплава, описанными для массива Рам [5].

Переход от ортокумулатов в краевой части и на флангах массива к адкумулатам в центральной части отвечает более быстрому охлаждению и кристаллизации интерстициального расплава у контактов, чем на удалении от них. При высокой скорости кристаллизации конвекция недостаточно эффективна для достижения постоянного состава расплава вслед за растущими кристаллами [17]. Механизмом недостаточно эффективного выравнивания состава расплава, по-видимому, можно объяснить и "аномальные" тренды изменчивости состава минералов в разрезе ультраосновной части массива.

Скорость охлаждения в зоне закалки оценена при помощи плагиоклазового реоспидометра. Ширина плагиоклазовых лейст определена по фотографиям шлифов, выполненным на универсальном микроскопе NU-2E. Непосредственно на контакте массива ширина лейст

составляет примерно 70 мкм (рис.5), на расстоянии 4 м – 100– 200 мкм. По мере удаления от контакта в глубь массива кристаллы быстро теряют лейстовидный облик, приобретая подчиненное структурное положение, заполняя интерстиции между кристаллами оливина. Данные различных исследователей, экспериментально определивших зависимость ширины лейст плагиоклаза от скорости охлаждения расплава, в целом согласуются (рис.6). Скорость охлаждения первого образца оценена в $1,7$ °/ч, а второго – менее $0,42$ °/ч. В эндоконтактной зоне скорость охлаждения падает обратно пропорционально расстоянию от вмещающих пород. Эти скорости охлаждения значительно больше критической максимальной скорости охлаждения, оцененной выше в $(30-0,8) \cdot 10^{-4}$ °/ч, с которой могут начать формироваться оливиновые адкумулаты.

Представленные данные свидетельствуют о том, что адкумулаты могут появиться лишь на значительном удалении от контакта Иско-Довыренского массива.

Выводы

1. Композиционная конвекция, видимо, достаточно эффективный механизм массообмена для формирования адкумулатов в базит-гипербазитовых массивах.

2. Эффективность конвекции зависит в первом приближении не от размера области кумулуса, а от соотношения скоростей кристаллизации и конвекции в отличие, например, от процесса отжимки расплава, требующего достаточной мощности пористого слоя.

3. Верхний предел скорости кристаллизации для формирования оливиновых адкумулатов (дунитов) Иско-Довыренского массива составляет приблизительно $(1-3) \cdot 10^{-6}$ см/с, что соответствует скорости охлаждения слоя кумулата мощностью 10 м со скоростью $(0,8- 2,5) \cdot 10^{-4}$ °/ч.

4. В непосредственном эндоконтакте Иско-Довыренского массива с использованием данных по морфологии и размерам лейст плагиоклаза скорость охлаждения оценена примерно в 2 °/ч, на расстоянии 4 м от контакта она снижается до $0,5$ °/ч.

5. Переход от ортокумулатов (плагиоперидотитов) в краевой части и на флангах массива через мезокумулаты (плагиодуниты) к адкумулатам (дунитам) в центральной части массива удовлетворительно объясняется быстрым охлаждением и кристаллизацией интерстициального расплава у контактов со значительным снижением скорости охлаждения по мере удаления от них.

6. "Аномальный" тренд изменчивости составов минералов в ультраосновной части Иско-Довыренского массива может объясняться недостаточной эффективностью конвекции для поддержания постоянного

состава интерстициального расплава при высоких скоростях кристаллизации в эндоконтакте. Определенный вклад в этот тренд вносят и процессы взаимодействия расплава с осадочными породами [2].

ЛИТЕРАТУРА

1. Добрецов Н.Л., Конников Э.Г., Цой Л.А. Новая модель формирования ритмической расчлененности базитовых плутонов// Геология и геофизика. 1984. N 2. С.3-11.
2. Конников Э.Г., Кислов Е.В., Качаровская Л.Н. Новые данные о петрологии и рудоносности око-Довыренского никельносного плутона// Там же. 1988. N 3. С.36-46.
3. Персинов Э.С. Вязкость магматических расплавов. М.: Наука, 1984. 159 с.
4. Уэджер Л., Браун Г. Расчлененные изверженные породы. М.: Мир, 1970. 551 с.
5. Butcher A.R. Channeled metasomatism in the Rhum layered cumulates - evidence from late-stage veins// Geol.Mag. 1985. Vol.122. P.503-518.
6. Corrigan G.M. Cooling rate studies of rocks from two basic dykes// Miner.Mag. 1982. Vol.46. P.387-394.
7. Fowler A.C. Theories of mushy zones: application to alloy solidification, magma transport, frost heave and igneous intrusions// Structure and dynamics of partially solidified system/ Ed. D.E.Loper. Dordrecht: Nijhoff, 1987. P.161-194.
8. Grove T.L., Walker D. Cooling histories of Appolo 15 quartz normative basalts// Proc. VIII Lunar.Sci.Conf. Huston, 1977. P.1516-1520.
9. Grove T.L., Baker M.B. Effects of melt density on magma mixing in calc-alkaline series lavas// Nature. 1983. Vol.305. P.416-418.
10. Hellewell A. Local convective flows in partially solidified alloys// Structure and dynamics of partially solidified systems/ Ed. D.E.Loper. Dordrecht: Nijhoff, 1987. P.3-22.
11. Irvine T.N. Terminology for layered intrusion// J.Petrol. 1982. Vol.23. P.127-162.
12. Kerr R.C., Tait S.R. Convective exchange between pore fluid and an overlying reservoir of deser fluid: a post-cumulus process in layered intrusions// Earth and Planet. Sci.Lett. 1985. Vol.75. P.147-156.
13. Kerr R.C., Tait S.R. Crystallization and compositional convection in porous medium with application to layered intrusions// J.Geophys.Res.B. 1986. Vol.91. P.3591-3608.
14. Матрпаа Н. Crystallization history of some postmetamorphic diabases in Aland, Hame and Satacunta, Finland: A theoretical and experimental study// Bull.Geol.Soc.Finl. 1979. Vol.51. P.93-124.
15. Marsh S.F., Glucksman H.E. Evolution of lengthscale in partially solidified systems// Structure and dynamics of partially solidified systems/ Ed. D.E.Loper. Dordrecht: Nijhoff, 1987. P.23-34.
16. Shirley D.N. Compaction of igneous cumulates// J.Geol. 1986. Vol.94. P.795-809.
17. Tait S.R., Happer H.E., Sparks R.S. The role of compositional convection in formation of adcumulate rocks// Lithos. 1984. Vol.17. P.139-146.
18. Wolker D., Jurewicz S., Watson E.B. Adcumulus dunite growth in a laboratory thermal gradient// Contrib.Mineral. and Petrol. 1988. Vol.99. P.306-319.

В.Н.ЗЫРЯНОВ, А.Д.ЭДГАР
**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛАВЛЕНИЯ И ДИФФЕРЕНЦИАЦИИ
 В СИСТЕМЕ ЛАМПРОИТ-КИМБЕРЛИТ**

Изучение условий и механизма образования лампроитов имеет большое теоретическое и практическое значение в связи с их потенциальной алмазоносностью. Одним из аспектов проблемы образования лампроитов является выяснение участия в их генерации карбонатного вещества. Присутствие в кимберлитах ксенолитов серии МАРИД, близких по составу Ol^1 -лампроитам, а также потенциальная алмазоносность Ol -лампроитов и кимберлитов группы II позволяют предположить, что и те и другие породы могут образоваться в аналогичных T - P условиях. Б.Даусон и Дж.Смит [11] обсуждали возможность принадлежности нодулей МАРИД к породам метасоматизированной мантии, но склонились в пользу их магматического генезиса. В работе [25] показано сходство химизма нодулей МАРИД и оливиновых лампроитов Западной Австралии и высказано предположение, что эти нодули являются глубинными аналогами лампроитов. Жилы карбонатов, сопровождающие кимберлитовые трубки и иногда тела лампроитов (Волжиди-Хиллс), свидетельствуют о возможном участии карбонатов при генерации и дальнейшей эволюции расплавов, образующих в одних случаях кимберлиты, в других - лампроиты. Пространственная связь разновозрастных кимберлитов и лампроитов в Западной Гренландии предполагает изменение условий генерации расплава и его эволюцию в направлении от лампроитов к кимберлитам.

Для проверки сделанного предположения были проведены экспериментальные исследования плавления и дифференциации в системе лампроит-кимберлит, моделирующей состав расплава, который мог образоваться при частичном плавлении флогопитсодержащей карбонатизированной мантии. Эксперименты проводились в лаборатории высокого давления Университета Западного Онтарио и в лаборатории мантии ИЭМ АН СССР.

¹Приняты следующие условные сокращения: *Ab* - альбит, *Cpx* - клинопироксен, *Fsp* - щелочной полевой шпат, *Jd* - жадеит, *Lc* - лейцит, *Ol* - оливин, *Opx* - ортопироксен, *Phl* - флогопит, *Qz* - кварц, *Ru* - рутил, *L* - расплав, *ss* - твердый раствор, *q* - закалочная фаза.

Методика и техника эксперимента

Эксперименты проводили при постоянном давлении 20 кбар в интервале 1350–1150⁰С на установках типа цилиндр–поршень в ячейках диаметром 0,5 дюйма, в Pt и AgPd ампулах. Опыты выполнены по "hot piston out" методике, т.е. в камере создавалось предварительное давление на 2–3 кбар выше рабочего, а затем постепенно снижалось до нормы при достижении температуры опыта. Ячейки высокого давления состояли из NaCl пирексового стекла, графитового нагревателя и BN как среды, обеспечивающей условия гидростатического давления, или из талька пирексового стекла, графитового нагревателя, Al₂O₃ (crucible alumina) и BN. Для удержания термопары в ячейке использовали трубки из мягкой керамики (ALSIMAG). Между ампулой и термопарой помещали тонкий (0,1–0,2 мм) диск из корунда. Калибровку ячеек проводили по кианит–силлиманитовому переходу при 22 кбар и 1300⁰С [22] и по реакции *Ab-Jd-Qz* при 16 кбар и 600⁰С [15]. Поправки на трение и на изменение показаний термопар от давления не вводили. Температуру измеряли Pt₆Rd₉₄–Pt₃₀Rd₇₀ и Pt–Pt₉₀Rd₁₀ термопарами с точностью – 1⁰С. Для снижения потерь железа при *T* < 1200⁰С использовали AgPd ампулы, а при более высокой температуре – Pt ампулы, насыщенные железом. Избежать диффузии железа в платину в таких ампулах не удалось даже в опытах с очень короткой (10 мин) выдержкой. Только использование графитовых контейнеров, изолирующих навеску от платины, позволило провести опыты при 1300 и 1200⁰С без потерь железа. Величина *f*_{O₂} в образцах, полученных при *P–T* условиях опытов, вероятно, была вблизи *NNO* буфера за счет буферирования H₂ графитовым контейнером и нагревателем ячейки.

В качестве исходного материала *LK* (табл.1) использовали смесь равных количеств кимберлита из трубки Весселтон, Южная Африка (обр. SA1122), имеющего состав (в мас. %): SiO₂ – 25,60; TiO₂ – 3,35; Al₂O₃ – 3,31; Fe₂O₃ – 10,30; MnO – 0,21; MgO – 27,20; CaO – 15,30; Na₂O – 0,28; K₂O – 0,07; P₂O₅ – 1,82; CO₂ – 4,77; H₂O – 6,2; сумма – 98,95, и лампроита (обр. MN4) из трубки Маунт Норс, поле Эллендейл, Западная Австралия, ранее изученного одним из авторов [3]. В ампулы загружали порошок, измельченный до 200 меш, без какой-либо термической обработки с естественным содержанием летучих компонентов (4,70% H₂O), 3,25% CO₂, 0,36% F, *X*_{CO₂} = 0,22).

Продукты опытов исследовали в открытых прозрачных шлифах оптически и с помощью трехканального микрозонда MAC-400, оснащенного автоматизированной системой KRISSEL. В качестве стандартов применяли соответствующие природные минералы и стекла, полученные при их плавлении. Съемку проводили при ускоряющем напряжении 15 кВ

Состав исходного материала (LK)

Компоненты	Мас.%	СIPW нормы
SiO ₂	35,13	<i>ap</i> 3,70
TiO ₂	5,14	<i>fr</i> 0,70
ZrO ₂	0,14	<i>fl</i> 9,71
Al ₂ O ₃	3,03	<i>ks</i> 0,62
Cr ₂ O ₃	0,18	<i>cc</i> 6,50
FeO	8,43	<i>Z</i> 0,18
MnO	0,15	<i>as</i> 4,16
MgO	20,80	<i>or</i> 10,49
CaO	9,47	<i>Lc</i> 5,24
BaO	1,31	<i>di</i> 15,34
Na ₂ O	0,56	<i>ol</i> 34,16
K ₂ O	3,44	H ₂ O ⁻ 4,70
P ₂ O ₅	1,02	Сумма 95,50
CO ₂	3,25	CO ₂ /(CO ₂ +H ₂ O)=0,22
H ₂ O ⁻	4,70	Mg/(Mg+sFe ²⁺)=0,82
F	0,36	K/(K+Na)=0,80
Cl	0,06	Ca/(Ca+Mg+sFe ²⁺)=0,21
Сумма	97,77	

и токе 0,03 мА для минералов и 0,01 мА для стекол. При съемке стекол использовали короткие экспозиции (5–10 с) и расфокусированный пучок (10 мкм в диаметре). Данные обрабатывали с помощью компьютера PDP-11/05 по программе MAGIC IV, составленной в геологическом департаменте Университета Западного Онтарио. Часть анализов была выполнена в ИЭМ АН СССР на микрозонде "Camebax" с помощью полупроводникового детектора при аналогичных условиях съемки. В среднем для каждого опыта проведено 3–10 анализов каждой фазы в различных участках шлифа. Стекло анализировали на расстоянии не менее 20 мкм от закалочных минералов, которые оказывают заметное влияние на его состав. Средние значения для всех элементов получены с точностью –5 мас.%, кроме Na и K, для которых точность составляет –10 мас.%. Малые суммы анализов для стекол обусловлены присутствием неанализируемых летучих и возможным испарением щелочей при анализе. Опыты при $T < 1200^{\circ}\text{C}$ проводили с начальным перегревом до температуры ликвидуса для обеспечения более быстрого достижения фазовых равновесий при кристаллизации из гомогенного расплава и гарантии отсутствия реликтовых фаз стартового материала.

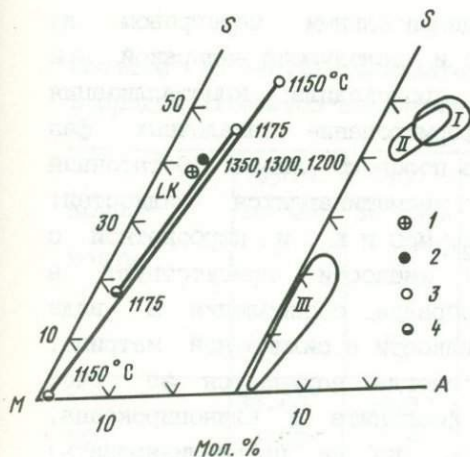


Рис.1. Продукты опытов по плавлению смеси ЛК под давлением 20 кбар и поля природных пород
 1 - исходный материал; 2-4 - продукты опытов; 2 - однородные силикатные жидкости, 3,4 - сосуществующие жидкости (3 - силикатные, 4 - карбонатные)* I-III - поля природных пород; I - нодулы серии МАРИД [25], II - оливиновые лампроиты Западной Австралии [14], III - кимберлитовые жилы из трубок Якутии и Южной Африки [2]

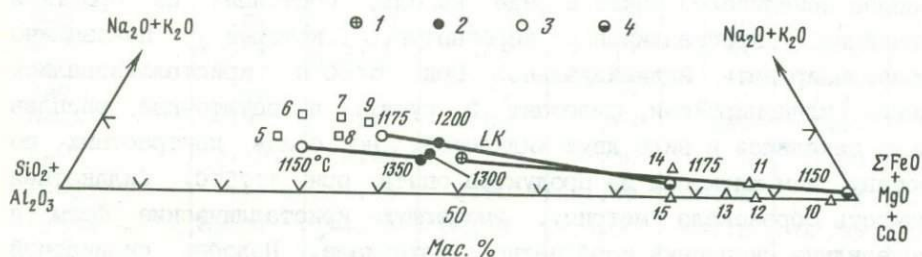
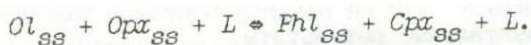


Рис.2. Положение продуктов опытов по плавлению смеси ЛК относительно средних составов лампроитов, нодулей серии МАРИД и богатых карбонатом пород из трубок и жил Якутии и Южной Африки
 1 - стартовый материал; 2 - однородные силикатные жидкости; 3,4 - сосуществующие жидкости: 3 - силикатные, 4 - карбонатные; 5-9 - средние составы: 5 - лампроиты Испании [6], 6 - лампроиты Лейцит-Хиллс [8], 7 - лампроиты массива Мурун [1], 8 - лампроиты Западной Австралии; 9 - нодулы серии МАРИД [25]; 10 - обогащенный кальцитом прослой из силлового комплекса Бенфонтейн [10]; 11,12 - кимберлитовые жилы из трубки Удачная [2]; 13 - кимберлит Бенфонтейн [10]; 14,15 - карбонатитовые жилы из кимберлитовых трубок Якутии [2]

Экспериментальные результаты

Результаты опытов приведены в табл.2, 3 и на рис.1, 2. При 1350°C происходило полное плавление вещества с образованием однородного стекла, отличающегося от исходного материала только содержанием железа, потери которого составили 83 мас.%. Состав расплава при 1300°C, также представленный однородным стеклом, оказался несколько обогащен SiO_2 , CaO , K_2O , TiO_2 и Al_2O_3 и обеднен MgO за счет кристаллизации Ol_{90} в субликвидусной области. Снижение температуры до 1200°C существенно не изменило состав расплава, в равновесии с которым кристаллизовался Ol_{88} и наблюдались отдельные закалочные фазы клинопироксена и флогопита. Существенные изменения фазового состава продуктов опытов произошли при 1175°C. Опыты при

1175 и 1150⁰С проведены с предварительным перегревом до температуры вблизи ликвидуса (1300⁰С) и последующей выдержкой при заданной температуре. При 1175⁰С происходила кристаллизация оливина, ортопироксена, а также формирование закалочных фаз клинопироксена, флогопита и щелочного полевого шпата. Остаточный расплав закалился в виде двух несмешивающихся жидкостей: силикатной с высоким содержанием SiO₂, MgO и K₂O и карбонатной с повышенным содержанием CaO. Эти жидкости присутствуют в межзерновом пространстве, иногда образуя обособления в виде деформированных капель карбонатной жидкости в силикатной матрице. Гомогенность силикатного расплава иногда нарушается за счет появления мельчайших зародышей фаз флогопита и клинопироксена, присутствие которых удалось обнаружить (но не проанализировать) лишь с помощью микросонда "Geol Superprob 6000". Карбонатный расплав закаливался также в виде капель, состоящих из сростков тончайших кристалликов карбонатов, которые невозможно проанализировать индивидуально. При 1150⁰С кристаллизовались оливин, клинопироксен, флогопит и рутил, а остаточный расплав также закалился в виде двух жидкостей, но более контрастных по составу, чем жидкости из продуктов опыта при 1175⁰С. Силикатная жидкость образовала матрицу, вмещающую кристаллические фазы и каплевидные скопления карбонатного материала. Подобно силикатной жидкости из опыта при 1175⁰С здесь также присутствуют зародыши кристаллов клинопироксена и флогопита с явным преобладанием первого, что отразилось в более низком содержании SiO₂ и более высоком CaO в ее составе. Карбонатная жидкость представляет собой высокофосфоритный карбонат кальция, железа и магния с высоким (2,51 мас.%) содержанием фтора. Структурно это мелкие капли, распределенные в силикатной матрице и между кристаллами, состоящие из сростков тонких кристалликов. Кристаллизация стабильного флогопита в продуктах опыта при 1150⁰С, вероятно, происходила согласно реакции



При этом наблюдалось увеличение содержания клинопироксена, уменьшение - расплава и оливина. В продуктах этого опыта кристаллические фазы составляли около 50 об.%, а в опыте при 1175⁰С - не более 20%.

Микросондовые анализы кристаллических фаз

Оливины отличаются высоким содержанием форстерита ($Mg/(Mg + sFe^{2+}) = 0,89 - 0,90$) и могут быть сопоставимы с мантийными оливинами [21]. При снижении температуры в оливине наблюдается

Таблица 2

Составы (в мас.%) силикатных (L_s) и карбонатных (L_c) жидкостей в продуктах опытов по плавлению смеси лампроита и кимберлита (LK), $P = 20$ кбар

Компо- ненты	1350 ⁰ C	1300	1200	1175		1150 ⁰ C	
	20 мин Pt*	360 мин Pt+C ^{2*} , Ol	360 мин Pt+C, Ol+qCpx+ qPhl	60 мин AgPd, Ol+Opx+Cpx+ qPhl+qFsp		60 мин AgPd, Ol+Cpx+Phl+ Ru	
	L_s	L_s	L_s	L_s	L_c	L_s	L_c
SiO ₂	35,60	38,33	33,47	46,24	11,98	42,35	0,00
TiO ₂	4,60	7,89	8,12	2,42	0,58	3,94	0,00
Al ₂ O ₃	3,72	4,81	4,09	5,64	1,47	8,14	0,22
Cr ₂ O ₃	-	-	0,35	0,25	0,24	-	0,00
FeO	1,04	8,12	9,10	6,15	7,20	4,21	8,55
MgO	21,62	16,06	11,29	21,77	7,81	6,06	5,77
CaO	9,63	13,03	13,06	5,32	31,14	10,40	33,04
BaO	1,26	-	1,74	3,07	4,32	1,41	1,48
Na ₂ O	0,92	0,20	0,00	1,29	1,20	1,51	0,47
K ₂ O	3,19	4,48	4,37	5,36	0,16	3,29	0,00
P ₂ O ₅	1,43	1,44	2,80	1,49	3,02	1,62	17,29
Сумма Ca/ (Ca+Mg+Fe)	83,01	*94,36	88,39	99,00	69,12	82,93	70,80 ^{3*}
Mg/(Mg+Fe)	0,24	0,31	0,36	0,13	0,73	0,47	0,69
	0,96	0,78	0,69	0,86	0,66	0,72	0,54

* Материал капсулы.

2* Кристаллические фазы.

3* В сумму входит 1,00% SrO, 2,5% F, 0,07% Cl.

незначительное увеличение содержания FeO и TiO₂.

Ортопироксены, осаждающиеся при 1175⁰C, не содержат Al₂O₃, но отличаются повышенной концентрацией TiO₂ (0,01 мас.%). Причиной высокого содержания TiO₂ в ортопироксене при 1175⁰C является присутствие тонких включений рутила, не обнаруженных при анализе на микрозонде, но образующих различные зерна в продуктах опыта при 1150⁰C.

Сравнение Mg/(Mg + sFe²⁺) оливина (0,90) и ортопироксена (0,91) при 1175⁰C свидетельствует о достижении равновесия в опыте согласно данным [19,20] по распределению Mg и Fe между этими фазами в синтетических и природных высокомагнезиальных системах. Появление ортопироксена на ликвидусе или присутствие его в субликвидусных ассоциациях характерно для орендита [5], волжидита [3] и оливинового лампроита [13] в широком диапазоне давления (5-30 кбар), содержания воды в исходном материале (1,23-13 мас.%) и Mg/(Mg + sFe²⁺) (0,66-0,96). Однако ортопироксен отсутствует в

Составы (вмас.%) кристаллических фаз в продуктах опытов
при $P = 20$ кбар и различной температуре

Компо- ненты	1200 ^o C		1300 ^o C		1150 ^o C		
	<i>Ol</i>	<i>qCpx</i>	<i>qFhl</i>	<i>Ol</i>	<i>Ol</i>	<i>Cpx</i>	<i>Fhl</i>
SiO ₂	38,20	49,87	37,51	40,08	40,50	54,59	40,29
TiO ₂	0,22	1,95	3,74	0,00	0,31	1,43	3,64
Al ₂ O ₃	0,00	1,16	13,09	0,00	0,19	0,08	11,73
Cr ₂ O ₃	-	0,26	0,76	-	-	-	-
FeO	11,21	3,61	4,04	9,85	10,48	4,00	3,48
NiO	-	-	-	-	-	-	-
MgO	49,99	16,31	21,52	49,38	48,95	19,17	22,79
CaO	0,05	20,99	0,17	0,39	0,06	19,81	0,07
BaO	0,00	0,02	1,52	-	0,05	0,00	0,00
Na ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,31	1,03
K ₂ O	0,01	0,15	10,12	0,00	0,00	0,20	10,21
P ₂ O ₅	0,00	0,16	0,75	0,00	0,00	0,00	0,00
Сумма	99,68	94,48	93,22	99,70	100,54	100,59	93,25
Mg/(Mg+Fe)	0,88	0,89	0,90	0,90	0,89	0,90	0,92

Таблица 3 (окончание)

Компо- ненты	1175 ^o C			
	<i>Ol</i>	<i>Opx</i>	<i>Cpx</i>	<i>qFsp</i>
SiO ₂	41,04	56,71	52,79	66,05
TiO ₂	0,04	1,01	1,68	0,00
Al ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	18,57
Cr ₂ O ₃	0,05	0,30	0,35	0,07
FeO	9,60	6,01	4,69	0,20
NiO	0,43	0,38	0,66	0,00
MgO	48,65	34,07	19,84	0,00
CaO	0,10	1,16	17,35	1,28
BaO	0,00	0,00	0,00	0,17
Na ₂ O	0,00	0,26	1,25	7,09
K ₂ O	0,00	0,09	0,00	5,52
P ₂ O ₅	0,03	0,00	0,00	0,00
Сумма	99,94	99,99	98,61	98,95
Mg/(Mg+Fe)	0,90	0,91	0,89	-

продуктах опытов по плавлению мадупита [4], биотитового мафурита [10] и нодуля флогопитового клинопироксена из лав Уганды [18] также в широком диапазоне T , P , $X_{\text{H}_2\text{O}}$ и $\text{Mg}/(\text{Mg} + \text{sFe}^{2+})$. При сравнении результатов наших экспериментов и данных перечисленных выше исследователей оказалось, что условием, ограничивающим появление ортопироксена, является величина отношения $\text{Ca}/(\text{Ca} + \text{Mg} + \text{sFe}^{2+})$ в исходном материале (табл.4). Ортопироксен кристаллизовался на ликвидусе или присутствовал в субликвидусных ассоциациях высокощелочных пород при $\text{Ca}/(\text{Ca} + \text{Mg} + \text{sFe}^{2+})$ от 0,11 до 0,23 и отсутствовал – при 0,28–0,41.

Клинопироксены характеризуются отсутствием или очень низким (0,08 мас.%) содержанием Al_2O_3 , высоким (1,43–1,68) TiO_2 и $\text{Mg}/(\text{Mg} + \text{sFe}^{2+}) = 0,89$ –0,90. По этим величинам они сопоставимы с клинопироксенами из опытов по плавлению волжидита (обр. MN4 [3]). Характерной особенностью изученных клинопироксенов является снижение величины $\text{Ca}/(\text{Ca} + \text{Mg} + \text{sFe}^{2+})$ от 0,40 до 0,36 при повышении температуры от 1150 до 1175 $^{\circ}\text{C}$. Аналогичные низкокальциевые клинопироксены со значениями $\text{Ca}/(\text{Ca} + \text{Mg} + \text{sFe}^{2+})$ 0,40 и 0,34 кристаллизовались из расплава орендита соответственно при 1200 и 1300 $^{\circ}\text{C}$ [5]. Возможно, причиной появления низкокальциевых клинопироксенов в наших опытах и в опытах по плавлению орендита [5] были близкие значения $\text{Ca}/(\text{Ca} + \text{Mg} + \text{sFe}^{2+})$ в исходном материале, равные соответственно 0,21 и 0,23.

Флогопиты характеризуются средним содержанием TiO_2 и низким – Al_2O_3 . По составу и условиям стабильности они полностью соответствуют флогопитам, кристаллизующимся из волжидита при 1150 $^{\circ}\text{C}$, 20 кбар и 3,22 мас.% H_2O [3]. При $P = 20$ кбар в орендите с 1,23 мас.% H_2O флогопит стабилен до 1200 $^{\circ}\text{C}$, в мадупите с 2,89 мас.% H_2O – до 1250 $^{\circ}\text{C}$ [4,5], а в волжидите с 13 мас.% H_2O – только до 1050 $^{\circ}\text{C}$ [3]. Сравнение этих данных показывает, что стабильность флогопита в общем снижается при увеличении содержания H_2O в расплаве. Исключение представляют данные [4,5], согласно которым стабильность флогопита возрастает при увеличении содержания H_2O в расплаве. Это явление может быть объяснено влиянием на стабильность флогопита различия составов мадупита и орендита. В мадупите отношение $\text{Ca}/(\text{Ca} + \text{Mg} + \text{sFe}^{2+})$ равно 0,37, а в орендите – 0,23 при равных значениях $\text{Mg}/(\text{Mg} + \text{sFe}^{2+})$ (0,77 и 0,76). Более высокая стабильность флогопита в мадупите по сравнению с орендитом обусловлена невозможностью кристаллизации ортопироксена в субликвидусе пород при $\text{Ca}/(\text{Ca} + \text{Mg} + \text{sFe}^{2+}) > 0,28$, как было показано выше.

Щелочной полевой шпат, присутствующий в стекле при 1175 $^{\circ}\text{C}$, судя по форме игольчатых кристаллов, является закалочной фазой.

Влияние состава исходного материала ($\text{Ca}/(\text{Ca}+\text{Mg}+\Sigma\text{Fe}^{2+})$) и содержания H_2O на плавление высококальциевых пород при $P = 20$ кбар

N п/п	Состав и зависящие от него характеристики	Вождит, обр. MN4 [3]		ЛК (эта работа)
1	$\text{Ca}/(\text{Ca}+\text{Mg}+\Sigma\text{Fe}^{2+})$	0,13	0,13	0,21
2	H_2O , мас. %	13,00	3,22	4,70
3	Температура ликвидуса, °C	1100	1175	1300
4	Температура стабильности флогопита	1050	1150	1150
5	Ликвидусные фазы	<i>Ol, Opx</i>	<i>Opx</i>	<i>Ol</i>
6	Присутствие <i>Opx</i> на ликвидусе или в субликвидусных ассоциациях	+	+	+
7	CO_2 , мас. %	0,84	0,93	3,25
8	$\text{CO}_2/(\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O})$	0,03	0,11	0,22
9	$\text{Mg}/(\text{Mg}+\Sigma\text{Fe}^{2+})$	0,77	0,77	0,82

Таблица 4 (окончание)

N п/п	Орэндит, обр. А-170 [5]	Бититовый мафурит [10]	<i>Phl</i> -клинопироксенит [18]	Мадупит, обр. А-1805 [4]
1	0,23	0,28	0,35	0,37
2	1,23	5,00	1,49	2,89
3	1300	1300	1300	1325
4	1200	1200	1225	1250
5	<i>Ol, Opx</i>	<i>Ol</i>	<i>Ol, Crx</i>	<i>Crx</i>
6	+	-	-	-
7	0,20	0,00	0,98	-
8	0,06	0,00	0,21	-
9	0,76	0,78	0,63	0,77

Отличием от полевых шпатов природных лампроитов является отсутствие в нем железа и высокое содержание Na_2O (7,09), позволяющее считать его анортоклазом.

Обсуждение результатов

Проведенные эксперименты продемонстрировали явление несмесимости высококальциевого силикатного и карбонатного расплавов в области субликвидуса при $P = 20$ кбар. На диаграмме (см. рис.1) показано положение точек составов гомогенного стекла из опытов при 1350, 1300 и 1200°C и сосуществующих силикатных и карбонатных жидкостей при 1175 и 1150°C относительно состава стартового материала (ЛК). Использовалась диаграмма Грейга, построенная в координатах $S-M-A$, где $S - \text{SiO}_2$, $M - \text{TiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO} + \text{MgO} + \text{CaO} + \text{P}_2\text{O}_5$, $A - \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ (в мол. %). Для сравнения справа в тех же координатах показаны поля оливиновых лампроитов Западной

Австралии, ксенолитов серии МАРИД и кимберлитов жил, сопровождающих трубки Якутии и Южной Африки. Диаграммы такого типа, традиционно используемые для демонстрации несмесимости двух силикатных жидкостей, оказались наглядными и для сосуществующих силикатных и карбонатных расплавов. На рис.1 отчетливо видно расширение области несмесимости при понижении температуры и смещение коннод вследствие изменения состава расплавов за счет расширения полей кристаллических фаз. На рис.2 продукты опытов показаны относительно стартового материала на диаграмме, используемой Б.Къярсгардом и Д.Гамильтоном [16] для демонстрации несмесимости силикатных и карбонатных жидкостей. Для сравнения на нее нанесены средние составы некоторых богатых карбонатом кимберлитов, карбонатитов и средние составы лампроитов и нодулей МАРИД.

Гомогенность расплава в надликвидусной области при 1350°C может быть следствием как перегрева, так и потерь железа, присутствие которого способствует процессу расслоения в магматических расплавах. При 1300 и 1200°C расплав продолжал оставаться гомогенным, несмотря на устранение потерь железа и значительное увеличение длительности опытов (360 ч). Вероятно, изменения его состава, происходящие за счет кристаллизации оливина при 1300°C и оливина вместе с закалочным клинопироксеном и флогопитом при 1200°C , были недостаточны для начала фазовых превращений. Незначительное снижение температуры, всего на 25°C , привело к образованию двух несмешивающихся жидкостей, которые закалились в виде капель существенно карбонатного состава в силикатной матрице. Возможно, здесь имело место, наряду со снижением температуры, существенное изменение состава остаточной жидкости, составляющей после формирования кристаллических фаз не более 80 об.% продуктов опыта. Силикатный расплав, полученный при 1175°C в равновесии с оливином и ортопироксеном, оказался *Ol*-нормативным. Согласно данным И.Куширо [17], такие расплавы могут генерироваться в водонедосыщенных условиях при давлении до 20 кбар. Подчиненное количество оливина в субликвидусной ассоциации относительно ортопироксена подтверждает недосыщенность расплава водой в результате растворения в нем CO_2 , как показано в опытах Г.Брея и Д.Грина [7]. Очевидно, влияние 4,70 мас.% H_2O в исходном материале на его плавление было скомпенсировано высоким содержанием CO_2 (3,25 мас.%).

На рис.1 точка силикатной жидкости при 1175°C находится в поле оливиновых лампроитов и нодулей МАРИД, а на рис.2 - почти совпадает со средним составом нодулей МАРИД. Идентичность составов силикатной жидкости, оливинового лампроита и нодуля серии МАРИД показана в табл.5. Силикатная жидкость, полученная при 1150°C , по

составу заметно отличается от оливинового лампроита вследствие удаления из расплава флогопита, клинопироксена, оливина и рутила, составляющих около 50 об. % праопродуктов опытов. Она становится более основной, содержание CaO возрастает, а MgO и K_2O - снижается, $\text{CaO} > \text{MgO}$, $\text{K}_2\text{O} < \text{Al}_2\text{O}_3$. Такое изменение состава расплава при снижении температуры свидетельствует о невозможности образования лейцитовых лампроитов при кристаллизационной дифференциации расплава оливинового лампроита. Содержание SiO_2 выше в лейцитовом лампроите, чем в оливиновом лампроите, и неравенства $\text{MgO} > \text{CaO}$ и $\text{K}_2\text{O} > \text{Al}_2\text{O}_3$, характерные для лампроитов, обратны отмеченным для силикатного расплава, полученного при 1150°C . На диаграмме *S-M-A* составы карбонатных жидкостей находятся в поле пород из кимберлитовых жил Якутии и Южной Африки [2,9,26]. Отделение обогащенного MgO карбонатного расплава с низким содержанием щелочей впервые продемонстрировано экспериментально. Согласно экспериментальным данным [16], в системе альбит-кальцит- Na_2CO_3 высокощелочной силикатный расплав сосуществует с карбонатной жидкостью, практически не содержащей щелочей, при ликвации стартового материала с отношением $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO} \leq 0,133$. В стартовом материале наших опытов отношение $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/(\text{FeO} + \text{MgO} + \text{CaO})$ с учетом состава системы равно 0,103, что обеспечило его ликвацию с образованием высокощелочных силикатных жидкостей и карбонатных жидкостей с содержанием $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) = 1,36$ и 0,47 мас. % соответственно при 1175 и 1150°C .

Увеличение содержания H_2O , TiO_2 и P_2O_5 в остаточном кимберлит-лампроитовом расплаве, образовавшемся в условиях недосыщенности H_2O за счет частичной кристаллизации, является причиной его эволюции, включая ликвацию. На основании наших экспериментальных результатов можно сделать вывод, что отделение расплава, отвечающее оливиновым лампроитам или нодулям МАРИД, от недосыщенного SiO_2 сложного кимберлит-лампроитового расплава могло иметь место на глубине около 75 км. При дальнейшем снижении температуры до 1125°C отделившийся расплав оливинового лампроита должен кристаллизоваться в поле стабильности флогопита и амфибола [19] с образованием нодулей МАРИД в кимберлитовой матрице; зародыши этих минералов были обнаружены в силикатной жидкости с помощью микросонда "Geol Superprob 6000". Закристаллизованные капли расплава (нодулы МАРИД) могли быть подняты вместе с кимберлитовой массой, состоящей из расплава и кристаллов, как это предполагается для трубок Южной Африки [11]. Возможность совместной генерации расплавов оливинового лампроита и карбоната с низким содержанием щелочей, показанная в этой работе, позволяет объяснить образование ксенолитов серии МАРИД в кимберлитах и предположить формирование карбонатных жил, секущих тела

Сравнение составов (в мас.%) продукта опыта при 1175⁰С и 20 кбар с образцами природных пород

Компоненты	1	2	3
SiO ₂	46,24	45,57	42,80
TiO ₂	2,42	3,03	5,77
Al ₂ O ₃	5,64	6,55	4,51
Cr ₂ O ₃	0,25	0,15	0,25
FeO	6,15	6,77	7,93
MgO	21,77	21,08	26,90
CaO	5,32	5,74	5,61
Na ₂ O	1,29	0,91	0,63
K ₂ O	5,36	6,85	5,11
P ₂ O ₅	1,59	0,07	1,48
Mg/(Mg+ΣFe ²⁺)	0,86	0,85	0,86
Ca/(Ca+Mg+ΣFe ²⁺)	0,13	0,14	0,11
(Na+K)/Al	1,39	1,36	1,45
K/(K+Na)	0,74	0,83	0,84

1 - силикатна жидкость из опыта при 1175⁰С и 20 кбар; 2 - нодуль МАРИД, обр. АЛЕ [25]; 3 - оливинный лампроит, обр. E17, WAK33 [14].

лампроитов, за счет переотложения карбонатов, отделившихся при ликвации расплавов сложного кимберлит-лампроитового состава.

В качестве альтернативной интерпретации полученных результатов можно рассмотреть процесс ассимиляции мантийного субстрата расплавом лампроита. Лейцитовый лампроит обр. MN4, составляющий 50 мас. % стартовой смеси в наших опытах, можно принять в качестве расплава, поступающего в верхнюю мантию и ассимилирующего кимберлитовый материал, как модельное мантийное вещество. На глубине около 75 км в температурном интервале 1350-1200⁰С существует гомогенный силикатный расплав, недосыщенный SiO₂. В результате кристаллизационной дифференциации такого расплава при 1175⁰С после выделения из него главным образом оливина, а также орто- и клинопироксена происходит его расслоение с образованием высококальциевой магнезиальной силикатной жидкости, соответствующей оливинному лампроиту или нодулям серии МАРИД, и существенно карбонатной жидкости, близкой по составу породам кимберлитовых жил и даек, секущих кимберлитовые трубки. В природе лампроиты редко сопровождаются телами карбонатитов. Присутствие карбонатных жил в трубке Волжиди-Хиллс и Западной Австралии скорее является исключением. Вероятно, во всех известных проявлениях лампроитов (за исключением Гренландии) [23] имела место ассимиляция

мантийного вещества, практически не содержащего карбонатного материала. Оливиновые и лейцитовые лампроиты Западной Австралии содержат примерно равные количества CO_2 (от 0,4 до 0,76 мас.%) [14], что может указывать на ассимиляцию мантийного материала, не содержащего карбонатов.

Вероятно, в случае быстрого достижения поверхности лампроитовым расплавом по зонам сопряженных разломов, без задержки в промежуточных очагах, будут формироваться тела неалмазоносных лейцитовых лампроитов, практически не содержащих мантийного материала. Алмазоносные оливиновые лампроиты Западной Австралии и особенно Прери Крик (Арканзас) [24] содержат большое количество мантийного вещества, главным образом ксенокристаллов оливина, что позволяет предположить существенную роль ассимиляции в процессе их формирования. Возможность генерации расплавов, соответствующих оливиновым лампроитам при давлении 20 кбар, показанная в этой работе, позволяет объяснить образование неалмазоносных трубок лампроитов в случае ассимиляции мантийного материала в промежуточных очагах на глубинах выше границы стабильности алмаза. В связи с этим представляет интерес разработка геобарометров для лампроитов.

Проведенные исследования были финансированы Национальным научно-техническим советом Канады. Визит В.Н.Зырянова в Канаду для проведения совместных исследований с А.Д.Эдгаром был обеспечен субсидией этого Совета в рамках программы международного научного обмена. Мы благодарны Дж.Форсу, Р.Барнетту и Р.Ширану за помощь в проведении экспериментов и анализ продуктов опытов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Владыкин Н.В. Первая находка лампроитов в СССР// Докл. АН СССР. 1985. Т.280, № 3. С.718-722.
2. Мариллищев В.К. Вертикальная неоднородность кимберлитовых тел Якутии. Новосибирск: Наука, 1966. 239 с.
3. Arima M., Edgar A.D. A high pressure experimental study on a magnesian-rich leucite-lamproite from the West Kimberley area, Australia: petrogenetic implication// Contrib.Miner. and Petrol. 1983. Vol.84. P.228-234.
4. Barton M., Hamilton D.L. The melting relationships of madupite from the Leucite Hills, Wyoming to 30 kb// Ibid. 1979. Vol.69. P.133-142.
5. Barton M., Hamilton D.L. Water-undersaturated melting experiments bearing upon the origin of potassium-rich magmas// Miner.Mag. 1982. Vol.45. P.267-278.
6. Borley G.D. Potash-rich volcanic rocks from Southern Spain// Ibid. 1967. Vol.36. P.304-379.
7. Brey G., Green D.H. Systematic study of liquidus phase relations in olivine melilitite+ $\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2$ at high pressure and petrogenesis of an olivine melilitite magma// Contrib.Miner. and Petrol. 1977. Vol.61. P.141-162.
8. Carmichael I.S.E. The mineralogy and petrology of the volcanic

- rocks from the Leucite Hills, Wyoming// *Ibid.* 1967. Vol.15. P.24-66.
9. *Dally R.A.* Carbonate dykes of the Premier Diamond Mine, Transvaal// *Geology*. 1925. Vol.33. P.659-684.
 10. *Dawson G.B., Hawthorne J.B.* Magmatic sedimentation and carbonatitic differentiation in kimberlite sills at Benfontein, South Africa// *Quart.J.Geol.Soc.London.* 1973. Vol.129. P.61-85.
 11. *Dawson J.B., Smith J.V.* The MARID (mica-amphibole-rutile-ilmenite-diopside) suite of xenolite in kimberlite// *Geochim. et cosmochim. acta.* 1977. Vol.41. P.309-323.
 12. *Edgar A.D., Green D.H., Hibberson W.O.* Experimental petrology of a high potassic magma// *J.Petrol.* 1976. Vol.17. P.339-356.
 13. *Foley S.F.* The genesis of lamproitic magmas in a reduced fluorine-rich mantle// *Extended Abstr. IV Intern. Kimberlite Conf. Sydney*, 1986. P.173-175. (*Geol.Soc.Austral. Abstr. ser.*; N 16).
 14. *Jaques A.L., Lewis J.D., Smith C.B.* et al. The diamond-bearing ultra-potassic (lamproitic) rocks of the West Kimberley region, Western Australia// *Kimberlites*. 1. Kimberlites and related rocks. Amsterdam: Elsevier, 1984. P.225-254.
 15. *Johannes W., Bell P.M., Mao H.K.* et al. An interlaboratory comparison of piston-cylinder calibration using the albite break-down reaction// *Contrib.Miner. and Petrol.* 1971. Vol.32. P.24-38.
 16. *Kjarsgaard B.A., Hamilton D.L.* Liquid immiscibility and the origin of alkali-poor carbonatites// *Miner.Mag.* 1988. Vol.52. P.43-55.
 17. *Kushiro I.* Effect of water on the composition of magmas formed at high pressures// *J.Petrol.* 1972. Vol.13. P.311-334.
 18. *Loyd F.E., Arima M., Edgar A.D.* Partial melting of a phlogopite-clinopyroxene nodule from South-West Uganda: An experimental study bearing on the origin of highly potassic continental rift volcanics// *Contrib. Miner. and Petrol.* 1985. Vol.91. P.321-329.
 19. *Medaris L.G.(Jr.)*. Partitioning of Fe^{2+} and Mg^{2+} between coexisting synthetic olivine and orthopyroxene// *Amer.J.Sci.* 1969. Vol.267. P.945-968.
 20. *Mengel K., Green D.H.* Experimental study of amphybole and phlogopite stability in metasomatized peridotite under water-saturated and water-undersaturated conditions// *Extended Abstr. IV Intern. Kimberlite Conf. Sydney*, 1986. P.193-195. (*Geol.Soc.Austral. Abstr.ser.*; N 16).
 21. *Rhodes Y.M.* Characteristics of primary basaltic magmas// Basaltic volcanism study project. Basaltic volcanism on the terrestrial planets. N.Y.: Pergamon Press, 1981. P.409-432.
 22. *Richardson S.W., Bell P., Gilbert M.C.* Kyanite-sillimanite equilibrium between 700°C and 1500°C// *Amer.J.Sci.* 1968. Vol.266. P.513-541.
 23. *Scott B.H.* Kimberlite and lamproite dykes from Hosteinborg, West Greenland// *Medd.Greenland Geosci.* 1981. Vol.4. P.3-23.
 24. *Scott-Smith B.N., Skinner E.M.* A new look at Prairie Greek, Arkansas// *Kimberlites*. 1.Kimberlites and related rocks. Amsterdam: Elsevier, 1984. P.255-283.
 25. *Waters F.C.* A suggested origin of MARID nodules in kimberlites by high pressure crystallization of lamproitic magma//*Extended Abstr. IV Intern. Kimberlite Conf. Sydney*, 1986. P.352-354. (*Geol.Soc.Austral. Abstr.ser.*; N 16).
 26. *Williams A.F.* The genesis of diamond. L.: Bern, 1932. P.432.

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПЛАВЛЕНИЯ ВЕЩЕСТВА ГРАНАТ-
ПЕРИДОТИТОВОЙ ФАЦИИ ВЕРХНЕЙ МАНТИИ**

Строение и химическая эволюция мантии Земли относятся к числу наиболее значительных геологических проблем. Важной ее частью является изучение физико-химических закономерностей магматизма гранат-перидотитовой фации верхней мантии. Вещество фации образует слой верхней мантии на глубинах 60-400 км и поэтому недоступно исследованиям *in situ*. Однако известно, что оно представляет собой многокомпонентную, многофазовую, преимущественно силикатную систему. Это установлено в результате петрографических, минералогических и химических исследований образцов этого вещества, вынесенных к поверхности кимберлитами в виде ксенолитов перидотитов, пироксенитов, эклогитов, в том числе алмазонасных, а также в виде сингенетических включений в алмазах [1,4,13,16,17,20,38]. Эти исследования свидетельствуют также о широком развитии в веществе гранат-перидотитовой фации процессов магматической дифференциации.

Глобально-тектоническая позиция гранат-перидотитового слоя верхней мантии, широкое развитие в нем астеносферных областей, интерпретируемых как области частичного плавления, его алмазонасность, связь с ним наиболее глубоких эффузивных магматических систем (меймечиты, коматииты, щелочные базальты, лампрофиры, кимберлиты, лампроиты и др.) вызывают к нему постоянный интерес исследователей. Изучение вещества гранат-перидотитовой фации стимулировано принципиальным значением для геологии познания фундаментальных физических и физико-химических свойств самой обширной зоны верхней мантии, которая является областью наиболее глубокого магматизма.

Современные представления о фациальном строении верхней мантии экспериментально обосновал А. Рингвуд [13], который развил также известную гипотезу о существовании петрографически однородной примитивной пиrolитовой верхней мантии. В.С.Соболев и Н.В.Соболев [15] разработали схему фациального строения мантии на основе разнообразных исследований вещества глубоких ксенолитов и включений в алмазах и выдвинули альтернативную гипотезу о петрографически гетерогенном веществе верхней мантии.

Сведения о химическом и фазовом составе вещества гранат-перидотитовой фации широко используются при попытках общей реконструкции процессов магматической эволюции глубоких зон, при

поиске генетических связей пород на петрохимическом уровне, для задач геотермобарометрии, учитываются в экспериментах при высоких давлениях. В целом разработка петрографических и минералогических аспектов проблемы отмечена значительным прогрессом, однако исследованиям физико-химической сущности глубинных магматических процессов уделялось недостаточное внимание. Между тем для петрологической теории глубинных магматических процессов исследование физико-химической природы плавления вещества гранат-перидотитовой фации, взятого как единая многокомпонентная система, имеет принципиальное значение. Более конкретно — речь идет о диаграмме плавкости перидотит-пироксенит-эклогитовой системы $Ol-Cpx-Cor-Cs^1$, которая описывает наиболее общие физико-химические свойства вещества гранат-перидотитовой фации верхней мантии, а ликвидус которой является, по существу, обобщенным выражением физико-химических факторов, которые контролируют генерацию и эволюцию магматических расплавов в условиях наиболее глубокой зоны верхней мантии, т.е. определяет общие закономерности магматизма. С физико-химической точки зрения история образования пород гранат-перидотитовой фации определяется, по существу, перемещением фигуративной точки состава кристаллизующейся магмы с понижением температуры вдоль элементов ликвидуса системы $Ol-Cpx-Cor-Cs$.

Перидотит-пироксенит-эклогитовая диаграмма-комплекс
 $Ol-Cpx-Cor-Cs$ как основа модальной классификации пород
гранат-перидотитовой фации

Чтобы стать объектом физико-химического исследования, вещество гранат-перидотитовой фации верхней мантии прежде всего должно быть определено в рамках удобной для описания, экспериментального исследования и анализа конкретной минеральной системы. Большую помощь в этом оказывает классификационное обобщение наблюдаемого множества пород фации.

Сведения о химизме, минералогии, петрографии и геохимии верхней мантии получены главным образом при изучении ксенолитов в кимберлитах и сингенетических включений в алмазах. Кимберлитовый транспорт глубинного вещества к поверхности Земли создает

¹Приняты следующие условные обозначения: *Akm* — акмеит, *Alm* — альмандин, *Wol* — волластонит, *Hed* — геденбергит, *Gr* — гранат, *Gros* — гроссуляр, *Px* — пироксен, *Di* — диопсид, *Ja* — жадеит, *Ky* — кианит, *Cpx* — клинопироксен, *Cor* — корунд, *Cs* — коэсит, *CaTs* — Ca-молекула Чермака, *MgTs* — Mg-молекула Чермака, *FeTs* — Fe-молекула Чермака, *Ol* — оливин, *Opx* — ортопироксен, *Fy* — фироп, *Sp* — шпинель, *Fa* — фаялит, *Fs* — ферросилит, *Fo* — форстерит, *En* — энстатит, *Ne* — нефелин, *L* — расплав, ст. — стекло, ед.з. — единичные зерна, зак.ф. — закалочная фаза, сл. — следы.

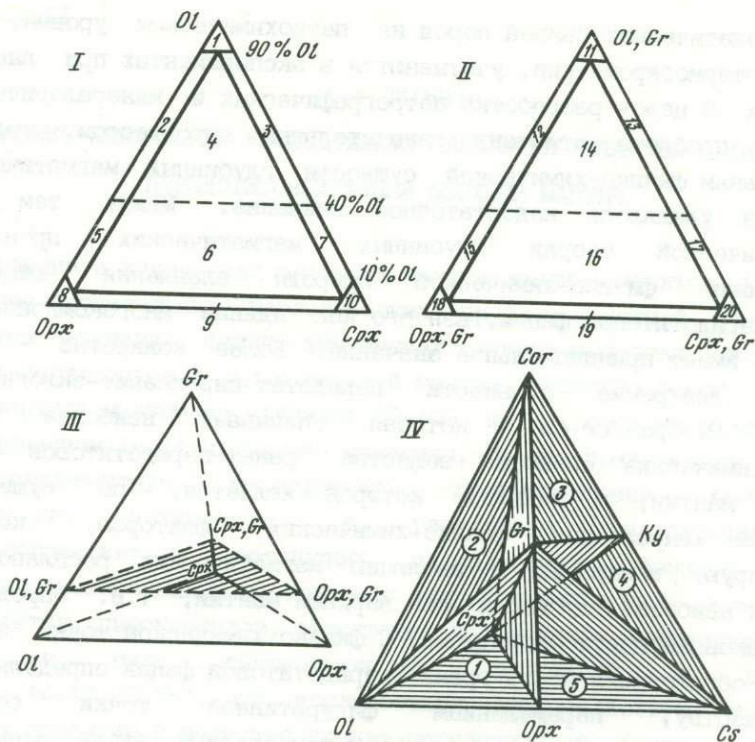


Рис. I. Классификация пород гранат-перидотитовой фации
 I - диаграмма $Ol-Opx-Cpx$ на основе объемных отношений минералов для перидотитов и пироксенитов (40) Ol - граница между ними); 1 - дунит, 2 - гарцбургит, 3 - верлит, 4 - лерцолит, 5 - оливиновый ортопироксенит, 6 - оливиновый вебстерит, 7 - оливиновый клинопироксенит, 8 - ортопироксенит, 9 - вебстерит, 10 - клинопироксенит; II - диаграмма $Ol,Gr-Opx,Gr-Cpx,Gr$ для гранатовых перидотитов и пироксенитов; 11 - гранатовый дунит, 12 - гранатовый гарцбургит, 13 - гранатовый верлит, 14 - гранатовый лерцолит, 15 - гранат-оливиновый ортопироксенит, 16 - гранат-оливиновый вебстерит, 17 - гранат-оливиновый клинопироксенит, 18 - гранатовый ортопироксенит, 19 - гранатовый вебстерит, 20 - гранатовый клинопироксенит; III - тетраэдр-симплекс $Ol-Opx-Cpx-Gr$ и положение в нем диаграмм $Ol-Opx-Cpx$ и $Ol,Gr-Opx,Gr-Cpx,Gr$ (заштриховано);

IV - диаграмма-комплекс $Ol-Opx-Cor-Cs$ как основа классификации пород гранат-перидотитовой фации; 1 - перидотит-пироксенитовый симплекс $Ol-Opx-Cpx-Gr$, 2 - эклогитовый оливин-корундовый симплекс $Ol-Cor-Cpx-Gr$, 3 - эклогитовый корунд-кианитовый симплекс $Cor-Ky-Cpx-Gr$, 4 - эклогитовый кианит-коэситовый симплекс $Ky-Cs-Cpx-Gr$, 5 - кремнекислотный симплекс $Cs-Opx-Cpx-Gr$

своеобразные "информационные каналы" в мантии, значение которых усиливается тем, что алмаз выступает в качестве герметичного "контейнера", несущего в неизменном виде минералы и минеральные ассоциации гранат-перидотитовой фации. Такого рода информационные каналы имеются на всех континентах, и они свидетельствуют о планетарном развитии магматизма в веществе гранат-перидотитовой мантии. Наибольшее значение имеют исследования глубинных ксенолитов и включений в алмазах из районов Южной Африки, Якутии,

Северной Америки и некоторых других [1,4,13,15-17,20,22,27,28,32,35-38].

Перидотиты, пироксениты и эклогиты, определяющие объем понятия "гранат-перидотитовая фация", классифицированы на рис.1 с помощью диаграмм, основанных на объемных соотношениях минералов. Треугольная диаграмма $Ol-Opx-Cpx$ была рекомендована XXIV сессией Международного геологического конгресса (Г.Монреаль, 1972г.) в качестве классификационной основы для безгранатовых перидотитов и пироксенитов (см. рис.1, I). По аналогии с ней для гранат-содержащих перидотитов и пироксенитов можно использовать тройную диаграмму $Ol, Gr-Opx, Gr-Cpx, Gr$ (см. рис.1, II). Нетрудно видеть, что модальные соотношения всех перидотитовых и пироксенитовых пород гранат-перидотитовой фации наиболее представительно обобщаются с помощью классификационного тетраэдра $Ol-Opx-Cpx-Gr$ (см. рис.1, III), к которому принадлежат как диаграмма $Ol-Opx-Cpx$ в качестве граничной, так и диаграмма $Ol, Gr-Opx, Gr-Cpx, Gr$ в качестве внутреннего сечения. Тетраэдр $Ol-Opx-Cpx-Gr$ несет фигуративные точки составов определяющих его фаз только в вершинах и не имеет других фаз и соответствующих им точек на ребрах, плоскостях и в объеме, через которые можно было бы провести внутри него новые линии и плоскости, разделив его таким образом на более простые части. В многомерной геометрии такой тетраэдр, не расчленяемый на более простые части, называется симплексом, и тетраэдр $Ol-Opx-Cpx-Gr$ можно считать перидотит-пироксенитовым симплексом. Модальные соотношения для всех пород фации, включая и эклогиты, изображаются наглядно с помощью трехмерного тетраэдра $Ol-Cpx-Cor-Cs$ (см. рис.1, IV). Как нетрудно убедиться, в этом тетраэдре имеются на ребрах и плоскостях фигуративные точки фаз, через которые можно провести внутри него линии и плоскости, расчленяющие его на более простые части - также тетраэдры, которые являются симплексами; 1 - перидотит-пироксенитовый симплекс $Ol-Opx-Cpx-Gr$; 2 - симплекс ненасыщенных эклогитов $Ol-Cpx-Gr-Cor$; 3 - эклогитовый корунд-кианитовый симплекс $Cor-Cpx-Gr-Ky$; 4 - эклогитовый кианит-коэкситовый симплекс $Ky-Cpx-Gr-Cs$; 5 - кремнекислотный симплекс $Cs-Opx-Cpx-Gr$. Диаграмма $Ol-Cpx-Cor-Cs$ в соответствии с терминологией топоаналитической теории многокомпонентных гетерогенных систем [11,12] представляет собой диаграмму-комплекс.

Классификационное модально-минералогическое обобщение пород гранат-перидотитовой фации, по сути дела, помогло установить координатный остов минеральной системы и в самом общем виде определить область составов, представляющих интерес с точки зрения обсуждаемого физико-химического исследования. Однако химизм исследуемой системы при этом до конца не раскрыт.

Ведущее значение системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{FeO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ в определении состава вещества гранат-перидотитовой фации

Среди глубинных ксенолитов в количественном отношении перидотиты преобладают над пироксенитами и эклогитами, что послужило основанием для вывода о преимущественно перидотитовом составе верхней мантии [13,15]. Тем не менее физико-химический анализ магматизма не может быть достаточно полным без рассмотрения пироксенитовых и эклогитовых серий пород.

Компонентный состав системы $\text{Ol}-\text{Crx}-\text{Cor}-\text{Cs}$ может быть задан на основе сведений о химизме минералов и пород гранат-перидотитовой фации. В представительных выборках анализов перидотитов, пироксенитов и эклогитов (табл.1 [1]) их составы выражаются 11-компонентной системой окислов, однако вклад каждого из окислов в валовые составы пород неодинаков. Как перидотит-пироксенитовые, так и эклогитовые породы на 98-99 мас.%) представлены шестикомпонентной системой окислов $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{FeO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Если обратиться к петрологическим моделям примитивного вещества верхней мантии (табл.2, N 1,2 [13]) или к составам пород, которые по геохимическим критериям интерпретированы как образцы первичного недифференцированного вещества верхней мантии (см. табл.2, N 3, 4 [4,32]), то результат будет тот же. Тем самым выступает ведущее физико-химическое значение системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{FeO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ в составе вещества гранат-перидотитовой фации верхней мантии, она является необходимой и достаточной для описания главных особенностей состава пород и минералов фации, т.е. тех особенностей, которые определяют физико-химическое поведение вещества фации как единого целого.

Проблема координатного пространства для многокомпонентного вещества гранат-перидотитовой фации

Состав шестикомпонентной системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{FeO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ в соответствии с методом физико-химического анализа [11,12] может быть задан пятимерным концентрационным симплексом (политопом), каждая вершина которого соответствует составу одного чистого компонента-окисла. Такая многомерная фигура не может быть изображена в двухмерной плоскости чертежа, что является препятствием для наглядного графического представления исследуемой системы, необходимого при экспериментальных исследованиях. Эти затруднения преодолеваются с помощью метода преобразования координат концентрационного симплекса многокомпонентной системы, а также использования при экспериментальных исследованиях метода внутренних политермических разрезов.

Таблица 1

Химические составы (в мас.%) ксенолитов пород гранат-перидотитовой фации верхней мантии

ОКИСЛЫ	1	2	3	4	5	6	7
SiO ₂	44,66	45,37	51,61	48,00	46,50	42,42	52,69
TiO ₂	0,90	0,01	0,11	0,11	0,19	0,13	0,09
Al ₂ O ₃	1,22	1,29	4,24	13,20	16,50	24,60	21,43
Cr ₂ O ₃	0,35	0,42	0,57	0,32	0,04	-	0,04
FeO	7,87	5,50	7,17	5,10	11,90	7,39	3,76
MnO	0,11	0,10	0,18	0,15	0,22	0,10	0,08
MgO	42,94	42,50	27,65	19,10	9,70	6,55	5,62
NiO	0,37	0,27	0,12	-	0,01	-	-
CaO	0,81	0,65	6,61	12,20	11,50	13,91	11,77
Na ₂ O	0,15	0,12	0,63	1,03	2,90	2,41	4,08
K ₂ O	0,12	0,06	0,06	0,01	-	0,04	0,24

1 - гранатовый лерцолит, среднее из 41 анализа; 2 - гранатовый гарцбургит; 3 - вебстерит; 4 - высокомагнезиальный эклогит; 5 - высокожелезистый эклогит; 6 - кианитовый эклогит (содержит также H₂O - 2,29 и P₂O₅ - 0,01); 7 - коэсит-санидиновый гроспидит (расчет по составам фаз).

Таблица 2

Химические составы (в мас.%) модельных и реальных примитивных пород верхней мантии

ОКИСЛЫ	1	2	3	4
SiO ₂	45,1	43,2	45,47	44,71
TiO ₂	0,2	-	0,20	0,20
Al ₂ O ₃	4,6	3,9	3,99	3,91
Cr ₂ O ₃	0,3	-	-	0,318
Fe ₂ O ₃	0,3	-	-	-
FeO	7,6	9,3	7,88	7,62
MnO	0,1	-	-	0,318
NiO	0,2	-	-	-
MgO	38,1	38,1	38,58	38,92
CaO	3,1	3,9	3,52	3,49
Na ₂ O	0,4	1,8	0,33	0,56
K ₂ O	0,02	-	0,03	0,0623
P ₂ O ₅	0,02	-	-	0,063

1 - средний состав пиролита мантии [13]; 2 - хондритовая модель первичной мантии [13]; 3 - нодуль примитивного шпинелевого лерцолита [32]; 4 - нодуль шпинелевого лерцолита, обр. Ко-1 [4].

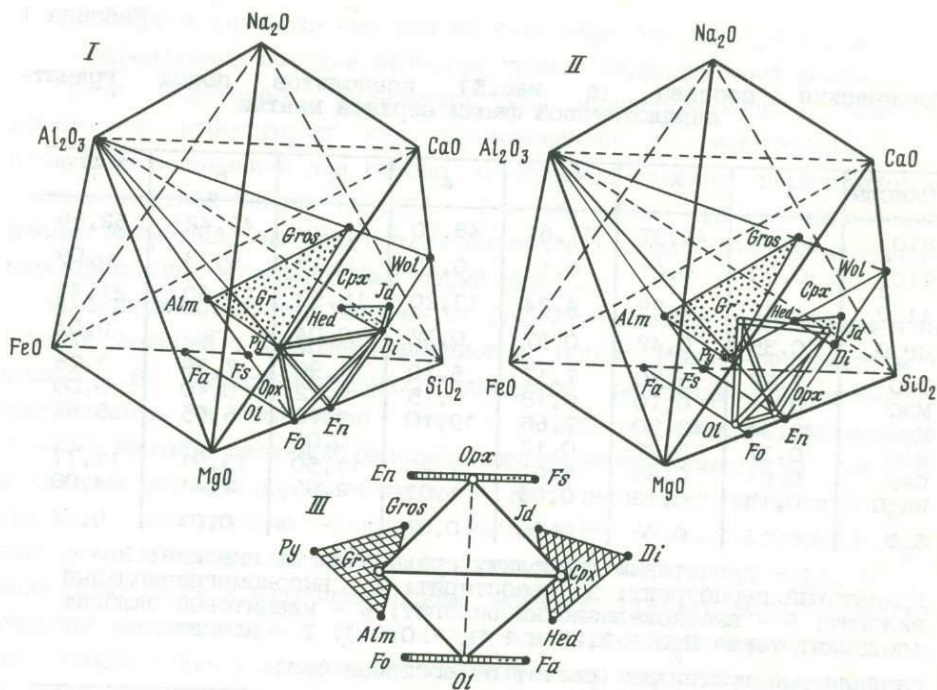


Рис. 2. Схематические диаграммы, иллюстрирующие операцию преобразования координат в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{FeO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$
 I - положение упрощенной (стандартной) системы $\text{Fo}-\text{En}-\text{Di}-\text{Py}$; II - положение 6-компонентной по окислам системы $\text{Ol}-\text{Opx}-\text{Cpx}-\text{Gr}$; III - тетраэдр составов реальной системы $\text{Ol}-\text{Opx}-\text{Cpx}-\text{Gr}$, граничные составы которой задаются фазами-твердыми растворами

При преобразовании координат системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{FeO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ прежде всего необходимо перейти от компонентов-окислов к компонентам-миналам (соединениям постоянного состава), связь между которыми понятна из табл.3. Естественно, что используются миналы, устойчивые в условиях гранат-перидотитовой фации. Миналы за счет более чем трех окислов в системе не образуются.

На рис.2 выполнены качественные построения, целью которых является попытка более наглядно продемонстрировать суть операции преобразования координат исследуемой шестикомпонентной системы. Выпуклый трехмерный шестивершинник с треугольными гранями, каждая вершина которого соответствует одному компоненту-окислу системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{FeO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, не является симплексом, но моделирует пятимерную систему координат в том, что каждая его вершина связана со всеми остальными пятью отрезками, как, например, в тетраэдре из каждой вершины выходит по три координатных отрезка. Тетраэдр в этом случае является симплексом, и все координатные отрезки совпадают с его ребрами. Однако в рассматриваемом шестивершиннике часть координатных отрезков совпадает с ребрами, а другая часть проходит в объеме фигуры (точечный пункт на рис. 2, I и II).

Связь между компонентами-окислами и компонентами-соединениями постоянного состава (миналами)

Система окислов	Миналы
CaO-SiO ₂	Волластонит (<i>Wol</i>) - CaSiO ₃ , ларнит - CaSiO ₄
Mg-SiO ₂	Форстерит (<i>Fo</i>) - Mg ₂ SiO ₄ , энстатит (<i>En</i>) - MgSiO ₃
FeO-SiO ₂	Фаялит (<i>Fa</i>) - Fe ₂ SiO ₄ , ферросилит (<i>Fs</i>) - FeSiO ₃
Al ₂ O ₃ -SiO ₂	Кианит (<i>Ky</i>) - Al ₂ SiO ₅
Na ₂ O-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	Жадэит (<i>Jd</i>) - NaAlSi ₂ O ₆ , нефелин (<i>Ne</i>) - NaAlSi ₂ O ₄
CaO-MgO-SiO ₂	Диопсид (<i>Di</i>) - CaMgSi ₂ O ₆
CaO-FeO-SiO ₂	Геденбергит (<i>Hed</i>) - CaFeSi ₂ O ₆
CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	Гроссуляр (<i>Gros</i>) - Ca ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂ , Ca-молекула Чермака (<i>CaTs</i>) - CaAl ₂ SiO ₆
MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	Пироп (<i>Fy</i>) - Mg ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂ , Mg-молекула Чермака (<i>MgTs</i>) - MgAl ₂ SiO ₆
FeO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	Альмандин (<i>Alm</i>) - Fe ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂ , Fe-молекула Чермака (<i>FeTs</i>) - FeAl ₂ SiO ₆

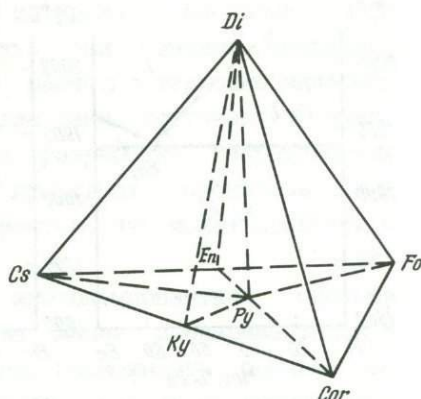
Тем не менее на соответствующих ребрах и гранях модельного шестивершинника можно нанести фигуративные точки новых компонентов-миналов, которые, вообще говоря, являются точками и в пятимерном пространстве. Таким образом, появились новые "опорные" точки на ребрах и гранях пятимерного симплекса, при соединении которых между собой внутренними диагоналями, плоскостями и гиперплоскостями симплекс превращается в комплекс новых симплексов, среди которых есть и симплексы меньшей размерности. Далее необходимо сделать выбор симплексов, способных обеспечить выполнение намеченных исследований. Другими словами, необходимо определить область составов, представляющих интерес для исследуемой проблемы.

Помощь в решении этой задачи оказывают петрографические и минералогические данные и в особенности классификационная диаграмма пород гранат-перидотитовой фации (см. рис.1), а также информация о реальных составах минералов фации. Эти данные свидетельствуют о том, что в минеральном составе пород фации наиболее важна роль оливина, ортопироксена, клинопироксена и граната (всех - для перидотитов и пироксенитов, клинопироксена и граната - для эклогитов). Составы этих минералов описываются областями гомогенных твердых растворов; *Fo-Fa* (для *Ol*), *En-Fs* (для

Orx), *Di-Hed-Jd* (для *Cpx*), *Fy-Alm-Gros* (для *Gr*), которые геометрически на рис.2 представлены линейными и треугольными диаграммами составов. Если в фигуративные точки составов твердых растворов этих четырех главных породообразующих минералов гранат-перидотитовой фации поместить вершины тетраэдра, как на рис.2,II, то получим перидотит-пироксенитовый координатный симплекс, который является частью системы окислов $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{FeO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, но является при этом наглядной трехмерной фигурой (см. рис.2,III). Этот момент является принципиальным, так как для вещества гранат-перидотитовой фации получена возможность наглядного трехмерного изображения его состава в рамках необходимой и достаточной шестикомпонентной системы окислов $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{FeO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ с помощью фигуративных точек минеральных фаз - твердых растворов, помещенных в вершины концентрационного тетраэдра - симплекса. Варьируя положение фигуративных точек составов таких граничных фаз, имеем возможность задавать необходимые по условиям задачи граничные составы исследуемой системы. Иначе говоря, тетраэдр *Ol-Orx-Cpx-Gr* является внутренним трехмерным сечением пятимерной шестикомпонентной системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{FeO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, и положение этого сечения можно варьировать перемещением фигуративных точек составов соответствующих твердых растворов, совмещенных с вершинами тетраэдра. В результате получена возможность наглядного геометрического представления реальных многокомпонентных минеральных систем, что облегчает планирование и выполнение экспериментальных исследований. Необходимо отметить, что единственным объективным методом исследования диаграмм плавкости таких сложных физико-химических систем при высоких давлениях и температурах является экспериментальный.

При проведении физико-химических исследований полезно иметь некоторую основу для сравнительного анализа результатов, в данном случае упрощенную, или "стандартную", систему. Поскольку в случае гранат-перидотитовой фации определяющий вклад в составы *Ol*, *Orx*, *Cpx* и *Gr* вносится миналами соответственно *Fo*, *En*, *Di* и *Fy*, целесообразно в качестве стандартной использовать систему-симплекс *Fo-En-Di-Fy* (на рис.2,I вершины координатного тетраэдра помещены в фигуративные точки составов указанных миналов). Эта система является стандартной для перидотитовых и пироксенитовых пород. Классификационная диаграмма (см. рис.1) помогает увидеть, что в качестве стандартной системы для всей совокупности пород гранат-перидотитовой фации целесообразна система-комплекс *Fo-Di-Cor-Cs* (рис.3), а система *Ol-Cpx-Cor-Cs* с реальными составами фаз может быть принята как базовая минеральная система, в рамках которой достигается описание вещества гранат-

Рис. 3. Координатный остов стандартной перидотит-пироксенит-эклогитовой системы $Fo-Dt-Cor-Cs$ как комплекса ряда симплексов; перидотит-пироксенитового $Fo-En-Dt-Py$; эклогитовых форстерит-корундового $Fo-Cor-Dt-Py$, корунд-кианитового $Cor-Ky-Dt-Py$, кианит-коэситового $Ky-Cs-Dt-Py$, а также кремнекислотного $Cs-En-Dt-Py$



перидотитовой фации верхней мантии как единой многокомпонентной физико-химической системы.

Для теории мантийного магматизма принципиальное значение имеет информация о диаграмме плавкости многокомпонентной системы $Ol-Cpx-Cor-Cs$. Такая информация отсутствует, поэтому исследование этой системы, в частности выяснение строения ее ликвидуса (или фазового комплекса как совокупности невариантных, моновариантных, дивариантных и т.д. элементов диаграммы), является для геологии задачей фундаментального значения.

Ликвидус стандартной системы $Fo-En-Dt-Py$

Стандартная перидотит-пироксенит-эклогитовая система $Fo-Dt-Cor-Cs$ представлена диаграммой-комплексом (см. рис. 3), которая в соответствии с методом физико-химического анализа должна быть разбита на вторичные элементы — простейшие координатные фигуры — симплексы, т.е. подвергнута операции триангуляции или в данном трехмерном случае — тетраэдризации. Тетраэдризация в стандартной системе $Fo-Dt-Cor-Cs$ проведена на основе реально наблюдаемых ассоциаций минералов и является объективной (естественно, что эта же форма тетраэдризации сохраняется и для реальной многокомпонентной системы $Ol-Cpx-Cor-Cs$).

Следует отметить, что число симплексов системы соответствует числу невариантных точек, и в случае образования конгруэнтно плавящегося соединения симплексы являются носителями невариантных точек диаграмм плавкости [12]. В других условиях невариантные точки могут мигрировать за пределы данного симплекса, в объем сопряженного с ним симплекса, и в этом случае последний может нести дополнительную невариантную точку.

Наиболее важное значение для анализа процессов мантийного магматизма в веществе гранат-перидотитовой фации имеет перидотит-пироксенитовая система $Ol-Opx-Cpx-Gr$. Это следует из

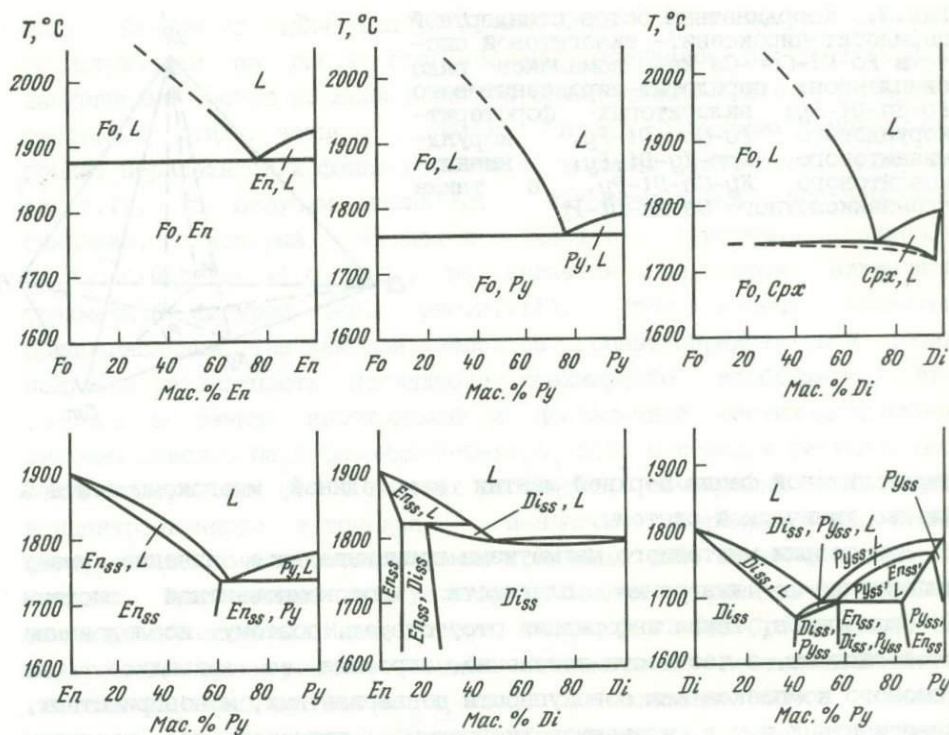


Рис. 4. Двойные граничные системы стандартной системы Fo-En-Di-Py при 40 кбар; Fo-En, Fo-Py, Fo-Di, En-Py, En-Di, Di-Py

анализа природных парагенезисов, существующих теоретических представлений о преобладающе перидотитовом составе верхней мантии, о составах первичных магм, их источнике и т.п. Именно в пределах рассматриваемого симплекса лежат фигуративные точки составов примитивной мантии, первичных магм, в его пределах начинаются и завершаются процессы магматической дифференциации с образованием серий перидотит-пироксенитовых пород.

Построение модели ликвидуса стандартной системы Fo-En-Di-Py является задачей, необходимой для физико-химического исследования плавления вещества гранат-перидотитовой фации верхней мантии. Ликвидус стандартной системы представляет собой реальный физико-химический объект, сравнением с которым можно оценить влияние на свойства системы изменений в ее составе.

Следует заметить, что в современных физико-геохимических экспериментах один из подходов к исследованию фазовых отношений в магматических системах минералов верхней мантии Земли состоит в изучении простых (их иногда называют модельными) - двойных и тройных граничных систем, т.е. систем с ограниченным числом компонентов. Эти исследования дают объективную физико-химическую информацию о природе и фазовых отношениях важных в петрологическом

отношении компонентов в широком интервале составов. Эти исследования важны и в том отношении, что они создают первичную экспериментальную базу для развития расчетно-термодинамических методов построения важных элементов диаграмм состояния. Однако приложение таких упрощенных систем к разработке теоретических моделей сложных многокомпонентных природных процессов или невозможно, или имеет вероятностный характер, что может привести к неадекватным петрологическим выводам.

Система $Fo-En-Dt-Py$ как единая многокомпонентная система экспериментально не исследована. Тем не менее экспериментальные данные по двойным граничным системам дают возможность оценить ее общие топологические особенности и построить модель ее ликвидуса в виде наглядной трехмерной проекции на тетраэдр составов. Давление 40 кбар определяет максимальный уровень, при котором изучалась часть двойных систем. Вместе с тем это давление достаточно представительно для условий гранат-перидотитовой фации (устойчивы все компоненты, включая Fy , Jd , Ky и Cs).

Граничные компоненты системы $Fo-En-Dt-Py$ образуют самостоятельные фазы, которые плавятся конгруэнтно [29]. При 40 кбар экспериментально изучены двойные граничные системы $Fo-Dt$, $Fo-Py$ и $Dt-Py$ [25]. Диаграммы плавкости систем $Fo-En$, $En-Dt$ и $En-Py$, изученные при давлении 30 кбар [21,23,24], графически экстраполированы к 40 кбар. Сводка диаграмм всех граничных систем представлена на рис.4. Диаграммы плавкости $Fo-En$ и $Fo-Py$ относятся к эвтектическому типу без твердых растворов, в эвтектических же диаграммах в системе $Fo-Dt$ имеется предположительно узкое, а в системе $En-Py$ - широкое поле твердых растворов. Перитектические диаграммы плавкости систем $En-Dt$ и $Dt-Py$ (псевдобинарная) содержат информацию крайне важного петрологического значения. Граничная система $En-Dt$ замечательна реакцией $En_{ss} + L$ (расплав) = Dt_{ss} , которая определяет не только перитектическое равновесие En_{ss} , Dt_{ss} , L в бинарной системе $En-Dt$, но и перитектические равновесия Fo , En_{ss} , Dt_{ss} , L и En_{ss} , Dt_{ss} , Fy_{ss} , L соответственно в тройных системах $Fo-En-Dt$ и $En-Dt-Py$, а также Fo , En_{ss} , Dt_{ss} , L в четверной стандартной системе $Fo-En-Dt-Py$. Соответственно температура ликвидусной кривой Dt_{ss} , L в системе $En-Dt$ понижается с удалением фигуративной точки состава от перитектической точки, и такой понижающийся характер наследуется моновариантными котектиками Fo , Dt_{ss} , L в системе $Fo-En-Dt$, а также Dt_{ss} , Fy_{ss} , L в системе $En-Dt-Py$ и Fo , Dt_{ss} , Fy_{ss} , L в стандартной системе $Fo-En-Dt-Py$.

Система $Dt-Py$ замечательна свойством псевдобинарности, выраженным появлением En_{ss} как дополнительной фазы, формированием Mg-пироксеновых и Ca-гранатового компонентов, а также твердых

растворов Dt_{ss} и $Fy_{ss}(Gr)$. Необходимо отметить, что так называемые псевдобинарные системы, или псевдосистемы [33], по сути дела, представляют собой двойные политермические разрезы определенных тройных систем. Обсудим этот вопрос подробнее. Политермический (вертикальный) разрез образуется, когда секущая плоскость параллельна оси температур. В этом случае координатный остоу диаграммы приобретает вид $T-x$ диаграммы, и, на первый взгляд, диаграммы плавкости политермических разрезов напоминают двойные $T-x$ диаграммы состояния. Однако на деле вертикальные разрезы и двойные диаграммы принципиально различаются. Если диаграммы двойных систем дают необходимые сведения о составах равновесных фаз, их относительных количествах во всем диапазоне температур, то диаграммы политермических разрезов не позволяют получать указанные сведения, но они дают возможность определять температуры равновесных реакций и в некоторых условиях составы ликвидусных расплавов. Однако самым важным (особенно для выполняемого исследования) является то, что политермические разрезы дают $Dt-Fy$ [25]. Диаграммы плавкости систем $Fo-En$, $En-Dt$ и $En-Fy$, изученные при давлении 30 кбар [21,23,24], графически экстраполированы к 40 кбар. Сводка диаграмм всех граничных систем представлена на рис.4. Диаграммы плавкости $Fo-En$ и $Fo-Fy$ относятся к эвтектическому типу без твердых растворов, в эвтектических же диаграммах в системе $Fo-Dt$ имеется предположительно узкое, а в системе $En-Fy$ - широкое поле твердых растворов. Перитектические диаграммы плавкости систем $En-Dt$ и $Dt-Fy$ (псевдобинарная) содержат информацию крайне важного петрологического значения. Граничная система $En-Dt$ замечательна реакцией $En_{ss} + L$ (расплав) = Dt_{ss} , которая определяет не только перитектическое равновесие En_{ss} , Dt_{ss} , L в бинарной системе $En-Dt$, но и перитектические равновесия Fo , En_{ss} , Dt_{ss} , L и En_{ss} , Dt_{ss} , Fy_{ss} , L соответственно в тройных системах $Fo-En-Dt$ и $En-Dt-Fy$, а также Fo , En_{ss} , Dt_{ss} , L в четверной стандартной системе $Fo-En-Dt-Fy$. Соответственно температура ликвидусной кривой Dt_{ss} , L в системе $En-Dt$ понижается с удалением фигуративной точки состава от перитектической точки, и такой понижающийся характер наследуется моновариантными котектиками Fo , Dt_{ss} , L в системе $Fo-En-Dt$, а также Dt_{ss} , Fy_{ss} , L в системе $En-Dt-Fy$ и Fo , Dt_{ss} , Fy_{ss} , L в стандартной системе $Fo-En-Dt-Fy$.

Система $Dt-Fy$ замечательна свойством псевдобинарности, выраженным появлением En_{ss} как дополнительной фазы, формированием Mg -пироксеновых и Ca -гранатового компонентов, а также твердых растворов Dt_{ss} и $Fy_{ss}(Gr)$. Необходимо отметить, что так называемые псевдобинарные системы, или псевдосистемы [33], по сути дела, представляют собой двойные политермические разрезы определенных

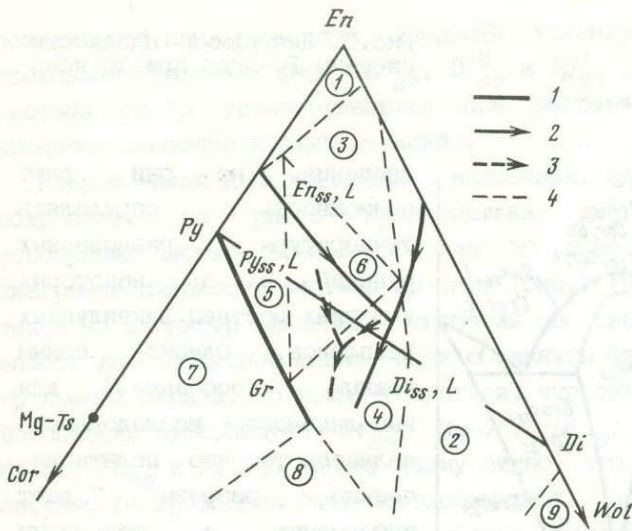


Рис. 5. Вспомогательное построение, позволяющее продемонстрировать положение системы $Di-Py$ как внутреннего политермического сечения системы $En-Wol-Cor$ и "подсистемы" $En_{ss}-Di_{ss}-Py_{ss}$, объяснение в тексте)

1 - линия твердых растворов $Py-Gros$; 2 - ликвидус при 40 кбар; 3 - ликвидус при 30 кбар; 4 - границы полей фазовых ассоциаций субсолидуса (цифры на схеме): 1 - En_{ss} , 2 - Di_{ss} , 3 - En_{ss}, Di_{ss} , 4 - Py_{ss}, Di_{ss} , 5 - En_{ss}, Py_{ss} , 6 - $En_{ss}, Py_{ss}, Di_{ss}$, 7 - Py_{ss}, Cor , 8 - Py_{ss}, Di_{ss}, Cor , 9 - Di_{ss}, Wol

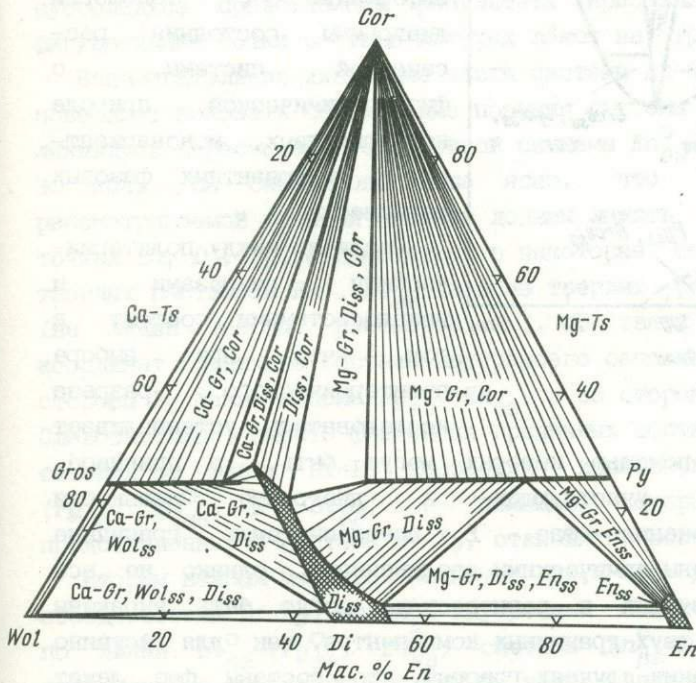


Рис. 6. Диаграмма субсолидусных ассоциаций системы $En-Wol-Cor$ при 30 кбар и 1200°С

тройных систем. Обсудим этот вопрос подробнее. Политермический (вертикальный) разрез образуется, когда секущая плоскость параллельна оси температур. В этом случае координатный остов диаграммы приобретает вид $T-x$ диаграммы, и, на первый взгляд, диаграммы плавкости политермических разрезов напоминают двойные $T-x$ диаграммы состояния. Однако на деле вертикальные разрезы и двойные диаграммы принципиально различаются. Если диаграммы двойных систем дают необходимые сведения о составах равновесных фаз, их относительных количествах во всем диапазоне температур, то диаграммы политермических разрезов не позволяют получать указанные

возникающей как результат операции триангуляции, с некоторыми составами граничных фаз - En_{ss}° , Dt_{ss}° и Fy_{ss}° (которые для фиктивной системы $Dt-Fy$ устанавливаются при нагреве самостоятельно, в процессе соответствующих реакций).

Вопрос важен для дальнейшего изложения, поэтому рассмотрим его подробнее. На рис.6 представлена диаграмма субсолидусных ассоциаций системы $En-Wol-Cor$ для 30 кбар и $1200^{\circ}C$ [19]. По диаграмме плавкости системы $Fy-Grov$ (рис.7 [9]) можно судить, что такой же характер фазовых отношений в субсолидусе сохраняется вплоть до солидусной линии. Если соединить фигуративные точки Dt и Fy прямой линией, то можно убедиться, что она пересекает следующие ассоциации субсолидуса; Dt_{ss} ; $Mg-Gr$, Dt_{ss} ; $Mg-Gr$, Dt_{ss} , En_{ss} ; $Mg-Gr$; En_{ss} и Fy . По одному этому видно, что диаграмма плавкости системы $Dt-Fy$ должна быть псевдобинарной, поскольку ассоциациями субсолидуса представлены результаты кристаллизации расплавов, фигуративные точки состава которых лежат на отрезке $Dt-Fy$.

Вспомогательная диаграмма части системы $En-Wol-Cor$ (см. рис.5) позволяет показать соотношение позиции системы $Dt-Fy$ и структуры ликвидуса пересекаемой ею тройной системы $En_{ss}^{\circ}-Dt_{ss}^{\circ}-Fy_{ss}^{\circ}$ при 40 и 30 кбар. Из сказанного выше ясно, что граничные составы рассматриваемой тройной системы должны лежать не в фигуративных точках En , Dt , Fy , а сместиться в некоторые точки En_{ss}° (в поле твердых растворов En), Dt_{ss}° (в поле твердых растворов Dt), Fy_{ss}° (на линии твердых растворов Gr). В такой смещенной системе координат граничные составы внутреннего сечения по линии $Dt-Fy$ со стороны Fy лежат в поле Fy_{ss} , En_{ss} , а со стороны Dt - в поле Dt_{ss} . Следовательно, вместо фиктивных граничных составов Fy и Dt для сечения по линии $Dt-Fy$ необходимо использовать соответственно $(Fy_{ss}^{\circ}, En_{ss}^{\circ})$ и Dt_{ss}° , с помощью которых описание фаз, представленных в системе $Dt-Fy$, становится возможным.

Вторым важным моментом является то, что диаграмма плавкости псевдосистемы $Dt-Fy$, являясь внутренним политермическим разрезом по линии $Dt_{ss}^{\circ}-(Fy_{ss}^{\circ}, En_{ss}^{\circ})$ системы $En_{ss}^{\circ}-Dt_{ss}^{\circ}-Fy_{ss}^{\circ}$, содержит информацию о ликвидусе последней; инвариантной точке En_{ss}° , Dt_{ss}° , Fy_{ss}° , L (в сечении эта точка отражена одноименной линией), моновариантных кривых En_{ss}° , Fy_{ss}° , L и Dt_{ss}° , Fy_{ss}° , L (отражены эти линии в сечении одноименными дивариантными полями). Более того, из взаимного расположения линии En_{ss} , Dt_{ss} , Fy_{ss} , L и полей En_{ss} , Fy_{ss} , L и Dt_{ss} , Fy_{ss} , L вдоль оси температур в сечении $Dt-Fy$ можно видеть, что моновариантная кривая En_{ss} , Fy_{ss} , L с понижением температуры оканчивается в инвариантной точке En_{ss} , Dt_{ss} , Fy_{ss} , L , в которой соответственно берет начало моновариантная кривая Dt_{ss} , Fy_{ss} , L , т.е. мы имеем случай так называемой развилки с одной понижающейся ветвью [3]. Таким образом, из диаграммы

плавкости псевдосистемы $Di-Py$ выясняется, что неинвариантная точка $En_{ss}, Di_{ss}, Py_{ss}, L$ является перитектической (реакционной), а температура моновариантной котектической кривой En_{ss}, Di_{ss}, L понижается с удалением точки состава от неинвариантной точки.

Уместно отметить, что поскольку политермические разрезы, в том числе и псевдобинарные системы, являются частью равновесных систем с большим числом компонентов, они, естественно, подчиняются правилу фаз Гиббса. Однако, если в истинно бинарных системах существует полная наглядность приложения правила фаз, то в псевдобинарных системах такая наглядность отсутствует из-за того, что компоненты системы фиктивны. В связи с этим при экспериментальных исследованиях таких систем встречаются большие затруднения в отношении проверки правильности топологических построений. Чтобы обойти эти затруднения, правило фаз Гиббса модифицировано применительно к псевдобинарным системам в виде теоремы [33]: поле фазовой диаграммы, представляющее равновесие между данным числом N фаз, может быть окружено только полями, представляющими равновесия такого же числа фаз, но на 1 больше или меньше, т.е. $N \pm 1$ ("правило креста", или в наиболее общем виде правило соприкосновения областей состояния фаз [10]). В соответствии с этим правилом на диаграмме политермического разреза моновариантная кривая равновесия изображается в виде поля.

Имея для стандартной системы $Fo-En-Di-Py$ диаграммы плавкости двойных граничных систем (см. рис.7), можно определить ликвидусные фазовые отношения для ее тройных граничных систем. Результаты представлены на рис.8 в виде развертки тетраэдра составов. В системе $En-Di-Py$ граничная система $Di-Py$ псевдобинарна, что определяет реальный характер расположения границ полей субсолидусных ассоциаций, т.е. часть системы оказывается не изображенной (так как перекрыта системой $Fo-Di-Py$). Температура неинвариантной перитектической точки $En_{ss}, Di_{ss}, Py_{ss}, L$ при 40 кбар составляет 1690°C (из диаграммы $Di-Py$), состав - приблизительно $En_6 Di_{47} Py_{47}$. В системе $Fo-En-Di$ температура неинвариантной перитектической точки Fo, En_{ss}, Di_{ss}, L оценивается в 1800°C , состав - $Fo_{14} En_{56} Di_{30}$. В системе $Fo-En-Py$ температура неинвариантной эвтектической точки Fo, En, Py, L приблизительно 1700°C , состав - $Fo_{14} En_{40} Py_{46}$. В системе $Fo-Di-Py$ температура неинвариантной эвтектической точки Fo, Di, Py, L , по экспериментальной оценке [25], 1670°C , состав - $Fo_6 Di_{47} Py_{47}$. Это единственная тройная система, в какой-то степени изученная экспериментально. Исследовались также два состава четырехфазовой ассоциации Fo, En, Di, Py [26], при этом установлено, что температура начала плавления в изобарической неинвариантной точке $1680 \pm 10^{\circ}\text{C}$. Поскольку эта температура выше температуры ликвидуса

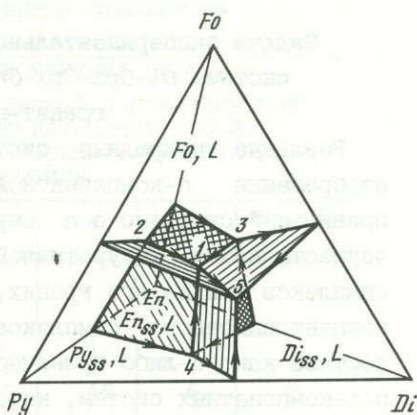
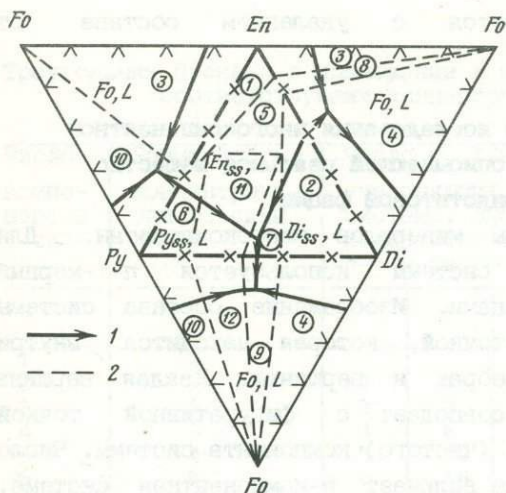


Рис.8. Развертка тетраэдра составов стандартной системы Fo-En-Di-Py (40 кбар)

1 - моновариантные кривые ликвидуса; 2 - границы полей фазовых ассоциаций субсолидуса (цифры на схеме); 1 - En_{ss} , 2 - Di_{ss} , 3 - Fo , En_{ss} , 4 - Fo , Di_{ss} , 5 - En_{ss} , Di_{ss} , 6 - Py_{ss} , En_{ss} , 7 - Di_{ss} , Py_{ss} , 8 - Fo , En_{ss} , Di_{ss} , 9 - Fo , Py_{ss} , Di_{ss} , 10 - Fo , En_{ss} , Py_{ss} , 11 - En_{ss} , Di_{ss} , Py_{ss} , 12 - Fo , En_{ss} , Di_{ss} , Py_{ss}

Рис.9. Модель ликвидуса стандартной системы Fo-En-Di-Py в виде трехмерной проекции на тетраэдр составов при 40 кбар

1 - перитектическая (реакционная) точка Fo , En_{ss} , Di_{ss} , Py_{ss} , L; 2 - котектическая кривая Fo , En_{ss} , Py_{ss} , L; 3 - перитектическая кривая Fo , En_{ss} , Di_{ss} , L; 4 - перитектическая кривая En_{ss} , Di_{ss} , Py_{ss} , L; 5 - котектическая кривая Fo , Di_{ss} , Py_{ss} , L

Fo , Di_{ss} , Py_{ss} , L, было сделано предположение, что невариантная точка Fo , En_{ss} , Di_{ss} , Py_{ss} , L является реакционной (перитектической), а ее состав приблизительно $Fo_3En_3Di_{47}Py_{47}$ при $1680^{\circ}C$.

Диаграммы ликвидусных фазовых отношений тройных граничных систем, представленные на развертке тетраэдра составов системы Fo-En-Di-Py в виде двухмерных проекций на соответствующие треугольники составов, непосредственно используются для построения полного ликвидуса стандартной системы Fo-En-Di-Py в виде трехмерной проекции на тетраэдр составов (рис.9).

Фазовый комплекс стандартной системы Fo-En-Di-Py, таким образом, включает; 1) перитектическую невариантную точку Fo , En_{ss} , Di_{ss} , Py_{ss} , L; 2) котектическую моновариантную кривую Fo , En_{ss} , Py_{ss} , L; 3) перитектическую моновариантную кривую Fo , En_{ss} , Di_{ss} , L; 4) перитектическую моновариантную кривую En_{ss} , Di_{ss} , Py_{ss} , L; 5) котектическую моновариантную кривую Fo , Di_{ss} , Py_{ss} , L,

температура которой понижается с удалением состава от невариантной точки.

