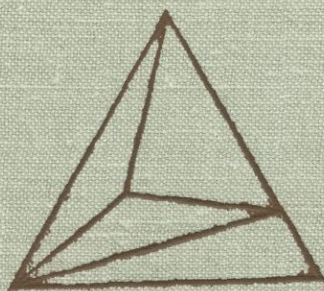
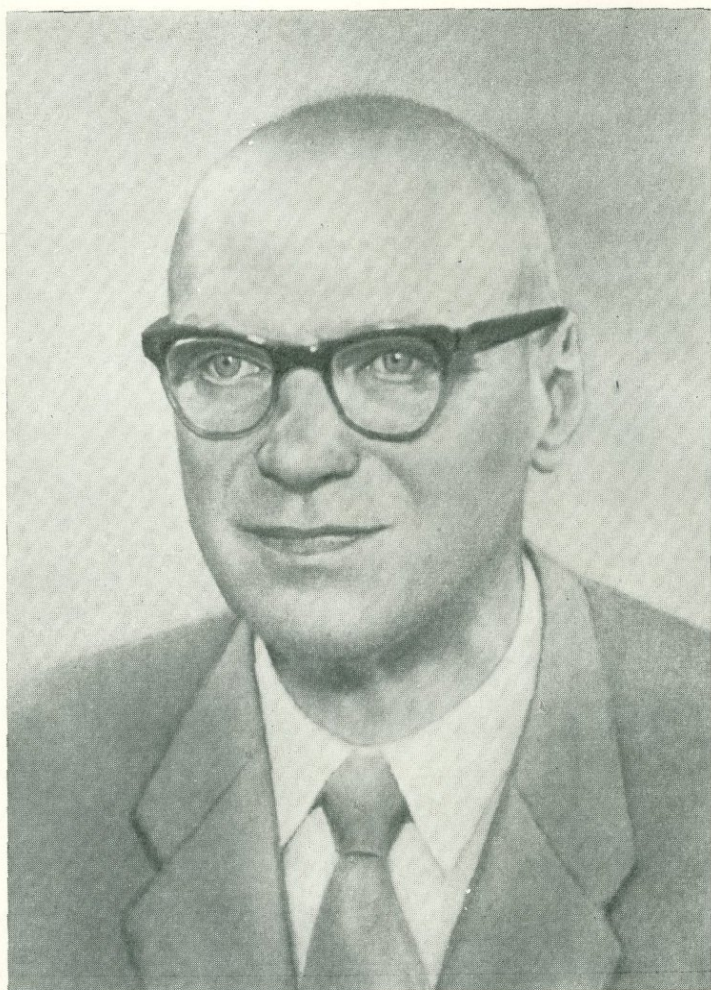


---

**ОЧЕРКИ  
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ  
ПЕТРОЛОГИИ**

---





*D. Kapp*

Посвящается  
Дмитрию Сергеевичу  
**КОРЖИНСКОМУ**  
в связи с 70-летием

ACADEMY OF SCIENCES USSR  
INSTITUTE OF SOLIDS

---

CONTRIBUTIONS  
TO PHYSICO-CHEMICAL  
PETROLOGY

VOL I



PUBLISHING OFFICE 'NAUKA' MOSCOW 1969

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ИНСТИТУТ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

552.1

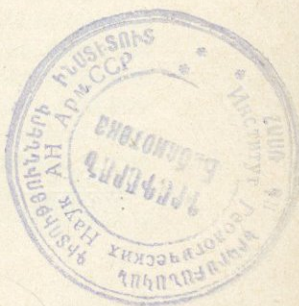
ОЧЕРКИ  
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ  
ПЕТРОЛОГИИ

ТОМ I

17244  
20157



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА» МОСКВА 1969



Очерки физико-химической петрологии, т. 1. Изд-во «Наука», 1969 г.

Сборник содержит статьи по физико-химической петрологии, в которых широко используются и в ряде случаев находят дальнейшее развитие и конкретизацию основные концепции учения академика Д. С. Коржинского: представления о вполне подвижном поведении компонентов, принцип кислотно-основного взаимодействия компонентов в растворах и расплавах, явления фильтрационного эффекта и др.

Ответственные редакторы

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

Editors

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

Ш. БАННО, Й. МАТСУИ

Геологический институт Университета, Токио;  
Институт исследования термальных источников Мисаса,  
Тотто-Кен, Япония

## УПОРЯДОЧЕНИЕ СИЛИКАТНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ПРИ ВНУТРИКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ОБМЕННОМ РАВНОВЕСИИ

### Введение

Прогресс в области рентгеноструктурной кристаллографии, мессбауэровской спектроскопии и анализа распределения элементов между сосуществующими минералами позволил различать геометрическую неравнозначность ячеек в кристаллохимической решетке, занятых двухвалентными катионами, такими как  $Mg^{2+}$  и  $Fe^{2+}$  в силикатных твердых растворах. Примерами таких твердых растворов являются пижонит (Morimoto et al., 1960), ортопироксен (Ghose, 1965; Matsui, Banno, 1965, 1968; Bancroft, Burns, Howie, 1967; Burns, 1966; Evans et al., 1967), куммингтонит (Mueller, 1962; Ghose, 1961; Bancroft, Burns, Maddock, 1967) и др. Значение этих твердых растворов обсуждалось во многих работах (Mueller, 1962; Matsui, Banno, 1965; Banno, Matsui, 1967; Grover, Orville, 1967).

Надеясь привлечь внимание минералогов и петрологов к этой проблеме, мы подводим итоги исследований по термодинамике этих твердых растворов. Мы благодарим доктора Арамаки за его любезные замечания по этой рукописи.

### Физическая модель внутрикristаллического обменного равновесия

При рассмотрении термодинамики твердых растворов необходимо выразить активность компонента через коэффициент активности и его мольную долю, как сделано Гуггенгеймом (Guggenheim, 1957) и Фуджи (Fujii, 1967<sub>1,2</sub>). Несомненно, это наилучший способ получить количественное выражение экспериментальных данных. Но феноменологически это дает мало термодинамической информации о кристаллохимии твердых растворов. Другой подход к этой проблеме — создание идеализированной кристаллохимической модели, расчет ее термодинамических свойств и сравнение ее с экспериментальными данными. При этом получаются не столь точные количественные оценки, как при методе коэффициентов активностей. С другой стороны, можно полагать, что такое рассмотрение позволяет вскрыть взаимоотношение между кристаллохимией и термодинамикой.

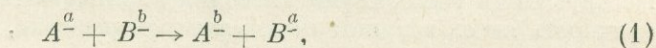
Было показано, что удивительно многие твердые растворы силикатов близки к идеальным, что отличает их от сплавов, где идеальные растворы редки. Это, вероятно, связано с тем, что замещающие друг друга катионы в силикатных твердых растворах занимают места в ячейках, геометрия которых определяется главным образом конфигурацией окружающих ионов кислорода. Поэтому напряжение, создаваемое замещением катионов различного размера, по-видимому, меньше в силикатах, чем в сплавах, где замещающие друг друга атомы находятся в непосредственном контакте. Поэтому силикатные твердые растворы в общем не могут рассматриваться

как почти идеальные. Во многих силикатах наблюдаются превращения, связанные с упорядочением — разупорядочением твердых растворов, и (или) распад последних.

В надежде объяснить термодинамику неидеальных твердых растворов предлагаются модели взаимодействия замещающих друг друга частиц. К ним относятся модель для превращения типа «порядок — беспорядок» и модель регулярных растворов. Они основаны на допущении, что внутренняя энергия различных пар замещающих друг друга частиц различна, т. е. внутренняя энергия, приписанная паре  $A + B$ ,  $E_{AB}$ , не равна  $(E_{AA} + E_{BB})/2$ , а представляет более сложное соотношение

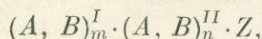
$$\frac{E_{AA} + E_{BB} + 2\Delta E}{2},$$

где  $E_{AA}$  — внутренняя энергия для пары  $A - A$ , а  $\Delta E$  — константа, предположительно независимая от температуры. В превращении «порядок — беспорядок» и для сплава типа  $A - B$ , где  $\Delta E$  отрицательна, намечаются две подрешетки:  $a$  и  $b$ . Подрешетка  $a$  при низкой температуре благоприятна для атома  $A$ , а подрешетка  $b$  — для атома  $B$ . В этом случае, если произойдет между подрешетками обмен атомами по схеме



то состав фазы в целом не изменится. Другими словами, имеются две неэквивалентные подрешетки. Но мы не можем сказать, какая из них более благоприятна для атома  $A$ . Исходя из этой модели, с помощью статистической механики можно успешно объяснить существенные особенности превращений типа «порядок — беспорядок». Но количественное соответствие между рассчитанными и измеренными величинами не очень хорошее.

Обращаясь к силикатным твердым растворам, мы часто встречаемся с минералами, в которых имеются два или более кристаллографически неэквивалентных мест для замещающих друг друга катионов, как, например  $Mg^{2+} - Fe^{2+}$ . Обозначим эти неэквивалентные позиции  $I$  и  $II$ . Тогда общее выражение химической формулы такого твердого раствора запишется следующим образом:



где  $m$  и  $n$  — общие числа атомов в подрешетках  $I$  и  $II$ ,  $Z$  — часть минерала, где не происходят замещения. Мы полагаем, что различия в размере и симметрии между позициями  $I$  и  $II$  сохраняются даже в чистых конечных членах  $A_m^I A_n^{II} Z$  и  $B_m^I B_n^{II} Z$ .

Основным допущением для этого типа твердого раствора является то, что парциальная внутренняя энергия катиона  $A$  в позициях  $I$  и  $II$  различна, т. е.  $E_A^I \neq E_A^{II}$ . Из этого следует, что две фазы  $A^I B^{II} Z$  и  $A^{II} B^I Z$  не эквивалентны, а являются полиморфами соединения  $ABZ$ .