Задача экспериментального исследования многокомпонентной системы *Ol-Orx-Cpx-Gr*, описывающей реальное вещество гранат-перидотитовой фации

Реальные природные системы минералов многокомпонентны. Для изображения n -компонентной системы используется $n-1$ -мерный правильный симплекс с n вершинами. Изображение состава системы осуществляется фигуративной точкой, которая находится внутри симплекса или на его гранях, ребрах и вершинах. Каждая вершина концентрационного симплекса совпадает с фигуративной точкой состава какого-либо граничного (чистого) компонента системы. Число $n-1$ -компонентных систем, которые включает n -компонентная система, определяется формулой Эйлера-Пуанкаре;

$$\sum_{i=0}^s a_i (-1)^i = a_0 - a_1 + \dots + (-1)^{s-1} a_{s-1} + (-1)^s a_s = 1,$$

где a_i - число i -мерных элементов данной фигуры, s - размерность пространства, в котором находится данная фигура. Эти числа более простых систем, составляющих n -компонентную, могут быть представлены в виде треугольника Паскаля (табл.4).

Развитие физико-химической теории магматического процесса как планетарного явления в истории Земли, значение которого в формировании современной глобально-тектонической картины является первостепенным, в настоящее время сдерживается неполнотой информации о фазовых отношениях минералов в реальных, многокомпонентных системах.

Теоретическое геохимическое знание в силу природы исследуемого объекта - вещества Земли - стремится к созданию адекватной модели магматического и других процессов, что возможно, очевидно, на базе физико-химических исследований систем, адекватных реально существующим в природных условиях.

Треугольник Паскаля демонстрирует, как стремительно с ростом числа компонентов возрастает количество систем меньшей размерности, и с точки зрения очевидной необходимости и неизбежности получения информации по многокомпонентным природным системам можно представить, какой гигантский объем работы предстоит выполнить экспериментаторам для создания банка данных по фазовым диаграммам вещества Земли, чтобы обеспечить корректную физико-химическую базу геохимической науки. Фактор давления в несколько раз, по сути дела, умножает число систем, нуждающихся в исследовании.

Треугольник Паскаля в приложении к многокомпонентным системам и соответствующим концентрационным симплексам

Число компонентов в системе	Размерность концентрационного симплекса	Число r_1 l -компонентных систем, участвующих в данной n -компонентной системе; оно представляет собой количество $l-1$ -мерных элементов $n-1$ -мерного симплекса						
		n	$n-1$	r	r	r	r	r
1	0							
2	1			2	1			
3	2			3	3	1		
4	3			4	6	4	1	
5	4			5	10	10	2	1
6	5			6	15	20	15	6
и т.д.	и т.д.							1

В современном геохимическом эксперименте существует в своем роде прагматический подход к исследованию фазовых отношений при плавлении, который состоит в построении P - T диаграмм плавления реальных многокомпонентных пород, состав которых отвечает единственной фигуративной точке в концентрационном пространстве многокомпонентной системы. По сути дела, это качественный, оценочный подход, несущий много субъективных элементов, определяемых теоретической позицией исследователя при выборе объекта исследования, хотя, разумеется, в силу общей принадлежности исследуемого вещества к реальной многокомпонентной природной системе удастся извлекать и элементы объективной информации. Приложение ее к разработке теоретических моделей природных процессов имеет вероятностный характер и может приводить к неадекватным петрологическим выводам.

Представляется, что наступило время для развития нового направления экспериментальной геохимии, которое состоит в исследовании фазовых диаграмм реальных многокомпонентных систем. Этот подход является наиболее общим, а подходы, связанные как с изучением простых ("модельных") двойных и тройных граничных систем, так и с исследованием P - T диаграмм плавления реальных пород, представляют собой, по сути дела, его частные случаи. Главные особенности нового направления экспериментальной геохимии — объективность информации, фундаментальность результатов, принципиальная возможность использования для разработки и проверки расчетно-термодинамических методов построения диаграмм состояния, прямая приложимость к развитию теоретических моделей сложных, многокомпонентных природных процессов, обеспечивающая адекватность петрологических выводов. Выжнейшей стороной нового подхода

является то, что он в состоянии реагировать на самые актуальные задачи физико-химической теории магматического процесса и устраняет существующий разрыв между работой петролога-экспериментатора и петролога-исследователя природного вещества, плодотворно объединяя их усилия в решении главной научной задачи — создания адекватной физико-химической теории магматического процесса.

Развитие общей теории мантийного магматизма и петрогенезиса ставит задачу исследования фазовых равновесий при плавлении системы реальных минералов гранатового лерцолита, т.е. системы $Ol-Opx-Cpx-Gr$. Ликвидус данной многокомпонентной системы принадлежит к числу фундаментальных физико-химических свойств гранат-перидотитовой мантии. Без знания его природы и структуры невозможен полный физико-химический анализ закономерностей мантийного магматического процесса. Исследование ликвидуса многокомпонентной системы $Ol-Opx-Cpx-Gr$, отождествляемого с ликвидусом гранат-перидотитовой мантии, были начаты с системы $Cpx-Gr$ [6]. В настоящее время фазовые отношения при плавлении в системе $Ol-Opx-Cpx-Gr$ как в единой многокомпонентной системе исследованы более полно автором совместно с С.А.Ищенко, результаты изложены в соответствующей статье настоящего сборника.

Многокомпонентная система $Ol(Mg_{1,7}Fe_{0,3}SiO_4)-Opx(Mg_{1,72}Fe_{0,21}Ca_{0,03}Na_{0,02}Al_{0,02}Si_2O_6)-Cpx(Ca_{0,60}Mg_{0,90}Fe_{0,14}Na_{0,18}Al_{0,18}Si_2O_6)-Gr(Mg_{2,20}Fe_{0,50}Ca_{0,30}Al_2Si_3O_{12})$, граничные составы которой отождествляются с составами реальных минералов примитивной гранат-лерцолитовой или пиролитовой мантии, исследована как единое целое с использованием метода внутренних политермических разрезов. Наиболее важным итогом исследований является доказательство перитектической природы ее ликвидуса, этот вывод достаточно уверенно распространяется и на реальное вещество гранат-перидотитовой фации верхней мантии. При этом установлено неизвестное ранее строение фазового комплекса (ликвидуса) данной системы, который состоит из условно-инвариантной перитектической точки Ol, Opx, Cpx, Gr, L (при 40 кбар характеризуется температурой 1430–1460°C, состав — $Ol_{15,6}Opx_{10,7}Cpx_{47,7}Gr_{26}$ мас. %); моновариантных кривых; перитектических Ol, Opx, Cpx, L и Opx, Cpx, Gr, L , котектических Ol, Opx, Gr, L и Ol, Cpx, Gr, L ; температура последней кривой понижается от условно-инвариантной точки.

Топологически ликвидус многокомпонентной системы $Ol-Opx-Cpx-Gr$ оказался подобным модели, представленной на рис.9 для стандартной системы $Fo-En-Di-Fy$. Таким образом, определяющее значение играют Mg-компоненты системы, поскольку их вкладом определяется ее состав по сравнению с компонентами легкоплавкой составляющей вещества

гранат-перидотитовой фации - щелочными и железистыми.

Следует отметить, что ликвидус вещества гранат-перидотитовой фации (как часть ее диаграммы плавкости) является его фундаментальной физико-химической характеристикой, а наиболее значимая его часть - ликвидус перидотит-пироксенитовой системы $Ol-Opx-Cpx-Gr$. Это значение определяется тем, что преобладающе перидотитовый состав вещества верхней маггии является объективным фактом природы, доказанным суммой существующих в настоящее время научных данных. Для петрологии магматических процессов в веществе гранат-перидотитовой фации верхней мантии ликвидус многокомпонентной системы $Ol-Opx-Cpx-Gr$ служит наиболее обобщенным выражением физико-химической природы этих процессов и поэтому имеет смысл основного закона, регулирующего процессы как плавления родоначального ("примитивного") вещества и генерации первичных магм, так и магматической дифференциации и петрогенезиса. Без познания таких законов невозможен переход от аналитического описательного уровня петрологических исследований к созданию физико-химических теорий петрологических процессов, вскрывающих коренные причины этих процессов и механизмы их развития в конкретной геолого-тектонической обстановке.

Большой интерес представляет системы $Cpx-Gr$ в силу ее уникальной позиции в перидотит-пироксенит-эклигитовой системе-комплексе $Ol-Cpx-Cor-Cs$ как единственного общего элемента всех сопряженных в нем систем-симплексов. В стандартной системе $Fo-Di-Cor-Cs$ система $Di-Py$ при 30 и 40 кбар является псевдобинарной, т.е. внутренним политермическим разрезом, с чем связана ее высокая информативность.

Данные по исследованию системы $Cpx(Ca_{0,60}Mg_{0,90}Fe_{0,14}Na_{0,18}Al_{0,18}Si_2O_6)-Gr(Mg_{2,20}Fe_{0,50}Ca_{0,30}Al_2Si_3O_{12})$ представлены в табл.5, на основе которых на рис.10 построена ее диаграмма плавкости (предварительный вариант был рассмотрен в [8]). В топологическом отношении она подобна диаграмме плавкости псевдосистемы $Di-Py$ при 40 кбар (см. рис.4), т.е. также представляет собой внутренний политермический разрез системы $Opx-Cpx-Gr$. Необходимо отметить, что в стандартной системе $En-Di-Py$ четырехфазовое перитектическое равновесие $En_{ss}, Di_{ss}, Py_{ss}, L$ является неинвариантным и в псевдобинарном (т.е. политермическом) разрезе $Di-Py$ изображается в виде соответствующей линии. В многокомпонентной системе $Opx-Cpx-Gr$ аналогичное четырехфазовое перитектическое равновесие Opx, Cpx, Gr, L , строго говоря, не является неинвариантным. Это обусловлено тем, что по сравнению со стандартной системой здесь появляются новые компоненты (на основе Na_2O и FeO), что в соответствии с правилом фаз ведет к появлению новых степеней свободы системы - при

Экспериментальные данные по многокомпонентной ("перидотитовой") системе $\text{Cr}_x\text{-Gr}_y$ при 40 кбар (исходные составы задавались по формуле Cr_xGr_y , где x, y - в мас.%)

Исходный состав x/y , мас.%	Температура, $^{\circ}\text{C}$	Выдержка, ч	Результаты		
			иммерсионный препарат	рентгенофазовый анализ	равновесная ассоциация
1	2	3	4	5	6
80/20	1325	8	Cr_x	Cr_x	Cr_x
	1375	8	Cr_x	Cr_x	Cr_x
	1400	8	Cr_x , ст.	Cr_x	Cr_x , L
	1425	2	Cr_x , ст., зак.ф.	Cr_x	Cr_x , L
	1450	2	Cr_x , ст., зак.ф.	Cr_x	Cr_x , L
	1575	0,5	ст., зак.ф.	сл. Cr_x	L
76/24	1350	12		Cr_x , Gr	Cr_x , Gr
73/27	1350	8		Cr_x , Gr	Cr_x , Gr
	1400	4	ст., Cr_x , Gr	Cr_x , сл. Gr	Cr_x , Gr, L
	1425	6	ст., Cr_x	Cr_x	Cr_x , L
	1525	1	ст., зак.ф.	сл. Cr_x	L
68,8/31,2	1300	8	Cr_x , Gr	Cr_x , Gr	Cr_x , Gr
	1325	8	Cr_x , Gr	Cr_x , Gr	Cr_x , Gr
80/20	1350	8	Cr_x , Gr	Cr_x , Gr	Cr_x , Gr
	1375	8	Cr_x , Gr	Cr_x , Gr	Cr_x , Gr
	1400	8	ед.з.ст.		
	1400	8	ст., Cr_x	Cr_x , Gr	Cr_x , Gr, L
	1425	2	ст., Cr_x	Cr_x , Gr	Cr_x , Gr, L
	1450	2	ст., зак.ф.	сл. Cr_x	L
	1500	1	Cr_x		
	1500	1	ст., зак.ф.	сл. Cr_x	L
	1550	2	ст., зак.ф.	сл. Cr_x	L
1600	0,3	ст., зак.ф.	сл. Cr_x	L	
1650	0,5	ст., зак.ф.	сл. Cr_x	L	
65/35	1500	1	ст., зак.ф.	Cr_x , сл. Gr	L
65/37	1475	2	ст., зак.ф.	Gr, сл. Cr_x	Gr, L
62/38	1500	1	ст., зак.ф.	Gr, сл. Cr_x	Gr, L
58/42	1350	8	Gr, Cr_x	Gr, Cr_x	Cr_x , Gr,
	1400	4	Gr, Cr_x	Gr, Cr_x	Cr_x , Gr,
	1475	2	ст., зак.ф.	Gr, Cr_x , сл. Cr_x	Gr, Cr_x , L

Таблица 5 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	
58/42	1500	1	Ст., Gr, зак.ф., Cpa	Gr, Cpa, сл. Opa	Gr, L	
	1525	1	Ст., зак.ф.	Gr, сл. Cpa	Gr, L	
	1575	0,5	Ст., зак.ф.	Gr, сл. Cpa	Gr, L	
54/46	1350	12		Cpa, Gr	Cpa, Gr	
	1525	8	Ст., зак.ф. Gr	Gr, Opa, сл. Cpa	Gr, Opa, L	
50/50	1325	8	Cpa, Gr	Cpa, Gr, сл. Opa	Cpa, Opa, Gr	
	1375	8	Cpa, ед.з. Gr	Cpa, Gr, сл. Opa	Cpa, Opa, Gr	
	1400	8	Px, Gr	Cpa, сл. Opa	Cpa, Opa, Gr	
	1425	8	Px, Gr, ед.з.ст.	Cpa, Gr, сл. Opa	Cpa, Opa, Gr	
	1450	2	Ст., зак.ф.	Cpa, Gr, Opa	Cpa, Opa, Gr, L	
	1475	2	Ст., зак.ф. Gr	Gr, Opa, сл. Cpa	Gr, Opa, L	
	1525	1	Ст., зак.ф. Gr	Gr, Opa, сл. Cpa	Gr, Opa, L	
	1550	0,6	Ст., зак.ф. Gr	Gr, Opa,	Gr, Opa, L	
	1575	0,5	Ст., зак.ф. Gr	Gr, сл. Cpa	Gr, L	
	1600	0,1	Ст., зак.ф. (Px)	Gr, сл. Cpa	Gr, L	
	1650	0,2	Ст., зак.ф.	сл. Cpa	L	
	48/52	1350	12		Cpa, Gr, сл. Opa	Cpa, Opa, Gr
		1400	12		Cpa, Gr, сл. Opa	Cpa, Opa, Gr
44/56	1400	12		Cpa, Gr, сл. Opa	Cpa, Opa, Gr	
	1525	1	Ст., Gr	Gr, Opa	Gr, Opa, L	
40/60	1400	12		Gr, Opa, сл. Cpa	Cpa, Opa, Gr	
33,4/66,6	1300	8	Px, Gr	Gr, Opa, Cpa	Cpa, Opa, Gr	
	1350	8	Px, Gr	Gr, Opa, Cpa	Cpa, Opa, Gr	
	1375	8	Px, ед.з. G	Opa, Cpa, Gr	Cpa, Opa, Gr	
	1400	8	Px, Gr	Cpa, Opa, Gr	Cpa, Opa, Gr	
	1425	2	Px, Gr	Gr, Opa, Cpa	Cpa, Opa, Gr	
	1450	1	Ст., Opa, ед.з., Gr	Gr, Opa, Cpa	Cpa, Opa, Gr L	
	1500	1	Ст., Gr, зак.ф.	Gr, Opa, сл. Cpa	Gr, Opa, L	
	1550	2	Ст., Gr, Px	Gr, Opa сл. Cpa	Gr, Opa, L	
	1600	0,3	Ст., зак.ф. Px, Gr	Gr, Opa сл. Cpa	Gr, Opa, L	

1	2	3	4	5	6
33,4/66,6	1650	0,2	Ст., зак.ф.	Gr, сл. Срх	Gr, L
20/80	1650	0,2	Ст., зак.ф. Gr	Gr, сл. Орх	Gr, Орх, L
11,2/88,4	1300	8	Gr, Pz	Gr, Орх, Срх	Срх, Орх, Gr
	1350	8	Gr, Pz	Gr, Орх, Срх	Срх, Орх, Gr
	1425	2	Gr, Pz	Gr, Орх, сл. Срх	Срх, Орх, Gr
	1450	2	Ст., Gr, вд.з. Pz	Gr, Орх, сл. Срх	Срх, Орх, Gr, L
	1500	1	Ст., Gr, Pz, зак.ф.	Gr, Орх, сл. Срх	Gr, Орх, L
	1550	2	Ст., Gr, Pz	Gr, Орх, сл. Срх	Gr, Орх, L
5/95	1350	8		Gr, Орх, Срх	Срх, Орх, Gr
	1400	4		Gr, Орх, сл. Срх	Срх, Орх, Gr
	1500	1	Ст., Gr, Pz, зак.ф.	Gr, Орх, сл. Срх	Gr, Орх, L
	1650	0,2	Ст., Gr, Pz, зак.ф.	Gr, Орх, сл. Срх	Gr, Орх, L
3/97	1350	12		Gr, сл. Орх	Gr, Орх
	1430	8		Gr, сл. Орх	Gr, Орх

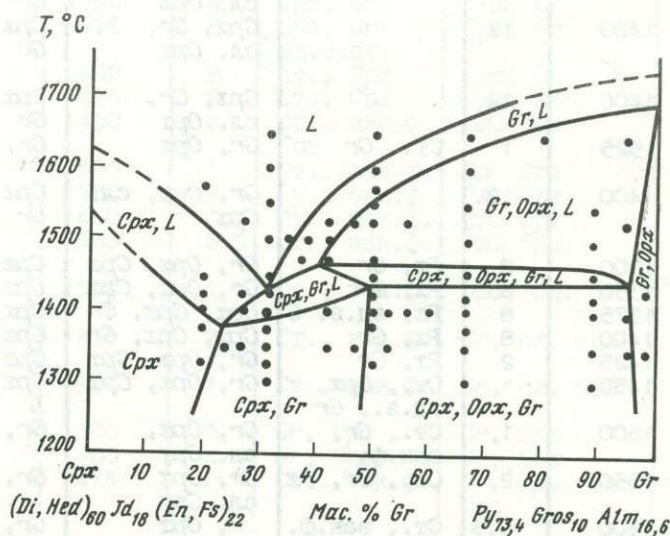


Рис.10. Диаграмма плавкости многокомпонентной "перидотитовой" системы Срх-Gr при 40 кбар

добавлении одного нового компонента невариантное равновесие (точка) превращается в моновариантное (линия), двух - в дивариантное (поле) и т.д. В области концентраций, в которой железистые и натриевые компоненты не образуют самостоятельные фазы, а входят в состав твердых растворов Orx , Cpx и Gr , появление дополнительных степеней свободы как бы вытягивает невариантную точку En_{ss} , Di_{ss} , Fy_{ss} , L вдоль оси температур, превращая ее в короткий моновариантный отрезок Orx , Cpx , Gr , L . В результате на диаграмме плавкости политермического разреза, как в случае рассматриваемой системы $Cpx-Gr$, равновесие Orx , Cpx , Gr , L представлено соответствующим полем шириной около $20^{\circ}C$. С петрологической точки зрения такой моновариантный отрезок кривой четырехфазового равновесия Orx , Cpx , Gr , L в многокомпонентной системе имеет тот же физический смысл, что и невариантная точка аналогичного четырехфазового равновесия с стандартной системы. Для сохранения единства терминологии такие моновариантные отрезки, которые проявляются при изучении многокомпонентных систем, будем называть условно-невариантными точками.

Высокая информативность диаграмм плавкости внутренних политермических разрезов многокомпонентных систем делает их чрезвычайно эффективным методом при экспериментальном исследовании физико-химических особенностей вещества гранат-перидотитовой фации верхней мантии.

***P-T* диаграммы плавления реальных пород верхней мантии как внутренние политермические разрезы**

Экспериментальные исследования *P-T* диаграмм плавления реальных пород верхней мантии чрезвычайно распространены в экспериментальной петрологии высоких давлений. Однако их физико-химическая интерпретация, как правило, отсутствует или неполна.

Исследования фазовых равновесий при плавлении перидотитов начаты К.Ито и Дж.Кеннеди [30]. Они исходили из предположения о гранат-лэрцолитовом примитивном веществе верхней мантии и надеялись получить таким образом сведения о составах первичных магм и о возможности генерации базальтовых расплавов. На рис.11 представлена *P-T* диаграмма для обр. КА 64-16 зернистого гранатового лэрцолита из южноафриканского кимберлита (табл.6, N 1), состав которого сопоставлен с усредненными составами нодулей лэрцолитов из кимберлитов и базальтов, а также с составом пиrolита. При давлении 40 кбар фазовые ассоциации по мере понижения температуры представлены; Ol , L ; Ol , Orx , L ; Ol , Orx , Gr , L ; Ol , Orx , Cpx , Gr , L и в субсолидусе Ol , Orx , Cpx , Gr . При 40 кбар заметные количества расплава обнаружены при $1570^{\circ}C$. Клинопироксен плавится, как отмечено, сразу выше солидуса, а

Химические составы (в мас.%) пород, изученных экспериментально

Окислы	1	2	3	4	5	6
SiO ₂	45,85	45,62	44,14	43,15	44,48	47,22
TiO ₂	0,41	0,20	0,15	0,58	0,16	0,20
Al ₂ O ₃	2,05	2,55	2,56	4,00	3,59	5,10
Cr ₂ O ₃	0,48	0,34	0,32	0,42	-	0,50
Fe ₂ O ₃	-	1,38	1,93	1,66	-	-
FeO	7,17	5,85	7,16	6,67	8,10	9,3
MnO	0,15	0,13	0,13	0,13	0,12	0,1
NiO	0,26	0,25	0,26	0,39	0,25	-
MgO	41,63	41,41	40,71	39,40	39,22	31,30
CaO	1,76	1,90	2,24	2,66	3,44	4,80
Na ₂ O	0,15	0,19	0,28	0,61	0,30	0,50
K ₂ O	0,08	0,12	0,07	0,22	0,02	-
P ₂ O ₅	0,03	0,03	0,03	0,08	0,03	-
Сумма	99,1	100,01	99,98	99,99	100,02	99,00

1 - модуль гранатового лерцолита из кимберлита, обр.КА 64-16, трубка Ютойстан, Южная Африка (пересчитано на общее содержание Fe в виде FeO и безводный состав); 2 - средний состав лерцолитовых нодулей из кимберлитов; 3 - средний состав лерцолитовых нодулей из базальтов; 4 - пиролит; 5 - шпинелевый перидотит, обр. КЛВ-1 (Ol₅₈Orx₂₅Crx₁₅Sp₂, мас.%), Килберн Хоул, Нью Мехико, США; 6 - частичный расплав шпинелевого лерцолита, обр. КЛВ-1, 50 кбар, 1700°С.

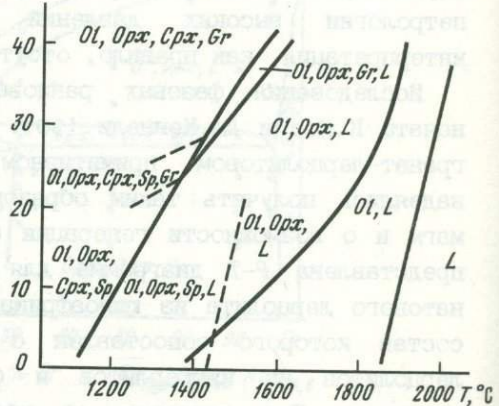
Рис.11. P-T диаграмма плавления гранатового лерцолита, по К.Ито, Дж.Кеннеди [30]

гранат - в интервале 50°С выше. Авторы предположили, что состав первичного расплава отвечает пикриту базальту (анализ состава расплава оказался невозможным вследствие методических трудностей).

Следует отметить, что в такого рода экспериментах для каждого давления результат представляет собой диаграмму политермического разреза для одного

состава (точка), в данном случае для системы Ol-Orx-Crx-Gr. В таком сечении, как на рис.11, фиксируются следующие элементы ликвидуса данной системы; объем первичной кристаллизации Ol,L;

P, кбар



дивариантное поле Ol, Opx, L ; моновариантная кривая Ol, Opx, Gr, L ; невариантная точка Ol, Opx, Cpx, Gr, L . Фигуративная точка валового состава гранатового лерцолита лежит достаточно далеко от невариантной пятифазовой точки в объеме Ol, L , поэтому интервал плавления велик - около 500°C .

В последнее время плавление гранатовых лерцолитов изучалось И.Такахаша и др. [41,42] до давления 250 кбар. P - T диаграмма плавления шпинелевого лерцолита, обр.КЛВ-1 (состав в табл.6, N 5), представлена на рис.12 (до 150 кбар). При 40 кбар установлена следующая последовательность кристаллизации; Ol, L ; Ol, Cpx, L ; Ol, Cpx, Gr, L ; Ol, Opx, Cpx, Gr, L . Отличие кристаллизации состава обр.КЛВ-1 от обр.КА 64-14 (см. рис.11) в том, что из объема первичной кристаллизации оливина фигуративная точка перемещается к моновариантной кривой Ol, Cpx, Gr, L через поле Ol, Cpx, L . Интервал плавления также велик - около 450°C , однако в объеме Ol, L путь фигуративной точки состава расплава для обр.КЛВ-1 к дивариантному полю длиннее, чем для обр. КА 64-16 (около 120°C). Таким образом, данным линейным политермическим разрезом состава обр. КЛВ-1 обнаруживаются еще два элемента ликвидуса системы $Ol-Opx-Cpx-Gr$ - дивариантное поле Ol, Cpx, L и моновариантная кривая Ol, Cpx, Gr, L . И.Такахаша [41] определил состав расплава в области частичного плавления перидотита обр. КЛВ-1 (50 кбар, 1700°C), равновесного с Ol и Opx (см. табл.6, N 6), который соответствует составу перидотитового коматиита (ультрамафического коматиита, по [10]).

Рассмотрим результаты изучения P - T диаграммы плавления гранатового лерцолита обр.КА 64-16 [30] на основе данных о ликвидусе многокомпонентной перидотит-пироксенитовой системы $Ol-Opx-Cpx-Gr$ [2] (см. рис.9) при 40 кбар. Равновесная кристаллизация расплава контролируется следующими элементами ликвидуса; объемом первичной кристаллизации Ol ; дивариантным полем Ol, Opx, L ; моновариантной котектической кривой Ol, Opx, Gr, L ; условно-невариантной перитектической точкой Ol, Opx, Cpx, Gr, L (К.Ито и Дж.Кеннеди обозначают ее не полем, а линией, т.е. как невариантную). Без знания строения ликвидуса системы $Ol-Opx-Cpx-Gr$ лишь по P - T диаграмме плавления гранатового лерцолита судить о физико-химической природе невариантного равновесия Ol, Opx, Cpx, Gr, L невозможно, так как на диаграмме в силу "естественного" положения фигуративной точки состава не отражена моновариантная котектическая кривая Ol, Cpx, Gr, L .

Фигуративная точка состава шпинелевого лерцолита обр. КЛВ-1 занимает другое положение, чем гранатового лерцолита обр. КА 64-16, в тетраэдре составов $Ol-Opx-Cpx-Gr$, соответственно отличается и направление равновесной кристаллизации при 40 кбар.

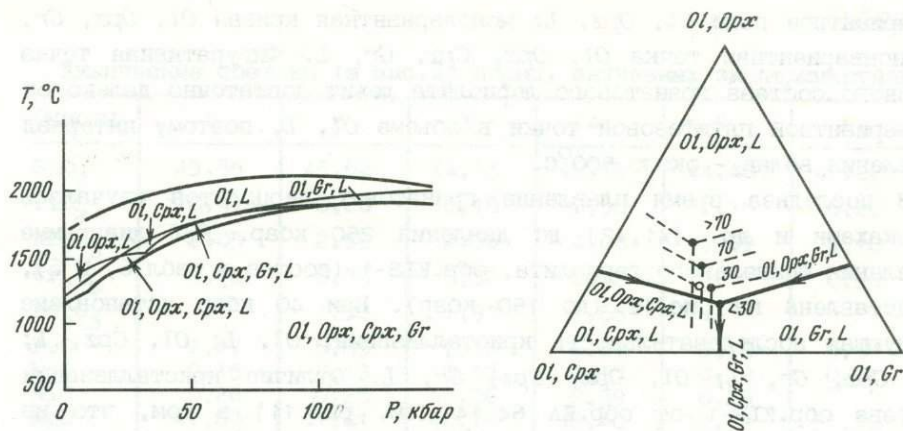


Рис. 12. Фазовые отношения при плавлении шпинелевого лерцолита, по Э.Такахашии [41]

Рис. 13. Ликвидус перидотит-пироксенитовой системы $Ol-Orx-Srx-Gr$ в проекции на внутреннее сечение $Ol, Orx-Ol, Srx-Ol, Gr$ (схема). Относительное положение невариантной точки Ol, Orx, Srx, Gr, L (черные кружки) и фигуративной точки состава шпинелевого лерцолита обр. KLB-1 при повышении давления (цифры - величины давления, кбар)

Исследование И.Такахашии представляет интерес в том отношении, что дает возможность оценить, какое влияние на ликвидусные отношения минералов гранатового лерцолита оказывает возрастание давления. Состав шпинелевого лерцолита обр. KLB-1 близок составу пиролита (см. табл.6), т.е. находится в области составов модели А.Рингвуда для примитивной верхней мантии.

По И.Такахашии [41], в интервале давлений от 1 атм до 140 кбар оливин является единственной ликвидусной фазой, т.е. кристаллизация состава обр. KLB-1 начинается в объеме первичной кристаллизации оливина. Для дальнейшего анализа данных по $P-T$ зависимости плавления гранатового лерцолита воспользуемся вспомогательной диаграммой (рис.13), которая представляет собой проекцию элементов ликвидуса системы $Ol-Orx-Srx-Gr$, граничащих с объемом первичной кристаллизации Ol , на плоскость внутреннего сечения $Ol, Orx-Ol, Srx-Ol, Gr$. Вторыми фазами, присоединяющимися к Ol по мере кристаллизации расплавов первоначального состава обр. KLB-1, являются Orx (до 30 кбар) и сменяющий его с ростом давления Srx (до 70 кбар). Интервал плавления постепенно сужается от $600^{\circ}C$ при 1 атм до $150^{\circ}C$ при 140 кбар. Таким образом, до 30 кбар фигуративная точка состава кристаллизующегося расплава попадает на дивариантное поле Ol, Orx, L , при 30 кбар - на моновариантную перитектическую кривую Ol, Orx, Srx, L , в интервале 30-70 кбар - на дивариантное поле Ol, Srx, L , при 70 кбар - на моновариантную котектическую кривую Ol, Srx, Gr, L , в интервале 70-140 кбар - на дивариантное поле Ol, Gr, L . Поскольку состав

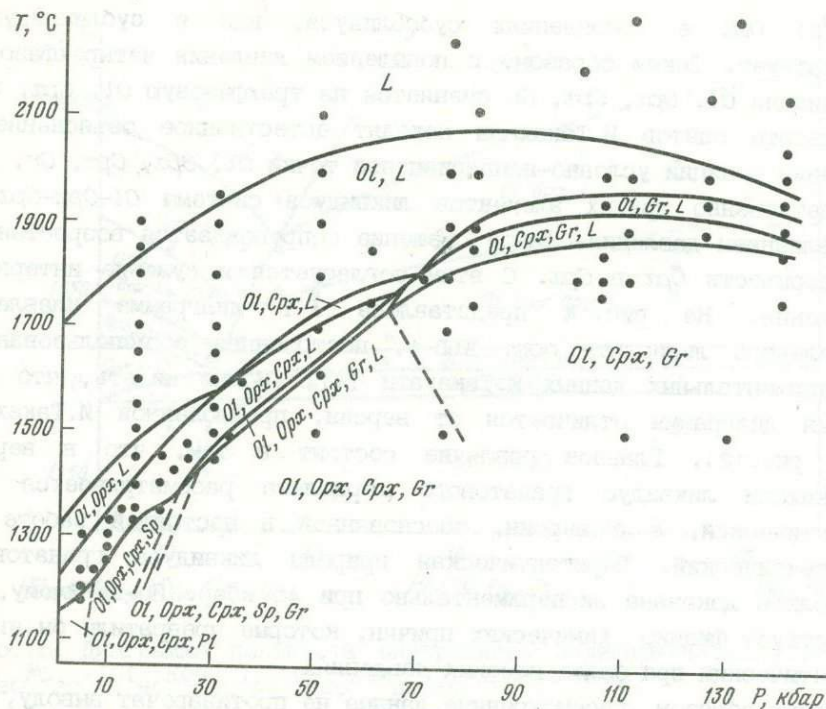


Рис. 14. P - T диаграмма плавления шпинелевого лерцолита обр. КЛВ-1, построенная по экспериментальным данным Э. Такахаши [41]

породы фиксирован, данные И. Такахаши свидетельствуют о том, что с увеличением давления положение условно-инвариантной точки Ol , Opx , Crx , Gr , L смещается в сторону составов, обогащенных Opx , примерно так, как это показано на рис. 13. При такой интерпретации результатов P - T диаграмма плавления шпинелевого лерцолита должна иметь другой вид, чем предложенный И. Такахаши. Обнаружив, что выше 35 кбар Opx не появляется в интервале плавления, он объясняет это драматическим возрастанием растворимости энстатитового компонента в клинопироксене. В вопросе о появлении Opx И. Такахаши видит противоречие с данными К. Ито и Дж. Кеннеди и пытается разрешить его указанием на меньшее содержание CaO (1,68 мас.%) в их образце по сравнению со своим (3,44 мас.%), на недостаточную выдержку и т.п. Между тем экспериментальные данные, представленные И. Такахаши в таблице и на диаграмме, взаимно не согласуются. На диаграмме в интервале 30–140 кбар вся субсолидусная ассоциация представлена четырьмя фазами: Ol , Opx , Crx и Gr , т.е. подразумевается, что кристаллизация всегда завершается в условно-инвариантной точке Ol , Opx , Crx , Gr , L . В то же время, судя по таблице, в опытах, проведенных ниже 60 кбар, Opx обнаружен среди субсолидусных фаз, тогда как во всех случаях выше 60 кбар (кроме точки при 75 кбар,

1500°С) Opx в ассоциациях субсолидуса, как и субликвидуса, отсутствует. Таким образом, с повышением давления четырехфазовая ассоциация Ol, Opx, Crx, Gr сменяется на трехфазовую Ol, Crx, Gr . Результаты опытов И.Такахашии находят естественное объяснение в смещении позиции условно-нонвариантной точки Ol, Opx, Crx, Gr, L и соответственно других элементов ликвидуса системы $Ol-Opx-Crx-Gr$ под влиянием давления. Такое смещение сопровождается возрастанием растворимости Opx в Crx . С этим согласуется и сужение интервала плавления. На рис.14 представлена $P-T$ диаграмма плавления шпинелевого лерцолита обр. КЛВ-1, построенная с использованием экспериментальных данных И.Такахашии [41]. Можно видеть, что эта версия диаграммы отличается от версии, предложенной И.Такахашии (см. рис.12). Главное различие состоит в том, что в версии И.Такахашии ликвидус гранатового лерцолита рассматривается как эвтектический, а в версии, обоснованной в настоящей работе, — перитектический. Перитектическая природа ликвидуса гранатового лерцолита доказана экспериментально при 40 кбар. По-видимому, не существует физико-химических причин, которые превратили бы его в эвтектический при более высоких давлениях.

Таким образом, рассмотренные данные не противоречат выводу, что ликвидус многокомпонентной системы $Ol-Opx-Crx-Gr$, установленный экспериментально при 40 кбар, топологически устойчив в широком интервале давлений. Это позволяет использовать его как физико-химическую топологическую основу анализа процессов магматической дифференциации для всего объема гранат-перидотитовой фации верхней мантии (давления 30–130 кбар, глубины 70–400 км).

Влияние железистых и натриевых компонентов на ликвидусные отношения минералов гранат-перидотитовой фации

Железистые и натриевые компоненты — главные в легкоплавкой составляющей пород гранат-перидотитовой фации верхней мантии. Однако их физико-химическая роль в процессах плавления вещества верхней мантии не выяснена.

Роль железистых компонентов как физико-химического фактора мантийного магматизма выявлена исследованием влияния содержания железистых компонентов на строение и другие особенности ликвидуса стандартной системы $Fe-En-Di-Fy$, безжелезистой по определению. Главный объект исследования — модельная железосодержащая система $Ol(Fe_{80}Fa_{20})-Crx(Di_{80}Hed_{20})-Gr(Fy_{80}Alm_{20})$, которая, находясь в позиции общего пограничного сечения для двух сопряженных симплексов — перидотит-пироксенитового $Ol-Opx-Crx-Gr$ и оливин-корундового эклогитового $Ol-Crx-Gr-Cor$, по-существу, не является граничной, а занимает позицию плоского внутреннего сечения в объеме координатного тетраэдра системы $Ol-Opx-Crx-Gr$;

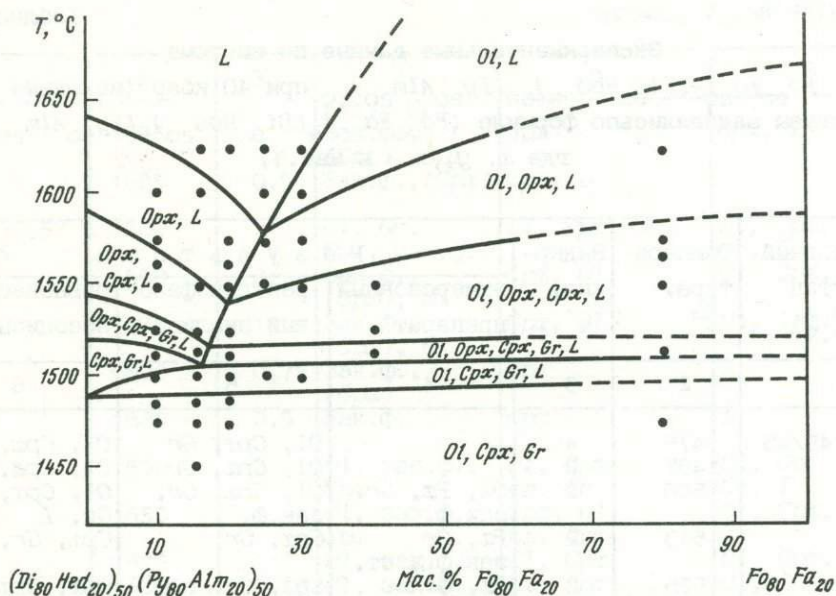


Рис. 15. Диаграмма плавкости внутреннего политермического разреза $Fe_{80}Fa_{20}-(Di_{80}Hed_{20})_{50}-(Fu_{80}Alm_{20})_{50}$ при 40 кбар

границные составы Opx , Cpx и Gr устанавливаются самопроизвольно в результате взаимодействия $Di_{80}Hed_{20}$ и $Fu_{80}Alm_{20}$, как в рассмотренном выше случае псевдобинарной системы $Di-Fu$. Это подтверждено экспериментальным исследованием диаграммы плавкости системы $Di_{80}Hed_{20}-Fu_{80}Alm_{20}$ [5]. Поэтому с изучением системы $Fe_{80}Fa_{20}-Di_{80}Hed_{20}-Fu_{80}Alm_{20}$, начатым ранее [8], связано получение информации о ликвидусной структуре железосодержащей модели системы $Ol-Opx-Cpx-Gr$. Этот путь является наиболее экономным, так как не требует дополнительных исследований остальных граничных двойных и тройных систем. Диаграмма плавкости внутреннего политермического разреза по линии $(Di_{80}Hed_{20})_{50}-(Fu_{80}Alm_{20})_{50}-(Fe_{80}Fa_{20})$ (табл.7, рис.15) обнаруживает объемы первичной кристаллизации Ol и Opx , дивариантные поля Ol , Cpx , L ; Opx , Cpx , L и Cpx , Gr , L , моновариантные перитектические кривые Ol , Opx , Cpx , L и Opx , Cpx , Gr , L , котектическую - Ol , Cpx , Gr , L , а также условно-инвариантную перитектическую точку Ol , Opx , Cpx , Gr , L (ее температура 1505-1520°C). Определено строение поверхности ликвидуса системы $Fe_{80}Fa_{20}-Di_{80}Hed_{20}-Fu_{80}Alm_{20}$ (рис.16); ликвидусной фазой наряду с Ol , Cpx и Gr является также Opx . Плоскостью такого тройного разреза пересечены дивариантные поля Ol , Gr , L ; Ol , Cpx , L ; Opx , Gr , L ; Opx , Cpx , L , а также моновариантные кривые Ol , Cpx , Gr , L и Opx , Cpx , Gr , L , следы пересечения которых с плоскостью диаграммы имеют вид инвариантных

Экспериментальные данные по системе

$Fe_{20}Fe_{20}-(Di_{80}Hed_{20})_{50}(Fe_{80}Alm_{20})_{50}$ при 40 кбар (исходные составы задавались по формуле $(Fe_{80}Fe_{20})_x(Di_{80}Hed_{20})_y(Fe_{80}Alm_{20})_z$, где x, y, z - в мас.%)

Исходный состав $x/y/z$, мас.%	Температура, $^{\circ}C$	Выдержка, ч	Результаты		
			иммерсионный препарат	рентгенофазовый анализ	равновесная ассоциация
1	2	3	4	5	6
10/45/45	1475	4		<i>Ol, Cpx, Gr</i>	<i>Ol, Cpx, Gr</i>
	1487	2		<i>Ol, Cpx, Gr</i>	<i>Ol, Cpx, Gr</i>
	1500	2	<i>Ol, Fx, Gr, зак.ф.</i>	<i>Ol, Cpx, Gr, зак.ф.</i>	<i>Ol, Cpx, Gr, L</i>
	1513	2	<i>Fx, Gr, зак.ф., ст.</i>	<i>Cpx, Gr</i>	<i>Cpx, Gr, L</i>
	1525	2	<i>Fx, Gr, зак.ф., ст.</i>	<i>Cpx, Gr, сл. Opx</i>	<i>Opx, Cpx, Gr, L</i>
	1550	1	<i>Fx, зак.ф., ст.</i>	<i>Cpx, Opx</i>	<i>Opx, Cpx, L</i>
	1565	0,5		<i>Cpx, Opx</i>	<i>Opx, Cpx, L</i>
	1575	0,5		<i>Cpx, Opx</i>	<i>Opx, Cpx, L</i>
	1600	0,5	<i>Fx, ст., зак.ф.</i>	<i>Opx, сл. Cpx</i>	<i>Opx, L</i>
	1625	0,5	<i>Зак.ф., (Fx)</i>	<i>Cpx</i>	<i>L</i>
16/42/42	1450	4	<i>Gr, Cpx, Ol</i>	<i>Cpx, Gr, Ol</i>	<i>Ol, Cpx, Gr</i>
	1475	4		<i>Cpx, Gr, сл. Ol</i>	<i>Ol, Cpx, Gr</i>
	1487	2	<i>Gr, Cpx, Ol</i>	<i>Cpx, Gr, Ol</i>	<i>Ol, Cpx, Gr</i>
	1500	2	<i>Ст., Fx, Ol</i>	<i>Cpx, Ol, сл. Gr</i>	<i>Ol, Cpx, Gr, L</i>
	1513	2	<i>Зак.ф., (Fx), ст., Cpx</i>	<i>Cpx, сл. Gr</i>	<i>Cpx, L</i>
	1525	2	<i>Зак.ф., (Fx), Cpx</i>	<i>Cpx</i>	<i>Cpx, L</i>
	1550	2	<i>Зак.ф., (Fx), ст., Cpx</i>	<i>Cpx</i>	<i>Cpx, L</i>
	1600	1	<i>Зак.ф., (Fx), ст.</i>	<i>Cpx</i>	<i>L</i>
1625	0,5	<i>Зак.ф., (Cpx), ст.</i>	<i>Cpx</i>	<i>L</i>	
20/40/40	1475	2	<i>Cpx, Gr, Ol</i>	<i>Cpx, Gr, Ol</i>	<i>Ol, Cpx, Gr</i>
	1487	2	<i>Cpx, Gr, Ol</i>	<i>Cpx, Gr, Ol</i>	<i>Ol, Cpx, Gr</i>
	1500	3	<i>Ol, Gr, зак.ф., (Cpx)</i>	<i>Cpx, Gr, Ol</i>	<i>Ol, Opx, Gr, L</i>
	1513	2	<i>Зак.ф., (Cpx), Fx</i>	<i>Cpx, Ol, Opx</i>	<i>Ol, Opx, Cpx, L</i>
	1525	2	<i>Зак.ф., (Fx)</i>	<i>Cpx, Ol</i>	<i>Ol, Cpx, L</i>
	1550	2	<i>Зак.ф., (Cpx), Cpx</i>	<i>Cpx, сл. Ol</i>	<i>Cpx, L</i>
	1565	1	<i>Зак.ф., Cpx</i>	<i>Cpx</i>	<i>Cpx, L</i>

Таблица 7 (окончание)

1	2	3	4	5	6
25/37,5/ 37,5	1575	1	(F _x), Cpx Зак.ф.,	Cpx	Cpx, L
	1625	0,5	(Cpx), Cpx Зак.ф., (Cpx)	Cpx, L	
	1500	3	Ol, Gr, Cpx, зак.ф.	Ol, Cpx, Gr	Ol, Cpx, Gr, L
	1550	2	Зак.ф., (Cpx), Ol	Cpx, Ol	Ol, Cpx, L
	1575	1	Зак.ф., (Cpx), Ol	Cpx, Ol	Ol, Cpx, L
	1600	0,75	Зак.ф., (Cpx)	Cpx	L
	1625	0,5	Зак.ф.	Cpx	L
30/35/ 35	1500	3	Ol, зак.ф., Cpx	Ol, Cpx сл. Gr	Ol, Cpx Gr, L
	1550	2	Ol, зак.ф., Cpx	Cpx, Ol, сл. Opx	Ol, Cpx, L
	1575	1	Ol, зак.ф.	Ol, Cpx	Ol, Cpx, L
	1600	0,75	Ol, зак.ф., Cpx	Ol, Cpx,	Ol, L
	1625	0,5	Зак.ф.	Cpx, сл. Ol	L
40/30/ 30	1513	2		Ol, Opx, Cpx, Gr	Ol, Opx, Cpx, Gr, L
	1525	2	Зак.ф., ст.	Ol, Opx, Cpx	Ol, Opx, Cpx, L
	1550	1		Ol, Opx, Cpx	Ol, Opx, Cpx, L
80/10/ 10	1475	4		Ol, Cpx, сл. Gr	Ol, Cpx, Gr
	1513	2	Зак.ф., ст.	Ol, Opx, Cpx, сл. Gr	Ol, Opx, Cpx, Gr, L
	1500	1		Ol, Opx, Cpx,	Ol, Opx, Cpx, L
	1565	1		Ol, Opx, сл. Cpx	Ol, Opx, Cpx, L
	1575	0,5	Ст., Ol, ед.з., Cpx	Ol, Opx, сл. Cpx	Ol, Opx, Cpx, L
	1625	0,5	Ст., Ol	Ol, Opx	Ol, Opx, L

точек ("точек протыкания"). По сравнению со стандартной системой *Fo-Di-Fy* при 40 кбар исследуемая диаграмма имеет, таким образом, принципиальное отличие в том, что присутствие в системе железистых компонентов изменяет положение моновариантной перитектической кривой *Opx, Cpx, Gr, L* в объеме тетраэдра составов системы *Ol-Opx-Cpx-Gr*; она оказывается вне тетраэдра составов (рис.17). С этим связан выход объема кристаллизации *Opx* и соответственно пятифазовой условно-инвариантной точки *Ol, Opx, Cpx, Gr, L* за пределы тройной системы *Ol-Cpx-Gr*.

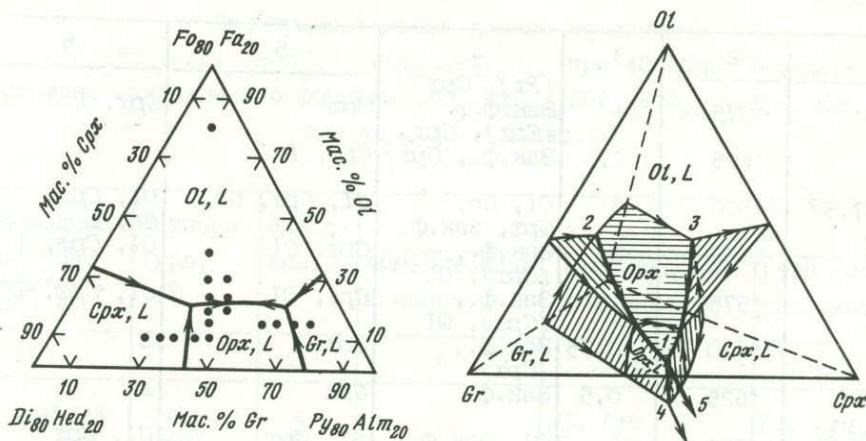


Рис. 16. Поверхность ликвидуса системы $Fo_{80}Fa_{20}-Di_{80}Hed_{20}-Py_{80}Alm_{20}$ при 40 кбар

Рис. 17. Ликвидус модельной железосодержащей системы $Ol-Opx-Cpx-Gr$ в виде трехмерной проекции на тетраэдр состава при 40 кбар
 1 - невариантная точка Ol, Opx, Cpx, Gr, L ; 2-5 - моновариантные кривые соответственно Ol, Opx, Gr, L ; Ol, Opx, Cpx, L ; Opx, Cpx, Gr, L ; стрелками показаны направления понижения температуры для дивариантных полей, пересекаемых плоскостью $Ol-Cpx-Gr$

Эти радикальные изменения ликвидуса под влиянием железистых компонентов сопровождаются существенным снижением температур ликвидусных равновесий (на $150-200^{\circ}C$) по сравнению с соответствующими температурами для стандартной системы.

Роль жадеитового компонента - главного натриевого компонента в веществе гранат-перидотитовой фации - как физико-химического фактора мантийного магматизма оценивалась другим способом. Поскольку одним из граничных компонентов стандартной системы $Fo-En-Di-Py$ является Di , а диоксидный и жадеитовый компоненты образуют непрерывные ряды твердых растворов при 30 и 40 кбар [18], целесообразно установить строение ликвидуса для модельной натрийсодержащей системы $Fo-En-Jd-Py$, сравнение которого с ликвидусом стандартной системы и даст желаемый результат.

Исследование при 40 кбар двойных граничных систем с участием жадеита было начато ранее [8] и привело к следующим результатам. Диаграмма плавкости системы жадеит-пироп характеризуется простой эвтектикой ($1330^{\circ}C, Jd_{92}Py_8$) без твердых растворов компонентов, т.е. характер взаимодействия Jd и Di с Py резко различен (диаграмма плавкости стандартной системы $Di-Py$ псевдобинарна). Диаграмма плавкости системы жадеит-энстатит при 40 кбар характеризуется полем твердых растворов жадеитового клинопироксена

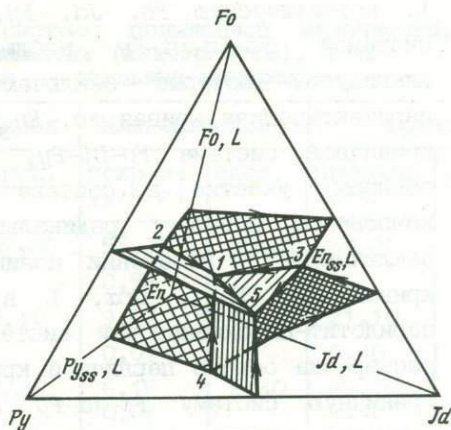
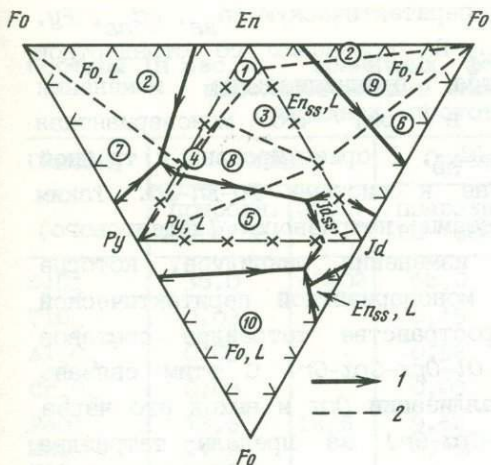


Рис.18. Развертка тетраэдра модельной натрийсодержащей системы $Fo-En-Jd-Py$ (40 кбар)

1 - моновариантные кривые ликвидуса; 2 - границы полей фазовых ассоциаций субсолидуса (цифры на схеме); 1 - En_{ss}, L , 2 - Fo, En_{ss}, L , 3 - En_{ss}, Jd_{ss}, L , 4 - En_{ss}, Py, L , 5 - Py, Jd_{ss}, L , 6 - Fo, Jd_{ss}, L , 7 - Fo, Py, L , 8 - En_{ss}, Jd_{ss}, Py, L , 9 - $Fo, En_{ss}, Jd_{ss}, Py, L$, 10 - Fo, Py, Jd_{ss}, L

Рис.19. Модель ликвидуса системы $Fo-En-Jd-Py$ при 40 кбар (пояснения в тексте)

(до 30-40 мас.) En в Jd_{ss} , ортопироксена (около 10-12 мас.) Jd в En_{ss} , наличием перитектической реакции $En_{ss} + L = Jd_{ss}$ (инвариантная точка при $1420^{\circ}C$, $Jd_{76}En_{24}$) и относится к IV типу бинарных диаграмм по Розебуму. Замечателен факт практически полного топологического подобия ее с диаграммой стандартной системы $Di-En$. Диаграмма плавкости системы жадеит-форстерит при 40 кбар псевдобинарна; на ликвидусе и в субликвидусе появляется Orx , поэтому она обладает свойствами внутреннего политермического разреза и содержит информацию о ликвидусе системы $Fo-En-Jd$, в частности о перитектической природе инвариантного равновесия Fo, En_{ss}, Jd_{ss}, L . Стандартная же система $Di-Fo$ является эвтектической.

На основе граничных двойных систем определены ликвидусные фазовые отношения для тройных граничных систем, представленные на рис.18 в виде развертки тетраэдра составов системы $Fo-En-Jd-Py$, и в результате построена диаграмма ликвидуса модельной натрийсодержащей системы $Fo-En-Jd-Py$ при 40 кбар в виде трехмерной проекции на тетраэдр составов (рис.19). Фазовый комплекс ее включает (на рис.19 соответственно 1-5); инвариантную перитектическую точку $Fo, En_{ss}, Jd_{ss}, Py, L$ (около $1300^{\circ}C$) и моновариантные кривые; котектическую Fo, En_{ss}, Py, L ,

перитектическую Fo, En_{ss}, Jd_{ss}, L , перитектическую En_{ss}, Jd_{ss}, Py, L , котектическую Fo, Jd, Py, L . По сравнению со стандартной системой $Fo-En-Di-Py$ наблюдаются принципиальные изменения ликвидуса, которые заключаются в том, что моновариантная перитектическая кривая Fo, En_{ss}, Jd_{ss}, L ориентирована к тройной граничной системе $Fo-Di-Py$, а не к системе $Fo-En-Jd$. Таким образом, участие в составе системы натриевого (жадеитового) компонента вызывает радикальные изменения ликвидуса, которые заключаются в изменении позиции моновариантной перитектической кривой Fo, En_{ss}, Cpx, L в пространстве тетраэдра составов перидотит-пироксенитовой системы $Ol-Opx-Cpx-Gr$. С этим связано расширение объема первичной кристаллизации Opx и выход его через граничную систему $Fo-Jd-Py$ ($Ol-Cpx-Gr$) за пределы тетраэдра составов перидотит-пироксенитовой системы. Влияние жадеитового компонента проявляется также в существенном снижении температур ликвидусных равновесий (более $300^{\circ}C$).

Результаты исследования модельных систем - железосодержащих и натрийсодержащих - свидетельствуют об избирательном характере физико-химического воздействия соответствующих компонентов на ликвидусные отношения минералов гранатового лерцолита; если изменение концентрации железистых компонентов переориентирует перитектическую кривую Opx, Cpx, Gr, L , то изменение концентрации жадеитового компонента (и отношения Jd/Di в Cpx) переориентирует другую перитектическую кривую Ol, Opx, Cpx, L в тетраэдре составов перидотит-пироксенитовой системы $Ol-Opx-Cpx-Gr$.

Ликвидус многокомпонентной системы $Ol-Opx-Cpx-Gr$ повышенной щелочности

Плавление участков гетерогенной мантии повышенной щелочности характеризуют результаты исследования системы $Ol-Opx-Cpx-Gr$, составы Cpx и Gr которой соответствуют минералам биминеральных эклогитов. Эта система показывает также, как могут измениться ликвидусные фазовые отношения перидотит-пироксенитовой системы $Ol-Opx-Cpx-Gr$ в процессе фракционной кристаллизации, если в остаточных расплавах возрастает концентрация натриевых компонентов.

Составы граничных фаз исследуемой системы приведены в табл.8 (подчеркнуты) вместе с составами их природных прототипов - реальных минералов [20]. Составы граничных фаз можно представить в виде формул минералов; Ol - $Mg_{1,70}Fe_{0,30}SiO_4$; Opx - $Mg_{1,72}Fe_{0,21}Ca_{0,03}Na_{0,02}Al_{0,02}Si_2O_6$; Cpx - $Ca_{0,46}Mg_{0,45}Fe_{0,19}Na_{0,51}Al_{0,39}Si_2O_6$; Gr - $Mg_{0,97}Ca_{0,49}Fe_{1,54}Al_2Si_3O_{12}$. Их компонентный состав; Ol - $Fo_{85}Fa_{15}$; Opx - $En_{84}Fs_{10}Di_4Jd_2$; Cpx - $(Di, Hed)_{46}(Jd, Akm)_{57}(En, Fs)_5$; Gr - $Py_{32,3}Gros_{16,4}Alm_{51,4}$.

Таблица 8

Составы (в мас.%) граничных фаз системы повышенной щелочности, использованных в экспериментах (подчеркнуты), и их природных прототипов - реальных минералов

Оксиды	Оливин		Ортопироксен		Клинопироксен		Гранат	
	природн. (PM-2258)	эксп.	природн. (PH-1600)	эксп.	природн. (A45/2)	эксп.	природн. (A45/2)	эксп.
SiO ₂	38,0	40,02	56,0	57,80	55,30	56,3I	39,20	39,23
TiO ₂	0,03		0,19		0,52			0,44
Al ₂ O ₃	0,05		0,92	0,49	9,07	9,32	21,10	22,19
Cr ₂ O ₃	0,03		0,03		0,07		0,40	
FeO	13,6	14,5	9,62	7,26	6,15	6,40	22,70	24,08
MnO	0,13		0,19		0,07		0,40	
NiO	0,28							
MgO	47,6	45,63	33,6	33,4	8,93	8,50	8,32	8,5I
CaO	0,07		0,86	0,8I	12,7	12,09	5,81	5,98
Na ₂ O			0,23	0,30	7,29	7,4I	0,20	
K ₂ O					0,07			
Сумма	99,7	100,0	101,6	100,0	100,24	100,0	98,3	100,0

Исследуемая система *Ol-Orx-Cpx-Gr* повышенной щелочности имеет также отношение к проблеме генетических связей перидотитовых и эцлогитовых пород гранат-перидотитовой фации. Однозначное решение проблемы зависит по сути дела от ответа на вопрос, являются ли перидотиты и эцлогиты продуктами дифференциации некоторой единой первичной магмы или же самостоятельные магматические источники ответственны за образование перидотитов и эцлогитов. Клинопироксены и гранаты входят в составы всех ключевых парагенезисов гранат-перидотитовой фации. В то же время они являются минералами переменного состава, изоморфно емкими в отношении Na, Al, Fe (клинопироксены), Ca, Fe (гранаты), т.е. компонентов легкоплавкой "базальтовой" составляющей примитивного гранатового лерцолита. Это представляет возможность рассматривать их составы как достаточно надежные индикаторы изменения химизма магматических расплавов, из которых они кристаллизуются, прежде всего в отношении железистости и щелочности. Составы реальных клинопироксенов и гранатов в рядах зернистых пород от гранатовых гарцбургитов до коэсит-санидиновых эцлогитов свидетельствует о существенном возрастании в них FeO и Na₂O в сторону эцлогитов, что естественно может рассматриваться как накопление этих компонентов в соответствующих остаточных расплавах в процессе магматической дифференциации. В связи с этим исследование ликвидуса многокомпонентной системы *Ol-Orx-Cpx-Gr*, граничные составы *Cpx* и

Gr которой обладают "эклогитовыми" составами, дает возможность понять, как такое изменение составов граничных фаз (от "перидотитовых" к "эклогитовым") влияет на топологическую устойчивость ликвидуса перидотит-пироксенитовой системы $Ol-Opx-Cpx-Gr$. Интересно также выяснить, как проявляется совместное действие относительно более высоких концентраций железистых и натриевых компонентов, которые в данной ситуации вступают в своего рода физико-химическую конкуренцию в отношении влияния на конфигурацию ликвидуса системы $Ol-Opx-Cpx-Gr$. Выше были установлены эффекты избирательного воздействия железистых и жадеитового компонентов на положение конкретных элементов ликвидусной структуры системы $Ol-Opx-Cpx-Gr$, проявляющиеся в модельных системах, при этом обнаружены противоположные тенденции: перемещение позиции инвариантной точки Opx, Cpx, Gr, L происходит под влиянием железистых компонентов к составам, обедненным энстатитовым компонентом, и к обогащенным им - под влиянием жадеитового компонента. В многокомпонентных системах эти тенденции также должны проявиться, при этом каждый компонент как бы стремится определить физико-химическое лицо системы. В условиях фракционной кристаллизации магмы и изменения состава системы при этом формируется физико-химический закон, контролирующий эволюцию магмы.

"Эклогитовая" граничная система $Cpx-Gr$, исследованная ранее [6], отличается от соответствующей "перидотитовой" (см. рис.10) присутствием в фазовом составе только Cpx и Gr (отсутствием Opx). Это свидетельствует о том, что определяющее влияние при формировании ее топологии оказывает не система $Di-Py$, а система $Jd-Py$ (т.е. жадеитовый компонент).

Соответственно отличается и диаграмма плавкости граничной тройной системы $Opx-Cpx-Gr$ при 40 кбар, исследованная методом внутренних политермических разрезов ($Cpx_{80}Opx_{20}-Gr_{50}Opx_{20}, Cpx_{50}Gr_{50}-Opx$ и $Cpx_{84}Gr_{16}-Opx_{84}Gr_{16}$). Ликвидус этой граничной системы является перитектическим (рис.20), температура условно-инвариантной точки Opx, Cpx, Gr, L - $1415-1440^{\circ}C$, состав $Opx_{22}Cpx_{48}Gr_{30}$.

Диаграмма плавкости граничной тройной системы $Ol-Cpx-Gr$ при 40 кбар (рис.21) характеризуется четырьмя ликвидусными полями - Ol, Cpx и Gr , а также Opx и двумя инвариантными точками - перитектической Ol, Opx, Cpx, L и эвтектической Ol, Cpx, Gr, L , которые являются "точками протыкания" соответствующих моновариантных кривых.

При исследовании системы $Ol-Opx-Cpx-Gr$ повышенной щелочности как единой многокомпонентной системы выбрано внутреннее плоское сечение $Opx_{60}Ol_{40}-Cpx_{60}Ol_{40}-Gr_{60}Ol_{40}$, которым пересекается объем первичной кристаллизации оливина на некотором удалении от

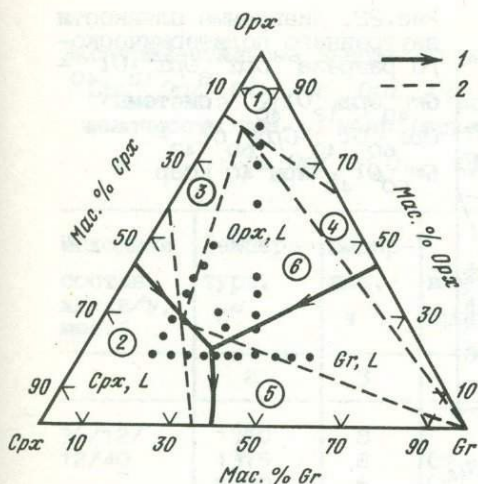


Рис.20. Диаграмма плавкости многокомпонентной системы $Opx-Cpx-Gr$ повышенной щелочности при 40 кбар
 1 - ликвидус; 2 - границы фазовых ассоциаций субсолидуса (цифры на схеме): 1 - Opx , 2 - Cpx , 3 - Opx, Cpx , 4 - Opx, Gr , 5 - Cpx, Gr , 6 - Opx, Cpx, Gr

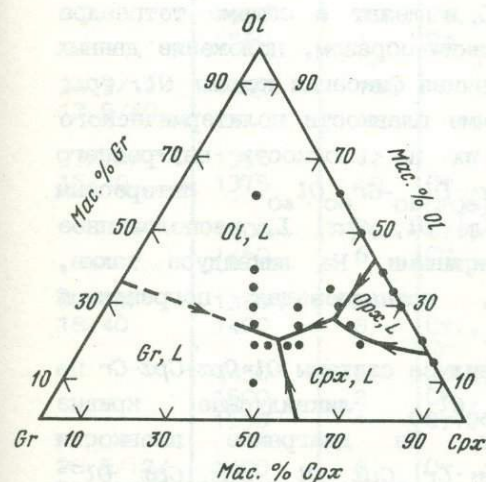


Рис.21. Ликвидус системы $Ol-Cpx-Gr$ при 40 кбар

ожидаемого положения условно-инвариантной точки Ol, Opx, Cpx, Gr, L (т.е. параллельно граничной системе $Opx-Cpx-Gr$). На диаграмме плавкости внутреннего политермического разреза $Cpx_{48}Opx_{12}Ol_{40}-Gr_{48}Opx_{12}Ol_{40}$ (табл.9, рис.22) представлены следующие элементы ликвидуса системы $Ol-Opx-Cpx-Gr$ повышенной щелочности; условно-инвариантная перитектическая точка Ol, Opx, Cpx, Gr, L (температура $1390-1410^{\circ}C$), моновариантные кривые; перитектическая Ol, Opx, Cpx, L , котектические Ol, Opx, Gr, L и Ol, Cpx, Gr, L , температура последней

ниже температуры инвариантной точки. Это является доказательством перитектической природы условно-инвариантного равновесия. В результате перитектической реакции исчезает Opx . Этот момент, таким образом, аналогичен всем соответствующим случаям, установленным выше для упрощенных систем, а также для многокомпонентной перидотит-пироксенитовой системы $Ol-Opx-Cpx-Gr$.

Важными узлами в рассматриваемом разрезе являются точки соприкосновения поля Ol, L с полями Ol, Opx, Cpx, L и Ol, Cpx, Gr, L . Положение этих точек отвечает соответственно $1415^{\circ}C$, $(Cpx_{48}Opx_{12}Ol_{40})_{69}$ $(Gr_{48}Opx_{12}Ol_{40})_{31}$ и $1385^{\circ}C$, $(Cpx_{48}Opx_{12}Ol_{40})_{65}$ $(Gr_{48}Opx_{12}Ol_{40})_{35}$. Однако состав расплава при этом не соответствует составу системы. Эти точки являются точками пересечения данным политермическим разрезом моновариантных кривых

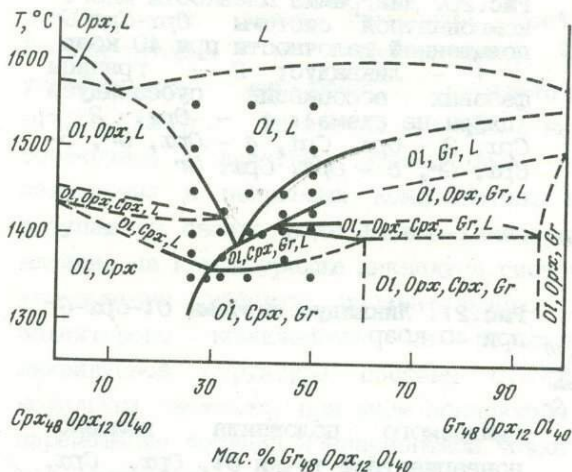


Рис. 22. Диаграмма плавкости внутреннего политермического разреза $Cpx_{48}Opx_{12}Ol_{40}-Gr_{48}Opx_{12}Ol_{40}$ системы $Opx_{60}Ol_{40}-Cpx_{60}Ol_{40}-Gr_{60}Ol_{40}$ при 40 кбар

Ol , Opx , Cpx , L и Ol , Cpx , Gr , L и лежат в объеме тетраэдра составов $Ol-Opx-Cpx-Gr$, фиксируя, таким образом, положение данных моновариантных кривых. Такая однозначная фиксация кривых Ol , Opx , Cpx , L и Ol , Cpx , Gr , L на диаграмме плавкости политермического разреза позволяет спроектировать их на плоскость внутреннего плоского сечения $Opx_{60}Ol_{40}-Cpx_{60}Ol_{40}-Gr_{60}Ol_{40}$. Интересным элементом является дивариантное поле Ol , Cpx , L , расположенное между указанными моновариантными кривыми. На ликвидусе также, по-видимому, присутствует точка, принадлежащая пограничной дивариантной поверхности Ol , Opx , L .

При проектировании элементов ликвидуса системы $Ol-Opx-Cpx-Gr$ на плоскость $Opx_{60}Ol_{40}-Cpx_{60}Ol_{40}-Gr_{60}Ol_{40}$ ликвидусные кривые политермических разрезов опущены. На диаграмме плавкости политермического разреза по линии $Gr_{36}Cpx_{24}Ol_{40}-Opx_{36}Cpx_{24}Ol_{40}$ фиксируется моновариантная кривая Ol , Opx , Gr , L , а плоскостью политермического разреза по линии $Cpx_{48}Gr_{12}Ol_{40}-Opx_{48}Gr_{12}Ol_{40}$ моновариантные кривые не пересекаются.

Диаграммы плавкости политермических разрезов являются экспериментальной основой для построения проекции ликвидуса системы $Ol-Opx-Cpx-Gr$ повышенной щелочности на плоскость тройного сечения $Opx_{60}Ol_{40}-Cpx_{60}Ol_{40}-Gr_{60}Ol_{40}$ (рис. 23). В проекции представлены моновариантные кривые: котектическая Ol , Opx , Gr , L , перитектическая Ol , Opx , Cpx , L и котектическая Ol , Cpx , Gr , L . Точка их пересечения является проекцией условно-инвариантной перитектической точки Ol , Opx , Cpx , Gr , L . На рис. 23 показаны границы ассоциаций субсолидуса: 1 - Ol , Opx ; 2 - Ol , Cpx ; 3 - Ol , Opx , Cpx ; 4 - Ol , Opx , Gr ; 5 - Ol , Cpx , Gr ; 6 - Ol , Opx , Cpx , Gr . Исследованными разрезами не обнаруживается четвертая

Экспериментальные данные по внутреннему политермическому разрезу

Cr_x Or_{12} Ol_{40} - Gr_{48} Or_{12} Ol_{40} системы Ol - Or - Cr - Gr повышенной щелочности при 40 кбар (исходные составы задавались по формуле $Cr_x Or_y Gr_z Ol_v$, где x, y, z, v - в мас.%)

Исходный состав $x/y/z/v$, мас.%	Температура, °C	Выдержка, ч	Результаты		
			иммерсионный препарат	рентгенофазовый анализ	равновесная ассоциация
1	2	3	4	5	6
36/12/ 12/40	1350	8		Ol, Or	Ol, Or
	1375	8	Ст.	Ol, Cr	Ol, Cr, L
	1400	6	Ст., зак.ф.	Ol, Cr	Ol, Cr, L
	1450	6	Ст., зак.ф.	$Ol, Cr,$ сл. Or	Ol, Cr, L
	1500	2	Ст., зак.ф.	Ol, Cr	Ol, L
	1550	1	Ст., зак.ф.	Ol, Cr	Ol, L
34,5/12/ 13,5/40	1350	16		Ol, Cr	Ol, Cr
33/12/ 15/40	1350	12		Ol, Cr, Gr	Ol, Cr, Gr
	1375	10	Ст., зак.ф., Gr, Fz	Ol, Cr сл. Gr	Ol, Cr, Gr
	1400	10	Ст., зак.ф.	Ol, Cr	Ol, Cr, L
	1450	6	Ст., зак.ф.	Ol, Cr	Ol, L
30/12/ 18/40	1350	8		Ol, Cr, Gr	Ol, Cr, Gr
	1400	8	Ст., зак.ф., Gr	$Ol, Gr,$ сл. Cr	Ol, Gr, L
	1450	6	Ст., зак.ф.	Ol, Cr	Ol, L
	1500	2	Ст., зак.ф.	Ol, Cr	Ol, L
	1550	1	Ст., зак.ф.	Ol, Cr	Ol, L
28,5/12/ 12,5/40	1400	8	Ст., зак.ф., Gr	Ol, Gr, Cr	Ol, Gr, L
27/12/ 12/40	1375	10	Ст., Gr, Fz	Ol, Cr, Gr	$Ol, Cr,$ Gr, L
	1400	10	Ст., зак.ф., Gr, Fz	$Ol, Or, Gr,$ сл. Cr	$Ol, Or,$ Cr, Gr, L
	1425	8	Ст., зак.ф.	Ol, Gr, Cr	Ol, Gr, L
	1450	5		Ol, Gr, Cr	Ol, Gr, L
24/12/ 23/40	1350	8		Ol, Cr, Gr	Ol, Cr, Gr
	1400	8	Ст., зак.ф., Gr	$Ol, Or, Gr,$ сл. Cr	$Ol, Or,$ Cr, Gr
	1425	6	Ст., зак.ф., Gr, Fz	$Ol, Or, Gr,$ сл. Cr	$Ol, Or,$ Gr, L
	1450	6	Ст., зак.ф., Gr	Ol, Gr, Cr	Ol, Gr, L
	1475	2	Ст., зак.ф., Gr	$Ol,$ сл. $Gr,$ Cr	Ol, Gr, L
	1500	2	Ст., зак.ф.	Ol, Cr	Ol, L
1550	1	Ст., зак.ф.	Ol, Cr	Ol, L	

моновариантная перитектическая кривая Or_x, Cr_x, Gr, L , которая расположена позади условно-нонвариантной точки Ol, Or_x, Cr_x, Gr, L . Состав этой точки нельзя определить по проекции на плоскость $Or_{60}Ol_{40}-Cr_{60}Ol_{40}-Gr_{60}Ol_{40}$. Однако состав условно-нонвариантной точки Ol, Or_x, Cr_x, Gr, L при 40 кбар был определен экспериментально в опытах с составами, содержание Ol в которых последовательно уменьшалось. Он соответствует $Ol_{26}Or_{21}Cr_{37}Gr_{16}$. Или в пересчете на компоненты-окислы (в мас. %): $SiO_2 - 48,7$; $Al_2O_3 - 7,0$; $MgO - 24,0$; $FeO - 11,7$; $CaO - 5,8$; $Na_2O - 1,3$. Этот состав является также составом условно-нонвариантного расплава, равновесного с четырьмя фазами - Ol, Or_x, Cr_x и Gr , т.е. первичного расплава многокомпонентной системы $Ol-Or_x-Cr_x-Gr$ повышенной щелочности.

Ликвидус многокомпонентной системы $Ol-Or_x-Cr_x-Gr$ повышенной щелочности соответствует модели, установленной для упрощенной натрийсодержащей системы $Fo-En-Jd-Py$. В этом проявляется физико-химическое воздействие жадеитового компонента.

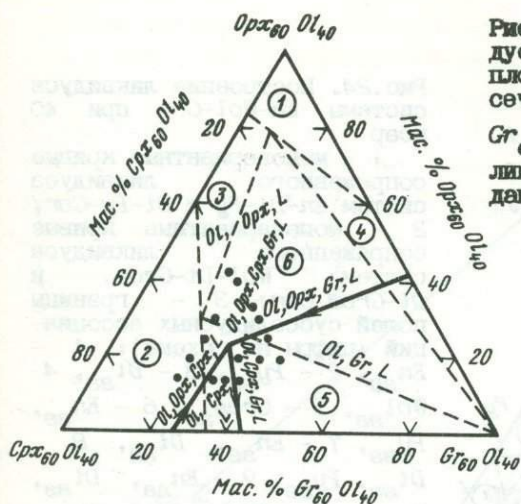
Таким образом, хотя фазовый комплекс многокомпонентной системы $Ol-Or_x-Cr_x-Gr$ повышенной щелочности состоит из тех же элементов, что и в случае перидотит-пироксенитовой системы $Ol-Or_x-Cr_x-Gr$, в системе повышенной щелочности отмечаются радикальные изменения структуры ликвидуса, выражающиеся в изменении позиции моновариантной перитектической кривой Ol, Or_x, Cr_x, L . Вместе с тем повышение содержания жадеитового и железистых компонентов проявляется и в изменении составов нонвариантных и моновариантных расплавов, в понижении температур ликвидусных равновесий.

Модель ликвидуса стандартной перидотит-пироксенит-эклогитовой системы $Fo-Di-Cor-Cs$

Задача экспериментального изучения диаграммы плавкости системы $Ol-Or_x-Cr_x-Gr$, отождествляемой с реальным веществом гранат-перидотитовой фации, как единой многокомпонентной системы еще ждет своего исследователя. Исключительное петрологическое значение этой системы, а также изложенные в настоящей работе новые данные по ее перидотит-пироксенитовому симплексу позволяют создать представление о ее ликвидусе с помощью стандартной системы $Fo-Di-Cor-Cs$.

Основой построения модели ликвидуса стандартной перидотит-пироксенит-эклогитовой системы $Fo-Di-Cor-Cs$ при 40 кбар является ликвидус стандартной перидотит-пироксенитовой системы $Fo-En-Di-Py$. Прежде всего обратимся к системе-комплексу $Fo-En-Di-Cor$, в составе которой два сопряженных по плоскости $Fo-Di-Py$ симплекса; $Fo-En-Di-Py$ и $Fo-Di-Py-Cor$, при этом общим для

Рис.23. Проекция элементов ликвидуса системы $Ol-Orx-Crx-Gr$ на плоскость плоского внутреннего сечения $Orx_{60}Ol_{40}-Crx_{60}Ol_{40}-Gr_{60}Ol_{40}$ при 40 кбар; элементы ликвидуса, лежащие в плоскости данного сечения, не представлены



них основанием является система $En-Di-Cor$. Важное значение для понимания строения ликвидуса системы $En-Di-Cor$ (которая триангулируется на подсистемы $Di-Gros-Wol$, $Cor-Gros-Di$, $Cor-Di-Py$ и $En-Di-Py$) имеет система $Py-Gros$, которая занимает в рассматриваемой тройной системе $En-Di-Cor$ позицию внутреннего политермического сечения, диаграмма плавкости которого экспериментально исследована при 30 кбар И.Ю.Малиновским и др. [9] и воспроизводится на рис.7. При 30 кбар диаграмма осложнена появлением шпинели вследствие инконгруэнтного плавления пироба, в то время как при 40 кбар пироб плавится конгруэнтно [29]. Факт появления на диаграмме плавкости "инконгруэнтной" шпинели при 30 кбар известен, например, для диаграммы плавкости системы $Di-Py$, тогда как при 40 кбар ее нет [25]. Таким образом, при 40 кбар диаграмма плавкости системы $Py-Gros$ упростится, поскольку из состава всех ассоциаций "субликвидуса" исчезнет шпинель. Читая ее как политермический разрез, увидим, что на отрезке $Py-Crx$ представлены следующие элементы ликвидуса тройной системы $Di-Py-Cor$; объемы первичной кристаллизации Py_{ss} и Di_{ss} ; моновариантные котектические кривые Di_{ss} , Py_{ss} , L и Di_{ss} , Cor , L , а также невариантная эвтектическая точка Di_{ss} , Py_{ss} , Cor , L , в которой, как это видно по ассоциации субсолидуса и на рис.7, всегда завершается кристаллизация расплавов в рассмотренной части системы. Диаграмма плавкости системы $Py-Gros$, таким образом, и при 30 кбар и, весьма вероятно, при 40 кбар отклоняет вывод С.Мале и П.Уайли [34] о ликвидусе системы $Py-Gros$ как о термальном барьере и позволяет построить, модель ликвидуса системы $En-Wol-Cor$ при 40 кбар в другом виде (рис.24). Можно видеть, что ликвидус сечения $Py-Gros$ не является термальным барьером в пределах этой системы, поскольку невариантная перитектическая точка En_{ss} , Di_{ss} , Py_{ss} , L

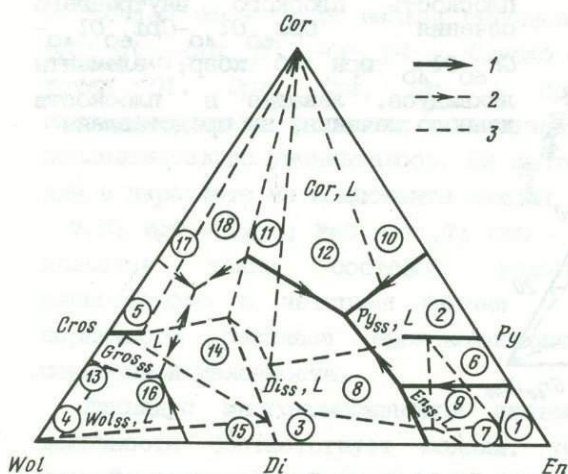


Рис.24. Построение ликвидуса системы $En-Wol-Cor$ при 40 кбар

1 - моновариантные кривые сопряженного ликвидуса систем $En-Di-Py$ и $Di-Py-Cor$; 2 - моновариантные кривые сопряженного ликвидуса систем $Wol-Di-Gros$ и $Di-Gros-Cor$; 3 - границы полей субсолидусных ассоциаций (цифры на схеме): 1 - En_{ss} , 2 - Py_{ss} , 3 - Di_{ss} , 4 - Wol_{ss} , 5 - $Gros_{ss}$, 6 - En_{ss} , Py_{ss} , 7 - En_{ss} , Di_{ss} , 8 - Di_{ss} , Py_{ss} , 9 - En_{ss} , Di_{ss} , Py_{ss} , 10 - Py_{ss} , Cor , 11 - Di_{ss} , Cor , 12 - Di_{ss} , Py_{ss} , Cor , 13 - Wol_{ss} , $Gros_{ss}$, 14 - Di_{ss} , $Gros_{ss}$, 15 - Wol_{ss} , Di_{ss} , 16 - Wol_{ss} , Di_{ss} , $Gros_{ss}$, 17 - $Gros_{ss}$, Cor , 18 - $Gros_{ss}$, Di_{ss} , Cor

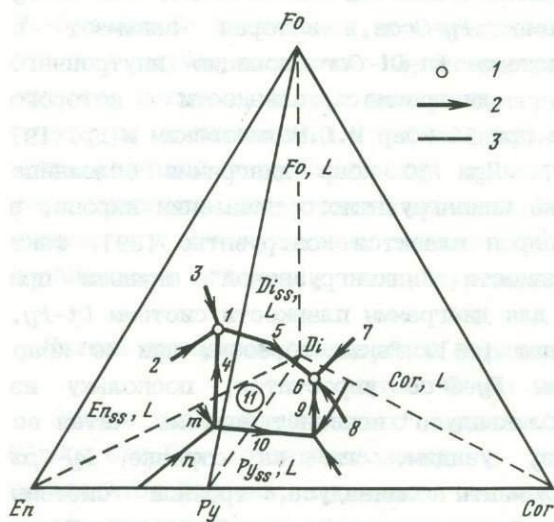


Рис.25. Модель ликвидуса системы $Fo-En-Di-Cor$ при 40 кбар

1 - инвариантные пяти-фазовые точки; 2 - моно-вариантные четырехфазовые кривые; 3 - моновариантные трехфазовые кривые (цифры на схеме): 1 - Fo , En_{ss} , Di_{ss} , Py_{ss} , L , 2 - Fo , En_{ss} , Py_{ss} , L , 3 - Fo , En_{ss} , Di_{ss} , L , 4 - En_{ss} , Di_{ss} , Py_{ss} , L , 5 - Fo , Di_{ss} , Py_{ss} , L , 6 - Fo , Di_{ss} , Py_{ss} , L , 7 - Fo , Di_{ss} , Cor , L , 8 - Fo , Py_{ss} , Cor , L , 9 - Di_{ss} , Py_{ss} , Cor , L , 10 - Di_{ss} , Py_{ss} , L , 11 - дивариантное поле Di_{ss} , Py_{ss} , L ; m - En_{ss} , Di_{ss} , L ; n - En_{ss} , Py_{ss} , L . Для упрощения остальные моновариантные кривые, лежащие в граничных плоскостях симплексов, не изображены

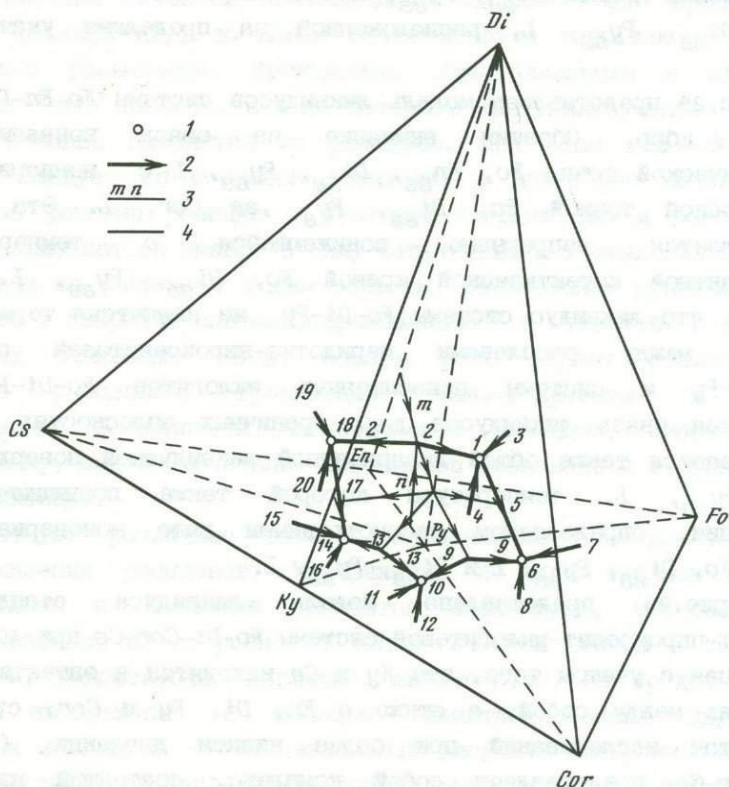


Рис.26. Модель ликвидуса стандартной перидотит-пироксенит-эклигитовой системы $FC-Di-Cor-Cs$ при 40 кбар

1 - невариантные пятифазовые точки; 2 - моновариантные четырехфазовые кривые; 3 - моновариантные трехфазовые кривые; m - En_{ss}, Dt_{ss}, L ; n - En_{ss}, Py_{ss}, L ; 4 - следы пересечения дивариантной поверхностью Dt_{ss}, Py_{ss}, L внутренних координатных плоскостей $En-Di-Cor, Fo-Di-Py, Cor-Di-Py, Ky-Di-Py, Cs-Di-Py$; цифры на схеме; 1, 6, 1C, 14, 18 - невариантные пятифазовые точки соответственно $Fo, Dt_{ss}, En_{ss}, Py_{ss}, L$; $Fo, Dt_{ss}, Py_{ss}, Cor, L$; $Cor, Dt_{ss}, Py_{ss}, Ky, L$; $Ky, Dt_{ss}, Py_{ss}, Cs, L$; $Cs, En_{ss}, Dt_{ss}, Py_{ss}, L$; моновариантные четырехфазовые кривые; 2 - $En_{ss}, Dt_{ss}, Py_{ss}, L$; 3 - Fo, En_{ss}, Dt_{ss}, L ; 4 - Fo, En_{ss}, Py_{ss}, L ; 5 - Fo, Dt_{ss}, Py_{ss}, L , 7 - Fo, Dt_{ss}, Cor, L , 8 - Fo, Py_{ss}, Cor, L , 9 - Dt_{ss}, Py_{ss}, Cor, L , 11 - Dt_{ss}, Ky, Cor, L , 12 - Py_{ss}, Ky, Cor, L , 13 - Dt_{ss}, Py_{ss}, Ky, L , 15 - Dt_{ss}, Cs, Ky, L , 16 - Py_{ss}, Cs, Ky, L , 17 - Dt_{ss}, Py_{ss}, Cs, L , 19 - En_{ss}, Dt_{ss}, Cs, L , 2C - En_{ss}, Py_{ss}, Cs, L . Для упрощения моновариантные трехфазовые кривые, лежащие в граничных симплексах, не изображены

связана непрерывно понижающейся по температуре моновариантной котектической кривой Dt_{ss} , Pu_{ss} , L с неинвариантной эвтектической точкой Dt_{ss} , Pu_{ss} , L , расположенной за пределами указанного сечения.

На рис.25 представлена модель ликвидусов системы $Fo-En-Dt-Cor$ при 40 кбар. Обратим внимание на связь неинвариантной перитектической точки Fo , En_{ss} , Dt_{ss} , Pu_{ss} , L с неинвариантной эвтектической точкой Fo , Dt_{ss} , Pu_{ss} , Cor , L . Эта связь осуществляется непрерывно понижающейся с температурой моновариантной котектической кривой Fo , Dt_{ss} , Pu_{ss} , L . Это означает, что ликвидус системы $Fo-Dt-Pu$ не является термальным барьером между расплавами перидотит-пироксенитовой системы $Fo-En-Dt-Pu$ и системы ненасыщенных эклогитов $Fo-Dt-Pu-Cor$. Непрерывная связь ликвидусов двух граничных плоскостей симметрично обеспечивается также общей дивариантной ликвидусной поверхностью Dt_{ss} , Pu_{ss} , L , температуры которой также понижаются в направлении, определяемом рассмотренными выше моновариантными кривыми Fo , Dt_{ss} , Pu_{ss} , L и Dt_{ss} , Pu_{ss} , L .

На рис.26 представлена модель ликвидуса стандартной перидотит-пироксенит-эклогитовой системы $Fo-Dt-Cor-Cs$ при 40 кбар, построенная с учетом того, что Ky и Cs находятся в эвтектических отношениях между собой, а также с En , Dt , Pu и Cor , судя по результатам исследований при более низком давлении. Система $Fo-Dt-Cor-Cs$ представляет собой комплекс, состоящий из пяти симплексов, каждый из которых является носителем одной неинвариантной пятифазовой точки. Две такие точки Fo , En_{ss} , Dt_{ss} , Pu_{ss} , L и Cs , En_{ss} , Dt_{ss} , Pu_{ss} , L - перитектические, а три - Fo , Cor , Dt_{ss} , Pu_{ss} , L ; Cor , Ky , Dt_{ss} , Pu_{ss} , L и Ky , Cs , Dt_{ss} , Pu_{ss} , L - эвтектические. С помощью построенной диаграммы можно увидеть, что единственным общим элементом ликвидуса для всех пяти симплексов является дивариантное поле Dt_{ss} , Pu_{ss} , L , которое связывает между собой объемы Fo -пересыщенных составов (система $Fo-En-Dt-Cor$) и кремнезем-пересыщенных составов (система $Cs-En-Dt-Cor$), ориентируясь поперек пограничной между ними тройной системы $En-Dt-Cor$.

Диаграммы равновесной и фракционной магматической дифференциации на основе диаграмм плавкости политермических разрезов многокомпонентных систем

Равновесные диаграммы плавкости, являясь фундаментом физико-химических теорий магматизма, полезны для анализа не только равновесной, но и фракционной кристаллизации расплавов, что очень важно при исследовании реальных процессов магматической дифференциации. Равновесная кристаллизация - идеальный бесконечно

медленный процесс в условиях как бы невесомости, при этом валовой состав системы остается постоянным в течение всего процесса, а фазовые реакции идут до конца и достигается термодинамическое и химическое равновесие. Фракционная кристаллизация в идеальном варианте - это процесс, в ходе которого кристаллизующиеся твердые фазы мгновенно выводятся из расплава, при этом валовой состав системы следует за составом расплава, а некоторые потенциально возможные фазовые реакции с участием твердых фаз и расплава не могут реализоваться именно в силу отсутствия исходных для них фаз, выведенных из расплава. Таким образом, равновесная кристаллизация - процесс в закрытой системе, фракционная - в открытой. В реальных природных условиях, когда важную роль играют реологические свойства расплавов, гравитация, фильтр-прессинг и другие динамические особенности магматической эволюции, имеет место, по-видимому, как бы сочетание механизмов равновесной и фракционной кристаллизации.

Существуют различные способы изображения последовательности кристаллизации расплавов. Изображение в виде таблицы хотя и информативно в отношении элементов ликвидуса, контролирующих кристаллизацию, но оторвано от топологической основы - диаграммы плавкости, недостаточно наглядно, некомпактно. Не представляется удачным изображение с помощью схематизированных двумерных разверток ликвидуса - так называемых флюшитс-диаграмм [40], так как в них теряется наглядность топологической основы, информация о субсолидусе, изображение громоздко.

Наглядным, компактным, максимально информативным и топологически сбалансированным изображением последовательности кристаллизации системы является ее политермический разрез, который в отношении последовательности кристаллизации и элементов ликвидуса, контролирующих ее, читается так же просто, как и любая бинарная система. В особенности это важно для многокомпонентных петрологических систем.

Рассмотрим различия между равновесной и фракционной кристаллизацией на примере несколько идеализированной (исключено поле Sp , образующееся инкогруэнтно при плавлении Gr) системы $En-Di-Cor$ при 30 кбар (рис.27), ликвидус которой содержит перитектические элементы; моновариантную кривую En_{ss} , Di_{ss} , L и невариантную точку En_{ss} , Di_{ss} , Fy_{ss} , L , а также котектические кривые En_{ss} , Di_{ss} , L ; Di_{ss} , Fy_{ss} , L ; Di_{ss} , Cor , L ; Fy_{ss} , Cor , L и эвтектическую точку Di_{ss} , Fy_{ss} , Cor , L .

Солидусные фазовые ассоциации системы $En-Di-Cor$ характеризуются наличием областей твердых растворов En_{ss} , Di_{ss} и Fy_{ss} ; двумя трехфазовыми ассоциациями En_{ss} , Di_{ss} , Fy_{ss} и Cor , Di_{ss} , Fy_{ss} , поля

перитектической точке $En_{ss}, Di_{ss}, Py_{ss}, L$, из которой выходит котектическая кривая Di_{ss}, Py_{ss}, L . В каждом секторе равновесная кристаллизация завершается той ассоциацией субсолидуса, над которой находится сектор; в 7-9 - Di_{ss}, Py_{ss} , в 8, 10 - $En_{ss}, Di_{ss}, Py_{ss}$. В случае фракционной кристаллизации в секторах 7-10 возникает другая ситуация, когда ликвидусные фазы (Py_{ss} или En_{ss}) фракционируют, т.е. теряют при удалении из расплава физико-химический контакт с ним, а составы расплавов изменяются при движении точки состава системы по направлению к котектической кривой En_{ss}, Py_{ss}, L . Вдоль этой кривой совместно кристаллизующиеся En_{ss} и Py_{ss} тут же фракционируют, а состав расплава (и системы) изменяется также вдоль нее. В перитектическую точку $En_{ss}, Di_{ss}, Py_{ss}, L$ приходит гомогенный расплав (твердые фазы фракционированы). Здесь в расплаве начинается перитектическая реакция $En_{ss} + L = Di_{ss}$ с выделением "реакционного" Di_{ss} , а En_{ss} в виде твердой фазы не появляется, так как это противоречило бы требованию уменьшения его количества в перитектической реакции. Поскольку в системе нет и ранее кристаллизовавшегося "котектического" En_{ss} , то осуществляется совместная кристаллизация "перитектического" Di_{ss} и Py_{ss} , т.е. перитектическая ассоциация $En_{ss}, Di_{ss}, Py_{ss}$ не реализуется. Далее кристаллизация происходит вдоль котектической кривой Di_{ss}, Py_{ss}, L и завершается в эвтектической точке Cor, Di_{ss}, Py_{ss}, L . Итоговый валовой состав системы соответствует составу инвариантной точки. Итоговая ассоциация представлена только фазами, кристаллизовавшимися эвтектически, поскольку все предыдущие фракционированы.

В рассмотренных случаях выступает принципиальное отличие механизмов равновесной и фракционной кристаллизации. При равновесной кристаллизации исходный состав фиксирован, им определяется постоянство состава системы на всем пути кристаллизации. При фракционной кристаллизации исходный состав системы изменяется синхронно с составом кристаллизующегося расплава, и этим определяется изменение состава системы на всем пути кристаллизации. Это имеет важное значение для процессов дифференциации магмы. Так, при равновесной кристаллизации расплавов, отвечающих составам системы, лежащих в пределах треугольника $En_{ss}-Di_{ss}-Py_{ss}$ (секторы 8, 10, 12, 14), возможно образование в итоге одной ассоциации субсолидуса - $En_{ss}, Di_{ss}, Py_{ss}$. При фракционной кристаллизации те же расплавы завершают кристаллизацию с образованием фазовой ассоциации сопряженного треугольного симплекса $Di-Py-Cor - Di_{ss}, Py_{ss}, Cor$. Таким образом, механизм фракционной кристаллизации расширяет границы магматической дифференциации и в случае перитектических систем как бы устраняет "равновесный" контроль над ходом дифференциации в отношении

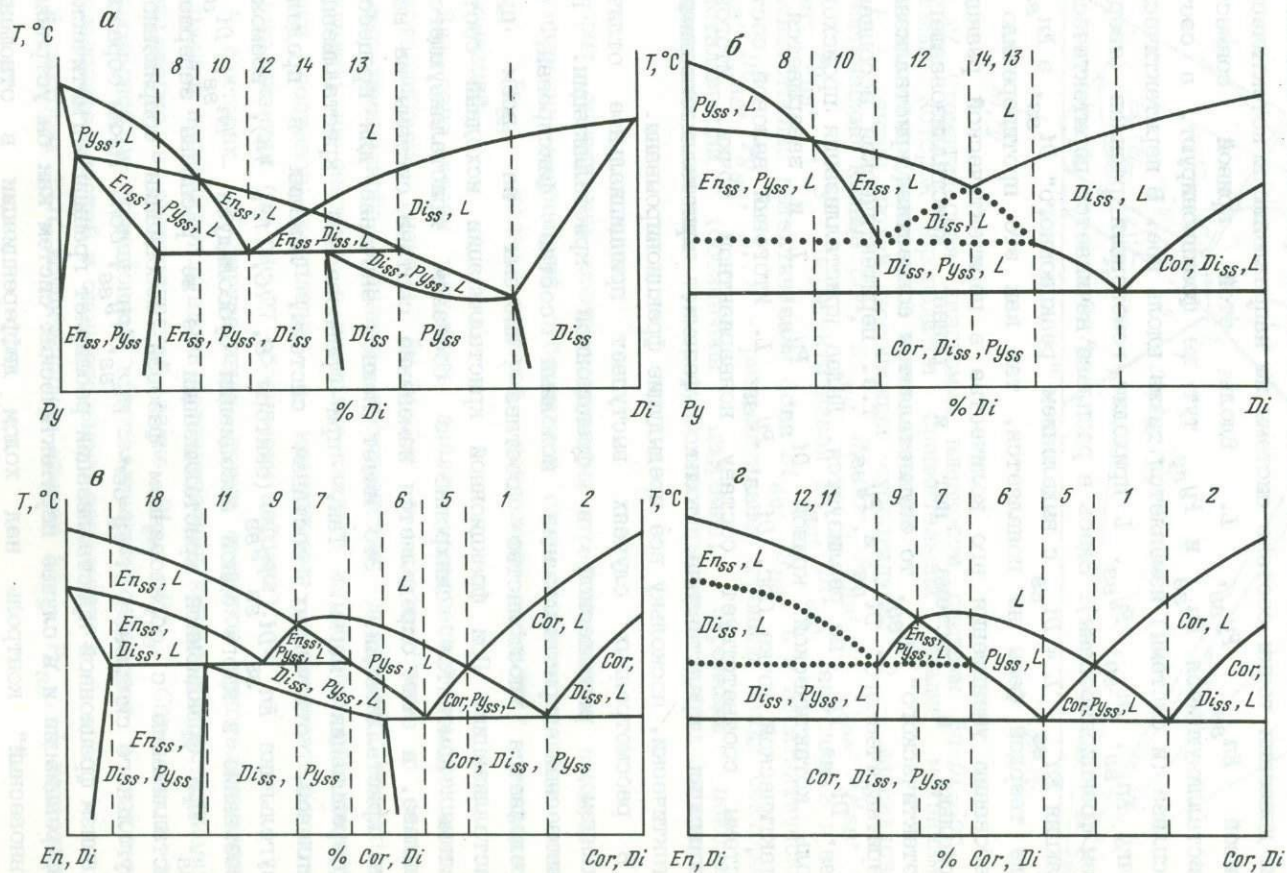


Рис. 28. Сравнение диаграмм равновесной и фракционной кристаллизации, в основе которых лежит диаграмма плавления системы En-Di-Cor
a, б - для псевдо системы Di-Py соответственно при равновесной и фракционной кристаллизации; *в, г* - для политермического разреза $\text{En}, \text{Di-Cor}, \text{Di}$ соответственно при равновесной и фракционной кристаллизации

итогового результата. Однако необходимо еще раз подчеркнуть, что как при равновесной, так и при фракционной кристаллизации физико-химической основой остается равновесная диаграмма плавкости системы. Таким образом, основные законы, регулирующие процессы магматической дифференциации, остаются неизменными.