В нашей модели может быть лучше было бы ввести взаимодействие катионов  $A$  и  $B$ . Но в первом приближении, чтобы не усложнять математические выражения, этим взаимодействием можно пренебречь. В дополнение к неэквивалентности  $E_A^I$  и  $E_A^{II}$  мы вводим другое допущение, согласно которому внутренняя энергия и объем аддитивны и смешение катионов  $A$  и  $B$  в позициях  $I$  и  $II$  беспорядочно. Тогда мы сможем рассчитать термодинамические свойства твердых растворов. Рассчитанные таким образом термодинамические свойства свидетельствуют о том, что принятое допущение эквивалентно рассмотрению этого твердого раствора как механической смеси двух гипотетических твердых растворов  $(A, B)_m^I Z^I$  и  $(A, B)_n^{II} Z^{II}$ , где  $Z^I + Z^{II} = Z$ , между которыми достигается равновесное

распределение катионов  $A$  и  $B$ . Следовательно, мы называем модель этого твердого раствора моделью «внутрикристаллического (intracrystalline) обменного равновесия», или «внутрикристаллического обменного твердого раствора».

### Термодинамические свойства

Для внутрикристаллического твердого раствора эти свойства были установлены Банно и Матсуи (Banno, Matsui, 1967) без использования равновесных соотношений с другими сосуществующими фазами. Ниже дается краткое изложение их результатов с некоторыми дополнениями.

*Внутренняя энергия.* Исходя из аддитивной внутренней энергии, мы получаем молярную энергию  $E$ :

$$E = X_A^{II} E_{AA} + X_B^I E_{BB} + (X_B^{II} - X_B^I) E_{AB}, \quad (2)$$

где  $E_{AA}$ ,  $E_{AB}$  и т. д. — внутренние энергии  $A_m^I A_n^{II} \cdot Z$ ,  $A_m^I B_n^{II} Z$  и т. д., и они не обозначают внутреннюю энергию пар  $A-A$  и  $A-B$ ;  $X_A^{II}$  и т. д. — мольная доля  $A$  в позиции  $II$  и т. д.

Следовательно, в рассматриваемой модели аддитивность внутренней энергии не обозначает линейности молярной внутренней энергии относительно мольной доли. Выражение избыточной молярной внутренней энергии аналогично выражению для избыточного объема, которое будет обсуждаться в дальнейшем.

*Активность.* Для компонента  $A_m^I A_n^{II} Z$  она описывается выражением

$$a = (X_A^I)^m \cdot (X_A^{II})^n, \quad (3)$$

откуда следует, что этот твердый раствор всегда испытывает отрицательное отклонение от закона Рауля и невозможен его распад.

*Объем.* Выражение для молярного объема аналогично выражению для внутренней энергии, т. е.

$$V = X_A^{II} \cdot V_{AA} + X_B^I \cdot V_{BB} + (X_B^{II} - X_B^I) \cdot V_{AB}. \quad (4)$$

В равенствах (2), (3) и (4) выражения представлены в обозначениях  $X_A^{II}$  и т. д. Но во многих случаях удобнее использовать  $X_A$  и рассматривать мольную долю  $A$  как один параметр. Чтобы исключить  $X_A^I$  и др., нужно ввести внутренний коэффициент разделения  $K_i$ , определяемый следующим выражением:

$$K_i = \left( \frac{X_A^I}{X_A^{II}} \right) / \left( \frac{X_B^I}{X_B^{II}} \right); \quad (5)$$

$$K_i = \exp \frac{1}{RT} \left\{ \left( \frac{1}{n} - \frac{1}{m} \right) G_{AA} + \left( \frac{1}{m} G_{BA} - \frac{1}{n} G_{AB}^* \right) \right\}. \quad (6)$$

Общее выражение  $a$  в обозначениях  $X_A$  и  $K_i$  выведено в другой нашей статье (Banno, Matsui, 1967) и здесь не повторяется. Выражение активности и избыточного объема  $V^E = V - V$  идеальны для твердых растворов с  $m = n = 1$ , преобразовано с использованием следующих выражений, которые соответствуют  $X_A^I$  и т. д. и  $K_i$ :

$$X_A^I = \frac{1}{2(K_i - 1)} \{ 2(K_i - 1) X_A + (K_i + 1) \pm \sqrt{ \{ 2(K_i - 1) X_A + (K_i + 1) \}^2 - 8K_i(K_i - 1) X_A } \}; \quad (7)$$

$$X_A^{II} = \frac{1}{2(1-K_i)} \{2(1-K_i) X_A + (1+K_i) \pm \sqrt{\{2(1-K_i) + (1+K_i)\}^2 - 8K_i(1-K_i) X_A}\}; \quad (8)$$

$$V^E = \Delta V (X_A^{II} - X_A), \quad (9)$$

где  $\Delta V = (V_{AA} + V_{BB} - 2V_{AB})/2$ .

Избыточный молярный объем твердого раствора может быть как положительным, так и отрицательным в соответствии с величинами  $\Delta V$  и  $K_i$ . Далее, если твердый раствор идеален в случае внутрикристаллического объемного равновесия, мы можем рассчитать  $\Delta V$  и  $K_i$  из данных по объему.

### Температурная зависимость упорядочения

По причине различия физического механизма упорядочения намечаются и различные температурные зависимости упорядочения для превращений типа «порядок — беспорядок» и для внутрикристаллического обменного равновесия. В последней модели полное упорядочение катионов имеет место, когда  $K_i = 0$  или  $K_i = D$ , и полный беспорядок, когда  $K_i = 1$ .

Рассмотрение уравнения (6), которым определяется  $K_i$ , показывает, однако, что  $K_i$  не равняется 0 при  $T = 0^\circ \text{K}$  и  $K_i \neq 1$  при  $T \rightarrow \infty$ .

Другими словами, для внутрикристаллического обменного твердого раствора не имеется критической температуры упорядочения. Взаимоотношения между степенью упорядочения  $s$  и  $T$  для сплава  $AB$  типа  $\text{CuZn}$ , согласно приближению Брегга — Вильямса, и для внутрикристаллического обменного твердого раствора  $(A, B)^I (A, B)^{II}$  с  $X_A = 0,5$  даются общим выражением

$$s = \text{tg} \frac{W}{2kT}, \quad (10)$$

где  $W$  — свободная энергия обмена  $A$  и  $B$ , относящаяся к различным подрешеткам и позициям. В сплаве  $AB$   $W = W_0 \cdot s$ , и в другом сплаве  $W = RT \ln K_i$ .

### Примеры интеркристаллических твердых растворов

Такой твердый раствор должен удовлетворять условию распределения  $A$  и  $B$  между позициями  $I$  и  $II$  по уравнению (5). Несмотря на то, что многие силикатные твердые растворы имеют неэквивалентные позиции для  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$  или  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Al}^{3+}$ , только некоторые из них принадлежат к этому типу. И не всегда имеется достаточно данных, которые удовлетворяли бы этому жесткому критерию. Прямое изучение этого — измерение концентраций  $A$  и  $B$  в различных позициях в серии закаленных образцов твердого раствора. Наилучшие из имеющихся данных относятся к ортопироксенам и куммингтониту (см. Введение), в которых измерены концентрации железа в различных позициях методом мессбауэровской спектроскопии  $\text{Fe}^{57}$ . Рентгеновская кристаллография также дает интересные данные, но она, может быть, слишком сложна в приложении к массовому изучению.

Альтернативно критерий, данный уравнением (5), может быть исследован путем анализа распределения элементов между сосуществующими фазами. Хорошим примером может служить куммингтонит, рассмотренный Мюллером (Mueller, 1962) и Матсуи и Банно (Matsui, Banno, 1965), которые использовали равновесие куммингтонит — актинолит. Когда идеальный раствор  $\alpha$  и внутрикристаллический обменный твердый раствор

сосуществуют, коэффициент распределения выражается уравнением:

$$K' = \left(\frac{X_A}{X_B}\right)^\beta / \left(\frac{X_A}{X_B}\right)^\alpha \quad (11)$$

и является функцией внутреннего коэффициента распределения между идеальным раствором и одной из позиций неидеального раствора  $K_e$ :

$$K' = \frac{(K_i - mK_iK_e - nK_e) X_A + mK_iK_e + nK_e}{(nK_iK_e + mK_e - 1) \cdot X_A + 1} \quad (12)$$

При этом необходимо допущение, что сосуществующая фаза (в данном случае актинолит) является идеальной, так что интересно сравнить значения  $K_i$ , полученные таким образом, со значением, полученным прямым измерением по крайней мере образца одного состава.

В случае куммингтонита  $K_i$ , рассчитанный из фазового равновесия, хорошо подтверждается кристаллографическими данными (Ghose, 1961) и мессбауэровской спектроскопией (Bancroft, Burns, Maddock, 1967), по которым определяются концентрации элементов в позициях  $M_I$ ,  $M_{II}$  и  $M_{III}$ . В амфиболе эти позиции, соответствующие  $Mg^{2+}$  и  $Fe^{2+}$  в актинолите, не являются эквивалентными, но различия между ними не очень велики.

Банно и Матсуи (Banno, Matsui, 1966) определили значения  $K_i$  для метаморфического ортопироксена, предполагая, что сосуществующий клинопироксен является идеальным. Это значение находится в пределах значений, полученных рентгеновским методом (Ghose, 1965) и методом мессбауэровской спектроскопии. Гровер и Орвилль (Grover, Orville, 1967) установили, что анализ фазового равновесия оливина и пироксена в предположении, что оливин является идеальным, также может дать информацию о внутрикристаллическом обменном равновесии в ортопироксене. Но детали их обсуждения не были доступны авторам. Они вывели уравнение для  $K_i$  посредством анализа равновесия внутрикристаллического обменного твердого раствора и идеального твердого раствора, но их вывод трудно использовать практически, так как он включает отклонения  $X_A^I$  в зависимости от  $X_A$ .