На рис. 28, а представлена диаграмма плавкости для системы $Di-Fy$, которая, как обсуждалось выше, занимает позицию политермического разреза по линии $Fy_{ss}, En_{ss}-Di_{ss}$. Последовательность равновесной кристаллизации читается по диаграмме на границах обозначенных на ней секторов вдоль любой линии, параллельной оси температур. При этом для каждого конкретного состава расплава (и системы) фиксированы температуры, когда фигуративная точка кристаллизующегося расплава попадает на определенный элемент ликвидуса и переходит на следующий. На диаграмме плавкости политермического разреза имеется наглядная информация о всех элементах ликвидуса, контролирующей кристаллизацию, о всех субсолидусных ассоциациях, их взаимоотношениях и переходах с изменением состава системы. Таким образом, последовательности кристаллизации системы находятся в гармоническом единстве с ее ликвидусной структурой, при этом изображение наглядно и компактно.

Для петрологических исследований исключительно важно, что таким же способом для составов системы, лежащих в области равновесного политермического разреза, можно представить и последовательность фракционной кристаллизации (см. рис. 28, б). Различия таких диаграмм равновесной и фракционной кристаллизации в том, что на равновесных диаграммах граничные составы политермических разрезов описывают как исходные, так и конечные составы системы и фаз. На диаграммах фракционной кристаллизации составы граничных фаз описывают только исходные составы системы, т.е. составы исходных расплавов. Вместе с тем эти диаграммы характеризуют ликвидусную структуру равновесной диаграммы, контролирующей фракционную кристаллизацию на всем протяжении. Поскольку перитектические реакции в процессе фракционной кристаллизации не реализуются, границы реакционных равновесий обозначены на диаграмме точечным пунктиром, а вместо перитектических ассоциаций представлены реально возникающие.

На рис. 28, в, г представлены диаграммы равновесной и фракционной кристаллизации для политермического разреза системы $En-Di-Fy$, проведенного через два сопряженных симплекса по линии $En, Di-Cor, Di$.

Можно видеть, что диаграммы фракционной кристаллизации в топологическом отношении существенно проще диаграммы равновесной кристаллизации.

Таким образом, метод политермических разрезов является эффективным средством изучения природных многокомпонентных систем

- как для исследования диаграмм плавкости реальных петрологических систем, так и для анализа и представления последовательностей равновесной и фракционной кристаллизации как способа магматической дифференциации. Высокая физико-химическая информативность диаграмм плавкости политермических разрезов позволяет ожидать, что они найдут широкое применение в качестве базовых элементов петрологических моделей разнообразных магматических процессов.

Схема генетических связей пород гранат-перидотитовой фации на основе диаграммы плавкости системы $Ol-Cpx-Cor-Cs$

Идея единства родоначального вещества верхней мантии разрабатывается и воплощается в моделях примитивного гранатового лерцолита, пиролита и др. [13,30]. Диаграмма плавкости многокомпонентной перидотит-пироксенит-эклогитовой системы $Ol-Cpx-Cor-Cs$ также является выражением единства физико-химических процессов в веществе гранат-перидотитовой фации верхней мантии, представляя собой, по сути дела, наиболее общую физико-химическую характеристику этого вещества. Она может быть использована как универсальная основа для поиска решений целого ряда петрологических и геохимических задач. Фазовый комплекс (ликвидус) системы $Ol-Cpx-Cor-Cs$ вместе с тем, как следует из изложенного выше, не может рассматриваться как нечто постоянное в процессах магматической дифференциации; обнаруживаются вполне закономерные его изменения при вариации концентраций Na_2O и FeO в системе, т.е. сама диаграмма плавкости совершает некоторую топологическую эволюцию, и эта эволюция неизбежна в процессах фракционной кристаллизации.

Первичное плавление примитивного гранатового лерцолита контролируется условно-нонвариантной точкой Ol, Opx, Cpx, Gr, L и не зависит от модалных отношений минералов. Состав первичного расплава отвечает составу ультрамафического коматитита (табл.10), дальнейший ход плавления хорошо иллюстрируется с помощью рис.29. С увеличением степени частичного плавления состав магмы изменяется вдоль либо моновариантной котектической кривой Ol, Opx, Gr, L (если исчезает Cpx), либо - перитектической Ol, Opx, Cpx, L (если исчезает Gr), затем - в дивариантном поле Ol, Opx, L и завершается в объеме первичной кристаллизации оливина Ol, L , обеспечивая, таким образом, возможность образования серии первичных магм, состав каждой из которых определяется конкретным способом и обстановкой ее формирования. Например, плавление катаклазированного гранатового лерцолита обр. РНН-1611, описанного в качестве образца относительно неистощенного легкоплавкими компонентами вещества верхней мантии, контролируется следующей последовательностью элементов ликвидуса системы $Ol-Opx-Cpx-Gr; Ol,$

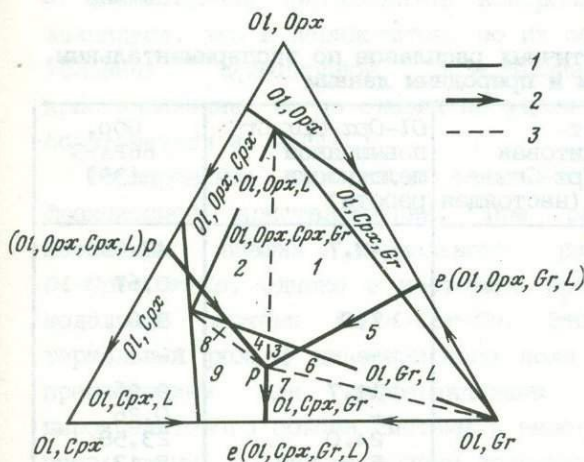


Рис.29. Диаграмма плавкости системы $Ol-Opx-Cpx-Gr$ проекции на внутреннее сечение $Ol, Opx-Ol, Cpx, -Ol$ (схема)
 1 - границы полей субсолидусных ассоциаций; 2 - моновариантные кривые (обозначения в скобках возле букв; e - эвтектика, p - перитектика), неинвариантная точка Ol, Opx, Cpx, Gr, L обозначена как p - перитектика; 3 - границы между секторами кристаллизации (цифры на схеме)

$Opx, Cpx, Gr, L \Rightarrow Ol, Opx, Cpx, L \Rightarrow Ol, Opx, L \Rightarrow Ol, L$ [41].

Таким образом, физико-химические закономерности, определяемые общими свойствами взаимодействия минералов примитивного гранатового лерцолита при плавлении, универсальны в процессах формирования первичных магм именно как физико-химическая основа или основной закон плавления.

Проблема состава первичного расплава относится к числу наиболее важных в петрологии глубинного магматизма. Состав неинвариантного расплава в системе $Ol-Opx-Cpx-Gr$ можно отождествить с составом самых первых выделков примитивного гранатового лерцолита (степень плавления равна нулю). В табл.10 он сравнивается с составом расплавов гранатовых лерцолитов при различных степенях плавления по экспериментальным, а также расчетным и природным данным. Таким образом, современные данные свидетельствуют о том, что первичные магмы, генерируемые в веществе гранат-перидотитовой фации верхней мантии, принадлежат к семейству коматиитовых расплавов. Это позволяет принять точку зрения, что коматиитовые магмы являются родоначальными для перидотит-пироксенит-эклогитовых пород гранат-перидотитовой фации верхней мантии.

История образования пород гранат-перидотитовой фации определяется, по существу, перемещением фигуративной точки состава кристаллизующейся магмы с понижением температуры вдоль элементов ликвидуса системы $Ol-Cpx-Cor-Cs$, топологически подобного ликвидусу стандартной системы $Fo-Di-Cor-Cs$ (см. рис.26).

При равновесной кристаллизации магм, фигуративные точки состава которых находятся в объеме первичной кристаллизации оливина, образуется Ol -содержащие перидотитовые породы, при этом намечаются две главные линии магматической дифференциации; 1) дунит-

Составы невариантных и частичных расплавов по экспериментальным, расчетным и природным данным

№ П/П	Оксиды	Перидотит-пироксенитовая Ol-Orx-Crx-Gr (настоящая)	Ol-Orx-Crx-Gr повышенной щелочности (работа)	Обр. 66РА-3 [39]
1	SiO ₂	50,2	48,7	43,65
2	TiO ₂	-	-	0,67
3	Al ₂ O ₃	8,3	7,0	9,0
4	Cr ₂ O ₃	-	-	-
5	FeO*	7,5	11,7	9,26
6	MnO	-	-	0,26
7	MgO	24,1	24,0	23,58
8	CaO	8,6	5,8	8,13
9	Na ₂ O	1,3	2,8	0,68
10	K ₂ O	-	-	0,06
11	Mg/(Mg+Fe)**	85	79	82
12	Ст. ч. пл.***	0(40кбар)	0(40кбар)	0(35кбар)

Таблица 10 (окончание)

№ П/П	Обр. КЛВ-1 [41]	Расплав 3 [41]	Расплав 6 [14]	Включения магмы в алмазах [27]
1	47,2	46,76	43,96	48,2-53,2
2	0,2	0,36	1,17	1,1
3	5,1	7,12	5,89	7,7
4	0,5	-	-	-
5	9,3	10,2	13,81	11,0
6	0,1	-	-	0,15
7	31,3	28,33	23,96	20,0-25,0
8	3,44	6,54	9,95	5,0
9	0,5	0,64	0,96	1,2
10	-	0,06	0,30	0,65
11	86	83	76	79
12	12-15 (50кбар)	52 (35кбар)	10 (35кбар)	-

* Все железо в виде FeO. ** В ат.). *** Степень частичного плавления.

гарцбургит-лэрцолит-гранатовый лэрцолит-гранатовый верлит ("лэрцолитовая"); 2) дунит-гарцбургит-гранатовый гарцбургит-гранатовый лэрцолит-гранатовый верлит ("гранат-гарцбургитовая"). Этот вывод с достаточной очевидностью следует из рис.29 и вместе с тем согласуется с данными об относительной распространенности пород перидотит-пироксенитовой ассоциации в кимберлитовых трубках [13].

Формирование пироксенитов контролируется теми же элементами ликвидуса, что и перидотитов, но их образование возможно только в условиях фракционной кристаллизации. При равновесной кристаллизации, когда оливин не удаляется из системы, пироксениты образоваться не могут.

Формирование эклогитов также возможно только в условиях фракционной кристаллизации. При рассмотрении этого вопроса необходим анализ термального рельефа ликвидуса системы $Ol-Cpx-Cor-Cs$, однако в настоящее время он возможен только для модельной системы $Fo-Dt-Cor-Cs$. Этот анализ показывает, что термальный рельеф дивариантного поля Dt_{ss} , Fy_{ss} , L не является препятствием для дифференциации расплавов из перидотит-пироксенитового объема системы в эклогитовый. Однако это является необходимым, но недостаточным условием такой дифференциации. Если в процессе фракционной кристаллизации создаются условия для реакционного исчезновения оливина (в результате взаимодействия, например, с жадеитовым компонентом [7]), тогда процесс может быть реализован. В этом отношении большую ценность представляют данные о том, что минералы лерцолитового и эклогитового парагенезисов находятся в виде сингенетических включений в одном и том же алмазе.

Установлено [38] сосуществование в алмазе из Южной Африки оливина и омфацитового клинопироксена, оливина и эклогитового пироп-альмандинового граната - в алмазе из Западной Австралии [28], трубки Монастери, Южная Африка [36], трубки Слюэн, Северная Америка [37]. Эти факты свидетельствуют о том, что процессы образования единых перидотит-пироксенит-эклогитовых серий в условиях верхней мантии реальны.

Важнейшим физико-химическим фактом, определяющим, по сути дела, саму возможность рассматриваемых процессов, является доказательство перитектической природы ликвидуса многокомпонентной перидотит-пироксенитовой системы $Ol-Opx-Cpx-Gr$.

В природной магматической системе со сложной пространственно-временной историей температуры, составы расплавов, давление могут распределяться так, что в объеме кристаллизующейся магмы одновременно "работают" различные элементы ликвидуса системы $Ol-Cpx-Cor-Cs$. Однако в любом случае проявляются общие закономерности дифференциации, физико-химическая природа которых заключена в ликвидусных фазовых отношениях минералов гранат-перидотитовой фации.

Эти закономерности проявляются в конкретных последовательностях кристаллизации пород, что выражено в виде схемы (рис.30), являющейся и схемой возможных генетических связей для совокупности перидотитовых, пироксенитовых и эклогитовых пород гранат-

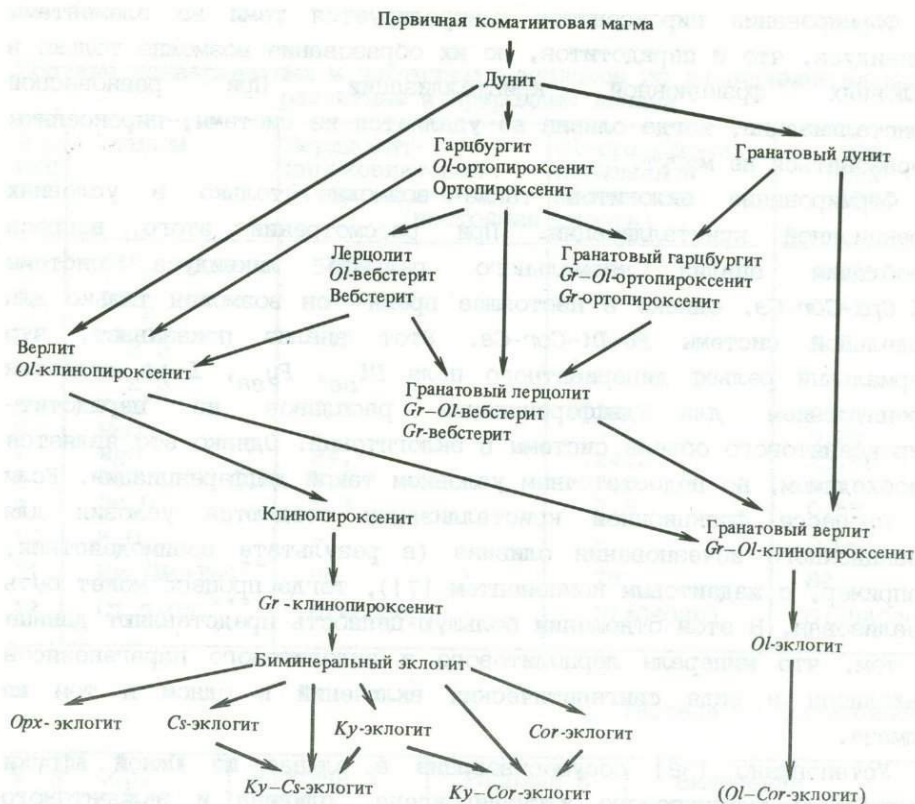


Рис. 30. Схема генетических связей пород гранат-перидотитовой фации

перидотитовой фации верхней мантии. В основе данной петрогенетической схемы — ликвидус многокомпонентной перидотит-пироксенитовой системы $Ol-Opx-Cpx-Gr$, которым определяются развитие первичного плавления примитивной гранат-лерцолитовой мантии и процессы формирования первичных магм.

Направление и ход фракционной кристаллизации первичных (коматитовых) магм зависят от позиций фигуративных точек их составов в объеме Ol, L по отношению к дивариантным и моновариантным элементам ликвидуса. Генетические связи между пироксенитами такие же, что и между перидотитами. Переход к эклогитам возможен в условиях фракционной кристаллизации. В процессе кристаллизации единых для каждой серии пород магм могут образовываться закономерные серии перидотит-пироксенит-эклогитовых пород. В начальной стадии существенна роль невариантной точки Ol, Opx, Cpx, Gr, L , с которой связано образование самой распространенной породы — гранатового лерцолита; в заключительной — роль дивариантного поля Cpx, Gr, L , с которым сопряжено формирование наиболее распространенной эклогитовой

породы – биминерального эклогита. Образование кианит–корундовых и кианит–коэситовых эклогитов – самостоятельные, параллельные ветви процесса дифференциации после образования биминеральных эклогитов.

В ассоциациях пород гранат–перидотитовой фации закономерности магматической дифференциации и генетические соотношения, обобщенные на основе диаграммы ликвидуса системы $Ol-Cpx-Cor-Cs$, подтверждаются многочисленными фактическими данными [1,16,20,22]. Исследования минеральных включений в алмазах показывают, что закономерности изменения их минерального и химического составов контролируются фазовыми отношениями при плавлении той же системы. Система $Ol-Cpx-Cor-Cs$ является физико–химической основой для анализа проблемы генетических связей минералов–включений в алмазах и позволяет реконструировать физико–химическую историю магматических расплавов, являющихся средой кристаллизации алмаза.

ЛИТЕРАТУРА

1. Доусон Дж. Кимберлиты и ксенолиты в них. М.: Мир, 1983. 300 с.
2. Жариков В.А., Литвин Ю.А., Иценко С.А. Экспериментальные исследования плавления вещества гранат–перидотитовой мантии и проблемы мантийного магматизма// Минералогия; Докл. сов. геологов. XXVIII Междунар. геол. конгр. М.: Наука, 1989. С.40–47.
3. Забарщай А.Н., Соболев В.С. Физико–химические основы петрографии изверженных горных пород. М.: Госгеолтехиздат, 1961. 384 с.
4. Козарно Л.Н., Турков В.А., Рябчиков И.Д. и др. Состав верхней мантии Земли (по данным исследований нодулей)// Докл. АН СССР. 1986. Т.290, N 1. С.199–203.
5. Литвин Ю.А. Плавление в железосодержащей системе клинопироксен–гранат при 40 кбар// Там же. 1985. Т.280, N 5. С.1418–1421.
6. Литвин Ю.А. Эклогитовый термальный барьер и проблема происхождения алмазоносных пород// Очерки физико–химической петрологии. М.: Наука, 1985. Вып.13. С.53–65.
7. Литвин Ю.А. Физико–химические исследования плавления вещества гранат–перидотитовой фации верхней мантии; Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. М.: ГЕОХИ АН СССР, 1988. 53 с.
8. Литвин Ю.А., Ибулатов Р.А., Чудиновских Л.Т. и др. Экспериментальные исследования при высоких давлениях в связи с проблемами мантийного магматизма// Эксперимент в решении актуальных задач геологии. М.: Наука, 1986. С.7–29.
9. Малиновский И.Д., Дорошев А.М., Камин А.А. Исследование устойчивости гранатов ряда пироп–гроссуляр при $P=30$ кбар// Докл. АН СССР. 1982. Т.268, N 1. С.189–194.
10. Малак Б.И., Сиворонов А.А. К вопросу систематики коматиитов// Геология и геофизика. 1984. N 1. С.62–69.
11. Палатник Л.С., Ландау А.И. Фазовые равновесия в многокомпонентных системах. Харьков; Изд-во Харьк.ун-та, 1961. 405 с.
12. Посыпайко В.И., Тарасевич С.А., Алексеева Е.А. и др. Прогнозирование химического взаимодействия в системах из многих компонентов. М.: Наука, 1984. 216 с.
13. Рингвуд А.Е. Состав и петрология мантии Земли. М.: Недра, 1981. 584 с.
14. Рябчиков И.Д. Генерация первичных магм в примитивной и

- измененной мантии// Петрология; Докл. сов. геологов. ХVIII Междунар. геол. конгр. М.: Наука, 1984. С.191-194.
15. Соболев В.С., Соболев Н.В. Ксенолиты в кимберлитах Северной Якутии и вопросы строения мантии Земли// Докл. АН СССР. 1984. Т.108, N 1. С.143-145.
 16. Соболев Н.В. Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии. Новосибирск; Наука, 1974. 264 с.
 17. Харькив А.Д. Минералого-геохимические особенности включений мантийных пород в кимберлитах Якутии и их связь с алмазонасностью// Геохимия. 1976. N 7. С.983-996.
 18. Bell F.M., Davis B.T.C. Melting relations in the system jadeite-diopside at 30 and 40 kb// Amer. J. Soc.A. 1969. Vol.267. P.17-32.
 19. Boyd F.R. The system $\text{CaSiO}_3\text{-MgSiO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ // Carnegie Inst. Wash.Yb. 1970. Vol.68. P.214-221.
 20. Boyd F.R., Danchin R.V. Iherzolites, eclogites, and megacrysts from some kimberlites of Angola// Amer. J. Sci.A. 1980. Vol.280. P.528-549.
 21. Boyd F.R., England J.L. The system enstatite-pyropite// Carnegie Inst. Wash. Yb. 1964. Vol.63. P.157-161.
 22. Boyd F.R., Nixon P.H. Ultramafic nodules from the Kimberly pipe, South Africa// Geochim. et cosmochim. acta. 1978. Vol.42. P.1367-1382.
 23. Chen C.H., Presnall D.C. The system $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{-SiO}_2$ at pressure up to 25 kilobars// Amer. Miner. 1975. Vol.60. P.398-406.
 24. Davis B.T.C. The system enstatite-diopside at 30 kilobars pressure// Carnegie Inst. Wash. Yb. 1963. Vol.62. P.103-107.
 25. Davis B.T.C. The system diopside-forsterite-pyropite at 40 kbar// Ibid. 1964. Vol.63. P.165-171.
 26. Davis B.T.C., Shatrer J.F. Melting relations in the join Di-Fo-Py at 40 kbar and 1 atm// Ibid. 1965. N 64. P.183-187.
 27. Fesq H.W., Bidby D.M., Erasmus C.S. et al. A comparative trace element study of diamonds from Premier, Finish and Yagerfontein mines, South Africa// Physics and chemistry of the Earth. Oxford; N.Y.: Pergamon press, 1975. Vol.9. P.817-836.
 28. Hall A.E., Smith C.B. Lamproite diamonds - are they different?// Kimberlite occurrences and origin: A basis for conceptual models in exploration. Perth.: Univ.W.Austral., 1984. P.167-212.
 29. Irifune T., Ohtani E. Melting of pyropite $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ up to 10 GPa: Possibility of a pressure-induced structural change in pyropite melt// J. Geophys. Res. 1986. Vol.91. P.9357-9366.
 30. Ito K., Kennedy G.C. Melting and phase relations in a natural peridotite to 40 kilobars// Amer. J. Sci. 1967. Vol.265. P.519-538.
 31. Ito K., Takahashi E. Melting of peridotite at uppermost lower-mantle conditions// Nature. 1987. Vol.328. P.514-517.
 32. Jagoutz E., Palme H., Baddenhausen H. et al. The abundance of major, minor and trace elements in the Earth's mantle as derived from primitive ultramafic nodules// Proc. Lunar and Planet. Sci. Conf. Houston, 1979. Vol.10. P.2031-2050.
 33. Maaloe S. Principles of igneous petrology. B. etc.: Springer, 1985. 374 p.
 34. Maaloe S., Wyllie P. The join grossularite-pyropite at 30 kb and its petrological significance// Amer. J. Sci. 1979. Vol.279. P.288-301.
 35. McCallum M.E., Egglar D.H., Burnst L.K. Kimberlite diatremes in Northern Colorado and Southern Wyoming// Physics and chemistry of the Earth. Oxford; N.Y.: Pergamon press, 1975. Vol.9. P.149-161.
 36. Moore R.O., Gurney J.J. Mineral inclusions in diamond from the Monastery kimberlite, South Africa// Extended Abstr. IV Intern. Kimberlite Conf. Sydney, 1986. P.406-408.

37. Otter M.L., Gurney J.J. Mineral inclusions in diamonds from the Sloan diatremes, Colorado-Wyoming state line kimberlite district, North America// Extended Abstr. IV Intern. Kimberlite Conf. Sydney, 1986. P.415-418.
38. Prinz M., Manson D.V., Hlava P.F., Keil K. Inclusions in diamonds: garnet lherzolite and eclogite assemblages// Phys. and Chem. Earth. 1975. Vol.9. P.197-215.
39. Scarfe C.M., Mysen B.O., Rai C.S. Invariant melting behaviour of mantle materials: partial melting of two lherzolite nodules// Carnegie Inst. Wash. Yb. 1979. Vol.78. P.498-501.
40. Schairer J.F. The system $\text{CaO-FeO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. 1. Results of quenching experiments on five joins// J. Amer. Ceram. Soc. 1942. Vol.25. P.244-274.
41. Takahashi E. Melting of dry peridotite KLB-1 up to 14 GPa: Implications on the origin of peridotitic upper mantle// J.Geophys. Res. 1986. Vol.91. P.9367-9382.
42. Takahashi E., Scarfe Ch.M. Melting of peridotite to 14 Gpa and the genesis of komatiite// Nature. 1985. Vol.315. P.566-568.

УДК 552.11

Ю.А.ЛИТВИН, С.А.ИЩЕНКО

ЛИКВИДУСНЫЕ ФАЗОВЫЕ ОТНОШЕНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ ПЕРИДОТИТ-ПИРОКСЕНИТОВОЙ СИСТЕМЫ ОЛИВИН-ОРТОПИРОКСЕН-КЛИНОПИРОКСЕН-ГРАНАТ ПРИ 40 КБАР

Физико-химическая история плавления примитивного пиролита или гранатового лерцолита, образование первичных мантийных магм и их дифференциация с образованием серий перидотит-пироксенитовых пород (представленных ксенолитами в кимбердитах и других глубинных "транспортирующих" породах [1,9,10,11,13] происходят в рамках перидотит-пироксенитовой системы оливин-ортопироксен-клинопироксен-гранат, которая, таким образом, является ключевой для проблемы магматизма в веществе гранат-перидотитовой фации верхней мантии. Задача исследования диаграммы плавкости этой системы как единой многокомпонентной многофазной системы была поставлена ранее [4], а решение ее потребовало ряда аппаратурных и методических разработок.

Наиболее существенное петрологическое значение имеет получение данных о ликвидусе системы оливин-ортопироксен-клинопироксен-гранат, состав которой может быть отождествлен с составом реального вещества гранат-перидотитовой фации. В этом случае мы подходим к получению единой (в планетарном смысле) физико-химической характеристики самого обширного слоя верхней мантии, который представляет собой выявленную зону наиболее глубинного магматизма.

Состав граничных фаз исследуемой системы

Состав исследуемой системы $Ol-Opx-Cpx-Cr^1$ в главных своих особенностях может быть отождествлен с реальным составом примитивного вещества гранат-перидотитовой мантии, а также с его гипотетическими составами в рамках хондритовой, пиролитовой и гранат-лэрцолитовой моделей [9,13]. Выбор составов граничных фаз основан на анализе составов реальных минералов пород магнезиальных перидотитовых серий, в наименьшей степени истощенных железистыми и щелочными компонентами. Составы граничных фаз исследуемой многокомпонентной системы приведены в табл.1 (подчеркнуты) вместе с составами их природных прототипов - реальных минералов [11], из которых они пересчитаны на главные петрогенные компоненты Na_2O , CaO , MgO , FeO , Al_2O_3 , SiO_2 (шестикомпонентная система окислов). Концентрации компонентов, которые были исключены при пересчете, пренебрежимо малы, чтобы оказать заметное влияние на характер ликвидусных отношений минералов.

Составы граничных фаз системы $Ol-Opx-Cpx-Gr$, выраженные в виде формул минералов, следующие: $Ol - Mg_{1,70}Fe_{0,30}SiO_4$; $Opx - Mg_{1,72}Fe_{0,21}Ca_{0,03}Mg_{0,02}Si_2O_6$; $Cpx - Mg_{0,90}Fe_{0,14}Ca_{0,60}Na_{0,18}Al_{0,18}Si_2O_6$; $Gr - Mg_{2,20}Fe_{0,50}Ca_{0,30}Al_2Si_3O_{12}$.

Компонентный состав граничных фаз соответственно: $Ol(Fo_{85}Fa_{15})-Opx(En_{84}Fs_{10}Dt_4Jd_2)-Cpx((Dt,Hed)_{60}Jd_{18}(En,Fs_{22})) - Gr(Py_{73,4}Alm_{16,6}Gros_{10,0})$.

Техника и методика эксперимента

Исходные составы в эксперименте задавались ассоциациями мелкокристаллических фаз, специально синтезированных при высоких давлениях. Методы синтеза минералов с двухвалентным железом и натрием описаны в специальной статье [6]. О достаточно высокой гомогенности синтезируемых минералов, отсутствии в них посторонних минеральных фаз и стекла, о двухвалентном состоянии железа свидетельствуют узкие рефлексы на рентгеновских дифрактограммах, микрорентгеноспектральный анализ, изучение в иммерсионных жидкостях и мессбауэровское исследование (метод ядерного гамма-резонанса). Все это делает их пригодными для приготовления исходных поликристаллических смесей с целью экспериментального

¹Приняты следующие условные обозначения компонентов и минералов: *Alm* - алмадин, *Cpx* - клинопироксен, *Hed* - геденбергит, *Dt* - диопсид, *En* - энстатит, *Fa* - фаялит, *Fo* - форстерит, *Fs* - ферросилит, *Gr* - гранат, *Gros* - гроссуляр, *Jd* - жадеит, *Ol* - оливин, *Opx* - ортопироксен, *Px* - пироксен, *Py* - пироп, *L* - расплав, *ss* - твердый раствор.

Таблица 1

Составы граничных фаз системы *Ol-Ort-Cpx-Gr*, использованных в экспериментах (подчеркнуты), и их природных прототипов - реальных минералов

Оксиды	Оливин		Ортопироксен		Клинопироксен		Гранат	
	природ. (PM-2258)	эксп.	природ. (PM-1600)	эксп.	природ. (327)	эксп.	природ. (327)	эксп.
SiO ₂	38,0	40,02	56,0	57,80	55,10	55,92	41,7	42,55
TiO ₂	0,03		0,19		0,20		0,68	
Al ₂ O ₃	0,05		0,92	0,49	3,88	4,28	21,0	24,07
Cr ₂ O ₃	0,03		0,03		0,50		1,10	
FeO	13,6	14,35	9,62	7,26	4,13	4,68	8,84	8,48
MnO	0,13		0,19		0,12		0,32	
NiO	0,28		-		-		-	
MgO	47,6	45,63	33,6	33,34	17,1	16,88	21,0	20,93
CaO	0,07		0,86	0,81	15,1	15,68	4,68	3,97
Na ₂ O			0,23	0,30	2,77	2,60	0,11	
Сумма	99,7	100,0	101,6	100,0	98,9	100,0	99,4	100,0

изучения фазовых равновесий при плавлении в условиях высоких давлений.

Решающее значение при обеспечении возможности экспериментальных исследований имела разработка методики исследования фазовых равновесий с участием железосодержащих магматических расплавов [3]. Она состоит в применении для размещения исследуемых веществ герметичных комбинированных ампул из благородных металлов (Pt, Pt₆₀Rh₄₀ и др.), футерованных вольфрамовой фольгой. Они обеспечивают практически полное сохранение железа в железосодержащем магматическом расплаве достаточно продолжительное время в отличие от ампул из тех же материалов, но без вольфрамовой футеровки. Таким образом, это решение обеспечило постоянство состава системы во времени, что принципиально значимо при исследовании фазовых равновесий. При применении вольфрамовой футеровки вольфрам, частично окисляясь до WO, работает в составе буфера w/WO, близкого Fe/FeO. Буферная емкость w/WO выше емкости для ячейки, и этот буфер определяет окислительно-восстановительные условия в образце. Существующие оценки f_{O_2} в глубоких частях мантии близки значениям, соответствующим данному буферу. Таким образом, вольфрамовая футеровка, предохраняя железосодержащие расплавы от потери железа, вместе с тем сохраняет его двухвалентное состояние, имитируя мантийные окислительно-восстановительные условия.

Экспериментальные исследования выполнены в твердофазовом аппарате высокого давления типа наковальня с лункой (НЛ) с большим полезным объемом (6 см³) [2]. На рис.1 представлена схема

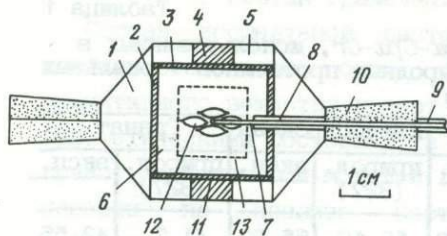


Рис.1. Ячейка аппарата типа наковальня с лункой с полезным рабочим объемом 6 см³
 1 - контейнер (литографский камень); 2-4 - детали изотермического нагревателя (графит); 5 - изолятор электропровода (литографский камень); 6 - держатель образца (MgO:BN=3:1, смесь порошков); 7 - термопара Pt₇₀Rh₃₀/Pt₉₄Rh₀₆; 8,9 - изоляция термопары (алунд, полихлорвинил); 10 -

прокладка (спрессованный порошок пирофиллита); 11 - датчик давления (Vt, Ti); 12 - ампулы для исследований фазовых равновесий; 13 - контуры ампулы для изотермического синтеза исходных кристаллических фаз

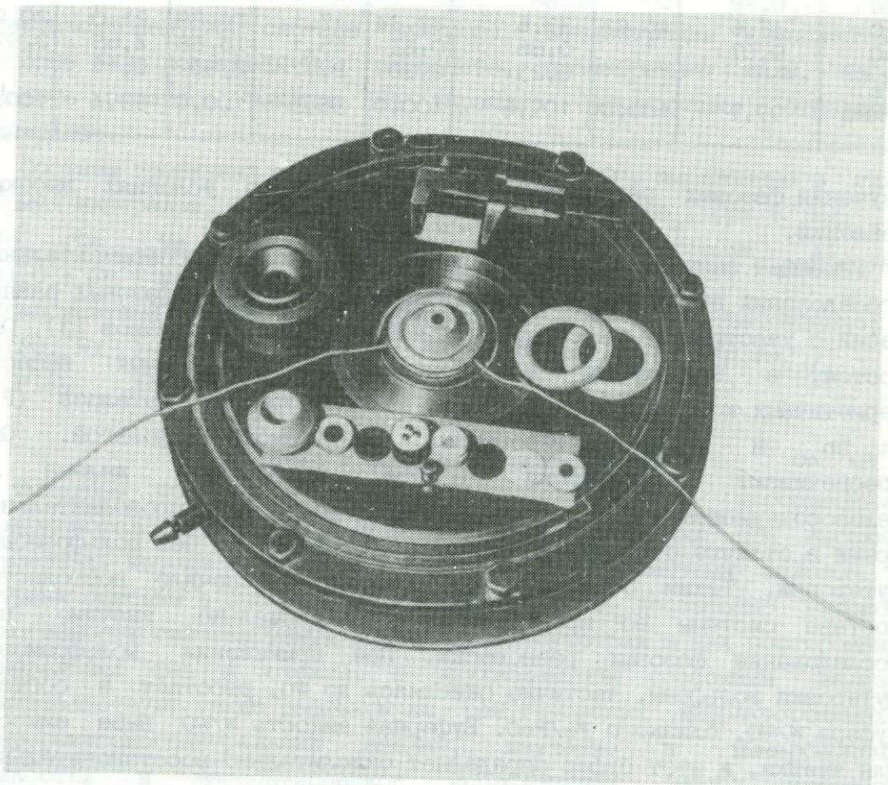


Рис.2. Ячейка аппарата НЛ-40М в собранном (с термопарой) и разобранном виде (детали разложены на блок-матрице, слева - твердосплавная матрица)

ячейки, а на рис.2 - фотография ячейки в собранном и разобранном виде, дающая общее представление об аппарате.

Разработанные аппаратура и методика включают ряд новых решений, которые гарантировали химическую защиту исследуемого образца,

близкое к гидростатическому давление в компримируемой среде на границе образца, близкое к изотермическому температурное поле в объеме образца, достаточно точное измерение давления в образце при комнатной температуре, надежный контроль и регулирование физических параметров эксперимента во время выдержки, высокую надежность эксперимента в целом [5].

Разработанная аппаратура обеспечивает эффективное исследование высокотемпературных фазовых равновесий до 45–50 ($\pm 0,5$) кбар и 1600–1800 (± 10) $^{\circ}$ C. При этом надежность работы аппарата и методик во всех звеньях 100%. Фазовый состав продуктов экспериментов и химический состав фаз определяли с применением рентгенодифракционного, иммерсионного и микрорентгеноспектрального (спектрометр "Самебах") методов анализа.

Практическое изучение многокомпонентных ультрабазитовых систем показало, что экспериментатор сталкивается с большими трудностями при идентификации равновесных фаз, что связано с образованием в этих системах закалочных фаз (рис.3). Другой трудностью является сложность определения в многофазовых ассоциациях малых количеств при использовании рентгенографических методов фазового анализа и изучении иммерсионных препаратов. Наконец, микроскопические размеры фаз в продуктах эксперимента, их сложные взаимные прорастания затрудняют применение методов микрорентгеноспектрального анализа для идентификации их состава. Эти трудности отмечались неоднократно при изучении плавления природных ультрабазитов [12,13], с ними мы столкнулись и при изучении ликвидусных фазовых равновесий в многокомпонентной перидотит-пироксенитовой системе $Ol-Orx-Cpx-Gr$.

Путь исследования, выбранный нами, заключался в последовательном применении методов топоаналитической теории диаграмм равновесия многокомпонентных термодинамических систем [8] при планировании объектов эксперимента и обработке экспериментальных данных. Важное значение имеет использование правила соприкосновения областей состояния фаз ("правило креста") для прогнозирования диаграмм равновесия многокомпонентных гетерогенных систем, для построения диаграмм плавкости их регулярных и нерегулярных сечений, в процессе построения и при контроле правильности построения диаграмм плавкости экспериментально исследуемых систем. Этот путь исследования требовал полного изучения диаграмм плавкости избранной системы или внутренних политермических разрезов. В силу топологического единства всех элементов диаграмм, представленных в субликвидусе и в субсолидусе, решение задач по отдельным областям диаграмм, если возникали экспериментальные трудности, удавалось получить, исходя из общих топологических закономерностей исследуемой диаграммы, что

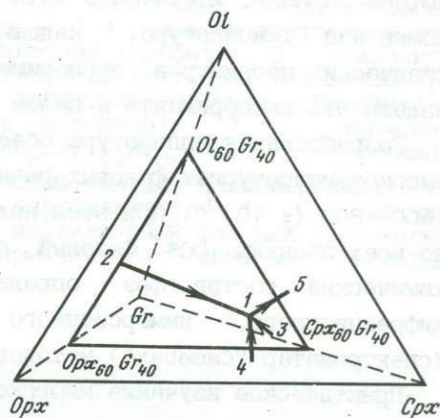


Рис.3. Закалочные структуры в закаленном стекле в системе $Ol-Opx-Crx-Gr$ (иммерсионный препарат, увел. 1000)

Рис.4. Положение главных элементов ликвидуса в многокомпонентной системе $Ol-Opx-Crx-Gr$

1 - невариантная перитектическая точка Ol, Opx, Crx, Gr, L ; 2-5 - моновариантные кривые соответственно $Ol, Opx, Gr, L; Ol, Opx, Crx, L; Opx, Crx, Gr, L; Ol, Crx, Gr, L$. Показано положение в объеме тетраэдра составов внутреннего плоского сечения $Ol_{60}Gr_{40}-Opx_{60}Gr_{40}-Crx_{60}Gr_{40}$

позволяло находить единственно верную интерпретацию экспериментальных данных. Требование возможно более полного топологического исследования диаграмм плавкости полностью отвечало и интересам задачи.

Сочетание в исследованиях диаграмм плавкости топологических методов анализа и экспериментальных данных дало возможность воспользоваться при уточнении положения границ между фазовыми областями методикой "индикаторных" фаз, т.е. фаз, которые присутствуют только по одну сторону от границы равновесия и в данных условиях не образуют закалочных фаз. Наиболее удобными в исследуемой многокомпонентной системе индикаторными фазами являются гранат и оливин, иногда ортопироксен (при достаточно высоких его содержаниях).

Экспериментальные результаты

Задача изучения ликвидуса многокомпонентной системы $Ol-Opx-Crx-Gr$ решалась с применением метода внутренних политермических разрезов, выбор которых определялся следующими соображениями. На рис.4 представлена модель ликвидуса системы $Ol-Opx-Crx-Gr$, предполагаемого на основе исследования граничной системы $Crx-Gr$ [4] и сведений об упрощенных аналогичных системах.

Для экспериментального изучения многокомпонентной системы $Ol-Opx-Cpx-Gr$ было выбрано внутреннее плоское сечение $Ol_{60}Gr_{40}-Opx_{60}Gr_{40}-Cpx_{60}Gr_{40}$. Выбор отвечал требованию, чтобы сечением пересекался объем первичной кристаллизации граната на некотором удалении от ожидаемого положения условно-инвариантной точки Ol, Opx, Cpx, Gr, L (параллельно граничной системе $Ol-Opx-Cpx$). При этом с помощью внутренних политермических разрезов этого сечения ожидалось получить данные о всех гранатсодержащих элементах ликвидуса системы $Ol-Opx-Cpx-Gr$, а в дальнейшем, используя "индикаторные" свойства граната, получить сведения о составе условно-инвариантной точки.

Для экспериментального изучения при 40 кбар были выбраны следующие внутренние политермические разрезы системы $Ol_{60}Gr_{40}-Opx_{60}Gr_{40}-Cpx_{60}Gr_{40}$: $Opx_{43,5}Cpx_{16,5}Gr_{40}-Ol_{43,5}Cpx_{16,5}Gr_{40}$, $Opx_{51}Ol_9Gr_{40}-Cpx_{51}Ol_9Gr_{40}$, $Ol_{43,5}Opx_{16,5}Gr_{40}-Cpx_{43,5}Opx_{16,5}Gr_{40}$, а также $Ol_{54}Opx_6Gr_{40}-Cpx_{54}Opx_6Gr_{40}$.

Экспериментальные данные для всех трех разрезов приведены в табл.2. На рис.5 представлены построенные на их основе диаграммы плавкости. Разрезы выбраны таким образом, что они попарно пересекались, поэтому экспериментальные точки, лежащие на пересечении, используются для двух соответствующих диаграмм, а в таблицах они повторяются.

Все выбранные для экспериментального исследования разрезы являются регулярными, т.е. не пересекают узловых элементов диаграммы (которыми являются инвариантные точки). К регулярным разрезам применимо правило соприкосновения областей состояния, для которых оно выполняется без исключений [8]. Регулярные разрезы несут информацию о конкретных элементах диаграммы - фазовых областях, их границах, моновариантных кривых и инвариантных точках, о температурах равновесий, их взаимном положении в структуре диаграммы, о природе равновесных отношений фаз, в некоторых случаях - о составах равновесных расплавов. Если разрезом пересекается узловой элемент диаграммы, как, например, инвариантная точка в исследуемой системе $Ol-Opx-Cpx-Gr$, такой разрез является нерегулярным. Пример такого сечения будет рассмотрен ниже.

На диаграмме плавкости политермического разреза $Opx_{51}Ol_9Gr_{40}-Cpx_{51}Ol_9Gr_{40}$ (см. рис.5,а) представлены следующие элементы ликвидуса многокомпонентной системы $Ol-Opx-Cpx-Gr$: условно-инвариантная перитектическая точка Ol, Opx, Cpx, Gr, L (температура $1430-1460^{\circ}C$), моновариантные кривые - перитектическая Opx, Cpx, Gr, L , а также котектические Ol, Opx, Gr, L и Ol, Cpx, Gr, L (температура последней ниже температуры условно-инвариантной точки). Обнаруживаются также дивариантные поверхности - Opx, Gr, L

Экспериментальные данные по внутренним политермическим разрезам многокомпонентной системы $Ol_{60}Gr_{40}-Orx_{60}Gr_{40}-Cpx_{60}Gr_{40}$ при 40 кбар (исходные составы задавались по формуле $Orx_x Cpx_y Ol_z Gr_w$, где x, y, z, w - в мас.%, в скобках - соотношения массовых количеств граничных составов для каждого конкретного разреза)

Исходный состав $x/y/z/w$	Температура, °C	Выдержка, ч	Результаты		
			иммерсионный препарат	рентгенофазовый анализ	равновесная ассоциация
1	2	3	4	5	6
			Разрез $Orx_{51}Ol_9Gr_{40}-Cpx_{51}Ol_9Gr_{40}$		
40,8/10,2/ 9/40	1400	8		Gr, Orx, Ol	Ol, Orx, Gr
38,25/ 12,75/9/40 (75/25)	1400	8		Gr, Orx, Ol, Cpx	Ol, Orx, Cpx, Gr
34,5/16,5/ 9/40 (68/32)	1350	8		Cr, Orx, Cpx, Ol	Ol, Orx, Cpx, Gr
	1400	6		Gr, Orx, Cpx, Ol	Ol, Orx, Cpx, Gr
	1450	4	зак.ф., Cr, Px	$Gr, Orx, сл. Cpx, Ol$	Ol, Orx, Cpx, Gr
	1500	2	зак.ф., ст., Gr	$Px, Gr, Orx, сл. Cpx$	Orx, Gr, L
	1550	1	зак.ф.	$Orx, сл. Gr$	Orx, Gr, L
30/21/9/ 40(59/41)	1400	16		$Gr, Orx, сл. Cpx, Ol$	Ol, Orx, Cpx, Gr
	1475	3	ст., зак.ф., Gr, Px	Gr, Orx, Cpx	Orx, Cpx, Gr, L
25,5/25,5/ 9/40	1350	8		Cr, Orx, Cpx, Ol	Ol, Orx, Cpx, Gr
	1400	6		Gr, Orx, Cpx, Ol	Ol, Orx, Cpx, Gr
	1425	6		Gr, Orx, Cpx, Ol	Ol, Orx, Cpx, Gr
	1450	4	зак.ф., Gr, Px	Gr, Orx, Cpx, Ol	Ol, Orx, Cpx, Gr
	1475	3	зак.ф., Gr, Px	Orx, Cpx, Gr	Orx, Cpx, Gr, L
	1500	2	зак.ф., Gr, Px	$Gr, Orx, сл. Cpx$	Orx, Gr, L
25,5/25,5/ 9/40	1550	1	зак.ф., Gr, Px	$Gr, Orx, сл. Cpx$	Orx, Gr, L
21/30/9/ 40	1400	16		Gr, Cpx, Ol	Ol, Orx, Cpx, Gr
	1450	4	зак.ф., Gr, Px	$сл. Orx, Gr, Cpx, Orx, сл. Ol$	Ol, Orx, Cpx, Gr

Таблица 2 (продолжение)

1	2	3	4	5	6
21/30/9/ 40	1475	3	зак.ф., Gr, Py	Gr, Cpx, Opx	Opx, Cpx, Gr, L
16,5/34,5/ 9/40**	1350	8		Gr, Cpx, Ol,	Ol, Opx,
	1400	6		сл. Opx Gr, Cpx, Ol,	Cpx, Gr Ol, Opx,
	1450	4	зак.ф., Gr, Px	сл. Opx Gr, Cpx, Ol,	Cpx, Gr Ol, Opx,
	1475	3	зак.ф., Gr, Px	сл. Opx Opx, Gr, Cpx	Cpx, Gr Opx, Cpx, Gr, L
	1500	2	зак.ф., Gr, Px	Opx, Gr, Cpx	Opx, Cpx, Gr, L
	1550	1	зак.ф.	Gr, сл. Cpx	Gr, L
10,2/40,8/ 9/40	1400	16		Gr, Cpx, сл. Ol	Ol, Cpx, Gr
	1425	6	ст., зак.ф., Gr, Px	Gr, Cpx, сл. Ol	Ol, Cpx, Gr, L
	1450	4	ст., зак.ф., Gr, Py	Gr, Opx, Cpx, Ol	Ol, Cpx, Gr, Ol
	1475	3	ст., зак.ф., Gr, Px	Gr, Opx, Cpx	Opx, Cpx, Gr, L
	1500	2	зак.ф., Gr, Px	Gr, Cpx, сл. Opx	Opx, Cpx, Gr, L
8,67/42,33/ 9/40/ (17/83)	1475	3	зак.ф., ст., Gr, Py	Gr, Cpx, Opx	Opx, Cpx, Gr, L
	1550	1	зак.ф., ст., Gr	Gr, сл. Cpx	Cr, L
7,14/43,86/ 9/40(14/86)	1475	3	зак.ф., ст., Cr, Py	Gr, Opx, Cpx	Opx, Cpx, Gr, L
5,10/45,90/ 9/40(10/90)	1475	3	зак.ф., ст., Cr, Px	Cr, Cpx	Cpx, Gr, L
34,5/16,5/ 9/40* (80/20)			Разрез Opx _{43,5} Cpx _{16,5} Gr ₄₀ - Ol _{43,5} Cpx _{16,5} Gr ₄₀ См. данные по разрезу Opx ₅₁ Ol ₉ Gr ₄₀ - Cpx ₅₁ Ol ₉ Gr ₄₀		
32,25/16,5/ 11,25/40 (75/25)	1500	2	зак.ф., ст., Cr, Px	Opx, Gr, Cpx	Opx, Gr, L
30/16,5/ 13,5/40 (70/30)	1400	6		Gr, Opx, Cpx, Ol	Ol, Opx, Cpx, Gr
	1500	2	зак.ф., Cr, Px	Gr, Opx, Ol	Ol, Opx, Gr, L
	1525	1	ст., зак.ф., Cr, Px	Gr, Opx	Opx, Gr, L
27,75/16, 5/15,75/40 (16/35)	1500	2	зак.ф., ст., Cr, Px	Gr, Opx, Ol	Ol, Opx, Gr, L
	1525	1	зак.ф., ст., Cr, Px	Opx, Gr, Ol сл. Px	Ol, Opx, Gr, L

Таблица 2 (продолжение)

1	2	3	4	5	6
27,75, /16,5 /15,75/40	1550	1	зак.ф., ст., Cr	Gr, сл. Fx	Gr, L
25,5/16,5/ 18,0/40	1350	8		Ol, Gr, Cpx,	Ol, Opx,
	1400	6		Opx Ol, Gr, Cpx,	Cpx, Gr Ol, Opx,
	1450	4	зак.ф., Gr, Fx	Opx Ol, Gr, Cpx,	Cpx, Gr Ol, Opx,
	1500	2	ст., зак.ф., Fx, Gr	Ol, Gr, Opx, сл. Cpx	Cpx, Gr, L Ol, Opx, Gr
	1525	1	ст., зак.ф., Fx, Gr	Ol, Opx, Gr, сл. Cpx	Ol, Opx, Gr, L
	1550	1	ст., зак.ф., Gr	Gr, сл. Cpx	Gr, L
23,93/16,5/ 19,57/40 (55/45)	1525	1	ст., зак.ф., Gr, Fx	Ol, Opx, Gr, сл. Cpx	Ol, Opx
21,75/16,5/ 21,75/40 (50/50)	1525	1	ст., зак.ф., Gr, Fx	Ol, Gr, сл. Cpx	Ol, Gr, L
16,5/16,5/ 27/40 (38/62)	1350	8		Ol, Opx, Cpx, Gr	Ol, Opx, Cpx, Gr
	1400	6		Ol, Opx, Cpx, Gr	Ol, Opx, Cpx, Gr
	1425	6	ст., зак.ф.	Ol, Opx, Cpx, Gr	Ol, Opx, Cpx, Gr
	1450	4	ст., зак.ф.	Ol, Opx, Cpx, Gr	Ol, Opx, Cpx, Gr
	1500	2	ст., зак.ф., Gr, Fx	Ol, Gr, сл. Opx	Ol, Opx, Gr, L
	1550	1	ст., зак.ф., Gr	Ol, Gr, сл. Opx	Ol, Opx, Gr, L
13,05/16,5/ 30,45/40 (30/70)	1400	8		Ol, Opx, Cpx, Gr	Ol, Opx, Cpx, Gr
10,88/16,5/ 32,62/40 (25/75)	1400	8		Ol, Cpx, Gr, Opx	Ol, Opx, Cpx, Gr
8,53/16,5/ 34,9/40 (15/85)	1400	8		Ol, Cpx, Gr	Ol, Cpx, Gr
	Разрез $Ol_{43,5} Opx_{16,5} Gr_{40} - Cpx_{43,5} Opx_{16,5} Gr_{40}$				
16,5/8,7/ 34,8/40 (80/20)	1400	8		Ol, Opx, Gr	Ol, Opx, Gr
16,5/30,05/ 30,45/40 (70/30)	1400	8		Ol, Opx, Gr	Ol, Opx, Gr

Таблица 2 (продолжение)

1	2	3	4	5	6
16,5/15,2/ 28,3/40 (65/35)	1400	8		Ol, Opa, Cpa, Gr	Ol, Opa, Cpa, Gr
16,5/16,5/ 27/40*** (62/39)	См. данные по разрезу Opa _{43,5} Cpa _{16,5} Gr ₄₀ - Ol _{43,5} Cpa _{16,5} Gr ₄₀				
16,5/25,5/ 18/40 (42/58)	1350	8		Ol, Gr, Cpa, Opa	Ol, Opa, Cpa, Gr
	1400	6		Ol, Gr, Cpa, Opa	Ol, Opa, Cpa, Gr
	1450	4	ст., зак. ф., Gr, Fz	Ol, Gr, Cpa, Opa	Ol, Opa, Cpa, Gr, L
	1500	2	ст., Gr	Ol, Gr, Opa	Ol, Gr, L
	1550	1	ст., зак. ф., Gr	Gr, сл. Cpa	Gr, L
16,5/26,97/ 16,53/40 (38/62)	1500	1	ст., зак. ф., Gr	Ol, Gr, сл. Cpa	Ol, Gr, L
16,5/28,71/ 14,79/40 (34/66)	1500	1	ст., зак. ф., Gr	Gr, сл. Cpa	Gr, L
16,5/30,45/ 13,05/40 (30/70)	1400	6		Ol, Gr, Opa, Cpa	Ol, Opa, Cpa, Gr
	1475	4	ст., зак. ф., Gr, Fz	Gr, Opa, сл. Ol, Cpa	Ol, Opa, Gr, L
	1500	1	ст., зак. ф., Gr, Fz	Gr, Opa, сл. Cpa	Gr, Opa, L
16,5/32,19/ 11,31/40 (26/74)	1500	1	зак. ф., Gr, Fz	Gr, Opa, сл. Cpa	Gr, Opa, L
16,5/33,06/ 10,44/40 (24/76)	1475	4	ст., зак. ф., Gr, Fz	Gr, Opa, сл. Cpa	Gr, Opa, L
16,5/33,93/ 9,57/40 (22/78)	1500	1	ст., зак. ф., Gr, Fz	Gr, Opa, сл. Cpa	Gr, Opa, L
16,5/34,5/ 9/40** (20/80)	См. данные по разрезу Opa ₅₁ Ol ₉ Gr ₄₀ - Cpa ₅₁ Ol ₉ Gr ₄₀				
6,09/40 (14/86)	1425	6	ст., зак. ф.	сл. Ol Opa, Cpa, Gr, Ol	Cpa, Gr Ol, Opa, Cpa, Gr
	1450	4	ст., зак. ф., Gr, Fz	Opa, Cpa, Gr, сл. Ol	Ol, Opa, Cpa, Gr, L
	1475	4	ст., зак. ф., Gr, Fz	Opa, Cpa, Gr	Opa, Cpa, Gr, L
	1500	1	ст., зак. ф., Gr, Fz	Opa, Gr, Cpa	Opa, Cpa, Gr, L

Таблица 2 (продолжение)

1	2	3	4	5	6
16,5/37,41/	1400	8		Орх, Срх, Gr,	Ол, Орх,
16,5/39,15/ 4,35/40 (10/90)	1400	8		Орх, Срх, Gr, сл. Ол	Ол, Орх, Срх, Gr
	1500	1	ст., зак. ф., Gr, Pz	Орх, Gr, Срх	Орх, Срх, Gr, L
16,5/41,33/ 17/40	1400	8		Орх, Срх, Gr, сл. Ол	Ол, Орх, Срх, Gr
	1500	1	зак. ф., ст., Gr, Pz	Орх, Gr, Срх	Орх, Срх, Gr, L
Разрез $Ol_{54}Orx_6Gr_{40}-Cpx_{54}Orx_6Gr_{40}$					
5,10/45,90/ 9/40(10/90)	1475	3	зак. ф., ст., Gr, Pz	Gr, Срх	Gr, Срх, L
6/45/9/40 (16,7/83,3)	1350	8		Gr, Срх, сл. Ол	Ол, Срх, Gr
	1400	6	зак. ф., Cr, Pz	Gr, Срх, сл. Ол	Ол, Срх, Gr, L
	1450	4	зак. ф., Cr, Pz	Gr, Срх	Gr, Срх, L
	1500	1	зак. ф., Cr	Gr, сл. Срх	Gr, L
	1550		зак. ф.	Gr, сл. Срх	Gr, L
6/42/12/40 (22/78)	1350	8		Gr, Срх, сл. Ол	Ол, Срх, Gr,
	1400	6	зак. ф., ст. Cr, Pz	Gr, Срх, сл. Ол	Ол, Срх, Gr, L
	1450	4	зак. ф., ст. Cr, Pz	Gr, сл. Срх	Gr, L
	1500	1	зак. ф., ст.	Срх, сл. Gr	Gr, L
	1550	1	зак. ф., ст.	Срх, сл. Gr	Gr, L
6/40/14/40 (26/74)	1350	8		Gr, Срх, Ол	Ол, Срх, Gr
	1400	6	зак. ф., ст. Gr, Pz	Gr, Срх, Ол	Ол, Срх, Gr, L
	1450	4	зак. ф., ст. Gr, Pz	Gr, Срх, Ол	Ол, Gr, L
	1500	1	зак. ф., ст. Gr	Срх, сл. Gr	Gr, L
	1550	1	зак. ф., ст.	Срх, сл. Gr	Gr, L

Окрестность нонвариантной точки Ol, Orx, Cpx, Gr, L

11/37/12/40	1350	8		Орх, Gr, Срх, сл. Ол	Ол, Орх, Срх, Gr
	1400	6		Орх, Gr, Срх, сл. Ол	Ол, Орх, Срх, Gr
	1450	4	зак. ф., ст. Gr, Pz	Орх, Gr, Срх, сл. Ол	Ол, Орх, Срх, Gr, L
	1500	1	зак. ф., Gr	Gr, Срх	Gr, L
	1550	1	зак. ф.	Gr, сл. Срх	Gr, L

Таблица 2 (окончание)

1	2	3	4	5	6
Эксперименты с составами, характеризующимися переменным содержанием граната					
27,6/21/ 11,4/40	1400	6		<i>Орх, Gr, Срх,</i> сл. <i>Ол</i>	<i>Ол, Орх,</i> <i>Срх, Gr</i>
	1450	4	ст., зак. ф., <i>Gr,</i> <i>Рх</i>	<i>Орх, Gr, Срх,</i> <i>Ол</i>	<i>Ол, Орх,</i> <i>Срх, Gr, L</i>
	1500	1	ст., зак. ф., <i>Gr,</i> <i>Рх</i>	<i>Орх, Gr, Ол,</i> сл. <i>Срх</i>	<i>Ол, Орх,</i> <i>Gr, L</i>
32,2/24,3/ 13,5/30	1400	6		<i>Орх, Gr, Срх,</i> <i>Ол</i>	<i>Ол, Орх,</i> <i>Срх, Gr</i>
	1450	4	ст., зак. ф.	<i>Орх, Gr, Срх,</i> <i>Ол</i>	<i>Ол, Орх,</i> <i>Срх, Gr, L</i>
	1500	1	ст., зак. ф., <i>Gr,</i> <i>Рх</i>		<i>Ол, Орх,</i> <i>Gr, L</i>
33,58/25,47/ 13,95/27	1400	6		<i>Орх, Gr, Срх,</i> <i>Ол</i>	<i>Ол, Орх,</i> <i>Срх, Gr</i>
	1450	4	ст., зак. ф., <i>Gr,</i> <i>Рх</i>	<i>Орх, Gr, Срх,</i> <i>Ол</i>	<i>Ол, Орх,</i> <i>Срх, Gr, L</i>
	1475	4	ст., зак. ф., <i>Рх</i>	<i>Орх, Ол, Gr,</i> сл. <i>Срх</i>	<i>Ол, Орх,</i> <i>Срх, L</i>
	1500	1	ст., зак. ф., <i>Рх</i>	<i>Орх, Ол, сл.</i> <i>Gr, сл. Срх</i>	<i>Ол, Орх,</i> <i>Gr, L</i>
34,5/26,25/ 14,25/25	1400	6		<i>Орх, Gr, Срх,</i> <i>Ол</i>	<i>Ол, Орх,</i> <i>Срх, Gr</i>
	1450	4	ст., зак. ф.	<i>Орх, Gr, Срх,</i> <i>Ол</i>	<i>Ол, Орх,</i> <i>Срх, Gr, L</i>
	1475	4	ст., зак. ф.,	<i>Орх, Ол, Срх</i>	<i>Ол, Орх,</i> <i>Срх, L</i>
	1500	1	ст., зак. ф., <i>Рх</i>	<i>Орх, Ол, Срх</i>	<i>Ол, Орх,</i> <i>Срх, L</i>
36,8/28,21/ 15/20	1400	6		<i>Орх, Gr, Срх,</i> <i>Ол</i>	<i>Ол, Орх,</i> <i>Срх, Gr</i>
	1450	4	ст., зак. ф., <i>Рх</i>	<i>Орх, Gr, Срх,</i> <i>Ол</i>	<i>Ол, Орх,</i> <i>Срх, Gr, L</i>
	1500	1	ст., зак. ф., <i>Рх</i>	<i>Орх, Ол, Срх</i>	<i>Ол, Орх,</i> <i>Срх, L</i>

Примечание. ст. - стекло, зак. ф. - закалочная фаза, сл. - следы, одной, двумя и тремя звездочками обозначены составы, повторяющиеся в различных разрезах.

и *Срх, Gr, L* и объемы первичных кристаллизаций *Gr, L* и *Орх, L*. Наиболее важной особенностью является взаимное расположение в разрезе поля *Ол, Орх, Срх, Gr, L*, соответствующего условно-нонвариантной точке, и поля *Ол, Срх, Gr, L*, соответствующего понижающейся с температурой моновариантной котектической кривой: поле *Ол, Срх, Gr, L* по температуре ниже поля *Ол, Орх, Срх, Gr, L*. Это является доказательством перитектической природы условно-нонвариантного равновесия. В результате перитектической реакции исчезает *Орх*. Важным узлом в рассматриваемом разрезе является точка температурного максимума

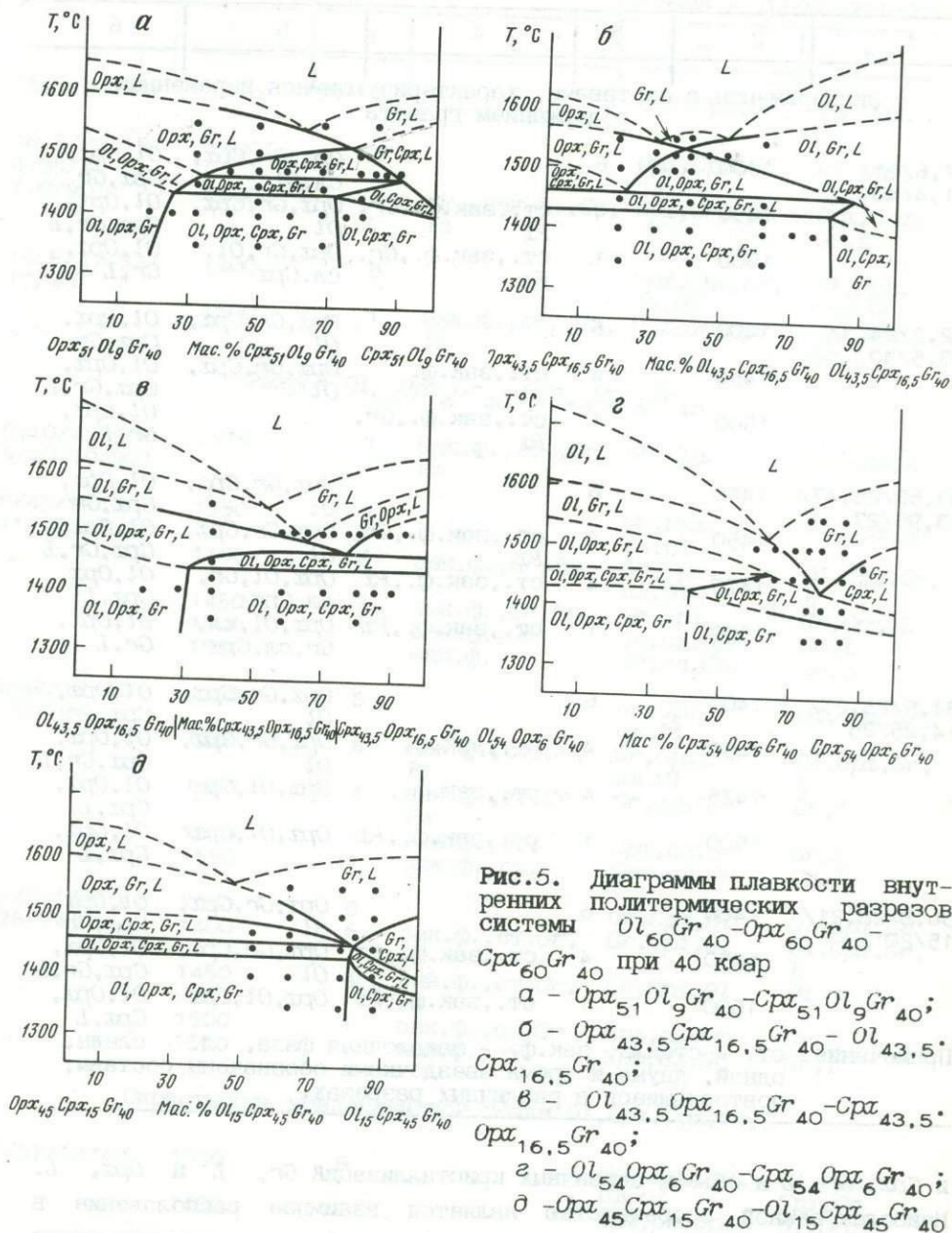


Рис. 5. Диаграммы плавкиости внутренних политермических разрезов системы $Ol_{60}Gr_{40} - Opx_{60}Gr_{40} - Cpx_{60}Gr_{40}$ при 40 кбар

а - $Opx_{51}Ol_9Gr_{40} - Cpx_{51}Ol_9Gr_{40}$;
 б - $Opx_{43.5}Cpx_{16.5}Gr_{40} - Ol_{43.5}Cpx_{16.5}Gr_{40}$;
 в - $Ol_{43.5}Opx_{16.5}Gr_{40} - Cpx_{43.5}Opx_{16.5}Gr_{40}$;
 з - $Ol_{54}Opx_6Gr_{40} - Cpx_{54}Opx_6Gr_{40}$;
 д - $Opx_{45}Cpx_{15}Gr_{40} - Ol_{15}Cpx_{45}Gr_{40}$

для поля Opx, Cpx, Gr, L , лежащая под полем Gr, L в точке пересечения четырех граничных линий. Положение этой точки соответствует $1515^{\circ}C$ и составу $(Opx_{51}Ol_9Gr_{40})_{23}$

* $(\text{Cpx}_{51}\text{Ol}_9\text{Gr}_{40})_{77}$, однако состав расплава при этом не соответствует составу системы. Эта точка является точкой пересечения данным политермическим разрезом моновариантной кривой Opx , Cpx , Gr , L и лежит в объеме тетраэдра составов $\text{Ol}-\text{Opx}-\text{Cpx}-\text{Gr}$, фиксируя, таким образом, положение указанной моновариантной кривой. Такая однозначная фиксация кривой Opx , Cpx , Gr , L на диаграмме плавкости политермического разреза позволяет спроектировать ее на плоскость внутреннего плоского сечения $\text{Ol}_{60}\text{Gr}_{40}-\text{Opx}_{60}\text{Gr}_{40}-\text{Cpx}_{60}\text{Gr}_{40}$, что будет сделано ниже. Наконец, на ликвидусе присутствует при 1540°C и $(\text{Opx}_{51}\text{Ol}_9\text{Gr}_{40})_{38}$ $(\text{Opx}_{51}\text{Ol}_9\text{Gr}_{40})_{62}$ точка, которая фиксирует границу между объемами первичной кристаллизации Gr и Opx и принадлежит пограничной дивариантной поверхности Opx , Gr , L . Состав расплава в данной точке соответствует составу системы. Эта точка принадлежит ликвидусу сечения $\text{Ol}_{60}\text{Gr}_{40}-\text{Opx}_{60}\text{Gr}_{40}-\text{Cpx}_{60}\text{Gr}_{40}$.

На диаграмме плавкости политермического разреза $\text{Opx}_{43,5}\text{Cpx}_{16,5}\text{Gr}-\text{Ol}_{43,5}\text{Cpx}_{16,5}\text{Gr}_{40}$ (см. рис.5,б) подтверждаются особенности диаграммы плавкости системы $\text{Ol}-\text{Opx}-\text{Cpx}-\text{Gr}$, установленные предыдущим разрезом. Вместе с тем устанавливаются новые элементы: объем первичной кристаллизации оливина Ol , L , дивариантная поверхность Ol , Gr , L . В субликвидусе при 1540°C и $(\text{Opx}_{43,5}\text{Cpx}_{16,5}\text{Gr}_{40})_{61}$ $(\text{Ol}_{43,5}\text{Cpx}_{16,5}\text{Gr}_{40})_{39}$ фиксируется точка пересечения моновариантной кривой Ol , Opx , Gr , L плоскости исследуемого разреза, которую можно спроектировать на плоскость внутреннего плоского сечения $\text{Ol}_{60}\text{Gr}_{40}-\text{Opx}_{60}\text{Gr}_{40}-\text{Cpx}_{60}\text{Gr}_{40}$. На ликвидусе приблизительно при 1560°C и $(\text{Opx}_{45,5}\text{Cpx}_{16,5}\text{Gr}_{40})_{50}$ $(\text{Ol}_{43,5}\text{Cpx}_{16,5}\text{Gr}_{40})_{50}$ фиксируется положение пограничной поверхности Ol , Gr , L , а при 1550°C и $(\text{Opx}_{43,5}\text{Cpx}_{16,5}\text{Gr}_{40})_{70}$ $(\text{Ol}_{43,5}\text{Cpx}_{16,5}\text{Gr}_{40})_{30}$ - поверхности Opx , Gr , L .

Диаграмма плавкости политермического разреза $\text{Ol}_{43,5}\text{Opx}_{16,5}\text{Gr}_{40}-\text{Cpx}_{43,5}\text{Opx}_{16,5}\text{Gr}_{40}$ (см. рис.5,б) содержит информацию о всех обнаруженных предыдущими разрезами элементах диаграммы плавкости системы $\text{Ol}-\text{Opx}-\text{Cpx}-\text{Gr}$ за исключением тех, которые не попадают на нее из-за позиции данного разреза. Так, отсутствуют объем первичной кристаллизации Opx , L , дивариантное поле Cpx , Cr , L , моновариантная кривая Ol , Cpx , Gr , L и сопряженное с ней субсолидусное поле Ol , Cpx , Gr . В субсолидусе при 1490°C и $(\text{Ol}_{43,5}\text{Opx}_{16,5}\text{Gr}_{40})_{35}$ $(\text{Cpx}_{43,5}\text{Opx}_{16,5}\text{Gr}_{40})_{65}$ фиксируется точка пересечения моновариантной кривой Ol , Cpx , Gr , L плоскости рассматриваемого сечения. Это вторая регистрация положения кривой Ol , Cpx , Gr , L в объеме тетраэдра составов $\text{Ol}-\text{Opx}-\text{Cpx}-\text{Gr}$. На ликвидусе приблизительно при 1540°C и $(\text{Ol}_{43,5}\text{Opx}_{16,5}\text{Gr}_{40})_{45}$ $(\text{Cpx}_{43,5}\text{Opx}_{16,5}\text{Gr}_{40})_{55}$ фиксируется (также во второй раз) положение пограничной поверхности Ol , Gr , L .

Построение проекции ликвидуса системы $Ol-Opx-Cpx-Gr$ на плоскость сечения $Ol_{60}Gr_{40}-Opx_{60}Gr_{40}-Cpx_{60}Gr_{40}$

Рассмотренные в предыдущем разделе диаграммы плавкости трех внутренних политермических разрезов являются экспериментальной основой для построения проекции ликвидуса системы $Ol-Opx-Cpx-Gr$ на плоскость сечения $Ol_{60}Gr_{40}-Opx_{60}Gr_{40}-Cpx_{60}Gr_{40}$ (рис.6). Главное внимание уделялось фиксации точек пересечения плоскостями исследованных сечений моновариантных четырехфазовых кривых на диаграмме $Ol_{60}Gr_{40}-Opx_{60}Gr_{40}-Cpx_{60}Gr_{40}$; в проекции (см. рис.6,1) представлены моновариантные котектическая кривая Ol, Cpx, Gr, L , перитектическая кривая Opx, Cpx, Gr, L и котектическая кривая Ol, Cpx, Gr, L . Точка их пересечения является проекцией условно-инвариантной пятифазовой перитектической точки Ol, Opx, Cpx, Gr, L . Уточнение положения моновариантной кривой Ol, Cpx, Gr, L проведено с помощью серии опытов в политермическом разрезе $Ol_{54}Opx_6Gr_{40}-Cpx_{54}Opx_6Gr_{40}$ (см. табл. 5,2), диаграмма ликвидуса которого построена на основе имеющейся информации. Точка пересечения моновариантной кривой Ol, Cpx, Gr, L плоскости сечения расположена при $1420^{\circ}C$ и составе $(Ol_{54}Opx_6Gr_{40})_{17} (Cpx_{54}Opx_6Gr_{40})_{83}$.

Дополнительные эксперименты проведены также в окрестности условно-инвариантной точки (см. табл.2). Имеющиеся данные позволили построить диаграмму плавкости разреза $Opx_{45}Cpx_{15}Gr_{40}-Ol_{15}Cpx_{45}Gr_{40}$ (см. рис.5,б), проходящего практически через условно-инвариантную точку Ol, Opx, Cpx, Gr, L , т.е. являющегося нерегулярным.

На плоскость сечения $Ol_{60}Gr_{40}-Opx_{60}Gr_{40}-Cpx_{60}Gr_{40}$ также спроектированы точки ликвидуса изученных разрезов, характеризующих положение соответствующих дивариантных пограничных поверхностей между объемами первичной кристаллизации Ol и Gr , а также Opx и Gr , с помощью которых определено приблизительное положение соответствующих границ в системе $Ol_{60}Gr_{40}-Opx_{60}Gr_{40}-Cpx_{60}Gr_{40}$ (см. рис.6,2).

Таким образом, выполненные экспериментальные исследования

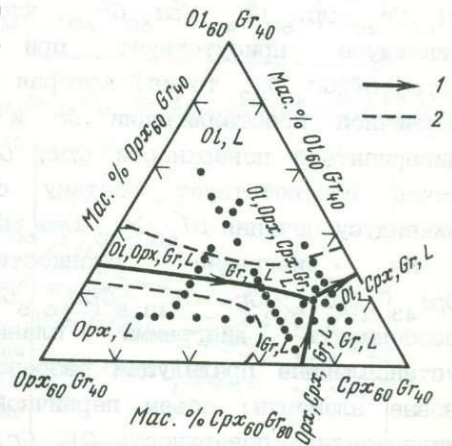


Рис.6. Проекция элементов ликвидуса системы $Ol-Opx-Cpx-Gr$ на плоскость внутреннего сечения $Ol_{60}Gr_{40}-Opx_{60}Gr_{40}-Cpx_{60}Gr_{40}$ (1). Показаны элементы ликвидуса, пересекаемые плоскостью данного сечения (2)

позволяют установить положение главных элементов ликвидуса в системе $Ol-Opx-Cpx-Gr$.

Особенностью проекции элементов ликвидуса системы $Ol-Opx-Cpx-Gr$ на плоскость тройного сечения $Ol_{60}Gr_{40}-Opx_{60}Gr_{40}-Cpx_{60}Gr_{40}$ является то, что мы видим эти элементы как бы сквозь объем первичной кристаллизации Gr , при этом просматривается вся "связка" моновариантных кривых за исключением одной - перитектической кривой Ol, Opx, Cpx, L , которая подходит к инвариантной точке Ol, Opx, Cpx, Gr, L с обратной стороны.

Таким образом, выполненные экспериментальные исследования позволяют установить положение главных элементов ликвидуса в системе $Ol-Opx-Cpx-Gr$ и получить проекцию трех моновариантных четырехфазовых кривых на плоскость сечения $Ol_{60}Gr_{40}-Opx_{60}Gr_{40}-Cpx_{60}Gr_{40}$. Четвертая перитектическая моновариантная кривая Ol, Opx, Cpx, L не обнаруживается исследованными внутренними политермическими разрезами. Вместе с тем на основании проекции условно-инвариантной точки Ol, Opx, Cpx, Gr, L на плоскость $Ol_{60}Gr_{40}-Opx_{60}Gr_{40}-Cpx_{60}Gr_{40}$ нельзя определить ее состав.

Ликвидус системы $Ol-Opx-Cpx-Gr$ и состав инвариантного расплава

Задача определения состава инвариантного расплава решалась следующим образом. В результате проведенных исследований условно-инвариантная точка Ol, Opx, Cpx, Gr, L визуализирована в плоскости сечения $Ol_{60}Gr_{40}-Opx_{60}Gr_{40}-Cpx_{60}Gr_{40}$, которое лежит в области составов, богатых Gr . Вместе с тем моновариантная кривая Ol, Opx, Cpx, L , в составе которой Gr отсутствует, также подходит к условно-инвариантной ассоциации, содержащей Gr . Поскольку Gr является "индикаторной", хорошо регистрируемой фазой, были проведены эксперименты с составами, в которых содержание Gr последовательно уменьшалось (см. табл.2). При этом появлению в субликвидусе вблизи условно-инвариантного равновесия безгранатовой ассоциации Ol, Opx, Cpx, L служило указанием на уровень содержания Gr , соответствующий составу инвариантного равновесия. Этот уровень оказался равным 26 мас.% Gr .

Таким образом, состав системы для условно-инвариантной точки соответствует $Ol_{15,6}Opx_{10,7}Cpx_{47,7}Gr_{26}$, в пересчете компоненты-окислы (в мас.%): $Na_2O - 1,3$, $CaO - 8,6$, $MgO - 24,1$, $FeO - 7,5$, $Al_2O_3 - 8,3$, $SiO_2 - 50,2$. Этот состав является также составом инвариантного расплава, равновесного с четырьмя фазами - Ol, Opx, Cpx, Gr , т.е. первичного расплава многокомпонентной системы $Ol-Opx-Cpx-Gr$. Этот состав в соответствии с бипараметрической классификацией изверженных пород [7] отвечает составу ультрамафического коматитита.

В итоге экспериментальных исследований ликвидуса

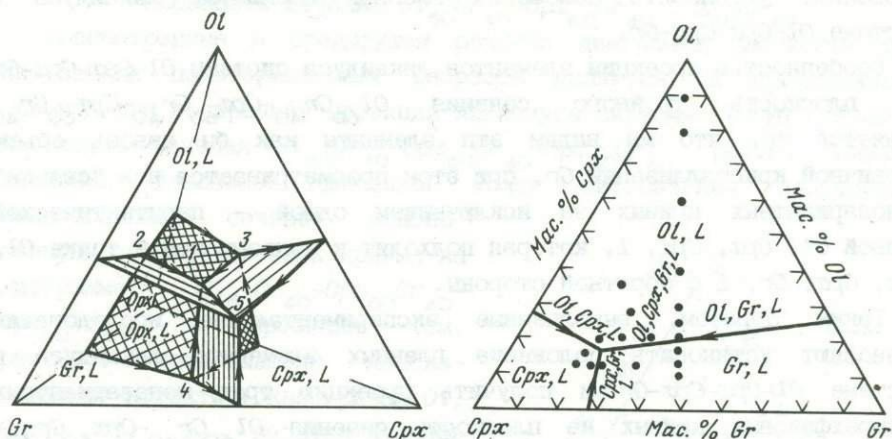


Рис. 7. Модель ликвидуса системы $Ol-Opx-Cpx-Gr$ при 40 кбар
 1 - перитектическая условно-инвариантная точка Ol, Opx, Cpx, Gr, L ; 2 - котектическая кривая Ol, Opx, Gr, L ; 3 - перитектическая кривая Ol, Opx, Cpx, L ; 4 - перитектическая кривая Opx, Cpx, Gr, L ; 5 - котектическая кривая Ol, Cpx, Gr, L

Рис. 8. Ликвидус многокомпонентной системы $Ol-Cpx-Gr$ при 40 кбар

многокомпонентной системы $Ol-Opx-Cpx-Gr$, составы граничных фаз которой могут быть отождествлены с составами минералов примитивного гранатового лерцолита, получены доказательства того, что он соответствует модели, представленной на рис. 7 в виде трехмерной проекции на тетраэдр составов. Главные элементы ликвидуса системы $Ol-Opx-Cpx-Gr$: условно-инвариантная перитектическая точка Ol, Opx, Cpx, Gr, L ; моновариантные перитектические кривые Ol, Opx, Cpx, Gr, L и Opx, Cpx, Gr, L ; моновариантные котектические кривые Ol, Opx, Gr, L и Ol, Cpx, Gr, L , температура последней понижается с удалением фигуративной точки состава от условно-инвариантной перитектической точки. Необходимо отметить, что реальные содержания железистых и натриевых компонентов в примитивной гранат-лерцолитовой мантии судя по всему не столь высоки, чтобы привести к заметным топологическим изменениям ликвидуса многокомпонентной системы $Ol-Opx-Cpx-Gr$ по сравнению со стандартной системой $Fe-En-Di-Fy$. Физико-химическая роль этих компонентов проявляется главным образом в понижении температуры равновесий (например, температура инвариантного равновесия $Fe, En_{ss}, Di_{ss}, Fy_{ss}, L$ в стандартной системе - $1680^{\circ}C$, а равновесия Ol, Opx, Cpx, Gr, L в многокомпонентной системе - $1430-1460^{\circ}C$).

Ликвидус граничной тройной системы $Ol-Cpx-Gr$ и состав невариантного расплава

Моновариантная котектическая кривая Ol, Cpx, Gr, L , температура которой ниже температуры условно-невариантной точки Ol, Opx, Cpx, Gr, L , направлена к граничной системе $Ol-Cpx-Gr$. Вместе с тем, как было установлено при исследовании модельной железосодержащей системы $Fe_{80}Fa_{20}-Dt_{80}Hrd_{20}-Py_{80}Alm_{20}$, в направлении к таким же граничным системам перемещаются моновариантные перитектические кривые: Opx, Cpx, Gr, L - под влиянием железистых компонентов, Ol, Opx, Cpx, L - под влиянием жадеитового компонента. В составе многокомпонентной системы $Ol-Opx-Cpx-Gr$ участвуют как железистые, так и жадеитовый компоненты. В то время как для моновариантной кривой Opx, Cpx, Gr, L вопрос о ее положении в объеме тетраэдра составов $Ol-Opx-Cpx$ однозначно решен исследованием граничной системы $Cpx-Gr$, для моновариантной кривой Opx, Cpx, Gr, L решение не столь однозначно. Кроме того, моновариантная котектическая кривая Ol, Cpx, Gr, L - единственная четырехфазовая кривая, вдоль которой могут дифференцировать с понижением температуры магматические расплавы после невариантной перитектической точки Ol, Opx, Cpx, Gr, L .

В связи со всеми этими вопросами исследование граничной системы $Ol-Cpx-Gr$ представляет существенный интерес. В табл.3 даны результаты экспериментальных исследований ее внутреннего политермического разреза $Ol-Cpx_{50}Gr_{50}$,

а также ряда составов при определении положения невариантной точки Ol, Cpx, Gr, L . На рис.8 и 9 представлены полученные в результате проведенных исследований диаграммы плавкости указанной тройной системы и ее политермического разреза. Диаграмма плавкости политермического разреза $Ol-Cpx_{50}Gr_{50}$ (см. рис.9) свидетельствует о том, что кристаллизация всех его составов завершается в условно-

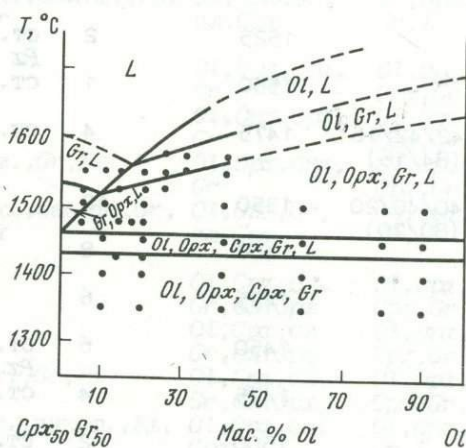


Рис.9. Диаграмма плавкости внутреннего политермического разреза $Ol-Cpx_{50}Gr_{50}$ при 40 кбар

Экспериментальные данные по многокомпонентной системе $Ol-Cpx-Gr$ при 40 кбар (исходные составы задавались по формуле $Cpx_x Gr_y Ol_z$,

где x, y, z , - в мас.%, в скобках - соотношения массовых

количеств граничных составов для каждого конкретного разреза)

Исходный состав $x/y/z$	Температура, °C	Выдержка, ч	Результаты		
			иммерсионный препарат	рентгенофазовый анализ	равновесная ассоциация
1	2	3	4	5	6
Разрез $Dl_{50}Gr_{50}-Ol$					
47,5/47,5/ 5/5 (95/5)	1475	4	ст., Gr, Px	Оpx, Gr, сл. Ol	Ol, Оpx, Gr, L
	1500	2	ст., Gr, Px	Оpx, Gr	Gr, Оpx, L
	1525	2	ст., Gr, Px	Оpx, Gr	Gr, Оpx, L
	1550	1	ст., Gr, зак.ф.	Gr, сл. Cpx	Gr, L
45/95/10 (90/10)	1350	12		Cpx, Gr, Оpx, сл. Ol	Ol, Оpx, Cpx, Gr
	1400	8		Cpx, Gr, Оpx, сл. Ol	Ol, Оpx, Cpx, Gr
	1450	8	ст., Gr, Px	Cpx, Gr, сл. Оpx, сл. Ol	Ol, Оpx, Cpx, Gr, L
	1500	2	ст., зак.ф., Gr, Px	Gr, Оpx, сл. Ol	Ol, Оpx, Gr, L
	1550	1	ст., зак.ф., Gr, Px	Gr, сл. Cpx	Gr, L
43/43/14 (86/14)	1425	6	вд.з., ст., Gr, Px, зак.ф.	Cpx, Gr, Оpx, Ol	Ol, Оpx, Gr, Cpx
	1475	4	ст., Gr, Px	Gr, Оpx, сл. Ol	Ol, Оpx, Gr, L
	1525	2	ст., зак.ф., Gr, Px	Gr, сл. Cpx, сл. Ol	Ol, Gr, L
	1550	1	ст., зак.ф., Gr	Gr, сл. Cpx	Gr, L
42/42/16 (84/16)	1475	4	ст., Gr, Px	Gr, Оpx, сл. Ol, сл. Cpx	Ol, Оpx, Gr, L
40/40/20 (80/20)	1350	12		Ol, Оpx, Cpx, Gr	Ol, Оpx, Cpx, Gr
	1400	8		Ol, Оpx, Cpx, Gr	Ol, Оpx, Cpx, Gr
	1425	6		Ol, Оpx, Cpx, Gr	Ol, Оpx, Cpx, Gr
	1450	6	ст., зак.ф., Gr, Px	Оpx, Cpx, Gr, сл. Ol	Ol, Оpx, Cpx, Gr, L
	1475	4	ст., Gr, Px	Ol, Оpx, Gr, сл. Cpx	Ol, Оpx, Gr, L
	1500	2	ст., зак.ф., Gr, Px	Ol, Оpx, Gr, сл. Cpx	Ol, Оpx, Gr, L
	1525	1	ст., зак.ф., Gr, Px	Ol, Оpx, Gr, сл. Cpx	Ol, Оpx, Gr, L
	1550	1	ст., зак.ф., Gr, Px	Ol, Gr, сл. Cpx	Ol, Gr, L

Таблица 3 (продолжение)

1	2	3	4	5	6
37/37/26 (74/26)	1525	1	ст., зак. ф., Gr, Pz	Ol, Opa, Gr, сл. Cpa	Ol, Opa, Gr, L
	1550	1	ст., зак. ф., Gr, Pz	Ol, Gr, сл. Cpa	Ol, Gr, L
	1575	1	ст., зак. ф., Gr, Pz	Ol, сл. Cpa	Ol, L
35/30/30 (70/30)	1550	1	ст., зак. ф., Gr, Pz	Ol, Gr, сл. Cpa	Ol, Gr, L
	1575	1	ст., зак. ф., Gr, Pz	Ol, Gr, сл. Cpa	Ol, Gr, L
30/30/40 (60/40)	1350	12		Ol, Opa, Cpa, Gr	Ol, Opa, Cpa, Gr
	1400	8		Ol, Opa, Cpa, Gr	Ol, Opa, Cpa, Gr
	1450	6	ст., зак. ф., Gr, Pz	Ol, Opa, Cpa, Gr	Ol, Opa, Cpa, Gr, L
	1500	2	ст., зак. ф., Gr, Pz	Ol, Opa, Gr, сл. Cpa	Ol, Opa, Gr, L
	1550	1	ст., зак. ф., Gr, Pz	Ol, Opa, Gr, сл. Cpa	Ol, Opa, Gr, L
	1575	1	ст., зак. ф., Gr, Pz	Ol, Gr, Cpa	Ol, Gr, L
60/20/20 (60/40)	1350	12		Ol, Opa, Cpa, Gr	Ol, Opa, Cpa, Gr
	1400	8		Ol, Opa, Cpa, Gr	Ol, Opa, Cpa, Gr
	1450	6	ст., Gr, Pz	Ol, Opa, Cpa, Gr	Ol, Opa, Cpa, Gr, L
	1500	2	ст., зак. ф., Pz, Gr	Ol, Opa, Gr, сл. Cpa	Ol, Opa, Gr, L
80/10/10 (80/20)	1350	12		Ol, Opa, Cpa, Gr	Ol, Opa, Cpa, Gr
	1400	8		Ol, Opa, Cpa, Gr	Ol, Opa, Cpa, Gr
	1450	6	ст., Gr, Pz	Ol, Opa, Cpa, Gr	Ol, Opa, Cpa, Gr, L
	1500	2	ст., зак. ф., Gr, Pz	Ol, Opa, Gr, сл. Cpa	Ol, Opa, Gr, L
90/5/5	1350	12		Ol, Cpa, сл. Gr, сл. Opa	Ol, Opa, Cpa, Gr
	1400	8		Ol, Cpa, сл. Gr, сл. Opa	Ol, Opa, Cpa, Gr
	1450	6	ст., Gr, Pz	Ol, Cpa, сл. Gr, сл. Opa	Ol, Opa, Cpa, Gr, L
	1500	2	ст., зак. ф., Pz, Gr	Ol, Opa, сл. Cpa	Ol, Opa, Cpa, Gr, L

Составы в экспериментах по уточнению положения
нонвариантной точки

68/20/12	1550	1	ст., зак. ф., Pz	Cpa	L
	1500	1	ст., зак. ф.	Cpa	L
	1475	2	ст., зак. ф.	Cpa	Cpa, L*

Таблица 3 (окончание)

1	2	3	4	5	6
64/24/12	1550	1	зак.ф.	<i>Cpx</i>	<i>L</i>
	1500	1	зак.ф.	<i>Cpx</i>	<i>L</i>
	1475	2	зак.ф.	<i>Cpx</i>	<i>Cpx, L*</i>
60/28/12	1550	1	зак.ф.	<i>Cpx</i>	<i>L</i>
	1500	1	зак.ф.	<i>Cpx</i>	<i>L</i>
	1475	2	зак.ф., ед. з.ст.	сл. <i>Cpx</i>	<i>Cpx, L*</i>
60/28/12	1550	1	зак.ф.	<i>Cpx</i>	<i>L</i>
	1500	1	зак.ф.	<i>Cpx</i>	<i>L</i>
	1475	2	зак.ф., ед.з. <i>Gr</i>	<i>Cpx, сл.Gr</i>	<i>Cpx, L*</i>
54/34/12	1550	1	зак.ф.	<i>Cpx</i>	<i>L</i>
	1500	1	зак.ф.	<i>Cpx, сл.Gr</i>	<i>Gr, L*</i>
	1475	2	зак.ф. <i>Gr</i>	<i>Cpx, Gr</i>	<i>Gr, L*</i>
64/20/16	1550	1	зак.ф.	<i>Cpx</i>	<i>L</i>
	1500	1	зак.ф.	<i>Cpx</i>	<i>L</i>
	1475	2	зак.ф.	<i>Cpx</i>	<i>L</i>
60/20/20	1550	1	зак.ф.	<i>Cpx</i>	<i>L</i>
	1500	1	зак.ф.	<i>Cpx</i>	<i>L</i>
	1475	2	зак.ф.	<i>Cpx, Ol</i>	<i>Ol, L*</i>
52/28/20	1550	1	зак.ф.	<i>Cpx</i>	<i>L</i>
	1500	1	зак.ф.	<i>Cpx</i>	<i>L</i>
	1475	2	зак.ф.	<i>Cpx, сл.Ol</i>	<i>Ol, L*</i>
46/12/20	1550	1	зак.ф.	<i>Cpx</i>	<i>L</i>
	1500	1	зак.ф.	<i>Cpx, Ol</i>	<i>Ol, L*</i>
	1475	2	зак.ф.	<i>Cpx, Ol</i>	<i>Ol, L*</i>
46/26/28	1550	1	зак.ф.	<i>Cpx</i>	<i>L</i>
	1500	1	зак.ф.	<i>Cpx, сл.Ol</i>	<i>Ol, L*</i>
	1475	2	зак.ф.	<i>Cpx, Ol</i>	<i>Ol, L*</i>
45/19/36	1550	1	зак.ф.	<i>Cpx, сл.Ol</i>	<i>Ol, L*</i>
	1500	1	зак.ф.	<i>Cpx, Ol</i>	<i>Ol, L*</i>
	1475	2	зак.ф.	<i>Cpx, Ol</i>	<i>Ol, L*</i>

* Ликвидусная ассоциация.

Примечание. ст. - стеклу, зак.ф. - закалочная фаза, сл. - следы, ед.з. - единичные зерна.

Это связано с тем, что плоскость разреза пересекает субсолидус системы *Ol-Cpx-Cpx-Gr* в области четырехфазовой ассоциации *Ol, Cpx, Cpx, Gr*. Вместе с тем мы знаем, что граничная ассоциация, обозначенная на диаграмме как *Cpx₅₀Gr₅₀*, является фиктивной из-за псевдобинарности системы *Cpx-Gr*. Более строго в ее составе следует показать *Cpx*. Таким образом, поскольку в позиции, занимаемой системой *Ol-Cpx-Gr*, она является, по существу, внутренним плоским сечением системы *Ol-Cpx-Cpx-Gr*, ее граничные фазы представлены как

$Ol-Cpx^O$ (твердый раствор, в составе которого дополнительный "псевдобинарный" Opx) - (Gr^O + "псевдобинарный" Opx). Это обстоятельство и определяет характер фазовых отношений, представленных на диаграмме плавкости разреза $Ol-Cpx_{50}Gr_{50}$. Фигуративные точки кристаллизующихся расплавов из объема первичной кристаллизации оливина перемещаются сначала в дивариантное поле Ol, Gr, L , а затем попадают на моновариантную кривую Ol, Opx, Gr, L , двигаясь вдоль которой, они приходят в условно-инвариантную точку. Фигуративные точки расплавов из объема первичной кристаллизации Gr сначала перемещаются к дивариантному полю Gr, Opx, L , откуда попадают на ту же моновариантную кривую Ol, Opx, Gr, L , а затем в условно-инвариантную точку.

Теперь, обращаясь к диаграмме ликвидуса тройной системы $Ol-Cpx-Gr$ (см. рис.8), можно видеть, что если эту систему рассматривать как истинную граничную систему для системы $Ol-Opx-Cpx-Gr$, то она находится в явном противоречии с ликвидусом рассмотренного ее политермического разреза, так как в разрезе не представлены такие элементы, как моновариантная кривая Cpx, Gr, L и инвариантная точка Ol, Cpx, Gr, L . Однако это противоречие только кажущееся, и реальность в том, что система $Ol-Cpx-Gr$ является внутренним плоским сечением системы $Ol-Opx-Cpx-Gr$, а ее внутренний политермический разрез $Ol-Cpx_{50}Gr_{50}$ расположен в объеме указанной четверной системы, чем и определяется наблюдаемый характер кристаллизации расплавов.

Элементы ликвидуса, наблюдаемые на диаграмме плавкости сечения $Ol-Cpx-Gr$, являются, таким образом, следами пересечения данным сечением следующих элементов ликвидуса четверной системы $Ol-Opx-Cpx-Gr$: объемов первичных кристаллизаций Ol, Cpx и Gr , дивариантных полей Ol, Gr, L ; Ol, Cpx, L и Cpx, Gr, L ; моновариантной котектической кривой Ol, Cpx, Gr, L , след которой имеет вид инвариантной эвтектической точки. Температура этой точки около $1400^{\circ}C$, состав расплава $Ol_{16,5}Cpx_{61}Gr_{22,5}$ или $Na_2O - 1,6, CaO - 10,4, MgO - 22,5, FeO - 7,1, Al_2O_3 - 8,0, SiO_2 - 50,24$, что соответствует ультрамафическому коматииту.