#### Влияние типа катиона на внутрикристаллическое обменное равновесие

В различных обсуждениях энергетическая неравноценность различных позиций катионов в решетке была допущена а priori. В силикатных твердых растворах это приписывается неэквивалентным конфигурациям окружающих кислородов, т. е. избыток внутренней энергии обусловлен различиями во взаимодействии катиона с кислородом. Мюллер (Mueller, 1962) предположил, что геометрически сходные позиции в различных минералах имеют сходные энергии, а Банно и Матсуи (Banno, Matsui, 1966) подтвердили это тщательным анализом распределения компонентов. Они показали, что частный коэффициент распределения  $Mg^{2+}$  и  $Fe^{2+}$  между актинолитом и  $\{(M_I + M_{II} + M_{III})\}$  позициями куммингтонита равен 0,946, а между клинопироксеном и позицией  $M_{II}$  ортопироксена он равен 1,2, тогда как допущение Мюллера дает 1,0. Это наводит на мысль, что взаимодействие иное, чем это, может быть объяснено взаимодействием между соседними ионами.

Факторы, определяющие энергетическую неэквивалентность, могут быть разделены по размеру и симметрии пространства, занятого катионами. Естественно ожидать, что меньшим катионам благоприятны и меньшие места, и, таким образом, можно дать грубую интерпретацию распределе-

ния  $Mg^{2+}$  и  $Fe^{2+}$  в ортопироксене, где большая позиция  $M_I$  предпочтительно занята ионом  $Fe^{2+}$ . Если, однако, определенные места структуры имеют различную симметрию, то этот эффект также должен учитываться. Рассматривая распределение элементов в силикатах метаморфических пород, Матсуи, Банно и Хернес (Matsui et al., 1966), а также Шварц (Schwarcz, 1967) показали, что порядок преимущественной концентрации переходного элемента сильно зависит от влияния кристаллического поля катионов и аналогичное явление можно ожидать и в случае распределения в пределах одной фазы.

В оливине различаются две позиции  $M_I$  и  $M_{II}$  для дивалентных катионов, причем обе позиции имеют октаэдрическую координацию, но более крупная  $M_I$  деформирована сильнее, чем менее крупная  $M_{II}$ . Из этого следует, что катионы меньшего размера и имеющие большую энергию октаэдрической стабилизации должны концентрироваться в  $M_{II}$ . Энергия октаэдрической стабилизации понижается в порядке  $Ni > Cu \cong Co > Fe > Zn = Mn (= Mg = O)$ . Следовательно, в твердом растворе оливина, у которого форстерит является конечным членом, т. е.  $Mg_2SiO_4 - R_2SiO_4$ , никель и кобальт, которые меньше, чем Mg, и имеют более высокую энергию октаэдрической стабилизации, должны концентрироваться в  $M_{II}$ . Если в оливине достигается внутрискристаллическое обменное равновесие, коэффициент внутреннего распределения выражается следующим образом:

$$K_i = \exp \frac{1}{2RT} \{G_{Mg^I R^{II} SiO_4} - G_{Ni^I R^{II} SiO_4}\}. \quad (13)$$

Этим коэффициентом определяется более высокое значение коэффициента для серии Mg — Ni, чем для серии Mg — Co. Исходя из этого, Матсуи и Сионо (Matsui, Syono, 1968) показали, что отклонение от линейной зависимости молярного объема возрастает в следующем порядке: Mg — Fe, Mg — Co, Mg — Ni — оливины.

Как было показано выше, отклонение от линейной зависимости молярного объема зависит не только от коэффициента внутреннего распределения, но также от избыточного объема гипотетической, полностью упорядоченной фазы  $Mg^I R^{II} SiO_4$ . Вероятно, этот избыточный объем возрастает также под влиянием кристаллического поля.

Здесь, однако, не предполагается, что отклонение от идеальности оливинового твердого раствора объясняется рассмотренной моделью. Нафziger и Муан (Nafziger, Muan, 1967) показали, что серия форстерит — фаялит имеет положительное отклонение от закона Рауля, что не согласуется с этой моделью. Простейшей моделью для объяснения положительного отклонения является регулярный раствор, что основывается на допущении образования связи между одинаковыми катионами.

Вероятно, общие термодинамические свойства реального оливина контролируются не только кристаллическими особенностями.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Bancroft G. M., Burns R. G., Howie R. A. Determination of the cation distribution in the orthopyroxene series by Mossbauer effect.— Nature, 1967, 213, 1221—1223.
- Bancroft G. M., Burns R. G., Maddock A. G. Determination of cation distribution in the commingtonite-grunerite series.— Amer. Mineralogist, 1967, 52, 1009—1026.
- Banno S., Matsui Y. Intracrystalline exchange equilibrium of orthopyroxene.— Proc. Japan Acad., 1966, 42, 629—633.
- Banno S., Matsui Y. Thermodynamic properties of intracrystalline-exchange solid solution.— Proc. Japan Acad., 1967, 43, 629—633.
- Burns R. G. Origin of optical pleochroism in orthopyroxene.— Mineral. Mag., 1966, 33.
- Evans B. J., Ghose S., Hafner S. Superfine splitting of  $Fe^{57}$  and Mg-Fe order-disorder in orthopyroxene.— J. Geol., 1967, 75.