Таким образом, исследования строения ликвидуса тройной системы $Ol-Cpx-Gr$ свидетельствуют о том, что обе перитектические кривые, как Opx, Cpx, Gr, L , так и Ol, Opx, Gr, L , целиком расположены в объеме тетраэдра составов $Ol-Opx-Cpx-Gr$, как и в стандартной системе $Fe-En-Di-Fy$. Таким образом, получены экспериментальные доказательства того, что ликвидус многокомпонентной системы $Ol-Opx-Cpx-Gr$, составы граничных фаз которой отождествляются с составами минералов примитивной гранат-лещолитовой мантии, отвечает модели, представленной на рис.7.

Определение составов твердых фаз условно-нонвариантной ассоциации

Составы сосуществующих твердых фаз условно-нонвариантной ассоциации Ol , Orx , Cpx , Gr , L исследованы методом рентгеноспектрального микроанализа (спектрометр "Camebax"). Полученные в экспериментах образцы представляли собой агрегаты микрокристаллических фаз размерами 1-5 мкм с очень сложными границами взаимного прорастания. Определение составов отдельных фаз в шлифах было связано с большими трудностями.

При приготовлении препаратов для микроанализа использовалась методика ультразвукового диспергирования. Первоначально поликристаллический образец растирали под слоем спирта в ступке (из металлокерамического твердого сплава ВК), при этом происходило разделение фаз. Полученный порошок переносили в пробирку со спиртом и подвергали ультразвуковой обработке, в результате которой кристаллы, притягивающиеся друг к другу электростатическими силами, полностью разделялись. Каплю образовавшейся суспензии наносили на отшлифованную бериллиевую пластинку. После испарения спирта отдельные кристаллы оказывались достаточно далеко друг от друга, что создавало возможность для их независимого анализа.

Полученные данные по составам твердых фаз условно-нонвариантной ассоциации Ol , Orx , Cpx , Gr , L приведены в табл.4. Состав Cpx представлен в графах 4^a и 4^b: в 4^a - данные микрозондового анализа; содержание Na в анализе занижено в связи с потерей его во время экспозиции (это выражается в несбалансированности пересчитанного на формулу анализа по Al и Na). Чтобы компенсировать потери Na состав пересчитан, при этом добавлено некоторое количество Na_2O до получения стехиометрической формулы Cpx , состоящей из миналов $(Ca, Mg, Al)(Al, Si)_2O_6 + (Mg, Fe)Si_2O_6 + NaAlSi_2O_6$. Пересчитанный состав приведен в графе 4^b. В этой же таблице дан средний состав закалочного клинопироксена, образовавшегося при охлаждении из расплава, равновесного с указанными твердыми фазами. Можно видеть, что такой закалочный клинопироксен обогащен натрием и железом по сравнению с равновесным клинопироксеном. По-видимому, более богат этими компонентами и расплав, равновесный с рассмотренными выше твердыми фазами, по отношению к валовому составу системы в рассматриваемой точке (или к составу условно-нонвариантного расплава). Это естественно, поскольку, как говорилось выше, рассматриваемое пятифазовое равновесие Ol , Orx , Cpx , Gr , L характеризуется не нонвариантной точкой, а некоторой областью с определенными интервалами по температуре и составу.

Результаты определения составов фаз условно-инвариантной ассоциации *Ol, Opx, Cpx, Gr, L*

Компо- ненты	<i>Ol</i>	<i>Opx</i>	<i>Gr</i>	<i>Cpx</i>		Расплав	<i>Cpx</i> закалоч- ный
	1	2	3	4 ^a	4 ^б	5	6
SiO ₂	40,81	55,83	43,37	(54,75)	54,46	50,16	49,16
Al ₂ O ₃	0,00	4,37	22,88	(5,39)	5,36	8,35	13,40
MgO	49,83	31,62	22,61	(24,31)	24,18	24,18	18,09
FeO	9,15	5,43	7,33	(5,07)	5,04	7,45	6,80
CaO	0,21	2,74	3,82	(10,13)	10,08	8,59	10,70
Na ₂ O	0,00	0,01	0,00	(0,35)	0,88	1,27	1,84
Si	1,00	1,93	3,04	(1,94)	1,92	1,76	1,75
Al	0,00	0,18	1,89	(0,22)	0,22	0,34	0,56
Mg	1,81	1,63	2,36	(1,28)	1,27	1,26	0,96
Fe	0,19	0,16	0,43	(0,15)	0,15	0,22	0,20
Ca	0,01	0,10	0,29	(0,38)	0,38	0,32	0,41
Na	0,00	0,00	0,00	(0,02)	0,06	0,09	0,13
O	4,00	6,02	11,98	(6,04)	6,00	5,89	5,96
Mg/ (Mg+Fe)	0,91	0,91	0,85	(0,90)	0,90	0,85	0,83

Заклучение

Таким образом, в результате проведенных экспериментальных исследований при 40 кбар доказана перитектическая природа ликвидуса фундаментальной системы гранат-перидотитовой фации верхней мантии - многокомпонентной системы оливин-ортопироксен-клинопироксен-гранат, граничные фазы которой отождествляются с минералами примитивного гранатового лерцолита. Установлено, что ликвидус данной системы определяется условно-инвариантной перитектической точкой *Ol, Opx, Cpx, Gr, L*, моновариантными кривыми: перитектическими *Ol, Opx, Cpx, L* и *Opx, Cpx, Gr, L*, котектическими *Ol, Opx, Gr, L* и *Ol, Cpx, Gr, L*, температура последней кривой понижается от инвариантной точки. Определены состав первичного условно-инвариантного расплава и его соответствие составу ультрамафического коматитта, а также составы твердых фаз условно-инвариантной ассоциации - оливина, ортопироксена, клинопироксена и граната.

Перидотит-пироксеновая система оливин-ортопироксен-клинопироксен-гранат - наиболее важная часть перидотит-пироксенит-эклогитовой системы оливин-клинопироксен-корунд-коэсит, она является физико-химической основой анализа процессов генерации первичных

магм в веществе гранат-перидотитовой фации верхней мантии, процессов магматической дифференциации и генезиса перидотитовых и пироксенитовых пород.

ЛИТЕРАТУРА

1. Доусон Дж. Кимберлиты и ксенолиты в них. М.: Мир, 1983. 300 с.
2. Литвин Ю.А. Распределение давления до 40 кбар и температуры до 1500°С в твердофазовой ячейке с большим полезным объемом// ПТЭ. 1979. N 5. С.207-209.
3. Литвин Ю.А. К методике исследования при высоком давлении фазовых равновесий с участием железосодержащих магматических расплавов// Геохимия. 1981. N 8. С.1234-1242.
4. Литвин Ю.А. Эклогитовый термальный барьер и проблема происхождения алмазонасных пород// Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1985. Вып.13. С.53-65.
5. Литвин Ю.А. Физико-химические исследования плавления вещества гранат-перидотитовой фации верхней мантии: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. М.: ГЕОХИ АН СССР, 1988. 53 с.
6. Литвин Ю.А., Редьякина Л.П., Новиков Г.В., Ищенко С.А. Синтез минералов с натрием и двухвалентным железом для исследования фазовых равновесий с участием расплавов при высоком давлении// Современная техника и методы экспериментальной минералогии. М.: Наука, 1985. С.257-260.
7. Малюк Б.И., Сиворонов А.А. К вопросу систематики коматиитов// Геология и геофизика. 1984. N 1. С.62-69.
8. Палатник Л.С., Ландау А.И. Фазовые равновесия в многокомпонентных системах. Харьков: Изд-во Харьк. ун-та, 1961. 405 с.
9. Рингвуд А.Е. Состав и петрология мантии Земли. М.: Недра, 1981. 584 с.
10. Соболев Н.В. Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии. Новосибирск: Наука, 1974. 264 с.
11. Boyd F.R., Danchin R.V. Iherzolites, eclogites, and megacrysts from some kimberlites of Angola// Amer.J.Sci.A. 1980. Vol.280. P.528-549.
12. Ito K., Kennedy G.C. Melting and phase relations in a natural peridotite to 40 kilobars// Amer.J.Sci. 1967. Vol.265. P.519-538.
13. O'Hara M.J. Upper mantle composition inferred from laboratory experiments and observation on volcanic products// Phys.Earth and Planet. Inter. 1970. Vol.3. P.236-245.

И. В. ЛАВРЕНТЬЕВА, Л. Л. ПЕРЧУК

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ФАЗОВОГО СООТВЕТСТВИЯ
В СИСТЕМЕ ГРАНАТ-ОРТОПИРОКСЕН-АМФИБОЛ ПРИ 700 И 800°C

Введение

Условные обозначения:

Символы минералов:

<i>Ab</i> - альбит	<i>Na-Ged</i> - натриевый жецдрит
<i>Am</i> - амфиболы	<i>Hb</i> - роговая обманка
<i>An</i> - анортит	<i>Mag</i> - магнетит
<i>Anh</i> - антофиллит	<i>Orx</i> - ортопироксен
<i>Crd</i> - кордиерит	<i>Pl</i> - плагиоклаз
<i>Cum</i> - кумингтонит	<i>Prg</i> - парагасит
<i>Ed</i> - еденит	<i>Py</i> - пироп
<i>Ged</i> - жецдрит	<i>Spl</i> - шпинель
<i>Gros</i> - гроссуляр	<i>St</i> - ставролит
<i>Grt</i> - гранат	<i>Qtz</i> - кварц
<i>Gru</i> - грюнгерит	<i>Tr</i> - тремолит

Термодинамические символы:

$\Delta H^{\circ}(r)$	- изменение энтальпии, кал в реакции <i>r</i>
$\Delta S^{\circ}(r)$	- изменение энтропии, кал/К в реакции <i>r</i>
$\Delta V^{\circ}(r)$	- изменение объема, кал/бар в реакции <i>r</i>
$\Delta C_P^{\circ}(r)$	- изменение теплоемкости, кал
<i>T</i>	- температура, К
<i>t</i>	- температура, °C
<i>P</i>	- давление
<i>R</i>	- газовая постоянная, 1,987 кал/бар/град
G_{Fe}^E и G_{Mg}^E	- избыточные парциальные молярные свободные энергии Fe и Mg, соответственно, в ортопироксене, кал/моль
W_t^H	- параметр Маргулеса для энтальпийного вклада в энергию взаимодействия дополнительного компонента <i>t</i> с главными изоморфными компонентами
W_t^S	- то же для энтропийного вклада
K_D	- коэффициент распределения

$N_{Mg} = 100 \cdot X_{Mg}$ в фазе Φ

Изучение фазового соответствия в системе ортопироксен-гранат-амфибол началось в конце 60-х годов [5-7], когда впервые были откалиброваны минералогические термометры, основанные на обменных равновесиях

$$Opx_{Mg} + Grt_{Fe} = Grt_{Mg} + Opx_{Fe}, \quad (1)$$

$$Hb_{Mg} + Grt_{Fe} = Grt_{Mg} + Hb_{Fe}, \quad (2)$$

$$Hb_{Mg} + Opx_{Fe} = Opx_{Mg} + Hb_{Fe}, \quad (3)$$

которые в природных ассоциациях обычно смещены влево. Исключение представляет лишь равновесие (3), обладающее инверсионными соотношениями магnezиальностей [7]. В расчете на один обменивающийся атом Fe(Mg) термодинамическое описание любого из этих равновесий r может быть проведено на основе фундаментального уравнения

$$-RT \ln K_D^{(r)} = \Delta H_{(T)}^{\circ} - T \Delta S^{\circ} + P \Delta V^{\circ} + (G_{Fe}^e - G_{Mg}^e) Opx + \\ \Sigma (W_t^H - TW_t^S) - T \int_{T_0}^T \Delta C_p^{\circ} d \ln T + T \int_{T_0}^T \Delta C_p^{\circ} dT, \quad (4)$$

в котором термодинамические величины обозначают следующее: $R = 1,987$ кал/К, ΔH_r° , ΔS_r° , ΔV_r° ; $\Delta C_p^{\circ}(r)$ - изменение энтальпии, кал; энтропии, кал/К; объема, кал/бар и теплоемкости, кал в ходе реакции r из числа (1)-(3); T - температура, К; P - давление; G_{Fe}^e и G_{Mg}^e - избыточные парциальные молярные свободные энергии Fe и Mg в ортопироксене, кал/моль и W_t^H и W_t^S - параметры Маргулеса для энтальпийного и энтропийного вкладов энергий дополнительного компонента i в уравновешивание фаз в любом из равновесий (1)-(3);

$$K_D^{(r)} = \left[\frac{X_{Mg}}{1-X_{Mg}} \right]^{\Phi_1} * \left[\frac{1-X_{Mg}}{X_{Mg}} \right]^{\Phi_2}, \quad (5)$$

Φ_1 - любая из фаз в левой части равенств (1)-(3), Φ_2 - в правой; $X_{Mg} = Mg/(Mg+Fe+Mn)$; $[i]$ - коэффициенты для любого компонента i в кристаллохимической формуле минералов из числа.

При комплексном изучении обменных равновесий в системе амфибол-гранат-ортопироксен важно было получить надежные экспериментальные данные, которые бы позволили *взаимосогласовать*

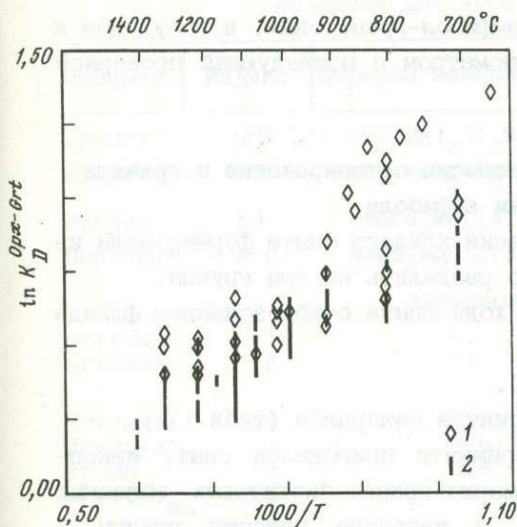


Рис. 1. Диаграмма $\ln K_D - 1000/T$ для ортопироксена и граната, построенная по данным табл. 5 для бескальциевой (2) и калий-содержащей систем (1)

все три геотермометра на основе термодинамического анализа реакций по уравнению (3) с учетом свойств смешения твердых растворов ортопироксена, граната и амфибола. В ряду альмандин-пироп заметных отклонений от идеальности не наблюдается [9]. Однако в обменном равновесии с роговой обманкой необходимо

учитывать содержание Са в гранате. То же касается уравнения (1) в породах повышенной кальциевости. Следует заметить, что в ряду Alm-Gros намечается слабое отклонение от свойств идеальной смеси, но точные определения отсутствуют. Термохимические измерения теплот смешения [13] в этом ряду, а также в ряду Py-Gros подверглись сомнению самими авторами исследования (личное сообщение Р. Ньютона). Определение энтропии смешения в тройной смеси, выполненные недавно Ю.Н. Колесником с сотр. [4], не подвергались пока критическому анализу на примере минеральных равновесий. В любом случае параметры Маргулеса (W_{Mg}^S и W_{Fe}^S), оцененные авторами этой работы, столь незначительны, что лежат в пределах ошибки calorиметрических измерений.

Экспериментальное исследование равновесия (1) проводилось разными авторами с целью калибровки ортопироксен-гранатового геотермометра. На рис. 1 видно, что безусловная линейная связь между выбранными параметрами отсутствует. Это объясняется в первую очередь тремя фундаментальными причинами: 1) отклонением твердого раствора ортопироксена от идеальности [8, 31]; 2) влиянием концентрации Al в ортопироксене на K_D ; 3) влиянием концентрации Са в гранате на величину K_D при постоянных P и T [20, 21]. Все эти три фактора были учтены [1] при калибровке ортопироксен-гранатового геотермометра.

Цель этой статьи двояка. Во-первых, необходимо оценить банк имеющихся экспериментальных данных по ортопироксен-гранатовому равновесию с учетом наших результатов по исследованию трехминеральной ассоциации с переменной концентрацией кальция в системе. Во-вторых, следует уже сейчас наметить пути

взаимосогласования этих данных с амфибол-гранатовым, а в будущем и с ортопироксен-амфиболовым геотермометром с последующей проверкой на природных ассоциациях.

Экспериментальные данные по равновесию ортопироксена и граната в присутствии амфибола

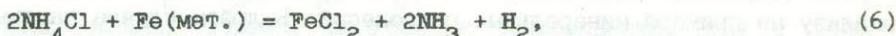
Исходные вещества. Твердые навески каждого опыта формировали из механических смесей, которые можно разделить на три группы.

А. Вещества, разлагающиеся в ходе опыта с образованием флюида (табл.3).

В. Минералы-затравки (табл.2).

С. Вещества, обеспечивающие синтез минералов (табл.1).

При разработке методики эксперимента пригодился опыт, накопленный в ходе исследования кордиерит-гранат-биотитовых обменных равновесий [9,29]. В частности, в качестве веществ группы А использовали NH_4Cl , металлическое железо и щавелевую кислоту. Результаты опытов показали, что в присутствии только щавелевой кислоты реакции между минералами протекают вяло. В чистом NH_4Cl реакции идут быстро, но практически все железо экстрагируется из силикатных фаз и фиксируется в виде FeCl_2 . Поэтому оптимальным катализатором процесса синтеза и перекристаллизации силикатов явилась реакция



которая в присутствии щавелевой кислоты прекрасно буферировала сопряженные реакции окисления-восстановления, препятствуя переходу железа в трехвалентное состояние.

Синтез гранатов и амфиболов осуществлялся с использованием затравок природных минералов (см. табл. 2). Затравки ортопироксена не использовали - он образовывался спонтанно, а изменение его составов в ходе перекристаллизации достаточно точно фиксировалось с помощью микросонда. Вообще ортопироксен появлялся в продуктах опытов в тех случаях, когда при данных T и P валовой состав системы соответствовал трехминеральной ассоциации $\text{Am}+\text{Grt}+\text{Opx}$. При высокой глиноземистости системы ($\text{Ged}+\text{Grt}$) чаще возникал кордиерит. Применение затравок Am и Grt способствовало синтезу этих фаз из исходных веществ, с одной стороны, и позволяло следить за ходом их перекристаллизации - с другой. В этом случае затравки служили своеобразными маркерами для определения направленности смещения обменных равновесий.

Исходные для экспериментов материалы

Минерал	Индекс	Формула минерала/соотношение	Смесь
Гранат	<i>Grt</i>	$(\text{Fe}, \text{Mg})_3 \text{Al}_2 \text{Si}_3 \text{O}_{12}$	Окислы
Жедрит	<i>Ged</i>	$(\text{Fe}, \text{Mg})_5 \text{Al}_2 [\text{Al}_2 \text{Si}_6 \text{O}_{22}] (\text{OH})_2$	"
Эденит	<i>Ed</i>	$(\text{NaCa}_2 \text{Mg}_5 [\text{AlSi}_7 \text{O}_{22}] (\text{OH})_2$	Окислы + оксалаты
Паргасит	<i>Frg</i>	$\text{NaCa}_2 \text{Mg}_4 \text{Al} [\text{Al}_2 \text{Si}_6 \text{O}_{22}] (\text{OH})_2$	То же
Минеральные смеси			
<i>Grt+Ged</i>	1	1:1	Окислы
<i>Grt+Ged</i>	2	1:1	Окислы + гидроокислы
<i>Grt+Ant</i>	3	1:1	То же
<i>Tr+An+Ab</i>	4	3:6:3	Окислы + NaAlO
<i>Tr+An</i>	5	3:6	Окислы
<i>Grt+Ged</i> _{Na}	6	1:1	Окислы + гидроокислы + NaAlO_2

Таблица 2

Результаты химических анализов гранатов и амфиболов,
использованных в экспериментах в качестве затравок
или исходных веществ

Ком- по- нен- ты	Гранаты					Амфиболы			
	K-22-5*	K-23	Ф14	52/9	B-640Ф	Ged Ф10	Ant 655	Hb 58	Tr
SiO_2	36,87	39,18	39,03	41,91	36,88	44,20	56,54	43,87	56,37
TiO_2	0,19	0,25	0,07	-	-	0,18	0,038	-	-
Al_2O_3	20,90	20,00	20,04	23,98	20,33	17,38	0,078	15,10	0,89
Fe_2O_3	-	10,86	2,33	-	2,43	1,78	0,70	-	-
FeO	36,87	23,34	26,13	12,65	30,78	16,20	13,3	14,82	1,18
MgO	1,92	2,42	8,42	14,92	4,90	16,37	24,66	10,21	22,45
MnO	1,32	1,44	0,32	0,34	2,79	0,04	0,40	-	-
CaO	1,93	2,26	2,96	6,20	2,00	0,59	0,65	10,83	15,05
Na_2O	-	0,11	-	-	-	1,66	0,04	3,25	-
K_2O	-	0,08	-	-	-	0,058	0,04	-	0,18
H_2O	-	-	-	-	-	1,14	1,73	1,2	4,00
Сумма	100	99,94	99,30	100	100,11	99,60	98,18	99,28	100,12
X_{Mg}	0,085	0,115	0,347	0,678	0,209	0,622	0,759	0,566	0,971

Исходные данные для экспериментов по изучению обменных равновесий (I) и (2)

N опыта	t, °C	P, кбар	Исходная навеска							
			состав	Г	состав	Г	χ_{Mg}	состав	Г	
			А		В			С		
С16	700	5	NH ₄ Cl	2	Grt	20	0,2	Grt	B640	1
С38	800	5	ЩК	2	Frg	15	0,0	Hb	58	1
			NH ₄ Cl	4						
С39	800	5	Fe	4	Grt	15	0,5	Grt	Φ14	1
			NH ₄ Cl	4	Frg	15	0,0	Hb	58	1
С44	700	5	Fe	4	Grt	15	0,7	Grt	52/9	1
			NH ₄ Cl	4	Grt	15	0,6	Grt	Φ14	1
С45	700	5	Fe	4	Ed	16	0,0	Hb	58	1
			NH ₄ Cl	4	Grt	15	0,6	Grt	Φ14	1
С46	800	5	Fe	4	Ed	16	0,0	Hb	58	1
			NH ₄ Cl	4	Ed	15	0,0	Hb	58	1
С50	700	5	Fe	4	Grt	15	0,9	Grt	Φ14	1
			NH ₄ Cl	5	Grt	20	0,3	Grt	Φ14	1
С52	800	5	Fe+ЩК	5	Tr	20	0,9	Tr		1
			NH ₄ Cl	5	Tr	20	0,0	Tr		1
С53	800	5	Fe	5	Grt	20	0,9	Grt	Φ14	1
			NH ₄ Cl	5	Tr	20	0,0	Tr		1
С75	800	5	Fe	5	Grt	20	0,9	Grt	Φ14	1
			NH ₄ Cl	4	4	15	0,5	Hb-58		1
С76	800	5	Fe+ЩК	8	4	15	0,5	Grt	Φ14	1
			NH ₄ Cl	4				Hb	58	1
С77	800	5	Fe+ЩК	8	1	15	0,5	Grt	Φ14	1
			NH ₄ Cl	4				Ged	Φ10	1
С80	800	5	Fe+ЩК	8	5	15	0,5	Grt	K-22	1
			NH ₄ Cl	4				Tr		1
С114	800	6	Fe+ЩК	8	3	20	0,2	Grt	Φ14	1
			NH ₄ Cl	5				Ged	Φ10	1
С115	800	6	Fe+ЩК	10	2	20	0,4	Grt	Φ14	1
			NH ₄ Cl	5				Ged	Φ10	1
			Fe+ЩК	10				Grt	Φ14	1
С117	800	6	NH ₄ Cl	5	2	15	0,6	Anh	655	1
			Fe	5				Grt	K-22	1
			ЩК	5						
С118	800	6	NH ₄ Cl	5	3	20	0,6	Ged	Φ10	1
			Fe+ЩК	10				Grt	K-22	1
С119	800	6	ЩК	8	3	20	0,6	Ged	Φ10	1
								Mag+Qtz	4	Grt

Таблица 3 (продолжение)

N опыта	t, °C	P, кбар	Исходная навеска						
			состав	Г	состав	Г	X _{Mg}	состав	Г
			А		В			С	
C120	800	6	NH ₄ Cl	1	3	20	0,2	Ged Φ10	1
			Fe	1	Mag+Qtz	5		Grt Φ14	1
			ЩК	8					
C134	800	6	NH ₄ Cl	5	Anh	10	0,76	Anh 655	1
			Fe+ЩК	10	Grt	10	0,09	Grt K-22	1
C103	700	6	ЩК	10	3	15		Grt Φ14	1
					Ged	10	0,3		
					Mag+Qtz	6		Ged Φ10	1
C104	700	6	NH ₄ Cl	5	3	25		Grt Φ14	1
			Fe+ЩК	10	Ged	10	0,4	Ged Φ10	1
C105	700	6	NH ₄ Cl	5	3	20	0,4	Grt Φ14	1
			Fe+ЩК	10				Ged Φ10	1
C106	700	6	NH ₄ Cl	5	6	20	0,4	Grt Φ-I4B	1
			Fe+ЩК	10				Ged Φ10	1
C127	700	6	NH ₄ Cl	5	3	20	0,4	Grt K-22	1
			Fe+ЩК	10				Anh 655	1
C128	700	6	NH ₄ Cl	5	3	20	0,6	Grt K-22	1
			Fe+ЩК	10				Anh 655	1
C142	700	6	NH ₄ Cl	5	1	15		Grt Φ14	1
			Fe+ЩК	10	Tr	15	0,7	Hb 58	1
C143	700	6	NH ₄ Cl	5	6	15		Grt Φ14	1
			Fe+ЩК	10	Frg	10	0,5	Hb 58	1
C144	700	6	NH ₄ Cl	5	2	15		Grt Φ14	1
			Fe+ЩК	10	Frg	10	0,8	Hb 58	1
C146	700	6	NH ₄ Cl	5	1	15	0,2	Grt Φ14	1
			Fe+ЩК	10				Hb-58	1
C151	700	6	NH ₄ Cl	5	Tr	10	0,98	Grt Φ14	10
			Fe+ЩК	5	1	10	-	-	-
C152	700	6	NH ₄ Cl	5	Tr	10	1	Grt Φ14	10
			Fe+ЩК	10		10	0,4	-	-
			Ca(OH) ₂	2	1				
C153	700	6	NH ₄ Cl	5	Hb-58	10	0,56	-	-
			Fe	5	Grt Φ14	10	0,35		
			ЩК	5	Grt+Tr	10	0,6		
C155	700	6	NH ₄ Cl	5	Tr	20	1,0	-	-
			Fe+Щ.К.	9	Grt Φ14	5	0,35	-	-
C156	700	6	NH ₄ Cl	5	Tr	10	1,0	Grt Φ14	5
			Fe	5	6	10	0,6	-	-
			ЩК	5	Frg	10	1,0	-	-

№	t, °C	P, кО	Исходная навеска						
			состав		Г	X _{Mg}	состав		
			A	B			C	Г	
C165	700	6	NH ₄ Cl	5	Tr	10	1	Grt Ф14	10
			Fe+щк	10					
C166	700	6	NH ₄ Cl	5	Tr	10	1,0	Grt Ф14	10
			Fe+щк	10					
C168	700	6	NH ₄ Cl	5	Tr	10	1,0	Grt Ф14	10
			Fe+щк	10					

щк - щевелевая кислота.

* - составы смесей приведены в табл. 1.

Синтез минералов-участников реакций (1)-(3) и смесей заданного состава производился из химически чистых окислов и гидроксидов: MgO, FeO, Al₂O₃, SiO₂, CaO, NaAlO₂, MgC₂O₄·2H₂O, FeC₂O₄·2H₂O, CaC₂O₄·2H₂O, Al(OH)₃, Mg(OH)₂, Ca(OH)₂.

Аппаратура. Подавляющую массу опытов проводили в гидротермальных установках с холодным затвором и реактором внешнего нагрева [3]. Точность измерения температуры ±5°C, а давления ±100 бар. Опыты при давлении выше 10 кбар проводили в установке типа цилиндр-поршень по методике, описанной в работе [36]. Точность определения температуры в безградиентной зоне ячейки ±10°C, давления ±200 бар.

Процедура проведения опытов. При работе в гидротермальных установках твердую навеску исходной смеси загружали в платиновую ампулу размером 3x0,1x25 мм, запаивали ее и помещали в реактор. Продолжительность опытов 240 ч при 700°C и 120 ч при 800°C. Равновесная фугитивность кислорода определялась реактором и была близка к буферу Ni-NiO. Однако на первых стадиях перекристаллизации она контролировалась реакцией (6).

В установке типа цилиндр-поршень использовали серебряно-палладиевые ампулы и солевые ячейки, для которых не вводилась коррекция на трение при расчете давления. Летучесть кислорода также соответствовала буферу Ni-NiO.

Анализ продуктов опытов. Фазовый состав продуктов опытов определяли оптически, а их химический состав - с помощью микроанализатора "Camebax", оснащенного энергодисперсионным

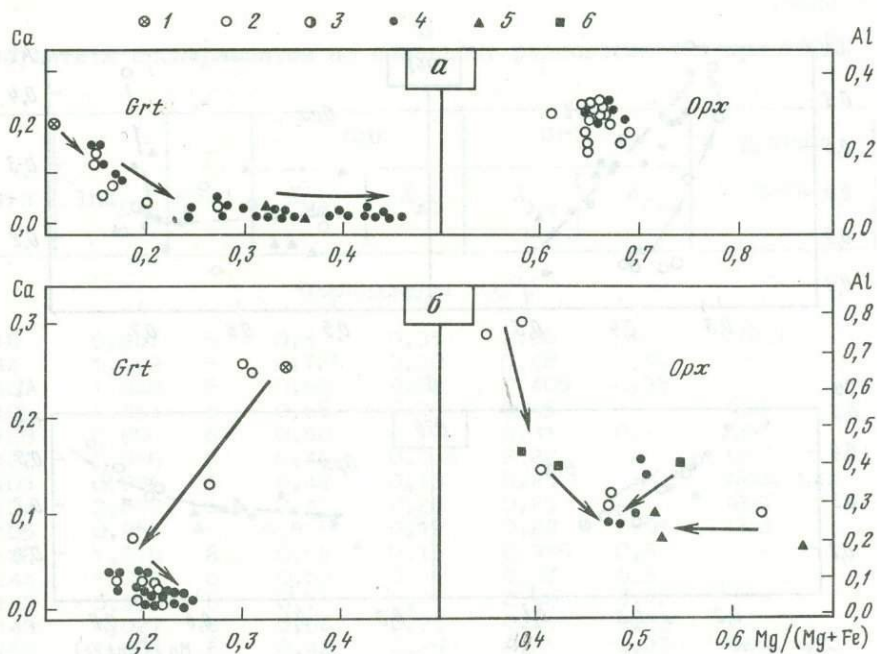


Рис.2. Пример смещения (стрелки) составов граната и ортопироксена (низкокальциевая система) в ходе оп. с106(а) и с104(б) при температуре 700°С и давлении 6 кбар

1 - состав затравки данного минерала; 2 - центр крупного зерна; 3 - средняя часть зерна; 4 - край зерна; 5 - мелкое (6-12 мкм) зерно; 6 - удлиненное мелкое зерно амфибола в контакте с округлым зерном граната

прибором фирмы LINK. Для поиска и анализа равновесных фаз был применен метод, подробно описанный в работах [9,29]. Анализировали все минералы переменного состава, возникшие в ходе опыта.

Результаты экспериментов

Как отмечалось во введении, в задачу исследований входил поиск обратимых реакций в системах ортопироксен-гранат, амфибол-гранат и амфибол-ортопироксен. Контроль за равновесными составами осуществлялся методом взаимосогласования данных по всем трем равновесиям (1)-(3) при заданных T и P . Композиционное взаимосогласование корректировалось на основе термодинамической обработки данных с учетом свойств смешения твердых растворов-участников обменных реакций. В большинстве случаев 30-50, а иногда и 10-30 локальных анализов каждого минерала в продуктах опытов было достаточно для поиска равновесных составов. Начальные условия экспериментов при 700 и 800°С приведены в табл.1. Как отмечалось

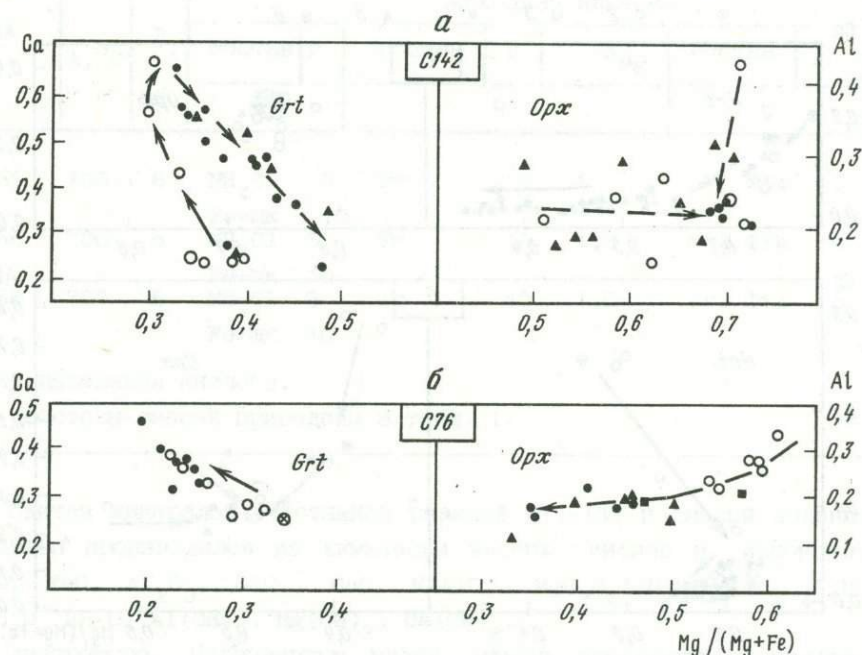


Рис.3. Пример смещения (стрелки) составов граната и ортопироксена в ходе оп. C142 и C76 при 700°C, 6 кбар (а) и 800°C, 5 кбар (б) Условные обозначения те же, что и на рис.2

выше, затравки ортопироксена не использовали при изучении обменных равновесий в системе $Am + Grt + Opx$: он образовался в ходе синтеза этой ассоциации из двухминеральной ($Am+Grt$) смеси из-за несоответствия последней валовому составу системы при данных T и P . Несмотря на отсутствие затравок, изменение составов ортопироксена в каждом данном опыте четко коррелировалось с изменением составов сосуществующих амфиболов и гранатов. Это давало возможность вполне однозначно выбирать равновесные составы в продуктах опытов.

Пример микронзондового изучения составов сосуществующих фаз приведен на рис.2, 3. В оп. C106 и C104 при 700°C и 6 кбар в качестве затравок использовали гранат разного состава (см. табл. 1-3) и разный валовой состав системы, но при одинаковом значении средней мольной доли магния $\bar{X}_{Mg} = 0,4$. В продуктах опытов обнаружены одинаковые фазы $Grt+Ged+Opx$ (табл. 4), но их состав различен. На диаграммах рис.2 видно, что в оп. C106 в ходе перекристаллизации гранат становится все более магнизальным,

Результаты экспериментов по обменному равновесию (2) при 700°C

N опыта	$\ln K_D$	P, кбар	Opx		Grt		Другие фазы
			X_{Mg}	K_{Al}	X_{Mg}	K_{Ca}	

Температура 700°C

C16	0,847	5	0,5	0,35	0,30	-	Crd
C44	1,049	5	0,725	0,20	0,48	0,40	-
C50	1,048	5	0,66	0,08	0,405	0,35	-
C106	0,864	6	0,66	0,29	0,45	-	Ged
C128	0,800	6	0,50	0,17	0,31	0,1	Ged
C127	0,860	6	0,40	0,065	0,22	-	Ged
C103	0,886	6	0,42	0,13	0,23	-	Ged, Qtz
C104	0,898	6	0,45	0,25	0,25	-	Ged
C105	0,955	6	0,515	0,12	0,29	0,01	Ged
C146	1,018	6	0,56	0,16	0,315	0,5	-
C144	1,064	6	0,63	0,16	0,37	0,6	-
C142	0,975	6	0,71	0,21	0,48	0,22	-
C143	1,027	6	0,66	0,25	0,41	0,23	-
C151	1,002	6	0,42	0,25	0,21	0,23	Ged, Qtz
C152	1,072	6	0,55	0,19	0,295	0,57	Ged, Qtz, Crd
C153	0,864	6	0,66	0,33	0,45	0,25	Qtz, Hb, Ged
C155	0,937	6	0,62	0,25	0,39	0,24	Qtz, Crd, Hb
C156	0,950	6	0,84	0,45	0,67	0,29	Fl, Hb, Ged
C159	1,027	6	0,59	0,10	0,34	0,55	Hb
KW3A	1,208	30	0,50	0,25	0,23	0,03	St, Qtz и
KW3A	1,238	30	0,65	0,12	0,35	0,03	(Fe, Mg)O

Температура 800°C

C115	0,647	6	0,56	0,47	0,40	0,01	Crd, Qtz
C114	0,641	6	0,28	0,47	0,17	0,01	Mag, Qtz
C117	0,668	6	0,49	0,16	0,33	0,02	Ged, Mag
C120	0,764	6	0,23	0,33	0,26	0,12	Ged, Qtz
C38	0,690	5	0,62	0,37	0,45	0,06	-
C39	0,735	5	0,64	0,32	0,46	0,12	-
C77	0,769	5	0,59	0,34	0,40	-	Crd
C46	0,880	5	0,69	0,16	0,48	0,45	Hb, Spl, An
C52	0,749	5	0,595	0,13	0,41	0,17	Spl
C53	0,767	5	0,48	0,31	0,30	0,25	-
C75	0,723	5	0,34	0,15	0,20	0,42	An
C76	0,767	5	0,35	0,15	0,20	0,45	An
C80	0,807	5	0,49	0,16	0,30	0,30	An, Qtz

достигая в краях зерен $X_{Mg} = 0,46$. Состав синтезированного ортопироксена весьма стабилен и равен $X_{Mg}^{Opx} = 0,66 \pm 0,03$, хотя предпочтение может быть отдано наиболее магниальным и хорошо ограненным краям зерен.

В оп. С104 использован высокомагнезиальный гранат (см. табл. 1-3), но в отличие от предыдущего опыта, в котором исходная навеска содержала Na-Ged, здесь закладывались в ампулу составы антофиллита и жедрита. В ходе опыта первым синтезировался альмандиновый гранат, который затем обогащался магнием до $X_{Mg} \approx 0,25$. Эта эволюция химизма граната прослежена с помощью перекристаллизации затравок, содержание Ca в которых снижалось практически до 0. В ходе опыта возник широкий спектр состава ортопироксена - $0,67 > X_{Mg} > 0,35$. При этом его глиноземистость стабилизировалась на уровне $X_{Al} \approx 0,07$, т.е. при том же значении глиноземистости, что и в предыдущем опыте. Благодаря оценке состава ортопироксена в краях зерен удалось определить прямую и обратную зональность и тем самым установить равновесный состав ($X_{Mg} \approx 0,5$) подходом с двух сторон.

Приведенные данные показывают применимость разработанного ранее метода [9,29] к изучению рассматриваемой системы. В данном случае иллюстрировались примеры практически бескальциевой системы. Однако равновесные составы фаз не менее четко фиксируются этим методом в кальцийсодержащих системах. Пример оценки равновесных составов приведен на рис.3. Здесь иллюстрируется смещение составов ортопироксена и граната в ходе оп. С142 и С76. В оп. С142, проведенном в течение 8 сут при температуре 700°C и давлении 6 кбар (см. табл.1) в гранат-жедритовую смесь синтетических фаз (см. табл.3) добавлено равное количество тремолита. В ходе опыта гранат оброс более гроссуляровыми зонами, а затем перекристаллизовался с уменьшением содержания Ca, но с увеличением магнезиальности. Одновременно возросла и магнезиальность синтезированного в ходе опыта ортопироксена: сначала неоднородный, он к концу процесса перекристаллизации обрстал все более гомогенными зонами, причем наметилось некоторое снижение глиноземистости в ряде мелких зерен.

В оп. С76 использовали более железистую смесь 4 с $\bar{N}_{Mg} = 0,5$, но те же затравки, что и в оп. С142 (см. табл. 1-3). Однако смещение составов фаз в ходе равновесной перекристаллизации оказалось принципиально иным: как гранат, так и ортопироксен сместились в область более железистых составов. При этом снизилась глиноземистость первоначального ортопироксена до равновесной величины коэффициента (0,2) в его кристаллохимической формуле. Подобного рода эволюцию химизма минералов в ходе равновесной перекристаллизации можно было бы описать практически для каждого опыта из табл.1. Однако в этом нет необходимости: принцип определения равновесных составов фаз очевиден из приведенных примеров. В этом

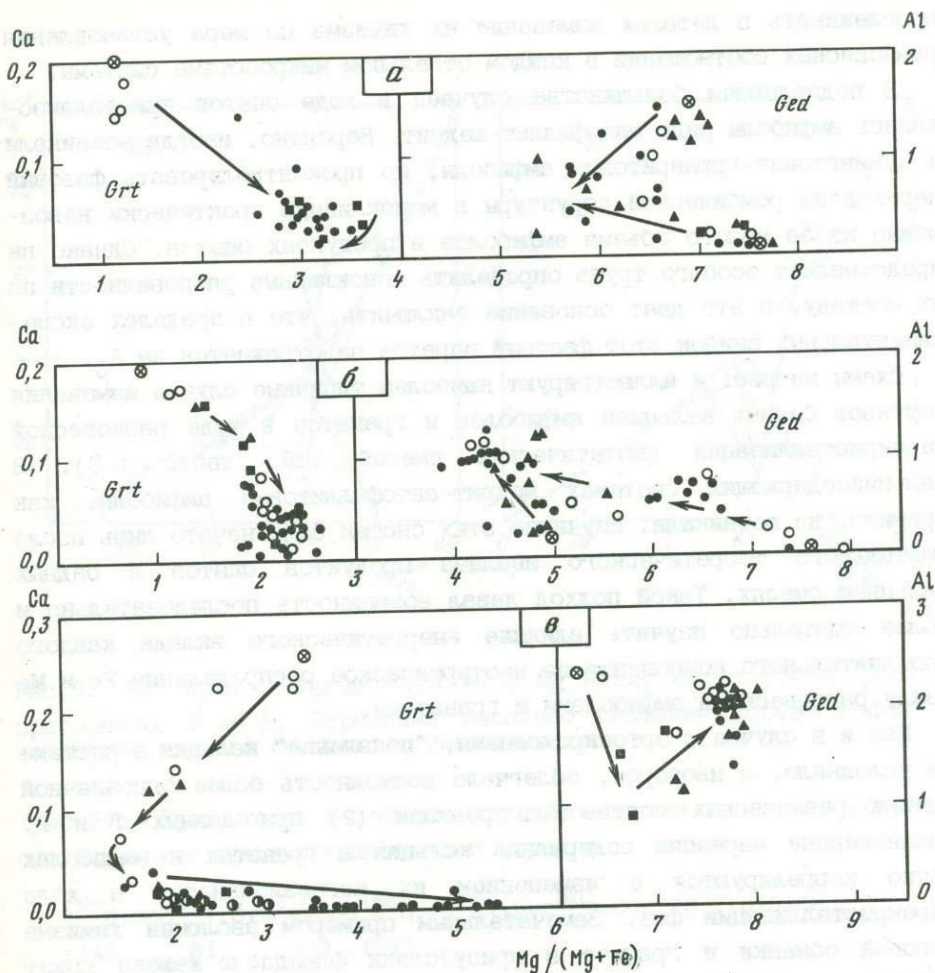


Рис. 4. Эволюция составов равновесных амфиболов и гранатов в оп. С117, С127 и С102 при 800°C, 6 кбар (а), 700°C, 6 кбар (б)
Условные обозначения те же, что и на рис. 2. Стрелками показано смещение составов фаз в направлении центр-край зерна

плане не представляют исключения и выявление эволюции химизма систем с участием амфиболов.

Подавляющая масса опытов с участием бедных Са амфиболов проводилась с целью изучения обменного равновесия (2) при переменном содержании алюминия. Это дало возможность оценить энергетический вклад Al на стадии термодинамической обработки экспериментальных данных. Диаграммы рис. 4 иллюстрируют смещение составов амфиболов и гранатов в ходе опытов, концентрация кальция в которых была ничтожна. Присутствие его в затравках давало отличную возможность

проследивать в деталях изменение их химизма по мере установления равновесных соотношений в каждом отдельном микрообъеме системы.

В подавляющем большинстве случаев в ходе опытов кристаллизовались амфиболы ряда антофиллит-жэдрит. Вероятно, иногда возникали и кумингтонит-грюнеритовые амфиболы, но проконтролировать фазовый переход из ромбической структуры в моноклинную практически невозможно из-за малого объема амфиболов в продуктах опытов. Однако не представляет особого труда определить моноклинные разновидности по их составу, и это дает основание заключить, что в пределах экспериментальных ошибок этот фазовый переход не отражается на K_D .

Схемы на рис. 4 иллюстрируют наиболее типичные случаи изменения составов бедных кальцием амфиболов и гранатов в ходе равновесной перекристаллизации синтетических смесей (см. табл. 1-3). В кальцийсодержащих системах жэдрит-антофиллитовые амфиболы, как правило, не возникали. Изучение этих систем было начато лишь после тщательного теоретического анализа продуктов опытов в бедных кальцием смесях. Такой подход давал возможность последовательно и более тщательно изучить влияние энергетического вклада каждого дополнительного компонента на изотермическое распределение Fe и Mg между равновесными амфиболами и гранатами.

Как и в случае с ортопироксенами, "появление" кальция в системе не усложняло, а наоборот, облегчало возможность более однозначной оценки равновесных составов в реакции (2) при данных T и P . Закономерные вариации содержания кальция в гранатах и амфиболах четко коррелируются с изменением их магниальности в ходе перекристаллизации фаз. Замечательным примером эволюции химизма роговой обманки и граната в присутствии флюида и железа может служить оп. С166 (см. табл.1). В качестве затравок в нем использовали природные гранат ($N_{Mg}=35$) и роговую обманку ($N_{Mg}=58$), а смесь соответствовала жэдрит-гранатовой ассоциации с $\bar{X}_{Mg}=0,6$. Кроме того, в качестве второй затравки использовали чисто магниальный паргасит. Изучение зональности в зернах граната показало, что N_{Mg} сначала уменьшается до 21, а затем увеличивается от центров к краям зерен. В роговых обманках наметилась более сложная картина: магниальные паргаситы сначала обрастают более железистыми зонами вплоть до $N_{Mg}=70,9$, причем сопряженно, начиная с состава $N_{Mg}=81$, растет их глиноземистость. В краях зерен коэффициент при Al в кристаллохимической формуле амфибола, рассчитанной на 23 атома кислорода, достигает значения 3,5. "Затравочный" амфибол изменяет состав от $N_{Mg}=55$ до 71 с сопряженным возрастанием алюминия. Таким образом, в пределах одного опыта удалось подойти к равновесным составам с двух сторон

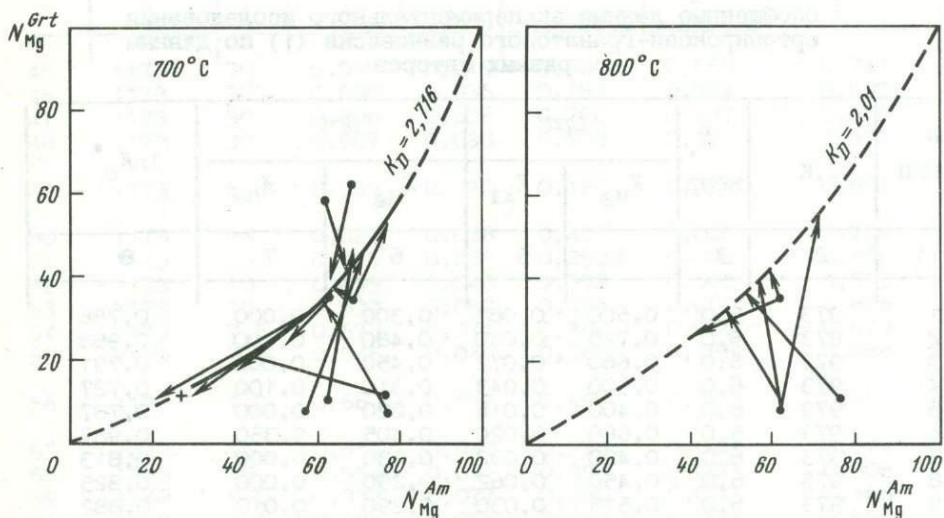
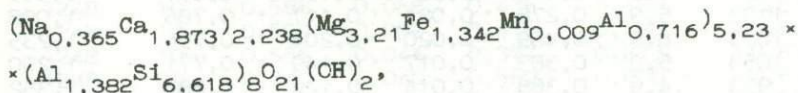


Рис. 5. Изотермы распределения Fe и Mg между амфиболом и гранатом при данных T и P. Стрелками показано смещение составов фаз от заданного состава системы до равновесного

(рис. 5). При этом в обоих случаях состав роговой обманки соответствует кристаллохимической формуле



которая сосуществует с гранатом, обладающим хорошей стехиометрией: $(\text{Ca}_{0,416}\text{Mg}_{1,299}\text{Mn}_{0,028}\text{Fe}_{1,234})_{2,98}\text{Al}_{2,064}\text{Si}_{2,956}\text{O}_{12}$, и коэффициент распределения равен 2,27. Совершенно аналогичная картина обнаружена в продуктах оп. С168 (см. табл. 4 и 5). Список подобных примеров можно было бы продолжить, но в этом нет необходимости: методы однозначной оценки составов равновесных фаз очевидны.

Термодинамический анализ экспериментальных данных

В табл. 4 приведены составы и $F-T$ параметры равновесий ортопироксенов и гранатов. Их можно было бы обработать статистически и термодинамически. Однако это не имело смысла делать без учета того огромного банка данных, который образовался в результате многолетних экспериментальных исследований равновесия (1) многими учеными. Этот банк в очень сжатой форме обобщен в

Обобщенные данные экспериментального исследования ортопироксен-гранатового равновесия (1) по данным разных авторов

N п/п	Т, К	P, кбар	Opx		Grt		lnK _D *
			X _{Mg}	K _{Al}	X _{Mg}	K _{Ca}	
1	2	3	4	5	6	7	8
1	973	5,0	0,500	0,087	0,300	0,000	
2	973	5,0	0,725	0,050	0,480	0,400	0,786
3	973	6,0	0,660	0,072	0,450	0,000	0,988
4	973	6,0	0,500	0,043	0,310	0,100	0,791
5	973	6,0	0,400	0,016	0,220	0,000	0,727
6	973	5,0	0,660	0,020	0,405	0,350	0,787
7	973	6,0	0,420	0,032	0,230	0,000	0,987
8	973	6,0	0,450	0,062	0,250	0,000	0,813
9	973	6,0	0,515	0,030	0,290	0,010	0,825
10	973	6,0	0,560	0,040	0,315	0,500	0,882
11	973	6,0	0,630	0,040	0,370	0,600	0,945
12	973	6,0	0,710	0,052	0,480	0,220	0,991
13	973	6,0	0,660	0,062	0,410	0,230	0,902
14	973	6,0	0,420	0,062	0,210	0,230	0,954
15	973	6,0	0,550	0,047	0,295	0,570	0,929
16	973	6,0	0,660	0,083	0,440	0,250	1,000
17	973	6,0	0,620	0,050	0,390	0,240	0,831
18	973	6,0	0,840	0,112	0,660	0,290	0,864
19	1103	6,3	0,359	0,017	0,140	0,840	0,922
20	1123	6,9	0,410	0,23	0,199	0,657	1,169
21	1133	5,9	0,278	0,021	0,117	0,786	0,957
22	1023	6,9	0,489	0,020	0,204	0,756	1,008
23	1053	5,9	0,383	0,017	0,149	0,771	1,235
24	933	4,9	0,368	0,014	0,124	0,888	1,200
25	1073	6,9	0,455	0,028	0,209	0,696	1,352
26	1073	4,9	0,249	0,015	0,093	0,789	1,074
27	1073	6,0	0,560	0,017	0,400	0,010	1,114
28	1073	6,0	0,280	0,117	0,170	0,010	0,581
29	1073	6,0	0,490	0,040	0,330	0,020	0,575
30	1073	6,0	0,530	0,093	0,360	0,040	0,602
31	1073	6,0	0,430	0,083	0,260	0,120	0,630
32	1073	5,0	0,620	0,093	0,448	0,060	0,698
33	1073	5,0	0,640	0,080	0,460	0,120	0,645
34	1073	5,0	0,590	0,085	0,400	0,000	0,680
35	1073	5,0	0,690	0,040	0,480	0,450	0,714
36	1073	5,0	0,595	0,032	0,410	0,170	0,825
37	1073	5,0	0,480	0,078	0,300	0,250	0,694
38	1073	5,0	0,340	0,038	0,200	0,420	0,712
39	1073	5,0	0,350	0,038	0,200	0,450	0,668
40	1073	5,0	0,490	0,040	0,300	0,300	0,712
41	1073	5,0	0,374	0,047	0,210	0,000	0,755
42	1073	5,0	0,259	0,030	0,145	0,000	0,668
43	1073	5,0	0,431	0,051	0,250	0,000	0,766
44	1073	5,0	0,451	0,054	0,254	0,000	0,826

Таблица 5 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8
45	1173	30	0,919	0,018	0,800	0,558	0,741
46	1173	30	0,898	0,036	0,782	0,524	0,597
47	1173	30	0,896	0,036	0,782	0,437	0,575
48	1173	30	0,907	0,028	0,803	0,369	0,571
49	1173	6,9	0,369	0,020	0,189	0,669	0,851
50	1173	15	0,620	0,036	0,400	0,000	0,744
51	1173	10	0,415	0,032	0,250	0,000	0,655
52	1173	10	0,499	0,040	0,332	0,000	0,595
53	1173	10	0,633	0,052	0,455	0,000	0,626
54	1173	7,5	0,573	0,071	0,387	0,000	0,679
55	1173	7,5	0,545	0,041	0,366	0,156	0,655
56	1173	7,2	0,664	0,112	0,497	0,180	0,621
57	1248	15	0,551	0,040	0,375	0,000	0,574
58	1248	15	0,554	0,041	0,393	0,000	0,508
59	1248	5,0	0,333	0,077	0,230	0,000	0,466
60	1248	5,0	0,396	0,095	0,264	0,000	0,556
61	1248	15	0,596	0,037	0,425	0,126	0,549
62	1248	15	0,596	0,043	0,433	0,045	0,516
63	1248	15	0,613	0,041	0,451	0,105	0,515
64	1248	15	0,615	0,034	0,441	0,189	0,563
65	1248	15	0,598	0,029	0,410	0,420	0,619
66	1248	12,5	0,593	0,054	0,434	0,033	0,523
67	1248	12,5	0,603	0,054	0,430	0,045	0,582
68	1248	12,5	0,606	0,052	0,430	0,093	0,594
69	1248	12,5	0,603	0,050	0,453	0,087	0,489
70	1248	12,5	0,601	0,045	0,445	0,210	0,513
71	1248	12,5	0,586	0,041	0,404	0,402	0,618
72	1248	10	0,588	0,068	0,436	0,120	0,519
73	1248	10	0,579	0,052	0,415	0,180	0,568
74	1248	10	0,556	0,044	0,377	0,273	0,633
75	1248	20	0,740	0,040	0,560	0,000	0,616
76	1248	20	0,690	0,031	0,510	0,000	0,571
77	1248	20	0,630	0,028	0,440	0,000	0,584
78	1248	20	0,620	0,024	0,420	0,000	0,623
79	1248	20	0,170	0,018	0,090	0,000	0,539
80	1273	30	0,915	0,020	0,831	0,476	0,506
81	1273	30	0,913	0,030	0,809	0,462	0,629
82	1273	10	0,610	0,051	0,440	0,588	0,595
83	1273	15	0,620	0,030	0,440	0,555	0,592
84	1273	30	0,881	0,020	0,749	0,458	0,631
85	1273	30	0,882	0,015	0,750	0,453	0,635
86	1273	30	0,884	0,022	0,757	0,540	0,617
87	1273	7,2	0,695	0,117	0,563	0,180	0,503
88	1423	20	0,703	0,054	0,585	0,000	0,352
89	1423	20	0,529	0,047	0,396	0,000	0,373

Таблица 5 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8
90	1323	10	0,565	0,090	0,430	0,000	0,454
91	1323	10	0,506	0,091	0,364	0,000	0,493
92	1323	12	0,670	0,070	0,540	0,000	0,441
93	1323	12	0,590	0,065	0,420	0,000	0,580
94	1323	12	0,496	0,055	0,350	0,000	0,496
95	1323	17,5	0,490	0,038	0,348	0,000	0,432
96	1323	17,5	0,708	0,054	0,577	0,000	0,419
97	1323	17,5	0,610	0,045	0,460	0,000	0,452
98	1323	20	0,418	0,034	0,285	0,000	0,411
99	1323	15	0,572	0,042	0,422	0,366	0,471
100	1323	15	0,581	0,050	0,436	0,177	0,450
101	1323	15	0,595	0,056	0,457	0,087	0,423
102	1323	17,5	0,618	0,041	0,463	0,111	0,473
103	1323	17,5	0,592	0,049	0,452	0,030	0,409
104	1323	17,5	0,635	0,045	0,479	0,093	0,482
105	1323	26	0,790	0,029	0,640	0,000	0,518
106	1323	26	0,730	0,026	0,580	0,000	0,440
107	1323	26	0,640	0,025	0,470	0,000	0,464
108	1323	26	0,280	0,009	0,150	0,000	0,558
109	1373	40	0,888	0,014	0,779	0,368	0,467
110	1373	30	0,875	0,030	0,765	0,440	0,508
111	1373	30	0,881	0,030	0,760	0,547	0,591
112	1373	30	0,918	0,041	0,845	0,489	0,462
113	1373	30	0,921	0,037	0,843	0,576	0,516
114	1373	10	0,550	0,180	0,420	0,000	0,438
115	1373	30	0,640	0,031	0,470	0,000	0,438
116	1373	20	0,640	0,028	0,470	0,510	0,524
117	1373	50	0,964	0,009	0,925	0,000	0,346
118	1373	50	0,958	0,008	0,915	0,000	0,322
119	1373	50	0,906	0,007	0,800	0,000	0,450
120	1373	50	0,891	0,007	0,774	0,000	0,441
121	1373	50	0,884	0,008	0,760	0,000	0,449
122	1373	50	0,858	0,007	0,726	0,000	0,395
123	1373	50	0,843	0,009	0,714	0,000	0,337
124	1373	50	0,825	0,007	0,664	0,000	0,440
125	1373	50	0,777	0,010	0,599	0,000	0,418
126	1373	50	0,740	0,007	0,549	0,000	0,420
127	1373	50	0,694	0,007	0,486	0,000	0,446
128	1373	50	0,669	0,008	0,468	0,000	0,403
129	1373	50	0,648	0,007	0,442	0,000	0,414
130	1373	50	0,629	0,007	0,422	0,000	0,413
131	1373	50	0,570	0,009	0,372	0,000	0,376
132	1373	50	0,541	0,006	0,354	0,000	0,337
133	1373	50	0,533	0,005	0,337	0,000	0,380
134	1373	50	0,432	0,007	0,259	0,000	0,348
135	1373	50	0,407	0,008	0,241	0,000	0,342
136	1373	50	0,399	0,008	0,232	0,000	0,358
137	1373	50	0,215	0,008	0,114	0,000	0,326
138	1373	50	0,203	0,007	0,110	0,000	0,294
139	1373	50	0,145	0,006	0,078	0,000	0,266
140	1373	50	0,143	0,003	0,076	0,000	0,278

Таблица 5 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8
141	1373	50	0,086	0,008	0,046	0,000	0,240
142	1373	31	0,905	0,025	0,791	0,387	0,657
143	1373	38	0,895	0,017	0,784	0,412	0,528
144	1373	7,2	0,683	0,112	0,590	0,180	0,342
145	1373	6,3	0,535	0,112	0,410	0,180	0,450
146	1373	40	0,645	0,014	0,434	0,611	0,520
147	1373	25	0,630	0,008	0,450	0,000	0,518
148	1373	25	0,350	0,014	0,210	0,000	0,491
149	1473	25	0,589	0,050	0,470	0,000	0,280
150	1473	30	0,601	0,035	0,480	0,000	0,250
151	1473	30	0,593	0,040	0,459	0,099	0,301
152	1473	25	0,608	0,041	0,484	0,204	0,303
153	1473	30	0,581	0,038	0,452	0,099	0,279
154	1473	40	0,883	0,019	0,764	0,433	0,526
155	1473	30	0,876	0,041	0,771	0,446	0,501
156	1473	30	0,892	0,038	0,808	0,448	0,434
157	1473	30	0,908	0,027	0,836	0,480	0,421
158	1473	26	0,870	0,040	0,780	0,000	0,427
159	1473	26	0,700	0,031	0,560	0,000	0,398
160	1473	26	0,750	0,034	0,600	0,000	0,485
161	1473	26	0,780	0,038	0,660	0,000	0,394
162	1473	26	0,850	0,043	0,760	0,000	0,374
163	1473	25,5	0,530	0,030	0,360	0,000	0,492
164	1473	32,5	0,260	0,018	0,160	0,000	0,352
165	1573	40	0,924	0,025	0,845	0,398	0,500
166	1573	80	0,943	0,002	0,858	0,475	0,408
167	1573	31	0,877	0,036	0,769	0,418	0,527
168	1573	44	0,896	0,025	0,790	0,385	0,499
169	1573	50	0,935	0,015	0,883	0,000	0,270
170	1573	50	0,907	0,023	0,825	0,000	0,352
171	1573	50	0,881	0,016	0,799	0,000	0,247
172	1573	50	0,869	0,016	0,773	0,000	0,292
173	1573	50	0,869	0,016	0,770	0,000	0,309
174	1573	50	0,862	0,016	0,767	0,000	0,266
175	1573	50	0,862	0,016	0,752	0,000	0,348
176	1573	50	0,858	0,016	0,749	0,000	0,330
177	1573	50	0,854	0,017	0,749	0,000	0,298
178	1573	50	0,751	0,017	0,621	0,000	0,237
179	1573	50	0,847	0,020	0,738	0,000	0,301
180	1573	50	0,830	0,016	0,715	0,000	0,291
181	1573	50	0,797	0,014	0,655	0,000	0,352
182	1573	50	0,773	0,010	0,628	0,000	0,327
183	1573	50	0,765	0,011	0,609	0,000	0,362
184	1573	50	0,765	0,011	0,600	0,000	0,400
185	1573	50	0,760	0,016	0,613	0,000	0,318

1	2	3	4	5	6	7	8
186	1573	50	0,673	0,016	0,500	0,000	0,347
187	1573	50	0,663	0,016	0,505	0,000	0,282
188	1573	50	0,600	0,011	0,428	0,000	0,320
189	1573	50	0,580	0,015	0,416	0,000	0,287
190	1573	50	0,575	0,017	0,426	0,000	0,225
191	1573	50	0,454	0,013	0,292	0,000	0,326
192	1573	50	0,452	0,014	0,297	0,000	0,294
193	1573	50	0,221	0,011	0,134	0,000	0,231
194	1573	37,5	0,680	0,034	0,540	0,000	0,312
195	1573	39,5	0,300	0,022	0,190	0,000	0,307
196	1673	45,5	0,570	0,026	0,450	0,000	0,162
197	1673	43,5	0,520	0,025	0,390	0,000	0,221
198	1673	43,3	0,490	0,024	0,370	0,000	0,187

$$* \ln K_D = \ln K_D - \frac{P\Delta V_{(1)}^0}{RT}$$

Примечание. Источник эксперимента данных: N 1-18, 27-40 - табл.4; N 19-26 - [2]; N 41-44, 50-55, 7-74, 88-108, 149-153 - [21]; N 45-48, 80, 81, 112, 113 - [33]; N 49 - неопубликованные данные А.А.Графчикова, N 56, 84-86, 109-111, 144, 145, 154-157, 165 - [28]; N 117-141, 169-193 - [26]; N 142, 143, 167, 168 - [10]; N 146 - [11]; N 166 - [24].

табл.5. Эта таблица дает представление об объеме фактического материала по данной системе, и мы решили провести его полную термодинамическую обработку с учетом влияния концентраций дополнительных компонентов на распределение Fe и Mg между ортопироксеном и гранатом, а также с учетом неидеальности твердого раствора ромбического пироксена. Подобные попытки предпринимались не раз. Некоторые термодинамические характеристики из уравнения (4) в приложении к равновесию (1), полученные в разные годы разными авторами, скомпилированы в табл.6. Неоднозначность этих оценок очевидна. Хотя их порядок приблизительно одинаков, ошибки в определении температуры одних и тех же составов равновесных фаз по различным версиям ортопироксен-гранатового геотермометра достаточно велики. Это особенно заметно в высокотемпературной области (при $t > 800^\circ\text{C}$), где разрешающая способность геотермометра становится малой из-за экспоненциальной связи между K_D и T .

Ортопироксен-гранатовый термометр. В первом цикле расчетов приняли идеальную модель смешения Fe-Mg-Al миналов в ортопироксене и гранате, но учли влияние [31,32] концентрации Ca в пироп-альмандиновом гранате на изотермическое распределение Fe и

Некоторые термодинамические характеристики уравнения (1)
по данным разных авторов

Источник	ΔH_T^0 , кал	$-\Delta S_T^0$, э.с.	$-W_{Ca}^H$ * кал	$-W_{Ca}^S$ * э.с.	интервал	
					t, °C	P, кбар
Л.Л.Перчук [6]	2796	2,133	-	-	600-850	5-12
Т.Мори и Д.Грин [28]	2583	0,238	-	-	950-1500	30-40
Т.Кавасаки и Я.Матсуи [26]	4740	2,16	2940	-	1000-1500	50
С.Л.Харли [20]	3740	1,96	1400	-	800-1200	5-30
С.Л.Харли [21]	3740	1,96	1900	-	800-1200	5-30
Л.Я.Аранович и Н.А.Косякова [1]	4766	2,654	5736	2,88	600-1500	3-50
С.К.Сен и А.Бат- тачарджи [34]	2713	0,787	3300	1,5	600-900	-
Х.Л.Ли и Ж.Ган- гули [27]	3916	1,906	3000	-	975-1500	30-40
Эта работа, уравнению (7)	3258	1,543	3723	1,657	700-1500	5-50
Эта работа, уравнение (9)	4066	2,143	5769	3,846	700-1500	5-50

* Параметры Fe(Mg)-Ca взаимодействия в твердом растворе граната:

$$W_{CaMg}^H - W_{CaMg}^H$$

Mg между этими твердыми растворами. Этот вариант геотермометра оказался весьма близким к [20, 21]:

$$T, K = \frac{3258 + 3723X_{Ca}^{Grt} + 23,42P}{1,987 \ln K_D + 1,656X_{Ca}^{Grt} + 1,543}, \quad (7)$$

где $X_{Ca}^{Grt} = Ca / (Ca + Mg + Fe + Mn)$, P - в кбар, и при $X_{Mg}^{Grt} = Mg / (Ca + Mg + Fe + Mn)$,

$X_{Mg}^{Opx} = Mg / (Mg + Fe + O,5Al)$ и $X_{Fe}^{Opx} = Fe / (Fe + Mg + O,5Al)$

$$K_D = \left(\frac{X_{Mg}}{X_{Fe}} \right)^{Opx} \left(\frac{X_{Fe}}{X_{Mg}} \right)^{Grt}$$

Результаты экспериментов по обменному равновесию (2)

N опыта	$\ln K_D$	P, кбар	An		Grt		Другие фазы
			X_{Mg}	[Al]	X_{Mg}	[Ca]	
<i>Температура 700°C</i>							
C29	1,023	6	0,63	1,25	0,38	0,00	Оpx
C90	0,990	6	0,57	2,30	0,33	0,19	-
C96	1,096	6	0,41	2,10	0,19	0,22	Qtz
C97	0,998	6	0,27	1,30	0,12	0,00	Оpx, Qtz
C98	1,145	6	0,30	0,60	0,12	0,06	Anh, Mag, Qtz
C99	0,740	6	0,27	3,2	0,15	0,02	Crд, Qtz
C100	0,704	6	0,20	2,8	0,11	0,01	Crд, Qtz
C125	0,927	6	0,52	2,6	0,30	0,05	Crд, Qtz
C126	0,938	6	0,63	1,50	0,40	0,01	Crд, Qtz
C102	1,088	6	0,77	2,00	0,53	0,00	Crд, Qtz
C103	1,090	6	0,47	0,75	0,23	0,00	Оpx, Qtz
C104	1,098	6	0,50	0,50	0,25	0,00	Оpx
C105	1,166	6	0,53	0,50	0,26	0,01	Оpx
C106	0,957	6	0,685	2-0,8	0,455	0,00	Оpx
C127	0,984	6	0,43	1,00	0,22	0,00	Оpx
C128	1,000	6	0,55	0,40	0,31	0,02	Оpx
C137	0,904	6	0,66	2,00	0,44	0,20	-
C138	1,150	6	0,62	0,40	0,34	0,03	-
C165	1,230	6	0,90	2,70	0,73	0,40	An, Sp, Оpx
C166	0,855	6	0,71	2,33	0,51	0,63	-
C168	1,007	6	0,71	2,91	0,47	0,82	-
<i>Температура 800°C</i>							
C117	0,820	6	0,55	0,40	0,35	0,01	Оpx, Mag
C118	0,744	6	0,72	1,3	0,55	0,00	Оpx, Crд
C119	0,647	6	0,59	2,20	0,43	0,00	Оpx, Qtz
C120	0,625	6	0,39	1,00	0,255	0,05	Оpx, Qtz
C134	0,668	5	0,49	0,84	0,33	0,00	Оpx, Qtz
C136	0,687	6	0,57	0,70	0,40	0,00	Mag

Точность уравнения (7) $\sigma_n = \pm 46^\circ$. Однако оно недостаточно хорошо описывает данные табл.4 и 5. Поэтому во втором цикле расчета была введена предложенная коррекция на X_{Ca}^{Grt} , а также учтены все экспериментальные данные по X_{Al}^{Opx} [10,11,13, 21-24,35]:

$$T, K = \frac{4881 - 12395X_{Al}^{Opx} - (882 - 4338X_{Ca}^{Grt})X_{Ca}^{Grt} + (30,8 + 543X_{Al}^{Opx})F}{1,987 \ln K_D + 3,082 - 7,425X_{Al}^{Opx}}, \quad (8)$$

где $X_{Al}^{Opx} = 0,5Al / (Fe + Mg + 0,5Al)$. Уравнение (8) значительно лучше описывает данные табл. 4 и 5 и имеет более высокую точность ($\sigma_n = \pm 34^\circ$).

В третьем цикле расчета была учтена неидеальность Fe-Mg-Al твердого раствора ромбического пироксена:

$$G^E = 347(X_{Fe}^{Opx} - X_{Mg}^{Opx}) - 17484X_{Al}^{Opx} - [0,0929(X_{Mg}^{Opx} - X_{Fe}^{Opx}) - 12,8994X_{Al}^{Opx}]T.$$

В результате получено наиболее полное выражение связи термодинамических параметров для ортопироксен-гранатового равновесия (1):

$$T, K = \frac{4066 - 347(X_{Mg}^{Opx} - X_{Fe}^{Opx}) - 17484X_{Al}^{Opx} + 5769X_{Ca}^{Grt} + 23,42P}{1,9871 \ln K_D + 2,143 + 0,0929(X_{Mg}^{Opx} - X_{Fe}^{Opx}) - 12,8994X_{Al}^{Opx} + 3,846X_{Ca}^{Grt}}. \quad (9)$$

Точность уравнения (9) ниже ($\sigma_n = \pm 42^\circ$), и оно хуже описывает данные табл. 4, но лучше согласуется с полным банком данных (198 точек из табл. 4 и 5).

Все три уравнения могут использоваться для оценки температур формирования ортопироксен-гранатовых пород широкого генетического спектра. С точки зрения взаимосогласования геотермометров [12] предпочтение следует отдать уравнению (9).

Амфибол-гранатовый геотермометр. Результаты изучения обменного равновесия (2) приведены в табл. 7. В опытах с амфиболами ряда жедрит-антофиллит, равновесными с гранатом, в соответствии с реакцией (2) изменение концентрации Ca в системе было незначительно, и его влияние на $K_D^{(2)}$ изучалось на основании анализа внутрикристаллического распределения Fe и Mg между октаэдрическими позициями в природных роговых обманках, для которых имеются мёссбауэровские данные [14-17, 31]. В результате совместной термодинамической обработки экспериментальных данных из табл. 7 и результатов этого анализа получена следующая аналитическая форма амфибол-гранатового геотермометра:

$$T, K = \frac{3366 - 1444[Na]^{Am} - 323[Al]^{Am} + 188[Ca]^{Am} + [Ca]^{Grt} (728[Ca]^{Grt} - 148)}{\ln K_D + 2,417 - 1,393[Na]^{Am} - 0,266[Al]^{Am} + 0,051[Ca]^{Am}}, \quad (10)$$

где $[Na]^{Am}$ - содержание Na в позиции M4; $[Al]^{Am} = \Sigma Al - [Na]^{Am}$, $[Ca]^{Am}$ и $[Ca]^{Grt}$ - коэффициенты в кристаллохимических формулах Am и Grt соответственно. Формулы минералов рассчитаны: Am - на 23

атома кислорода и 15 катионов, Gr - на 12 атомов кислорода и 8 катионов; коэффициент распределения равен

$$K_D = \left[\frac{X_{Mg}}{1-X_{Mg}} \right]^{Am} \left[\frac{1-X_{Mg}}{X_{Mg}} \right]^{Grt},$$

где $X_{Mg}^{Grt} = Mg/(Mg+Fe+Mn)$, $X_{Mg}^{Am} = Mg/(Mg+Fe+Mn)$. В уравнении (8) видно, что вклады W_{Na}^{Am} и W_{Al}^{Am} , с одной стороны, и W_{Ca}^{Grt} - с другой, имеют разные знаки, так же как коэффициенты W перед $[Ca]^{Grt}$. Это значит, что вклады Na и Al компенсируются энергетическим вкладом Ca, и поэтому прежняя форма амфибол-гранатового термометра [5,30]

$$T = 3330/(\ln K_D^{(2)} + 2,333) \quad (11)$$

с достаточной точностью описывает распределение Fe и Mg между минералами-участниками равновесия (2) в зависимости от температуры. Практически такое же уравнение было получено С.М.Грэхемом и Р.Пуэллом [18] на основании эмпирической калибровки этого геотермометра. Сопоставляя (10) и (11), легко заметить, что стандартные величины энтальпии (ΔH^0) и энтропии (ΔS^0) в обоих уравнениях близки, и при отмеченной выше компенсации энергетических вкладов Na, Al и Ca формула (11) приобретает универсальное значение.

Комбинируя уравнение (10) с (9) или (8), можно вывести уравнение амфибол-ортопироксенового геотермометра. Однако в этой работе мы не ставили перед собой такой задачи, поскольку предстоит создать систему термодинамически взаимосогласованных термометров для metabasites и других амфиболсодержащих пород, в частности клинопироксен-роговообманковых. А это - специальная и очень сложная проблема, ей будет уделено внимание в последующих наших публикациях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аранович Л.Я., Косякова Н.А. Гранат-ортопироксеновый геобарометр; термодинамика и примеры приложения // Геохимия. 1987. № 10. С.1363-1377.
2. Графчиков А.А. Экспериментальные и термодинамические исследования пироксенсодержащих минеральных равновесий гранулитовой фации метаморфизма: Автореф. дис. канд геол.-минернал. наук. М.,: МГУ, 1989. 17 с.
3. Иванов И.П., Капустин Р.В., Литвинов А.В. и др. Современная техника высокого давления для изучения минеральных равновесий в процессах минералообразования // Сочерки

физико-химической петрологии. М.: Наука, 1977. Вып.6. С.79-90.

4. Колесник Ю.Н., Ячменев В.Е., Вильковский В.А. Теплоемкость природных гранатов в интервале 2-300 К и энтропия твердого раствора пироп-гроссуляр-альмандин // Геохимия. 1988. № 12. С.1798-1804.
5. Перчук Л.Л. Анализ термодинамических условий минеральных равновесий в амфибол-гранатовых породах// Изв. АН СССР. Сер. Геол. 1967. № 3. С.52-83.
6. Перчук Л.Л. Парагенезис ромбического пироксена с гранатом в метаморфических породах// Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1969. Вып. 1. С.261-285.
7. Перчук Л.Л. Равновесия породообразующих минералов. М.: Наука, 1970. 301 с.
8. Перчук Л.Л. Термодинамический режим глубинного петрогенеза. М.: Наука, 1973. 316 с.
9. Перчук Л.Л., Лаврентьева И.В., Аранович Л.Я., Подлесный К.К. Биотит-гранат-кордиеритовые равновесия. М.: Наука, 1983. 197 с.
10. Akella J. Garnet-pyroxene equilibria in the system $\text{CaSiO}_3\text{-MgSiO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ // Amer.Miner. 1976, Vol.61. P.589-598.
11. Akella J., Boyd F.R. Partitioning of Ti and Ab between pyroxenes, garnets and oxides// Carnegie Inst.Wash.Yb. 1972. Vol.71. P.378-384.
12. Gasparik T., Newton R.C. The reversed alumina contents of orthopyroxene in equilibrium with spinel and forsterite in MAS// Contrib. Miner. and Petrol. 1984. Vol.85. P.186-196.
13. Geiger C.A., Newton R.C., Kleppa O.J. Enthalpy of mixing of synthetic almandine-grossularite and almandine-pyrope garnets from high-temperature solution calorimetry// Geochim. Cosmochim.Acta. 1987. Vol.51. P.1755-1763.
14. Ghose S. A scheme of cation distribution in amphiboles// Miner.Mag. 1965. Vol.35. P.46-55.
15. Ghose S., Hafner S.S. $\text{Mg}^{2+}\text{-Fe}^{2+}$ distribution in metamorphic and volcanic orthopyroxenes // Ztscher. Kristallogr. 1967. Vol. 125. P.157-162.
16. Ghose S., Hellner E. The crystal structure of grunerite and observations on the Mg-Fe distribution// J.Geol. 1959. Vol.67. P.691-701.
17. Ghose S., Wetliker J.R. $\text{Mg}^{2+}\text{-Fe}^{2+}$ distribution isotherms in cummingtonites at 600° and 700°C// Trans.Amer.Geophys.Union. 1971. Vol.52. P.381.
18. Graham C.M., Powell R. A garnet-hornblende geothermometer: calibration, testing, and application to the Pelona Schist, Southern California// J.Metamorph.Geol. 1984. V.2. P.13-31.
19. Konilov A.N., Fonarev V.I. Mg and Al distribution between biotite and orthopyroxene // Experiment-89. Moscow, 1990. P.00-00. Southern California // J.Metamorph.Geol. 1984. Vol.2. P.13-31.
20. Harley S.L. An experimental study of the partitioning of Fe and Mg between garnet and orthopyroxene// Contrib.Mminer. and Petrol. 1984. Vol.86. P.359.
21. Harley S.L. The solubility of alumina in orthopyroxene coexisting with garnet in $\text{FeO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ and $\text{CaO-FeO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ // J.Petrol. 1984. Vol.25. P.665-696.
22. Hensen B.J., Green D.H. Experimental study of the stability of cordierite and garnet in pelitic compositions at high pressures and temperatures. II. Compositions without excess aluminosilicate// Contrib.Mineral. and Petrol. 1972. Vol.35. P.331-354.
23. Holdaway M.J., Lee S.M. Fe-Mg cordierite stability in high-grade pelitic rocks based on experimental, theoretical, and

- natural observations/Ibid 1977. Vol.63. P.175-198.
24. *Irfune T.* An experimental investigation of the pyroxene-garnet transformation in a pyrolite composition and its bearing on the constitution of the mantle// *Phys.Earth and Planet.Inter.* 1987. Vol.45. P.324-336.
 25. *Kawasaki T.* Thermodynamic analyses on the Fe-Mg exchange equilibrium between olivine and garnet an application to the ultramafic rocks// *J.Jap. Assoc.Mineral.,Petrol.,Econ.Geol.* 1979. Vol.74. P.395-405.
 26. *Kawasaki T., Matsui Y.* Thermodynamic analyses of equilibria involving olivine, orthopyroxene and garnet// *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1983. Vol.47. P.1661-1679.
 27. *Lee H.J., Ganguly J.* Equilibrium compositions of coexisting garnet and orthopyroxene: experimental determinations in the system $\text{FeO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ and applications // *J.Petrol.* 1988. Vol.29. P.93-113.
 28. *Mory T., Green D.H.* Laboratory duplication of phase equilibria observed in natural garnet lherzolites// *J.Geology.* 1978. Vol.86. P.83-97.
 29. *Perchuk L.L., Laurent'eva I.V.* Experimental investigation of exchange equilibria in the system cordierite-garnet-biotite// *Adv. Phys. Geochem.* 1983. Vol.3. P.199-239.
 30. *Perchuk L.L., Aranovich L.Ya., Podlesskii K.K., Laurent'eva I.V. et al.* Precambrian granulites of the Aldan shield, eastern Siberia, USSR// *J.Metamorph. Geol.* 1985. Vol.3. P. 265-310.
 31. *Saxena S.K.* Thermodynamics of rock-forming crystalline solutions. *Hidelberg. N.S.Springer.* 1973. 20p.
 32. *Saxena S.K.* Two-pyroxene geothermometer: a model with an approximate solution// *Amer.Mineral.* 1976. Vol.61. P.643-652.
 33. *Sekine T., Wyllie P.J.* The system granite-peridotite-H₂O at 30 kbar, with applications to hybridization in subduction zone// *Contrib.Mineral. and Petrol.* 1982. Vol.81. P.190-202.
 34. *Sen S.K., Bhattacharya A.* An orthopyroxene-garnet thermometer and its application to the Madras charnockites // *Ibid.* 1984. V.88. P.64-71.
 35. *Wood B.J.* The solubility of alumina in orthopyroxene coexistin witgagarnet // *Ibid.*1974.Vol.46. P.1-15.

УДК 552.II:536+552.333

В.В.ФЕДЬКИН, Р.И.СИРОШТАН, Л.Ю.ЯКОВЛЕВА

ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО РЕЖИМА МЕТАМОРФИЗМА СТАВРОЛИТОВЫХ
СЛАНЦЕВ ГУЛЯЙПОЛЬСКОЙ СТРУКТУРНОЙ ЗОНЫ УКРАИНСКОГО ШИТА

В сложноскладчатом строении разновозрастных образований Приазовского мегаблока Украинского щита (УЩ) особое положение занимает Гуляйпольская структура, представляющая собой брахисинклинальную складку северо-западного простирания (310°) длиной 95 км и максимальной шириной 3,5 км (рис.1). Комплекс пород, слагающих эту структуру, выделяется как гуляйпольская свита нижнепротерозойского возраста, залегающая на архейских плаггиомигматитах днепровского комплекса.

Геологическое положение гуляйпольской свиты

Гуляйпольская свита подразделяется на нижнюю, среднюю и верхнюю подсвиты, которые отличаются петропарагенетическими ассоциациями пород, но в общем связаны постепенными переходами.

Нижняя свита представлена сланцево-метапесчаниковой толщей. В ее основании находятся метапесчаники и метагравелиты с прослоями слюдистых сланцев, количество которых вверх по разрезу возрастает с переходом в сланцевую пачку. Сланцы имеют слюдистый состав со значительным развитием порфиробластов андалузита, ставролита и биотита. Количество и размеры порфиробластов неравномерные, что обуславливает полосчатую текстуру толщи. Довольно часто в виде порфиробластов выступает андалузит или ставролит, а иногда исключительно биотит, но в большинстве случаев порфиробластические выделения этих минералов наблюдаются совместно.

Структура сланцев гранолепидобластовая с элементами порфиробластовой. Основная масса породы сложена кварцем (15-20%), биотитом (5-20%) и мусковитом (35-50%) с незначительным количеством плагиоклаза ($\approx 5\%$). В такой мелкочешуйчатой ткани рассеяны порфиробласты ставролита (5-15%), андалузита (5-35, иногда до 50%) и биотита 93-15%). В верхней части сланцевой толщи совместно со ставролитом наблюдается гранат (до 15%).

Количественные соотношения породообразующих минералов колеблются в широких пределах. Переходы между разновидностями пород постепенные, но наиболее широко распространены *Ст-Анд* двуслюдистые сланцы¹.

Средняя подсвита представлена магнетитовыми и куммингтонит-магнетитовыми кварцитами с прослоями куммингтонитовых, куммингтонит-биотитовых и куммингтонит-стильпномелановых сланцев. От нижней и верхней подсвит железисто-кварцевая толща средней подсвиты отделяется горизонтом безрудных кварцитов.

Верхняя подсвита мощностью до 1000 м представлена биотитовыми, мусковит-биотитовыми, гранат-биотитовыми и гранат-куммингтонит-биотитовыми сланцами, а также пачками магнетитовых кварцитов, метапесчаников и метагравелитов. Сланцы имеют филлитовидный облик, структура микрогранбластовая с элементами порфиробластовой в

¹ Приняты следующие условные обозначения минералов: *Алм* - алмаз, *Анд* - андалузит, *Анн* - аннит, *Би* - биотит, *Гр* - гранат, *Кв* - кварц, *Ки* - кианит, *Му* - мусковит, *Пирп* - пироп, *Пла* - плагиоклаз, *Сил* - силлиманит, *Ст* - ставролит, *Тур* - турмалин, *Фл* - флогопит, *Хл* - хлорит; $R=1,987$ кал/град·моль - универсальная газовая постоянная.

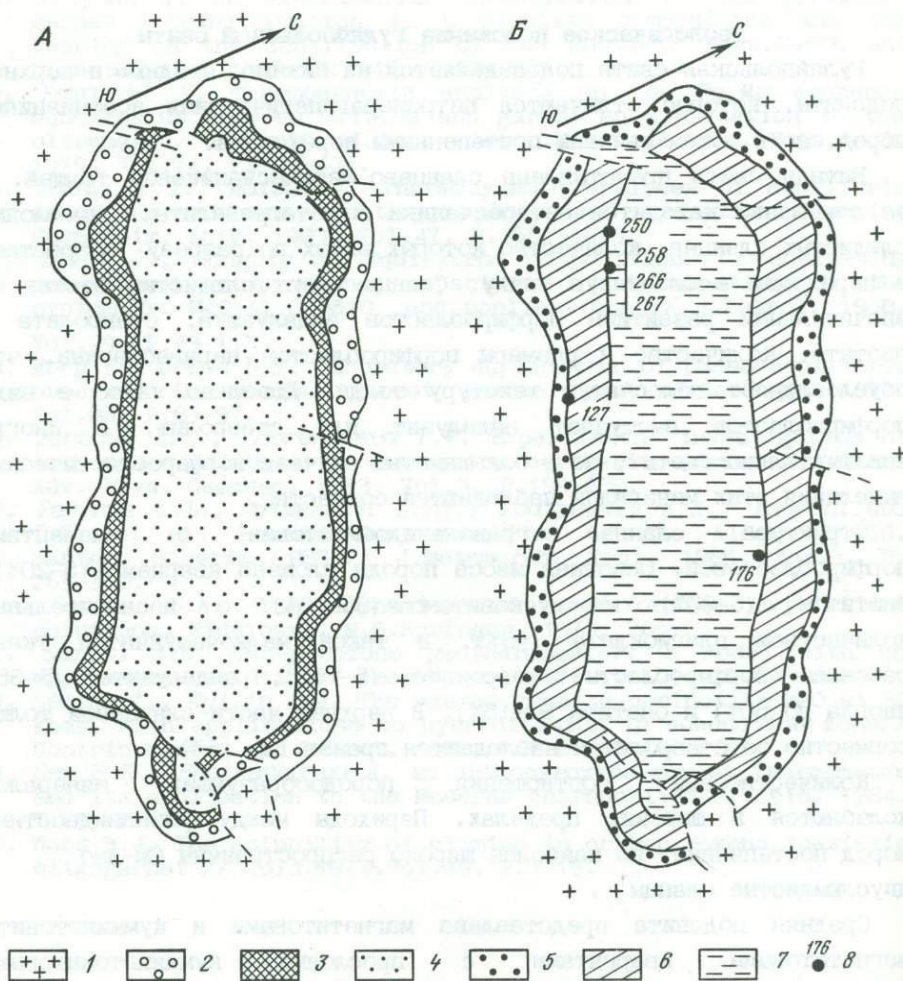


Рис. 1. Схема геологического строения (А) и метаморфической зональности (В) Гуляйпольской структуры

1 - магматиты днепровского комплекса; 2-4 - гуляйпольская свита, подсвиты: 2 - нижняя (сланцы и метапесчинки), 3 - средняя (кварциты и сланцы), 4 - верхняя (сланцы и метапесчинки); 5-7 - метаморфические зоны: 5 - ставролит-анадалузитовая, 6 - гранат-ставролитовая, 7 - гранат-биотитовая; 8 - места отбора проанализированных образцов и их номера

грантосодержащих разностях. Основная ткань сланцев сложена тонкими чешуйками слюд с мелкими включениями кварца и редкими зернышками плагиоклаза, иногда присутствует хлорит. Распределение граната неравномерное: то он почти отсутствует, то становится главным породообразующим минералом. Порфиробласты граната отличаются

идиоморфными очертаниями и не содержат включений других минералов.

Для всей толщи пород сланцев верхней подсвиты характерны насыщенность тонкодисперсным углистым веществом и отсутствие андалузита.

В нижней части толщи верхней подсвиты прослеживается пласт гранат-ставролитовых сланцев (обр. 176, 250, 258, 266, 267) с ассоциацией $Gr+St+Bi+Mu+Pl+Kfs+Xl$ (вторичный). В этих сланцах довольно крупные порфиробласты граната и ставролита имеют идиоморфную форму. В вытянутых кристаллах ставролита почти всегда наблюдаются дисперсные включения углистого вещества, обычно концентрирующего в их центральной части. В отличие от этого углистое вещество в порфиробластах граната не наблюдается.

По особенностям минерального состава сланцев верхней и нижней подсвит выделяются $Gr-Bi$, $Gr-St$ и $St-Anf$ зоны (см. рис. 1,Б) как следствие метаморфизма андалузитового типа. Однако последовательная смена индекс-минеральных ассоциаций, скорее всего, не связана с изменением $P-T$ условий метаморфизма, а отражает химическую неоднородность исходных осадков, как в Касанском комплексе в западной части Срединного Тянь-Шаня [5]. Это находит отражение в возрастании глиноземистости пород от 0,3-0,4 в сланцах $Gr-Bi$ зоны до 0,5-0,6 в $Gr-St$ и до 0,7-0,9 в $St-Anf$ зоне. Весьма характерно также то, что изограды этих зон согласуются с общим стратиграфическим напластованием пород в брахисинклинальной Гуляйпольской структуре.

Методика исследования

Для оценки термодинамического режима метаморфизма Гуляйпольской структуры мы воспользовались методом детального микронзондового анализа главнейших породообразующих минералов, совмещая его с системой взаимосогласованных экспериментально изученных и расчетных геотермометров и геобарометров [3, 19].

Методика расчетов и принципы проведения подобных исследований неоднократно обсуждалась ранее [3, 12, 13, 17]. В основу их положен принцип локального мозаичного равновесия Д.С.Коржинского [7]. Допуская, что разные моменты геологической истории в процессе роста крупных зерен минералов в равновесии находились то центры зарождения фаз, то их края или непосредственно края и включения, мы по составу сосуществующих силикатов в разных участках их крупных зерен можем проследить изменение физико-химических условий метаморфизма. При этом с большей долей уверенности о достижении термодинамического равновесия можно говорить лишь в контактирующих участках фаз, в то время как проблема выбора равновесных составов

Результаты микрозондовых анализов (в мас.%) минералов
из ставролитовых сланцев Гуляйпольской структуры, Ущ

№ ан.	Минерал	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MgO	MnO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	ZnO	Сумма
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Обр. 127 (Кв+Пл+Му+Би+Гр+Ст+Анд)												
1	Гр _{КТ}	36,24	0,02	20,78	36,68	2,32	0,66	1,05	-	-	0,79	98,58
2	Би _{КТ}	34,45	1,64	19,98	20,66	8,07	0,07	0,05	0,842	9,35	-	95,12
4	Гр _Ц	36,53	0,02	20,54	37,64	3,11	1,26	1,02	-	0,02	-	100,14
5	Гр _{КТ}	35,87	-	21,28	37,63	2,57	0,84	1,06	-	-	1,13	100,38
7	Би _Ц	35,15	1,77	20,09	21,15	9,18	0,10	0,11	1,66	9,75	-	98,95
9	Би _{КТ}	34,88	1,38	19,19	21,84	8,40	-	0,19	-	9,64	-	95,52
10	Гр _{КТ}	37,24	0,10	20,65	38,62	2,79	0,56	1,21	-	-	-	101,17
13	Ст _{КТ}	28,16	0,43	55,29	14,98	1,29	-	0,07	-	-	0,62	100,83
14	Би _{КТ}	36,11	1,06	19,87	20,95	8,32	-	0,10	0,01	9,33	-	95,74
17	Му	45,08	0,69	35,18	0,76	0,76	0,03	-	1,61	9,86	-	93,96
18	Ст _{КР}	27,75	0,54	53,16	14,22	1,94	0,02	0,04	-	0,09	1,00	98,76
19	Ст _Ц	27,15	0,28	53,19	14,56	1,68	0,17	0,01	-	-	1,00	98,03
21	Би _{КТ}	33,91	0,96	19,14	28,16	5,36	0,08	0,81	0,54	5,84	-	94,80
22	Би _Ц	35,42	1,21	19,71	21,47	8,52	0,17	0,08	0,30	9,64	-	96,51
23	Гр _Ц	36,38	-	20,11	37,71	2,09	0,63	0,61	-	-	1,57	99,10
24	Гр _{КТ}	36,90	0,21	20,82	38,00	1,82	0,67	0,64	-	0,07	1,27	100,40
25	Би _{КТ}	35,28	1,23	19,70	22,60	7,94	0,01	-	0,22	9,34	0,01	96,32
26	Би _{КТ}	35,33	1,12	19,63	20,76	7,75	0,01	0,21	1,40	9,07	-	95,28
27	Ст _{КТ}	28,34	0,22	53,94	13,92	0,97	0,04	0,10	-	0,08	-	97,61
29	Ст _{СР}	26,91	0,40	53,22	14,76	1,17	0,02	0,08	-	0,05	0,10	97,71
33	Би _{КТ}	34,33	1,21	19,76	22,07	8,36	0,07	0,03	0,75	8,67	-	95,25
34	Ст _{КТ}	27,60	0,45	55,08	13,97	1,94	-	-	-	0,10	0,99	100,12
35	Би _Ц	35,52	1,67	19,82	21,34	8,56	-	0,24	0,65	9,32	-	97,11
36	Би _{КТ}	40,26	0,53	27,89	13,05	4,69	-	0,04	1,15	9,10	-	96,71
38	Ст _Ц	26,99	0,27	53,97	14,60	1,28	0,07	-	-	-	0,64	97,84
Обр. 176 (Кв+Пл+Би+Му+Гр+Ст+Хл)												
1	Му	48,83	0,23	35,84	1,40	1,25	-	-	1,52	10,16	-	99,21
2	Гр _{КР}	38,01	0,06	21,07	31,18	1,83	7,19	1,55	-	0,07	-	100,96
3	Би _{КТ}	36,26	1,60	19,83	18,58	11,13	0,15	-	1,31	9,19	-	98,05
4	Би _Ц	37,03	1,43	19,06	19,43	10,22	0,14	0,13	0,83	9,51	-	97,77
5	Гр _{СР}	36,52	-	20,78	30,80	2,68	7,10	1,43	1,70	-	-	101,01
6	Гр _Ц	35,85	-	20,52	31,85	2,70	6,65	1,36	0,29	0,03	0,03	99,28
8	Ст _{КР}	27,38	0,54	53,40	14,46	1,74	0,51	-	-	0,10	0,26	98,39

Таблица 1 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
9	$Ст_{CP}$	27,06	0,66	54,16	13,93	2,08	0,64	-	-	-	0,73	99,26
10	$Ст_{Ц}$	26,63	0,52	50,66	13,72	2,88	0,47	0,17	-	-	2,10	97,15
11	$Ст_{CP}$	26,23	0,37	52,38	14,26	1,83	0,40	0,05	-	-	0,38	95,89
17	$Бу_{КТ}$	42,91	1,09	19,47	13,09	7,88	0,26	1,41	-	6,23	2,85	95,17
20	$Гр_{КР}$	35,80	-	20,20	32,30	2,28	7,30	1,45	-	0,03	0,12	99,48
21	$Пл$	61,85	0,05	23,29	0,27	-	0,04	5,54	7,84	0,14	-	99,02
Обр. 250 ($КВ+Пл+Хл+Бу+Гр+Ст$)												
1	$Пл_{КТ}$	58,52	-	25,45	0,90	-	-	6,67	5,17	-	3,02	99,73
3	$Пл_{Ц}$	59,48	-	25,22	-	-	-	7,09	6,37	-	2,02	100,17
5	$Гр_{КТ}$	36,58	0,27	20,61	37,52	1,60	0,04	2,25	-	-	1,28	100,14
9	$Ст_{КТ}$	27,26	0,33	52,98	13,77	1,21	0,17	0,10	-	-	1,41	97,23
15	$Ст_{КТ}$	26,57	0,48	53,98	13,12	1,88	0,11	-	-	-	1,85	97,99
16	$Гр_{КТ}$	36,50	-	20,82	35,90	3,12	0,54	1,67	1,00	0,08	-	99,63
17	$Гр_{Ц}$	37,14	0,02	20,43	33,07	2,29	4,59	1,93	1,02	-	-	100,49
23	$Ст_{Ц}$	27,67	0,51	52,59	13,43	2,13	-	-	-	0,01	0,25	96,60
31	$Ст_{Ц}$	28,71	0,33	51,01	13,51	1,67	0,15	0,09	-	-	0,27	95,73
33	$Бу_{КТ}$	35,70	1,66	19,78	19,85	9,28	0,12	-	0,96	9,31	-	96,65
34	$Гр_{КТ}$	37,28	-	20,33	36,60	3,06	0,12	1,78	1,04	-	-	100,21
35	$Бу_{Ц}$	35,21	1,45	19,52	20,43	9,21	-	0,01	1,15	9,16	-	96,14
36	$Гр_{Ц}$	36,86	0,04	20,92	34,69	2,82	2,38	2,06	0,98	-	-	100,75
37	$Бу_{КТ}$	36,80	1,33	20,39	19,46	8,45	0,03	0,20	0,16	9,20	-	96,00
38	$Гр_{КТ}$	37,69	0,09	21,56	37,07	2,24	0,18	1,71	0,20	-	-	100,73
39	$Гр_{Ц}$	36,74	0,03	20,71	31,70	2,13	5,78	1,91	-	0,12	0,77	99,89
40	$Бу_{Ц}$	35,60	1,33	19,46	20,90	9,31	0,17	-	1,23	9,44	-	97,44
41	$Му$	46,63	0,14	37,01	1,13	1,02	0,05	0,21	2,30	9,54	-	97,94
Обр. 258 ($КВ+Пл+Хл+Бу+Му+Гр+Ст$)												
7	$Пл_{КТ}$	61,22	-	23,08	0,32	0,12	-	5,00	9,34	0,52	-	99,60
15	$Ст_{CP}$	26,65	0,41	53,37	14,97	1,37	0,04	0,05	-	-	1,26	98,12
17	$Ст_{CP}$	27,79	0,48	53,75	14,81	1,06	-	-	-	0,09	1,92	99,90
21	$Пл_{КР}$	62,32	0,02	22,76	1,60	-	-	5,18	7,91	-	-	99,79
24	$Гр_{Ц}$	35,56	-	20,49	36,64	2,62	1,94	1,32	0,77	0,11	-	99,45
27	$Ст_{КТ}$	27,65	0,36	52,74	14,33	1,19	0,06	-	-	-	0,72	97,05
28	$Гр_{КВ}$	36,06	0,12	20,36	37,49	2,41	1,35	1,45	-	-	-	99,24
29	$Гр_{ЦВ}$	36,95	0,10	20,84	37,94	1,93	1,16	1,44	-	0,11	-	100,47
30	$Гр_{КВ}$	37,06	-	20,78	36,73	2,02	1,15	1,35	1,06	0,06	-	100,21
31	$Ст_{КТ}$	26,03	0,31	51,96	13,97	2,29	0,05	0,03	-	-	2,62	97,26
36	$Му$	45,30	0,42	35,87	1,91	0,82	0,07	0,03	2,13	9,78	-	96,33

Таблица 1 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
37	$Б_{КТ}$	36,34	1,59	19,53	20,47	8,52	-	0,25	0,18	9,12	-	96,00
38	$Гр_{КТ}$	36,70	0,17	20,83	37,27	1,87	1,52	1,69	0,47	-	0,28	100,79
44	$Б_{Ц}$	35,58	1,80	18,74	19,80	9,64	-	0,22	1,16	8,82	-	95,76
48	$Б_{КТ}$	34,96	1,61	20,34	22,00	8,86	0,03	0,15	1,28	9,54	-	98,75
49	$Гр_{КТ}$	35,61	0,16	20,44	35,48	2,43	1,00	1,72	-	0,06	2,65	99,55
50	$Б_{Ц}$	33,59	1,32	18,60	23,10	8,06	0,05	0,01	2,20	8,86	-	96,78
51	$Гр_{Ц}$	36,99	0,12	20,23	36,16	1,89	1,86	1,51	-	0,07	0,29	99,12
Обр. 267 (КВ+Пл+Б _и +М _у +Гр+Ст)												
2	$Ст_{КР}$	27,67	0,51	53,33	13,32	1,15	-	-	0,18	0,10	-	96,26
3	$Б_{КТ}$	37,38	1,42	19,78	19,47	10,53	0,03	0,06	0,27	9,16	-	98,10
4	$Ст_{КТ}$	27,67	0,50	53,63	13,23	0,93	0,24	-	-	0,05	-	96,25
12	$Пл$	59,80	0,02	24,24	0,08	0,31	0,08	5,81	8,83	-	-	99,17
13	$Б_{КТ}$	35,51	1,72	18,44	22,26	8,29	0,34	-	1,28	9,63	-	97,47
14	$Гр_{КТ}$	37,39	-	20,70	36,53	1,79	0,87	1,95	0,79	0,08	-	100,10
15	$Б_{Ц}$	35,81	1,48	20,14	21,16	8,79	0,24	-	0,49	9,16	-	97,26
18	$Б_{Ц}$	35,58	1,46	19,21	21,05	7,85	0,06	0,27	0,10	8,78	-	94,36
19	$Гр_{Ц}$	37,19	-	20,72	33,66	1,83	3,83	1,62	-	0,03	1,93	100,82
20	$Му$	46,95	0,24	36,43	1,05	0,31	0,20	-	2,26	9,79	-	97,23
24	$Гр_{КТ}$	37,89	0,06	20,55	36,27	2,40	0,85	1,75	-	0,01	-	99,76
25	$Б_{Ц}$	35,31	1,74	20,04	20,98	8,69	0,04	-	1,34	8,98	-	97,11
26	$Гр_{Ц}$	36,91	-	20,37	33,24	1,63	4,03	1,57	0,65	-	-	98,40
34	$Ст_{Ц}$	26,01	0,27	52,96	13,75	1,06	0,07	0,04	-	0,01	2,97	97,15
Обр. 266 (КВ+Пл+Б _и +М _у +Гр+Ст)												
1	$Б_{КТ}$	35,43	1,36	19,21	22,12	10,67	0,13	0,22	0,15	7,60	-	95,89
2	$Гр_{КТ}$	36,63	0,14	20,89	36,39	1,46	1,58	1,75	0,71	-	-	99,55
4	$Б_{КТ}$	35,25	1,41	19,46	20,69	9,93	0,11	0,19	1,88	8,98	-	97,90
5	$Гр_{КТ}$	37,80	0,13	21,08	34,12	2,06	1,69	1,46	-	-	0,71	99,05
6	$Б_{КТ}$	35,75	1,78	19,25	19,74	9,26	0,08	0,13	-	9,61	1,38	96,96
7	$Гр_{КТ}$	36,64	0,05	20,81	35,66	2,50	1,50	1,99	0,18	0,12	1,13	100,58
9	$Б_{КТ}$	35,76	1,69	19,35	20,71	8,78	0,06	0,02	1,68	9,07	-	97,13
10	$Гр_{КТ}$	37,05	0,09	21,10	36,48	2,69	1,12	1,51	0,64	0,07	-	100,75
11	$Б_{Ц}$	35,62	1,44	20,12	19,69	8,64	-	-	1,67	9,48	-	96,65
12	$Пл_{КР}$	61,05	0,12	23,68	0,24	-	-	6,02	7,91	0,03	1,92	100,97
16	$Гр_{Ц}$	36,74	0,01	20,42	33,54	2,34	3,89	1,35	-	-	0,77	99,06
17	$Пл_{КР}$	60,91	-	23,94	0,33	-	-	5,64	8,59	0,03	0,98	100,42
19	$Пл_{Ц}$	59,81	-	23,67	0,14	-	0,02	5,02	6,89	0,09	2,96	98,58
23	$Ст_{КТ}$	27,79	0,45	54,38	12,22	1,69	0,25	0,19	0,13	-	0,48	97,57

Таблица 1 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
24	Ст _ц	28,13	0,37	54,22	13,86	1,56	0,11	0,10	-	-	1,64	99,99
25	Ст _ц	26,46	0,24	52,38	13,37	1,64	-	-	0,54	0,03	-	94,66
26	Му	46,44	0,23	35,43	1,86	-	-	0,10	0,75	9,73	0,47	95,01
28	Ст _{кр}	27,59	0,51	52,59	12,97	1,18	0,15	-	-	0,14	1,50	96,64
32	Бу _ц	36,45	1,39	22,60	18,27	7,96	0,24	0,13	0,57	9,09	-	96,70
33	Гр _ц	35,99	0,16	20,39	33,87	2,28	3,27	1,34	-	-	2,44	99,74

Примечание. Здесь и далее подстрочные индексы у названия минерала обозначают участок зерна: кр - край, кт - контакт с другой фазой, ср - середина, ц - центр, кв - край включения, св - середина включения.