- Fujii T.* Graphical extrapolation for critical composition of binary system.— *Amer. J. Sci.*, 1967<sub>1</sub>, 265.
- Fujii I.* Graphical determination of critical temperature of binary system.— *Amer. J., Sci.*, 1967<sub>2</sub>, 265.
- Ghose S.* The crystal structure of cumingtonite.— *Acta crystallogr.*, 1961, 14.
- Ghose S.*  $Mg^{2+} = Fe^{2+}$  order in an orthopyroxene  $Mg_{0.93}Fe_{1.07} \cdot Si_2O_6$ .— *Z. Kristallogr.*, 1965, 122.
- Grover T. E., Orville P. M.* An ideal solution model for equilibrium between coexisting single-site and double-site phases.— *Trans. Amer. Geophys. Union*, 1967, 48.
- Guggenheim R. G.* Thermodynamics. Amsterdam, North-Holland Publ. Co., 1957.
- Matsui Y., Banno S.* Intracrystalline exchange equilibrium in silicate solid solution.— *Proc. Japan Acad.*, 1965, 41, 461–466.
- Matsui Y., Banno S.* Distribution of elements between crystals. I, II.— *Kagaku no Ryoiki*, 1968, 22 (in Japanese).
- Matsui Y., Syono Y.* Unit cell dimensions of some synthetic olivine group solid solutions. Manuscript. To be published, 1968.
- Matsui Y., Banno S., Hernes I.* Distribution of some elements among minerals of Norwegian eclogites.— *Norsk geol. tidsskr.*, 1966, 46.
- Morimoto N., Appleman D. E., Evans H. T.* The crystal structure of clinoenstatite and pigeonite.— *Z. Kristallogr.*, 1960, 114.
- Mueller R. F.* Energetics of certain silicate solid solutions.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 1962, 26.
- Nafziger R. N., Muan A.* Equilibrium phase compositions and thermodynamic properties of olivines and pyroxenes in the system  $MgO-FeO-SiO_2$ .— *Amer. Mineralogist*, 1967, 52.
- Schwarcz H. P.* The effect of crystal field stabilization on the distribution of transitional metals between metamorphic minerals.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 1967, 31.

Ж. ВИАР Г. САБАТ Ё

Лаборатория минералогии и кристаллографии,  
Сорбонна, Париж, Франция

## ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА В ТЕКТОСИЛИКАТАХ

### Введение

Когда нужно провести термодинамический анализ петрографических систем, важно, как показал Д. С. Коржинский, установить различие между инертными и подвижными компонентами. В отличие от инертных компонентов подвижные составляющие могут мигрировать свободно не только внутри системы, но и на значительные расстояния вокруг нее. Фактически химические потенциалы подвижных компонентов однообразны на больших расстояниях, и их значения в системе задаются внешней средой.

Для оценки подвижности химических элементов в недрах земной коры необходимо располагать определенными данными о механизме, которым вызвано их перемещение. Напомним, что элементы могут растворяться в межпоровых растворах и участвовать затем в движении этих растворов. Они могут также мигрировать вдоль стыков минералов (межкристаллическая диффузия). Они могут диффундировать внутри самих минералов (внутрикристаллическая диффузия).

Мы представим здесь исследования, начатые в последние годы в нашей лаборатории над внутрикристаллической диффузией в тектосиликатах — одним из обширных минеральных семейств.

### Два метода экспериментальных исследований

*Метод электропроводности.* Измеряя электропроводность, мы получили представление о существовании переноса зарядов. Если бы были известны переносчики зарядов, то легко было бы получить информацию о числах переноса. Пусть  $\sigma$  — электропроводность, соответствующая переносу заряда  $q$ , приходящегося на единицу объема  $n$ . Тогда коэффициент автодиффузии  $D$  этих компонентов выразится классическим соотношением<sup>1</sup> (Frenkel, 1946; Lidiard, 1957):

$$D = \frac{\sigma k T}{n q^2}, \quad (1)$$

где  $k$  — постоянная Больцмана;  $T$  — абсолютная температура.

*Метод меченых атомов* основан на введении в минерал меченых элементов. Затем нетрудно с помощью ядерной техники наблюдать за движением этих элементов.

С помощью первого метода можно изучить подвижность щелочных атомов, а с помощью второго — подвижность атомов кислорода.

<sup>1</sup> В эту формулу, не вполне точную, может быть введен так называемый фактор «корреляции». Тогда механизм диффузии опишется более точно. Однако этот фактор обычно близок к 1, и можно предположить, что соотношение (1) вполне удовлетворительно.

## Электропроводность тектосиликатов

*Методика эксперимента.* Успешно была применена экспериментальная установка, схема которой представлена на фиг. 1,а. Использовался образец *P*, подготовленный при отжиге под давлением из порошка изучаемого минерала. Пластинка помещается между двумя пластиновыми электродами *E*. При этом нужно убедиться в хорошем контакте между электродами и пластиной, применяя для сжатия алюминиевый стержень *T*.

Конструкция, составленная из двух электродов и пластины, соединена с мостом Вестона и образует одну из ветвей этого моста. Можно также определить электросопротивление пластины. Произведя измерения, можно сразу вычислить проводимость образца.

Аппаратура может быть помещена в печь с целью изучения проводимости при разной температуре.

Измерения должны проводиться поочередно вследствие значительных эффектов поляризации, которая возникает при постоянном токе. Практически можно измерить сопротивление со многими частотами и экстраполировать с бесконечной частотой, чтобы получить истинное «сопротивление». Впрочем, эксперимент показывает, что сопротивление становится заметно постоянным при частотах 5—10 кгерц.

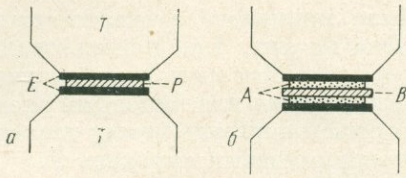
С другой стороны, очевидно, что зерна, составляющие пластину, должны быть спаянными и давать превосходный контакт. Этого можно было бы достичь под давлением, подвергая обожженную пластину попеременно циклам нагревания и охлаждения. По завершении этих циклов измерения, сделанные при возрастающей температуре, не совпадут с измерениями при снижающейся температуре. Этот эффект «гистерезиса» уменьшается постепенно, и в конечном итоге можно достичь устойчивых измерений. Фиг. 2 иллюстрирует это явление для адуляра, по Маури (Maury, 1967<sub>1</sub>).

В исключительных случаях, когда из минерала может быть вырезана тонкая монокристаллическая пластинка достаточных размеров, можно применить тот же метод, но пластины предварительно следует покрыть пленкой металла.

Это дает возможность изучить проводимость в различных кристаллографических направлениях, тогда как предыдущий метод дает информацию лишь в средней проводимости образца.

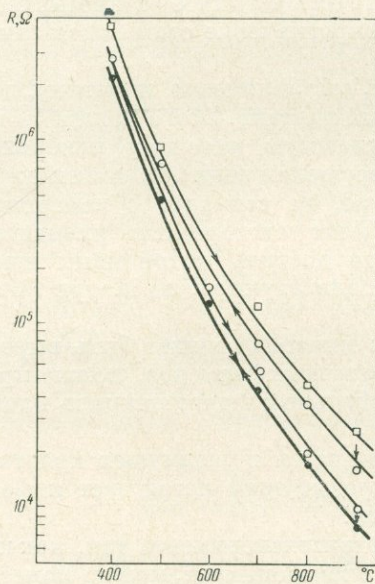
В этом случае интересно изменить монтаж эксперимента так, как показано на фиг. 1,б. Если изучается калиевый тектосиликат, можно поместить между пластиной *B* и электродами *A* пластины из KCl. Эти пластины лишь ничтожно изменяют график электропроводности системы, но они имеют преимущество в том, что в значительной мере устраняют эффекты поляризации. Можно также проводить измерения непрерывно.

Другой, принципиально отличный метод описан Виаром, Сабатье и Маури (Wiar et al., 1965). Минерал в виде порошка помещается между двумя электродами в надкритический гидротермальный раствор. Изучается сопротивление системы в зависимости от температуры (фиг. 3). Оно зависит от проводимости самого минерала, которая возрастает с температурой, и от проводимости раствора, которая при постоянной плотности уменьшается с температурой. В общем можно наблюдать функциональную связь изменения сопротивления и температуры, которая схематически представлена на фиг. 3 кривой  $C_c$ . Аналогичные измерения можно сделать только для водного раствора, помещенного между электродами. Тогда получим кривую  $C_s$ . При температуре, когда кривые пересекаются, проводимости кристалла и раствора одинаковы. Таким образом, можно косвенно измерить проводимость минерала, зная проводимость гидротермального раствора. Этот метод применялся, чтобы уловить изменение электропроводности тектосиликатов, когда они находятся под воздействием тепла и

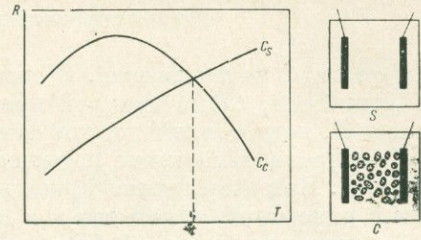


Фиг. 1. Экспериментальная аппаратура, использованная для измерения электропроводности сухих тектосиликатов

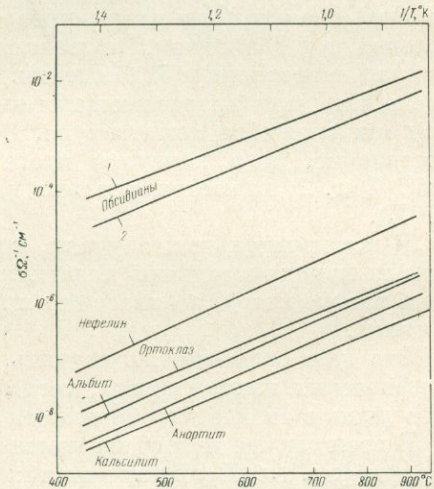
*a* — порошок, металлические электроды; *б* — монокристаллическая пластинка (ортотлаз) между электродами КСИ (пояснения в тексте)



Фиг. 2. Изменение электрического сопротивления, измеренного для пластинки адуляра в начале серии циклов нагревания и охлаждения, по Маури (Maury, 1967<sub>2</sub>)



Фиг. 3. Принципиальная схема (пояснения в тексте) метода измерения относительной электропроводности в гидротермальном растворе (Wyart et al., 1965)



Фиг. 4. Проводимость некоторых раскристаллизованных тектосиликатов и двух обсидианов (1 — Исландия, 2 — Суматра) как функция температуры. Альбит представлен низкотемпературной разновидностью (Maury, 1967<sub>2</sub>, Carron, 1966)

сильного давления воды. В сущности он дает результаты, незначительно отличающиеся от результатов исследования сухих систем.