центральных зон и особенно вопрос "спаривания" центров крупных порфиробластических зерен минералов и мелких матричных (рассеянных в основной массе породы) зерен остаются открытыми. Тем не менее применение детального микронзондового анализа в шлифах горных пород с естественными петроструктурными взаимоотношениями силикатов позволяет не только использовать неоднородные зерна и "неравновесные" минеральные ассоциации для оценки термодинамических параметров метаморфизма, но и получать качественно новую информацию об эволюции этого процесса [17, 27-30].

Наиболее информативными в этом отношении среди большого разнообразия гуляйпольских пород оказались ставролит-гранат-биотитовые сланцы, широко распространенные в нижней и верхней частях разреза на контакте с кварцитами средней подсветы. Для минеральной ассоциации $Kв+Пл+Бу+Му+Ст+Гр±Анд±Хл$ в настоящее время имеется достаточно надежная система взаимосогласованных $Бу-Гр$ и $Ст-Гр$ минералогических геотермометров и геобарометров [1, 3, 29], позволяющая на основе микронзондовых данных о составах сосуществующих фаз проследить весь ход эволюции физико-химических условий метаморфизма в процессе формирования комплекса.

Составы минералов, их зональность, включения, непосредственные контакты и края зерен (табл.1,2) изучали на рентгеновском микроанализаторе "Camebax" с помощью полупроводникового детектора системы "Link". Кристаллохимические формулы силикатов рассчитывались на 8(Пл), 11(Бу, Му), 12(Гр) и 23,5(Ст) атома кислорода без учета молекулярной и гидроксильной воды, а также летучих компонентов (F, Cl, S, P). В конце табл.2 приведены параметры составов минералов, необходимые для расчета температуры и давления по минералогическим геотермобарометрам.

Кристаллохимические формулы минералов из ставролитовых
сланцев Гуляйпольской структуры, Ущ

N П/П	N ан.	Минерал	Si	Ti	Al	Fe	Mg	Mn
1	2	3	4	5	6	7	8	9

Обр. 127 (Кв+Пл+Му+Би+Гр+Ст+Анд)

1	1	Гр	2,985	0,001	2,018	2,527	0,285	0,046
2	2	Би _{КТ}	2,652	0,094	1,813	1,330	0,926	0,004
3	4	Гр _Ц	2,928	0,002	1,966	2,557	0,376	0,086
4	5	Гр _{КТ}	2,921	-	2,043	2,563	0,312	0,058
5	7	Би _Ц	2,614	0,099	1,761	1,315	1,075	0,006
6	9	Би _{КТ}	2,685	0,080	1,741	1,405	0,963	-
7	10	Гр _{КТ}	2,992	0,006	1,956	2,595	0,334	0,038
8	13	Ст _{КТ}	3,899	0,045	9,024	1,735	0,264	-
9	14	Би _{КТ}	2,741	0,061	1,777	1,329	0,941	-
10	17	Му	3,041	0,035	2,798	0,041	0,076	0,002
11	18	Ст _{КР}	3,930	0,057	8,874	1,684	0,409	0,002
12	19	Ст _Ц	3,882	0,030	8,966	1,741	0,358	0,020
13	21	Би _{КТ}	2,667	0,057	1,775	1,852	0,629	0,005
14	22	Би _Ц	2,690	0,069	1,764	1,364	0,964	0,011
15	23	Гр _Ц	3,004	-	1,957	2,604	0,257	0,044
16	24	Гр _{КТ}	2,999	0,013	1,995	2,583	0,220	0,046
17	25	Би _{КТ}	2,692	0,070	1,772	1,442	0,903	0,001
18	26	Би _{КТ}	2,711	0,065	1,776	1,332	0,885	0,001
19	27	Ст _{КТ}	4,020	0,023	9,020	1,651	0,204	0,004
20	29	Ст _{СР}	3,866	0,043	9,014	1,773	0,250	0,003
21	33	Би _{КТ}	2,646	0,071	1,796	1,423	0,961	0,005
22	34	Ст _{КТ}	3,947	0,047	9,048	1,628	0,402	-
23	35	Би _Ц	2,676	0,094	1,760	1,344	0,962	-
24	36	Би _{КТ}	2,948	0,029	2,326	0,772	0,494	-
25	38	Ст _Ц	3,857	0,029	9,089	1,745	0,273	0,009

Обр. 176 (Кв+Пл+Би+Му+Гр+Ст+Хл)

26	1	Му	3,117	0,011	2,696	0,074	0,118	-
27	2	Гр _{КТ}	3,042	0,004	1,987	2,087	0,218	0,487
28	3	Би _{КТ}	2,670	0,089	1,722	1,444	1,222	0,009
29	4	Би _Ц	2,743	0,080	1,664	1,204	1,128	0,008
30	5	Гр _{СР}	2,950	-	1,970	2,080	0,323	0,486
31	6	Гр _Ц	2,945	-	1,987	2,188	0,331	0,463
32	8	Ст _{КР}	3,892	0,058	8,944	1,718	0,369	0,061
33	9	Ст _{СР}	3,815	0,070	8,999	1,643	0,437	0,077

Таблица 2 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8	9
34	10	$Ст_{ц}$	3,875	0,058	8,688	1,670	0,625	0,058
35	11	$Ст_{ср}$	3,830	0,041	9,014	1,741	0,398	0,050
36	17	$Бу_{кт}$	3,085	0,059	1,649	0,787	0,844	0,016
37	20	$Гр_{кр}$	2,951	-	1,963	2,227	0,280	0,510
38	21	$Пл$	2,766	0,002	1,228	0,010	-	0,002
			Обр. 250 ($Кв+Пл+Хл+Бу+Гр+Ст$)					
39	1	$Пл_{кт}$	2,642	-	1,355	0,034	-	-
40	3	$Пл_{ц}$	2,661	-	1,330	-	-	-
41	5	$Гр_{кт}$	2,983	0,017	1,981	2,559	0,195	0,003
42	9	$Ст_{кт}$	3,923	0,035	8,987	1,657	0,260	0,020
43	15	$Ст_{кт}$	3,795	0,051	9,088	1,566	0,401	0,013
44	16	$Гр_{кт}$	2,965	-	1,993	2,439	0,377	0,037
45	17	$Гр_{ц}$	3,003	0,001	1,946	2,236	0,276	0,315
46	23	$Ст_{ц}$	3,972	0,055	8,999	1,613	0,456	-
47	31	$Ст_{ц}$	4,157	0,035	8,705	1,636	0,360	0,018
48	33	$Бу_{кт}$	2,685	0,094	1,753	1,249	1,040	0,007
49	34	$Гр_{кт}$	3,009	-	1,934	2,469	0,368	0,009
50	35	$Бу_{ц}$	2,678	0,083	1,750	1,299	1,044	-
51	36	$Гр_{ц}$	2,965	0,003	1,984	2,334	0,338	0,162
52	37	$Бу_{кт}$	2,758	0,067	1,801	1,220	0,943	0,002
53	38	$Гр_{кт}$	3,012	0,005	2,031	2,478	0,267	0,012
54	39	$Гр_{ц}$	2,993	0,002	1,989	2,152	0,259	0,399
55	40	$Бу_{ц}$	2,677	0,075	1,724	1,433	1,043	0,011
56	41	$Му$	3,015	0,007	2,827	0,045	0,098	0,003
			Обр. 258 ($Кв+Пл+Хл+Бу+Му+Гр+Ст$)					
57	7	$Пл_{кт}$	2,745	-	1,220	0,032	0,008	-
58	15	$Ст_{ср}$	3,823	0,044	9,022	1,796	0,292	0,005
59	17	$Ст_{ср}$	3,917	0,051	8,926	1,745	0,223	-
60	21	$Пл_{кр}$	2,778	0,001	1,196	0,060	-	-
61	24	$Гр_{ц}$	2,927	-	1,988	2,522	0,322	0,135
62	27	$Ст_{кт}$	4,121	0,040	8,938	1,723	0,257	0,006
63	28	$Гр_{кв}$	2,965	0,007	1,973	2,578	0,295	0,094
64	29	$Гр_{цв}$	2,994	0,006	1,994	2,571	0,233	0,080
65	30	$Гр_{кв}$	3,003	-	1,985	2,489	0,244	0,079
66	31	$Ст_{кт}$	3,788	0,034	8,912	1,700	0,496	0,006
67	36	$Му$	3,004	0,021	2,803	0,106	0,081	0,004
68	37	$Бу_{кт}$	2,745	0,090	1,738	1,293	0,959	-
69	38	$Гр_{кт}$	2,972	0,010	1,988	2,524	0,226	0,104
70	44	$Бу_{ц}$	2,700	0,103	1,676	1,257	1,091	-

Таблица 2 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8	9
71	48	$Бу_{КТ}$	2,609	0,091	1,789	1,373	0,985	0,002
72	49	$Гр_{КТ}$	2,935	0,010	1,986	2,446	0,299	0,070
73	50	$Бу_{Ц}$	2,617	0,077	1,708	1,505	1,040	0,004
74	51	$Гр$	3,031	0,008	1,954	2,478	0,231	0,129
			Обр. 267 ($Кв+Пл+Бу+Му+Гр+Ст$)					
75	2	$Ст_{КР}$	3,977	0,055	9,036	1,601	0,245	-
76	3	$Бу_{КТ}$	2,741	0,078	1,709	1,194	1,150	0,002
77	4	$Ст_{КТ}$	3,975	0,053	9,081	1,588	1,198	0,029
78	12	$Пл$	2,690	0,001	1,285	0,003	0,021	0,003
79	13	$Бу_{КТ}$	2,697	0,098	1,651	1,414	0,938	0,022
80	14	$Гр_{КТ}$	3,027	-	1,976	2,473	0,215	0,059
81	15	$Бу_{Ц}$	2,684	0,083	1,778	1,326	0,983	0,015
82	18	$Бу_{Ц}$	2,744	0,084	1,745	1,358	0,902	0,004
83	19	$Гр_{Ц}$	3,009	-	1,976	2,278	0,220	0,263
84	20	$Му$	3,063	0,012	2,801	0,058	0,030	0,011
85	24	$Гр_{КТ}$	3,058	0,004	1,954	2,448	0,288	0,058
86	25	$Бу_{Ц}$	2,657	0,099	1,777	1,320	0,974	0,003
87	26	$Гр_{Ц}$	3,038	-	1,976	2,288	0,200	0,281
88	34	$Ст$	3,785	0,294	9,087	1,674	0,229	0,007
			Обр. 266 ($Кв+Пл+Бу+Му+Гр+Ст$)					
89	1	$Бу_{КТ}$	2,660	0,077	1,699	1,388	1,194	0,008
90	2	$Гр_{КТ}$	2,992	0,008	2,011	2,486	0,178	0,109
91	4	$Бу_{КТ}$	2,638	0,080	1,717	1,295	1,107	0,006
92	5	$Гр_{КТ}$	3,060	0,008	2,012	2,310	0,249	0,116
93	6	$Бу_{КТ}$	2,696	0,101	1,711	1,245	1,040	0,006
94	7	$Гр_{КТ}$	2,967	0,003	1,986	2,415	0,302	0,103
95	9	$Бу_{КТ}$	2,691	0,094	1,717	1,304	0,985	0,004
96	10	$Гр_{КТ}$	2,978	0,006	1,999	2,453	0,322	0,076
97	11	$Бу_{Ц}$	2,684	0,082	1,787	1,241	0,970	-
98	12	$Пл_{КР}$	2,725	0,006	1,246	0,009	-	-
99	16	$Гр_{Ц}$	3,011	0,001	1,972	2,298	0,286	0,270
100	17	$Пл_{КР}$	2,714	-	1,257	0,018	-	-
101	19	$Пл_{Ц}$	2,720	-	1,269	0,005	-	0,001
102	23	$Ст_{КТ}$	3,934	0,049	9,070	1,445	0,356	0,029
103	24	$Ст_{Ц}$	3,934	0,039	8,940	1,625	0,325	0,013
104	25	$Ст_{Ц}$	3,885	0,027	9,065	1,643	0,358	-
105	26	$Му$	3,099	0,011	2,788	0,105	-	-
106	28	$Ст_{КР}$	3,981	0,055	8,946	1,564	0,255	0,017
107	32	$Бу_{Ц}$	2,695	0,071	1,969	1,129	0,876	0,015
108	33	$Гр_{Ц}$	2,958	0,010	1,975	2,328	0,279	0,228

Таблица 2 (продолжение)

N	Ca	Na	K	Zn	Сумма	X ₁	X ₂	X ₃
П/П								
1	10	11	12	13	14	15	16	17
Обр. 127 (Кв+Пл+Му+Ви+Гр+Ст+Анд)								
1	0,093	-	-	0,048	8,004	0,097	0,856	0,032
2	0,008	0,126	0,918	-	7,868	0,346	0,472	0,465
3	0,089	-	0,002	-	8,048	0,121	0,823	0,029
4	0,093	-	-	0,068	8,057	0,103	0,847	0,031
5	0,009	0,239	0,926	-	7,988	0,374	0,458	0,375
6	0,016	-	0,947	-	7,838	0,335	0,489	0,426
7	0,104	-	-	-	8,024	0,109	0,845	0,034
8	0,005	-	-	0,065	15,040	0,132	0,868	-
9	0,008	0,002	0,903	-	7,171	0,330	0,466	0,518
10	-	0,210	0,848	-	7,054	-	-	0,922
11	0,006	-	0,017	0,105	15,084	0,195	0,805	-
12	0,001	-	-	0,105	15,003	0,170	0,870	-
13	0,068	0,082	0,586	-	7,723	0,211	0,620	0,442
14	0,002	0,044	0,934	-	7,847	0,337	0,476	0,454
15	0,054	-	-	0,096	8,017	0,087	0,880	0,018
16	0,055	-	0,008	0,076	7,995	0,076	0,889	0,019
17	-	0,033	0,909	-	7,822	0,314	0,501	0,464
18	0,017	0,208	0,887	-	7,894	0,319	0,481	0,487
19	0,016	-	0,016	-	14,954	0,110	0,890	-
20	0,012	-	0,009	0,117	15,088	0,124	0,876	-
21	0,003	0,112	0,852	-	7,868	0,331	0,490	0,442
22	-	-	0,017	0,102	15,091	0,198	0,802	-
23	0,019	0,095	0,896	-	7,945	0,339	0,474	0,436
24	0,003	0,158	0,821	-	7,451	0,192	0,300	1,274
25	-	-	-	0,067	15,070	0,135	0,865	-
Обр. 176 (Кв+Пл+Ви+Му+Гр+Ст+Хл)								
26	-	0,188	0,828	-	7,032	-	-	0,899
27	0,133	-	0,070	-	7,965	0,074	0,714	0,045
28	-	0,188	0,864	-	7,906	0,387	0,458	0,392
29	0,010	0,120	0,898	-	7,855	0,402	0,429	0,387
30	0,124	0,266	-	-	8,199	0,107	0,690	0,041
31	0,120	0,046	0,004	0,002	8,086	0,107	0,705	0,039
32	-	-	0,017	0,027	15,086	0,177	0,823	-
33	-	-	-	0,077	15,116	0,210	0,790	-
34	0,025	-	-	0,225	15,224	0,272	0,728	-
35	0,007	-	-	0,041	15,122	0,186	0,814	-
36	0,108	0,397	0,571	-	7,516	0,346	0,322	0,740
37	0,128	-	0,003	0,007	8,069	0,089	0,708	0,041
38	0,266	0,680	0,008	-	4,962	-	-	0,278
Обр. 250 (Кв+Пл+Хл+Ви+Гр+Ст)								
39	0,323	0,453	-	0,101	4,907	-	-	0,416
40	0,340	0,553	-	0,100	4,950	-	-	0,381
41	0,196	-	-	0,077	8,010	0,066	0,867	0,066
42	0,016	-	-	0,151	15,048	0,136	0,864	-
43	-	-	-	0,195	15,110	0,204	0,796	-
44	0,145	0,157	0,009	-	8,122	0,126	0,814	0,048
45	0,167	0,159	-	-	8,103	0,092	0,747	0,056
46	-	-	0,002	0,027	15,240	0,220	0,780	-
47	0,014	-	-	0,028	14,955	0,180	0,820	-
48	-	0,140	0,893	-	7,861	0,368	0,442	0,438
49	0,154	0,163	-	-	8,106	0,123	0,823	0,051
50	0,001	0,168	0,888	-	7,911	0,366	0,455	0,428

Таблица 2 (продолжение)

1	10	11	12	13	14	15	16	17
51	0,177	0,153	-	-	8,117	0,112	0,775	0,059
52	0,017	0,023	0,880	-	7,718	0,337	0,436	0,559
53	0,146	0,030	-	-	7,982	0,092	0,854	0,050
54	0,167	-	0,012	0,046	8,017	0,087	0,723	0,056
55	-	0,179	0,906	-	7,928	0,352	0,484	0,401
56	0,015	0,290	0,731	-	7,103	-	-	0,923
Обр. 258 (Кв+Пл+Хл+Бу+Му+Гр+Ст)								
57	0,240	0,812	0,030	-	5,066	-	-	0,222
58	0,007	-	-	0,134	15,122	0,140	0,860	-
59	-	-	0,014	0,200	15,077	0,113	0,887	-
60	0,248	0,683	-	-	4,965	-	-	0,266
61	0,117	0,123	0,012	-	8,146	0,104	0,815	0,038
62	-	-	-	0,076	15,017	0,130	0,870	-
63	0,128	-	-	-	8,041	0,095	0,833	0,041
64	0,125	-	0,012	-	8,011	0,077	0,854	0,042
65	0,117	0,167	0,007	-	8,091	0,083	0,850	0,040
66	0,004	-	-	0,282	15,222	0,226	0,774	-
67	0,002	0,828	-	-	7,124	-	-	0,895
68	0,020	0,090	0,878	-	7,750	0,339	0,458	0,483
69	0,146	0,073	-	0,017	8,060	0,075	0,841	0,049
70	0,018	0,170	0,854	-	7,870	0,386	0,445	0,376
71	0,012	0,185	0,908	-	7,953	0,346	0,482	0,398
72	0,152	-	0,007	0,161	8,066	0,101	0,824	0,051
73	0,001	0,332	0,881	-	8,058	0,352	0,510	0,325
74	0,133	-	0,007	0,017	7,988	0,078	0,834	0,045
Обр. 267 (Кв+Пл+Бу+Му+Гр+Ст)								
75	-	0,051	0,018	-	14,983	0,133	0,876	-
76	0,004	0,039	0,857	-	7,774	0,411	0,427	0,450
77	-	-	0,010	-	14,940	0,111	0,189	-
78	0,280	0,770	-	-	5,052	-	-	0,267
79	-	0,189	0,933	-	7,940	0,332	0,501	0,448
80	0,169	0,124	0,008	-	8,052	0,074	0,848	0,058
81	-	0,071	0,876	-	7,816	0,353	0,476	0,462
82	0,022	0,015	0,864	-	7,739	0,340	0,512	0,388
83	0,140	-	0,004	0,116	8,005	0,076	0,785	0,048
84	-	0,285	0,815	-	7,075	-	-	0,944
85	0,151	-	0,001	-	7,962	0,098	0,831	0,051
86	-	0,178	0,940	-	7,885	0,424	0,574	0,434
87	0,138	0,104	-	-	8,026	0,069	0,787	0,047
88	0,007	0,229	0,002	0,319	15,142	0,119	0,881	-
Обр. 266 (Кв+Пл+Бу+Му+Гр+Ст)								
89	0,018	0,027	0,727	-	7,793	0,395	0,459	0,359
90	0,153	0,113	-	-	8,051	0,061	0,850	0,052
91	0,015	0,273	0,858	-	7,990	0,396	0,446	0,355
92	0,127	-	-	-	7,925	0,089	0,824	0,045
93	0,011	-	0,917	-	7,810	0,372	0,445	0,407
94	0,173	0,028	0,012	-	8,056	0,001	0,807	0,058
95	0,002	0,245	0,871	-	7,913	0,352	0,466	0,408
96	0,130	0,099	0,007	-	8,070	0,108	0,823	0,044
97	-	0,289	0,911	-	7,918	0,351	0,449	0,471
98	0,288	0,624	0,002	-	4,961	-	-	0,315
99	0,119	-	-	-	8,003	0,096	0,773	0,040

Таблица 2 (продолжение)

1	10	11	12	13	14	15	16	17
100	0,269	0,743	0,002	-	5,029	-	-	0,265
101	0,245	0,607	0,008	-	4,951	-	-	0,285
102	0,027	-	-	0,084	14,999	0,192	0,808	-
103	0,013	-	-	0,168	15,058	0,164	0,836	-
104	-	-	0,006	0,158	15,136	0,179	0,821	-
105	0,008	0,097	0,829	-	6,958	-	-	0,924
106	-	-	0,025	0,161	15,005	0,139	0,862	-
107	0,011	0,082	0,858	-	7,713	0,318	0,410	0,664
108	0,118	-	-	-	8,044	0,094	0,788	0,040

Примечание. X_1 - X_3 - параметры составов минералов: X_1 - $X_{Mg}^{IP} = Mg/A$;

$X_{Mg}^{Bu} = Mg/B$; $X_{Mg}^{Cm} = Mg/(Mg+Fe)$, где $A = Mg+Mn+Fe+Ca$,

$B = Ti+Al^{VI}+Fe+Mg+Mn$; X_2 - $X_{Fe}^{IP} = Fe/A$; $X_{Fe}^{Bu} = Fe/B$;

$X_{Fe}^{Cm} = Fe/(Mg+Fe)$; X_3 - $X_{Ca}^{IP} = Ca/A$; $n_{Al}^{VI} = 4-Si-Al$;

$X_{Ca}^{Pl} = Ca/(Ca+K+Na)$; $X_{Al}^{Mu} = Al^{VI}/B$.

Характеристика отдельных минералов пород

Гуляйпольской структуры

Гранат ассоциирует со слюдами с образованием гранат-биотитовых и гранат-двуслюдистых сланцев, которые наиболее развиты в верхней подсвете. Кристаллизуется он обычно в виде порфиробласт идиоморфной формы без каких-либо включений (рис.2). Однако иногда в слюдяной массе породы можно видеть пойкилобластовые зерна неправильной формы, переполненные многочисленными включениями кварца. В ставролитсодержащих двуслюдистых сланцах гранат часто образует идиоморфные включения в ставролите с отчетливо выраженной "прогрессивной" зональностью (рис.3). Состав гранатов в гуляйпольских сланцах в основном альмандиновый с примесью пирропа от 7-8 до 10-12%, гроссуляра - 2-6% и спессартина от 2-3 до 10-16%. Распределение основных минералообразующих компонентов (Si, Fe, Al) в пределах крупных зерен граната относительно равномерное (рис.4), и зональность образуется за счет колебаний содержания Mg и (или) Mn. При этом идиоморфный порфиробластический гранат, как правило, имеет "прогрессивную" зональность (с возрастанием магнезиальности от центра к краю), а пойкилобластические изоморфные зерна - "регрессивную" (см. рис.3). Содержание гроссулярового компонента практически не меняется от центра к краю, возрастая лишь на десятые доли процента. Тем не менее во включениях граната в ставролите (обр. 250, 258) отмечается

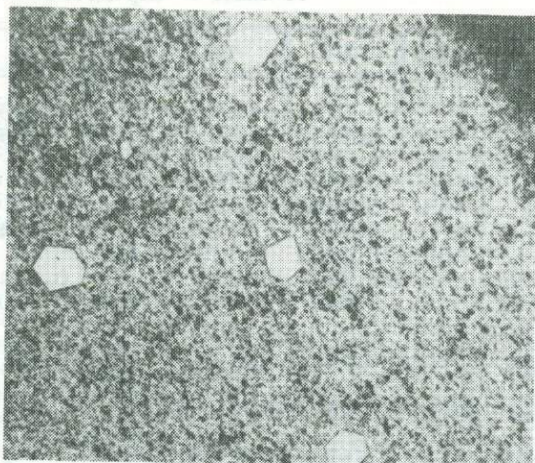
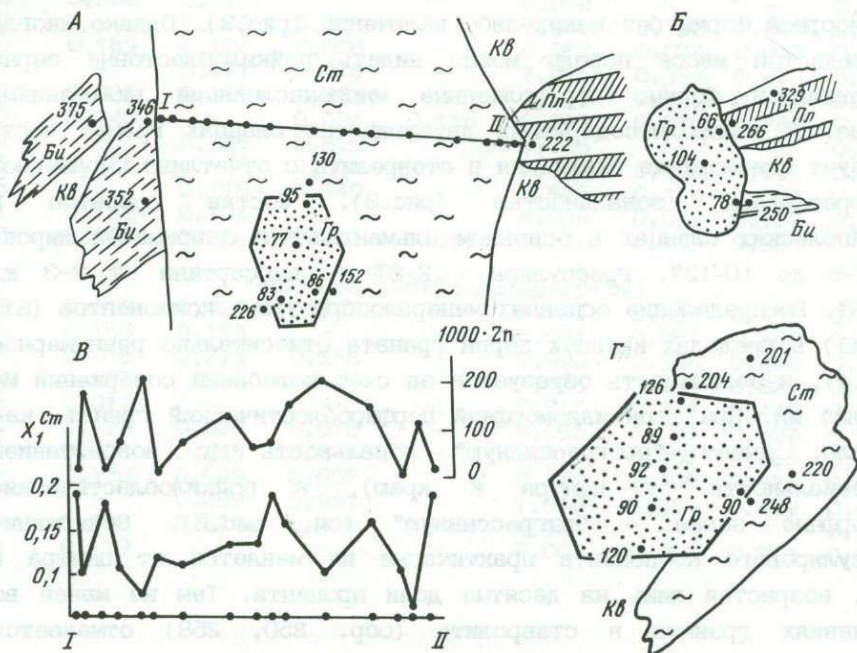


Рис.2. Идиоморфные кристаллы граната в серцит-биотитовом сланце. Обр.632, увел.10, без анализатора

Рис.3. Химическая неоднородность минералов в ставролитовых сланцах гуляйпольской свиты

А - идиоморфное включение Гр в Ст (обр. 258); Б - пойкилобластовое зерно Гр с "регрессивной" зональностью (обр. 258); В - профиль крупного зерна Ст по линии I-II (обр. 258); Г - сросток "прогрессивно" зонального зерна Гр со Ст (обр. 250); Цифры - магнезиальность ($X_1 \cdot 1000$) Гр, Ст и Би; кальциевость ($X_3 \cdot 1000$) плагиоклаза



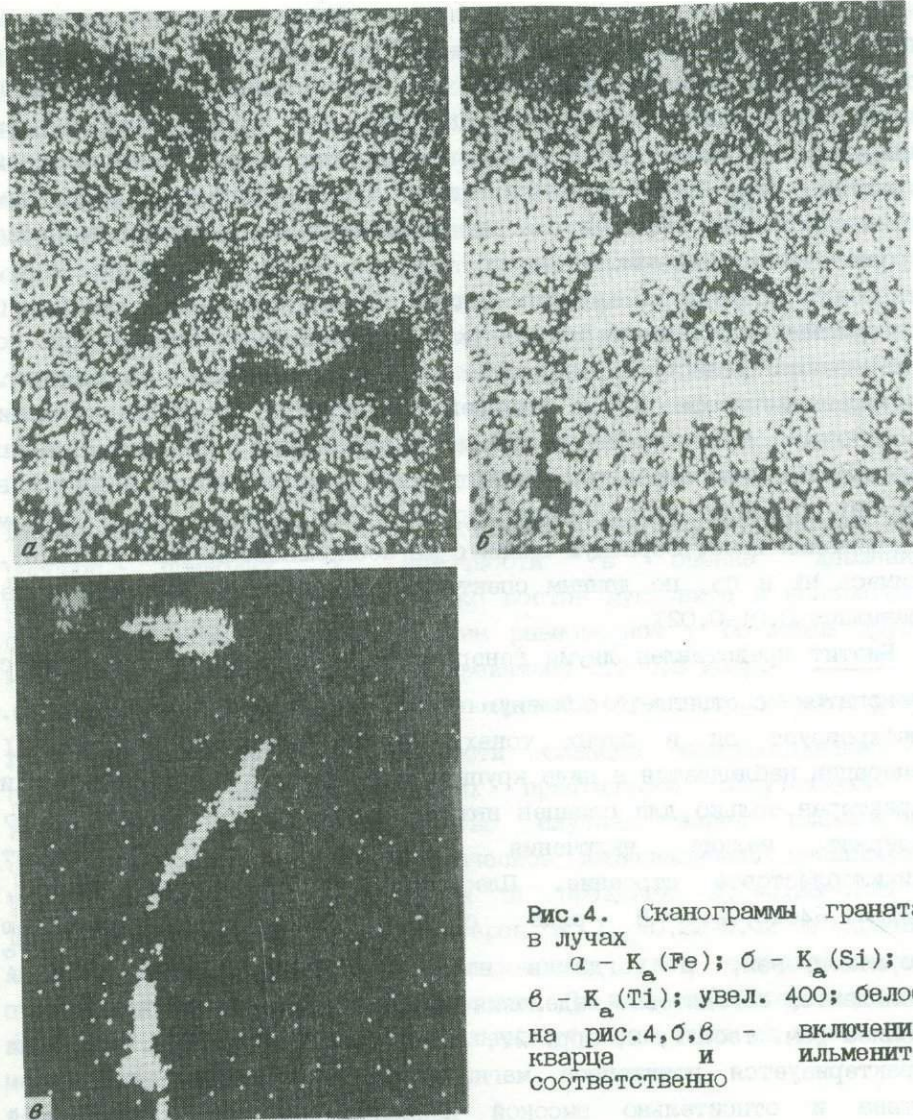


Рис.4. Сканограммы граната
в лучах
а - $K_{\alpha}(\text{Fe})$; б - $K_{\alpha}(\text{Si})$;
в - $K_{\alpha}(\text{Ti})$; увел. 400; белое
на рис.4,б,в - включения
кварца и ильменита
соответственно

противоположная тенденция.

Марганец в гранате ведет себя по-разному. В крупных порфиробластовых зернах с "прогрессивной" зональностью и в некоторых включениях содержания спессартиновой молекулы уменьшаются от 5-10% в центре до 1-3% на краю. В "регрессивных" зернах и иногда во включениях они остаются на постоянном уровне, но этот уровень может быть разным: 2,7-3,1% в гранатовом включении из обр.258; 1,5-1,8 и 15-17% в "регрессивных" гранатах из обр. 127 и 176 соответственно.

Ставролит в породах Гуляйпольской структуры развит повсеместно и больше характерен для сланцев верхней подсвиты, где он ассоциирует

с *Би, Гр, Му, Пл* и *Кв*. В верхних горизонтах нижней подсветы образуется парагенезис *Ст+Гр+Би+Анд+Му+Пл+Кв* (обр.127). Состав ставролита очень неоднороден, и его магнезиальность может колебаться в одном зерне от 0,05 до 0,20, т.е. практически во всем интервале составов во всех разновидностях пород Гуляйпольской структуры ($X_{Mg}=0,05-0,25$) (см. рис.3,В). В сланцах с небольшим количеством ставролита он слагает ксеноморфные, амёбовидные зерна с многочисленными включениями кварца. Перекристаллизовываясь, ставролит образует крупные идиоморфные кристаллы, часто с колленчатými двойниками и четко выраженной зональностью по содержанию углестого вещества. Граница между внутренней, обогащенной графитом, и внешней, свободной от него, зонами достаточно четкая и повторяет очертания внешних границ порфиробластовых зерен. Содержание цинка в ставролите колеблется в широких пределах (от следов до 3,1 мас.% ZnO) и в первом приближении имеет обратную связь с магнезиальностью (см. рис.3,В). Примесь Ni и Co, по данным спектрального анализа, ничтожна и не превышает 0,01-0,02%.

Биотит представлен двумя генерациями. I генерация совместно с мусковитом составляет основную кварц-слюдистую ткань сланцев. Плеохроизует он в бурых тонах, $Ng=Nm=1,648\pm 0,02$. Биотит II генерации наблюдается в виде крупных идиоморфных порфиробластов и характерен только для сланцев нижней подсветы. Его чешуйки часто содержат мелкие включения кварца, и он приобретает пойкилобластовое строение. Плеохроизм в светло-бурых тонах, $Ng=Nm=1,640\pm 0,02$. В ряде случаев он почти полностью хлоритизирован, и тогда в новообразованном хлорите ($14 \overset{\circ}{\text{A}}$) наблюдаются сагенитовые выделения рутила. По данным микросондового анализа (см. табл.1, 2, обр.127, ан. 21, 36), биотит II генерации характеризуется пониженной магнезиальностью, малым содержанием титана и относительно высокой концентрацией Al в шестерной координации. Состав биотита I генерации колеблется в широких пределах, и нет какой-либо закономерности изменения его титанистости, магнезиальности или глиноземистости от центра зерен к краю. В некоторых образцах (обр.176, 258, 267) краевые зоны минерала имеют более железистые составы (на 5-10%), чем центральные участки зерен. В других (обр.250, 266, 127, 604) интервал магнезиальности на краях и контактах просто более широкий, чем в центре. Содержание титана и алюминия в шестерной координации колеблется в пределах 0,06-0,14 ф.е. для Ti и 0,3-0,9 - для Al^{VI}.

Андалузит является характерным минералом нижней подсветы Гуляйпольской структуры и в сланцах верхней подсветы почти не

встречается. Обычно он образует крупные (до 10-20 мм) порфиобласты, неравномерно запыленные тонкодисперсным углистым веществом в виде структуры песочных часов. Кроме андалузита, в высокоглиноземистых сланцах Гуляйпольской структуры иногда (правда, очень редко) наблюдаются иголки фибролита, развивающиеся по биотиту. В литературе имеются ссылки (без диагностических данных) на находки силлиманита и кианита [6]. Все это свидетельствует о том, что высокоглиноземистые породы Гуляйпольской структуры были близки к насыщению их Al_2O_3 .

Мусковит в сланцах нижней и верхней подсвет не отличается большим разнообразием. Для параметров состава, влияющих на его термодинамическую активность, во всех изученных образцах зафиксированы следующие пределы колебаний: $n_{Si}=3,00-3,12$; $X_K=0,73-0,83$; $X_{Al^{VI}}=0,90-0,94$. В некоторых минералогических геобарометрах, наиболее чувствительных к составу мусковита, этот разброс приводит к неточности в оценке давления, составляющей 0,6-1,1 кбар. Однако состав мусковита в конкретных образцах связан термодинамическим равновесием с составами других минералов и ошибка в оценке не превышает 0,2-0,3 кбар.

Плагиоклаз в породах Гуляйпольской структуры распространен незначительно. Все разновидности сланцев малокальциевые, и Са-содержащие минералы в них практически отсутствуют за исключением *Пл*. В большинстве случаев зерна плагиоклаза серицитизированы, и полисинтетическое двойникование наблюдается редко. Состав его колеблется в пределах $X_{Ca}=0,28-0,38$ в центральных участках крупных зерен и $X_{Ca}=0,22-0,42$ в краевых зонах. Тем не менее использование для минералогической геобарометрии составов сосуществующих *Гр* и *Пл* в непосредственных контактах, так же как и в центральных участках этих же зерен, дает хорошие результаты.

Система взаимосогласованных минералогических геотермометров и геобарометров для ставролитовых горных пород

Практика петрологических исследований процессов метаморфизма на основе детального изучения химического состава породообразующих силикатов с широким Fe-Mg-Ca и K-Na-Ca изоморфизмом показывает, что для надежной оценки термодинамических параметров минералообразования следует использовать комплексный подход при определении *T-P* условий образования конкретных ассоциаций. Для этого необходимо иметь для каждой формационной группы пород не один или два геотермометра, а систему взаимосогласованных в термодинамическом плане минеральных равновесий, позволяющую определить физико-химические условия образования не только моно-

или невариантных многоминеральных ассоциаций, но и дивариантных парагенезисов с ограниченным числом фаз. В этом случае сходимость P - T условий равновесия нескольких дивариантных ассоциаций будет являться надежным свидетельством устойчивости всего парагенетического ансамбля горной породы. С другой стороны, любое отклонение в оценке параметров кристаллизации какой-либо пары или тройки минералов от общего фона P - T условий можно считать признаком неравновесности одной или нескольких фаз вследствие их временных или кинетических кристаллизационных различий в процессе формирования данной породы. Для биотит-гранатовых равновесий в метапелитах такая система геотермобарометров была создана [1] на основе биотит-гранатового обменного равновесия (Bi - Gr геотермометра), изученного экспериментально [8], и Gr - Pl - $Сил$ - $Kв$ геобарометра [2]. Этот набор геотермобарометров вместе с имеющимися ставролит-гранатовыми геотермометром и геобарометром [9, 11, 16] вполне пригоден для оценки физико-химических условий метаморфизма гранат-ставролит-слюдистых сланцев. Однако ряд причин побудил нас пересмотреть накопившийся фактический материал по минеральным равновесиям высокоглиноземистых горных пород и попытаться создать новый комплекс геобарометров для ставролитовых метапелитов [20, 22, 29], термодинамически согласованный с биотит-гранатовой системой. В отличие от нее ставролит-гранатовые геобарометры основаны на железистых краевых минеральных реакциях, что, на наш взгляд, лучше соответствует реальным составам сосуществующих фаз и позволяет с меньшей ошибкой экстраполировать термодинамические параметры равновесий и оценивать их P - T условия. Кроме того, учтены появившиеся в последнее время многочисленные поправки и уточнения к имеющимся термодинамическим моделям твердых растворов силикатов, отражающие влияние примесных компонентов на их активность: Ca в Gr [1], Al и Ti в Bi [4], Zn в St [20]. Использована также новая модель активности анортита в Pl [26]. Расчеты выполнены на основе большого фактического материала (более 100 образцов) последних микронзондовых исследований составов сосуществующих минералов из ассоциации $Kв+Pl+Bi+Gr+St+Mu+AnD(Ku+Сил)$. По сравнению с методом валового химического анализа монофракций отдельных минералов, на основе которого ранее был выведен St - Gr и другие геотермометры [9, 10], метод точечного анализа позволяет существенно повысить надежность обработки природных данных, точность и достоверность полученных геотермобарометров.

Система взаимосогласованных ставролит-гранатовых геобарометров (пять геобарометров), St - Gr геотермометра и St - Gr геогигрометра выведена на едином массиве фактических данных микронзондового определения составов сосуществующих минералов из парагенезиса

$Kв+Пл+Гр+Бу+Ст+Му(Ku, And)$. Температуру определяли по уточненному $Бу-Гр$ геотермометру [1, 4]:

$$t, ^\circ C = \frac{7751 + 0,038P - 1903(n_{Al}^{Бу} + n_{Tl}^{Бу}) + 5737x_{Ca}^{Гр}}{1,987 \ln K_D + 5,185 - 0,287(n_{Al}^{Бу} + n_{Tl}^{Бу}) + 2,88x_{Ca}^{Гр}} - 273, \quad (1)$$

где P - давление, бар; $n_{Al}^{Бу}$ = 4-Si-Al - число атомов Al в шестерной координации; $n_{Tl}^{Бу}$ - число атомов Tl в формуле Бу; $x_{Ca}^{Гр}$ = $Ca / (Ca + Fe + Mg + Mn)$ - мольная доля гроссуляровой молекулы в Гр; K_D = $\frac{x_{Fe}^{Гр} x_{Mg}^{Бу}}{x_{Fe}^{Бу} x_{Mg}^{Гр}}$ - коэффициент распределения Fe и Mg между Бу и Гр.

Давление оценивали по трем взаимосогласованным $Бу-Гр$ геобарометрам [1, 3]: $Бу-Гр-Пл-Сил-Kв(P_1)$, $Бу-Гр-Му-Пл(P_2)$ и $Бу-Гр-Му-Сил-Kв(P_3)$.

В результате пересмотрен и заново выведен ставролит-гранатовый минералогический геотермометр [20]:

$$t, ^\circ C = \frac{3497 + 0,078P + 2158(x_{Fe}^{Ст} - x_{Mg}^{Ст}) - 976x_{Zn}^{Ст}}{1,987 \ln K + 3,0 + 3,96(x_{Fe}^{Ст} - x_{Mg}^{Ст})} - 273, \quad (2)$$

где $K = x_{Mg}^{Ст} a_{AlM}^{1/3} / x_{Fe}^{Ст} a_{Prn}^{1/3}$; $x_{Fe}^{Ст} = Fe/2$; $x_{Mg}^{Ст} = Mg/2$; $x_{Zn}^{Ст} = Zn/2$; активности AlM и Prn рассчитаны по данным [1].

Новая термодинамическая модель $Ст-Гр$ термометра учитывает Fe-Mg неидеальность ставролита и влияние примеси Zn на распределение Fe и Mg между ставролитом и гранатом.

Пять взаимосогласованных геобарометров для ставролитсодержащих метapelитов рассчитаны на основе железистых краевых минальных реакций в той же ассоциации [29].

Термодинамические параметры этих реакций и выражения констант равновесия помещены в табл.3. Там же приведены среднеквадратичные отклонения аппроксимирующих функций (точность термометров и барометров) в соответствии с общим видом уравнения геобарометра

$$P(\text{бар}) = -(\Delta H_T^0 - \Delta S_T^0 \cdot T + RT \ln K_p + RT \ln f_{H_2O}) / \Delta V_S^0. \quad (3)$$

Отметим, что расхождение в значениях давления, полученных по магниезальной (P_2) и железистой (P_3) краевым реакциям равновесия $Бу+Гр+Му+Сил+Кв$ (см. табл.3), как правило, не превышает 0,6-0,8 кбар, т.е. находится в пределах точности соответствующих барометров.

Для оценки фугитивности воды в ставролитсодержащих ассоциациях использовали равновесие $2Fe-Ст+3,667Kв=1,333AlM+7,667Al_2SiO_5+H_2O$,

Таблица 3

Минералогические геотермометры (1,2), геогигрометр (3)
и геобарометры (4-11), используемые для оценки P-T условий
образования ставролитсодержащих метapelитов

№ П/П	Минеральная ассоциация	Условное обозначение	Выражение константы равновесия (K_p)
1	Би+Гр	(T_1)	$(a_{Alm} a_{Фл} / a_{Prp} a_{Ann})^{1/3}$
2	Ст+Гр	(T_2)	$(a_{Alm}^{1/3} a_{Mg-Ст}^{1/2} / a_{Prp}^{1/3} a_{Fe-Ст}^{1/2})$
3	(f_{H_2O})	$a_{Alm}^{4/3} / a_{Fe-Ст}^2$	
4	Гр+Пл+Сил+Кв	(P_1)	$a_{Грос} / a_{Ann}^3$
5	Би+Гр+Му+Пл	(P_2)	$a_{Prp} a_{Грос} a_{Му} / a_{Фл} a_{Ann}^3$
6	Би+Гр+Му+Сил+Кв	(P_3)	$a_{Фл} / a_{Prp} a_{Му}$
7	Би+Гр+Му+Сил+Кв	(P_4)	$a_{Ann} / a_{Alm} a_{Му}$
8	Ст+Гр+Би+Му+Сил+Кв	(P_5)	$a_{Ann}^{2/3} a_{Alm}^{2/3} / a_{Fe-Ст}^2 a_{Му}^{2/3}$
9	Ст+Гр+Би+Му+Кв	(P_6)	$a_{Alm}^{31/6} a_{Му}^{23/6} / a_{Fe-Ст}^2 a_{Ann}^{23/6}$
10	Ст+Би+Му+Сил+Кв	(P_7)	$a_{Ann}^{4/3} / a_{Fe-Ст}^2 a_{Му}^{4/3}$
11	Ст+Гр+Би+Му+Сил	(P_8)	$a_{Ann}^{11/3} / a_{Fe-Ст}^2 a_{Alm}^{7/3} a_{Му}^{11/3}$

Таблица 3 (продолжение)

№ П/П	ΔH° , кал	ΔS° , кал/град	ΔV° , кал/бар	σ , град.бар
1	-7751	-5,185	-0,038	14 [4,8]
2	-3497	-3,000	-0,0078	21 [20]
3	32320	53,953	0,1256	- [22,29]
4	-8165	-30,798	-1,305	- [3]
5	-7886	-38,812	-1,663	400 [3]
6	-279	8,186	0,358	600 [3]
7	14396	15,249	0,5052	620 [29]
8	42007	64,205	0,4624	480 [29]
9	-32148	-18,299	-1,811	1165 [29]
10	51433	74,154	0,7992	525 [29]
11	84468	109,090	1,978	573 [29]

изученное экспериментально. Обобщенные термодинамические константы этого равновесия, рассчитанные с учетом всех имеющихся экспериментальных данных по другим реакциям ставролита [19], также приведены в табл.3. Фугитивность воды при заданных параметрах T и P вычисляется по формуле

$$\ln f_{\text{H}_2\text{O}} = -(\Delta H_T^\circ - \Delta S_T^\circ \cdot T + \Delta V_S^{\circ P} + RT \ln K_p) / RT. \quad (4)$$

Таким образом, *Бу-Гр* и *Ст-Гр* геотермометры, восемь геобарометров и *Ст-Гр* геоигрометр (см. табл.3) образуют единую систему термодинамически согласованных минералогических датчиков для оценки физико-химических параметров метаморфизма - температуры, давления, фугитивности воды. Одновременное решение уравнений (1) или (2) с (3) и (4) позволяет получить полный набор термодинамических параметров минералообразования в ставролитсодержащих и двуслюдистых метапелитах.

Физико-химические условия образования ставролитовых сланцев гуляйпольской свиты

Рассмотрим конкретные примеры ставролит-гранатовых пород Гуляйпольской структуры.

В гранат-ставролитовом сланце обр.127 из нижней подсвиты Гуляйпольской структуры в равновесии находятся $Kb+Bu+Gr+St+Mu+And$. Краевые участки зерен *Гр*, *Бу* и *Ст* отражают P - T условия их кристаллизации на последних стадиях метаморфизма и показывают, как правило, более низкие значения T и P , чем центральные зоны тех же зерен (табл.4, рис.5,А).

Снижение температуры и давления небольшое - не превышает 60-80°C и 1,2-1,5 кбар, но фиксируется во всех снятых зернах *Бу*, *Гр* и *Ст*. В целом все точки P - T определений (и по центрам, и по краям сосуществующих фаз) образуют почти совпадающие тренды в интервале 0,4-5,5 кбар и 450-600°C (см. рис.5,А). Зерна граната и ставролита в породе не контактируют, и сходимостъ значений T и P по *Бу-Гр* и *Ст-Гр* геотермобарометрам не всегда хорошая. Однако в большинстве случаев разрозненные пары *Бу+Ст* и *Бу+Гр* по двум геотермобарометрам не всегда хорошая. Однако в большинстве случаев разрозненные пары *Бу+Ст* и *Бу+Гр* по двум геотермометрами нескольким геобарометрам дают вполне удовлетворительные результаты: для ассоциации $Kb+Bu_{14}+St_{13}+Gr_{24}+Mu_{17}+And^2$ $T_1=465, T_2=456^\circ\text{C}$, $P_2=1688$,

² Здесь и далее цифры в подстрочных индексах минералов соответствуют номерам микрозондовых анализов табл.1,2.

Примеры оценок P - T условий образования некоторых минеральных ассоциаций ставролитовых горных пород Гуляйпольской структуры, Ущ

N п/п	N анализа и участки зерен фаз					Би-Гр равновесия					
	Би	Гр	Ст	Му	Пл	$t^{\circ}\text{C}$	$P_1, \text{бар}$	$t^{\circ}\text{C}$	$P_2, \text{бар}$	$t^{\circ}\text{C}$	$P_3, \text{бар}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Обр. 127 ($K\beta+Пл+Му+Би+Гр+Ст+Ан\delta$)											
1	2кт	1кт	13кр	17	-	-	-	525	3668	-	-
2	9кт	10кт	13кр	17	-	-	-	586	5286	-	-
3	7ц	4ц	19ц	17	-	-	-	581	5210	-	-
4	9кт	10кт	18кр	17	-	-	-	-	-	-	-
5	26кт	24кр	27кт	17	-	-	-	484	2300	-	-
6	25кт	24кт	13кр	17	-	-	-	496	2056	-	-
7	22ц	23ц	29ц	17	-	-	-	504	2479	-	-
8	33кт	5кр	34кт	17	-	-	-	574	5023	-	-
9	35ц	4ц	38ц	17	-	-	-	-	-	-	-
Обр. 176 ($K\beta+Пл+Хл+Би+Му+Гр+Ст$)											
1	4ц	6ц	9ц	1	21	553	3086	551	2873	552	3067
2	3кр	20кр	8кр	1	21	533	2757	527	1753	531	2441
3	4ц	5кр	11ц	1	21	560	3438	556	2847	559	3300
4	17кр	6ц	10ц	1	21	453	323	-	-	462	1864
5	17кр	2кр	-	1	21	395	369	-	-	399	990
Обр. 250 ($K\beta+Пл+Хл+Би+Гр+Ст$)											
1	33кт	34кт	-	41	1кр	566	3260	-	-	570	4052
2	33кр	36кр	9кр	41	1кр	574	3555	-	-	577	4007
3	35ц	39ц	9кр	41	3ц	538	3075	535	2590	536	2873
4	40ц	39ц	9кр	41	3ц	564	3553	560	2910	563	3318
5	37кт	38кт	9кр	41	1кр	492	1594	-	-	495	2239
6	37кр	5кр	9кт	41	1кр	444	1655	444	1624	443	1525
7	-	16кт	15кт	41	-	-	-	-	-	-	-
8	-	17ц	23ц	41	-	-	-	-	-	-	-
9	-	17ц	31ц	41	-	-	-	-	-	-	-
Обр. 258 ($K\beta+Пл+Му+Би+Гр+Ст+Хл$)											
1	37кт	38кт	27кр	36	21кр	483	2585	478	1844	481	2303
2	37кр	28кв	27кт	36	21кр	523	2808	527	3588	524	3088
3	37кр	28кв	-	36	7кр	528	3739	527	3588	528	3760
4	48кт	49кт	27кр	36	21кр	574	4774	573	4666	574	4791
5	-	30кв	31кт	36	21кр	-	-	-	-	-	-
6	50ц	51ц	17ц	36	22ц	530	2333	530	2555	530	2288
7	44ц	29цв	15ц	36	22ц	464	853	465	1042	464	824
8	50ц	24ц	-	36	22ц	-	-	603	5027	594	3527
Обр. 266 ($K\beta+Пл+Би+Му+Гр+Ст$)											
1	1кт	2кт	23кр	26	12кр	-	-	443	828	446	1409
2	4кт	5кт	28кр	26	12кр	505	2150	506	2264	505	2155
3	11ц	8ц	24ц	26	19ц	495	1993	483	1638	484	1831
4	6кт	7кт	28кр	26	17кр	550	5106	543	3917	547	4636
5	9кт	10кт	-	26	17кр	568	4096	-	-	571	4596
6	11ц	16ц	24ц	-	19ц	-	-	-	-	534	3350
7	32ц	33ц	25ц	26	19ц	486	2027	-	-	491	2825

Таблица 4 (продолжение)

1	13	14	15	16	17	18	19	20			
Обр. 267 (КВ+Пл+Бу+Му+Гр+Ст)											
1	13кт	14кт	4кр	20	12	514	3938	507	2748	511	3504
2	13кр	24кр	-	20	12	579	5550	581	5812	578	5384
3	3кр	24кр	-	20	12	-	-	-	-	502	3628
4	3кр	14кр	2кр	20	12	451	2630	442	1053	448	2028
5	18ц	19ц	34ц	20	12	529	3609	530	2023	536	3099
6	15ц	26ц	34ц	20	12	482	2323	475	1069	480	1867
7	25ц	26ц	-	20	12	486	2385	-	-	480	1460
Обр. 127 (КВ+Пл+Му+Бу+Гр+Ст+Анд)											
1	522	3187	-	528	3308	529	4200	-	-	-	-
2	580	4237	-	562	3547	562	4760	-	-	-	-
3	579	4791	-	597	5432	-	-	596	-	4802	-
4	-	-	-	446	112	446	461	-	-	-	-
5	484	2221	-	509	2930	510	3705	-	-	-	-
6	494	1832	-	-	-	455	1022	-	-	-	-
7	503	2412	-	497	2260	498	2840	-	-	-	-
8	584	4716	-	-	-	558	4883	574	-	4348	-
9	596	5104	-	588	4742	588	4790	-	-	-	-
Обр. 176 (КВ+Пл+Бу+Му+Гр+Ст+Хл)											
1	552	2884	-	480	928	480	1443	-	-	-	-
2	527	1782	-	-	-	482	1000	-	-	-	-
3	556	2792	-	527	1920	528	2797	-	-	-	-
4	-	-	-	417	2669	418	2860	-	-	-	-
5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Обр. 250 (КВ+Пл+Хл+Бу+Гр+Ст)											
1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	580	4461	-	-	-	596	4412	-	-	-	-
3	534	2356	-	543	2603	544	3563	543	-	2597	-
4	558	2455	-	-	-	544	2957	-	-	-	-
5	501	3201	-	518	3619	-	-	519	-	3702	-
6	443	1576	-	451	1694	452	2238	-	-	-	-
7	-	-	-	498	2557	498	3197	-	-	-	-
8	-	-	-	448	536	-	-	-	-	-	-
9	-	-	-	485	1173	486	1779	-	-	-	-
Обр. 258 (КВ+Пл+Хл+Бу+Му+Гр+Ст)											
1	478	1701	-	485	1913	486	2479	485	-	1904	-
2	524	2980	-	539	3364	540	4410	539	-	3399	-
3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4	-	-	-	-	-	565	4988	-	-	-	-
5	-	-	-	-	-	461	1305	460	-	947	-
6	532	2521	-	516	2035	-	-	-	-	-	-
7	469	1828	-	459	1457	460	1910	-	-	-	-
8	600	4525	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Обр. 266 (КВ+Пл+Бу+Му+Гр+Ст)											
1	-	-	-	-	-	-	-	446	-	1335	-
2	510	2946	-	511	2940	513	3730	-	-	-	-
3	483	1680	-	436	375	437	540	-	-	-	-
4	541	3708	-	557	4200	-	-	-	-	-	-
5	573	5014	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6	-	-	-	-	-	500	3193	-	-	-	-
7	494	3324	-	473	2606	473	3141	-	-	-	-
Обр. 267 (КВ+Пл+Бу+Му+Гр+Ст)											
1	504	2384	-	532	3154	533	4056	-	-	-	-
2	571	4310	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4	448	1997	-	487	3175	488	3785	487	-	3206	-
5	528	1788	-	-	-	504	1753	-	-	-	-
6	475	1157	-	481	1264	482	1828	481	-	1345	-
7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

P , кбар

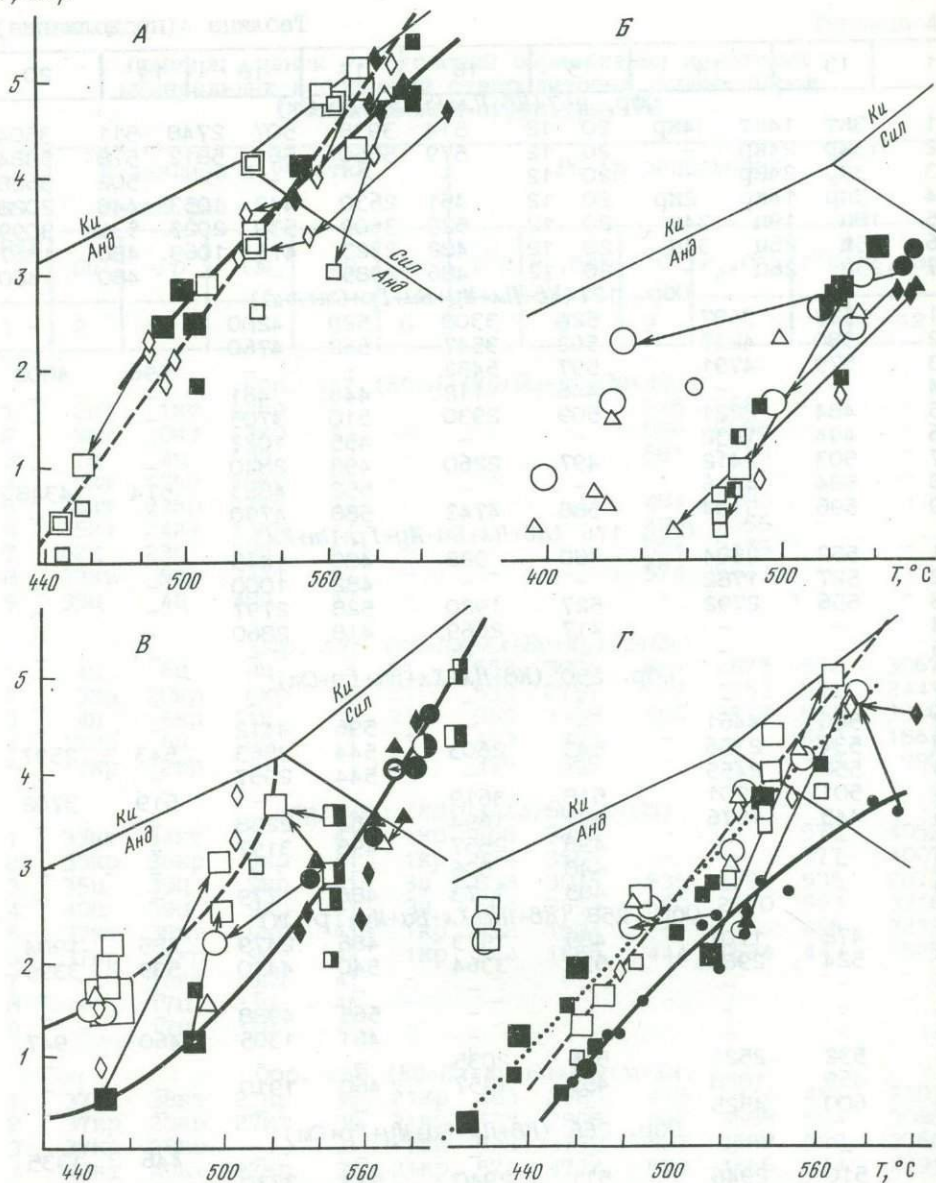
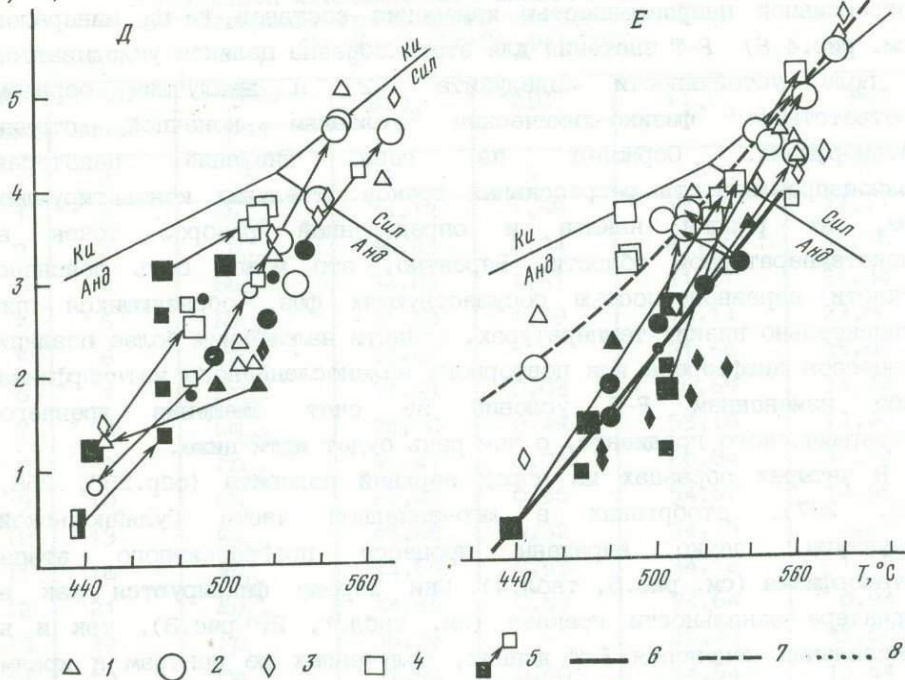


Рис. 5. P - T условия образования отдельных образцов высокоглиноземистых пород Гуляйпольской структуры

А, Б - регрессивные изменения P - T условий метаморфизма в обр. 127 (нижняя подсвета) и 176 (верхняя подсвета) соответственно; В, Г - смещение положения геотермы, зафиксированное в обр. 250 и 258 (верхняя подсвета); Д, Е - прогрессивные изменения P - T условий метаморфизма в обр. 266 и 267 (верхняя подсвета); 1-4 - геобарометры: 1 - P_1 , 2 - P_2 , 3 - P_3 и P_4 , 4 - P_4 - P_7 ; залитые значки - центры сосуществующих фаз, светлые - края, наполовину залитые - промежуточные участки, мелкие - P - T условия определены условно; 5-8 - тренды изменения P - T условий: 5 - от центров к краям, 6 - общий тренд по центрам зерен, 7 - общий тренд по краям фаз, 8 - общий тренд по центрам сосуществующих St и Gr (обр. 258)

P , кбар



$P_3=1684$, $P_4=1322$, $P_5=1760$, $P_6=1378$, $P_7=1399$ и $P_8=1432$ бар.

Нет надобности детально обсуждать процедурные вопросы вычислений, принципы выбора равновесных составов и сопоставления показаний отдельных геотермобарометров, поскольку все это не раз обсуждалось в предыдущих публикациях [10, 12, 13, 17-19, 21, 27, 31]. Отметим только, что средняя точность оценки температуры и давления составляет $\pm 20^\circ\text{C}$ и $\pm 0,4-0,6$ кбар. Для удобства сопоставления работы геотермометров и геобарометров вычисленные значения T и P (см. табл.4) не округлялись в соответствии с их точностью. Значения P и T , выходящие за пределы указанных интервалов, отбраковывались либо учитывались в дальнейших построениях условно. При этом составы минералов, по которым получены "аномальные" цифры, считались термодинамически неравновесными. Массовый расчет параметров метаморфизма пород Гуляйпольской структуры и приведенный выше пример показывают, что все ставролит-гранатовые геобарометры (P_4-P_8) дают очень близкие значения P - минимальные по P_5 и максимальные по P_6 . Поэтому в ряде случаев мы ограничились приведением лишь этих крайних величин (см. рис.5, табл.4).

Гранат-ставролит-слюдястый сланец из верхней подсветы

Гуляйпольской структуры (обр.176) является еще одним образцом с регрессивной направленностью изменения составов Fe-Mg минералов (см. рис.4,Б). P - T значения для этого образца целиком укладываются в поле устойчивости андалузита [32] и наилучшим образом соответствуют физико-химическим условиям конечной стадии метаморфизма. Обращают на себя внимание некоторая разнонаправленность регрессивных треков отдельных контактирующих фаз, их разный наклон и определенный разброс точек в низкотемпературной области. Вероятно, это может быть объяснено отчасти неравновесностью сосуществующих фаз, образующихся при относительно низких температурах, отчасти наложением более поздних процессов диафореза или повторного зеленосланцевого метаморфизма либо изменением P - T условий за счет смещения древнего геотермического градиента, о чем речь будет идти ниже.

В четырех образцах из пород верхней подсвиты (обр.250, 258, 266, 267), отобранных в юго-западной части Гуляйпольской структуры, четко выражены процессы прогрессивного этапа метаморфизма (см. рис.5, табл.4). Они хорошо фиксируются как в характере зональности граната (см. табл.1, 2, рис.3), так и в направлении изменения F - T данных, полученных по центрам и краям зерен сосуществующих минералов. Особенно ярко это видно в обр. 266, 267. Следует обратить внимание на то, что в целом более низкие значения температур и давлений, полученные по центрам отдельных зерен, образуют на P - T диаграмме обширные области, перекрывающиеся (обр.266) либо не перекрывающиеся (обр.267) полем точек P - T условий равновесия краев этих фаз. В первом случае точки краевых и центральных зон минералов дают единый, достаточно широкий и размытый тренд, подобный по характеру и положению таковому в обр.127 (см. рис.5,А,Д). Во втором случае (обр.267) края и контакты сосуществующих фаз совершенно четко фиксируют условия максимальной степени метаморфизма ставролитовых пород Гуляйпольской структуры в интервале $t=480-580^{\circ}\text{C}$ и $P=3,2-5,3$ кбар. Эти точки образуют самостоятельный F - T тренд, отличающийся от тренда центральных зон более высокими параметрами (см. рис.5,Е).

Характер и природа подобных изменений обсуждались нами ранее [19, 21, 28-30] и объясняется непостоянством во времени положения древнего геотермического градиента. Смещение геотермы Гуляйпольской структуры фиксируется и в двух промежуточных образцах (обр.250, 258), в которых отмечаются как прогрессивные, так и регрессивные треки изменения F - T условий (см. рис.5,В,Г). Соотношение наклонов "краевых" и "центральных" трендов может меняться, но направление их смещения относительно друг друга остается однозначным и более-менее выдержанным по величине: 1,0-1,5 кбар и (или) $40-60^{\circ}\text{C}$. Невелик эффект, и вряд ли он имеет

Результаты микросондовых анализов минералов из
 ставролит-гранатового сланца обр. 3-85
 (Кв+Му+Би+Гр+Ст+Анд+Тур)

№ п/п	№ анализа	Минерал	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO
1	2	3	4	5	6	7
1	1	Би _{КТ}	34,12	1,58	17,80	22,11
2	2	Гр _{КТ}	36,95	0,04	21,56	36,10
3	4	Би _Ц	34,83	1,51	21,37	21,44
4	5	Би _{КТ}	32,83	1,19	19,14	23,80
5	6	Гр _{КТ}	38,00	-	21,66	35,86
6	7	Гр _Ц	37,53	0,03	20,69	34,33
7	8	Ст _{КТ}	28,10	0,49	53,18	13,40
8	9	Гр _{КТ}	37,47	0,03	20,84	37,14
9	10	Ст _Ц	27,46	0,56	54,67	14,55
10	13	Му _{КТ}	45,68	0,32	34,15	2,28
11	18	Му _Ц	44,69	0,53	34,12	1,10
12	21	Му _{КТ}	44,95	0,59	34,64	0,94
13	22	Гр _Ц	36,96	-	20,43	35,88
14	23	Ст _{КР}	27,94	0,60	54,54	13,64
15	24	Гр _{КР}	37,02	0,04	20,94	36,21
16	25	Би _{КТ}	35,68	1,61	20,36	20,06
17	26	Ст _Ц	27,98	0,47	54,02	13,69
18	27	Би _Ц	37,15	1,65	20,70	20,27
19	29	Би _{КТ}	39,04	1,30	24,83	14,82
20	31	Гр _Ц	36,97	0,07	20,82	35,62
21	32	Би _Ц	35,35	1,88	20,06	21,18
22	33	Гр _{КТ}	37,26	-	21,06	36,55

какое-либо осязаемое значение в геологической истории района или даже в характере эволюции процессов метаморфизма на фоне последующих глобальных событий и преобразований, многомиллионных по длительности, разнообразных по сути. Однако сам факт его существования, четко установленный петрологическими методами, свидетельствует не только о точности и чувствительности разрабатываемого подхода, но и о новых возможностях метаморфической петрологии, позволяющей получать новые данные об особенностях тонких изменений в физико-химической обстановке глубинного минералообразования древнейших эпох.

Для сравнения приведем результаты подобных исследований, проведенных с обр. 3-85 близких по составу и уровню метаморфизма пород (Кременчугской зоны Ущ).

Таблица 5 (продолжение)

N п/п	MgO	MnO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	ZnO	Сумма
1	8	9	10	11	12	13	14
1	9,60	0,13	-	1,39	9,23	-	95,96
2	2,57	2,12	0,56	0,16	-	-	100,06
3	8,97	0,16	0,17	1,44	7,38	-	97,27
4	10,28	0,01	-	1,26	6,28	-	94,80
5	2,75	2,13	0,74	0,71	0,10	-	101,95
6	2,74	1,98	0,54	-	-	0,26	98,10
7	1,39	0,18	0,03	-	-	1,03	97,80
8	2,44	2,22	0,49	0,13	-	-	100,76
9	1,67	0,20	-	-	0,06	1,46	100,63
10	-	-	0,14	0,90	9,68	-	93,15
11	0,62	-	-	1,25	9,29	-	91,60
12	0,77	-	0,09	2,42	9,60	-	94,00
13	2,94	2,14	0,62	-	0,17	0,73	99,87
14	1,58	0,28	-	-	0,06	0,76	99,40
15	2,30	2,10	0,60	0,63	-	-	99,84
16	9,92	-	0,13	0,86	9,30	0,13	98,05
17	1,63	0,16	0,03	-	0,02	0,55	98,55
18	9,32	-	0,03	1,99	9,15	-	100,26
19	7,84	-	0,14	2,39	9,22	-	99,57
20	2,97	2,07	0,69	0,82	0,06	-	100,09
21	10,12	-	0,07	0,62	8,47	-	97,75
22	1,74	2,40	0,65	0,67	0,19	-	100,52

В ставролит-гранат-биотит-андалузитовом сланце (*St+Bi+Gr+And+Tur+Kv+Mu*) идиоморфные, хорошо ограненные кристаллы *St*, *Gr* и *Tur* образуют порфиробластические выделения в основной слюдясто-кварцевой массе породы. Сланец свежий, практически не затронут вторичными процессами выветривания. Составы минералов, полученные на микрозонде, приведены в табл.5,6, а *P-T* условия кристаллизации отдельных минеральных ассоциаций, участков и зон - в табл.7. На рис.6 видно принципиально иное соотношение физико-химических условий начала и конца кристаллизации неоднородных зерен сосуществующих Fe-Mg фаз по сравнению с комплексом Гуляйпольской структуры. Смещение положения тренда геотермического градиента в ходе развития процессов метаморфизма глиноземистых пород Кременчугской зоны направлено в сторону более высоких температур и относительно более низкого давления.

Кристаллохимические формулы минералов из
ставролит-гранатового сланца обр. 3-85
(Кв+Му+Бу+Гр+Ст+Анд+Тур)

№ П/П	№ анализа	Минерал	Si	Ti	Al	Fe	Mg	Mn
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	1	Бу _{КТ}	2,638	0,092	1,623	1,430	1,107	0,008
2	2	Гр _{КТ}	2,983	0,003	2,051	2,437	0,310	0,145
3	4	Бу _Ц	2,599	0,085	1,879	1,338	0,998	0,010
4	5	Бу _{КТ}	2,547	0,070	1,751	1,545	1,189	-
5	6	Гр _{КТ}	3,005	-	2,019	2,372	0,324	0,143
6	7	Гр _Ц	3,065	0,002	1,992	2,345	0,334	0,137
7	8	Ст _{КТ}	3,998	0,052	8,918	1,594	0,294	0,022
8	9	Гр _{КТ}	3,017	0,002	1,977	2,500	0,293	0,151
9	10	Ст _Ц	3,833	0,060	8,994	1,698	0,346	0,024
10	13	Му _{КР}	3,115	0,017	2,745	0,130	-	-
11	18	Му _Ц	3,083	0,028	2,774	0,063	0,063	-
12	21	Му _{КТ}	3,042	0,030	2,763	0,053	0,077	-
13	22	Гр _Ц	3,009	-	1,960	2,443	0,345	0,147
14	23	Ст _{КР}	3,913	0,063	9,002	1,597	0,330	0,033
15	24	Гр _{КР}	3,005	0,003	2,002	2,457	0,278	0,145
16	25	Бу _{КТ}	2,646	0,090	1,780	1,244	1,096	-
17	26	Ст _Ц	3,946	0,051	8,979	1,614	0,343	0,020
18	27	Бу _Ц	2,688	0,090	1,765	1,226	1,005	-
19	29	Бу _{КР}	2,746	0,069	2,059	0,872	0,822	-
20	31	Гр _Ц	2,991	0,004	1,984	2,408	0,358	0,142
21	32	Бу _Ц	2,630	0,105	1,759	1,317	1,122	-
22	33	Гр _{КР}	3,012	-	2,007	2,471	0,210	0,165

Таблица 6 (продолжение)

№ П/П	Ca	Na	K	Zn	Сумма	X ₁	X ₂	X ₃
1	10	11	12	13	14	15	16	17
1	-	0,208	0,910	-	8,017	0,382	0,493	0,261
2	0,048	0,025	-	-	8,002	0,105	0,829	0,016
3	0,013	0,208	0,703	-	7,832	0,343	0,460	0,488
4	-	0,207	0,622	-	7,914	0,383	0,498	0,298
5	0,063	0,109	0,010	-	8,044	0,112	0,817	0,022
6	0,047	-	-	0,015	7,937	0,117	0,819	0,016
7	0,005	0,204	-	0,108	14,991	0,156	0,844	-
8	0,042	0,020	-	-	8,003	0,098	0,837	0,014
9	-	-	0,010	0,151	15,116	0,169	0,831	-
10	0,010	0,120	0,842	-	6,977	-	-	0,927
11	-	0,168	0,818	-	6,996	-	-	0,923
12	0,006	0,318	0,839	-	7,119	-	-	0,918
13	0,054	-	0,018	0,044	8,020	0,115	0,817	0,018
14	-	-	0,011	0,079	15,029	0,171	0,829	-
15	0,052	0,099	-	-	8,041	0,095	0,838	0,018
16	-	0,123	0,879	0,007	7,876	0,384	0,436	0,426
17	0,004	-	0,004	0,057	15,017	0,170	0,830	-
18	0,002	0,279	0,845	-	7,901	0,361	0,442	0,467
19	0,010	0,326	0,827	-	7,732	0,320	0,340	0,805
20	0,060	0,128	0,007	-	8,081	0,120	0,811	0,020
21	0,006	0,090	0,804	-	7,832	0,382	0,449	0,389
22	0,056	0,105	0,019	-	8,046	0,072	0,851	0,019

Таблица 7

P-T условия образования Ст-Гр-Би-Андр сланца (обр.3-85), Кременчугская зона УЩ

№ П/П	N анализа и участки зерен фаз				Би-Гр равновесия				Ст-Гр равновесия			
	Би	Гр	Ст	Му	t, °C	P ₂ , бар	t, °C	P ₄ , бар	t, °C	P ₅ , бар	t, °C	P ₆ , бар
1	1кт	2кт	8кр	13кр	567	3060	569	3360	582	3682	-	-
2	1кт	9кт	8кт	13кр	548	2395	551	2902	558	3052	-	-
3	4ц	7ц	10ц	18ц	-	-	576	6168	506	3218	506	3882
4	25кт	24кт	23кт	21кт	490	2322	493	2773	457	1633	457	2034
5	29кр	33кр	23кр	21кр	-	-	-	-	401	2520	401	2607
6	27ц	22ц	26ц	18ц	549	4827	545	4233	506	2916	506	3628
7	32ц	31ц	26ц	18ц	566	5852	558	4651	519	3275	521	4122
8	5кт	6кт	8кр	13кр	600	5596	600	5753	621	6080	-	-

P , кбар

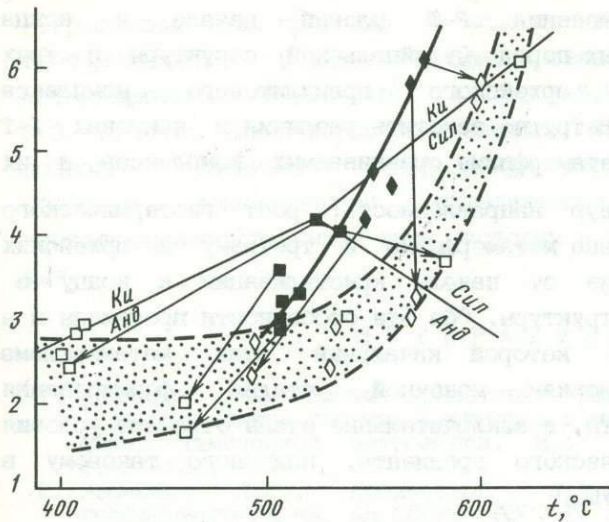


Рис.6. P - T условия образования Ст-Гр-Анб сланца (обр. 3-85) из Кременчугской зоны УЩ. Условные обозначения те же, что и на рис.5, заштрихованная область - P - T тренд по краям зерен

P , кбар

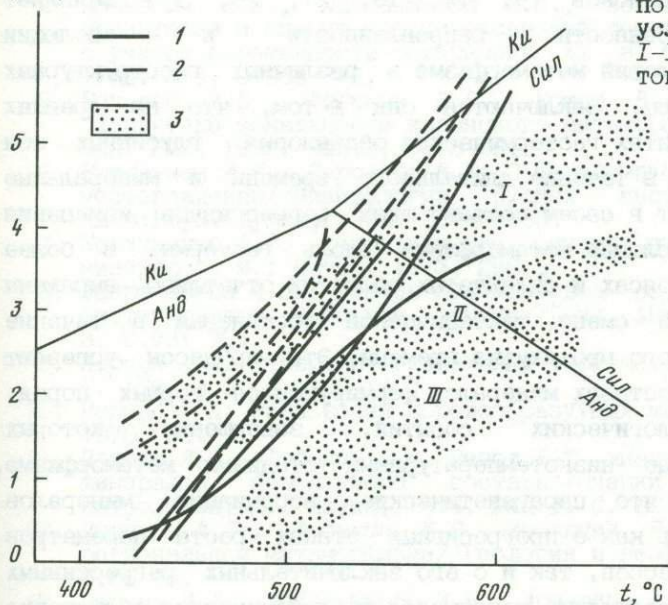


Рис.7. Сопоставление физико-химических условий метаморфизма ставролитовых сланцев Гуляйпольской структуры и архейских гранулитов юго-западной части УЩ [25]

1 - P - T тренды ставролитовых пород гуляйпольскоц свиты, построенные по центрам зерен; 2 - то же, по краям; 3 - P - T условия метаморфизма I-III этапов гранулитового комплекса УЩ

Обсуждение результатов

Приведенный выше пример Кременчугской зоны, расположенной в зоне крупного регионального разлома, в непосредственной близости от архейского гранулитового комплекса юго-западной части УЩ, свидетельствует о наложении в данном регионе двух тенденций развития геотермической обстановки, характерных для различных геоструктурных элементов земной коры. На рис.7 приведены наиболее

характерные тренды изменения P - T условий начала и конца образования глиноземистых пород Гуляйпольской структуры и трех этапов метаморфизма архейского гранулитового комплекса юго-западной части Ущ. Нетрудно заметить различия в наклонах P - T трендов разных этапов метаморфизма сравниваемых комплексов и их противоположную временную направленность: рост геотермического градиента от первого этапа метаморфизма и третьему в архейских гранулитах и его снижение от начала кристаллизации к концу в породах Гуляйпольской структуры. Обе эти особенности проявлены и в Кременчугской зоне, в которой начальный этап метаморфизма соответствует P - T условиям конечной стадии формирования пород гуляйпольской свиты, а заключительные этапы отражают условия более высокого геотермического градиента, подобного таковому в гранулитовом комплексе Ущ.

Сопоставление полученных данных о физико-химических условиях образования пород Гуляйпольской структуры с данными об эволюции параметров других районов [5, 14, 18, 21, 25, 31] выявляет характерные особенности направленности и эволюции физико-химических условий метаморфизма в различных геоструктурных элементах земной коры. Заключаются они в том, что на древних консолидированных щитах геотермическая обстановка глубинных зон остается постоянной в течение длительного времени и минеральные ассоциации фиксируют в своем составе лишь регрессивные изменения физико-химических условий метаморфизма вдоль геотермы. В более молодых подвижных поясах и складчатых областях отчетливо выражены тенденции к быстрой смене тектонической обстановки в течение относительно короткого промежутка времени. Эти процессы успевают зафиксироваться в составах минералов формирующихся горных пород. Скоротечность геологических событий, завершение которых сопровождается обычно низкотемпературными стадиями метаморфизма, приводит к тому, что парагенетические ассоциации минералов сохраняют информацию как о прогрессивных этапах роста параметров метаморфических процессов, так и о его заключительных регрессивных ступенях. При этом постоянно меняющаяся геодинамическая обстановка района накладывает свой отпечаток на общий фон сложных межфазовых отношений минералов, формирование их химической неоднородности в соответствии с вариациями P - T условий кристаллизации.

В геологической истории Гуляйпольской структурной зоны Ущ отчетливо выделяются прогрессивный и регрессивный этапы метаморфизма на уровне зеленосланцевой и эпидот-амфиболитовой фаций. Прогрессивные изменения высокоглиноземистых пород комплекса сопровождались смещением древнего геотермического градиента в область более высокого давления и относительно более низких температур и протекали в интервалах $t=420-600^{\circ}\text{C}$ и $P=0,3-5,8$ кбар.

Регрессивный этап проходил в области относительно пониженного геотермического градиента. Зафиксировано схождение параметров метаморфизма от $t=560-610^{\circ}\text{C}$ и $P=3,5-5,5$ кбар до $400-450^{\circ}\text{C}$ и $0,3-1,0$ кбар. Такой характер развития метаморфических процессов позволяет сравнивать Гуляйпольскую структурную зону скорее с областью докембрийской складчатости, чем с участком консолидированной земной коры, которым в целом является Украинский щит.

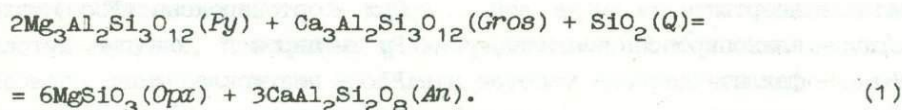
ЛИТЕРАТУРА

1. Аранович Л.Я. Биотит-гранатовые равновесия в метапелитах. 1. Термодинамика твердых растворов и минеральных реакций // Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1983. Вып. 11. С. 121-136.
2. Аранович Л.Я., Подлесный К.К. Гранат-плагиоклазовый геобарометр // Докл. АН СССР. 1980. Т. 251, № 5. С. 1216-1219.
3. Аранович Л.Я., Федькин В.В. Особенности изменения P - T параметров метаморфизма Западных Карпат // XIV конгр. КБГА. София, 1989. Т. 1. С. 251-254.
4. Аранович Л.Я., Лаврентьева И.В., Косякова Н.А. Биотит-гранатовый и биотит-ортопироксеновый геотермометры: калибровка с учетом переменности содержания Al в биотите // Геохимия. 1988. № 5. С. 668-676.
5. Баняров А.Б., Федькин В.В., Котов В.А., Котова Л.С. О характере зональности каспского метаморфического комплекса // Зап. ВМО. 1989. Вып. 5. С. 13-26.
6. Каталенец А.И., Пирогова В.В. О метасоматозе на Гуляйпольском месторождении // Минералогия рудных месторождений Украины. Киев: Наук. думка, 1964. С. 149-160.
7. Коржинский Д.С. Теоретические основы анализа парагенезисов минералов. М.: Наука, 1973. 288 с.
8. Лаврентьева И.В., Перчук Л.Л. Фазовое соответствие в системе биотит-гранат: Эксперим. данные // Докл. АН СССР. 1981. Т. 260, № 3. С. 731-734.
9. Перчук Л.Л. Ставролит-гранатовый термометр // Там же. 1969. Т. 186, № 6. С. 1405-1407.
10. Перчук Л.Л. Равновесия породообразующих минералов. М.: Наука, 1970. 301 с.
11. Перчук Л.Л., Федькин В.В. Вывод P - T диаграмм для равновесий минералов переменного состава // Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1974. Вып. 4. С. 162-175.
12. Перчук Л.Л., Федькин В.В. Эволюция P - T параметров при региональном метаморфизме // Геология и геофизика. 1986. № 7. С. 65-69.
13. Перчук Л.Л., Лаврентьева И.В., Аранович Л.Я., Подлесный К.К. Биотит-гранат-кордиеритовые равновесия и эволюция метаморфизма. М.: Наука, 1983. 196 с.
14. Покровский А.В., Федькин В.В., Кусельман А.Ф. Термодинамический режим и условия формирования метаморфической толщи гор Каракатау (Южный Нуратау, Западный Узбекистан) // Узб. геол. журн. 1986. № 2. С. 3-13.
15. Федькин В.В. Устойчивость минералов в системе $\text{FeO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O-O}_2$ // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1971. № 6. С. 88-101.
16. Федькин В.В. Ставролит: Состав, свойства, парагенезисы, условия образования. М.: Наука, 1975. 272 с.
17. Федькин В.В. Неравновесные минеральные ассоциации как показатель метаморфической эволюции алюмосиликатных комплексов // Геология метаморфических комплексов. Свердловск:

- Свердл. горн. ин-т, 1982. С. 63-71.
18. Федькин В.В. Эволюция метаморфизма древнейших толщ Северного Памира// Докл. АН СССР. 1982. Т.268, № 1. С.175-180.
 19. Федькин В.В. Геотермобарометрия метапелитовых комплексов и проблема эволюции метаморфизма// Экспериментов решении актуальных задач геологии. М.: Наука, 1986. С. 183-200.
 20. Федькин В.В., Аранович Л.Я. Новая термодинамическая модель ставролит-гранатового геотермометра// Докл. АН СССР. 1989. Т.308, № 6. С.1446-1450.
 21. Федькин В.В., Данилович Ю.Ф. Термодинамический режим метаморфизма докембрийских пород Раховских гор// Там же. 1986. Т.291, № 1. С.191-196.
 22. Федькин В.В., Данилович Ю.Ф. Физико-химические условия метаморфизма белопотокской свиты Украинских Карпат// XIV конгр. КБГА. София, 1989. Т.1. С.274-278.
 23. Федькин В.В., Яковлева Л.Ю. К вопросу об использовании силиката глинозема в петрологических исследованиях// Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1983. Вып.11. С. 137-142.
 24. Федькин В.В., Гурнис А.В., Яковлева Л.Ю. Термодинамические условия образования древнейших метаморфических толщ Северного Памира// Там же. С.320-366.
 25. Федькин В.В., Лаврентьева И.В., Венедиктов В.М. Структурно-метаморфическая эволюция гранулитового комплекса юго-западной части Украинского щита// Кристаллическая кора в пространстве и времени: Докл. сов. геологов на XXVIII Междунар. геол. конгр. М.: Наука. 1989. Т.14. С.15-29.
 26. Aranovich L.Ya., Podlesskii K.K. Geothermobarometry of high-grade metapelites: simultaneously operating reactions// Geol. Soc. London. Spec. Publ. 1989. № 43. P.45-61.
 27. Fed'kin V.V. Chemical inhomogeneity in minerals and evolution of metamorphism// Morphology and phase equilibria of minerals - IMA, 1982. Sofia, 1986. P.323-332.
 28. Fed'kin V.V. The peculiarities of metamorphism of some ancient fold-belt complexes// Intern. Symp. Geochem. and Miner. Proterozoic Mobile Belts. Tianjin (China), 1988. P.26.
 29. Fed'kin V.V. Hydrothermal staurolite equilibria: interconsistent evaluations of the temperature, pressure and water fugacity// III Intern. Symp. Hydrothermal Reactions. Frunze, 1989. P.76.
 30. Fed'kin V.V. Physico-chemical conditions of metamorphism of the ancient fold-belt complexes// Precambrian continental crust and its economic resources. Springer, 1989. P.
 31. Ferchuk L.L., Aranovich L.Ya., Podlesskiy K.K. et. al. Precambrian granulites of the Aldan shield, Eastern Siberia, USSR// J. Metamorph. Geol. 1985. Vol.3. P.265-310.
 32. Salje E. Heat capacities and entropies of andalusite and sillimanite: The influence of fibrolitiation on the phase diagram of the Al_2SiO_5 polymorphs// Amer. Miner. 1986. Vol.71. P.1366-1371.

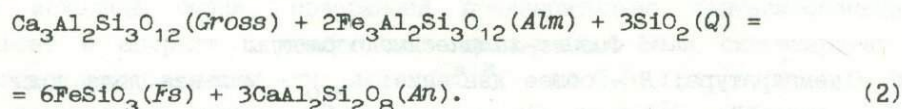
А.А.ГРАФЧИКОВ, В.И.ФОНАРЕВ
 ГРАНАТ-ОРТОПИРОКСЕН-ПЛАГИОКЛАЗ-КВАРЦЕВЫЙ-ГЕОБАРОМЕТР
 (ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ КАЛИБРОВКА)

Для оценки давления при гранулитовом метаморфизме в настоящее время наиболее широко используется геобарометр, основанный на равновесии граната, ортопироксена, плагиоклаза и кварца. Первая попытка калибровки этого геобарометра была предпринята в 1975 г. Б.Вудом [37]. С использованием высокотемпературных экспериментов [24, 26] автором была рассчитана константа реакции:

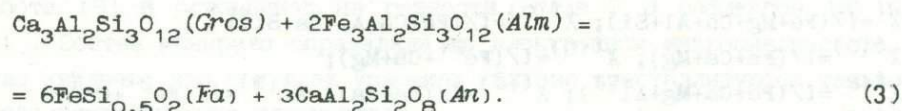


Позднее эти же эксперименты были положены в основу геобарометра, предложенного в [36]. Развитие термодинамики минеральных равновесий, в частности термодинамики минералов-твердых растворов, нашло отражение в появлении еще четырех вариантов геобарометра, основанных на реакции (1) [28, 32, 33, 1, 14]¹.

В работе [15] предложены геобарометр отвечающий равновесию



Он получен с использованием оригинальных экспериментальных данных для реакции



Минимальное равновесие (2) было использовано также при выводе геобарометров [32, 33, 27].

Следует отметить, что, несмотря на обилие различных вариантов гранат-ортопироксен-плагиоклаз-кварцевого геобарометра, все они основаны на практически одних и тех же, сравнительно ограниченных

¹ В работе [34] уточнен барометр [28]. Однако различия в оценках давления столь незначительны (менее 0,3 кбар), что не позволяют говорить о новом варианте.

экспериментальных данных. При этом корректность использованных термодинамических зависимостей и моделей твердых растворов минералов ни в одном случае не проверена прямыми экспериментальными исследованиями ассоциации гранат+ортопироксен+плаггиоклаз+кварц. Поэтому главной целью настоящей работы является прямая экспериментальная калибровка гранат-ортопироксен-кварцевого геобарометра.

Условные обозначения

Минералы

<i>Alm</i> - алмадин	<i>OFs</i> - ортоферросилит (<i>Fbca</i>)
<i>Amph</i> - амфибол	<i>Ol</i> - оливин
<i>An</i> - анортит	<i>Opx</i> - ортопироксен (<i>Fbca</i>)
<i>Cpx</i> - клинопироксен	<i>Py</i> - пироп
<i>Fa</i> - фаялит	<i>Pl</i> - плаггиоклаз
<i>Gr</i> - гранат	<i>Q</i> - кварц
<i>Gross</i> - гроссуляра	<i>Spes</i> - спессартин
<i>Hz</i> - герцинит	<i>Wo</i> - волластонит
<i>L</i> - стекло (расплав)	

Буферные смеси

<i>FM</i> - железо + магнетит;	<i>NNO</i> - NiO + Ni;
<i>QFM</i> - кварц + фаялит + магнетит	<i>WM</i> - вюстит + магнетит

Физико-химические параметры

T - температура; *P* - общее давление; n_{H_2O} - мольная доля воды во флюиде; G^{EX} - избыточная свободная энергия смешения; a_M^{ϕ} - активность минерала *M* в фазе ϕ ; γ_M^{ϕ} - коэффициент активности.

Мольные доли

$$\begin{aligned}
 X^i &= i / (\text{Fe} + \text{Mg} + \text{Ca} + \text{Al} + \text{Si}); & X^{i(a)} &= i / (\text{Fe} + \text{Ca} + \text{Al} + \text{Na} + \text{Si}); \\
 X^{i(o)} &= i / (\text{Fe} + \text{Ca} + \text{Mg}); & X^{i(b)} &= i / (\text{Fe}^{2+} + \text{Ca} + \text{Mg}); \\
 X^{i(z)} &= i / (\text{Fe} + \text{Ca} + \text{Mg} + \text{Al}^{\text{VI}}); & X^{i(d)} &= i / (\text{Fe} + \text{Ca}); & X^{i(e)} &= i / (\text{Fe}^{2+} + \text{Ca}); \\
 X^{i(j)} &= i / (\text{Ca} + \text{Na}); & X^{i(s)} &= i / (\text{Ca} + \text{Na} + \text{K}); & X^{i(u)} &= i / (\text{Fe}^{2+} + \text{Mg} + \text{Ca} + \text{Mn}); \\
 X^{i(k)} &= i / (\text{Fe} + \text{Mg} + \text{Ca} + \text{Mn} + \text{A}),
 \end{aligned}$$

где *i* - Fe, Fe²⁺, Mg, Ca, Al, Al^{VI}, A, Si, Na; Fe = Fe²⁺ + Fe³⁺; Fe²⁺(*Gr*) = Fe - (2 - Al); Al^{VI} = Al/2; A = (Al - (Na - Cr) - 2Ti)/2.

Параметры статистической обработки

n - количество усредненных анализов; σ - среднеквадратичная ошибка усреднения.

Wo - Wood, 1975 [37]; We - Wells, 1979 [36]; NP - Newton, Perkins, 1982 [28]; BWB - Bohlen et al., графический вариант [15]; PC - Perkins, Chipera, 1985 [32,33]; AK - Авченко, Кузнецова, 1988 [1]; AP - Aranovich, Podlesskii, 1989 [14]; MEA - Moecher et al., 1988, графический вариант [27]; GF - настоящая работа.

Техника и методика экспериментов

Экспериментальные исследования при давлении до 6 кбар проводили на гидротермальных установках внешнего нагрева. При более высоких давлениях использовали газовую аппаратуру. В обоих типах установок точность регулирования измерения температуры была не хуже $\pm(5-10)^\circ$, давления ± 100 бар. Более подробно экспериментальная техника описана в [7, 12 и др.]. Все эксперименты выполняли в золотых ампулах, помещаемых в безградиентные ($2-5^\circ$) зоны сосудов высокого давления. Опыты проводили методом минеральной ассоциации с предварительно синтезированными фазами.

Синтез исходных Gr, Cpx, Opx, Q, Wo и An описан ранее [5,6]. Герцинит был синтезирован из оксалата железа и гидроокиси алюминия в золотых ампулах при $T = 750^\circ\text{C}$, $P = 1$ кбар с буфером FM. Длительность синтеза 7 сут.

При синтезе плагиоклазов использовали окись кальция, гидроокись алюминия, оксалат натрия и окись кремния, осажденную из этилортосиликата. Небольшая часть плагиоклазов была синтезирована из исходной смеси, содержащей предварительно синтезированные альбит и анортит в необходимых пропорциях. Были синтезированы плагиоклазы следующих составов ($X^{\text{Ca(ж)}}$): 1; 0,8; 0,1; 0,08; 0,04 и 0. Температура синтеза варьировала от 400 до 900 $^\circ\text{C}$, давление - от 1 до 5 кбар и длительность - от 4 до 20 сут. Степень упорядоченности синтезированных плагиоклазов определяли рентгенодифракционным методом по зависимости, предложенной в работе [8] и основанной на разности углов 2θ рефлексов 131 и 131 $^-$. Состав минерала определяли на электронном микроанализаторе. Было найдено, что при всех условиях синтеза кристаллизуются только слабо упорядоченные плагиоклазы.

Экспериментальные исследования проводили в системах FeO-MgO-CaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O-CO₂ (FMCAS) и FeO-CaO-Na₂O-Al₂O₃-SiO₂-H₂O-CO₂ (FCNAS). В первой системе были определены равновесные составы Gr и Opx в ассоциации с Cpx, An и Q, во второй - составы сосуществующих Gr и Pl в ассоциации с Fa. Основные методические особенности экспериментов аналогичны описанным нами ранее [6].

Таблица 1

Параметры опытов с ассоциацией $Gr+Opx+Cpx+An+Q$ в системе $FeO-MgO-CaO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O-CO_2$

N П/П	N ОПЫТА	T, °C	P, бар	n _{H₂O}	Дли- тель- ность, r	Бу- фер	Валовой состав исходной смеси			
							X ^{Fe}	X ^{Mg}	X ^{Ca}	X ^{Al}
1	1037	900	6860	0,15	17	QFM	0,20	0,09	0,09	0,06
2	1038	900	6860	0,15	17	QFM	0,18	0,10	0,08	0,06
3	1146*	900	6860	0,25	17	QFM	0,23	0,10	0,09	0,05
4	1017**	850	6860	0,5	20	QFM	0,18	0,07	0,09	0,06
5	1018	850	6860	0,5	20	QFM	0,22	0,10	0,08	0,06
6	1159	850	6860	0,5	17	QFM	Продукты оп. 1017			
7	1160*	850	6860	0,5	17	QFM	0,20	0,11	0,12	0,04
8	1130*	800	6860	0,25	48	NNO	0,21	0,10	0,08	0,06
9	1143*	800	6860	0,25	48	NNO	0,16	0,15	0,12	0,04
10	1088	750	6860	0,25	70	NNO	0,20	0,11	0,08	0,05
11	1110	750	6860	0,25	90	NNO	0,20	0,11	0,08	0,05
12	1144	750	6860	0,25	72	NNO	0,20	0,11	0,08	0,05
13	1145***	750	6860	0,25	72	NNO	0,18	0,11	0,11	0,04
14	1173**	750	6860	0,25	90	NNO	Продукты оп. 1145			
15	1090*	830	6270	0,5	20	QFM	0,23	0,10	0,11	0,03
16	1091	830	6270	0,5	20	NNO	0,18	0,10	0,09	0,05
17	1161	830	6270	0,5	48	NNO	Продукты оп. 1091			
18	1162*	830	6270	0,5	48	NNO	0,20	0,09	0,11	0,04
19	984	860	5880	0,5	24	QFM	0,23	0,07	0,09	0,07
20	1066	860	5880	0,5	24	QFM	0,22	0,09	0,11	0,04
21	1095*	860	5880	0,5	20	QFM	0,23	0,09	0,11	0,04
22	1096	860	5880	0,5	20	QFM	0,22	0,08	0,07	0,06
23	1133***	780	5880	0,25	70+48	NNO	0,21	0,10	0,08	0,06
24	1148**	780	5880	0,25	48	NNO	0,21	0,10	0,08	0,06
25	1165*	780	5880	0,25	90	NNO	0,21	0,10	0,09	0,04
26	1187	780	5880	0,25	72	NNO	Продукты оп. 1165			
27	1188**	780	5880	0,25	72	NNO	Продукты оп. 1148			
28	808	800	4900	1	72	QFM	0,22	0,09	0,11	0,05
29	898**	800	4900	1	96	QFM	0,20	0,07	0,13	0,05
30	1050***	800	4900	0,5	72	NNO	0,22	0,09	0,10	0,04
31	1141***	660	4900	0,25	310	NNO	0,22	0,11	0,10	0,06
32	1270**	660	4900	0,25	240+ +240	NNO	0,19	0,10	0,08	0,07
33	1271	660	4900	0,25	310	NNO	Продукты оп. 1141			

Примечание. Исходная смесь всегда содержала Gr , Cpx , Opx , An , Q .
Кроме того, в ряде опытов присутствовал Ol (*),
 $Anph$ (**), или обе фазы (***)

Исходя из задач исследования, в системе $FMCAS$ соотношение исходных минералов (табл.1) подбиралось с таким расчетом, чтобы в продуктах экспериментов сохранялась дивариантная ассоциация Gr , Cpx , Opx , An , Q . С этой же целью в ряде случаев дополнительно использовали $Anph$ или Ol , которые за редким исключением (оп.1144) в процессе опыта полностью разлагались. При исследовании системы $FCNAS$ в исходную смесь вместе с Gr , Pl , Fa и Q нередко добавлялись Cpx ,

Таблица 2

Параметры экспериментов в системе
 $\text{FeO}-\text{CaO}-\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ при $P=4900$ бар

N опы- та	T, °C	Дли- тель- ность r	$n_{\text{H}_2\text{O}}$	Фазовый состав исходной смеси			Валовой состав исходной смеси			
				Gr	Hc	окс. Na	$X^{\text{Fe}}(a)$	$X^{\text{Ca}}(a)$	$X^{\text{Al}}(a)$	$X^{\text{Na}}(a)$
1296	710	192	1	-	+	-	0,207	0,089	0,098	0,022
1297	710	192	1	-	-	+	0,217	0,106	0,095	0,026
1313	710	120	1	Продукты оп.1296						
1314	710	120	1	Продукты оп.1297						
1319	710	192	1	+	-	+	0,189	0,085	0,084	0,025
1320	710	24	1	-	+	-	0,194	0,106	0,108	0,023
1321	710	192	1	-	+	-	0,241	0,061	0,084	0,021
1328	710	192	1	+	-	+	0,199	0,094	0,083	0,023
1333	710	144	1	Продукты оп.1319						
1334	710	144	1	Продукты оп.1320						
1336	710	216	1	Продукты оп.1328						
1352	710	120	1	Продукты оп.1321						
1263	760	96	1	+	-	-	0,189	0,106	0,098	0,024
1263	760	96	1	+	-	-	0,189	0,106	0,098	0,024
1280	760	96	1	+	-	-	0,189	0,106	0,098	0,024
1288	760	96	1	+	+	-	0,206	0,112	0,114	0,020
1299	760	120	1	+	-	+	0,217	0,106	0,095	0,026
1310	760	144	1	-	+	-	0,281	0,120	0,133	0,030
1316	760	120	1	+	+	-	0,208	0,127	0,124	0,023
1318	760	120	0,5	-	-	+	0,200	0,070	0,094	0,027
1349	760	120	0,5	Продукты оп.1318						
1301	810	96	1	+	-	+	0,184	0,130	0,100	0,025
1323	810	96	0,5	+	+	-	0,208	0,127	0,124	0,023
1329	810	96	1	Продукты оп.1301						
1339	810	96	0,5	Продукты оп.1223						

Примечание. В исходной навеске всегда присутствуют Gr, Pl, Q и Fa за исключением оп.1310, где отсутствует Q; окс. Na - $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Во всех опытах с $n_{\text{H}_2\text{O}}=1$ использован буфер WM с небольшим количеством парафина; с $n_{\text{H}_2\text{O}} = 0,5-QFM$.

герцинит и стандартный реактив $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (табл.2). Это было необходимо для получения валового состава смеси, обеспечивающего сохранение в продуктах опытов изучаемой ассоциации Gr, Pl, Fa.

Определение составов минералов в продуктах опытов проводили на электронном микроанализаторе с применением энергодисперсионного спектрометра. Использовали методику съемки микрочастиц на бериллиевой подложке. Точность определения составляла $\pm(1-3)$ отн.% при содержании элемента более 2-3 мас.% и $\pm(5-10)$ отн.% и более при меньшем содержании. В качестве эталонов использовали чистые окислы и минералы известного состава. Всего в ходе исследования было выполнено более 800 анализов отдельных зерен. Полученные

результаты показали существенную композиционную неоднородность фаз в продуктах экспериментов, что значительно усложняло выделение равновесных составов. Нередко наблюдалось также образование сростков зерен различных минералов. Это приводило к появлению "фиктивных" составов после рентгеноспектрального микроанализа. Во многих случаях такие анализы характеризовались нереальным (с точки зрения кристаллохимии и параметров эксперимента) содержанием отдельных компонентов в минералах. Поэтому эти аномальные составы отбраковывали и в дальнейшем не рассматривали. Исключение составили сростки с кварцем, поскольку примесь кремнезема не влияет на соотношение остальных компонентов в минералах. Нереально высокое содержание Na_2O , например, фиксировалось, как правило, в гранатах (система *FCNAS*). Это могло быть связано как с "фиктивностью" состава (сростки граната и плагиоклаза), так и с приборными ошибками (высокое фоновое содержание Na_2O). Поэтому все анализы с содержанием Na_2O более 2 мас. % отбраковывали, а остальные считали удовлетворительными, если в пределах точности съемки они отвечали стехиометрическому соотношению катионов Fe, Ca и Al. Завышение содержания натрия происходило также и в плагиоклазах, особенно при рентгеноспектральном анализе мелких частиц. Специальные исследования с синтетическими и тонкоизмельченными природными образцами показали, что ошибки в основности плагиоклаза при этом могут достигать 2-3 мол. %. Поэтому надежность получаемых данных нами контролировалась путем их пересчета с учетом стехиометрии минерала, которая требует соблюдения соотношений (при расчете на 8 атомов кислорода)

$$0,5\text{Ca}^{2+} + \text{Al} + 1,5 \text{Si} = 5,5 \quad (4)$$

и

$$\text{Ca}/(\text{Ca}+\text{Na}) = (\text{Ca}+\text{Al}-1)/2. \quad (5)$$

В случае заметных искажений соотношения (4) его приводили к теоретическому значению путем введения поправочного коэффициента. Количество Na в этом случае рассчитывали в виде разницы между теоретическим стехиометрическим содержанием катионов и суммой Ca, Al и Si. Анализ плагиоклаза при таком подходе считался удовлетворительным, если различия в выражении (5) не превышали 0,015. С учетом этого же соотношения (5) корректировали также содержание Si в анализах плагиоклазов в случае его заметного завышения. При этом, естественно, проводили повторные пересчеты формульного количества всех компонентов, включая Na. Проверка показала, что такая процедура вполне правомочна за исключением присутствия в плагиоклазах механической примеси других фаз и,

следовательно, дополнительных катионов Si, Fe, Ca или Al. В этих случаях пересчет может привести к неконтролируемым ошибкам в содержании анортитовой составляющей, т.е. к "фиктивным" составам. Возможность появления таких анализов, так же как и обычное присутствие в продуктах опытов неравновесных по составу новообразованных фаз, предъявляет особые требования к критериям выделения реальных равновесных составов сосуществующих минералов. Для более надежного установления равновесных соотношений в продуктах опытов при каждой температуре и давлении нами обычно проводилось несколько экспериментов, отличающихся составом и соотношением исходных минералов, длительностью, флюидом. В ряде случаев исходная смесь содержала миналы двух резко различных составов (оп. 1130, 1090, 1066, 1095, 1148, 1188, 1263, 1280); практиковалось также проведение экспериментов в две стадии [11] с закалкой образца и перезарядкой ампулы после первой стадии.

Результаты каждого эксперимента статистически обрабатывали с выделением значимо различающихся групп анализов. За равновесные принимали средние значения из этих групп (или анализы отдельных зерен), наиболее близко совпадающие в продуктах разных экспериментов (в том числе и проведенных с разных сторон) при одних и тех же T - P параметрах.

Обсуждение результатов экспериментов

В табл.3 и на рис.1 приведены составы ортопироксена и граната, выделенные в качестве равновесных в продуктах каждого эксперимента, проведенного в системе $FMCA$ S. Следует отметить, что отбор составов фаз, наиболее соответствующих равновесным, проводили уже на стадии микронзондового анализа, при котором отыскивали зерна наиболее совершенной формы, с соотношением компонентов, близким к стехиометрии, и заметно отличающихся по составу от исходных. Ввиду малого размера выделений клинопироксена состав его уверенно определить пока не удалось. Точность представленных в табл.3 данных близка допустимой погрешности анализов и составляет для ортопироксена $\pm 0,02$ (по $X^{\text{Fe}(2)}$) и $\pm 0,015$ (по $X^{\text{Al}^{\text{VI}}(2)}$ и $X^{\text{Ca}(2)}$); для граната она соответствует $\pm 0,02$ (по $X^{\text{Fe}(6)}$) и $\pm 0,025$ (по $X^{\text{Ca}(6)}$). Почти постоянный дефицит Al в гранате позволил предположить наличие в нем трехвалентного железа. Была сделана оценка количества этого железа, исходя из стехиометрии минерала и допущения, что Fe^{3+} замещает только Al при отношении $(\text{Al} + \text{Fe}^{3+}) / (\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+} + \text{Mg} + \text{Ca} + \text{Al}) = 0,4$. Как следует из табл.3, такая оценка показала, что соотношение двух- и

² При пересчете примесь Fe (до 2 мас.%) в плагиоклазе суммировалась с Ca.

Таблица 3

Результаты экспериментов с ассоциацией $Gr+Opx+Cpx+An+Q$
в системе $FeO-MgO-CaO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O-CO_2$

N П/П	No опыта	Состав исходных минералов				
		<i>Gr</i>	<i>Cpx</i>	<i>Opx</i>	<i>Amph</i>	<i>Ol</i>
		$X^{Fe}(\sigma)$	$X^{Fe}(\varepsilon)$	$X^{Fe}(\varepsilon)$	$X^{Fe}(\varepsilon)$	$X^{Fe}(\sigma)$
1	2	3	4	5	6	7
1	1037	0,92	0,5	0,3	-	-
2	1038	0,92	0,2	0,4	-	-
3	1146	0,00	0,25	0,68	-	0,7
4	1017	0,95	0,35	0,78	0,37	-
5	1018	0,95	0,5	0,4	-	-
6	1159	Продукты оп. 1017				
7	1160	0,00	0,25	0,77	-	0,3
8	1130	0,95	0,15	{0,3 0,78	0,37	-
9	1143	0,00	0,45	0,2	-	0,9
10	1088	0,93	0,2	0,4	-	-
11	1110	0,93	0,4	0,4	-	-
12	1144	Продукты оп. 1110				
13	1145	0,00	0,3	0,58	0,37	0,7
14	1173	Продукты оп. 1145				
15	1090	0,08	0,3	{0,4 0,8	-	1,0
16	1091	0,93	0,35	0,4	-	-
17	1161	Продукты оп. 1091				
18	1162	0,00	0,5	0,58	-	0,7
19	984	0,98	0,55	0,6	-	-
20	1066	0,08	0,2	{0,6 0,8	-	-
21	1095	0,08	0,3	{0,4 0,8	-	1,0
22	1096	0,95	0,5	0,4	-	-
23	1133	0,95	0,15	0,3	0,37	0,85
24	1148	0,95	0,15	{0,78 0,3	0,37	-
25	1165	0,00	0,45	0,49	-	0,8
26	1187	Продукты оп. 1165				
27	1188	Продукты оп. 1148				
28	808	0,93	0,5	0,5	-	-
29	898	0,92	0,3	0,8	0,37	-
30	1050	0,08	0,49	0,6	0,37	1,0
31	1141	0,54	0,5	0,7	0,37	0,5
32	1270	0,94	0,35	0,4	0,37	-
33	1271	Продукты оп. 1141				

Примечание. 1. В исходных гранатах $Mg=0$. В исходных *Opx* $Al=0$ и $Ca=0$, за исключением оп. 1146, 1160, 1145, 1162 и 1165, где $X_{Ca}(\varepsilon)=0,02-0,03$. В исходных *Cpx* $X_{Ca}(\varepsilon)=0,5$ и $Al=0$, за исключением оп. 984 и 1050, где $X_{Ca}(\varepsilon)=0,45$, $Al=0$ и оп. 809, где $X_{Ca}(\varepsilon)=0,45$.

Таблица 3 (продолжение)

N П/П	Состав новообразованных фаз							
	Gr				Opx			
	$X_{Fe^{2+}}(\beta)$	$X_{Ca}(\beta)$	Fe^{3+}/Fe^{2+}	n	$X_{Fe}(z)$	$X_{Ca}(z)$	$X_{Al^{VI}}(z)$	n
8	9	10	11	12	13	14	15	
1	0,593	0,276	0,006	3	0,580	0,042	0,014	1
2	0,615	0,236	0,036	2	0,590	0,044	0,025	3
3	0,621	0,223	0,063	2	0,601	0,050	0,022	5
4	0,621	0,222	0,080	3	0,547	0,031	0,031	1
5	0,609	0,243	0,042	3	0,555	0,039	0,020	4
6	0,613	0,250	0,070	3	0,560	0,036	0,018	3
7	0,606	0,191	0,052	3	0,550	0,048	0,024	5
8	0,582	0,241	0,171	2	0,537	0,026	0,028	4
9	0,526	0,259	0,129	1	0,500	0,046	0,036	2
10	0,583	0,253	0,051	4	0,510	0,044	0,021	4
11	0,597	0,258	0,074	2	0,467	0,029	0,020	5
12	0,572	0,257	0,137	1	0,501	0,026	0,014	3
13	0,573	0,209	0,051	3	0,478	0,024	0,020	7
14	0,587	0,269	0,015	2	0,500	0,036	0,013	3
15	0,571	0,264	0,044	2	0,482	0,030	0,031	5
16	0,605	0,291	0,031	2	0,601	0,042	0,016	6
17	0,604	0,292	0,036	5	0,601	0,038	0,017	2
18	0,602	0,311	0,073	3	0,597	0,043	0,022	6
19	0,623	0,256	0,036	2	0,613	0,047	0,014	2
20	0,647	0,274	0,000	1	0,666	0,054	0,020	4
21	0,639	0,264	0,038	3	0,672	0,036	0,019	
22	0,641	0,290	0,059	1	0,675	0,047	0,017	4
23	0,663	0,236	0,005	2	0,690	0,037	0,027	4
24	0,626	0,200	0,014	2	0,573	0,038	0,027	3
25	0,564	0,184	0,032	1				
26	0,643	0,300	0,007	1	0,582	0,055	0,007	1
27	0,621	0,262	0,002	3	0,581	0,042	0,016	9
28	0,629	0,255	0,017	2				
29	0,663	0,263	0,023	2	0,716	0,039	0,013	3
30	0,716	0,235	0,000	2	0,714	0,043	0,018	2
31	0,663	0,272	0,024	3	0,664	0,040	0,024	2
32	0,615	0,301	0,090	3	0,700	0,038	0,013	3
33	0,597	0,310	0,083	3	0,616	0,038	0,012	3
34	0,583	0,322	0,080	3	0,552	0,050	0,002	1
35					0,617	0,046	0,027	3

$X_{Al^{IV}}(z) = 0,03$. В исходных *Анрл* $X_{Ca}(z) = 0,2$; $X_{Al^{VI}}(z) = 0,05$.
 Исходные 01 представлены рядом фаялит-форстерит $X_{Ca}(z) = 0$.
 2. В опытах, где не приведен состав *Орх*, выделить равновесные составы не удалось.

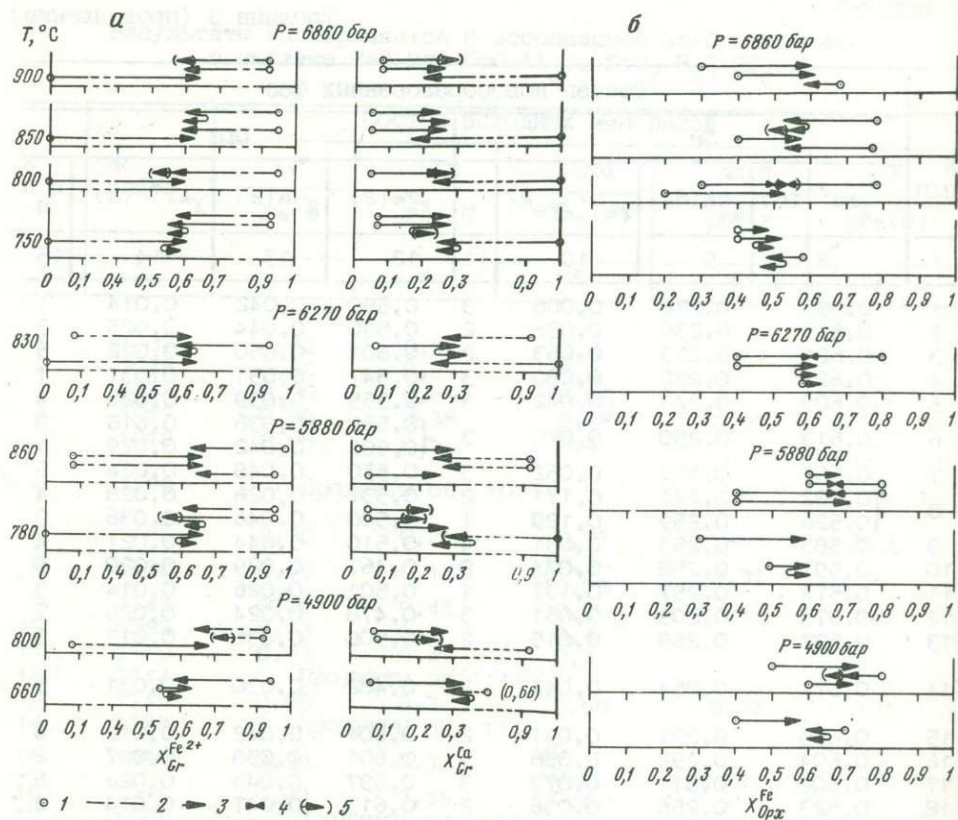


Рис.1. Изменение составов граната (а) и ортопироксена (б) в ассоциации с Cr_x , Al и Q в ходе экспериментов в системе $FeO-MgO-CaO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O-CO_2$

1 - составы исходных минералов; 2 - изменение составов минералов в процессе опытов; интервал неопределенности составов новообразованных фаз; 3 - при исходном минерале одного состава, 4 - при исходном минерале двух составов; 5 - составы новообразованных фаз, исключенные из статистической обработки при оценке равновесных составов

трехвалентного железа в гранатах заметно колеблется даже в опытах при постоянных T - P параметрах. Это отражает, по-видимому, как возможные аналитические ошибки, так и отсутствие полного равновесия по этому компоненту в продуктах опытов. Однако полученные данные (см. табл.3) свидетельствуют об относительно небольшом содержании андрадитового минала в гранате при использованных параметрах экспериментов (T , P , f_{O_2}). Его количество составляет в среднем $0,04 \pm 0,03$ мол. дол. и слабо зависит как от T - P условий, так и от летучести кислорода

Таблица 4

Равновесные составы *Gr* и *Orx*, ассоциирующих с *An* и *Q*
(сводные данные)

N п/п	T, °C	P, бар	<i>Gr</i>			<i>Orx</i>		
			$X_{Fe^{2+}}(\beta)$	$X_{Ca}(\beta)$	Fe^{3+}/Fe^{2+}	$X_{Fe}(z)$	$X_{Ca}(z)$	$X_{Al}^{VI}(z)$
1	900	6860	0,618	0,230	0,050	0,590	0,045	0,020
2	900	6860	0,612	0,227	0,060	0,053	0,039	0,023
3	800	6860	0,582	0,247	0,111	0,505	0,045	0,028
4	750	6860	0,580	0,262	0,064	0,486	0,029	0,020
5	830	6270	0,609	0,287	0,044	0,603	0,043	0,017
6	860	5880	0,647	0,266	0,026	0,676	0,043	0,021
7	780	5880	0,629	0,259	0,010	0,579	0,045	0,017
8	800	4900	0,663	0,267	0,023	0,710	0,040	0,015
9	660	4900	0,598	0,311	0,084	0,595	0,044	0,014

(естественно, в пределах возможных погрешностей экспериментов). Следует отметить, что способ представления железистости граната (с учетом суммарного железа или за вычетом трехвалентного) не оказывает заметного влияния на выделение групп равновесных составов в пределах каждой экспериментальной серии (при одних и тех же *T-P* параметрах).

В ортопироксенах уверенно оценить трехвалентное железо не удается. Поэтому в табл.3 представлена мольная доля суммарного железа, при расчете которой количество Al в шестерной координации принято равным Al/2.

Как следует из табл. 1 и 3 и рис.1, реакции в ходе эксперимента проходят достаточно интенсивно, в продуктах каждого опыта присутствуют новообразованные фазы с составами, резко отличными от исходных, метастабильные фазы (*Ol*, *Amp*) обычно исчезают полностью. В большинстве случаев совпадающими в каждой серии экспериментов (равновесными) составами являются наиболее "удаленные" от исходных. Однако, как уже отмечалось [11], в продуктах опытов фиксируются не только промежуточные составы, что обычно, но и "переступившие" через равновесные. В качестве примера некоторые из них представлены в табл.3 и на рис.1 (оп. 1130, 1159, 898). В некоторых, достаточно редких случаях (например, оп. 1144, 1188) новообразованный ортопироксен имел столь широкий спектр составов, что выделить из него какие-либо значимо различающиеся группы не представлялось возможным. Поэтому в табл.3 и на рис.1 составы таких *Orx* не приведены.

Сводные для каждой температуры и давления данные для *Orx* и *Gr* представлены в табл.4. Они получены усреднением результатов каждого эксперимента. Среднеквадратичные ошибки такого усреднения

полностью соответствуют приведенным выше погрешностям анализа. Следует отметить, что содержание Ca и Al в ортопироксенах ($X_{Ca}^{(2)}$ и $X_{Al}^{VI(2)}$) в исследованном T - P интервале меняется незначительно (в пределах точности анализов) и приведенные в табл.3 и 4 фактические данные не отражают каких-либо надежных температурных или барических закономерностей для этих компонентов.

Результаты экспериментов в безмагнезиальной системе FCNAS приведены в табл.5 и на рис.2. Здесь представлены составы сосуществующих граната и плагиоклаза, а также среднеквадратичные ошибки определения этих составов. Как и в системе FMCAS, в данном случае не удалось уверенно оценить равновесные составы Cpx . Оливин соответствует фаялиту с небольшим (до 1-2 мас.%) содержанием CaO и Al_2O_3 . В гранате (ряд гроссуляр-алмадин) в отличие от описанных выше экспериментов заметного количества андрадитовой составляющей не фиксируется.

В процессе исследования системы FCNAS проявилась заметная зависимость результатов каждого эксперимента от состава исходных минералов и температуры. Это определялось, по-видимому, соответствующими особенностями кинетики реакций и требовало учета этого обстоятельства при выделении равновесных продуктов опытов. Например, исходный кальциевый гранат ($X_{Gr}^{Fe} = 0,15$) обычно разлагался полностью, и новообразованные после первого цикла опытов гранаты были существенно гомогенны. Однако после второго (повторного) цикла гомогенность нарушалась и дополнительно появлялись новообразованные, обычно менее железистые гранаты (см. табл.5). В продуктах опытов с исходным железистым гранатом ($X_{Gr}^{Fe} > 0,9$), как правило, уже после первого цикла наряду с небольшим количеством исходного минерала присутствовали новообразованные фазы с довольно широким спектром составов. Существенная гетерогенность составов в продуктах опытов была характерна также для плагиоклазов. При повторном цикле опытов эта гетерогенность обычно несколько уменьшалась, но при этом нередко фиксировались дополнительные составы минерала. В ряде случаев в повторных опытах при высоких температурах (760 и 810°C) плагиоклаз исчезал полностью. Отмеченные особенности поведения минералов полностью соответствуют описанному механизму реакций с твердыми растворами [11 и др.]. Ранее было установлено, что одной из главных причин усложнения этого механизма является различие в скоростях разложения (растворения) исходных фаз. В рассматриваемой системе, наряду с преимущественным растворением, например, фаялита и кристаллизацией высокожелезистого граната на первых стадиях эксперимента заметную роль также играет, очевидно, относительно высокая растворимость натрия во флюиде. При этом в зависимости от температуры эти

Результаты экспериментов в системе $\text{FeO-CaO-Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

N опыта	Состав исход- ных минералов		Фазовый состав продуктов опытов		Состав новообразованных фаз					
					Gr			Fl		
	$X^{\text{Fe}}(\delta)$	$X^{\text{Ca}}(\%)$	<i>Cpx</i>	<i>Q</i>	<i>L</i>	$X^{\text{Fe}^{2+}}(e)$	$\sigma(\pm)$	<i>n</i>	$X^{\text{Ca}}(\%)$	$\sigma(\pm)$

T=710°C

1296*	0,155	0,1	-	+	-	0,884	0,011	5	0,400	0,017	4
1297*	1,0	1,0	-	+	-	0,875	0,016	4	0,408	0,023	3
1313	Продукты	оп.1296	-	+	-	0,777	0,007	3	0,381	0,008	5
1314	Продукты	оп.1297	-	+	-	0,750	0,008	5	0,381	0,006	2
1319*	0,960	1,0	+	+	-	0,773	0,012	2	0,437	0,031	2
1320*	0,155	0,1	-	+	-	0,876	0,004	5	0,400	0,031	2
1321	0,155	0,1	-	+	-	0,854	0,006	4	0,270	0,015	3
1328	0,940	1,0	-	-	+	0,675	0,005	7	0,417	0,014	4
1333	Продукты	оп.1319	+	+	-	0,693	0,011	3	0,416	0,019	5
1334	Продукты	оп.1320	-	+	-	0,748	0,014	2	0,384	0,011	5
1336	Продукты	оп.1328	-	-	+	0,672	0,008	4	0,410	0,016	5
1352	Продукты	оп.1321	-	+	-	0,813	0,015	4	0,283	0,011	3

T=760°C

1263	0,880	1+0,1	+	+	+	0,540	0,012	4	0,463	0,041	9
1280	0,880	1+0,1	+	+	+	0,475	0,004	2	0,392	0,014	4
1288	0,155	0,1	-	-	+	0,694	0,015	5	0,576	0,033	2
1299	1,0	1,0	+	+	-	0,488	0,016	2	0,407	0,020	3
1310	0,155	0,1	-	-	-	0,791	0,005	4	0,371	0,029	3
1316	0,155	0,1	-	-	+	0,703	0,020	5	0,489	0,025	4
1318	0,960	1,0	-	+	-	0,691	0,018	3	0,535	0,034	2
1349	Продукты	оп.1318	-	+	-	0,697	0,005	3	0,517	0,004	3

T=810°C

1301	1,0	1,0	+	-	+	0,479	0,043	2	0,465	0,002	2
1323	0,155	0,1	-	+	-	0,782	0,006	4	0,516	0,016	4
1329	Продукты	оп.1301	+	-	+	0,603	0,018	13	0,726	0,018	3
1339	Продукты	оп.1323	-	+	-	0,765	0,018	3	0,597	0,022	4

* В продуктах опытов равновесие не достигнуто.

Примечание. Исходный *Ol* был представлен фаялитом, а исходный *Cpx* - геденбергитом. В продуктах опытов всегда присутствуют *Gr*, *Fl* и *Fa*. Знак плюс (+) - фаза присутствует, знак минус (-) - фаза отсутствует.

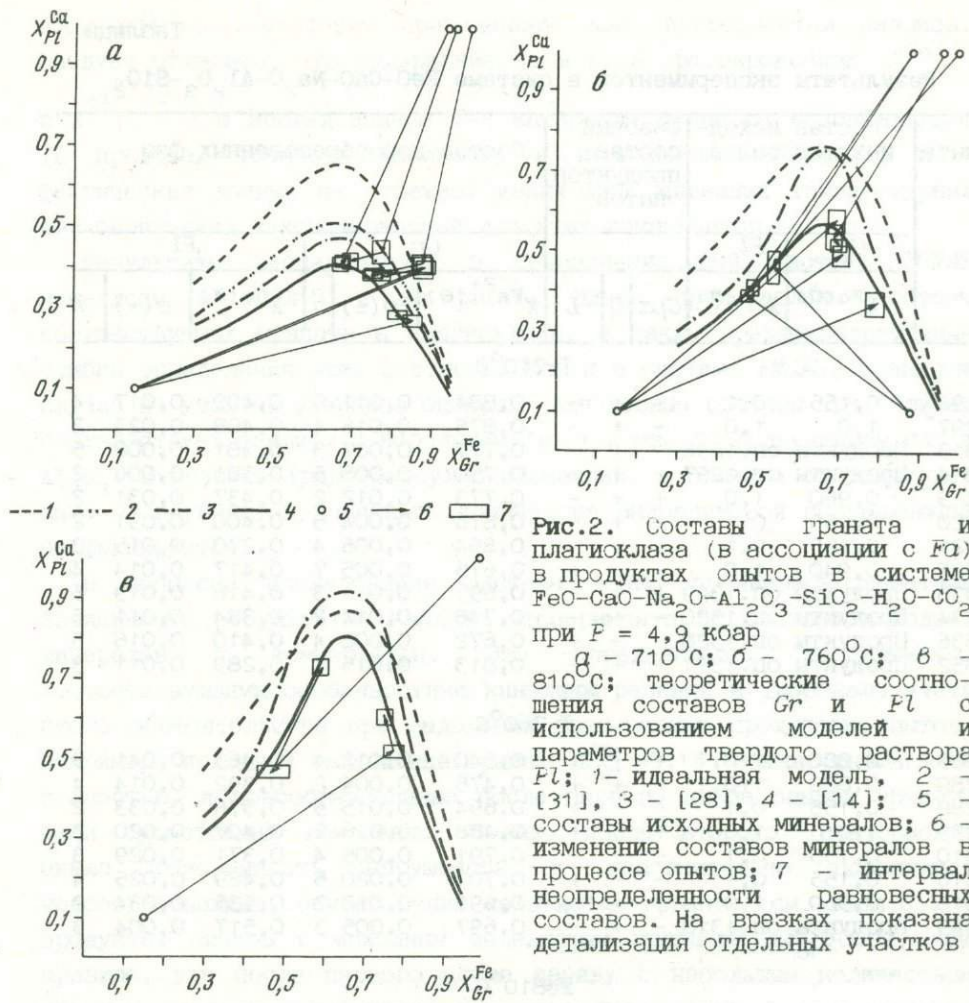


Рис.2. Составы граната и плагиоклаза (в ассоциации с *Fa*) в продуктах опытов в системе $FeO-CaO-Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O-CO_2$ при $P = 4,8$ кбар
 а - 710°C; б - 760°C; в - 810°C; теоретические соотношения составов *Gr* и *Pl* с использованием моделей и параметров твердого раствора *Pl*; 1 - идеальная модель, 2 - [31], 3 - [28], 4 - [14]; 5 - составы исходных минералов; 6 - изменение составов минералов в процессе опытов; 7 - интервал неопределенности равновесных составов. На врезках показана детализация отдельных участков

процессы проявлялись в разной степени. При $T = 710^\circ C$ после второго цикла опытов (см. табл.5, рис.2,а) не удалось получить однозначных результатов, которые позволили бы уверенно установить положение изотермы составов сосуществующих граната и плагиоклаза. Лишь после повторных циклов четко проявились тренды изменения составов минералов в сторону равновесных. Полученные в этой серии опытов составы новообразованных фаз, обычно наиболее отличающиеся от продуктов опытов первого цикла, не противоречат друг другу и отвечают единой изотерме (см. рис.2,а).

При $T = 760^\circ C$, по-видимому, благодаря более высоким скоростям реакций уже после первого цикла были получены достаточно однозначные результаты (см. рис.2,б). Составы (группы составов) равновесных фаз здесь также близко соответствовали анализам, наиболее отличающимся от исходных. В оп. 1263 и 1280 при $T = 760^\circ C$ были использованы исходные плагиоклазы двух контрастных составов (см. табл.5), которые частично сохранились в продуктах этих

опытов. Кроме них, кристаллизовался ряд промежуточных по составу фаз. Усредненная их основность (см. табл.5) в пределах среднеквадратичной ошибки (см. рис.2,б) полностью подтверждает результаты других экспериментов.

При $T = 810^{\circ}\text{C}$ процессы плавления значительно усложняли проведение экспериментов и анализ их продуктов. Однако те результаты, корректность которых не вызвала сомнений (см. табл. 5, рис.2,б), указывают, что, так же как и при $T = 760^{\circ}\text{C}$, равновесные составы кристаллизовались уже в ходе первого цикла опытов. После второго цикла вновь наблюдается весьма существенное изменение составов минералов. Однако характерно, что результаты всех экспериментов (первого и второго циклов) отвечают единой изотерме, что может быть связано с изменением исходного валового состава смесей (после первого цикла экспериментов) в результате преимущественной потери Na.

В ходе исследования не удалось определить степень порядка плагиоклазов в продуктах опытов. Однако, как было отмечено выше, при синтезе минералов образовывались только высокие плагиоклазы. Вероятно, в экспериментах по распределению компонентов также кристаллизуются высокие плагиоклазы, что соответствует данным А.М.Бочкова и А.Р.Котельникова [3]. Наличие спектра составов новообразованных плагиоклазов в продуктах опытов, по всей вероятности, связано с кинетическими особенностями обменных реакций, а не с распадом твердого раствора. Это следует из имеющихся данных [35, 21, и др.], которые указывают, что область составов плагиоклаза, полученная в наших экспериментах, лежит вне вероятных областей распада.

Оценка работы $Gr-Opx-Pl-Q$ геобарометров

Экспериментально установленные составы сосуществующих граната и ортопироксена в ассоциации с анортитом и кварцем (см. табл.4) были использованы для оценки точности показаний различных вариантов $Gr-Opx-Pl-Q$ геобарометра. В табл.6 и на рис.3 приведены полученные результаты - величины отклонений расчетных давлений от экспериментальных. Железистость граната при расчетах принималась в двух видах - с учетом только $Fe^{2+}(A)$ и суммарного железа (B), поскольку ни в одном варианте геобарометра, за исключением [27], не дается каких-либо конкретных указаний на этот счет. Однако, как следует из табл.6, различия оценок при этом несущественны и вполне лежат в пределах точности как геобарометров, так и экспериментальных данных. Сопоставление результатов показывает, что варианты геобарометров Wo , We и AK менее всего соответствуют экспериментальным данным; для геобарометров Np , BWB и AP это соответствие наиболее высокое. очевидно, что эти различия показаний

Таблица 6

Сопоставление оценок давления по *Gr-Opx-Pl-Q* геобарометрам с экспериментальными данными

N П/П	T, °C (эксп)	P, бар (эксп)	$\Delta P, \text{ бар} = P_{\text{расч}} - P_{\text{эксп}}$							
			Wo		We		NP		BWB	
			A*	B	A	B	A	B	A	B
1	900	6860	6430	6125	2411	2292	1019	580	-360	-360
2	850	6860	5591	5263	1936	1443	506	24	-460	-460
3	800	6860	5230	4700	2143	1314	697	-149	-260	-260
4	750	6860	4140	3875	1168	740	-348	-769	-360	-360
5	830	6270	5417	5173	1381	1013	-112	-468	-100	-100
6	860	5880	6618	6501	1918	1740	478	304	-380	-380
7	780	5880	5332	5261	1385	1277	-102	-207	100	100
8	800	4900	6877	6745	2108	1916	631	446	100	100
9	600	4900	5791	5426	2370	1812	777	233	300	300
Среднее (±σ)			5714 (840)	5452 (896)	1868 (453)	1505 (481)	394 (468)	0 (441)	-157 (269)	-157 (269)

Таблица 6 (продолжение)

N П/П	$\Delta P, \text{ бар} = P_{\text{расч}} - P_{\text{эксп}}$									
	PC		AK		AP		MEA		GF	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
1	563	529	2128	1575	577	134	800	-	-355	-377
2	448	411	1339	724	10	-498	340	-	-338	-361
3	609	592	1578	553	13	-823	340	-	-120	-126
4	481	472	571	36	-935	-1393	440	-	-411	-412
5	960	962	984	556	-645	-983	730	-	148	155
6	893	880	1516	1298	70	-152	1000	-	45	34
7	940	936	686	555	-629	-710	820	-	153	152
8	845	1087	1449	1213	434	241	1300	-	325	315
9	795	801	2103	1449	247	-283	1000	-	-217	209
Сред- нее (±σ)	726 (201)	741 (244)	1372 (552)	884 (518)	-95 (523)	-496 (536)	750 (330)	-	-85 (263)	-92 (268)

*A - для граната Fe^{3+} вычиталось из суммарного Fe при расчете мольных долей, т.е. расчет с $X^{t(\delta)}$ и $\text{Fe}^{2+} = \text{Fe} - (2-\text{Al})$; B - с $X^{t(\sigma)}$.

ΔP , кбар

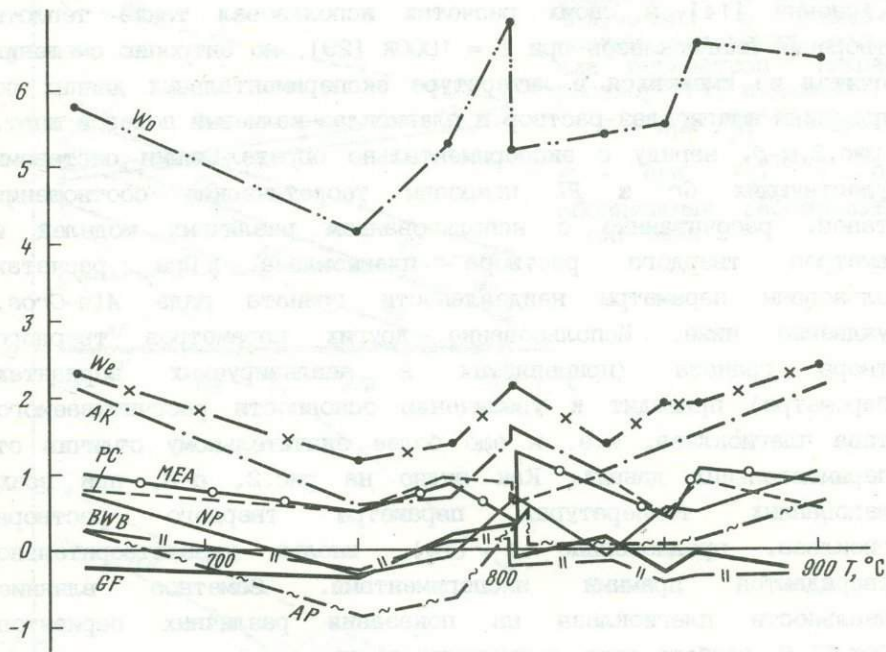


Рис.3. Сопоставление оценок давления по $Gr-Opx-Pl-Q$ геобарометрам с экспериментальными данными в безнатриевой системе ($\Delta P = P$ расчетные - P эксперимента)
Обозначения геобарометров - см. табл.6; отклонения показаний каждого варианта геобарометра показаны отдельной линией

известных вариантов геобарометров отражают главным образом точность положенных в их основу термодинамических параметров - как стандартных, так и избыточных (для Opx и Gr). Однако данные табл.6 дают возможность оценить работу $Gr-Opx-Pl-Q$ геобарометра только для идеального случая - ассоциации с анортитом. Уменьшение основности плагиоклаза уже требует учета его неидеальности. Полученные экспериментальные данные (см. табл.5) были использованы для оценки и сопоставления моделей неидеальности и параметров твердых растворов плагиоклаза в различных вариантах геобарометра: 1) [31] - геобарометры Wo , We и BWB ; 2) [29] - геобарометры NP , PC , AK , MEA ; 3) [14] - геобарометр AP . При расчетах параметров твердых растворов плагиоклаза во всех случаях использованы различные базовые данные и различные допущения. Так, П.Орвилл [31] рассчитал активности компонентов плагиоклаза из экспериментов по равновесию плагиоклаз-раствор. Жидкий раствор при расчетах был принят идеальным. Р.Ньютон с соавторами [29] получили выражения для коэффициентов активностей, используя энтальпию растворения

высоких плагиоклазов при $T = 1000$ К и теоретическую модель энтропии смешения, данную Д. Керриком и Л. Даркеном [25]. Л. Я. Аранович [14] в своих расчетах использовал также теплоты растворения плагиоклазов при $T = 1000$ К [29], но энтропию смешения рассчитал из имеющихся в литературе экспериментальных данных по равновесиям плагиоклаз-раствор и плагиоклаз-калиевый полевой шпат. На рис. 2, а-в, наряду с экспериментально определенными составами сосуществующих Gr и Pl показаны теоретические соотношения составов, рассчитанные с использованием различных моделей и параметров твердого раствора плагиоклаза. При расчетах использованы параметры неидеальности граната ряда Alm-Gros, обсуждаемые ниже. Использование других параметров твердого раствора граната (применяемых в анализируемых вариантах геобарометра) приводит к увеличению основности рассчитываемого состава плагиоклаза, т.е. к еще более значительному отклонению от экспериментальных данных. Как видно на рис. 2, а-в, при всех исследованных температурах параметры твердого раствора плагиоклаза, предложенные в [14], вполне удовлетворительно подтверждаются прямыми экспериментами. Заметное влияние неидеальности плагиоклаза на показания различных вариантов Gr-Orx-Pl-Q геобарометра иллюстрирует рис. 4. Здесь представлена разница в давлениях (ΔP), полученная для каждого геобарометра с использованием, с одной стороны, авторской модели и параметров твердых растворов плагиоклаза и, с другой - параметров, предложенных Л. Я. Арановичем и К. К. Подлесским [14]. Расчеты выполнены для следующих модельных составов граната и ортопироксена: $x_{Gr}^{Fe(\beta)} = 0,6$; $x_{Gr}^{Ca(\beta)} = 0,2$; $x_{Gr}^{Mg(\beta)} = 0,2$; $x_{Orx}^{Fe(\beta)} = 0,6$; $x_{Orx}^{Mg(\beta)} = 0,4$. При этом на рис. 4 представлены данные для плагиоклазов с основностью $x_{Pl}^{Ca(\beta)} = 0,1$ и 0,4. Результаты расчетов показывают, что только за счет различий в моделях и параметрах твердых растворов плагиоклазов расхождения в показаниях геобарометров могут превышать 1,5-2 кбар. При этом с увеличением основности плагиоклаза эти расхождения уменьшаются для геобарометров, использующих модель Р. Ньютона и др. [29], и увеличиваются для геобарометров Wo, We, основанных на модели П. Орвилла [31]. Особенно существенно влияние используемой модели неидеальности плагиоклаза на точность показаний вариантов Wo и BWB (см. рис. 4). Таким образом, очевидно, что только варианты Gr-Orx-Pl-Q геобарометра, предложенные Р. Ньютоном и Д. Перкинсом [28] (область средних и основных плагиоклазов), а также Л. Я. Арановичем и К. К. Подлесским [14], достаточно хорошо подтверждаются прямыми экспериментальными данными как в железо-магнезиально-кальциевой безнатриевой (см. табл. 6, рис. 3), так и в безмагнезиальной натрийсодержащей системе (см. рис. 4). Однако эти геобарометры

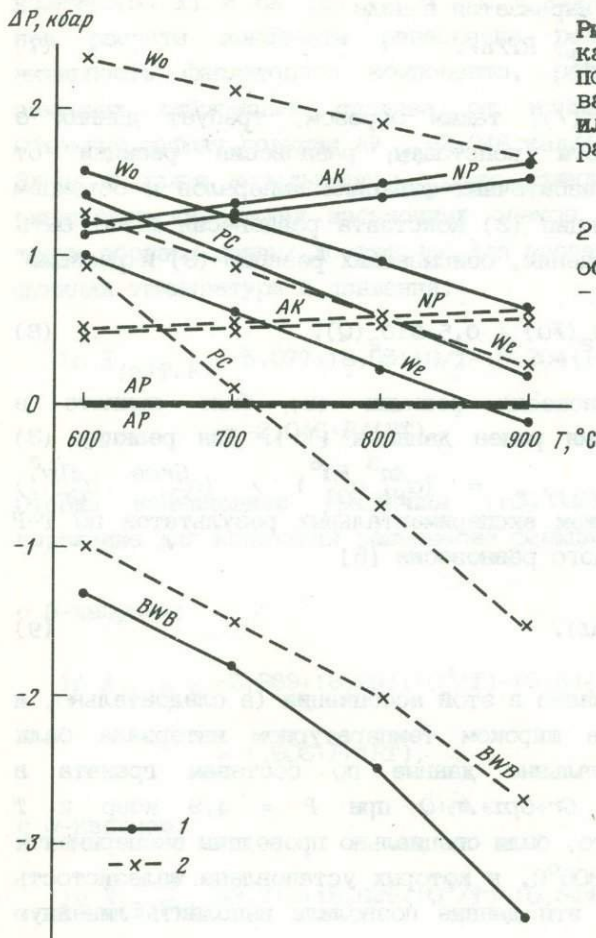


Рис. 4. Сопоставление показаний геобарометров, полученных с использованием авторских моделей или параметров твердого раствора Pl , и данных [14]
 1 - при $X_{Pl}^{Ca(ж)} = 0,1$;
 2 - при $X_{Pl}^{Ca(ж)} = 0,3$;
 обозначения геобарометров - см. табл. 6

основаны на термодинамических параметрах для безжелезистой минальной реакции (1), поэтому нам представляется, что создание альтернативного варианта, в основу которого положены равновесие (2) и прямые экспериментальные данные, повысит не только точность, но и надежность $Gr-Opx-Pl-Q$ барометрии, позволит сопоставлять и контролировать показания для различного типа пород.

Вывод уравнения $Gr-Opx-Pl-Q$ геобарометра

Для минальной реакции, описывающей фазовые равновесия без участия флюидных фаз,

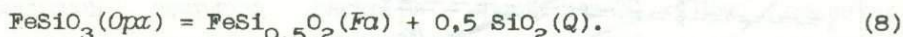
$$\ln K_{T,P} = \ln K_{T,P=1} - \Delta V P / (RT), \quad (6)$$

где $K_{T,P}$ - константа равновесия при T - P параметрах; $K_{T,P=1}$ - константа равновесия при давлении 1 бар; ΔV - объемный эффект

реакции. Отсюда давление выражается в виде

$$P = (\ln K_{T,P=1} - \ln K_{T,P}) RT/\Delta V. \quad (7)$$

Использование выражения (7), таким образом, требует данных о функциональной зависимости константы равновесия реакции от температуры и давления, избыточных функций минералов и объемном эффекте реакции. Для реакции (2) константа равновесия может быть получена комбинацией уравнений, описывающих реакцию (3) и реакцию



Значение константы равновесия реакции (8) было принято в соответствии с полученными ранее данными [11]. Для реакции (3) константа равновесия $(K_{(3)T,P} = (\alpha_{\text{Pl}}^{\text{An}^3} \alpha_{\text{Ol}}^{\text{Fa}^6}) / (\alpha_{\text{Gr}}^{\text{Gros}} \alpha_{\text{Gr}}^{\text{Alm}^2}))$ определена с использованием экспериментальных результатов по T - P устойчивости моновариантного равновесия [5]



Для оценки состава граната в этой ассоциации (а следовательно, и в ассоциации $\text{Gr} + \text{Fa} + \text{An}$) в широком температурном интервале были использованы экспериментальные данные по составам граната в дивариантной ассоциации $\text{Gr} + \text{Cpx} + \text{An} + \text{Q}$ при $P = 4,9$ кбар и $T = 450-800^\circ\text{C}$ [5]. Кроме того, были специально проведены эксперименты при $P = 7,8$ кбар и $T = 800^\circ\text{C}$, в которых установлена железистость граната $X_{\text{Gr}}^{\text{Fe}(\theta)} = 0,64$. Все эти данные позволили выполнить линейную экстраполяцию состава граната в равновесии (9) в зависимости от температуры (при соответствующем давлении): $X_{\text{Gr}}^{\text{Fe}(e)} = 0,98 - 0,292 \cdot 10^{-3} T$ (К).

Для расчета активностей Fe-Ca граната при оценке $K_{(3)T,P}$ использована модель Дж.Томпсона (см. [9]) с параметрами взаимодействия, полученными Л.Я.Арановичем (личное сообщение): $W_{\text{Fe,Ca}} = 3,482 - 1,401 \cdot 10^{-3} \text{ Тккал/моль}$, $W_{\text{Ca,Fe}} = -0,081 - 1,401 \cdot 10^{-3} \text{ Тккал/моль}$. Значение избыточной свободной энергии смешения по этим данным идентично приведенному в [19], близко данным других исследователей [13, 17 и др.], подтверждено калориметрическими измерениями [20] и исследованиями структуры гранатов [18]. Следует отметить, что использованная нами линейная экстраполяция экспериментальных данных при оценке составов граната в равновесиях (9) и (3) не может привести к заметным ошибкам при расчете константы равновесия реакции (3). Так, погрешность $X_{\text{Gr}}^{\text{Fe}(e)}$ на 0,1 может вызвать ошибку в величине $\ln K_{(3)T,P}$ всего на 0,13. В состав оливина, по данным микроанализа, входит небольшое

количество Al и Ca (до 1-1,5 мас.% каждого компонента). Поэтому при расчете константы равновесия реакции (3) была принята активность фаялитового компонента, равная 0,97. Для анортита заметных отклонений состава от нормативного не обнаружено. Объемный эффект реакции $\Delta V_{(3)} = -2,046$ кал/(бар·моль) [23, 22 и др.]. Здесь и далее используются только стандартные объемы, поскольку энергетический вклад избыточных объемов незначителен. Полученных таким образом данных достаточно для расчета величины $\ln K_{(3)T,P}$ как функции температуры и давления:

$$\begin{aligned} \ln K_{(2)T,P} &= 5,077 + 15,05 \cdot 10/T - 10,204(10^3/T)^2 = \\ &= -2,046 \cdot P/(RT). \end{aligned} \quad (10)$$

Отсюда комбинацией уравнения (10) с данными [11] получено выражение для константы равновесия реакции (2)

с β -кварцем:

$$\begin{aligned} \ln K_{(2)T,P} &= 2,969 + 16,257(10^3/T) - 10,544(10^3/T)^2 - \\ &= 1,806 \cdot P/(RT), \end{aligned} \quad (11)$$

с α -кварцем:

$$\begin{aligned} \ln K_{(3)T,P} &= 3,712 + 15,629(10^3/T) - 10,544(10^3/T)^2 - \\ &= 1,844 \cdot P/(RT). \end{aligned} \quad (12)$$

Различия между выражениями (11) и (12) незначительны. Оценки давления по ним отличаются не более чем на 0,2 кбар. Поэтому для геобарометрии можно использовать усредненную зависимость, которая в виде, решено относительно давления, соответствует

$$\begin{aligned} P(\text{кбар}) &= 17,40 + 0,0038T - 11,48(10^3/T) - \\ &= 1,09 \cdot 10^{-3} T \ln K_{(2)T,P}, \end{aligned} \quad (13)$$

где

$$K_{(2)T,P} = (\alpha_{Pl}^{An})^3 (\alpha_{Orx}^{OFS})^6 / (\alpha_{Gr}^{Gros} (\alpha_{Gr}^{Alm}))^2. \quad (14)$$

На рис. 5 показаны изолинии логарифма константы реакции (2) построенные по уравнению (13). Здесь приведены также изолинии

$\ln K_{(2)T,P} = 0$ по данным [15, 32, 27]. P , кбар
 Расхождения с нашими данными при этом значении $\ln K_{(2)}$ не превышают 1 кбар.

Как следует из уравнения (14), для расчета константы равновесия реакции (2) необходимы величины избыточных термодинамических функций смешения твердых растворов граната, ортопироксена и плагиоклаза. В настоящее время накоплено большое количество таких данных, обладающих разной степенью достоверности и нередко, к сожалению, весьма противоречивых. Мы не ставили своей задачей получение собственных термодинамических функций. Было найдено более целесообразным отобрать из уже имеющихся наиболее надежные и взаимосогласованные, используя для этой цели в качестве контрольных полученные нами экспериментальные данные. Выше уже был продемонстрирован такой подход для плагиоклазов. Здесь использована модель Дж. Томпсона (см. [9]) для бинарных твердых растворов в виде

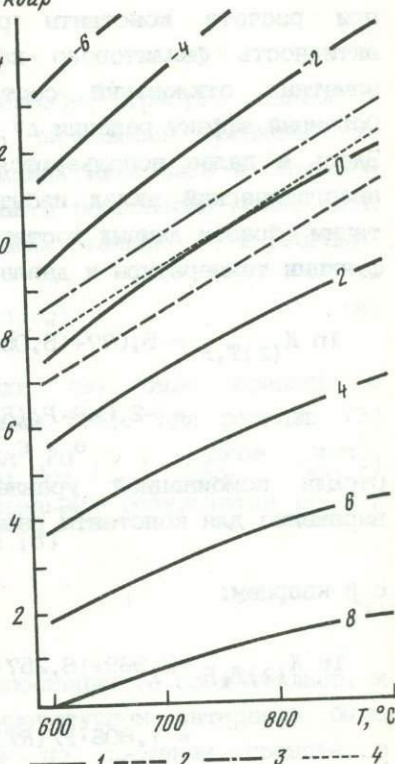


Рис. 5. Изолинии $\ln K_{(2)T,P}$
 1 - по уравнению (13);
 2-4 - изолинии $\ln K_{(2)T,P} = 0$ по данным [15, 32] и [27] соответственно

$$RT \ln \gamma_{Pl}^{An} = (x_{Pl}^{Na(u)})^2 (W_{Ca,Na} + 2 x_{Pl}^{Ca(u)} (W_{Na,Ca} - W_{Ca,Na})), \quad (15)$$

где, по данным [14], $W_{Na,Ca} = 1,98 - 1,526 \cdot 10^{-3}/T$ ккал/моль; $W_{Ca,Na} = 6,86 - 3,874 \cdot 10^{-3}T$ ккал/моль. Активность анортитового минала рассчитывается как

$$\sigma_{Pl}^{An} = (x_{Pl}^{Ca(u)}) \gamma_{Pl}^{An}. \quad (16)$$

Для тестирования различных вариантов термодинамических параметров граната и ортопироксена (наиболее обоснованных теоретически и экспериментально) использовали данные табл. 4. При этом отбирали те из них, которые приводили к наилучшему соответствию расчетных данных [по уравнению (13)] и экспериментальных данных.

Для гранатов было рассмотрено взаимодействие трех главных

составляющих: *Alm*, *Gros* и *Fy*. Если суммарная концентрация остальных компонентов (Mn, Cr и др.) не превышает ~ 5 мас.%, они могут быть учтены в мольных долях *Alm*, *Gros* и *Fy*. Расчеты показывают, что это не приводит к ошибкам в оценке давления, выходящим за пределы точности геобарометрии. В соответствии с моделью тройных твердых растворов Дж.Томпсона парциальные избыточные энергии смешения *Alm* и *Gros* в гранате равны:

$$\begin{aligned}
 RT \ln \gamma_{Gr}^{Alm} = & (X_{Gr}^{Mg(K)})^2 (W_{Fe, Mg} + 2X_{Gr}^{Fe(K)} (W_{Mg, Fe} - W_{Fe, Mg})) + \\
 & (X_{Gr}^{Ca(K)})^2 (W_{Fe, Ca} + 2X_{Gr}^{Fe(K)} (W_{Ca, Fe} - W_{Fe, Ca})) + X_{Gr}^{Ca(K)} X_{Gr}^{Mg(K)} \times \\
 & \times (2W_{Ca, Fe} + 2W_{Mg, Fe} - (W_{Ca, Mg} + W_{Mg, Ca})/2 - (W_{Fe, Mg} + W_{Mg, Fe})/2 - \\
 & - (W_{Ca, Fe} + W_{Fe, Ca})/2 + X_{Gr}^{Ca(K)} (W_{Fe, Mg} + W_{Ca, Mg} + W_{Fe, Ca} - W_{Mg, Fe} - W_{Mg, Ca} - \\
 & - W_{Ca, Fe}) + X_{Gr}^{Mg(K)} (W_{Fe, Mg} + W_{Mg, Ca} + W_{Fe, Ca} - W_{Mg, Fe} - W_{Ca, Mg} - W_{Ca, Fe})), \quad (17)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 RT \ln \gamma_{Gr}^{Gros} = & (X_{Gr}^{Mg(K)})^2 (W_{Ca, Mg} + 2X_{Gr}^{Ca(K)} (W_{Mg, Ca} - W_{Ca, Mg})) + \\
 & (X_{Gr}^{Fe(K)})^2 (W_{Ca, Fe} + 2X_{Gr}^{Ca(K)} (W_{Fe, Ca} - W_{Ca, Fe})) + X_{Gr}^{Fe(K)} X_{Gr}^{Mg(K)} (2W_{Fe, Ca} + \\
 & + 2W_{Mg, Ca} - (W_{Fe, Mg} + W_{Mg, Fe})/2 - (W_{Ca, Mg} + W_{Mg, Ca})/2 - (W_{Fe, Ca} + \\
 & + W_{Ca, Fe})/2 + X_{Gr}^{Fe(K)} (W_{Fe, Mg} + W_{Ca, Mg} + W_{Ca, Fe} - W_{Mg, Fe} - W_{Mg, Ca} - W_{Fe, Ca}) + \\
 & + X_{Gr}^{Mg(K)} (W_{Mg, Fe} + W_{Ca, Mg} + W_{Ca, Fe} - W_{Fe, Mg} - W_{Mg, Ca} - W_{Fe, Ca})). \quad (18)
 \end{aligned}$$

В зависимостях (16), (17) опущена тройная константа из-за отсутствия соответствующих оценок. Параметры взаимодействия кальциевого и железистого компонентов в гранате ($W_{Fe, Ca}$ и $W_{Ca, Fe}$), как уже отмечалось, приняты по данным Л.Я.Арановича (личное сообщение). Для твердых растворов ряда *Alm-Fy* использованы данные [19]: $W_{Mg, Fe} = 2,5$ ккал/моль, $W_{Fe, Mg} = 0,2$ ккал/моль (при избыточной энтропии, принятой равной нулю). Эти параметры были полностью подтверждены калориметрическими измерениями энтальпий смешения [20]. И, наконец, избыточные функции гранатов ряда *Fy-Gros* практически идентичны по данным разных исследователей и соответствуют калориметрическим определениям. Нами использованы данные [22]: $W_{Mg, Ca} = 1 - 1,5 \cdot 10^{-3} T$ ккал/моль; $W_{Ca, Mg} = 4,047 -$

$1,5 \cdot 10^{-3} T$ ккал/моль. С учетом принятых значений получено:

$$RT \ln \gamma_{Gr}^{Alm} = (X_{Gr}^{Mg(K)})^2 (0,2 + 4,6 X_{Gr}^{Fe(K)}) + (X_{Gr}^{Ca(K)})^2 (3,5 - 0,0014 T - 7,1 X_{Gr}^{Fe(K)}) + X_{Gr}^{Ca(K)} X_{Gr}^{Mg(K)} (4,3 X_{Gr}^{Ca(K)} - 1,8 X_{Gr}^{Mg(K)} - 0,7), \quad (19)$$

$$RT \ln \gamma_{Gr}^{Gros} = (X_{Gr}^{Mg(K)})^2 (4 - 0,0015 T - 6,1 X_{Gr}^{Ca(K)}) + (X_{Gr}^{Fe(K)})^2 (7,1 X_{Gr}^{Ca(K)} - 0,1 - 0,0014 T) + X_{Gr}^{Fe(K)} X_{Gr}^{Mg(K)} (3,4 - 0,0029 T - 2,8 X_{Gr}^{Fe(K)} + 1,8 X_{Gr}^{Mg(K)}). \quad (20)$$

Величина активности рассчитывается как:

$$\alpha_{Gr}^M = (X_{Gr}^i(K) \cdot \gamma_{Gr}^M)^3 \quad (21)$$

Для твердых растворов Orx рассмотрено смешение железистой, магниальной и глиноземистой составляющих, для которых имеются достаточно надежные термодинамические данные. Остальные компоненты могут быть учтены так же, как и для граната при вычислении мольных долей (при содержании не более 5 мас.%). Избыточная свободная энергия бинарного взаимодействия в Orx обычно выражается моделью Гуттенхайма [9]:

$$G_{ij}^{EX} = A_{ij} X_{Orx}^i X_{Orx}^j. \quad (22)$$

Принимая интегральную энергию смешения в виде суммы парциальных и опуская тройную константу, получаем выражение для расчета парциальной избыточной энергии смешения ортоферросилитового компонента:

$$RT \ln \gamma_{Orx}^{OFs} = (X_{Orx}^{Mg(L)})^2 A_{Fe,Mg} + (X_{Orx}^{Al(L)})^2 A_{Fe,Al} + X_{Orx}^{Mg(L)} X_{Orx}^{Al(L)} (A_{Fe,Mg} + A_{Fe,Al} - A_{Mg,Al}). \quad (23)$$

Параметр $A_{Fe,Mg}$ принят по данным [11]: $A_{Fe,Mg} = -4,4 + 5 \cdot 10^{-3} T$ ккал/моль, а параметры $A_{Fe,Al}$ и $A_{Mg,Al}$ — по данным [2]: $A_{Fe,Al} = -6,5$ ккал/моль; $A_{Mg,Al} = -1,3$ ккал/моль. Преимущества использованных величин достаточно обоснованы в упомянутых работах. В итоге получаем:

$$RT \ln \gamma_{Orx}^{OFs} = (X_{Orx}^{Mg(A)})^2 (5 \cdot 10^3 / T - 4,4) - (X_{Orx}^{A(A)})^2 \cdot 6,5 + \\ + X_{Orx}^{Mg(A)} X_{Orx}^{A(A)} (5 \cdot 10^3 / T - 9,6). \quad (24)$$

Активность ферросилитового компонента выражается как

$$a_{Orx}^{OFs} = X_{Orx}^{Fe(A)} \gamma_{Orx}^{OFs}. \quad (25)$$

Таким образом, зависимости (13)–(16), (19)–(21), (24), (25) составляют полное выражение предлагаемого *Gr-Orx-Pl-Q* геобарометра. В табл. 6 приведено сопоставление оценок давления по этому геобарометру (*GF*) с экспериментальными данными. Как следует из этой таблицы, по сравнению с другими вариантами он наиболее точно описывает результаты экспериментов. Специальная проверка показала, что этот геобарометр дает достаточно стабильные результаты, слабо зависящие от допустимых температурных и аналитических погрешностей. Так, температурная неточность в 20° может привести к ошибкам всего в 250–550 бар практически для всех реальных составов минералов в температурном интервале 600–1000°С. Неопределенность состава минералов в 1 мол.% приводит к ошибкам в оценке давления не более 100–300 бар. Они могут увеличиваться до 500–700 бар лишь в области низких концентраций главных компонентов (менее 5–7 мол.%). Используемые в предлагаемом варианте геобарометра термодинамические параметры и модели твердых растворов представляют собой согласованную систему, наилучшим образом описывающую экспериментальные данные. Однако из этого еще, естественно, не следует, что каждый член этой системы в отдельности отвечает "абсолютной истине" и не требует проверки и, возможно, уточнения (например, модель твердого раствора плагиоклаза не отвечает структурным особенностям минерала [16]). Поэтому область использования этого геобарометра, как, впрочем, и любого другого, должна быть ограничена пределами интерполяции и разумной экстраполяции экспериментальных данных. Нам представляется, что пока достаточно надежные оценки можно получать при содержании примесей в *Gr* и *Orx* не более 5 мас.%, температурах до 1000–1200°С и давлениях не более 15–20 кбар. Возможность использования геобарометра вне этих пределов требует подтверждения соответствующими экспериментальными данными.

Выводы

1. В системе *FMCAS* экспериментально установлены равновесные соотношения составов *Gr* и *Orx* в ассоциации с *Crx*, *Al* и *Q* в интервале $T = 660\text{--}900^\circ\text{C}$ и $P = 4900\text{--}6860$ бар.

2. В системе FCNAS определены составы сощественных Gr и Pl в ассоциации с Fa(\pm Cpx и Q) при T = 710, 760 и 810°C и P = 4900 бар.

3. С использованием впервые полученных экспериментальных данных проведено критическое сопоставление всех известных в настоящее время вариантов Gr-Opx-Pl-Q геобарометра. Найдено, что только вариант Л.Я.Драновича и К.К.Подлесского [14] с допустимой точностью подтверждается результатами экспериментов.

4. С использованием вновь полученных и более ранних экспериментальных данных уточнена температурная зависимость для константы равновесия реакции $Gros + 2Alm + 3Q = 6Ofs + 3An$. Критически проанализированы имеющиеся в настоящее время избыточные параметры смещения твердых растворов Gr, Opx и Pl и отобраны максимально соответствующие экспериментальным данным.

5. Получен Gr-Opx-Pl-Q геобарометр, основанный на прямых экспериментах в Fe- и Na-содержащих системах:

$$P, \text{ кбар} = 17,4 + 0,0038T - 11,48(10^3/T) - 1,09 \cdot 10^{-3} T \ln K,$$

$$\text{где } K = (a_{Opx}^{Ofs})^6 (a_{Pl}^{An})^3 / (a_{Gr}^{Gros} (a_{Gr}^{Alm})^2);$$

$$a_{Gr}^M = (X_{Gr}^{i(K)} \gamma_{Gr}^M)^3;$$

$$RT \ln \gamma_{Gr}^{Alm} = (X_{Gr}^{Mg(K)})^2 (0,2 + 4,6 X_{Gr}^{Fe(K)}) + (X_{Gr}^{Ca(K)})^2 (3,5 - 0,0014T - 7,1 X_{Gr}^{Fe(K)}) + X_{Gr}^{Ca(K)} X_{Gr}^{Mg(K)} (4,3 X_{Gr}^{Ca(K)} - 1,8 X_{Gr}^{Mg(K)} - 0,7);$$

$$RT \ln \gamma_{Gr}^{Gros} = (X_{Gr}^{Mg(K)})^2 (4 - 0,0015T - 6,1 X_{Gr}^{Ca(K)} + X_{Gr}^{Fe(K)})^2 (7,1 X_{Gr}^{Ca(K)} - 0,1 - 0,0014T) + X_{Gr}^{Fe(K)} X_{Gr}^{Mg(K)} \cdot (3,4 - 0,0029T - 2,8 X_{Gr}^{Fe(K)} + 1,8 X_{Gr}^{Mg(K)});$$

$$a_{Opx}^{Ofs} = X_{Opx}^{Fe(A)} \gamma_{Opx}^{Ofs};$$

$$RT \ln \gamma_{Opx}^{Ofs} = (X_{Opx}^{Mg(A)})^2 (5 \cdot 10^3/T - 4,4) - (X_{Opx}^{A(A)})^2 6,5 + X_{Opx}^{Mg(A)} X_{Opx}^{A(A)} \cdot (5 \cdot 10^3/T - 9,6);$$

$$a_{Pl}^{An} = X_{Pl}^{Ca(u)} \gamma_{Pl}^{An};$$

$$RT \ln \gamma_{Pl}^{An} = (X_{Pl}^{Na(u)})^2 (1,98 - 0,001526T + 2 X_{Pl}^{Ca(u)} (4,88 - 0,002348T));$$

$$R = 0,001987 \text{ ккал/(град} \cdot \text{моль)}; T(\text{K}).$$

ЛИТЕРАТУРА

1. Авченко О.В., Кузнецова М.М. Минеральные геобарометры // Тихоокеан. геология. 1988. N 1. С. 95-100.

2. *Аранович Л.Я., Косякова Н.А.* Равновесие кордиерит = ортопироксен+кварц: экспериментальные данные и термодинамика тройного Fe-Mg-Al твердого раствора ортопироксена // *Геохимия*. 1986. N 8. С. 1181-1201.
3. *Бычков А.М., Котельников А.Р.* О структурных превращениях агиоклазов в гидротермальных условиях // Там же. 1982. N 7. С. 1051-1053.
4. *Ван К.В., Доронин В.Н.* Метод локального рентгеноспектрального анализа частиц с размерами 1-5 мкм // VIII Всесоюз. конф. по локальным рентгеноспектральным исслед. и их применению: Тез. докл. Черноголовка. 1982. С. 19-21.
5. *Графчиков А.А., Фонарев В.И.* Сосуществующие гранат, клинопироксен и кварц в системе $FeO-CaO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$: (Эксперим. данные) // *Геохимия*. 1986. N 2. С. 178-189.
6. *Графчиков А.А., Фонарев В.И.* Экспериментальное изучение предела устойчивости двупироксен-плаггиоклазовых ассоциаций // Там же. 1989. N 9. С. 1270-1281.
7. *Иванов И.П., Капустин Н.В., Литвинов А.В. и др.* Современная техника высокого давления для изучения минеральных равновесий и процессов минералообразования. 1. Установки высокого давления с реакторами внешнего нагрева // *Очерки физико-химической петрологии*. М.: Наука, 1977. Вып.6. С. 79-96.
8. *Кумеев С.С.* Прямое рентгенографическое определение упорядоченности плаггиоклазов низкой-средней основности // Докл. АН СССР. 1980. Т.251. N 5. С. 1240-1242.
9. *Саксена С.* Термодинамика твердых растворов породообразующих минералов. М.: Мир, 1975. 205 с.
10. *Фонарев В.И.* Термодинамические функции твердых растворов оливина и ортопироксена // *Геохимия*. 1981. N 8. С. 1186-1199.
11. *Фонарев В.И.* Минеральные равновесия железистых формаций докембрия. М.: Наука, 1987. 296 с.
12. *Эксперимент и техника высоких газовых и твердофазовых давлений*. М.: Наука, 1978. 205 с.
13. *Alvovitz L.M., Essene E.J.* Compatibility of geobarometers in the system $CaO-FeO-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$ (CPAST): implications for garnet mixing models // *J. Geol.* 1987. Vol.95. P. 633-645.
14. *Aranovich L.Ya., Fodlesskii K.K.* Geothermobarometry of high-grade metapelites: simultaneously operating reactions // *Geol. Soc. London Spec. Publ.* 1989. N 43. P. 45-61.
15. *Bohlen S.R., Wall V.J., Boettcher A.L.* Experimental investigation and application of garnet granulite equilibria // *Contrib. Miner. and Petrol.* 1983. Vol 83. P.52-61.
16. *Carpenter M.A., McConnell J.D.C., Navrotsky A.* Enthalpies of ordering in the plagioclase feldspar solid solution // *Geochim. et cosmochim. acta*. 1985. Vol. 49. P. 947-966.
17. *Chatterjee N.* Evaluation of thermochemical data on Fe-Mg olivine, orthopyroxene, spinell and Ca-Fe-Mg-Al garnet // *Ibid.* 1987. Vol. 51. P. 2515-2525.
18. *Dempsey M.J.* Further evidence for structural changes in garnet caused by calcium substitution // *Progr. Exp. Petrol.* 5th Progr. Rept. Res. 1978-1980. Swindon. 1981. P. 74-79.
19. *Canguly J., Saxens S.K.* Mixing properties of aluminosilicate garnets: constraints from natural and experimental data, and application to geothermo-barometry // *Amer. Miner.* 1984. Vol. 69. P.88-97.
20. *Geiger C.A., Newton R.C., Kleppa O.J.* Enthalpy of mixing of synthetic almandine-grossular and almandine-pyrope garnets from high-temperature solution calorimetry // *Geochim. et cosmochim. acta*. 1987. Vol. 51. P. 1755-1763.
21. *Grove T.L., Ferry J.M., Spear F.S.* Phase transitions and decomposition relations in calcic plagioclase // *Amer. Miner.* 1983. Vol. 68. P.41059.
22. *Haselton H.T., Newton R.C.* Thermodynamics of pyrope-grossular garnets and their stabilities at high temperatures and high-pressures // *J. Geophys. Res. B*. 1980. Vol. 85. P. 6973- 6982.

23. Helgeson 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. A. 1978. Vol. 278. P. 1-229.
24. Hensen B.J. The stability of pyrope-grossular garnet with excess silica // Contrib. Mineral. and Petrol. 1976. Vol. 55. P. 279-292.
25. 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. Vol. 39. P. 1431-1442.
26. Kushiro I., Yoder H.S.(Jr.). Anorthite-forsterite and anorthite-enstatite reactions and their bearing on the basaltic gabbro transformation // J. Petrol. 1966. Vol. 7. P. 337-362.
27. Moecher D.P., Essene E.J., Anovitz L.M. Calculation and application of clinopyroxene-garnet-plagioclase-quartz geobarometers // Contrib. Mineral. and Petrol. 1988. Vol. 100. P. 92-106.
28. Newton R.C., Percins D.,(III). Thermodynamic calibration of geobarometers based on the assemblages garnet-plagioclase-orthopyroxene (clinopyroxene)-quartz // Amer. Miner. 1982. Vol. 67. P. 203-222.
29. Newton R.C., Charlu T.V., Kleppa O.J. Thermochemistry of high structural state plagioclases // Geochim. et cosmochim. acta. 1980. Vol. 44. P. 933-941.
30. Newton R.C., Haselton H.T. Thermodynamics of the garnet-plagioclase-Al₂SiO₅-quartz geobarometer // Thermodynamics minerals and melts / Ed. R.C.Newton, A.Navrotsky, B.J.Wood. N.Y.: Springer, 1981. P. 131-147.
31. Orville P.M. Plagioclase cation exchange equilibria with aqueous chloride solution: results at 700°C and 2000 bars in the presence of quartz // Amer. J. Sci. 1972. Vol. 272. P. 234-272.
32. Perkins D. (III), Chipera S.J. Garnet-orthopyroxene-plagioclase-quartz barometry: refinement and application to the English River subprovince and the Minnesota River valley // Contrib. Mineral. and Petrol. 1985. Vol. 89. P. 69-80.
33. Perkins D.H. (III), Chipera S.J. Errata. Garnet-orthopyroxene-plagioclase-quartz barometry: refinement and application to the English River subprovince and the Minnesota River valley // Ibid. 1985. Vol. 90. P. 410.
34. Powell R., Holland T.J.B. An internally consistent data set with uncertainties and correlations. 3. Applications to geobarometry, worked examples and a computer program // J. Metamorph. Geol. 1988. Vol. 6. P. 173-204.
35. Smith J.V. Critical review synthesis and occurrence of plagioclase feldspars and a possible phase diagram // J. Geol. 1972. Vol. 80. P. 505-525.
36. Wells F.R.A. Chemical and thermal evolution of Archaean sialic crust, Southern West Greenland // J. Petrol. 1979. Vol. 20. P. 187-226.
37. Wood B.J. The influence of pressure, temperature and bulk composition on the appearance of garnet in orthogneisses - an example from South Harris, Scotland // Earth and Planet. Sci.Lett. 1975. Vol. 26. P. 299-311.

Т.В.ГЕРЯ

МЕТОД ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ МЕТАМОРФИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УСЛОВИЯ БАЛАНСА МАСС

Методика

Моделирование осуществлялось путем совместного решения уравнений минеральных равновесий и системы линейных ограничений, выражающей условие баланса масс для соответствующего парагенезиса. Методика позволяет рассчитать составы и количества сосуществующих минералов при заданных валовом составе системы и термодинамических параметрах. В отличие от метода минимизации свободной энергии [2] предлагаемый метод моделирования проводится для заданного минерального парагенезиса и характеризуется исключительной простотой.

Для минеральной системы определенного фазового и химического состава условие баланса масс может быть записано в виде системы уравнений и неравенств следующего вида:

$$\left. \begin{array}{l} \sum_{\phi} N_{i\phi} = A_i \\ b_{\phi} > 0 \end{array} \right\} \quad (1)$$

где: A_i - содержание компонента i в системе, %;

$N_{i\phi}$ - содержание компонента i в фазе ϕ , в долях единицы;

b_{ϕ} - содержание фазы ϕ в системе, %.

Число независимых минеральных реакций для минерального парагенезиса определяется формулой [6]:

$$m = c - s, \quad (2)$$

где: m - число линейно независимых реакций в системе; c - число минералов в системе; s - число компонентов системы.

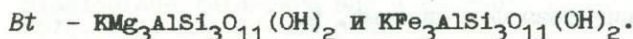
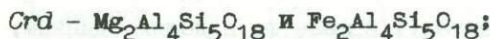
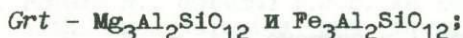
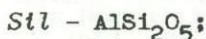
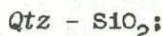
В общем случае условие равновесия для реакций между минералами определяется уравнением

$$\Delta H_i^{\circ} - T \Delta S_i^{\circ} + \int_{T_0}^T \Delta C_p dT - T \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p}{T} d(\ln T) + \int_{P_0}^P \Delta V_i dP + RT \sum n_{i\phi} \ln \alpha_{\phi} = 0, \quad (3)$$

где T - температура, К; P - давление, бар; R - универсальная газовая постоянная ($1,987 \text{ кал} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$); ΔH_i° и ΔS_i° - энтальпийный и энтропийный эффекты реакции i в стандартных условиях, кал и ($\text{кал} \cdot \text{К}^{-1}$) соответственно; ΔV_i - объемный эффект реакции i при температуре T , (кал бар^{-1}); ΔC_p - теплоемкость реакции i ($\text{кал} \cdot \text{К}^{-1}$); $n_{i\phi}$ - стехиометрический коэффициент минерала ϕ в реакции i ; α_{ϕ}° - активность минерала ϕ при температуре T и $P=1$ бар.

Для любого дивариантного парагенезиса приведенные уравнения в сочетании с термодинамическими данными позволяют рассчитать составы минералов, которые соответствуют заданным T и P . При известном составе системы условие баланса масс дает возможность вычислить молярные количества всех минералов (b_{ϕ}) такого парагенезиса.

В качестве примера эффективности приложения предложенного метода рассмотрим бедные кальцием глиноземистые породы гранулитовой фации метаморфизма, содержащие парагенезисы¹⁾ с *Qtz*, *Grt*, *Crd*, *Sil* и *Bt*. Термодинамической основой их моделирования послужили взаимосогласованные минеральные равновесия, изученные в системе $\text{K}_2\text{O}-\text{FeO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (FMAS) [4,6]. Для заданных минералов учтено восемь минералов:



Минеральные реакции, использованные при моделировании, и значения ΔH° , ΔS° , ΔV° для них приведены в табл. 1.

¹ Приняты следующие условные обозначения:

Alm - алмадин, *Bt* - биотит, *Crn* - корунд, *Crd* - кордиерит, *Grt* - гранат, *Grf* - графит, *Ilm* - ильменит, *Kfs* - калиевый полевой шпат, *Mag* - магнетит, *Opx* - ромбический пироксен, *Pl* - плагиоклаз, *Prp* - пироп, *Qtz* - кварц, *Sil* - силлиманит, *Spl* - шпинель.

Таблица 1

Термодинамические константы минеральных равновесий,
использованных для физико-химического моделирования, по [4,6]

№	Реакция	ΔH_{1000}° , кал	ΔS_{1000}° , кал/град	ΔV° , кал/бар
1	$Grt_{Mg} + Crd_{Fe} = Crd_{Mg} + Grt_{Fe}$	-6134	-2,668	-0,0354
2	$Grt_{Mg} + Bt_{Fe} = Bt_{Mg} + Grt_{Fe}$	-7843	-5,669	0,0250
3	$1/3Grt_{Mg} + 2/3Sil + 5/3Qtz = 1/2Cor_{Mg}$	6	4,598	0,6383

Выражения активностей для перечисленных минералов Grt , Crd и Bt могут быть записаны в следующем виде [4,6]:

$$RT \ln a_{Prp} = RT \ln (X_{Mg}^{Grt})^3; \quad (4)$$

$$RT \ln a_{Alm} = RT \ln (X_{Fe}^{Grt})^3; \quad (5)$$

$$RT \ln a_{Mg-Crd} = RT \ln (X_{Mg}^{Crd})^2 + RT \ln (n); \quad (6)$$

$$RT \ln a_{Fe-Crd} = RT \ln (X_{Fe}^{Crd})^2 + RT \ln (n); \quad (7)$$

$$RT \ln a_{Mg-Bt} = RT \ln (X_{Mg}^{Bt})^3; \quad (8)$$

$$RT \ln a_{Fe-Bt} = RT \ln (X_{Fe}^{Bt})^3; \quad (9)$$

где $X_{Mg} = Mg / (Fe + Mg)$; $X_{Fe} = Fe / (Fe + Mg)$;

n - мольная доля "сухого" кордиерита;

для системы без флюида:

$$n = 1;$$

для системы с чисто водным флюидом:

$$\ln(n) = 0,984 - 1215/T - 0,18736P/T; \quad (10)$$

для системы с чисто углекислым флюидом:

$$\ln(n) = 0,417 + 9/T - 0,18736P/T. \quad (11)$$

Последние два уравнения применимы только к той части поля на P - T диаграмме, где значения $\ln(n) \leq 0$.

Приведенные уравнения и данные табл. 1 позволяют рассчитать составы граната, кордиерита и биотита, которые соответствуют заданным термодинамическим параметрам. Если известны составы минералов и состав системы, то условие баланса (1) позволяет вычислить мольные количества всех минералов (b_{ϕ}) в дивариантном парагенезисе.

Описанная методика реализована в виде программы MODEL (на языке Бейсик) и позволяет, задавая валовой состав системы, состав флюида, парагенезис, температуру и давление, вычислять составы и количества минералов. Это дает возможность построить P - T диаграммы с изолиниями количественных соотношений минералов в дивариантном парагенезисе, а затем проследить особенности изменения количеств минералов в ходе реакций при смене параметров метаморфизма. Моделирование может осуществляться с использованием реальных составов пород, которые с некоторыми допущениями несложно свести к системе $\text{FeO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Ниже приведен пример модельного исследования закономерностей протекания некоторых метаморфических реакций в метапелитах канского комплекса.

Моделирование гранат-кордиерит-силлиманит-кварцевого равновесия в метапелитах канского комплекса (Енисейский край)

Канский комплекс объединяет серию пород различного состава, метаморфизованных в условиях гранулитовой фации, и подразделяется на две толщи - кузеевскую (нижнюю) и атамановскую (верхнюю) [1,3]. Комплекс характеризуется широким развитием специфических реакционных структур, в том числе с участием *Grt*, *Sil*, *Qtz*, *Crd*, *Bt* [1,5]. Равновесие кордиерита с гранатом силлиманитом и кварцем представляет особый интерес, поскольку широко используется для термобарометрии гранулитовых комплексов.

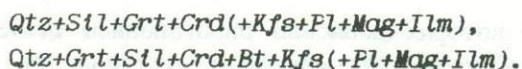
Для целей моделирования приняты два допущения.

1. Состав метапелитов не меняется в ходе метаморфизма гранулитовой фации и может быть представлен девятью компонентами: SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O . 2. Из химического состава породы исключается та часть компонентов,

которая приходится на *Pl, Kfs, Mag, Ilm*. Количество этих минералов остается неизменным, а их присутствие не влияет на термодинамику минеральных реакций с участием *Qtz, Grt, Crd, Sil, Bt*.

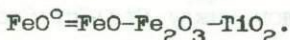
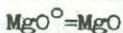
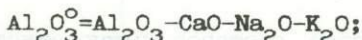
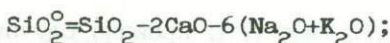
На базе сделанных допущений девяти компонентная система метapelитов для безбиотитовых парагенезисов сведена к системе $\text{FeO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, поскольку TiO_2 , Fe_2O_3 , CaO , Na_2O , и K_2O становятся обособленными компонентами. Количество биотита при моделировании принималось постоянным и для него были учтены только обменные реакции, которые не выходят за рамки системы $\text{FeO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

Для исследования гранат-кордиерит-силлиманит-кварцевого равновесия в метapelитах канского комплекса моделировались два присутствующих в них парагенезиса:

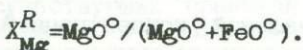


Минералы в скобках далее не указываются. Если не задаваться строго определенными значениями $F_{\text{H}_2\text{O}}$, то на P - T диаграмме оба парагенезиса будут отвечать некоторому полю.

На первом этапе моделировался парагенезис $\text{Qtz} + \text{Grt} + \text{Sil} + \text{Crd}$. Для расчета эффективного состава системы FMAS из химического состава породы использованы формулы, вытекающие из общего условия баланса с учетом сделанных допущений (коэффициенты при компонентах здесь и далее обозначают их содержания в мол. %):



Для удобства в условие баланса введено значение магнезиальности породы:



На рис. 1,а показано поле составов пород, в которых возможно существование заданного парагенезиса. В его пределах можно выделить три петрохимические группы, различающиеся условиями

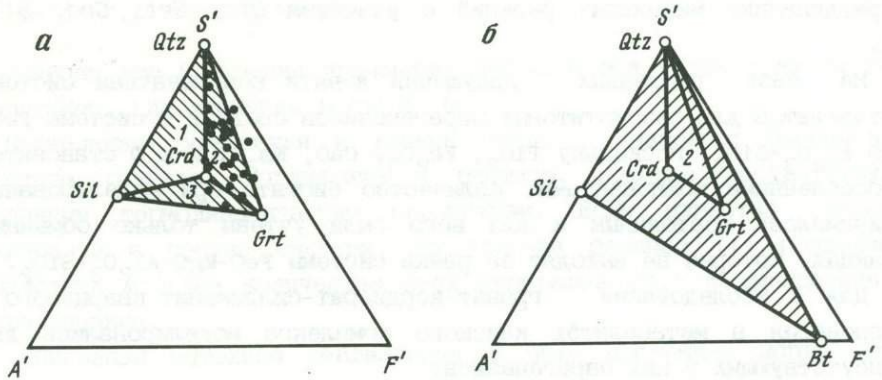


Рис. 1. Составы пород, для которых возможны парагенезисы $Qtz+Sil+Grt+Crd+Kfs+Pl+Mag+Ilm$ (а) и $Qtz+Grt+Sil+Crd+Bt+Kfs+Pl+Mag+Ilm$ (б) (заштриховано)

Точками показаны составы метapelитов канского комплекса $S' = SiO_2 - 2CaO - 6(Na_2O + K_2O)$; $A' = Al_2O_3 - CaO - Na_2O - K_2O$; $F' = MgO + FeO - Fe_2O_3 - TiO_2$

протекания рассматриваемой реакции.

В группе 1 первыми расходятся на реакцию гранат либо кордиерит. Крайними случаями парагенезиса $Qtz+Sil+Grt+Crd$ являются $Qtz+Crd+Sil$ и $Qtz+Grt+Sil$.

В группе 2 первыми расходятся на реакцию GRD либо Sil ; крайние случаи - $Qtz+Grt+Crd$ и $Qtz+Grt+Sil$.

В группе 3 первыми расходятся Qtz либо Crd ; крайние случаи - $Grt+Crd+Sil$ и $Qtz+Grt+Sil$.

На рис. 1, а видно, что большинство составов глиноземистых гнейсов попадает в группу 2, для которой парагенезис $Qtz+Grt+Sil+Crd$ является как бы реакционным переходом между $Qtz+Grt+Crd$ и $Qtz+Grt+Sil$. Эти две ассоциации определяют крайние случаи модального состава парагенезиса $Qtz+Grt+Sil+Crd$. Первая из них фиксирует момент, когда количество Sil в ходе реакции приближается к нулю, а вторая характеризуется максимальной концентрацией в породе Sil при исчезающе малом количестве Crd . С использованием охарактеризованной методики расчетов для данных ассоциаций на $P-T$ диаграмме можно построить соответствующие линии, которые и будут ограничивать поле возможного существования парагенезиса $Qtz+Grt+Sil+Crd$ в породе заданного состава.

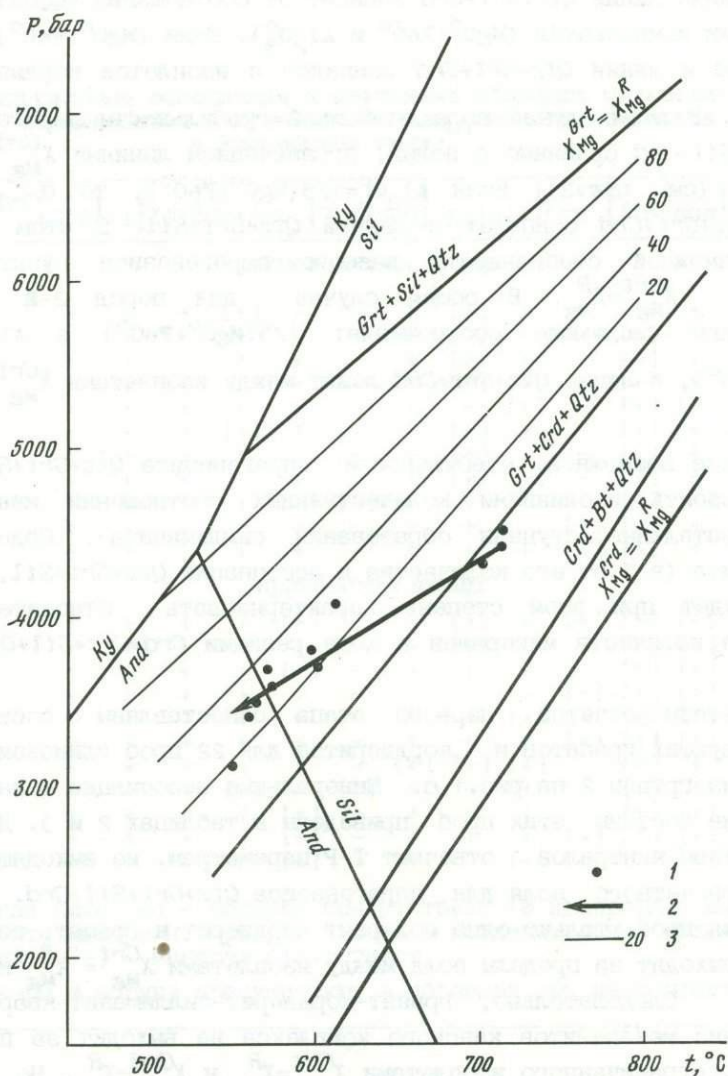


Рис.2. Пример модельной диаграммы для пр. А-538

1 - оценки T - P параметров метаморфизма по составам сосуществующих гранатов и кордиеритов для пр. А-538; 2 - тренд изменения P - T параметров в ходе метаморфизма; 3 - изолинии количественных соотношений минералов в ассоциации $Qtz+Grt+Sil+Crd$

Линия $Qtz+Grt+Sil$ совпадает с изоплетой граната, отвечающей условию $X_{Mg}^{Grt} = X_{Mg}^R = MgO^0 / (MgO^0 + FeO^0)$: гранат является в этом случае единственным железо-магнезиальным минералом (количество кордиерита принимается ничтожно малым).

Положение линии $Qtz+Grt+Crd$ зависит от соотношения эффективных содержаний компонентов ($MgO^{\circ}+FeO^{\circ}$ и $Al_2O_3^{\circ}$). Если $(MgO^{\circ}+FeO^{\circ})=Al_2O_3^{\circ}$, то $b_{Grt}=0$ и линия $Qtz+Grt+Crd$ совпадает с изоплетой кордиерита $X_{Mg}^{Crd}=X_{Mg}^R$. В этом случае поле возможной стабильности парагенезиса $Qtz+Grt+Sil+Crd$ сравнимо с полем, ограниченным линиями $X_{Mg}^{Crd}=X_{Mg}^R$ и $X_{Mg}^{Grt}=X_{Mg}^R$ (см. рис.2). Если $Al_2O_3^{\circ}=1/3(MgO^{\circ}+FeO^{\circ})$, то $b_{Crd}=0$ и линия $Qtz+Grt+Crd$ совпадает с линией $Qtz+Grt+Sil$. В этом случае поле возможной стабильности данного парагенезиса сузится до изоплеты $X_{Mg}^{Grt}=X_{Mg}^R$. В общем случае для пород 2-й группы справедливы следующие соотношения: $1/3(MgO^{\circ}+FeO^{\circ}) \leq Al_2O_3^{\circ} \leq (MgO^{\circ}+FeO^{\circ})$, а линия $Qtz+Grt+Crd$ лежит между изоплетами $X_{Mg}^{Grt}=X_{Mg}^R$ и $X_{Mg}^{Crd}=X_{Mg}^R$.

P-T поле возможной стабильности парагенезиса $Qtz+Grt+Sil+Crd$ можно разбить изолиниями количественных соотношений минералов (последовательные ступени образования силлиманита). Содержание силлиманита (в % от его количества в ассоциации $Qtz+Grt+Sil$, $b_{Sil}=\max$), будет при этом степень характеризовать относительного изменения количеств минералов в ходе реакции $Crd=Grt+Sil+Qtz$ (см рис.2).

Результаты расчетов первого этапа сопоставлены с составами сосуществующих гранатов и кордиеритов для 22 проб глиноземистых гнейсов из группы 2 на рис.1,а. Минеральные ассоциации и валовые химические составы этих проб приведены в таблицах 2 и 3. Для 12 проб составы минералов отвечают P-T параметрам, не выходящим за пределы расчетного поля для парагенезиса $Qtz+Grt+Sil+Crd$. Из 10 оставшихся проб только одна содержит кордиерит и гранат, составы которых выходят за пределы поля между изоплетами $X_{Mg}^{Grt}=X_{Mg}^R$ и $X_{Mg}^{Crd}=X_{Mg}^R$. Следовательно, гранат-кордиерит-силлиманит-кварцевый парагенезис метапелитов канского комплекса не выходит за пределы P-T поля, ограниченного изоплетами $X_{Mg}^{Grt}=X_{Mg}^R$ и $X_{Mg}^{Crd}=X_{Mg}^R$. Но в ряде случаев установлено существенное отклонение от расчетного поля ассоциации $Qtz+Grt+Sil+Crd$ в сторону линии $X_{Mg}^{Crd}=X_{Mg}^R$.

Изучение шлифов показало, что во всех породах, где составы минералов выходят за пределы расчетного поля $Qtz+Grt+Sil+Crd$, фиксируется значительное количество биотита. Вероятно, P-T область реализации гранат-кордиерит-силлиманит-кварцевого равновесия в метапелитах канского комплекса в ряде случаев была значительно шире расчетной именно из-за большого количества биотита.

Таблица 2

Минеральные ассоциации в изученных образцах метapelитов
атамановской и кузеевской толщ канского комплекса
в Енисейском крае*

№	Qtz	Pl	Kfs	Grt	Bt	Opx	Crd	Spl	Sil	Crn**	Ilm	Mag	Grf
<i>Атамановская толща</i>													
A-256	+	+	+	[+]	+	-	+	[+]	+	-	[+]	+	-
A-257	+	+	+	+	+	-	+	[+]	+	-	[+]	+	-
A-258	+	+	+	+	+	-	+	[+]	+	-	[+]	+	-
A-260	+	+	+	+	+	-	+	[+]	+	-	[+]	+	-
A-269	+	+	+	+	+	-	+	-	[+]	-	[+]	[+]	-
A-271	+	+	+	[+]	+	-	+	[+]	+	-	[+]	+	-
A-274	+	+	+	+	+	-	+	[+]	+	-	[+]	+	-
A-275	+	+	+	+	+	-	+	[+]	[+]	-	[+]	+	-
A-538	+	+	+	+	[+]	[+]	+	+	+	-	[+]	[+]	[+]
A-643	+	+	+	+	+	-	+	+	+	[+]	[+]	+	-
A-720	+	+	+	+	+	-	+	+	+	[+]	[+]	+	-
<i>Кузеевская толща</i>													
K-98	+	+	+	+	[+]	-	+	[+]	+	[+]	[+]	[+]	[+]
K-106	+	+	+	+	+	-	+	[+]	+	-	[+]	[+]	[+]
K-111	+	+	+	+	[+]	-	+	+	+	-	[+]	[+]	[+]
K-119	+	+	+	+	+	-	+	+	+	[+]	[+]	[+]	[+]
K-168	+	+	+	+	+	-	+	+	[+]	-	[+]	[+]	[+]
K-170	+	+	+	+	+	-	+	+	+	[+]	[+]	[+]	[+]
K-174	+	+	+	+	+	-	[+]	[+]	[+]	-	[+]	[+]	[+]
K-203	+	+	+	[+]	+	[+]	+	-	+	-	[+]	+	-
K-302	+	+	+	+	[+]	-	+	+	+	-	[+]	[+]	[+]
K-303	+	+	+	+	[+]	-	+	+	+	[+]	[+]	[+]	[+]
K-307	+	+	+	+	[+]	-	+	-	[+]	-	[+]	[+]	[+]

* знак плюс (+) - минерал присутствует (в квадратные скобки взяты минералы, присутствующие в незначительных количествах); минус (-) - минерал отсутствует.

** кварц и корунд присутствуют в образцах, но не контактируют.

Присутствие этого сравнительно низкоглиноземистого железо-магнезиального минерала должно заметно повышать отношение $Al_2O_3 / (MgO + FeO)$, расширяя тем самым поле возможного протекания реакции $Grt + Qtz + Sil = Crd$ в сторону изолинии $X_{Mg}^{Crd} = X_{Mg}^R$. Если не задать P_{H_2O} , то парагенезис $Qtz + Grt + Sil + Crd + Bt + Kfs + Pl + Mag + Ilm$ также можно считать дивариантным. Поскольку в гнейсах канского комплекса этот парагенезис встречается очень часто, то такое допущение видимо правильно. Чтобы учесть поправку на глиноземистость и титанистость биотита, при составлении условия

Таблица 3

Химические составы* (в мас.%) метapelитов атамановской (А) и кузеевской (К) толщ канского комплекса

Компо- ненты	А-256	А-257	А-258	А-260	А-269	А-271	А-274	А-275
SiO ₂	53,35	72,28	60,72	66,79	65,04	74,15	61,89	62,50
TiO ₂	0,93	0,70	0,99	0,78	0,61	0,74	0,94	0,95
Al ₂ O ₃	19,63	13,07	19,44	16,95	16,43	12,01	18,93	18,10
Fe ₂ O ₃	2,50	1,74	2,74	2,00	0,32	2,06	2,25	1,41
FeO	6,60	4,41	6,98	5,12	5,84	3,17	6,84	6,94
MnO	0,13	0,02	0,19	0,06	0,05	0,04	0,14	0,08
MgO	5,15	1,32	3,02	1,99	1,95	1,43	2,18	3,02
CaO	2,90	0,56	0,59	0,57	2,51	1,10	0,48	1,81
Na ₂ O	1,94	0,97	0,97	0,97	1,95	1,24	1,02	1,62
K ₂ O	4,87	4,15	3,24	3,96	4,49	3,33	4,20	2,47
P ₂ O ₅	0,10	0,06	0,10	0,06	0,16	0,08	0,14	0,10
П.п.п.	1,18	0,73	1,00	0,76	0,79	0,67	0,99	0,99
Сумма	99,28	100,01	99,98	100,01	100,14	100,02	100,00	99,99
X_{Mg}^{Grt} (ц) **	0,249	0,193	0,182	0,179	0,190	0,159	-	0,182
X_{Mg}^{Grt} (к)	-	0,186	0,191	0,179	-	0,159	0,166	0,181
X_{Mg}^{Crd} (ц)	0,743	0,688	0,636	0,654	0,647	0,554	-	0,635
X_{Mg}^{Crd} (к)	-	0,737	0,698	0,683	-	0,586	0,583	0,720

баланса масс были использованы средние содержания этих компонентов в биотитах из метapelитов канского комплекса. При этом, вторая петрохимическая группа полностью попадает в поле составов парагенезиса $Qtz+Grt+Sil+Crd+Bt$ (см. рис.1,б). Этот парагенезис может иметь четыре предельных по количеству минералов случая: $Qtz+Grt+Crd$, $Qtz+Grt+Sil$, $Qtz+Sil+Bt$ и $Qtz+Crd+Bt$.

Первых два случая уже были разобраны выше. Из двух оставшихся интерес представляет только последний, так как парагенезис $Qtz+Sil+Bt$ не содержит ни граната, ни кордиерита.

По данным моделирования положение линии $Qtz+Crd+Bt$ на P-T диаграмме для составов группы 2 определяется приблизительно как 1/3 расстояния между линиями $X_{Mg}^{Crd} = X_{Mg}^R$ и $Qtz+Grt+Crd$ (ближе к первой), как показано на рис.2. С учетом этого P-T поле возможного

Таблица 3 (продолжение)

Компо- ненты	A-538	A-643	A-720	K-98	K-106	K-111	K-119	K-168
SiO ₂	56,64	51,49	53,52	54,81	60,79	63,00	48,25	55,40
TiO ₂	0,88	1,22	0,96	0,88	0,62	0,99	1,15	1,12
Al ₂ O ₃	21,61	24,50	22,09	21,73	19,06	16,80	23,19	18,87
Fe ₂ O ₃	0,90	3,91	5,13	0,11	0,11	1,42	0,71	0,96
FeO	7,96	9,49	7,13	9,67	6,33	7,96	12,51	10,48
MnO	0,09	0,11	0,06	0,08	0,06	0,12	0,09	0,12
MgO	2,96	3,89	2,49	3,45	2,76	3,30	5,06	4,67
CaO	0,82	0,83	0,54	0,59	1,00	2,10	2,63	1,68
Na ₂ O	1,35	0,87	1,40	1,40	1,73	1,60	1,40	1,69
K ₂ O	6,27	3,38	5,70	5,99	6,18	2,40	3,13	2,64
P ₂ O ₅	0,07	0,11	0,11	0,08	0,14	0,09	0,06	0,55
П.п.п.	0,35	0,48	0,94	0,16	0,53	0,00	0,13	1,46
Сумма	99,90	100,28	100,07	98,95	99,31	99,78	98,31	99,64
X ^{Grt} _{Mg} (ц)	0,228	0,225	0,245	0,340	0,272	0,320	-	0,396
(к)	0,243	0,235	-	0,299	0,260	0,270	0,343	-
X ^{Crd} _{Mg} (ц)	0,655	0,688	0,715	0,790	0,728	0,710	-	0,801
(к)	0,784	0,763	-	0,816	0,808	0,824	0,826	-

существования парагенезиса $Qtz+Grt+Sil+Crd+Bt$, взятого как переход от $Qtz+Crd+Bt$ к $Qtz+Grt+Sil$, значительно шире поля ассоциации $Qtz+Grt+Sil+Crd$ и более полно соответствует условиям протекания реакции $Qtz+Sil+Grt=Crd$.

Таким образом, для 20 из 22 проб фигуративные точки, отвечающие составам сосуществующих гранатов и кордиеритов в парагенезисе с силлиманитом и кварцем, попадают в $P-T$ поле $Qtz+Grt+Sil+Crd+Bt$, причем 12 из них лежат в поле $Qtz+Grt+Sil+Crd$. Во всех породах, где составы минералов выходят за пределы расчетного поля $Qtz+Grt+Sil+Crd$, фиксируются значительные количества биотита. Такой результат говорит об удовлетворительной точности моделирования и подтверждает правильность исходных допущений.

Таблица 3 (окончание)

Компо- ненты	A-170	K-174	K-203	K-302	K-303	K-307
SiO ₂	54,30	53,33	56,78	55,67	52,76	57,79
TiO ₂	1,06	1,01	0,99	0,97	0,85	0,93
Al ₂ O ₃	20,75	20,50	18,45	20,92	22,08	19,70
Fe ₂ O ₃	1,42	1,80	5,73	0,42	1,37	0,90
FeO	10,23	9,21	5,74	9,26	9,54	7,54
MnO	0,09	0,10	0,01	0,06	0,04	0,08
MgO	4,29	4,72	5,28	4,05	3,87	3,23
CaO	0,89	2,94	2,92	0,70	0,54	1,03
Na ₂ O	1,19	2,26	1,67	1,08	1,13	1,51
K ₂ O	4,39	2,90	1,11	5,42	6,18	6,17
P ₂ O ₅	0,07	0,07	0,06	0,10	0,10	0,12
Пшп	0,18	0,14	0,63	1,01	0,82	0,81
Σ	98,86	98,98	99,37	99,66	99,28	99,81
X _{Mg} ^{Grt} (ц)	0,364	0,351	-	0,336	-	-
X _{Mg} (к)	0,351	-	0,411	0,270	0,300	0,310
X _{Mg} ^{Crd} (ц)	0,98	0,786	-	0,733	-	-
X _{Mg} (к)	0,33	-	0,823	0,807	0,815	0,806

- * Химические анализы метапелитов любезно предоставлены А.Д.Ножкиным (Институт геологии и геофизики СО АН СССР).
- ** Магнезиальности сосуществующих кордиеритов и гранатов: (ц) - центр зерна, (к) - край зерна.

Для кузеевской толщи характерны метапелиты с малым количеством биотита. $P-T$ поле протекания реакции $Prp+Sil+Qtz = Crd$ для большинства из них хорошо описывается безбиотитовым парагенезисом. Метапелиты атамановской толщи обычно богаты биотитом. $P-T$ поле протекания реакции для них в целом описывается парагенезисом $Qtz+Grt+Sil+Crd+Bt$. Указанные различия определяются особенностями термодинамического режима метаморфизма этих двух толщ, поскольку составы метапелитов для них практически одинаковы.

На диаграмме рис.3 показаны соотношения трендов метаморфизма, полученных для части образцов [5] с модельными изолиниями количественных соотношений минералов и с изоплетами граната и

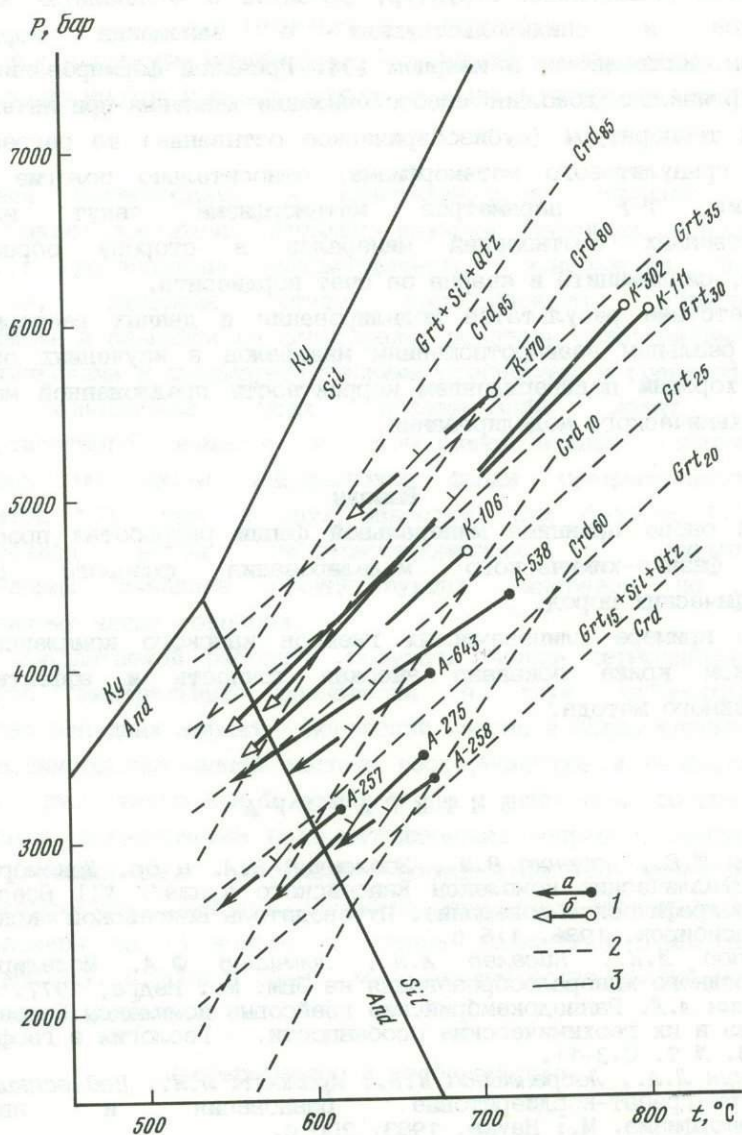


Рис. 3. Эволюция P - T параметров метаморфизма в метапелитах канского комплекса

1 - стрелки определяют начальные и конечные значения P - T параметров для пород из атамановской (а) и кузеевской (б) толщ; 2 - линии постоянного состава граната и кордиерита в парагенезисе с силлиманитом и кварцем в условиях углекислого флюида (по [61]); 3 - ориентировка изолиний количественных соотношений минералов в парагенезисе $Grt+Sil+Qtz+Crd$ для соответствующих образцов, штрих направлен в сторону увеличения количества граната, силлиманита и кварца за счет кордиерита

кордиерита. Диаграмма позволяет понять природу необычных для гранулитов реакционных структур, развитых в метапелитах канского комплекса и свидетельствующих о замещении кордиерита гранатом, силлиманитом и кварцем [5]. Причиной формирования таких структур явилось довольно слабое снижение давления при интенсивном падении температуры (субизобарическое остывание) на регрессивной стадии гранулитового метаморфизма: относительно пологие тренды изменения T - P параметров метаморфизма секут изолинии количественных соотношений минералов в сторону образования граната, силлиманита и кварца за счет кордиерита.

Соответствие результатов моделирования и данных геотермобарометрии реальным взаимоотношениям минералов в изученных образцах служит хорошим подтверждением корректности предложенной методики физико-химического моделирования.

Выводы

1. На основе принципа минеральной фации разработан простой метод физико-химического моделирования фазового состава метаморфических пород.
2. На примере глиноземистых гнейсов канского комплекса в Енисейском крае показана высокая точность и эффективность предложенного метода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гера Т.В., Дацинко В.М., Заблоцкий К.А. и др. Докембрийские кристаллические комплексы Енисейского края // VII Всесоюзное петрографическое совещание. Путеводитель Енисейской экскурсии. Новосибирск, 1986, 116 с.
2. Карпов И.К., Киселев А.И., Лепишинов Ф.А. Моделирование природного минералообразования на ЭМ. М.: Недра, 1977. 256 с.
3. Ножман А.Д. Раннедокембрийские гнейсовые комплексы Енисейского края и их геохимические особенности. - Геология и геофизика, 1983. № 9. С.3-11.
4. Перчук Л.Л., Лаврентьева И.В., Аранович Л.Я., Подлесный К.К. Биотит-гранат-кордиеритовые равновесия и эволюция метаморфизма. М.: Наука, 1983. 200 с.
5. Перчук Л.Л., Гера Т.В. Смещение архейской геотермы, записанное минеральными равновесиями в гранулитах Ангаро-Канского выступа // Вестник МГУ. Сер. 4, Геология. 1989. № 5. С. 3-12.
6. Aranovich L.Ya., Podlesskii K.K. Geothermobarometry of high-grade metaphelites: simultaneously operating reactions // Evolution of Metamorphic Belts. Ed. by S.Daly, B.W.D.Yardley, B.Cliff. Geol.Soc.London Spec.Publ. 1989, № 43. P. 45-61.

Л.Я. АРАНОВИЧ, В.В. ФЕДЬКИН

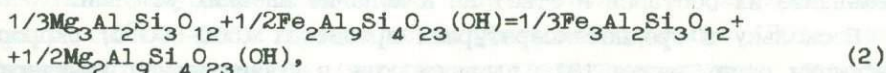
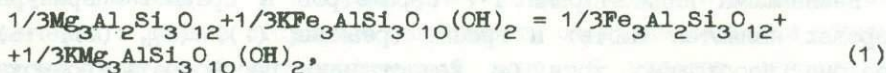
***P-T* ПАРАМЕТРЫ МИНЕРАЛЬНЫХ РАВНОВЕСИЙ В МЕТАПЕЛИТАХ
ПОВАЖСКОГО ИНОВЦА И МАЛЫХ КАРПАТ ПО ДАННЫМ ГЕОТЕРМОБАРОМЕТРИИ**

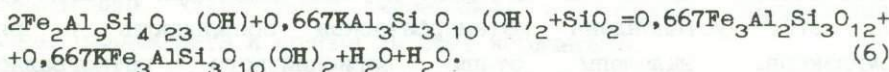
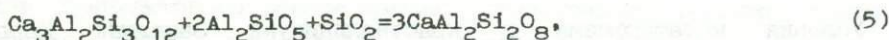
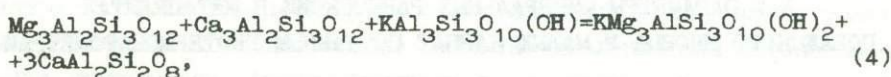
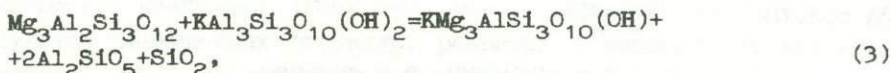
Условия метаморфизма в кристаллиникуме Западных Карпат (Чехословакия) достаточно детально изучены благодаря работам [11, 12, 21]: установлена метаморфическая зональность в ряде комплексов, выделены этапы варисцийского ретроградного метаморфизма и альпийского диафореза, показана связь метаморфизма с магматическими и постмагматическими процессами в гранитоидах. В основе большинства этих исследований лежат данные парагенетического анализа и полуколичественные оценки *P-T* параметров по схеме минеральных фаций среднетемпературных метапелитов [9]. Лишь в двух известных нам работах [13, 14] использовался метод геотермобарометрии с привлечением микронзондовых анализов сосуществующих минералов по весьма ограниченному числу образцов.

Цель предлагаемой работы – получить оценки термодинамических параметров минеральных равновесий в двух метаморфических комплексах Западных Карпат – Поважский Иновец и Малые Карпаты – на основе взаимосогласованной системы геотермометров и геобарометров [3, 5, 27 см. статью В.В.Федькина и др. в настоящем сборнике] со специальным рассмотрением ряда методических вопросов, связанных с выбором равновесных составов сосуществующих минералов в среднетемпературных породах. Частично результаты этих исследований были доложены на 14 конгрессе Карпато-Балканской геологической ассоциации [4]. В данной статье мы приводим более полный материал по затронутым вопросам.

Геотермометры и геобарометры

Расчет температуры и давления проводили исходя из условий равновесия следующих обменных и смещенных минеральных реакций:



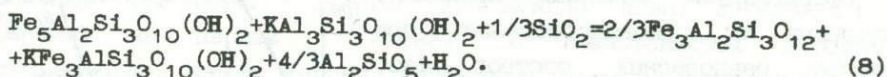
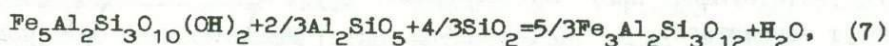


Стандартные термодинамические параметры реакций (1)–(6) и уравнения активности соответствующих миналов твердых растворов граната, биотита, мусковита, ставролита и плагиоклаза детально обсуждались в [1, 4, 27]. Погрешности оценки температуры и давления, рассчитанные с учетом обычных для среднетемпературных метapelитов диапазонов состава фаз, составляют $\pm 25^\circ\text{C}$, 1 кбар [3]. Эти значения погрешностей включают наряду с ошибками в термодинамических параметрах (стандартных и избыточных) описания равновесий также и ошибки в определении химического состава сосуществующих минералов, которые для микрозондовых анализов оцениваются как $\sigma_{x_i} = \pm 0,01$ (при $x_i \geq 0,1$); $\sigma_{x_i} = 10$ отн. % (при $x_i < 0,1$). Однако, как отмечалось в [3, 22], наиболее грубые ошибки при использовании метода геотермобарометрии могут возникать в случаях неправильного выбора равновесных составов фаз или равновесной минеральной ассоциации. Дело в том, что даже при достижении локального равновесия изменение внешних термодинамических условий приводит к изменению составов сосуществующих минералов–твердых растворов вследствие непрерывного протекания обменных и смещенных реакций. Скорость “ответа” разных ассоциаций и минералов на это изменение конечна и различна, поэтому в породах формируются реакционные структуры и (или) возникает зональность минералов (наиболее характерная для граната), а также наблюдаются вариации составов твердых растворов от зерна к зерну (типичны для биотита, хлорита, ставролита).

Важнейшими индикаторами T - P параметров в среднетемпературных породах являются биотит и гранат [реакции (1), (3), (4), (6)], поэтому необходимо хотя бы качественно рассмотреть возможное изменение их составов в ответ на изменение внешних условий.

Поскольку в среднетемпературных процессах (500 – 600°C) скорость диффузии очень низка [8], главную роль в формировании химической неоднородности фаз играли, по-видимому, ростовые процессы. В

зависимости от типа протекающих реакций эти процессы могли приводить и к росту, и к растворению граната даже в пределах одной стадии эволюции метаморфизма. Так, на прогрессивной стадии гранат образуется за счет разложения хлорита в соответствии со смещенными реакциями



Дальнейшее повышение температуры может приводить к частичному растворению граната за счет реакций (3)–(5). При этом (в зависимости от конкретного соотношения изменения температуры и давления) в гранате может падать одновременно содержание и магния и железа [31], а содержание марганца – расти. Таким образом, уменьшение концентрации Mn к краям зональных зерен граната не является однозначным признаком протекания прогрессивных реакций.

Биотит обычно рассматривается как более быстро реагирующая фаза [16, 29, 30] в связи с чем следует ожидать, что в ходе прогрессивных реакций его состав успеваает полностью измениться. Поэтому истинные "начальные" значения параметров метаморфизма невозможно реконструировать по биотит–гранатовым равновесиям за исключением тех случаев, когда количество биотита в породе намного превышает количество граната (т.е. он служит "якорем", определяющим валовое отношение $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Fe})$).

Иногда с помощью этих равновесий можно зафиксировать промежуточные (между начальной и конечной) точки на P - T тренде метаморфической эволюции, соответствующие переходу от роста к растворению граната, если в образцах удастся установить лишь реликты первичного хлорита (или отчетливые реакционные структуры с участием биотита и граната).

Если соотношение количеств биотита и граната в породах зональных метаморфических комплексов не сильно отличается от 1, оценки "начальных" P - T параметров могут отклоняться от их истинных значений в разные стороны в зависимости от принадлежности образцов к той или иной метаморфической зоне. В породах относительно низкотемпературных зон, где, как правило, сохраняются следы прогрессивной ветви тренда метаморфической эволюции [20], оценки "начальных" параметров (которые соответствуют первому появлению

граната в породе) завышаются (рис. 1)¹, тогда как в сравнительно высокотемпературных зонах, где наиболее интенсивно проявлен регрессивный этап, эти оценки (соответствующие пику метаморфизма) могут занижаться.

Сформулируем основные принципы, которыми мы руководствовались при выборе равновесных составов фаз, использованных для реконструкции P - T параметров метаморфизма.

1. Контактующие участки зерен минералов можно принимать за равновесные; они дают информацию о "конечных" параметрах процессов, при которых протекали реакции между минералами.

2. Для оценки "начальных" параметров наиболее пригодны образцы, содержащие крупные зерна минерала с низкой реакционной способностью (граната), включенные в "матрицу" минералов с высокой реакционной способностью (биотита, хлорита). Расчет "начальных" параметров проводится по составам центральных частей зерен сосуществующих минералов. Следует учитывать, что в породах, содержащих одну и ту же ассоциацию, но отличающихся по валовой магнезиальности, могут быть зафиксированы разные значения "начальных" параметров, которые тем не менее отражают реальный ход изменения условий метаморфизма.

3. В случаях примерно равного содержания в породах граната и биотита "начальная" температура оценивается с завышением в относительно низкотемпературных зонах и с занижением - в высокотемпературных. Поэтому параметры пика метаморфизма более надежно фиксируются по краевым частям зерен сосуществующих минералов, для которых устанавливается прогрессивный тренд изменения составов.

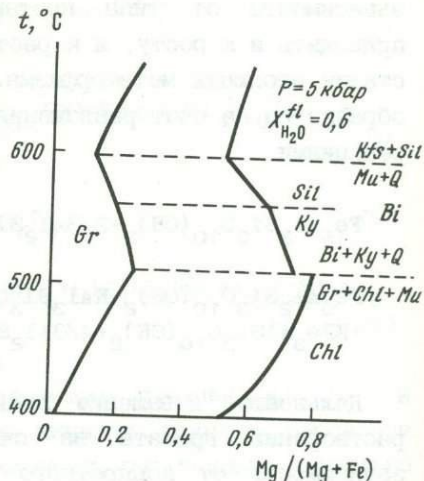


Рис. 1. Изобарическая T - X_{Mg} диаграмма устойчивости ассоциаций $Gr+Chl+Al_2SiO_5+Q$

¹ Здесь и далее приняты следующие символы минералов: *And* - андалузит, *Bi* - биотит, *Chl* - хлорит, *Gr* - гранат, *Ky* - киданит, *Mu* - мусковит, *Pl* - плагиоклаз, *Q* - кварц, *Sil* - силлиманит, *Sta* - ставролит.

кристаллиникума Малых Карпат

Зональный метаморфизм комплекса Малых Карпат связан со становлением и развитием Братиславского и Модранского гранитоидных массивов варисского возраста - 350-390 млн лет [6]. С Братиславским гранитоидным комплексом сопряжен основной, регионально-плутонический этап метаморфизма Малых Карпат, а с модранскими гранитами - второй, контактовый этап, дискордантно наложенный на первый [12, 23]. В глиноземистых породах кристаллиникума Малых Карпат выделяются четыре метаморфические зоны: биотитовая, гранатовая, ставролит-хлоритовая и ставролит-силлиманитовая (рис.2), а параметры метаморфизма по петрогенетической сетке С.П.Кориковского [12] определяются интервалами $t \approx 350-550^\circ\text{C}$, $P = 3,0-3,5$ кбар для I этапа и $t \approx 570^\circ\text{C}$, $P=1,0-1,5$ кбар - для II этапа.

Для детального исследования условий метаморфизма кристаллиникума Малых Карпат нами были отобраны пять наиболее свежих образцов *Gr-Bt* сланцев ($Q+Pl+Gr+Bt+Mu \pm Chl$) и один *Sta-Gr-Bt* сланец (обр. 6/82: $Q+Pl+Gr+Bt+Sta+Mu$).

Гранат во всех образцах представлен в виде округлых идиоморфных порфиробластовых (1,5-2 мм) выделений в лепидогранобластовой мелкозернистой массе, состоящей из кварца, плагиоклаза и слюды. Чистые, свежие зерна граната часто содержат включения биотита и практически не затронуты вторичными изменениями. Состав его, как правило, неоднороден, но изменение содержания отдельных компонентов в разных зернах бывает разным, даже в одном шлифе: от "прогрессивного", с увеличением магнезиальности, достигающим 0,02 отн. ед. (обр. 82/83, 45/81, 6/82, $\check{z}S-1$), до "регрессивного", с уменьшением X_{Mg} на 0,011-0,057 отн. ед. (обр. 82/83, 45/83, 68/83, 69/82, $\check{z}S-1$). Химический состав минералов и их кристаллохимические формулы приведены в табл. 1-9.

Ставролит (обр. 6/82) образует крупные, хорошо ограненные или округлые, неправильной формы порфиробласты с включениями биотита. Иногда вокруг ставролита развиваются мусковит-кварцевые оторочки (обр.91), но в обр.6/82 реакционных взаимоотношений фаз не наблюдается. Состав ставролита мозаично неоднороден и колеблется в пределах $X_{Mg}=0,18-0,22$ (см. табл.7).

Для *Gr-Bt* сланцев Малых Карпат характерно, что слюды (*Bt* и *Mu*) почти не подвержены перекристаллизации. Слабо вытянутые мелкие таблитчатые зерна биотита и мусковита равномерно рассеяны в основной массе породы и образуют совместно с кварцем и

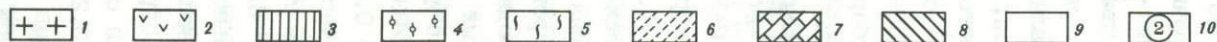
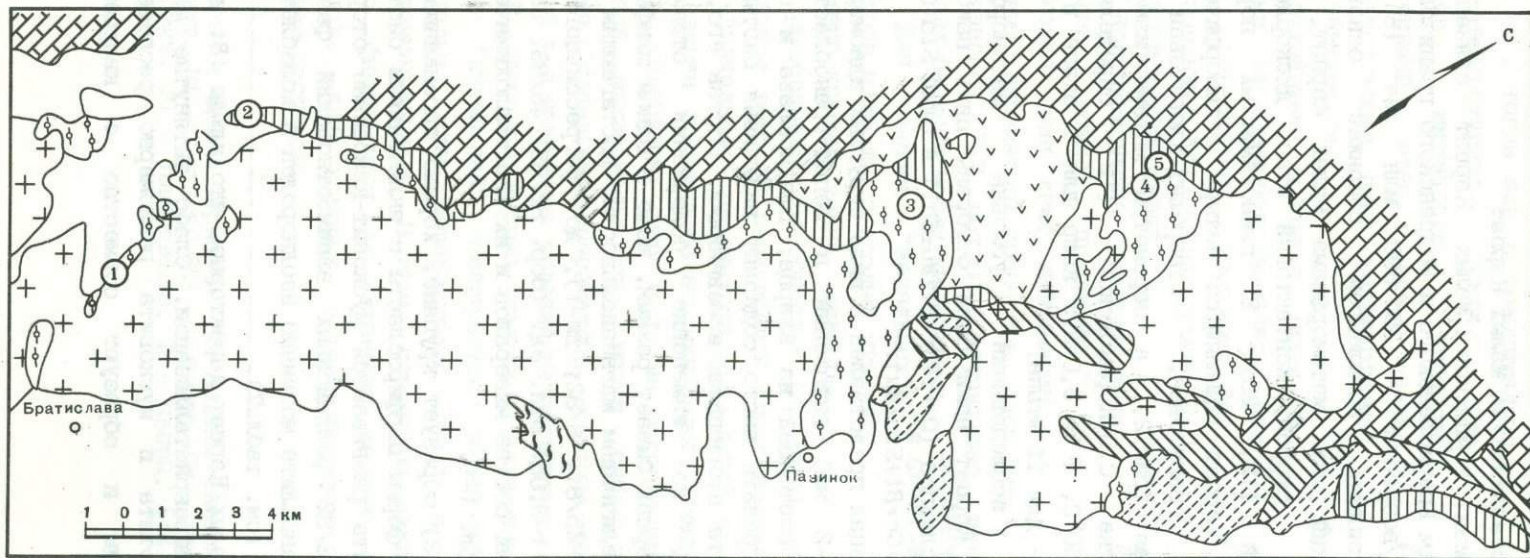


Рис.2. Схема геологического строения кристалликума Малых Карпат [12]

1 - гранитоидные породы; 2 - амфиболиты; 3 - филлиты, биотитовые филлиты;
 4 - биотит-гранатовые парагнейсы; 5 - мигматиты; 6 - сланцы гармонской серии;
 7 - карбонаты гармонской серии; 8 - мезозойские породы; 9 - третичные и
 четвертичные отложения; 10 - места отбора проанализированных образцов: 1 -
 ZS-1, 2 - 6/82, 3 - 82/83, 4 - 45/81, 5 - 68/82, 69/83

Таблица 1

Результаты микронзондовых анализов гранатов

№ ан.	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MgO	MnO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Сумма
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Обр. 5/14										
1ц	36,9	0,1	21,5	33,1	4,3	1,6	1,5	0,9	0,1	100,0
2ц	38,0	-	21,2	32,7	4,5	1,4	1,4	0,8	-	100,0
3кр	38,2	-	21,5	32,3	4,0	1,7	1,6	0,8	-	100,0
4кр	38,8	-	21,7	31,5	3,4	2,6	1,3	0,7	-	100,0
18ц	38,6	0,2	21,1	32,7	4,3	1,4	1,7	-	-	100,0
19кр	38,3	0,0	21,6	32,9	4,3	1,5	1,5	-	-	100,0
21ц	38,2	-	21,4	33,4	4,3	1,1	1,6	-	-	100,0
22ц	38,4	-	21,3	33,0	4,6	0,7	1,4	0,6	-	100,0
23кр	37,5	0,3	21,1	32,8	3,3	3,4	1,2	0,4	0,1	100,0
24кр	37,8	-	21,1	32,4	3,4	3,5	1,3	0,4	0,1	100,0
32ц	37,3	0,1	21,8	33,3	3,9	1,3	1,9	0,3	-	100,0
33кр	36,8	0,2	21,4	31,6	2,1	6,2	1,1	0,6	-	100,0
38ср	37,1	0,2	21,8	33,8	3,8	1,8	1,5	-	-	100,0
39ср	37,2	-	21,4	34,2	3,9	1,6	1,7	-	-	100,0
40ср	37,6	-	21,7	33,4	3,8	1,6	1,8	-	-	100,0
41кр	37,6	-	21,9	33,5	3,5	1,8	1,7	-	-	100,0
42кр	37,9	-	21,8	33,4	3,6	1,6	1,7	-	-	100,0
47кт	36,9	-	20,9	32,9	1,9	5,9	1,4	-	0,1	100,0
48ср	38,0	-	21,7	33,7	3,5	1,5	1,6	-	-	100,0
51кт	36,7	-	20,4	36,2	2,1	3,1	1,4	-	0,1	100,0
53кт	37,6	0,2	21,6	33,6	3,7	1,8	1,5	-	-	100,0
56кр	37,4	-	21,9	33,1	3,9	2,0	1,8	-	-	100,0
63кт	37,5	-	21,6	33,9	3,1	2,3	1,5	-	-	100,0
64ц	37,9	-	21,5	33,0	3,6	2,5	1,4	-	-	100,0
Обр. 5/13										
1ц	36,48	0,11	20,75	32,11	4,42	2,20	1,92	0,36	0,10	98,45
2кр	37,75	0,04	21,33	33,02	3,82	2,27	2,05	0,31	-	100,59
3ц	37,66	0,19	21,21	32,81	3,55	2,47	2,09	0,06	0,09	100,13
4кр	38,12	0,05	20,94	31,94	2,46	4,92	2,06	0,12	-	100,61
8ц	37,59	-	21,52	32,95	4,62	1,57	2,08	0,51	0,06	100,90
9кр	37,92	0,12	21,39	31,19	4,73	1,84	1,88	0,39	0,10	99,58
10ц	37,95	-	21,26	31,83	4,60	1,55	2,12	0,57	0,06	99,95
11кр	37,72	-	21,71	32,16	4,89	1,63	2,10	0,04	-	100,26
14ц	37,61	0,11	21,05	32,96	4,52	1,58	2,01	0,44	-	100,28
15кр	36,06	-	20,30	32,01	3,90	2,94	2,24	0,32	0,04	97,82
20ц	38,79	0,09	21,65	33,09	4,89	1,23	1,93	0,50	0,07	102,24
21кр	37,29	0,08	20,85	31,65	4,67	1,69	1,78	0,62	-	98,63
25ц	38,26	0,06	21,80	31,83	4,48	1,50	2,60	0,16	0,04	100,73
26кр	37,66	0,07	21,42	33,61	4,34	1,74	1,93	0,15	0,07	100,99
27кр	37,79	-	21,71	32,10	4,26	1,68	2,30	0,61	0,05	100,52
28кр	38,62	-	22,22	33,61	3,95	1,72	1,97	-	-	102,09
29ц	37,55	0,07	21,58	31,69	4,29	1,25	2,59	0,38	-	99,39
30кр	36,97	0,12	20,74	32,10	3,53	2,27	1,96	-	-	97,69
31кр	37,68	-	21,86	32,81	4,15	2,92	1,96	0,74	0,08	102,20
32ц	38,41	0,23	21,53	32,71	4,52	1,43	1,96	0,36	-	101,14
33ц	38,58	-	21,94	32,55	5,12	1,49	2,06	0,63	-	102,36
34кр	39,20	0,03	21,48	30,98	3,84	2,44	1,97	0,45	0,05	100,46
35кт	38,00	0,01	20,91	32,01	3,88	2,43	2,65	0,14	0,02	100,07
36кт	38,10	0,21	21,71	32,30	4,08	1,36	2,04	0,11	0,06	99,96

Таблица 1 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Обр. 8В										
1ц	37,64	0,02	21,17	34,94	3,69	1,58	1,40	0,04	-	100,48
2ц	37,51	-	21,35	34,41	3,61	2,15	1,52	-	-	100,56
3кТ	37,66	0,04	21,04	34,38	4,74	1,14	1,65	1,61	-	101,26
4кТ	36,80	0,01	20,91	33,19	3,46	1,93	1,63	-	-	97,93
5кр	38,45	-	21,75	33,98	4,54	1,34	1,32	0,21	-	101,60
11ц	38,47	0,02	21,54	34,11	4,42	1,22	1,54	0,26	0,04	101,62
12кр	37,93	-	21,50	33,60	4,26	1,21	1,75	0,08	0,06	100,39
14ц	37,30	-	21,50	33,80	4,12	1,51	1,49	0,26	-	99,97
15кр	37,40	0,06	21,30	33,00	4,24	1,68	1,76	-	0,01	99,44
17кТ	37,77	0,05	21,23	34,07	4,52	0,27	1,88	-	0,07	100,86
22ц	37,48	-	21,52	33,54	5,00	1,39	1,29	0,24	-	100,43
Обр. 12В/2										
3ц	37,82	0,23	20,96	34,79	3,41	2,38	1,95	-	-	101,54
4ц	37,07	-	21,18	34,83	3,80	2,31	1,29	0,37	0,08	100,94
7кр	37,21	0,10	21,13	34,55	3,51	2,23	1,57	0,34	0,09	100,72
8кр	37,29	0,06	21,07	34,70	3,30-	2,39	1,55	-	-	100,37
Обр. 6/82										
7ц	37,95	0,09	21,42	31,31	2,37	6,59	1,49	0,12	0,01	101,35
8кр	37,31	-	21,57	32,10	2,54	5,79	1,31	0,07	-	100,68
9кр	37,08	0,10	21,73	31,63	2,73	5,78	1,32	0,48	0,03	100,88
Обр. 82/83										
3кр	38,63	0,32	21,59	30,91	2,30	6,34	1,18	-	0,02	101,28
9ц	39,17	0,20	21,46	27,21	1,66	9,33	1,21	-	-	100,25
10	38,96	-	21,91	26,01	1,09	11,77	1,23	-	0,16	101,14
11ц	38,50	0,01	22,16	26,15	1,59	10,12	1,35	0,06	0,08	100,02
12кр	39,47	0,09	21,49	25,76	1,09	10,69	1,48	-	-	100,08
15ц	38,99	-	21,97	26,67	1,46	10,25	1,34	-	0,01	100,69
16кр	38,56	0,09	22,13	28,76	1,53	8,42	0,89	0,08	-	100,48
20ц	36,79	0,03	22,09	27,12	1,87	11,23	1,32	0,25	0,06	100,76
21ц	36,80	0,08	20,96	27,40	1,66	11,23	1,18	-	0,04	99,36
22кр	37,41	0,16	21,22	30,31	2,05	8,49	0,95	0,24	-	100,83
Обр. žs-1										
1	39,52	-	21,31	30,60	2,19	5,68	1,66	-	0,01	100,57
2	36,70	0,09	21,32	30,17	2,32	5,78	1,20	-	-	99,58
3ц	39,03	0,16	21,88	30,61	2,31	5,77	1,23	-	0,07	101,06
4кр	38,57	0,20	21,66	30,62	2,36	5,60	1,17	-	-	100,17
5кр	39,76	-	21,63	30,38	1,94	6,62	1,01	-	0,06	101,39
6ц	38,76	-	21,37	30,26	2,47	5,28	1,32	-	-	99,45
15ц	38,22	0,01	21,35	30,22	2,13	5,47	1,02	-	0,01	98,54
16кр	38,39	-	21,67	29,40	2,34	6,06	1,53	-	-	99,37
Обр. 45/81										
1ц	37,35	0,28	21,34	33,17	4,71	1,22	1,31	0,33	-	99,72
2ц	36,62	0,12	21,11	34,08	4,10	1,51	1,34	-	0,08	98,91
3кр	37,04	0,15	21,67	34,67	4,23	1,44	1,96	0,26	-	100,44

Таблица 1 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Обр. 68/83										
1кр	36,81	-	20,72	34,01	3,52	2,41	1,19	0,29	0,04	99,00
2ц	36,79	0,16	21,38	33,98	3,85	2,35	1,18	-	-	99,69
3кр	37,69	-	21,72	34,00	3,60	2,60	1,15	0,11	-	100,88
4ц	36,64	-	21,08	34,03	4,08	2,40	0,95	0,14	0,04	99,36
5кр	37,12	0,01	21,54	35,14	2,60	2,79	1,18	0,18	0,04	100,69
8кт	36,90	0,28	20,87	34,76	3,19	2,28	1,24	-	0,53	100,06
16ц	37,20	-	20,79	33,35	4,46	2,13	1,14	0,71	0,02	99,82
17кр	36,45	0,06	20,56	34,17	3,54	2,51	1,02	0,34	0,07	98,73
Обр. 69/82										
1ц	37,46	0,24	21,53	33,64	4,09	2,19	1,32	0,05	0,25*	100,78
2кр	37,66	0,14*	21,14	35,76	3,25	1,83	1,24	0,06	0,10	101,18
4	37,66	0,11	21,52	34,31	3,65	2,16	1,29	0,05	0,02	100,79
12кр	37,26	0,06	21,08	35,02	3,20	1,80	1,07	0,17	-	99,66
18кр	37,41	0,18*	21,73	35,09	3,73	1,72	1,14	-	0,02	101,03
19ц	37,44	0,05	21,20	33,53	4,41	1,78	1,24	-	-	99,66

* Cr₂O₃.

Примечание. Здесь и далее буквы у номера анализа: ц - центр зерна, ср - середина, кр - край, кт - контакт с другой фазой. Анализы обр.5/14, полученные с помощью микрозондового полупроводникового детектора, приведены к 100%.

Таблица 2
Кристаллохимические формулы гранатов

N П/П	N ан.	Si	Ti	Al	Fe	Mg	Mn
1	2	3	4	5	6	7	8
Обр.5/14							
1	1ц	2,953	0,006	2,028	2,215	0,513	0,108
2	2ц	3,020	-	1,980	2,173	0,533	0,094
3	3кр	3,030	-	2,010	2,142	0,473	0,114
4	4кр	3,070	-	2,024	2,084	0,401	0,174
5	18ц	3,056	0,012	1,969	2,165	0,507	0,094
6	19кр	3,032	-	2,015	2,178	0,507	0,100
7	21ц	3,031	-	2,001	2,216	0,508	0,074
8	22ц	3,040	-	1,987	2,185	0,543	0,047
9	23кр	3,006	0,018	1,993	2,198	0,394	0,231
10	24кр	3,026	-	1,991	2,169	0,406	0,237
11	32ц	2,976	0,006	2,050	2,222	0,464	0,088
12	33кр	2,978	0,012	2,041	2,138	0,253	0,425
13	38ср	2,966	0,012	2,054	2,260	0,453	0,122
14	39ср	2,980	-	2,020	2,291	0,465	0,108
15	40ср	2,999	-	2,040	2,228	0,452	0,108
16	41кр	2,998	-	2,058	2,234	0,416	0,122
17	42кр	3,016	-	2,044	2,222	0,427	0,108
18	47кт	2,999	-	2,002	2,236	0,230	0,406
19	48ср	3,025	-	2,036	2,243	0,415	0,101

Таблица 1 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Обр. 68/83										
1кр	36,81	-	20,72	34,01	3,52	2,41	1,19	0,29	0,04	99,00
2ц	36,79	0,16	21,38	33,98	3,85	2,35	1,18	-	-	99,69
3кр	37,69	-	21,72	34,00	3,60	2,60	1,15	0,11	-	100,88
4ц	36,64	-	21,08	34,03	4,08	2,40	0,95	0,14	0,04	99,36
5кр	37,12	0,01	21,54	35,14	2,60	2,79	1,18	0,18	0,04	100,69
8КТ	36,90	0,28	20,87	34,76	3,19	2,28	1,24	-	0,53	100,06
16ц	37,20	-	20,79	33,35	4,46	2,13	1,14	0,71	0,02	99,82
17кр	36,45	0,06	20,56	34,17	3,54	2,51	1,02	0,34	0,07	98,73
Обр. 69/82										
1ц	37,46	0,24	21,53	33,64	4,09	2,19	1,32	0,05	0,25*	100,78
2кр	37,66	0,14*	21,14	35,76	3,25	1,83	1,24	0,06	0,10	101,18
4	37,66	0,11	21,52	34,31	3,65	2,16	1,29	0,05	0,02	100,79
12кр	37,26	0,06	21,08	35,02	3,20	1,80	1,07	0,17	-	99,66
18кр	37,41	0,18*	21,73	35,09	3,73	1,72	1,14	-	0,02	101,03
19ц	37,44	0,05	21,20	33,53	4,41	1,78	1,24	-	-	99,66

* Cr_2O_3 .

Примечание. Здесь и далее буквы у номера анализа: ц - центр зерна, ср - середина, кр - край, кт - контакт с другой фазой. Анализы обр.5/14, полученные с помощью микросондового полупроводникового детектора, приведены к 100%.

Таблица 2

Кристаллохимические формулы гранатов

N п/п	N ан.	Si	Ti	Al	Fe	Mg	Mn
1	2	3	4	5	6	7	8
Обр.5/14							
1	1ц	2,953	0,006	2,028	2,215	0,513	0,108
2	2ц	3,020	-	1,980	2,173	0,533	0,094
3	3кр	3,030	-	2,010	2,142	0,473	0,114
4	4кр	3,070	-	2,024	2,084	0,401	0,174
5	18ц	3,056	0,012	1,969	2,165	0,507	0,094
6	19кр	3,032	-	2,015	2,178	0,507	0,100
7	21ц	3,031	-	2,001	2,216	0,508	0,074
8	22ц	3,040	-	1,987	2,185	0,543	0,047
9	23кр	3,006	0,018	1,993	2,198	0,394	0,231
10	24кр	3,026	-	1,991	2,169	0,406	0,237
11	32ц	2,976	0,006	2,050	2,222	0,464	0,088
12	33кр	2,978	0,012	2,041	2,138	0,253	0,425
13	38ср	2,966	0,012	2,054	2,260	0,453	0,122
14	39ср	2,980	-	2,020	2,291	0,465	0,108
15	40ср	2,999	-	2,040	2,228	0,452	0,108
16	41кр	2,998	-	2,058	2,234	0,416	0,122
17	42кр	3,016	-	2,044	2,222	0,427	0,108
18	47кт	2,999	-	2,002	2,236	0,230	0,406
19	48ср	3,025	-	2,036	2,243	0,415	0,101

Таблица 2 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8
20	51КТ	2,995	-	1,962	2,470	0,255	0,214
21	53КТ	2,999	0,012	2,037	2,241	0,440	0,122
22	56КР	2,979	-	2,056	2,205	0,463	0,135
23	63КТ	3,006	-	2,040	2,272	0,370	0,156
24	64Ц	3,024	-	2,022	2,202	0,428	0,169
Обр. 5/13							
25	1Ц	2,966	0,007	1,988	2,184	0,536	0,151
26	2КР	3,000	0,002	1,997	2,195	0,453	0,153
27	3Ц	3,012	0,012	2,000	2,174	0,423	0,167
28	4КР	3,045	0,003	1,972	2,134	0,293	0,333
29	8Ц	2,972	-	2,006	2,179	0,544	0,105
30	9КР	3,014	0,007	2,004	2,073	0,561	0,124
31	10Ц	3,013	-	1,990	2,113	0,545	0,104
32	11КР	2,984	-	2,025	2,128	0,577	0,109
33	14Ц	2,992	0,007	1,974	2,193	0,536	0,107
34	15КР	2,967	-	1,969	2,203	0,478	0,205
35	20Ц	3,011	0,005	1,981	2,148	0,565	0,081
36	21КР	3,005	0,005	1,980	2,133	0,561	0,116
Обр. 5/13							
37	25Ц	3,007	0,004	2,019	2,092	0,524	0,100
38	25КР	2,981	0,004	1,999	2,225	0,512	0,117
39	27КР	2,989	-	2,025	2,214	0,503	0,113
40	28КР	3,007	-	2,040	2,189	0,458	0,114
41	29Ц	2,995	0,004	2,029	2,114	0,510	0,084
42	30КР	3,020	0,007	1,997	2,193	0,430	0,157
43	31КР	2,956	-	2,021	2,152	0,485	0,194
44	32Ц	3,013	0,013	1,990	2,146	0,528	0,095
45	33Ц	2,989	-	2,004	2,109	0,592	0,098
46	34КР	3,080	0,002	1,990	2,036	0,450	0,162
47	35КТ	3,028	0,001	1,964	2,133	0,461	0,164
48	36КТ	3,019	0,013	2,027	2,140	0,181	0,091
Обр. 8В							
49	1Ц	3,005	0,001	1,992	2,333	0,439	0,107
50	2Ц	2,993	-	2,008	2,996	0,430	0,146
51	3КТ	2,279	0,002	1,961	2,274	0,559	0,077
52	4КТ	3,006	0,001	2,014	2,268	0,421	0,133
53	5КР	3,009	-	2,007	2,224	0,530	0,089
54	11Ц	3,015	0,001	1,990	2,236	0,516	0,081
55	12КР	3,008	-	2,009	2,229	0,504	0,082
56	14Ц	2,981	-	2,025	2,260	0,490	0,102
57	15КР	2,996	0,004	2,011	2,211	0,506	0,114
58	17КТ	2,991	0,003	1,982	2,257	0,533	0,085
59	22Ц	2,974	-	2,013	2,225	0,587	0,094
Обр. 12В/2							
60	3Ц	2,999	0,014	1,959	2,307	0,404	0,160
61	4Ц	2,963	-	1,995	2,329	0,453	0,156
62	7КР	2,976	0,006	1,992	2,312	0,419	0,151
63	8КР	2,992	0,003	1,992	2,329	0,395	0,163
Обр. 6/82							
64	7Ц	3,015	0,005	2,005	2,080	0,280	0,444
65	8КР	2,290	-	2,037	2,151	0,303	0,393
66	9КР	2,965	0,006	2,049	2,116	0,325	0,392

Таблица 2 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8
Обр. 82/83							
67	3кр	3,053	0,019	2,011	2,043	0,270	0,424
68	9ц	3,112	0,012	2,010	1,808	0,196	0,628
69	10	3,087	-	2,046	1,724	0,129	0,790
70	11ц	3,068	-	2,082	1,743	0,189	0,683
71	12кр	3,139	0,006	2,015	1,713	0,130	0,720
72	15ср	3,090	-	2,052	1,768	0,172	0,688
73	16кр	3,066	0,005	2,074	1,913	0,182	0,568
74	20ц	2,956	0,002	2,092	1,822	0,224	0,764
75	21ц	3,005	0,005	2,017	1,871	0,202	0,777
76	22кр	3,004	0,009	2,009	2,036	0,246	0,578
Обр. žs-1							
77	1	3,126	-	1,986	2,024	0,258	0,381
Обр. žs-1							
78	2	3,095	0,006	2,009	2,018	0,276	0,392
79	3ц	3,075	0,009	2,032	2,018	0,272	0,386
80	4кр	3,069	0,012	2,031	2,037	0,279	0,377
81	5кр	3,123	-	2,002	1,996	0,226	0,441
82	6ц	3,097	-	2,013	2,022	0,294	0,357
83	15ц	3,087	0,007	2,033	2,042	0,257	0,374
84	16кр	3,073	-	2,044	1,968	0,279	0,411
Обр. 45/81							
85	1ц	2,976	0,017	2,004	2,211	0,560	0,082
86	2ц	2,965	0,007	2,014	2,307	0,494	0,103
87	3кр	2,956	0,009	2,020	2,314	0,503	0,097
Обр. 68/83							
88	1кр	2,994	-	1,986	2,313	0,428	0,166
89	2ц	2,961	0,010	2,029	2,288	0,462	0,160
90	3кр	2,993	-	2,033	2,257	0,426	0,175
91	4ц	2,965	-	2,011	2,302	0,492	0,164
92	5кр	2,979	0,001	2,037	2,358	0,311	0,190
93	8кТ	2,980	0,017	1,987	2,348	0,384	0,156
94	16ц	2,987	-	1,968	2,240	0,534	0,145
95	17кр	2,978	0,004	1,980	2,335	0,431	0,174
Обр. 69/82							
96	1ц	2,973	0,014	2,014	2,232	0,484	0,147
97	2кр	3,001	0,009*	1,985	2,382	0,386	0,124
98	4	2,993	0,007	2,017	2,281	0,432	0,146
99	12кр	3,005	0,003	2,004	2,363	0,385	0,123
100	18кр	2,972	0,012*	2,034	2,331	0,442	0,116
101	19ц	2,997	0,003	2,001	2,245	0,526	0,121

Таблица 2 (продолжение)

N II/II	Ca	Na	K	Сумма	1·1000		
					X _{Mg}	X _{Fe}	X _{Ca}
1	9	10	11	12	13	14	15
Обр. 5/14							
1	0,129	0,140	0,010	8,102	173	747	43
2	0,119	0,123	-	8,172	182	744	41
3	0,136	0,123	-	8,027	165	748	47
4	0,110	0,107	-	7,971	145	752	40
5	0,144	-	-	7,947	174	744	50
6	0,127	-	-	7,960	174	748	44
7	0,136	-	-	7,968	173	755	46
8	0,119	0,092	-	8,012	188	755	41
9	0,103	0,062	0,010	8,016	135	756	35
10	0,112	0,062	0,010	8,014	139	742	38
11	0,162	0,046	-	8,016	158	757	55
12	0,095	0,094	-	8,037	87	734	33
13	0,128	-	-	7,995	153	763	43
14	0,146	-	-	8,010	155	761	48
15	0,154	-	-	7,981	154	757	52
16	0,145	-	-	7,973	142	766	50
17	0,145	-	-	7,962	147	766	50
18	0,122	-	0,010	8,005	77	747	41
19	0,136	-	-	7,957	143	775	47
20	0,122	-	0,010	8,029	83	807	40
21	0,128	-	-	7,973	156	765	44
22	0,154	-	-	7,992	156	746	52
23	0,129	-	-	7,974	126	776	44
24	0,120	-	-	7,965	147	754	41
Обр. 5/13							
25	0,168	0,057	0,010	8,066	176	719	55
26	0,174	0,048	-	8,023	152	738	58
27	0,179	0,009	0,009	7,968	144	739	61
28	0,176	0,019	-	7,916	100	727	60
29	0,176	0,078	0,006	8,067	181	725	59
30	0,160	0,060	0,011	8,013	192	710	55
31	0,180	0,088	0,006	8,039	185	718	61
32	0,178	0,006	-	8,007	193	711	59
33	0,171	0,068	-	8,048	178	729	57
34	0,197	0,052	0,004	8,076	155	711	64
35	0,160	0,076	0,007	8,035	191	727	54
36	0,154	0,096	-	8,049	189	720	52
Обр. 5/13							
37	0,219	0,025	0,004	7,994	179	713	75
38	0,163	0,022	0,007	8,030	170	737	54
39	0,195	0,093	0,005	8,047	167	704	65
40	0,164	-	-	7,973	157	748	56
41	0,222	0,059	-	8,016	174	722	76
42	0,172	-	-	7,975	146	743	58
43	0,165	0,112	0,008	8,094	162	718	55
44	0,165	0,055	-	8,006	180	731	56
45	0,171	0,094	-	8,056	199	710	58
46	0,166	0,069	0,005	7,960	160	724	59
47	0,226	0,022	0,002	8,001	154	715	77
48	0,173	0,016	0,006	7,966	167	742	60

Таблица 2 (продолжение)

1	9	10	11	12	13	14	15
Обр. 8В							
49	0,119	0,006	-	8,001	146	778	40
50	0,130	-	-	8,003	143	765	43
51	0,140	0,094	-	8,085	183	746	46
52	0,143	-	-	7,986	142	765	48
53	0,111	0,032	-	8,003	179	753	38
54	0,130	0,039	0,004	8,011	174	755	44
55	0,148	0,013	0,006	7,997	170	752	50
56	0,128	0,041	-	8,027	165	758	43
57	0,151	-	0,001	7,995	170	741	51
58	0,160	-	0,007	8,019	176	744	53
59	0,110	0,037	-	8,038	195	738	36
Обр. 12В/2							
60	0,166	-	-	8,008	133	760	55
61	0,111	0,058	0,008	8,073	149	764	36
62	0,134	0,053	0,009	8,053	139	767	44
63	0,134	-	-	8,008	131	771	44
Обр. 6/82							
64	0,127	0,018	0,001	7,983	96	710	43
65	0,112	0,011	-	7,997	102	727	38
66	0,113	0,075	0,003	8,043	110	718	38
Обр. 82/83							
67	0,100	-	0,002	7,924	95	720	35
68	0,103	-	-	7,870	72	661	38
69	0,105	-	0,016	7,897	47	627	38
70	0,115	0,009	0,008	7,899	69	638	42
71	0,126	-	-	7,848	48	637	47
72	0,114	-	0,001	7,885	63	645	42
73	0,076	0,013	-	7,898	66	698	28
74	0,113	0,039	0,006	8,018	77	623	39
75	0,103	-	0,005	7,984	68	634	35
76	0,081	0,037	-	8,000	84	692	28
Обр. žs-1							
77	0,107	-	-	7,882	93	731	39
78	0,102	-	-	7,896	99	724	37
79	0,104	-	0,006	7,902	98	726	37
80	0,100	-	-	7,905	100	729	36
81	0,086	-	0,006	7,878	82	726	31
82	0,113	-	-	7,896	106	726	41
83	0,088	-	0,010	7,890	93	740	32
84	0,131	-	-	7,905	100	707	47
Обр. 45/81							
85	0,112	0,051	-	8,024	189	746	38
86	0,116	-	0,008	8,022	164	764	38
87	0,102	0,039	-	8,044	167	767	34

Таблица 2 (окончание)

1	9	10	11	12	13	14	15
Обр. 68/83							
88	0,104	0,045	0,004	8,038	142	768	34
89	0,102	-	-	8,014	153	760	34
90	0,098	0,018	-	8,000	144	764	33
91	0,081	0,023	0,004	8,043	162	757	27
92	0,102	0,028	0,004	8,016	105	796	34
93	0,107	-	0,055	8,036	128	784	36
94	0,098	0,111	0,002	8,085	177	742	32
95	0,089	0,054	0,007	8,057	142	771	29
Обр. 69/82							
96	0,113	0,008	0,116*	8,001	163	750	38
97	0,106	0,009	0,010	8,012	129	795	35
98	0,110	0,008	0,002	7,996	146	768	37
99	0,092	0,027	-	8,003	130	798	31
100	0,097	-	0,002	8,006	148	781	32
101	0,107	-	0,001*	8,000	175	749	36

* Cr.

Таблица 3
Результаты микронзондовых анализов (в мас.%) биотита

N ан.	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MgO	MnO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Сумма
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Обр. 5/14										
6кр	38,5	1,5	24,5	15,8	9,0	0,1	-	1,0	9,5	100,0
7ц	39,0	1,8	24,4	15,5	8,6	-	-	0,9	9,7	99,9
8кр	40,6	0,5	24,0	17,9	8,1	-	0,3	1,0	7,6	100,0
9м	37,0	2,6	20,9	20,3	9,1	-	-	0,6	9,4	99,9
20ц	38,2	1,4	22,4	18,5	9,6	-	-	0,5	9,2	99,8
35ц	37,4	2,3	21,0	19,4	9,5	0,4	-	-	10,0	100,0
36кр	37,1	2,2	21,3	19,5	9,4	0,2	-	0,4	10,0	100,1
37кт	41,0	0,5	23,1	22,5	6,8	-	0,8	1,3	4,1	100,1
54ц	38,1	1,8	21,6	19,1	9,5	-	-	-	9,9	100,0
55кт	38,8	0,9	26,3	21,1	8,4	0,2	0,1	-	4,4	100,2
58м	34,3	1,1	23,1	24,1	11,4	0,3	-	-	5,7	100,0
61ц	37,2	2,4	21,4	19,1	9,5	-	-	0,3	10,1	100,0
62кт	36,8	1,1	23,2	18,0	10,0	0,2	-	0,9	9,9	100,1
Обр. 5/13										
5	34,59	1,76	19,43	18,38	8,67	0,21	-	0,81	8,99	93,05
16	36,33	2,44	18,99	17,74	9,39	0,21	-	0,25	2,99	94,35
17	35,04	2,06	19,34	19,62	9,60	0,22	-	0,09	8,48	94,50
23	34,24	2,36	19,61	16,75	9,04	0,18	0,05	0,64	7,94	90,76
24	36,16	2,89	20,47	18,57	9,32	0,11	-	0,68	8,40	96,60
37кт	35,53	1,32	20,89	21,00	8,29	0,02	-	0,77	9,28	97,10
38ц	35,46	1,44	21,08	20,55	8,19	0,36	-	0,57	9,45	97,11
39кр	35,30	1,80	20,73	20,16	8,08	0,15	-	0,91	9,17	96,30

Таблица 3 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Обр. 12В/2										
5	34,79	1,15	18,46	24,66	10,32	0,04	-	0,13	7,35	96,90
11	34,34	2,10	21,87	18,50	6,45	0,13	-	0,58	8,00	91,97
12	36,03	1,98	21,24	18,15	8,42	0,06	-	0,09	9,22	95,19
13	38,09	1,83	23,16	13,57	7,43	-	-	0,14	10,33	94,55
14	35,87	1,75	18,78	18,72	9,79	0,10	-	0,46	8,77	94,25
15	37,20	1,71	19,64	20,29	11,20	0,07	-	0,56	9,51	100,18
Обр. 8В										
6КТ	33,45	0,10	20,48	20,35	8,40	0,27	-	0,48	8,69	92,23
7Ц	34,12	0,44	21,44	19,67	9,24	0,06	-	0,44	7,99	93,41
8	33,92	0,36	21,22	19,46	8,77	-	-	0,34	9,30	93,36
16КТ	35,38	0,35	21,71	18,57	8,96	0,17	-	0,31	8,27	93,74
18КТ	33,50	0,10	21,46	20,81	8,83	0,15	-	-	5,85	90,70
19	34,07	0,26	22,18	22,74	9,09	0,30	0,04	0,09	5,28	94,06
23	32,90	1,07	18,48	22,00	7,63	0,07	-	0,11	8,50	90,76
Обр. 6/22										
1	33,88	1,46	18,88	18,90	9,94	0,34	-	1,09	8,72	93,23
2	37,13	1,78	19,96	19,44	10,27	-	0,10*	0,85	9,16	98,70
Обр. 6/22										
10	35,54	1,70	19,08	17,84	10,12	0,02	0,03*	0,52	8,58	93,44
13	36,63	1,58	20,02	19,14	9,74	0,19	-	-	8,49	95,80
Обр. 82/83										
1М	34,85	2,40	18,29	18,55	9,26	0,24	-	-	8,36	91,95
2В	33,67	9,08	18,26	16,12	8,87	0,16	-	-	7,89	94,06
4КР	34,84	1,05	20,66	19,30	11,72	0,26	-	-	6,05	93,29
17Ц	37,19	1,48	20,46	17,93	8,75	0,25	-	0,43	8,88	95,38
18КР	34,59	0,90	21,15	21,33	9,78	0,69	-	-	4,69	93,15
23М	40,72	1,01	17,16	18,53	8,63	0,10	0,05	0,38	5,64	92,23
24М	34,04	1,10	20,19	20,35	9,67	0,07	-	0,20	7,52	93,14
Обр. Žs-1										
7КР	36,58	1,80	19,25	17,63	8,77	0,22	-	0,07	9,24	93,56
8Ц	35,75	2,18	19,53	17,52	8,69	0,16	-	-	9,20	93,05
9Ц	37,12	2,16	20,14	18,25	9,29	0,15	-	-	9,20	96,30
Обр. 45/81										
5	33,34	1,48	19,61	19,26	12,66	0,04	0,16*	0,35	6,17	93,08
6	34,48	2,16	18,24	17,98	11,22	0,08	-	0,48	7,95	92,60
8М	35,97	2,35	19,30	18,42	10,87	-	-	1,16	8,82	96,89
Обр. 68/83										
6КВ	35,36	4,57	16,37	16,96	10,64	0,20	0,09*	0,42	8,01	92,63
7ЦВ	34,49	4,41	16,55	16,81	10,28	0,04	-	0,28	7,79	90,64
9КТ	33,86	2,33	17,67	19,06	9,70	0,14	0,03	0,42	7,79	90,99
10МК	35,54	2,29	18,51	19,25	10,84	0,11	0,06*	0,86	8,34	95,78
11МЦ	35,74	2,33	19,12	19,16	10,38	0,04	0,09*	0,41	8,21	95,49

Таблица 3 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Обр. 69/82										
Звк	35,37	2,89	18,21	16,24	12,48	0,07	-	1,14	7,65	94,04
5	35,50	2,59	18,53	18,83	9,97	0,17	-	0,68	8,54	94,89
6	34,69	2,40	17,93	18,83	9,74	-	-	0,73	8,58	92,89
13кТ	36,02	2,52	19,35	18,26	10,13	0,02	0,12*	0,85	8,83	96,10
20М	35,57	2,25	19,14	19,36	10,96	-	0,04*	1,04	8,18	96,54

* Cr_2O_3 .

Примечание. вк - включение, кв - край включения, цв - центр включения, м - мелкое зерно, его край (мк) и центр (мц).

Кристаллохимические формулы биотита

Таблица 4

N П/П	N ан.	Si	Ti	Al	Fe	Mg
1	2	3	4	5	6	7

Обр. 5/14

1	6кр	2,709	0,079	2,032	0,930	0,944
2	7ц	2,738	0,095	2,019	0,910	0,900
3	8кр	2,834	0,026	1,975	1,045	0,843
4	9м	2,678	0,142	1,783	1,229	0,982
5	20ц	2,724	0,075	1,883	1,103	1,020
6	35ц	2,698	0,125	1,785	1,170	0,021
7	36кр	2,678	0,119	1,812	1,177	1,011
8	37кТ	2,268	0,026	1,904	1,316	0,709
9	54ц	2,730	0,097	1,824	1,144	1,014
10	55кТ	2,689	0,047	2,148	1,223	0,868
11	58м	2,480	0,060	1,969	1,457	1,228
12	61ц	2,680	0,130	1,817	1,150	1,020
13	62кТ	2,636	0,059	1,952	1,078	1,067

Обр. 5/13

14	5	2,689	0,103	1,780	1,195	1,028
15	16	2,758	0,139	1,699	1,127	1,062
16	17	2,679	0,118	1,743	1,255	1,094
17	23	2,689	0,139	1,816	1,101	1,059
18	24	2,680	0,161	1,788	1,151	1,029
19	37кТ	2,667	0,074	1,848	1,318	0,927
20	38ц	2,660	0,082	1,864	1,289	0,916
21	39кр	2,665	0,103	1,844	1,272	0,909

Таблица 4 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7
Обр. 12В/2						
22	5	2,643	0,066	1,653	1,567	1,168
23	11	2,672	0,123	2,006	1,204	0,748
24	12	2,708	0,112	1,882	1,142	0,943
25	13	2,811	0,102	2,015	0,838	0,818
26	14	2,741	0,100	1,691	1,196	1,115
27	15	2,691	0,093	1,675	1,227	1,208
Обр. 8В						
28	6КТ	2,646	0,005	1,909	1,347	0,990
29	7Ц	2,632	0,026	1,950	1,269	1,062
30	8	2,636	0,021	1,944	1,265	1,017
31	16КТ	2,698	0,020	1,951	1,183	1,018
32	18КР	2,641	0,005	1,995	1,372	1,038
33	19	2,601	0,015	1,996	1,452	1,035
34	23	2,672	0,065	1,769	1,494	0,924
Обр. 6/82						
35	1	2,645	0,086	1,738	1,235	1,156
36	2	2,712	0,098	1,719	1,187	1,118
37	10	2,726	0,098	1,725	1,144	1,158
38	13	2,728	0,089	1,758	1,193	1,022
Обр. 82/83						
39	1М	2,728	0,141	1,688	1,215	1,079
40	2В	2,551	0,517	1,631	1,022	1,002
41	4КР	2,650	0,060	1,852	1,228	1,261
42	17Ц	2,780	0,083	1,803	1,121	0,975
43	18КР	2,643	0,052	1,906	1,363	1,115
44	23М	3,073	0,058	1,526	1,170	0,971
45	24М	2,638	0,064	1,844	1,319	1,117
Обр. 70-1						
46	7КР	2,797	0,104	1,734	1,127	1,000
47	8Ц	2,752	0,126	1,771	1,127	0,997
48	9Ц	2,755	0,121	1,761	1,133	1,028
Обр. 45/81						
49	5	2,564	0,085	1,777	1,238	1,450
50	6	2,674	0,126	1,667	1,166	1,298
51	8М	2,674	0,131	1,691	1,145	1,204
Обр. 68/83						
52	6ВК	2,732	0,266	1,490	1,095	1,226
53	7ВЦ	2,719	0,261	1,538	1,108	1,207
54	9КТ	2,691	0,139	1,655	1,267	1,149
55	10МКР	2,680	0,130	1,646	1,215	1,219
56	11МЦ	2,691	0,132	1,697	1,207	1,166
Обр. 69/82						
57	3В	2,674	0,164	1,622	1,027	1,406
58	5	2,702	0,148	1,662	1,198	1,131
59	6	2,703	0,140	1,646	1,227	1,131
60	13КТ	2,695	0,142	1,707	1,142	1,129
61	20М	2,658	0,126	1,687	1,210	1,221

Таблица 4 (продолжение)

No П/П	Mn	Ca	Na	K	Сумма	·1000	
						X _{Mg}	X _{Fe}
1	8	9	10	11	12	13	14
Обр. 5/14							
1	-	-	0,136	0,853	7,690	350	345
2	-	-	0,122	0,869	7,653	338	342
3	-	0,022	0,135	0,677	7,558	310	384
4	-	-	0,084	0,868	7,765	343	429
5	-	-	0,069	0,837	7,712	364	393
6	0,024	-	-	0,920	7,745	365	418
7	0,012	-	0,056	0,921	7,785	360	419
8	-	0,060	0,176	0,366	7,425	251	466
9	-	-	-	0,905	7,714	361	407
10	0,012	0,007	-	0,389	7,384	290	409
11	0,018	-	-	0,526	7,738	382	454
12	-	-	0,012	0,928	7,767	365	411
13	1,012	-	0,125	0,904	7,840	380	384
Обр. 5/13							
14	0,014	-	0,122	0,892	7,824	366	425
15	0,014	-	0,038	0,871	7,706	379	403
16	0,014	-	0,013	0,827	7,749	377	432
17	0,012	-	0,097	0,796	7,709	376	391
18	0,006	-	0,098	0,794	7,710	366	409
19	0,002	-	0,112	0,889	7,836	327	465
20	0,023	-	0,083	0,905	7,821	323	455
21	0,010	-	0,134	0,883	7,819	324	454
Обр. 12B/2							
22	0,003	-	0,019	0,712	7,830	377	505
23	0,008	-	0,088	0,794	7,643	272	437
24	0,004	-	0,013	0,884	7,687	338	409
25	-	-	0,020	0,973	7,576	317	324
26	0,006	-	0,069	0,855	7,775	391	420
27	0,005	-	0,078	0,878	7,856	417	423
Обр. 8B							
28	0,018	-	0,074	0,877	7,869	340	462
29	0,005	-	0,066	0,786	7,793	361	431
30	-	-	0,050	0,922	7,856	353	439
31	0,011	-	0,046	0,805	7,732	353	411
32	0,010	-	-	0,588	7,650	339	448
33	0,019	0,004	0,013	0,513	7,649	333	467
34	0,005	-	0,018	0,880	7,827	315	510
Обр. 6/82							
35	0,023	-	1,165	0,869	7,916	401	428
36	-	0,005*	0,121	0,853	7,815	394	418
37	-	0,002*	0,077	0,840	7,771	406	401
38	0,012	-	-	0,807	7,707	378	417

Таблица 4 (окончание)

1	8	9	10	11	12	13	14
Обр. 82/83							
39	0,016	—	—	0,835	7,704	376	424
40	0,010	—	—	0,763	7,497	367	374
41	0,016	—	—	0,587	7,656	411	400
42	0,016	—	0,063	0,847	7,690	351	404
43	0,045	—	—	0,457	7,581	357	436
44	0,006	0,004	0,055	0,544	7,406	346	417
45	0,004	—	0,030	0,743	7,762	374	442
Обр. 85-1							
46	0,015	—	0,010	0,901	7,688	360	406
47	0,011	—	—	0,903	7,688	358	405
48	0,009	—	—	0,871	7,679	366	403
Обр. 45/81							
49	0,003	0,010*	0,052	0,605	7,785	464	396
50	0,005	—	0,072	0,786	7,795	442	397
51	—	—	0,168	0,837	7,851	423	402
Обр. 68/83							
52	0,014	0,005*	0,063	0,789	7,681	434	387
53	0,003	—	0,043	0,783	7,663	426	391
54	0,009	0,003	0,064	0,790	7,769	394	423
55	0,007	0,004*	0,126	0,802	7,828	420	419
56	0,002	0,005*	0,060	0,789	7,749	402	416
Обр. 69/82							
57	0,005	—	0,167	0,737	7,803	485	354
58	0,011	—	0,101	0,830	7,783	397	420
59	—	—	0,110	0,852	7,813	397	431
60	0,002	0,007*	0,123	0,843	7,790	400	404
61	—	0,002*	0,150	0,780	7,836	420	417
* Cr.							

Результаты микрозондовых анализов (в мас.%) плагиоклаза

No ан.	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MgO	MnO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Сумма
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Обр. 5/14										
10	65,5	0,1	21,4	-	-	0,1	2,6	9,9	0,2	99,8
15	65,3	-	21,4	-	-	-	2,8	10,4	0,1	100,0
16	65,3	0,1	21,7	-	-	-	2,5	10,2	0,2	100,0
17	65,6	-	21,7	-	-	-	2,7	9,8	0,1	99,9
43ц	64,9	-	21,8	-	-	-	2,6	10,6	0,1	100,0
44кр	64,0	-	22,6	0,8	-	-	1,7	10,0	0,9	100,0
45кт	64,2	-	22,4	0,2	-	0,1	1,8	10,3	0,9	100,0
46кр	63,0	0,3	22,4	2,3	-	0,1	1,0	7,8	3,2	100,1
49кр	63,5	-	22,6	-	-	-	3,2	10,6	-	99,9
50в	64,2	-	21,9	0,5	-	-	2,8	10,5	0,2	100,1
59ц	65,0	0,2	21,0	0,4	-	-	2,2	11,0	0,2	100,0
60кр	65,2	-	21,7	0,1	-	0,2	2,5	10,0	0,2	99,9
Обр. 5/13										
6	63,06	0,01	23,48	0,09	0,35	0,03	4,17	9,23	0,05	100,47
12	63,61	-	23,46	0,04	0,21	0,04	4,24	8,93	0,34	100,87
13кр	64,16	-	22,48	0,58	0,25	0,03	3,17	9,68	0,48	100,81
22	62,05	0,06	23,30	0,03	0,10	-	4,62	8,82	0,26	99,24
40	62,39	0,12	23,59	0,31	0,09	-	4,99	8,76	0,11	100,38
41кт	62,37	-	23,77	0,30	0,12	0,15	4,25	8,44	0,60	100,01
Обр. 12В/2										
2	64,03	-	22,31	0,22	0,22	-	3,47	9,18	0,09	99,54
6	64,47	0,15	22,30	-	0,10	-	3,16	9,75	0,04	100,08
9	63,70	-	21,96	-	0,27	0,18	3,21	9,33	0,04	98,68
Обр. 8В										
20	65,39	-	22,84	0,08	0,28	0,01	3,28	9,27	0,10	101,24
21	63,70	-	22,91	0,32	0,29	-	3,62	9,65	0,13	100,62
Обр. 6/82										
3	62,32	0,08	23,91	0,29	0,41	0,06*	4,82	8,66	0,06	100,61
4	63,00	-	23,42	0,55	0,14	0,03	4,60	8,16	0,20	100,08
5	62,56	-	23,73	0,17	0,41	0,12	5,34	8,24	0,07	100,66
Обр. 82/83										
5мц	63,55	0,07	23,46	0,19	-	-	4,87	8,31	0,15	100,60
6мкр	62,79	-	24,11	0,31	-	0,01	5,13	7,95	0,11	100,40
26	62,10	-	23,32	0,23	0,06	-	4,19	8,36	0,19	98,44
28	62,36	0,06	23,17	0,11	-	-	4,19	8,34	0,12	98,36
Обр. žs-1										
11ц	61,46	0,10	23,51	0,05	-	-	4,96	8,27	0,08	98,43
12кр	62,52	0,01	24,70	0,59	-	-	4,15	7,17	1,33	100,46

Таблица 5 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Обр. 45/81										
7	67,63	-	19,99	0,48	0,43	0,13	0,32	11,56	0,03	100,56
10	60,25	-	25,34	0,20	0,43	0,07*	6,21	8,06	0,27	100,85
11	59,86	0,19	25,29	0,18	0,62	0,32	6,42	8,57	-	101,46
Обр. 68/83										
12кр	60,93	-	24,25	0,02	0,31	-	5,76	7,71	0,04	99,02
13ц	61,65	0,07	24,78	0,03	-	0,04	6,10	8,41	-	101,08
14кр	62,00	0,16	24,29	0,16	0,24	0,11*	5,59	8,22	-	100,77
15кр	61,10	0,05*	24,09	0,15	0,25	0,09	5,50	8,24	-	99,47
18ц	61,60	0,08	24,27	0,22	-	0,12	5,93	8,40	0,04	100,66
19кр	61,91	0,13	24,72	0,24	0,21	0,17*	5,60	8,36	-	101,33
Обр. 69/82										
7	59,74	0,09	24,06	0,18	0,05	0,07*	5,95	8,24	-	98,38
8ц	60,71	-	24,18	0,22	0,12	0,02	6,16	7,85	-	99,26
9	61,23	-	25,03	0,50	0,07	-	6,14	7,94	0,07	100,97
16кр	60,70	0,05	24,62	0,65	0,13	-	5,73	8,36	0,06	100,31
17ц	60,10	0,04	25,16	0,18	0,31	0,10*	6,71	7,75	0,05	100,40

* Cr₂O₃.Таблица 6
Кристаллохимические формулы плагиоклаза

№ ан.	Si	Ti	Al	Fe	Mg	Mn	Ca	Na	K	Сумма	1000· X _{Ca}
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Обр. 5/14											
10	2,886	0,003	1,111	-	-	0,004	0,123	0,846	0,011	4,984	125
15	2,877	-	1,111	-	-	-	0,132	0,888	0,006	5,014	129
16	2,873	0,003	1,125	-	-	-	0,118	0,870	0,011	5,001	118
17	2,883	-	1,124	-	-	-	0,127	0,835	0,006	4,975	131
43ц	2,861	-	1,133	-	-	-	0,123	0,906	0,006	5,028	119
44кр	2,833	-	1,179	0,030	-	-	0,081	0,858	0,051	5,032	81
45кт	2,842	-	1,168	0,007	-	0,004	0,085	0,884	0,051	5,041	84
46кр	2,820	0,010	1,182	0,086	-	0,004	0,048	0,677	0,183	5,009	53
49кр	2,812	-	1,180	-	-	-	0,152	0,910	-	5,053	143
50в	2,840	-	1,142	0,018	-	-	0,133	0,901	0,011	5,045	127
59ц	2,874	0,007	1,094	0,148	-	-	0,104	0,943	0,011	5,049	98
60кр	2,874	-	1,127	0,004	-	0,007	0,118	0,854	0,011	4,996	120

Таблица 6 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Обр. 5/13											
6	2,776	0,001	1,218	0,003	0,023	0,001	0,197	0,788	0,003	5,010	199
12	2,789	-	2,212	0,001	0,013	0,001	0,200	0,759	0,019	4,995	204
13кр	2,820	-	1,165	0,021	0,016	-	0,149	0,825	0,027	5,023	149
22	2,770	0,002	1,226	0,001	0,006	-	0,221	0,763	0,015	5,005	221
40	2,758	0,004	1,229	0,011	0,006	-	0,237	0,751	0,007	5,003	238
41кТ	2,765	-	1,242	0,011	0,008	0,005	0,202	0,726	0,034	4,994	210
Обр. 12В/2											
2	2,835	-	1,164	0,008	0,015	-	0,165	0,788	0,005	4,980	172
6	2,840	0,005	1,149	-	0,007	-	0,162	0,833	0,003	4,999	162
9	2,843	-	1,155	-	0,018	0,007	0,153	0,807	0,002	4,985	159
Обр. 8В											
20	2,840	-	10,169	0,003	0,018	0,001	0,153	0,781	0,005	4,970	16
21	2,801	-	1,187	0,011	0,017	-	0,171	0,823	0,007	5,020	17
Обр. 6/82											
3	2,746	0,003	1,242	0,011	0,027	0,002*	0,227	0,740	0,003	5,001	234
4	2,783	-	1,219	0,020	0,009	0,001	0,218	0,699	0,011	4,962	235
5	2,755	-	1,231	0,007	0,027	0,004	0,252	0,704	0,004	4,984	262
Обр. 82/83											
5МЦ	2,790	0,002	1,214	0,006	-	-	0,229	0,708	0,008	4,959	242
5МКР	2,764	-	1,251	0,011	-	-	0,242	0,679	0,006	4,953	261
26	2,784	-	1,233	0,009	0,004	-	0,201	0,727	0,011	4,968	214
28	2,795	0,002	1,224	0,004	-	-	0,201	0,725	0,006	4,957	216
Обр. 8S-1											
11Ц	2,761	0,003	1,245	0,002	-	-	0,239	0,720	0,005	4,975	248
12кР	2,756	-	1,283	0,022	-	-	0,196	0,613	0,075	4,945	222
Обр. 45/81											
7	2,251	-	1,028	0,017	0,028	0,005	0,015	0,978	0,001	5,024	25
10	2,665	-	1,321	0,007	0,029	0,003*	0,295	0,691	0,015	5,026	295
11	2,642	0,007	1,316	0,006	0,014	0,012	0,303	0,733	-	5,061	292
Обр. 68/83											
12кР	2,725	-	1,278	-	0,021	-	0,276	0,669	0,002	4,971	291
13Ц	2,710	0,002	1,284	0,001	-	0,002	0,287	0,717	-	5,004	286
14кР	2,729	0,005	1,260	0,006	0,016	0,004*	0,263	0,701	-	4,985	273
15кР	2,726	0,002	1,267	0,005	0,018	0,003	0,263	0,713	-	4,996	269
18Ц	2,722	0,003	1,264	0,008	-	0,004	0,281	0,720	0,003	5,005	280
19кР	2,713	0,005	1,277	0,008	0,013	0,006*	0,263	0,710	-	4,996	270
Обр. 69/82											
7	2,703	0,003	1,283	0,006	0,003	0,003*	0,289	0,723	-	5,013	286
8Ц	2,717	-	1,275	0,008	0,008	0,001	0,295	0,681	-	4,986	302
9	2,698	-	1,300	0,018	0,005	-	0,290	0,678	0,004	4,993	298
16кР	2,697	0,002	1,290	0,024	0,009	-	0,273	0,720	0,003	5,018	274
17Ц	2,667	0,001	1,317	0,007	0,020	0,003*	0,319	0,667	0,003	5,006	323

* Ср.

Таблица 7

Результаты микрозондовых анализов (в мас.%) мусковита и парагонита

№ обр.	№ ан.	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MgO	MnO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Сумма
1	2	3	4	5	6	7	8	9	0	1	12
5/14	13	48,8	0,9	37,3	0,9	0,4	0,2	-	1,8	9,7	100,0
	14	49,3	0,8	37,6	0,9	0,2	-	-	2,0	9,2	100,0
	34кр	46,7	0,8	39,4	1,0	-	-	-	1,9	10,2	100,0
	52	47,6	0,5	41,9	0,7	-	-	0,2	6,1	3,0	100,0
	57	47,1	0,3	42,7	1,1	-	-	0,8	6,5	1,5	100,0
5/13	7	45,91	1,42	35,47	0,92	0,43	0,01	-	0,63	10,15	94,95
	18	43,86	0,64	32,86	1,13	1,03	0,07	-	0,80	9,26	89,66
	19	44,07	0,75	33,99	1,09	0,83	-	-	1,08	10,02	91,83
	42	48,01	0,43	29,36	4,26	3,01	-	-	1,01	7,75	92,82
12B/2	43	58,74	-	25,03	0,48	0,31	0,03	1,33	6,81	4,40	96,94
	10	44,21	0,42	34,07	1,70	0,55	0,10	-	1,80	8,46	91,32
	17	49,54	0,59	34,75	2,23	1,09	-	-	1,77	9,10	99,07
8B	13	46,04	0,73	35,62	0,93	0,90	-	-	1,21	9,86	95,30
6/82	6	45,64	0,69	35,48	1,27	0,75	0,07	0,09*	1,16	9,11	94,27
82/83	7	45,23	0,80	34,72	0,92	0,33	-	-	1,12	9,56	92,68
	8	45,50	0,88	34,83	0,83	-	-	-	1,33	9,27	92,64
	14	49,02	0,50	37,00	0,71	0,35	0,05	-	1,84	9,35	98,81
	19	48,63	0,31	36,60	0,88	0,62	0,05	-	1,75	9,42	98,26
	25	46,81	0,30	34,26	1,27	0,89	-	-	1,27	9,21	94,00
ZS-1	10	50,34	0,39	24,57	5,04	2,49	-	-	-	10,62	93,45
	13	44,46	0,65	33,94	0,84	-	-	-	0,90	9,26	90,04
	14	44,50	0,80	34,25	0,80	0,14	-	-	1,11	9,23	90,85
45/81	9	44,45	0,12	29,23	4,94	4,23	0,01	-	0,21	10,00	93,19
68/83	20	46,71	0,20	29,36	4,50	3,63	0,22	0,15	0,22	8,20	93,18
69/82	10	48,31	0,22	26,78	6,57	3,34	0,25*	0,13	0,25	8,59	94,51
	11	46,56	0,26	26,90	6,76	3,32	-	0,08	0,33	8,33	92,54
	14	48,81	0,02	27,26	3,44	2,38	0,04	0,07*	0,26	9,75	92,05
	15	46,71	0,06	31,05	1,36	1,14	0,04	-	0,45	10,31	91,12

* Cr

Кристаллохимические формулы мусковита

Таблица 8

N п/п	N обр.	N ан.	Si	Ti	Al	Fe	Mg
1	5/14	13	3,079	0,043	2,774	0,047	0,038
2		14	3,096	0,038	2,783	0,047	0,019
3		34кр	2,962	0,038	2,945	0,053	-
4		52	2,931	0,023	3,040	0,036	-
5	5/13	57	2,892	0,014	3,090	0,056	-
6		7	3,057	0,071	2,784	0,051	0,043
7		18	3,093	0,034	2,731	0,067	0,109
8		19	3,050	0,039	2,773	0,063	0,086
9		42	3,269	0,022	2,356	0,243	0,305
10		43	3,730	-	1,874	0,026	0,029

Таблица 8 (продолжение)

N II/II	N обр.	N ан.	Si	Ti	Al	Fe.	Mg
11	12B/2	10	3,063	0,022	2,783	0,098	0,057
12		17	3,161	0,028	2,613	0,119	0,104
13	8B	13	3,055	0,037	2,786	0,052	0,089
14	6/82	6	3,054	0,035	2,799	0,071	0,075
15	82/83	7	3,801	0,040	2,788	0,052	0,034
16		8	3,094	0,045	2,791	0,047	-
17		14	3,115	0,024	2,771	0,038	0,033
18		19	3,113	0,015	2,762	0,047	0,059
19		25	3,137	0,014	2,706	0,071	0,089
20	Zs-1	10	3,474	0,020	1,998	0,257	-
21		13	3,107	0,034	2,796	0,049	-
22		14	3,086	0,042	2,799	0,047	0,015
23	45/81	9	3,098	0,006	2,402	0,288	0,439
24	68/83	20	3,159	0,010	2,370	0,258	0,370
25	69/82	10	3,301	0,012	2,157	0,375	0,340
26		11	3,254	0,014	2,216	0,395	0,346
27		14	3,379	-	2,225	0,199	0,246
28		15	3,246	0,004	2,543	0,079	0,118

Таблица 8 (окончание)

N II/II	Mn	Ca	Na	K	Сумма	1000· ·X _{Al VI}
1	0,011	-	0,220	0,781	6,992	930
2	-	-	0,204	0,737	6,964	948
3	-	-	0,234	0,825	7,057	954
4	-	0,013	0,728	0,236	7,008	965
5	-	0,053	0,774	0,117	6,995	966
6	0,001	-	0,081	0,863	6,951	917
7	0,005	-	0,109	0,833	6,979	895
8	-	-	0,145	0,855	7,039	907
9	-	-	0,001	0,673	6,869	740
10	-	0,077	0,838	0,357	6,931	967
11	0,005	-	0,242	0,748	7,019	910
12	-	-	0,219	0,741	6,984	876
13	-	-	0,154	0,834	7,010	912
14	0,004	0,005*	0,151	0,778	6,973	909
15	-	-	0,148	0,830	6,974	937
16	-	-	0,175	0,804	6,956	953
17	0,002	-	0,226	0,758	6,968	951
18	0,003	-	0,217	0,769	6,985	938
19	-	-	0,165	0,787	6,970	914
20	-	-	-	0,935	6,975	722
21	-	-	0,122	0,825	6,934	958
22	-	-	0,149	0,817	6,956	948
23	-	-	0,028	0,889	7,152	672
24	0,013	0,011	0,029	0,716	6,979	707
25	0,014*	0,009	0,033	0,749	6,993	662
26	-	0,005	0,045	0,742	7,018	661
27	0,002	0,004*	0,036	0,862	6,954	781
28	0,003	-	0,061	0,914	6,967	898

* Cr₂O₃.

Таблица 9

Результаты микрозондовых анализов (в мас.%) и кристаллохимические формулы ставролита, хлорита, калиевого полевого шпата и кyanита

N п/п	Минерал	N обр.	N ан.	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO
1	Sta	12B/2	1	27,66	0,55	52,67	12,29
2	Sta	6/82	11	25,91	0,73	58,82	12,45
3	Sta	6/82	12	26,27	0,88	52,91	13,15
4	Ky	5/14	65	34,60	—	64,10	0,30
5	Che	82/83	13	30,36	—	21,66	26,18
6	Fsp	82/83	27	64,28	0,024	18,81	0,26

N п/п	MgO	MnO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Сумма	1·1000	
							X _{Mg}	X _K
1	1,15	0,21	0,12	—	—	94,65	143	—
2	1,94	0,31	—	0,066*	0,02	96,35	211	—
3	1,70	0,16	—	0,43	—	95,50	188	—
4	—	—	0,10	1,00	—	100,10	—	—
5	13,08	0,51	0,06	—	0,29	92,15	466	—
6	0,17	0,15	—	0,68	15,65	100,25	—	938

N п/п	Si	Ti	Al	Fe	Mg
1	4,022	0,061	9,030	1,494	0,249
2	3,746	0,080	9,173	1,565	0,419
3	3,823	0,096	9,075	1,600	0,370
4	0,92	—	2,02	1,01	—
5	3,012	—	2,533	2,172	1,934
6	2,962	0,008	1,023	0,010	0,012

N п/п	Mg	Ca	Na	K	Сумма	1·1000	
						X _{Mg}	X _K
1	0,025	0,018	—	—	14,901	143	—
2	0,039	—	0,070*	0,004	15,091	211	—
3	0,020	—	0,121	—	15,105	188	—
4	—	—	0,05	—	3,00	—	—
5	0,043	0,007	—	0,036	9,739	466	—
6	0,006	—	0,061	0,921	5,006	—	938

плагноклазом ее лепидогранобластовую мелкозернистую структуру. Иногда удлиненные зерна биотита и мусковита занимают в породе секущее положение по отношению к ранее наметившейся сланцеватости (обр.6/82), что определяет посткинematический характер их образования. Магнезиальность биотита меняется в пределах 0,35–0,42, но во включениях в гранате может увеличиваться до 0,485 (см. табл.1, 2). Состав мусковита также меняется незначительно (см. табл.5, 6) и практически не влияет на определение давления по равновесиям с его участием.

Учитывая особенности взаимоотношений главнейших породообразующих минералов глиноземистых толщ Малых Карпат и приведенные выше принципы отбора равновесных ассоциаций и участков, перейдем к характеристике физико-химических особенностей метаморфизма комплекса.

Для минеральных ассоциаций $Q+Pl+Bi+Gr+Mu+Al_2SiO_5$ и $Q+Bi+Gr+Sta+Mu+Al_2SiO_5$ в настоящее время имеется достаточно надежная система взаимосогласованных геотермометров и геобарометров, позволяющая детально определить $P-T$ условия образования $Bi-Gr$ метапелитов [1] и $Sta-Gr-Bi$ сланцев [27; см. статью В.В.Федькина и др. в настоящем сборнике].

В микросондовых препаратах изученных образцов Малых Карпат нам не удалось обнаружить андалузит или какие-либо другие полиморфные разновидности силиката глинозема, хотя в породах кристаллического комплекса Малых Карпат этот минерал распространен достаточно широко [12, 13, 24]. Первоначально это вызвало у нас некоторые опасения в правомерности использования геобарометров, содержащих силикат алюминия, и значения P по этим геобарометрам были подсчитаны условно (табл.10). Однако хорошее совпадение в ряде случаев оценок давления по трем и более геобарометрам привело нас к мысли оставить эти величины в табл.10 как ориентировочные, допуская, что в целом насыщенность метаморфизующего флюида глиноземом была достаточно высокой и соответствовала устойчивости какой-либо из форм Al_2SiO_5 .

В обр.6/82 в крупном зерне ставролита содержатся включения граната и биотита (рис.3,а). Можно предположить, что составы минералов-узников на контактах с минералом-хозяином отражают параметры, при которых в породе начал образовываться ставролит. По данным ставролит-гранатовой термобарометрии, они соответствуют 460–470°C, 2 кбар. Близкую оценку дают составы контактирующих биотита- и граната-узников, тогда как в матрице образца биотит-гранатовые равновесия фиксируют регрессивное изменение параметров от 550°C, 3,5 кбар до 500°C и 1,5 кбар (см. рис.3,б).

P-T условия образования глиноземистых пород
Малых Карпат и Поважского Иновца

N П/П	N анализа и участки зерен фаз				<i>Bi-Gr</i> равновесия					
	<i>Bi</i>	<i>Gr</i>	<i>Mu</i>	<i>Pl</i>	<i>t</i> , °C	<i>P</i> ₁ , бар	<i>t</i> , °C	<i>P</i> ₂ , бар	<i>t</i> , °C	<i>P</i> ₃ , бар
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Кристаллиникум Малых Карпат Обр. 82/83 (<i>Q+Pl+Bi+Gr+Mu+Chl</i>)										
1	4кр	3кр	7	5	520	2541	519	2499	519	2531
2	23м	3кр	14	26	567	3944	570	4419	567	4048
3	23м	10	14	26	463	1826	-	-	454	603
4	4кр	10	14	26	430	1171	-	-	-	-
5	17ц	15ц	25	26	508	3308	-	-	497	1818
6	17ц	11ц	25	26	527	3742	-	-	517	2417
7	2вк	11ц	25	26	505	3311	-	-	496	2198
8	2вк	10	25	26	436	1308	-	-	-	-
Обр. 45/81 (<i>Q+Pl+Bi+Gr+Mu</i>)										
1	6	1ц	9	10	651	5548	660	6608	653	5758
2	6	2ц	9	10	610	4637	609	4536	609	4568
3	5	2ц	9	10	598	4454	604	5163	600	4602
4	8	2ц	9	10	622	4845	623	4894	622	4809
5	8	1ц	9	10	665	5774	676	7024	667	6025
6	8	3кр	9	10	619	4319	625	5032	620	4456
Обр. 68/83 (<i>Q+Pl+Bi+Gr+Mu</i>)										
1	7св	4ц	10	15	593	2899	606	4489	596	3271
2	7св	16ц	10	15	629	4308	643	5921	632	4668
3	6вк	5кр	20	15	496	1349	490	459	494	1082
4	6вк	8кт	20	12	541	2603	538	2269	540	2489
5	10мк	5кр	20	12	516	1693	509	722	514	1390
6	10мк	17кр	20	15	581	2816	588	3658	582	3005
7	10мк	3кр	20	15	593	3567	597	3962	534	3636
8	9кт	3кр	10	19	610	3820	612	4139	610	3865
9	11см	4ц	10	19	620	3290	638	5360	624	3768
10	11см	16ц	10	19	658	4752	677	6877	662	5226
11	11см	2ц	10	19	619	4185	623	4762	620	4282
Обр. 69/82 (<i>Q+Pl+Gr+Bi+Mu</i>)										
1	13кт	12кт	11	16кр	564	2667	561	2657	564	2643
2	5	12кт	11	16	574	2831	574	2783	574	2790
3	6	12кт	11	16	580	2906	578	2698	579	2825
4	20м	12кт	11	16	561	2627	561	2607	560	2547
5	3вк	12кт	11	16	502	1619	500	1289	501	1524
6	3вк	1ц	11	19кр	564	3467	563	3406	564	3433
7	3вк	19ц	11	16кр	580	3954	582	4271	580	4010

Таблица 10 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Обр. ZS-1 (Q+Pl+Bt+Gr+Mu)										
1	9ц	5кр	13	11ц	505	1531	501	1600	504	1374
2	7кр	5кр	13	11ц	509	1608	504	1603	508	1427
3	7кр	5кр	14	11ц	509	1608	504	903	508	1393
4	7кр	4кр	13	11	557	3272	574	2977	566	3177
5	7кр	16кр	13	11	580	4829	568	3256	577	4381
6	8ц	15ц	13	11	533	2272	533	2278	533	2270
7	8ц	6ц	13	11	579	4258	576	3954	578	4152
8	8ц	3ц	13	11	556	3347	552	2848	554	3201
9	9ц	3ц	13	11	550	3257	546	2778	549	3102
10	9ц	15ц	13	11	527	2179	527	2179	527	2178

Таблица 10 (продолжение)

N П/П	N анализа и участки зерен фаз			Bt-Gr равновесия			
	Bt	Gr	Sta	Mu	Pl	t, °C	P ₁ , бар
1	12	13	14	15	16	17	18

Обр. 6/82 (Q+Pl+Gr+Bt+Sta+Mu)

1	10	7ц	11	6	5	536	3390
2	13	7ц	12	6	5	558	3760
3	13	9кр	12	6	5	577	3690
4	13	8кр	12	6	5	558	3300
5	10	8кр	11	6	5	536	2922
6	10	9кр	11	6	5	554	3318

Кристаллиникум Поважского Иновца

Обр. 5/14 (Q+Pl+Gr+Bt+Mu+Ky)

1	20ц	23кр	-	14	49кр	632	7398
2	20ц	24кр	-	14	49кр	648	8057
3	8кр	4кр	-	13	49кр	637	8080
4	37кт	33кр	-	13	49кр	656	7240
5	36кр	33кр	-	14	49кр	-	-
6	35ц	32ц	-	14	49	721	11300
7	9м	47кт	-	14	49	-	-
8	9м	41кр	-	14	49	703	10400
9	61ц	64ц	-	14	49	674	8963
10	58м	47кт	-	14	-	-	-
11	62кт	63кр	-	14	49	(607)	(7696)
12	62кт	47кт	-	14	49	-	-
13	61ц	51кт	-	14	49	-	-
14	36кр	47кр	-	14	-	-	-
15	36кр	51кр	-	14	49	-	-
16	-	33ц	-	14	49	-	-
17	-	63кр	-	14	49	-	-

Таблица 10 (продолжение)

1	12	13	14	15	16	17	18
Обр. 5/13 (Q+Pl+Gr+Bl+Mu+And)							
1	5	2кр	-	7	22	703	9031
2	5	4кр	-	7	22	602	6761
3	5	1ц	-	7	22	749	9893
4	5	3ц	-	7	22	691	8972
5	16	3ц	-	7	22	669	8514
6	16	4кр	-	7	22	583	6381
7	17	15кр	-	19	22	724	9932
8	17	21кр	-	19	22	763	9930
9	66	3ц	-	19	40	665	8119
10	16	4кр	-	19	40	581	6030
Обр. 8В (Q+Pl+Gr+Bl+Mu+Sta+Ky)							
1	6кТ	3кТ	-	13	40	780	9325
2	7ц	3кТ	-	13	40	740	8600
3	7ц	2ц	-	13	40	658	6501
4	7ц	1ц	-	13	40	654	6173
5	7ц	11ц	-	13	40	718	7930
6	7ц	22ц	-	13	40	745	7712
7	7ц	4кр	-	13	40	654	6337
8	23	4кр	-	13	40	737	7822
9	8кр	22	-	13	40	757	7925
10	8кр	4кр	-	13	40	674	7243
Обр. 12В/2 (Q+Pl+Gr+Bl+Sta+Mu)							
1	11	4	1	10	2	756	9142
2	15	4	-	10	2	632	6790
3	15	8	1	10	2	611	7011
4	11	8	-	10	2	729	9345
5	11	7	1	10	2	749	9800
6	13	7	-	10	2	628	7417
7	5	7	1	10	2	696	8769
8	5	3	1	10	2	704	9854
9	5	4	-	10	2	703	8138
10	12	4	-	10	2	676	7621
11	14	4	-	10	2	646	7051

Таблица 10 (продолжение)

N п/п	Bl-Gr равновесия				Sta-Gr равновесия	
	t, °C	P ₂ , бар	t, °C	P ₃ , бар	t, °C	P ₄ , бар
1	19	20	21	22	23	24

Обр. 6/82 (Q+Pl+Gr+Bl+Sta+Mu)

1	521	1470	532	2774	465	2050
2	546	2256	554	3300	488	2500
3	577	3658	577	3656	514	3400
4	554	2758	557	3128	499	3050
5	529	1945	534	2603	475	2250
6	549	2657	553	3108	489	2700

1	19	20	21	22	23	24
Кристаллиникум Поважского Иновца						
Обр. 5/14 (Q+Pl+Gr+Bt+Mu+Ky)						
1	635	7696	632	7373	-	-
2	653	8054	648	8056	-	-
3	-	-	639	8369	-	-
4	-	-	661	7852	-	-
5	521	1190	542	4067	-	-
6	732	12550	721	11340	-	-
7	511	1045	-	-	-	-
8	714	11560	704	10400	-	-
9	678	9423	674	8931	-	-
10	510	1873	-	-	-	-
11	587	5283	(604)	(7334)	-	-
12	472	147	-	-	-	-
13	494	1035	-	-	-	-
14	496	458	-	-	-	-
15	500	1174	-	-	-	-
16	521	1364	542	4118	-	-
17	618	5745	637	8008	-	-
Обр. 5/13 (Q+Pl+Gr+Bt+Mu+And)						
1	-	-	705	9280	-	-
2	576	3426	596	5979	-	-
3	-	-	755	10485	-	-
4	700	10040	692	9000	-	-
5	674	9148	668	8508	-	-
6	555	2830	577	5538	-	-
7	-	-	725	10030	-	-
8	-	-	770	10820	-	-
9	674	9148	666	8160	-	-
10	555	2830	574	5232	-	-
Обр. 8B (Q+Pl+Gr+Bt+Mu+Sta+Ky)						
1	-	-	790	10380	-	-
2	-	-	750	9660	-	-
3	-	-	661	6906	-	-
4	-	-	659	6672	-	-
5	-	-	726	8860	-	-
6	-	-	757	9026	-	-
7	-	-	658	6731	-	-
8	-	-	742	8298	-	-
9	-	-	768	9087	-	-
10	(696)	(9753)	676	7443	-	-
Обр. 12B/2 (Q+Pl+Gr+Bt+Sta+Mu)						
1	-	-	767	10278	679	10700
2	625	5972	630	6583	-	-
3	589	4391	606	6451	617	7800
4	-	-	735	10028	-	-
5	-	-	756	10658	661	8500

Таблица 10 (окончание)

1	19	20	21	22	23	24
Обр. 12В/2 ($Q+Pl+Gr+Bi+Sta+Mu$)						
6	-	-	631	7770	-	-
7	696	8726	696	8669	661	8500
8	687	7950	701	9531	652	9500
9	724	10460	705	8295	-	-
10	-	-	679	7983	-	-
11	648	7401	645	7025	-	-

Примечание Буквенные индексы у номера анализа обозначают участок зерна: кр - край, кт - контакт с другой фазой, ср - середина, ц - центр, вк - включение, кв - край включения, св - середина включения, м - мелкое зерно в основной массе породы, его край (мк) и центр (мц).
 Геобарометры: $P_1 = Bi + Gr + Pl + Al_2O_3SiO_5$; $P_2 = Bi + Gr + Mu + Al_2SiO_5$;
 $P_3 = Bi + Gr + Mu + Pl$; $P_4 = Sta + Gr + Mu + Bi + Al_2O_5$.

Гранат-биотитовый сланец (обр.68/83) содержит гранат с типичной "регрессивной" зональностью. Его магнезиальность уменьшается от центра к краю на максимальную величину (0,06 отн.ед.), отмеченную в породах Малых Карпат (рис.4). Естественно, $P-T$ тренд этого образца отражает максимальный перепад температуры и давления в процессе регрессивного этапа метаморфизма (рис.5). При этом наблюдается очень хорошее соответствие трех $Bi-Gr$ геотермобарометров, основанных на разных минеральных ассоциациях (см. табл.10), а на рис.5 поля точек, полученные по краевым и центральным участкам зерен, почти не перекрываются. Это свидетельствует о равновесности сосуществующих фаз и о достаточно достоверной интерпретации их составов.

Еще более четкое обособление $P-T$ точек для разных участков зерен Bi и Gr получено в обр.69/82. Здесь оценки по составам "центров" и "краев" сосуществующих фаз образуют самостоятельные тренды с разным наклоном на $P-T$ диаграмме (рис.6). Если считать, что $P-T$ тренды отражают положение древнего геотермического градиента данного района [16, 26], то рассматриваемый факт можно интерпретировать как смещение этого градиента во времени в процессе кристаллизации минералов и развития метаморфических преобразований породы. Подобные явления отмечались нами и ранее в различных метаморфических комплексах фанерозойских складчатых областей и древних щитов [7, 15, 19, 20]. В связи с этим следует подчеркнуть одну закономерность. В относительно молодых складчатых областях или подвижных поясах, как правило, наблюдается

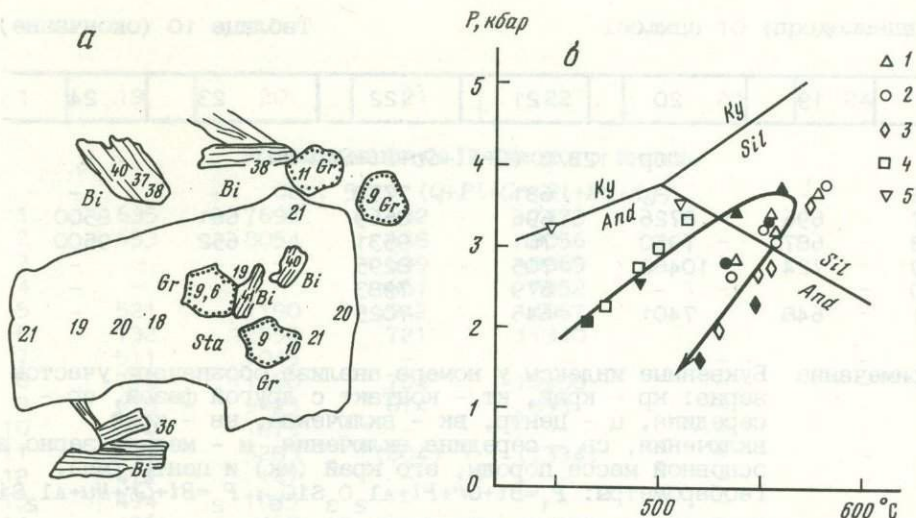
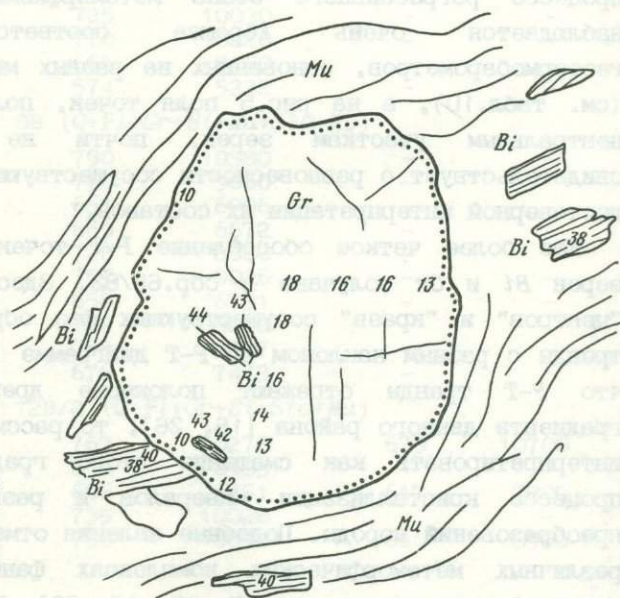


Рис.3. Взаимоотношения *Bi*, *Gr*, *Sta* в *Q-Pl* основной массе *Bi-Gr-Sta* сланца обр. 6/82 (а) и *P-T* условия его образования (б)
 1-5 - минералогические геобарометры: 1 - *Bi-Gr-Pl-Al₂SiO₅-Q*, 2 - *Bi-Gr-Mu-Pl-Q*, 3 - *Bi-Gr-Mu-Al₂SiO₅-Q*, 4 - *Sta-Gr-Bi-Mu-Al₂SiO₅-Q*, 5 - *Sta-Bi-Mu-Al₂SiO₅-Q*; стрелка - предполагаемая эволюция *P-T* условий метаморфизма; залитые значки - центры зерен, светлые - края; цифры - магнезиальность сосуществующих фаз, %

Рис.4. "Регрессивная" зональность граната из *Gr-Bi* сланца Малых Карпат (обр. 68/83)
 Условные обозначения те же, что и на рис.3



P , кбар

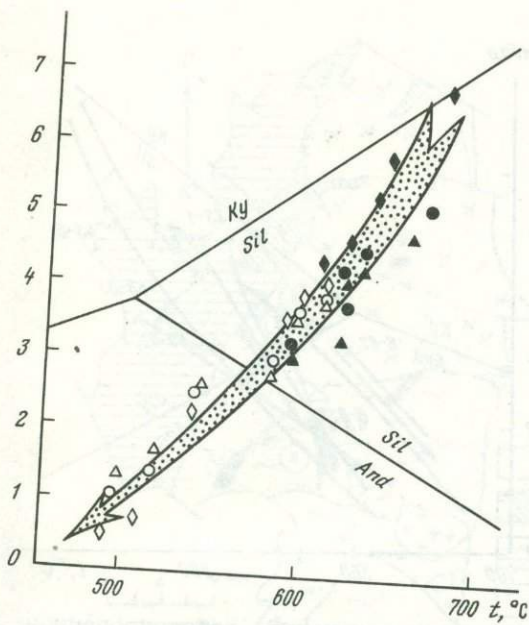


Рис.5. P - T тренд условий образования Gr - Bt сланца (обр. 68/83), Малые Карпаты. Условные обозначения те же, что и на рис.3

постепенное повышение геотермического градиента на фоне развития сложного метаморфического процесса. При этом составы породообразующих минералов фиксируют как прогрессивные, так и регрессивные стадии метаморфизма [2, 16]. На щитах или в древних складчатоглыбовых основаниях следы прогрессивного этапа не сохраняются, а в процессе развития

геотермического градиента происходит скачкообразно и, как правило, в сторону его уменьшения [28].

Нет надобности детально описывать тренды других изученных образцов из метаморфического комплекса Малых Карпат. Они нанесены на сводную P - T диаграмму (рис.7), а конкретные значения равновесных T и P приведены в табл.10. Отметим только, что во всех образцах вследствие незначительного изменения составов породообразующих минералов от центра к краям P - T условия начала и конца их кристаллизации практически полностью перекрываются и порой трудно определить направление полученного тренда. Условия образования Bi - Gr сланца обр.45/81 практически совпадают с таковыми для центров зерен Bi и Gr из обр.68/83. В обр. 82/83 зафиксировано возрастание параметров метаморфизма, подобно тому, как это было получено по Sta - Gr ассоциациям из обр.6/82.

В целом характер метаморфизма кристаллиникума Малых Карпат можно оценить как одноактный, с прогрессивной и регрессивной стадиями в интервалах $t = 450$ - 650 - 480°C и $P = 0,4$ - $7,0$ - $0,5$ кбар. Так как в обр.45/81 и 68/83 нам не удалось обнаружить относительно высокотемпературные включения одного минерала в другом, оценка P - T условий по центрам зерен проведена условно, и о достоверно подтвержденных параметрах метаморфизма можно говорить лишь в интервалах $t = 430$ - 580°C и $P = 0,4$ - $4,8$ кбар.

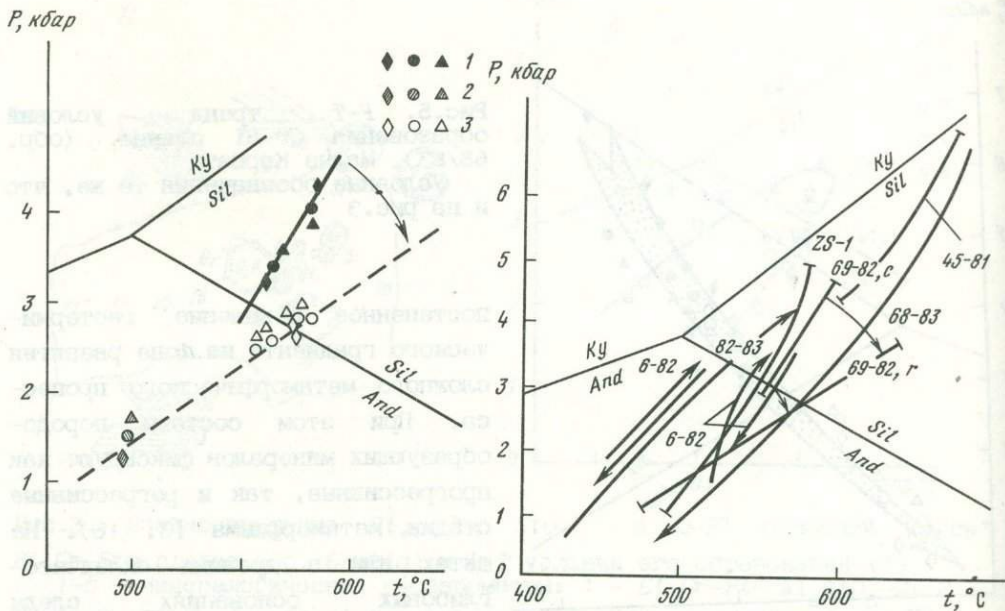


Рис. 6. Смещение древнего геотермического градиента, зафиксированное в составах минералов обр. 69/82 (Малые Карпаты)
1 - центры зерен; 2 - средние участки; 3 - края

Рис. 7. P - T условия образования глиноземистых пород Малых Карпат
Цифры - номера образцов; стрелки - направление изменения P - T параметров образования отдельных образцов

Условия метаморфизма в комплексе Поважский Иновец

Кристаллический комплекс Поважского Иновца сложен высокоглиноземистыми сланцами, гнейсами, амфиболитами, мигматитами и анатектическими гранитами (рис. 8). Возраст метаморфизма пород кристалликума определяется как варисский [11]. Регрессивный этап метаморфизма проявлен в интенсивном развитии мусковитизации, хлоритизации и окварцевания, а также в широком распространении фибролита и других полиморфных разновидностей силиката глинозема, нередко находящихся в равновесных соотношениях по две-три фазы одновременно. Из высокоглиноземистых горных пород Поважского Иновца наиболее распространены двуслоистые, гранат-биотитовые, ставролитовые и ставролит-гранат-биотитовые сланцы и гнейсы с почти постоянным присутствием андалузита, фибролита, реже кианита или силлиманита. Наиболее информативные из них в отношении оценки физико-химических параметров метаморфизма содержат ассоциацию

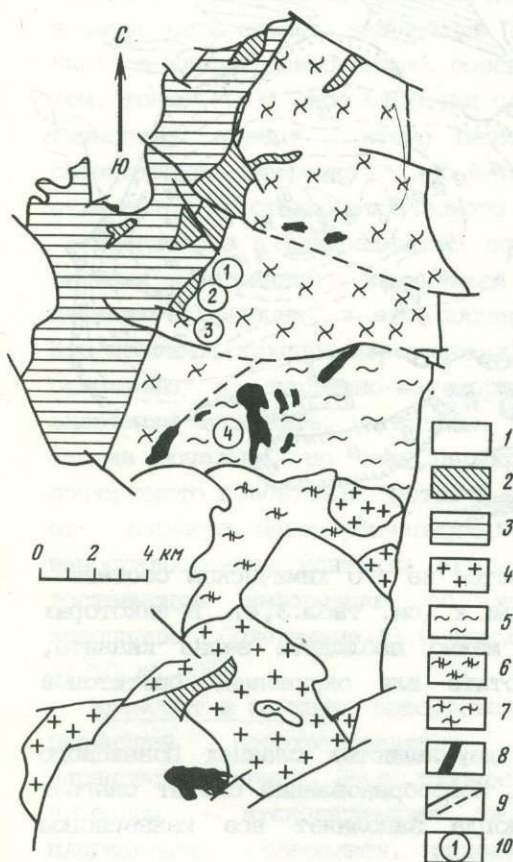


Рис.8. Геолого-тектоническая схема кристалликума Поважского Иновца. по [11]

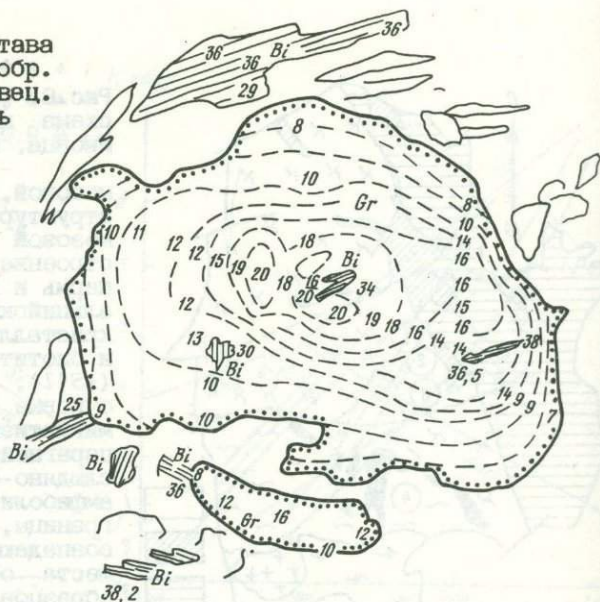
1 - третичная система и мезозой, не включенные в глубокое строение кристалликума; 2 - мезозой (включен в глубокое строение кристалликума); 3 - пермь и верхний карбон (включены в альпийские структуры кристалликума); 4 - двуслюдовые и биотитовые граниты, гранодиориты ($\pm Stl$), аплиты-пегматиты; 5 - очковые слюдяно-сланцевые гнейсы, мигматизированные гнейсы; 6 - парагнейсы; 7 - слюдяные сланцы и слюдяно-сланцевые гнейсы; 8 - амфиболиты; 9 - геологические границы, преимущественно совпадающие с тектоническими; 10 - места отбора проанализированных образцов: 1 - обр. 5/14, 2 - обр. 8В, 3 - обр. 5/13, 4 - обр. 12В/2

$Q+Pl+Bi+Mu+Chl+Gr+Sta+Al_2SiO_5$, изученную нами на микрозонде.

Гранат образует обычно крупные округлые зерна, чистые, почти не затронутые вторичными изменениями. Лишь иногда вокруг него возникает кайма вторичного хлорита (обр.12В/3, 12В/2) или биотита (обр.5/14, МР-I-5, I2a). Часто встречаются включения биотита и кварца. Содержание в породе не превышает 10-15%, но обычно составляет 5-7%. Крупные зерна граната, как правило, зональны с уменьшением магнезиальности от центра к краю (рис.9). Химический состав гранатов приведен в табл.1, а кристаллохимические формулы - в табл.2.

Биотит вместе с мусковитом является одним из главных породообразующих минералов в породах Поважского Иновца. Содержание его колеблется от 10 до 30%. Как правило, биотит находится в равновесных соотношениях с гранатом, образуя с ним чистые контакты и включения. Иногда биотит замещается по спайности мусковитом и

Рис. 9. Топология состава граната и биотита из обр. 5/14, Поважский Иновец. Цифры - магнeзиальность фаз, %



(или) хлоритом, что сразу отражается на его химическом составе - уменьшается содержание (Fe+Mg) или к (см. табл.3,4). В некоторых образцах (обр.5/14, 8В и др.) можно наблюдать зерна кианита, включенные в крупные зерна биотита или окруженные биотитовой каймой.

Перекристаллизация биотита в двуслюдястых сланцах Поважского Иновца - явление весьма обычное. Новообразованный биотит слагает оторочки вокруг граната, а иногда заполняет все межзерновое пространство (обр.МР-1-5).

Ставролит образует зерна неправильной формы и разного размера: от крупных (до 1,5-3 мм) порфиробласт до мелких (0,2-0,5 мм) ксеноморфных зерен, рассеянных в соновой массе породы. Часто ставролит переполнен включениями кварца, особенно в центральной части зерен, и окружен кварц-серицитовая оторочкой. Как правило, мелкие реликтовые зерна ставролита погружены в серицитовую массу и не контактируют с другими Fe-Mg минералами. Содержание ставролита в породе колеблется в пределах 2-5%. Состав его приведен в табл.9.

Минералы силиката глинозема широко развиты в породах Поважского Иновца. Часто в образцах можно наблюдать две или три полиморфные модификации одновременно. При этом лишь фибролит несет черты более позднего образования. Он развивается в виде отдельных иголочек по другим минералам (мусковиту, биотиту, ставролиту) или в виде сноповидных агрегатов присутствуют вместе с шестоватым

силлиманитом. Другие полиморфные разновидности Al_2SiO_5 обычно не проявляют реакционных соотношений и могут находиться в одном шлифе в виде равновесных ассоциаций $Ky+And$, $Ky+Sil$, $Ky+Fib$, $Sil+Fib$. Часто в шлифах можно видеть соосные срастания кианита и андалузита (см. также [11]) либо оторочки слюдястых минералов вокруг силиката глинозема: кианит в кайме биотита (обр.5/14, 8B), андалузит в серицитовой оторочке (обр.5/13). Состав фаз Al_2SiO_5 мало отличается от стехиометрического (см. табл.9).

Плаггиоклаз в глиноземистых породах Поважского Иновца подвержен сильным вторичным изменениям (в основном серицитизации), перекристаллизации, и его состав колеблется в широких пределах. Как правило, крупные перекристаллизованные зерна, более поздние по отношению к первично-метаморфическому плаггиоклазу, содержат включения мусковита, магнетита, кварца (обр.12а, 5/15 и др.). Они иногда зональны, но чаще перекристаллизованный плаггиоклаз имеет почти чисто альбитовый состав и по этому признаку легко отличается от первично-метаморфического. В такой ситуации только непосредственные контакты Pl с Gr или включения Pl в Gr дают достоверную информацию об условиях метаморфизма изучаемой ассоциации. Содержание Pl в породе колеблется в широких пределах - от 10 до 40%.

Мусковит и серицит присутствуют во всех изученных образцах. Первичный породообразующий мусковит легко подвергается перекристаллизации. Этот процесс, так же как и другие вторичные процессы - мусковитизация биотита и граната, серицитизация плаггиоклаза, ставролита, андалузита, легко идентифицируется в шлифах и проявлен очень широко. Однако состав первичного и перекристаллизованного мусковита по важнейшим параметрам, необходимым для геотермобарометрии, меняется незначительно, и этот факт практически не влияет на оценку $P-T$ условий минеральных равновесий. В некоторых образцах комплекса пород Поважского Иновца обнаружено сосуществование мусковитов двух составов: существенно калиевого и парагонитового (см. табл.7, 8). Этот факт отражает общую тенденцию смены состава метаморфизирующего флюида с калиевого профиля на натриевый, которая произошла, по-видимому, на регрессивной стадии метаморфизма.

Результаты оценки $P-T$ параметров метаморфизма представлены в табл.10 и отражены на рис.10. Характерная для пород Поважского Иновца "регрессивная" зональность граната (снижение его магнезиальности от центра к краю) и сопряженное изменение состава биотита (см. рис.9) определяют типичное направление $P-T$ трендов $Bi-Gr$ сланцев рассматриваемого комплекса. Формальное сочетание

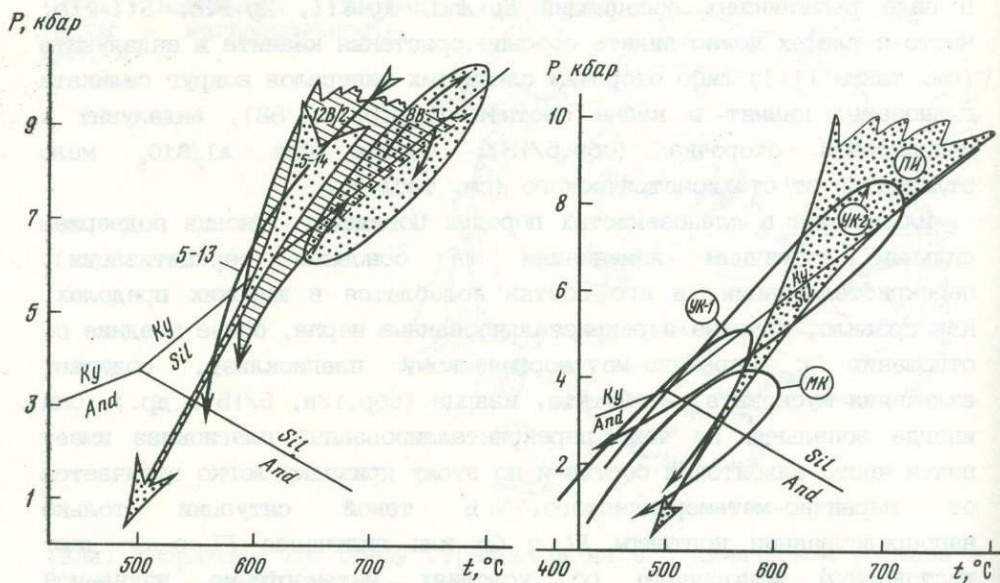


Рис.10. P - T условия образования отдельных образцов пород Поважского Иновца

Рис.11. Сопоставление физико-химических условий метаморфизма белопотокской свиты Украинских Карпат (УК), кристалликума Малых Карпат (МК) и кристаллического комплекса Поважского Иновца (ПИ)

составов *Bt* и *Gr* по схеме центр-центр, край-край дает широкие пределы колебаний P - T параметров (500–730°C; 0,3–11 кбар). Однако, непосредственные контакты *Bt* и *Gr* во включениях и на краях зерен дают более узкий спектр: 500–680°C и 0,3–8,7 кбар. Разная реакционная способность биотита и граната к перекристаллизации в данном случае играет, видимо, решающую роль. Это влияет на оценку термодинамических условий минералообразования и ставит под сомнение равновесность центральных зон этих минералов. Действительно, в шлифе обр.5/14 часто можно видеть биотитовые оторочки вокруг округлых зерен граната, перекристаллизованный мусковит и иногда плагиоклаз. В этой породе *Fl* достаточно кислый ($X_{An} = 0,08-0,14$), и только самые основные его составы, контактирующие с гранатом, дают приемлемые значения давления. Показания гранат-биотит-мусковит-силлиманитового (бесплагиоклазового) геобарометра также сильно зависят от содержания калия в биотите (значения P завышаются при его недостатке). Однако при тщательном выборе контактов с неизмененным биотитом удается оценить довольно низкие параметры регрессивного этапа.

Те же особенности изменения составов минералов и близкие оценки P - T условий их кристаллизации наблюдаются и в других образцах Поважского Иновца (см. рис.10). В обр. 5/13 центры сосуществующих биотита и граната дают обычно более высокие P - T значения (660-720°C, 8-10 кбар), чем края (560-600°C, 3-7 кбар). Несмотря на сильную перекристаллизацию мусковита в этом образце и слабые вторичные изменения (серицитизацию) плагиоклаза, точки на P - T диаграмме образуют отчетливый, достаточно узкий регрессивный тренд от $t = 720^\circ\text{C}$, $P = 10$ кбар до $t = 500^\circ\text{C}$, $P = 3$ кбар, практически совпадающий с трендом обр.5/14.

Обр.12В/2 и 8В довольно сильно изменены процессами перекристаллизации и реакционного замещения. По гранату образуются хлорит совместно с Bi и Mu , по ставролиту - серицит, мусковит присутствует в виде двух генераций - отдельных рассеянных мелких кристаллов (первичный) и крупнозернистых, перекристаллизованных выделений (вторичный). В этих образцах наблюдается широкий разброс в оценках параметров метаморфизма, особенно по геотермобарометрам $Bi+Gr+Mu+Pl+Q$ и $Gr+Bi+Mu+Al_2SiO_5+Q$. В отдельных зернах обр.8В отмечаются следы прогрессивной стадии метаморфизма: края сосуществующих фаз дают более высокие параметры, чем центры.

В целом в составах минералов глиноземистых пород Поважского Иновца зафиксированы процессы регрессивной стадии варисского метаморфизма с параметрами от $t = 700-750^\circ\text{C}$ и $P = 9-10$ кбар до $t = 490-560^\circ\text{C}$ и $P = 0,3-3,0$ кбар. Следы прогрессивного этапа свидетельствуют о чуть более высоком геотермическом градиенте в раннее варисское время развития этого региона, чем на его последней стадии.

Заключение

Сопоставление P - T трендов двух изученных комплексов (см. рис.7, 10) позволяет выявить различия в характере процессов, обусловивших их эволюцию. Для Малых Карпат тренд сравнительно пологий, с намечающейся стадией субизобарического нагревания, что подчеркивает определяющую роль магматического процесса (в данном случае - формирования Братиславского и Модранского массивов) в развитии метаморфизма. Особенности кривой сопряженного изменения P - T параметров для Поважского Иновца являются весьма крутой наклон dP/dT и достаточно отчетливо выраженное несовпадение максимальных значений температуры и давления. В соответствии с модельными расчетами [25] такие характеристики тектоно-термального режима

типичны для метаморфических комплексов, образующихся за счет утолщения земной коры в результате пологих надвигов.

Процессы, происходившие в кристаллических комплексах Малых Карпат и Поважского Иновца, видимо, наложили свой отпечаток и на древнейший метаморфический комплекс Украинских Карпат — белопотокскую свиту [17, 18]. Сравнивая P - T тренды этих регионов, нетрудно заметить, что максимальный уровень и характер эволюции первого, досалаирского, метаморфизма пород белопотокской свиты (580°C , 5 кбар) почти повторяет условия формирования кристалликума Малых Карпат (рис.11). Сходные аналогии можно было бы при желании найти и между II этапом метаморфизма белопотокской свиты и обобщающим трендом Поважского Иновца. Однако строгих возрастных привязок метаморфических процессов на территории Украинских Карпат пока недостаточно, и нам не хотелось бы настаивать на глобальных обобщениях.

Дальнейшие исследования с привлечением данных по количественно-минеральным соотношениям в породах с переменным валовым отношением $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Mg})$ необходимы для более детальной реконструкции эволюции P - T параметров.

Авторы глубоко признательны Я.Миклошу, М.Путишу и М.Янеку за предоставленные образцы. Л.Я.Аранович благодарен также Б.Цамбелу за организацию полевой экскурсии в Поважском Иновце и М.Диде за помощь в ее проведении.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Аранович Л.Я. Биотит-гранатовые равновесия в метапелитах. I. Термодинамика твердых растворов и минеральных реакций// Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1983. Вып.11. С.121-136.
2. Аранович Л.Я. Биотит-гранатовые равновесия в метапелитах. II. Оценка T , P и $f_{\text{H}_2\text{O}}$ // Там же. 1984. Вып. 12. С.92-103.
3. Аранович Л.Я. Минеральные равновесия и геобарометрия глиноземсодержащих пород: Автореф. дис... д-ра геол.-минерал. наук. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1989. 64с.
4. Аранович Л.Я., Федьян В.В. Особенности изменения P - T параметров метаморфизма Западных Карпат// XIV-й конгр. КБГА. София, 1989. Т.1. С.251-254.
5. Аранович Л.Я., Шмудлович К.И., Федьян В.В. Особенности режима H_2O и CO_2 при региональном метаморфизме// Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1987. Вып. 14. С.96-117.
6. Багдасарян Г.П., Сусанян Р.Х., Цамбел Б., Весельский И. Результаты Rb-Sr определений возраста метаморфических пород кристаллического комплекса Малых Карпат// Geol. zb. Geol. carpathica. 1983. Vol.34. P.387-395.
7. Бакиров А.Б., Федьян В.В., Котов Н., Котова Л.С. О характере зональности касанского метаморфического комплекса// Зап. ВМО. 1989. Вып.5. С.13-26.

8. Герасимов В.Ю. Диффузионная зональность в гранате как индикатор скорости температурной эволюции метаморфизма: Автореф. дис... канд. геол.-минерал. наук. М.: МГУ, 1988. 23 с.
9. Кориковский С.П. Фации метаморфизма метапелитов. М.: Наука, 1979. 264с.
10. Кориковский С.П. Общие закономерности ретроградного метаморфизма в зональных ореолах// Кристаллическая кора в пространстве и времени. М.: Наука, 1989. С.5-15.
11. Кориковский С.П., Путили М. Метаморфическая зональность и диафторез в кристалликуме Поважского Иновца// Geol. carpathica. 1986. Vol. 37. P.115-136.
12. Кориковский С.П., Цамбел Б., Миклош Я., Янок М. Метаморфизм кристалликума Малых Карпат: этапы, зональность, связь с гранитоидами// Ibid. 1984. Vol.35. P.437-462.
13. Кориковский С.П., Цамбел Б., Боронович В.А. и др. Фазовые равновесия и геотермометрия метапелитовых роговиков вокруг Модранского гранитного массива (Малые Карпаты)// Ibid. 1985. Vol.36. P.51-74.
14. Перчук Л.Л., Лаврентьева И.В., Котельников А.Р., Петрик И. Сравнительная характеристика термодинамических режимов метаморфизма пород Главного Кавказского хребта и Западных Карпат// Ibid. 1984. Vol.35. P.105-156.
15. Федькин В.В. Эволюция метаморфизма древнейших толщ Северного Памира// Докл. АН СССР. 1982. Т.268, № 1. С.175-180.
16. Федькин В.В. Геотермометрия метапелитовых комплексов и проблема эволюции метаморфизма// Эксперимент в решении актуальных задач геологии. М.: Наука, 1986. С.183-200.
17. Федькин В.В., Данилович Ю.Ф. Термодинамический режим метаморфизма докембрийских пород Раховских гор// Докл. АН СССР. 1986. Т.291, N 1. С.191-196.
18. Федькин В.В., Данилович Ю.Ф. Физико-химические условия метаморфизма белопотокской свиты Украинских Карпат// XIV конгр. КБГА. София, 1989. Т.1. С.274-278.
19. Федькин В.В., Гирнис А.В., Яковлева Л.Ю. Термодинамические условия образования древнейших метаморфических толщ Северного Памира// Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1983. Вып..11. С.320-366.
20. Федькин В.В., Лаврентьева И.В., Венидиктов В.М. Структурно-метаморфическая эволюция гранулитового комплекса юго-западной части Украинского щита// Кристаллическая кора в пространстве и времени. М.: Наука, 1989. С.15-29.
21. Цамбел Б., Кориковский С.П. Варисцидский ретроградный метаморфизм и альпийский диафторез в кристалликуме Западных Карпат// Geol. zb. Geol. carpathica. 1986. Vol.37. P.335-363.
22. Aranovich L.Ya., Fodlesskii K.K. Geotermobarometry of high-grade metapelites: simultaneously operating reactions// Geol.Soc.London Spec.Publ. 1989. N 43. P.45-61.
23. Cambel B., Krum M. Geochemical characteristics of black shales from the ore-bearing complex of strata of the Mali Karpaty Mts// Geol.zb.Geol.carpathica. 1983. Vol.34. P.255-382.
24. Duda M. Metamorphic grade and packing index of coexisting biotites and garnets from the Mali Karpaty Mts metapelitic rocks// Ibid. 1981. Vol.32. P.269-286.
25. England P.C., Thompson A.B. Pressure-temperature-time paths of regional metamorphism// J.Petrol. 1984. Vol.25. P.894-928.
26. Fed'kin V.V. Chemical inhomogeneity in minerals and evolution of metamorphism// Morphology and phase equilibri of minerals - IMA, 1982. Sofia, 1986. P.323-332.
27. Fed'kin V.V. Hydrothermal staurolite equilibriums: interconsistent evaluations of the temperature, pressure and water fugacity// III Intern. Symp. Hydrothermal Reactions. Frunze, 1989. P.76.

28. *Fed'kin V.V.* Physico-chemical conditions of the metamorphism of the ancient foldbelt complex// Precambrian continental crust and its economic resources. Amsterdam. Elsevier. 1989. P. 218-226.
29. *Freer R.* Diffusion in silicate minerals and glasses: A data biggest and guide to the literature// Contrib. Miner. and Petrol. 1981. Vol.76. P.440-454.
30. *Lasaga A.C.* Geospeedometry: an extension of geothermometry// Adv. Phys. Geochem. 1983. Vol.3. P.81-114.
31. *Loomis T.F.* Compositional zoning of crystal: a record of growth and reaction history. In: Advances in physical geochemistry. V.3. N.4: springer, 1983. P.1-60.

УДК 550.89

Р.А.ИШБУЛАТОВ

ПРОИСХОЖДЕНИЕ ЭКЛОГИТОВ И НЕКОТОРЫЕ ДРУГИЕ ПРОБЛЕМЫ
 МАНТИЙНОГО МАГМАТИЗМА
 (АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ)

Введение

При разработке моделей глубинного (мантийного) петрогенезиса исследователи опираются в основном на данные экспериментов при высоких давлениях. Однако следует рассмотреть возможности эксперимента.

Экспериментальные исследования не позволяют определить, как протекает тот или иной процесс в природе, но на вопрос, как процесс не может происходить, экспериментальная петрология дает однозначный ответ. Этими условиями и определяются задачи при постановке экспериментов и особенно при интерпретации опытных данных.

Образование эклогитов, несомненно, одна из центральных задач в изучении мантийного магматизма, так как любая модель магмозарождения на глубоких горизонтах должна обязательно объяснить возникновение эклогитов. По мнению автора, к настоящему времени не существует достаточно корректной модели, отражающей этот процесс.

В попытках решения этой проблемы наметились два подхода. Одни исследователи (например, А.Г.Рингвуд [22]) рассматривают эклогиты как продукт мантийного метаморфизма базальтов, погруженных на глубокие горизонты мантии, в рамках модели зон субдукции. Реальность такой геодинамической модели, не требующей специального экспериментального подтверждения, может быть оценена только на

основании анализа геологических и геофизических данных.

Существо другого подхода заключается в допущении возможности образования эклогитовых магм при эволюции ультраосновных, образовавшихся при частичном плавлении лерцолита мантии. Если И. Куширо и Х. Йодер [36], основываясь на экспериментальных данных по системе $CMAS^1$ при 20–30 кбар, пришли к заключению о возможности выплавления эклогитовых магм из ультраосновного исходного вещества до 28 кбар, то в работах Ю.А. Литвина [12–16, 46, см. также наст. сб.] этот вывод распространяется на более высокие давления.

Прежде чем приступить к обсуждению проблемы образования эклогитов, необходимо определить их петрохимические характеристики. Одной из главных особенностей эклогитов является насыщенность или пересыщенность относительно SiO_2 . Под насыщенными SiO_2 составами подразумеваются такие, для которых

$$S = \frac{SiO_2 + TiO_2}{CaO + MgO + FeO + [(Na, K)_2O + (Al_2O_3 + Fe_2O_3)]} = 1$$

или

$$S' = (Si + Ti) - [Ca + Mg + Fe^{2+} + 2(Na + K)] = 0.$$

Соответственно для пересыщенных SiO_2 составов $S > 1$ составам относятся двуминеральные (омфациит+гранат) и корундовые эклогиты. Кварцевые (коэситовые) и кианитовые эклогиты, а также гроспидиты являются пересыщенными породами. Некоторые природные и "экспериментальные" двуминеральные эклогиты являются пересыщенными породами, поскольку омфацииты содержат Ca-молекулу Эскола ($Ca_{0.5}AlSi_2O_6$) [8, 9, 41].

Учитывая широкий спектр составов эклогитов, можно выделить две задачи. Во-первых, необходимо определить, являются ли эклогиты результатом эволюции единой родоначальной эклогитовой магмы.

¹ Приняты следующие условные сокращения: *N* - Na_2O , *C* - CaO , *M* - MgO , *F* - FeO , *A* - Al_2O_3 , *S* - SiO_2 (в наименьших систем), *Alm* - алмадин, *Cor* - корунд, *Cpx* - клинопироксен, *Cs* - коэсит, *Di* - диопсид, *Dol* - доломит, *En* - энстатит, *Fo* - форстерит, *Ga* - гранат, *Ge* - геленит, *Gros* - гроссуляр, *Hed* - геденбергит, *Jd* - жадеит, *Ky* - кианит, *Mgn* - магнезит, *Ne* - нефелин, *Ol* - оливин, *Opx* - ортопироксен, *Py* - пироп, *Q* - кварц, *Sp* - шпатель, *Wol* - волластонит, *L* - расплав, *ss* (в индексе) - твердые растворы, *M, m* - точки максимума и минимума на моновариантных линиях, *R, F, E, S* - реакционные, перитектические, эвтектические, сингулярные точки.

Во-вторых, следует установить возможности образования родоначальной эклогитовой магмы при фракционировании ультраосновной. Последний случай подразумевает необходимость реакционных отношений недосыщенной SiO_2 кристаллической фазы (фаз) с насыщенным или пересыщенным расплавом.

Наконец, необходимо определиться с условиями образования эклогитов. Многочисленные находки ксенолитов алмазсодержащих эклогитов свидетельствуют об образовании последних при давлениях ≈ 50 кбар. В то же время для некоторых эклогитов оценки давления равновесия составляют 20–30 кбар [22]. Отсюда следует вывод, что любая модель образования эклогитов должна "работать" при $P=20-50$ кбар.

Проблема эклогитов в рамках системы *CMAS*

Система *CMAS* является базовой при рассмотрении многих вопросов глубинного петрогенезиса, так как для нее характерно присутствие всех главных минералов (Ca- и Mg-конечных членов твердых растворов) мантийных пород и сумма этих окислов в составе реальных пород составляет 85–90%.

И.Куширо и Х.Йодер [36] экспериментально исследовали фазовые отношения при плавлении в части плоскости $\text{CaSiO}_3\text{-MgSiO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, являющейся частным сечением системы *CMAS*, при 20 кбар и установили, что при этом давлении плоскость пересекает объем ликвидусной кристаллизации *Fo*, т.е. она в этой части не является термическим барьером на пути эволюции форстеритнормативных расплавов к кварцнормативным. Однако повышение давления сокращает поле ликвидусной кристаллизации *Fo*, и при ≈ 28 кбар оно полностью исчезает. Это означает, что при ≈ 28 кбар невариантная точка $Fo + En_{ss} + Di_{ss} + Py_{ss} + L$ расположена на плоскости насыщения. На *T-P* диаграмме этому давлению соответствует сингулярная точка на моновариантной кривой $Fo + En_{ss} + Di_{ss} + Py_{ss} + L$, фиксирующая переход от реакции $Fo + L \rightarrow En_{ss} + Di_{ss} + Py_{ss}$ к реакции $En + L \rightarrow Di_{ss} + Py_{ss} + Fo$. Последняя реакция характеризует эвтектические отношения форстерита, а также означает, что область составов плоскости насыщения, где в равновесиях не участвует *Sp*, является термическим барьером (при $P > 28$ кбар).

Более многочисленные эксперименты при 30 кбар с составами плоскости насыщения позволяют рассмотреть закономерности эволюции расплавов эклогитового типа. Экспериментально изучены четыре сечения: *Py-Gros* [19, 38], *Di-Py* [21], *Di-En* [5], *En-Py* [3].

Прежде чем рассмотреть строение ликвидуса в плоскости насыщения, необходимо провести теоретический анализ диаграмм

трехкомпонентных систем, в которых все три компонента образуют ограниченные твердые растворы, и дать некоторые определения.

В литературе для характеристики реакционных отношений твердой фазы с расплавом используются два термина: "реакционная точка (кривая)" и "перитектическая точка (кривая)". Зачастую эти термины используются как синонимы, однако, по существу, они имеют принципиальное отличие. Перитектические соотношения характеризуют инконгруэнтное плавление твердой фазы, и реакция описывается уравнением вида $A+L \rightarrow B$. Перитектическая точка на диаграмме тройной системы образуется при пересечении перитектической и котектической кривых, и из нее выходит котектическая кривая. Реакционная точка в трехкомпонентной системе является точкой пересечения двух котектических кривых и выходящей из нее третьей котектической кривой. Реакционный характер ее обусловлен тем, что фигуративная точка расплава расположена за пределами треугольника составов равновесных кристаллических фаз. Реакция имеет вид $A+L \rightarrow B+C$.

Пироксены и гранаты образуют ограниченные твердые растворы. В системе $Di-En$ установлены перитектические отношения от 5 до 30 кбар (реакция $En+L \rightarrow Di_{ss}$) [5, 41), и диаграмма этой системы относится к IV типу диаграмм твердых растворов, осложненной появлением пижонита. Пироксены с гранатами характеризуются эвтектическими отношениями (V тип диаграмм).

Рассмотрим теоретическую тройную систему, в которой фазы A и B образуют диаграмму IV типа, а $A-C$ и $B-C$ - V типа. Фазовые отношения при плавлении в такой системе отражаются тремя возможными типами диаграмм (рис.1). Если компонент C мало меняет взаимную растворимость компонентов A и B , а влияние снижения температуры незначительно (см. рис.1,а), то моновариантная линия $A_{ss}+B_{ss}+L$ на всем протяжении остается перитектической. Соответственно точка пересечения ее с котектикой $B_{ss}+C_{ss}+L$ является перитектической. Характерная особенность этого типа диаграмм заключается в том, что ни из каких составов расплава фаза A_{ss} не образуется раньше фазы B_{ss} . Иная ситуация, если добавление компонента C резко уменьшает растворимость компонента B в фазе A (см. рис.1,б). В этом случае фигуративная точка фазы A_{ss} , сосуществующей с расплавом, в определенный момент попадает на моновариантную линию $A_{ss}+B_{ss}+L$ (точка S на рис.1,б). Дальнейшее увеличение содержания компонента C в A_{ss} и соответственно уменьшение содержания компонента B приводит к тому, что составы A_{ss} и B_{ss} находятся по разные стороны от моновариантной линии $A_{ss}+B_{ss}+L$, т.е. для этих фаз характерны котектические соотношения.

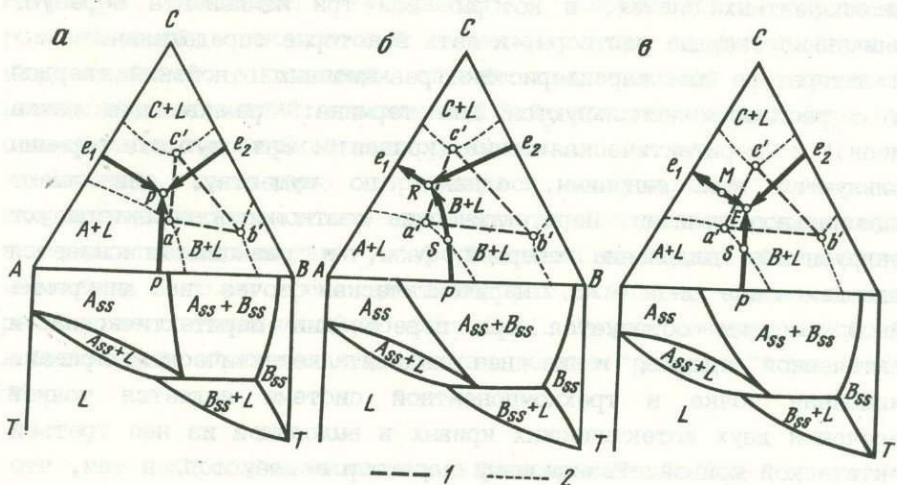


Рис.1. Теоретические диаграммы трехкомпонентной системы $A-B-C$, в которых все кристаллические фазы образуют между собой ограниченные твердые растворы. Краевые двухкомпонентные системы относятся к IV ($A-B$) и V ($A-C$ и $B-C$) типам диаграмм твердых растворов

a - с перитектической инвариантной точкой P ; b - с реакционной инвариантной точкой R ; v - с эвтектической инвариантной точкой E ; S - сингулярные точки; M - точка максимума; 1 - конноды кристаллических фаз, сосуществующих с расплавами инвариантной точки; 2 - изменение составов твердых растворов, сосуществующих с расплавами моновариантных равновесий

Точку S следует называть сингулярной по составу, так как она по своей природе аналогична сингулярным точкам на $T-F$ диаграммах и характеризует изменение типа реакций. В нашем случае от реакции $A_{SS}+L \rightarrow B_{SS}$ к реакции $L \rightarrow A_{SS}+B_{SS}$. При пересечении с котектикой $B_{SS}+C_{SS}+L$ образуется инвариантная точка $A_{SS}+B_{SS}+C_{SS}+L$. Если коннода $A_{SS}-C_{SS}$ расположена правее инвариантной точки, то последняя является реакционной (пересекаются конноды $A_{SS}-C_{SS}$ и $B_{SS}-L$) и в ней протекает реакция $B_{SS}+L \rightarrow A_{SS}+C_{SS}$ до исчезновения B_{SS} или L (точка R на рис.1,б). Нетрудно заметить, что такой характер кристаллизации в инвариантной (реакционной) точке идентичен перитектическому варианту (см. рис. 1,а). Однако если в первом случае в реакционную точку R можно попасть из полей $A_{SS}+L$, $B_{SS}+L$ и $C_{SS}+L$, то в перитектическом варианте - только из полей $B_{SS}+L$ и $C_{SS}+L$. Рассмотрим третий вариант (см. рис.1,в), когда инвариантная точка находится внутри треугольника сосуществующих с расплавом кристаллических фаз, т.е. эта точка эвтектическая. Так как на моновариантной линии $A_{SS}+C_{SS}+L$ два температурных минимума

(двойная эвтектика e на стороне AC и тройная эвтектика E), то на ней должен быть температурный максимум (термический барьер), обозначенный на рис. 1,6 точкой M .

Теоретическое рассмотрение возможных типов диаграмм позволит далее выяснить природу реакционных отношений Orx как в рамках $CMAS$, так и в более сложных по составу системах.

Диаграмма плавкости системы $Di-Py$ [21] является частным сечением плоскости насыщения. В поле $Crx+Orx+L$ при 30 кбар при снижении температуры можно попасть как из поля $Crx+L$, так и из поля $Orx+L$. Это обстоятельство однозначно свидетельствует об эвтектических отношениях этих фаз. В то же время часть составов, принадлежащих полю $Orx+Crx+L$, при кристаллизации дает ассоциацию $Crx+Ga+L$, т.е. фиксируется инвариантная точка (система трехкомпонентная) $Orx+Crx+Ga+L$, в которой протекает реакция $Orx+L \rightarrow Crx+Ga$. Так как моновариантная линия $Orx+Crx+L$ на тройной диаграмме (рис.2) начинается из перитектической точки граничной двойной системы $Di-En$ [5], на ней должна быть сингулярная точка (S на рис.2), характеризующая переход от реакции $Orx+L \rightarrow Crx$ к реакции $L \rightarrow Crx+Orx$.

На диаграмме системы $CaSiO_3-MgSiO_3-Al_2O_3$ (см. рис.2) примечательно поле ликвидусной кристаллизации Sp , появление которого связано с инконгруэнтным плавлением Pu при 30 кбар [28]. Для выяснения некоторых закономерностей кристаллизации Sp обратимся к схематической диаграмме ликвидуса системы MAS при ~ 30 кбар (рис.3). Моновариантная линия $Sp+Ga+L$ простирается от эвтектики $Sp + Pu+Cor+L$ до эвтектики $Sp+Pu+En_{33}+L$. Точка температурного максимума (M) расположена на пересечении моновариантной кривой и продолжения конноды $Sp-Pu$. Характерны две сингулярные точки, фиксирующие переход от реакции $Sp+L \rightarrow Pu$ к реакции $L \rightarrow Sp+Pu$. Из этого следует, что перитектические отношения Sp и Pu характерны только для насыщенных (сечение $En-Cor$) и пересыщенных SiO_2 составов (выше линии $En-Cor$), тогда как недосыщенным составам свойственны эвтектические отношения, хотя и котектические линии $Sp+Ga+L$ в треугольниках $Pu-Sp-Cor$ и $Pu-Sp-En$ начинаются на сторонах $Pu-Cor$ и $Pu-En$ (аналогичный случай подробно разобран в [7, с.164] для этой же системы при 1 атм, когда моновариантная линия $Fo+En+L$ при пересечении с соединительной линией энстатит-кордиерит меняет перитектический характер кристаллизации на котектический).

Поле ликвидусной кристаллизации Sp на диаграмме рис.2 ограничивается двумя перитектическими линиями $Sp+Ga+L$, выходящими из перитектических точек (строго говоря, точек протыкания) краевой

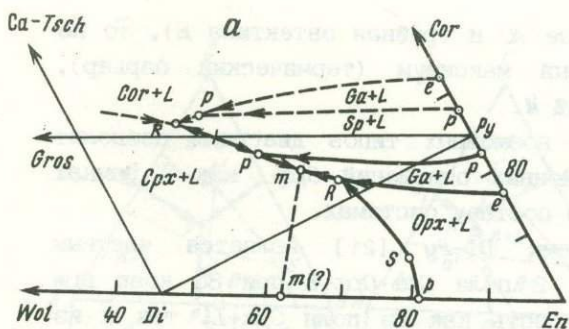
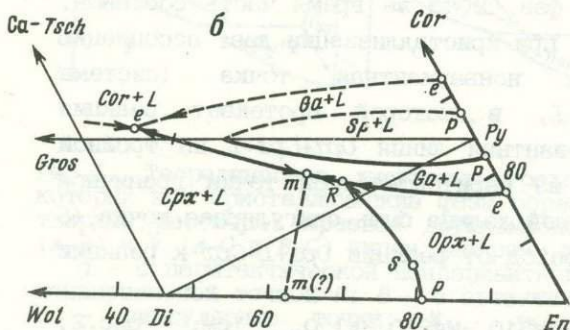


Рис.2. Поверхность ликвидуса системы $\text{CaSiO}_3\text{-MgSiO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ при 30 кбар

При построении использованы данные: сечение Di-Fy [21], Di-En [5, 41], En-Fy [3], Fy-Gros : α - по [19], β - по [38]

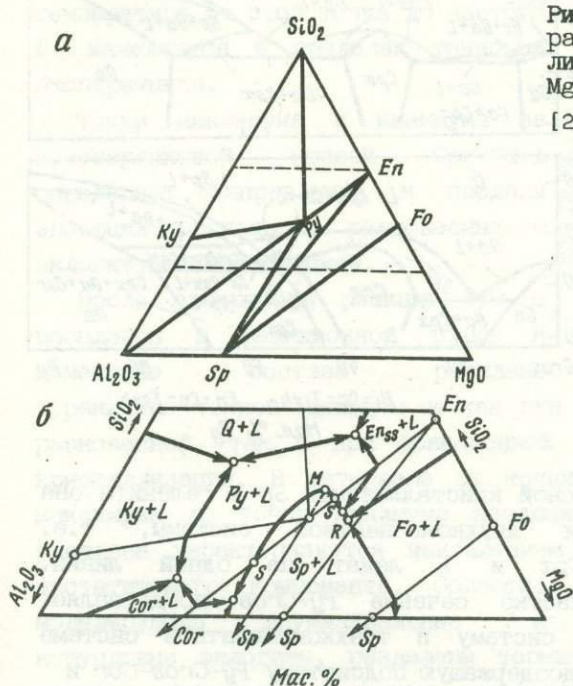


системы En-Cor . Пересечение линий Sp+Ga+L (находящейся ниже Fy-Gros) и Cpx+Sp+L образует перитектическую точку Cpx+Ga+Sp+L , из которой выходит моновариантная линия Cpx+Ga+L . Эволюция составов расплавов при снижении температуры по этой линии направлена в сторону менее глиноземистых составов, т.е. между перитектической точкой Cpx+Ga+Sp+L и реакционной Cpx+Ga+Opx+L должен быть минимум. Соответственно в этой точке составы расплава и валовой кристаллической ассоциации должны быть одинаковыми, или, иначе говоря, точка минимума образуется тогда, когда состав расплава попадает на конноду сосуществующих с ним кристаллических фаз, в данном случае Cpx и Ga (точка m на рис.2).

Изложенные выше построения основывались на данных [19] по системе Fy-Gros . Это же сечение и при таком же (?) далении было изучено С.Мале и П.Уайли [28]. Обе эти диаграммы представлены на рис.4. Учитывая высокую квалификацию обеих групп исследователей, причину различия полученных результатов следует искать в неразрешенных методических проблемах экспериментов при высоких давлениях и температуре. К таковым относятся вопросы измерения давления. Можно указать на три экспериментальные работы по изучению калибровочного равновесия кварц-коэсит при 1000°C [26,

В.И.Смирнов (Институт геологии и геофизики СО АН СССР) и др.

Рис.3. Схематические диаграммы парагенезисов (а) и ликвидуса (б) системы $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ при ≥ 30 кбар [2, 3, 17, 25]

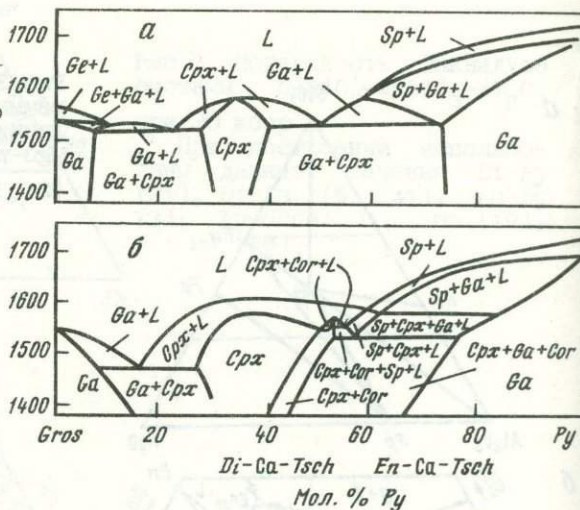


27, 39]. Несмотря на то что их авторы используют одинаковую ячейку (из NaCl) и оценивают точность измерения давления $\pm 0,2$ кбар, различие в оцениваемых значениях давления составляет 1,5 кбар. Отсюда можно сделать вывод, что расхождения при установлении давления (≈ 30 кбар) в работах разных авторов, использующих разные типы ячеек и методики, могут достигать 3-4 кбар.

При сравнении диаграмм сечения $Py-Gros$ устанавливается прежде всего существенное сокращение поля ликвидусной кристаллизации Srx от $Fy_{17}-Fy_{53}$ на диаграмме И.Ю.Малиновского и др. до $Fy_{23}-Fy_{50}$ на диаграмме С.Мале, П.Уайли, в результате чего на последней между полями $Srx+L$ и $Sp+L$ появляется поле $Ga+L$. Общим элементом диаграмм является эвтектика $Srx+Ga+L$ в гроссуляровой части. Сравнение температур этих эвтектик указывает на существенную разницу ($\approx 50^\circ C$), поэтому можно говорить о том, что давление в опытах С.Мале и П.Уайли более высокое. Учитывая, что наклон солидуса для двуминеральных эклогитов $\approx 10^\circ C/кбар$, а точность установления солидуса $\pm 10^\circ C$, можно полагать, что эксперименты С.Мале, П.Уайли проведены при давлении на 2-4 кбар выше, чем опыты И.Ю.Малиновского и др.

Особенность диаграммы С.Мале и П.Уайли и в том, что за

Рис. 4. Сечение пироп-гроссуляр при 30 кбар
 а - по [38]; б - по [19]



исключением областей ликвидусной кристаллизации *Sp* и геленита она обладает всеми свойствами двухкомпонентной системы, т.е. фигуративные точки *Ga*, *Cpx* и *L* лежат на одной линии. Следовательно, на этом участке сечение *Py-Gros* представляет граничную, двухкомпонентную систему в трехкомпонентной системе *Wol-En-Cor* разделяющей корундсодержащую подсистему *Py-Gros-Cor* и бескорундовую *(Py-Gros)-Wol-En*. Граничный характер части сечения *Py-Gros* объясняет отсутствие *Cor* в ассоциациях субликвидуса, а также дает основание С.Мале и П.Уайли [39] считать, что эвтектические точки *Ga+Cpx+L* являются точками температурного максимума на одноименных моновариантных кривых в тройной системе. Соответственно на кривой *Ga+Cpx+L* в правой части диаграммы (см. рис. 2, б) должна быть точка минимума между точками *R* и *e*. Существование точки минимума является органической особенностью диаграмм плавкости поверхности насыщения, и ее появление связано со свойствами диоксидовых твердых растворов. По разные стороны от точки минимума клинопироксены равновесны с расплавом (и *Ga*), имеющим по сравнению с ним более высокие или более низкие концентрации энстатитового компонента. Это обстоятельство заставляет обратиться к более внимательному анализу диаграммы *En-Di* при 30 кбар [5] (рис. 5). Б.Дэвисом [5] была обнаружена не объясненная им закономерность, заключающаяся в том, что зависимость 2θ отражения (220) от состава клинопироксена имеет два линейных участка с разным наклоном. Излом этой зависимости приходится на тот состав, где изменяется наклон ликвидуса клинопироксена. Вероятнее всего, это свидетельствует о точке

минимума, которую автор исследования не мог зафиксировать, поскольку температура от этой точки до чистого Di изменяется в пределах точности эксперимента.

Точки максимума и минимума на моновариантной кривой $Crx+Ga+L$ определяют направление и пределы эволюции расплавов, равновесных с эклогитовой ассоциацией.

После завершения реакции Orx с расплавом в реакционной точке R изменение состава расплава ограничено точкой минимума m как при равновесной, так и при фракционной кристаллизации. В интервале от точки максимума до точки минимума эволюция

расплава характеризуется накоплением энстатитового компонента. Области, моделирующие двуминеральные и корундовые эклогиты, разделены термическим барьером. Эволюция в сторону обогащения расплавов кремнеземом невозможна, так как для этого необходимо присутствие на плоскости насыщения ликвидусных полей недосыщенных кремнеземом кристаллических фаз. Эту роль не может играть поле $Sp+L$, так как оно расположено в области составов, богатых одновременно глиноземом и Mg , что не характерно для природных пород. Таким образом, совокупность экспериментальных данных при 30 кбар однозначно свидетельствует о том, что не существует единой родоначальной эклогитовой магмы, ответственной за образование различных по составу эклогитов.

Нет оснований полагать, что этот вывод изменится по отношению к более высоким давлениям, где имеется весьма ограниченное число данных. При 40 кбар изучена диаграмма плавкости сечения $Di-Py$ (см. рис. 4 в статье Ю.А. Литвина в настоящем сборнике. По сравнению с диаграммой при 30 кбар ситуация существенно изменяется: исчезает поле ликвидусного Orx (т.е. состав невариантной точки $Orx+Crx+Ga+L$ на плоскости насыщения смещается с разреза $Di-Py$ в сторону более высоких концентраций En), а граница (по составу) поля $Orx+Crx+Ga+L$ точно совпадает с сублидусной границей, разделяющей поля $Crx+Ga$ и $Orx+Crx+Ga$. Такое совпадение возможно только для случая, когда состав невариантной точки попадает на коннду $Crx+Ga$ (естественно, при температуре невариантного

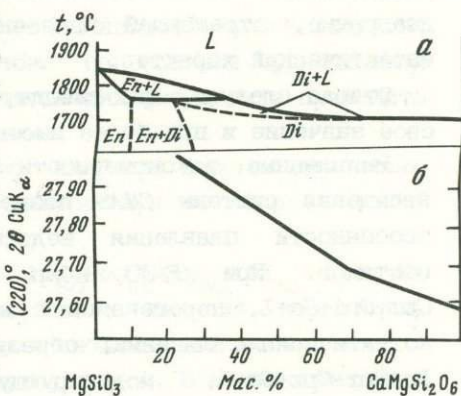


Рис. 5. Система диоксид-энстатит при 30 кбар
 а - диаграмма плавкости;
 б - зависимость 2θ отражения от состава [5]

равновесия). Это давление соответствует сингулярной точке на $T-P$ диаграмме, отражающей изменение реакции $Orx+L \rightarrow Crx+Ga$ имеет эвтектический характер.

Отсюда следует, что выводы, сделанные для $P=30$ кбар, сохраняют свое значение и при более высоких давлениях.

Выявленные закономерности фазовых отношений на поверхности насыщения системы $CMAS$ позволяют в общих чертах определить и особенности плавления недосыщенных SiO_2 , форстеритсодержащих составов. При $P \geq 30$ кбар моновариантная реакционная линия $Crx+Orx+Ga+L$, пересекаясь с моновариантными форстеритсодержащими котектическими линиями, образует невариантную реакционную точку $Fo+Orx+Crx+Ga+L$, моделирующую начальную стадию плавления лерцолита. В этой точке протекает реакция $Orx+L \rightarrow Crx+Ga$, поэтому снижение температуры приводит к исчезновению Orx и расплав эволюционирует по моновариантной линии $Fo+Crx+Ga+L$. Предельным при фракционной кристаллизации будет состав, отвечающий точке минимума, природа которой аналогична таковой на поверхности насыщения. Такая точка характеризует ситуацию, когда фигуративная точка расплава попадает на плоскость сосуществующих Crx , Ga , Fo .

Рассмотрение строения части диаграмм $CMAS$ в области недосыщенных SiO_2 , но богатых глиноземом (и кальцием) составов представляет теоретический интерес, поскольку аналогичных пород среди природных образцов мантийных ксенолитов не обнаружено. К тому же в этом случае необходимо рассматривать ликвидусные равновесия с участием Sp , экспериментальные данные по которым отсутствуют. Следует только заметить, что теоретические построения Ю.А. Литвина [15], предполагающие возможность эволюции расплавов до невариантной точки $Fo+Crx+Ga+Cor+L$ (?), носят весьма дискуссионный характер, поскольку базируются на допущении существования равновесий между Fo и Cor . Прямым экспериментальным подтверждением неравновесности Fo и Cor при высоких давлениях служат данные [25] до 40 кбар. В этой работе показано, что сапфирин, состав которого может быть выражен через Fo и Cor , неустойчив при $P \geq 30$ кбар и разлагается на ассоциацию $Fo+Py+Sp$. Равновесность ассоциации $Fo+Py+Crx+Sp$, исключая равновесное сосуществование Fo и Cor в кальцийсодержащих системах, установлена до 38 кбар [18].

Система $CMFAS$

Переход от системы $CMAS$ к железосодержащей не приводит к появлению новых фаз, так как Fo , Di , En , Ga образуют непрерывные твердые растворы с железистыми конечными членами. Соответственно

из невариантных точек системы $CMAS$ выходят одноименные моновариантные линии, на которых заканчивается кристаллизация остаточных расплавов. В этой системе непрерывная фракционная кристаллизация при котектических соотношениях фаз должна приводить к равновесиям в чисто железистой системе.

Экспериментальные данные по системе $CMFAS$ при высоких давлениях немногочисленны и ограничены исследованиями при 40 кбар [14, 16, 46].

Экспериментально изучено сечение $Di_{80}Hed_{20}-Py_{80}Alm_{20}$ при 40 кбар. Показано, что для диаграммы этого сечения характерна ликвидусная кристаллизация Opx и реакционные отношения его с расплавом на моновариантной линии $Spx+Opx+Ga+L$. В целом диаграмма по строению аналогична диаграмме $Di-Py$ при 30 кбар (за исключением поля $Sp+L$), т.е. замена части Mg на Fe и давление оказывают противоположное воздействие на размеры поля (объема) $Opx+L^2$. Сходство заключается и в том, что равновесие $Opx+Spx+L$ является котектическим, а при близосolidусной температуре протекает реакция $Opx+L \rightarrow Spx+Ga$.

Расширение поля ликвидусной кристаллизации Opx в сечении с фиксированным $Fe/(Fe+Mg)$ отношением по сравнению с магниевой системой или, что то же самое, уменьшение нормативного содержания Opx в составе расплавов моновариантного равновесия - явление закономерное и объясняется особенностями диаграмм твердых растворов. Для последних характерно, что в области составов, близких к тугоплавкому конечному члену (в разбираемом случае магниевому), возрастание содержания легкоплавкого компонента в жидкости по мере снижения температуры происходит более интенсивно, чем в сосуществующих кристаллических фазах ситуация меняется на обратную для исходных составов, близких к легкоплавкому компоненту. Для разбираемой системы это означает, что для составов с достаточно высоким $Mg/(Mg+Fe)$ отношением нарастание железистости ($Fe/(Mg+Fe)$) моновариантного расплава при кристаллизации будет происходить быстрее, чем в твердых фазах. Для Opx , Spx и Ga в системе $CMAS$ низкоплавкими конечными членами твердых растворов

² Следует заметить, что в обсуждаемых работах по системе $CMAS$ (большинство которых выполнено в Геофизической лаборатории Карнеги, Вашингтон) и в работах Ю.А.Литвина различные шкалы давлений. Дело в том, что давление одного и того же калибровочного равновесия кварц-коэзит при $1400^{\circ}C$ Ю.А.Литвиным оценивается в 41,5 кбар [15, с. 213], тогда как Ф.Бойдом [29] - в 37,0 кбар [29], а экстраполяция до $1400^{\circ}C$ данных других авторов дает значения в 34-35 кбар [16, 26, 27, 29]. Отсюда давление 40 кбар в работах Ю.А.Литвина соответствует 33-35,5 кбар в работах других авторов.

являются кальциевые (CaSi_3O_3 , $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$) и глиноземистые минералы ($\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$, $\text{MgAl}_2\text{SiO}_6$). Соответственно при кристаллизации моновариантного железосодержащего расплава наряду с относительно интенсивным возрастанием в нем $\text{Fe}/(\text{Mg}+\text{Fe})$ отношения сопряженно увеличиваются в большей мере, чем в кристаллических фазах, и отношение $\text{Ca}/(\text{Ca}+\text{Mg})$ и глиноземистость.

Из этой же закономерности следует, что реакционные отношения Orx с расплавом в системе CMFAS сохраняются при более высоких давлениях, чем в CMAS , т.е. при $P > 40$ кбар.

Фазовые отношения при плавлении недосыщенных кремнеземом (оливинсодержащих) составов невозможно отразить графическим методом, однако так как оливин характеризуется эвтектическими отношениями с отальными породообразующими кристаллическими фазами, закономерности кристаллизации и плавления определяются фазовыми отношениями в краевой (насыщенной SiO_2) системе, разобранный выше, и, в принципе, теми же особенностями, что и в системе CMAS . Следует заметить, что многочисленными экспериментами показано, что равновесие оливин-расплав характеризуется $K_{\text{Ol/L}}^{\text{Fe/Mg}} = 0,30 \pm 0,04$ [30, 42-44] для широкого спектра составов и диапазона давлений. В связи с этим представляется сомнительным состав частичного расплава (во всяком случае, относительно $\text{Fe}/(\text{Mg}+\text{Fe})$ отношения), приведенный Ю.А.Литвиным и С.А.Ищенко (см. статью в настоящем сборнике), равновесного с Ol_{91} ($K_D = 0,50$).

Системы NCMAS и NCFAS

Содержания натрия в природных ассоциациях эколгитов и перидотитов существенно различаются. В перидотитах оно настолько мало, что не может оказать значительного влияния на фазовые отношения при плавлении, т.е. для описания процессов плавления и кристаллизации можно использовать диаграммы систем CMAS и CMFAS . Заметим, что в [15,] ошибочно предполагается возможность исчезновения оливина (при 40 кбар) в недосыщенных составах в результате реакции $\text{Fo} + \text{Jd} = \text{En} + \text{Ne}$, так как ассоциация правой части уравнения характерна для более низких давлений [11]. Анализ топологии диаграмм $\text{Fo}-\text{Jd}$ и $\text{Ne}-\text{Fo}-\text{SiO}_2$ при 40 кбар (см. сноску 2 на с.) [15] дает основания для фиксации реакции $\text{Orx} + \text{L} = \text{Fo} + \text{Jd}$, т.е. отмечаются реакционные отношения Orx и L .

Роль натрия в эколгитовых системах более существенна, однако ограниченность экспериментальных данных не позволяет детально разобрать кристаллизации в данных системах. Известно, что при 30 [1] и 40 кбар [15] Jd образует с Di непрерывный ряд твердых растворов, а система $\text{En}-\text{Jd}$ при 28 и 40 кбар [15], так же как

система $En-Di$, относится к IV типу диаграмм твердых растворов с перитектикой. Система $Fy-Jd$ является простой эвктикой [15].

Совокупность этих данных позволяет сделать предположение о том, что клинопироксенсодержащие системы $NCMAS$ и $NCMFAS$ характеризуются теми же закономерностями плавления, что и система $CMAS$. Близкие по составу природные системы подтверждают сделанные заключения.

Эксперименты с природными минералами и породами

Анализ экспериментов по плавлению базальтовых и эцлогитовых составов, известных автору, не позволил выявить какие-либо закономерности, не отмеченные в системе $CMAS$. Во многих случаях некоторые явления, обнаруженные при экспериментальном изучении природных составов, получили объяснение именно благодаря данным по простым системам.

Так, при исследовании фазовых отношений при плавлении до 40 кбар пикрита ВРІ, богатого оливином толеита ВЗРІ [35], эцлогита из трубки Робертс Виктор [36] были установлены реакционные отношения Opx с расплавом. В первом случае ассоциация $Ol+Opx+Cpx+Ga+L$ при снижении температуры сменяется ассоциацией $Ol+Cpx+Ga+L$, а для толеита и эцлогита последовательность ассоциаций такова: $Opx+Cpx+Ga+L \rightarrow Cpx+Ga+L$. Диаграммы $T-P$ не дают возможности определить тип взаимодействия (см. выше), однако то обстоятельство, что исчезновение Opx во всех случаях происходит в присутствии Ga , свидетельствует о протекании реакции по схеме $Opx+L \rightarrow Cpx+Ga$.

Ликвидусная кристаллизация оливина в базальтовых расплавах, которая может свидетельствовать о генетической связи с ультраосновными, отмечается при давлениях не более 15–20 кбар [30 и др.], т.е. меньших, чем предельное давление в системе $CMAS$ [37]. Вероятно, прежде всего это связано с тем, что природные составы характеризуются относительно высоким Ca/Mg отношением. Эксперименты по частичному плавлению лерцолитов [44, 45] и определению составов расплавов, равновесных с лерцолитовым или гарцбургитовым реститом [31 и др.], показали, что магмы, насыщенные или пересыщенные SiO_2 , зарождаются при плавлении ультраосновных пород при давлениях, не превышающих 20 кбар.

Эти и другие эксперименты с базальтами различного состава также подтвердили выявленную закономерность, заключающуюся в том, что коэффициент распределения Fe и Mg между оливином и расплавом равен $0,30 \pm 0,04$ и мало зависит от T , P и состава расплава [31, 37, 45].

Эксперименты по плавлению эцлогитов и базальтов (при $P \geq 30$ кбар) немногочисленны и ограничены составами, соответствующими

двуминеральным и кварцевым (коуситовым) эклогитам [9, 34, 35]. Ранее нами было показано [8, 9], что эволюция расплавов двуминеральных эклогитов в изохимических условиях не приводит к образованию кварц-модальных разностей. Кажется, нет экспериментальных доказательств и возможности их эволюции в сторону высокоглиноземистых составов, приводящих к формированию корундовых и кианитовых эклогитов.

Заклучение

Совокупность экспериментальных данных по простым и природным системам позволяет сформулировать наиболее важные особенности магматических процессов, протекающих в верхней мантии.

Плавление гранатового лерцолита начинается с реакции $Cpx+Ga \rightarrow Opx+L$, протекающей одновременно с эвтектическим плавлением оливина. Повышение температуры приводит к уменьшению количества Ol , Cpx , Ga в кристаллической ассоциации и увеличению доли Opx . Естественно, магнезиальность всех кристаллических фаз при этом повышается. В реальных природных условиях в первые порции расплава переходят все некогерентные элементы, в том числе K , $R3Z$ и др. По существующим представлениям, неизменный лерцолит мантии состоит из 65% Ol , 20% Opx , 7% Cpx и 8% Ga [22]. Учитывая, что весовое соотношение Cpx и Ga в инвариантных точках в системе $CMFAS$ [6, 21, 36] и на моновариантной линии $CMAS$ [14] близко к 1:1, можно полагать, что при расплавлении лерцолита Cpx и Ga переходят в расплав практически одновременно. Реакционный характер взаимодействия этих минералов обуславливает относительно небольшой температурный интервал расплавления Cpx и Ga в ультраосновных составах - 50-70°C. Вероятно, эти два обстоятельства определяют широкое распространение гарцбургитов в мантии, которые можно рассматривать как реститы.

В составе первых выделков при частичном плавлении лерцолита с ростом давления увеличивается доля оливина и ортопироксена. В рамках четверной системы $CMAS$ это отражается в увеличении объемов ликвидусной кристаллизации клинопироксена и граната за счет объемов оливина и ортопироксена. При давлениях выше 20-25 кбар составы таких выделков недосыщены SiO_2 .

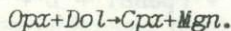
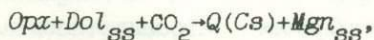
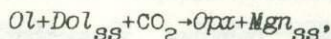
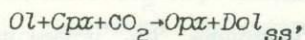
Эволюция таких расплавов как при равновесной, так и при фракционной кристаллизации ограничена составами, соответствующими верлитовым ассоциациям субсолидуса (Ol , Cpx , Ga). Следовательно, можно выделить две генетические ветви эволюции лерцолитов: верлитовую, отражающую формирование пород в результате кристаллизации отделившихся частичных расплавов, и

гарцбургит-дунитовую, представляющую реститы.

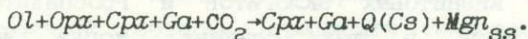
Таким образом, в настоящее время нет экспериментальных (и, кажется, геологических) свидетельств того, что существует единая эклогитовая магма, эволюция которой приводит к образованию широкого спектра составов эклогитов. Все это заставляет искать иные пути решения эклогитовой проблемы.

В связи с этим можно рассматривать в качестве гипотезы механизм расслоения расплава на жидкости основного и ультраосновного состава под воздействием водно-водородных флюидов, экспериментально установленный А.А.Маракушевым и Н.И.Безменом [20] при относительно низких (≤ 5 кбар) давлениях. К сожалению, нет никаких экспериментальных доказательств возможности протекания таких процессов в мантийных условиях.

Сравнивая минеральные составы эклогитов и гранатового лерцолита, наиболее важно отметить, что в первых отсутствуют оливин и ортопироксен. Если принять, что лерцолит примитивной мантии является первичной породой для всех остальных разновидностей, включая эклогиты, тогда при образовании эклогитов должны протекать процессы, приводящие к исчезновению оливина и ортопироксена. Это могут быть процессы карбонатизации, которые описываются следующими реакциями [24] (реакции записаны в порядке увеличения давления, в правых частях - ассоциации высокого давления):



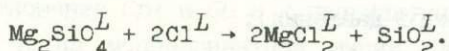
Соответственно при высоких давлениях ($\geq 30-40$ кбар) реакцию взаимодействия лерцолита с CO_2 можно записать следующим образом:



По расчетам П.Уайли [24], для полной карбонатизации лерцолита потребуется ≈ 23 мас. % CO_2 . Источником CO_2 могут быть карбонатные расплавы, в которых содержание растворенной CO_2 может достигать 11 мас. % [32]. Судя по составу кимберлитов и карбонатитов, мантийные карбонатные расплавы богаты Са, а также щелочами и некогерентными элементами, включая РЗЭ.

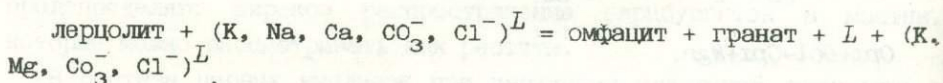
Можно полагать, что процессы карбонатизации лерцолита протекают при температурах ниже насыщенного CO_2 солидуса, однако появление в ассоциации $Q(Cs)$ должно привести к существенному падению температуры начала плавления. Ранее нами [8, 9] установлено, что появление кварца в составе двуминерального эклогита снижает температуру начала плавления при 35 кбар не менее чем на 200°C . Поэтому можно полагать, что появление в процессе карбонатизации исходного лерцолита первых кристаллов кварца (коэсита) вызовет частичное плавление измененного лерцолита. Вполне очевидно, что ликвидусными минералами (реститом) будут Crx и Ga . Вероятно, что с эклогитовой ассоциацией будут сосуществовать два расплава: силикатный (близкий по составу к андезиту [9]), и карбонатный. Взаимодействие отделившегося такого "андезитового" расплава с лерцолитом мантии может привести к образованию промежуточного ряда пород вплоть до "вторичных" кварцевых эклогитов.

Аналогична и роль хлора (растворимость которого довольно значительна при высоких давлениях в основных [16] и, вероятно, в ультраосновных расплавах), поскольку в расплаве он связывает катионы-модификаторы. Его реакция (в расплаве) с оливином может быть записана следующим образом:



В связи с этим следует обратить внимание на повышенные содержания хлора в кимберлитах.

Совокупность всех приведенных выше реакций иллюстрирует следующая схема:



Образование корундовых эклогитов, если оно не связано с распадом высокоглиноземистых клинопироксенов в субсолидусных условиях [22], а также кианитовых эклогитов и гроспидитов, вероятно, может происходить в тех случаях, когда доля воздействующего флюида больше, чем это необходимо для уравнения последней реакции. Тогда возможно разложение некоторого количества граната с выделением кианита или корунда. Соответственно при этом можно ожидать и увеличения содержания Ca в кристаллизующемся гранате.

Важная информация может быть получена из результатов изучения алмаза - минерала, который встречается в ксенолитах как

ультраосновного состава, так и эклогитов. Среди включений в алмазе встречены, по-видимому, все минералы глубинных ксенолитов. Из этого вытекают, по крайней мере, три модели образования алмаза: 1) алмаз образовывался в течение всего интервала кристаллизации мантийных пород; 2) алмаз кристаллизовался из остаточных расплавов; 3) алмазообразование — наложенный процесс. Кажется, все исследователи, занимающиеся проблемой возникновения алмазов, отстаивают модели кристаллизации алмаза из расплава. Тем не менее, кажется, нет оснований отвергать их зарождение в результате наложенных процессов из флюидно-расплавной фазы. Находки в алмазах экзотических по составу расплавных включений, обогащенных некогерентными элементами (K, Cl) [40], скорее свидетельствуют об образовании алмаза из флюидной фазы (флюида-расплава). В этом смысле предложенная выше гипотеза формирования эклогитов имеет сходство с такой моделью образования алмазов, причем только такая гипотеза объясняет обнаружение в алмазах "андезитовых" расплавных включений [4]. К тому же в отличие от алмазов ультраосновного парагенезиса, имеющих узкий интервал изотопных отношений углерода ($\sigma^{13}\text{C}$ от -4,0 до 7,0), алмазы эклогитового парагенезиса характеризуются широким спектром этих отношений ($\sigma^{13}\text{C}$ от -5,3 до 20) [23], что может свидетельствовать об участии в их образовании дополнительных источников углерода, роль которых могут выполнить насыщенные CO_2 карбонатные флюиды-расплавы.

В контексте высказанной гипотезы представляется чрезвычайно интересной находка зонального ксенолита, в котором отмечается переход от шпинеллевого лерцолита через вебстерит к клинопироксен-гранатовой породе [10]. Авторы объясняют такую последовательность минералообразования привнесом кремнезема (флюидом), однако эти же процессы могут быть описаны реакциями взаимодействия с CO_2 с выносом карбонатной составляющей.

Было бы преждевременным развивать предложенную гипотезу образования эклогитов, требующую экспериментального обоснования. Заметим только, что отсутствие находок карбонатсодержащих эклогитов не является контраргументом, поскольку даже в условиях нормальной геотермы (градиента температур) карбонатный расплав, обладающий фантастической подвижностью [33], безусловно, должен переместиться из области эклогитообразования на более высокие горизонты.

Приведенные выше аргументы вселяют надежду, что на этом пути можно найти разгадку этой фундаментальной для глубинной петрологии проблемы.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Белл Р.М., Дэвис Б.Т.С. Диаграмма $T-x$ системы диопсид-жадеит//Экспериментальная петрология и минералогия. М.:Недра, 1971. С.179-183.
2. Бойд Ф.Р., Ингленд И.Л. О влиянии давления на фазовые равновесия в системе $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ //Экспериментальная петрология и минералогия. М.:Недра, 1969. С.87-90.
3. Бойд Ф.Р., Ингленд И.Л. Система энстатит-пироп// Экспериментальная петрология и минералогия. М.:Недра, 1971. С.156-159.
4. Буланова Г.П., Новгородов П.Г., Павлова Л.А. Первая находка расплавленного включения в алмазе из трубки Мир//Геохимия. 1988. № 5. С.766-765.
5. Дэвис Б.Т.С. Система энстатит-диопсид при давлении 30 кбар//Экспериментальная петрология и минералогия. М.:Недра, 1969. С.62-67.
6. Дэвис Б.Т.С. Система диопсид-форстерит-пироп// Экспериментальная петрология и минералогия. М.:Недра, 1971. С.161-167.
7. Жариков В.А. Основы физико-химической петрологии. М.: Изд-во МГУ, 1976. 420 с.
8. Жариков В.А., Ишбулатов Р.А., Чудиновских Л.Т. Эклогитовый барьер и клинопироксены высоких давлений//Геология и геофизика. 1984. № 2. С.54-63.
9. Ишбулатов Р.А. Экспериментальные исследования плавления пород щелочноземельной серии при давлениях 25-45 кбар//Очерки физико-химической петрологии. М.:Наука. 1977. Вып.6. С.97-167.
10. Коваленко А.И., Соловова И.П., Наумов В.Б. и др. Мантийное минералообразование с участием углекислотно-сульфидно-силикатного флюида//Геохимия. 1986. № 3. С.289-303.
11. Куширо И. Сосуществование нефелина и энстатита при высоких давлениях//Экспериментальная петрология и минералогия. М.: Недрa, 1971. С.72-75.
12. Литвин Ю.А. О происхождении кимберлитовой ассоциации пород и минералов//Очерки физико-химической петрологии. М.:Наука, 1984. Вып.12. С.15-38.
13. Литвин Ю.А. Эклогитовый термальный барьер и проблема происхождения алмазоносных пород// Там же. 1985. Вып.13. С.53-65.
14. Литвин Ю.А. Плавление в железосодержащей системе клинопироксен-гранат при 40 кбар//Докл. АН СССР. 1985. Т.280. № 5. С.1418-1421.
15. Литвин Ю.А. Физико-химические исследования плавления вещества гранат-перидотитовой фации верхней мантии: Дис. док-ра хим. наук. Черногоровка, ИЭМ АН СССР. 1988. 488 с.
16. Литвин Ю.А., Ишбулатов Р.А., Чудиновских Л.Т. и др. Экспериментальные исследования при высоких давлениях в связи с проблемами мантийного магматизма//Эксперимент в решении актуальных задач геологии. М.:Наука, 1986. С.7-29.
17. МакГрегор И.Д. Реакция 4 энстатит+шпинель=форстерит+пироп// Экспериментальная петрология и минералогия. М.:Недра, 1971. С.154-159.
18. МакГрегор И.Д. Поля устойчивости шпинелевого и гранатового перидотитов в синтетической системе $Mg-CaO-Al_2O_3-SiO_2$ // Там же. С.187-193.
19. Малиновский И.Ю., Доржиев А.М., Калинин А.А. Исследование устойчивости гранатов пироп-гроссуляр при $P=30$ кбар//Докл. АН СССР. 1982. Т.268, № 1. С.189-194.
20. Маркашнев А.А., Безмен Н.И. Эволюция метеоритного вещества, планет и магматических серий. М.:Наука. 1983. 185 с.

21. О'Хара М.И. Разрез диопсид-пироп при давлении 30 кбар// Экспериментальная петрология и минералогия. М.:Недра, 1969. С.62-67.
22. Гинзбург А.Г. Состав и петрология мантии Земли. М.:Недра, 1984. 584 с.
23. Соболев Н.В., Галимов Е.М., Ивановская Н.Н., Ефимова Е.С. Изотопный состав углерода алмазов, содержащих кристаллические включения//Докл. АН СССР. 1979. Т.249, № 5. С.1217-1220.
24. Хуанг В.Л., Уайли П.Дж. Реакции карбонатизации мантийных лерцолитов и герцбургитов//Петрология. XXVII Междунар. геол. конгр. М.:Наука, 1984. С.238-246.
25. Ackermann D., Seifert F., Schreyer W. Instability of sapphirine at high pressure//Contrib. Miner. and Petrol. 1975. Vol.50. P.79-92.
26. Akella J. Quartz-coesite transition and the comparative friction measurements in piston-cylinder apparatus using talk-alsimag-glass (TAG) and NaCl cells//Neues Jb. Miner. Monatsh. 1979. Vol.5. P.217-224.
27. Bohlen S.R., Boettcher A.L. The quartz-coesite transformation: A pressure determination and the effects of other components//J. Geophys. Res. 1982. Vol.87. P.7033-7078.
28. Boyd F.R., England J.L. Effect of pressure on the melting of pyrope//Carnegie Inst. Wash. Yb. 1962. Vol.61. P.109-112.
29. Boyd F.R., Bell P.M., England J.L., Gilbert M.C. Pressure measurements in single-stage apparatus//Ibid. 1966. Vol.65. P.410-414.
30. Elton D., Scarfe C.M. High-pressure phase equilibria of high-magnesia basalt and the genesis of primary oceanic basalts//Amer. Miner. 1984. Vol.69. P.1-15.
31. Falloon T.J., Green D.H. Anhydrous partial melting of peridotite from 8 to 35 kb and the petrogenesis of MORB// J. Petrol. Spec. Lithosph. Issue. 1988. № 2. P.379-414.
32. Huang W-L., Wyllie P.J. Melting relationship in the system CaO-CO₂ and MgO-CO₂ to 33 kilobars//Geochim. et cosmochim. acta. 1976. Vol.40. P.129-132.
33. Hunter R.H., McKenzie D. The equilibrium geometry of carbonate melts in rocks of mantle composition//Earth and Planet. Sci. Lett. 1989. Vol.92. P.347-356.
34. Ito K., Kennedy G.C. Melting and phase relations in the plane tholeiite-lherzolite-nepheline basanite to 40 kbars with geological implications//Contrib. Miner. and Petrol. 1968. Vol.19. P.177-211.
35. Ito K., Kennedy G.C. The composition of liquids formed by partial melting of eclogites at high temperatures and pressures//J. Geol. 1974. Vol.82. P.383-392.
36. Kushiro I., Yoder H.S. Formation of eclogite from garnet lherzolite: liquidus relations in a portion of the system MgSiO₂-CaSiO₃-Al₂O₃ at high pressures//Carnegie Inst. Wash. Yb. 1974. Vol.73. P.266-269.
37. Maale S., Jakobsson S.F. The P-T phase relations of primary oceanite from the Reykjanes peninsula, Iceland//Lithos. 1980. Vol. 13. P.237-246.
38. Kushiro I., Yoder H.S. Formation of eclogite from garnet lherzolite: liquidus relations in a portion of the system MgSiO₂-CaSiO₃-Al₂O₃ at high pressures //Carnegie Inst. Wash. Yearbook. 1974. Vol.73. P.266-269.
39. Mirwald P.M., Massone H.J. The low-high quartz and quartz-coesite transition to 40 kbar between 600 and 1600°C and some reconnaissance data on the effect of NaAlO₂ component on the low quartz-coesite transition//J. Geophys. res. 1980. Vol.85. P.6983-6990.

40. Navon O., Hutcheon D., Rossman G.R., Wasserburg G.J., Sub-micron inclusions in diamonds—sampled of pristine upper mantle fluids?//Lunar and Planet. Sci. 1988. Vol.19. P.827-829.
41. Pyroxenes:Reviews in mineralogy/Ed.C.T.Prewit. Wash. (D.C.): Miner. Soc. Amer., 525 p.
42. Roeder P.L., Emslie R.F. Olivine-liquid equilibrium//Contrib. Mineral. and Petrol. 1970. Vol.29. P.275-289.
43. Sack R.O., Walker D., Carmichael J.S.E. Experimental petrology of alkalic lavas: constraints on cotectics of multiple saturation in natural basic lavas//Ibid. 1987 Vol.96. P.1-23.
44. Takahashi E. Melting of dry peridotite KLB-1 up to 14 GRa: Implications on the origin of peridotite upper mantle//J. Geophys. Res. 1986. Vol.91. P.9367-9382.
45. Takahashi E., Kushiro I. Melting of dry peridotite at high pressures and basalts magma genesis//Amer. mineral. 1983. Vol.68. P.859-879.
46. Zharikov V.A., Litvin Yu. A. Experimental studies of melting in the model ferriferous eclogitic system clinopyroxene-garnet at 40 kbars//Geol. Carpathica. 1985. Vol.36. P.387-396.

Предисловие.....	3
<i>Эпельбаум М.Б., Боголепов М.В.</i>	
Плавление во флюидно-силикатной системе и моделирование процесса гранитизации.....	6
<i>Эпельбаум М.Б., Челмир А.С.</i>	
О модели взаимодействия кислых силикатных расплавов с водой.....	15
<i>Силмакин А.Г., Кислов Е.В.</i>	
Условия формирования адкумулатов при композиционной конвекции.....	28
<i>Зырянов В.Н., Эдгар А.Д.</i>	
Экспериментальное исследование плавления и дифференциации в системе лампроит-кимберлит.....	40
<i>Литвин Ю.А.</i>	
Физико-химические исследования плавления вещества гранат-перидотитовой фации верхней мантии.....	54
<i>Литвин Ю.А., Ищенко С.А.</i>	
Ликвидусные фазовые отношения многокомпонентной перидотит-пироксенитовой системы оливин-ортопироксен-клинопироксен-гранат при 40 кбар.....	113
<i>Лаврентьева И.В., Перчук Л.Л.</i>	
Экспериментальное изучение фазового соответствия в системе гранат-ортопироксен-амфибол при 700 и 800 ^o С.....	139
<i>Федьян В.В., Сироткин Ф.И., Яковлева Л.Ю.</i>	
Особенности термодинамического режима метаморфизма ставролитовых сланцев Гуляйпольской структурной зоны Украинского щита.....	164
<i>Графчиков А.А., Фонарев В.И.</i>	
Гранат-ортопироксен-плаггиоклаз-кварцевый геобарометр (экспериментальная калибровка).....	199
<i>Геря Т.В.</i>	
Метод физико-химического моделирования метаморфических реакций с использованием условия баланса масс.....	227
<i>Аранович Л.Я., Федьян В.В.</i>	
P-T параметры минеральных равновесий в метапелитах Поважского Иновца и Малых Карпат по данным геотермобарометрии.....	241
<i>Ишбулатов Р.А.</i>	
Происхождение эклогитов и некоторые другие проблемы мантийного магматизма (аналитический обзор экспериментальных исследований).....	282

Научное издание

ОЧЕРКИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ ПЕТРОЛОГИИ

(Магматизм, метаморфизм, мантия)

Вып. XVI

Утверждено к печати Институтом экспериментальной минералогии А.Н. СССР

Редактор издательства *Т.А. Николаева*

Художник *А.Г. Корбин*

Художественный редактор *И.В. Монастырская*

Технический редактор *Е.В. Лойко*

ИБ № 40133

Подписано к печати 21.03.91.

Формат 70 × 100 1/16

Бумага офсетная № 1 Печать офсетная

Усл. печ. л. 24,51. Усл. кр. отт. 24,8 Уч.-изд. л. 21,4

Тираж 435 экз. Тип. Зак. 1256

Цена 4 р. 40 к.

Ордена Трудового Красного Знамени издательство "Наука"
117864 ГСП-7, Москва В-485 Профсоюзная ул., 90.

Ордена Трудового Красного Знамени 1-я типография издательства "Наука"
199034, Ленинград В-34, 9-я линия, 12

Оригинал-макет подготовлен
на персональном компьютере в АН СССР

4 р. 40 к.

18462

ISSN 0320-6386. Очерки физико-химической петрологии. 1991. Вып. 16. 1-304