Представление о сравнительной точности обоих методов можно получить из данных, приведенных в табл. 1. В целом проводимости отличаются не более чем на 30%.

**Результаты.** Маури (Maury, 1967<sub>1,2</sub>) применил эти методы к полевым шпатам и фельдшпатоидам (к нефелину и лейцит). Однако лейцит претерпевает превращение при 625° С. Это осложняет интерпретацию результатов, и мы не будем его в дальнейшем рассматривать.

Напомним, что Каррон (Carron, 1966) провел наблюдения над стекловатыми тектосиликатами из группы обсидианов. Большая часть измерений была сделана между 400 и 900° С.

Таблица 1  
Сравнение проводимостей, измеренных различными методами  
(Maury, 1967; Wyart et al., 1935)

Материал, температура	Метод	$\sigma$ , $\Omega^{-1} \text{ см}^{-1}$
Натриевые полевые шпаты, 200° С	Пластина    100, поток (ток) $\infty$	$4,8 \cdot 10^{-8}$
	Пластина    100, поток непрерывный	$4,6 \cdot 10^{-6}$
	Пластина    100, поток $\infty$	$3,6 \cdot 10^{-8}$
	Порошок, поток $\infty$	$4,0 \cdot 10^{-8}$
Лейцит, 600° С	Порошок, поток $\infty$	$3,5 \cdot 10^{-4}$
	Порошок, гидротермальный метод	$2,2 \cdot 10^{-4}$

В случае кристаллических тектосиликатов можно наблюдать электропроводность, которая характерна для каждого конкретного образца породы (в пределах ошибки эксперимента), подвергающегося исследованию. В любых других случаях измерения в изученном диапазоне температуры в сущности получают проводимости, присущие лишь данному образцу минерала. Табл. 2 иллюстрирует несколько примеров этого общего правила.

Таблица 2  
Сравнение электропроводности различных образцов одного и того же вида

Вид	Происхождение	$\sigma$ , $\Omega^{-1} \text{ см}^{-1}$	
		при 500° С	при 900° С
Альбит низкотемпературный	Природный (Grisons)	$3,7 \cdot 10^{-8}$	$3,0 \cdot 10^{-6}$
	Природный (Newry)	$5,2 \cdot 10^{-8}$	$3,9 \cdot 10^{-6}$
Альбит высокотемпературный	Природный (Grisons) после сухого нагревания	$2,7 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$
	Синтетический (синтез гидротермальный, при 600° С)	$1,9 \cdot 10^{-7}$	$8,3 \cdot 10^{-6}$
	Синтетический (синтез гидротермальный, при 800° С)	$2,5 \cdot 10^{-7}$	$9,5 \cdot 10^{-6}$
Микроклин	Природный (Arendal)	$4,0 \cdot 10^{-8}$	$3,1 \cdot 10^{-6}$
	Синтетический, приготовленный обменом ионов, начиная с альбита	$5,0 \cdot 10^{-8}$	$2,9 \cdot 10^{-6}$

Для каждого вещества электропроводность увеличивается по закону Аррениуса:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), \quad (2)$$

где  $E$  — энергия активации.

На графике фиг. 4, где  $\sigma$  приведено в логарифмической шкале, а значения температуры по абсциссе откладываются по шкале  $1/T$ , проводимость для каждого вида минерала представлена прямой. Поражает, что все эти прямые имеют заметно одинаковый наклон. Это говорит о том, что все субстанции имели очень близкую энергию активации. Значительные изменения проводимости, которые можно наблюдать для субстанций того

или иного вида при одинаковой температуре, по существу обусловлены различием величины  $\sigma_0$ , стоящей перед знаком экспоненты в уравнении (2).

В табл. 3 приведены значения  $E$  и  $\sigma_0$  для соответствующих субстанций, проводимости которых имеются на диаграмме фиг. 4. В таблице видно, что  $E$  варьирует в очень узких пределах, тогда как величина  $\sigma_0$  испытывает широкие колебания.

Таблица 3  
Энергия активации и величины  $\sigma_0$  в формуле Аррениуса для нескольких тектосиликатов  
(Carroll, 1966; Maury, 1967<sub>1,2</sub>)

Минерал	$E, \text{ев}$	$\sigma_0, \Omega^{-1} \text{см}^{-1}$
Обсидиан (Суматра)	0,91	59
Обсидиан (Исландия)	0,85	25
Нефелин	0,93	$3,8 \cdot 10^{-1}$
Альбит низкотемпературный	0,86	$1,5 \cdot 10^{-2}$
Ортоклаз-микроклин *	0,83	$9,3 \cdot 10^{-3}$
Анортит	0,87	$6,3 \cdot 10^{-3}$
Кальсилит	0,82	$2,0 \cdot 10^{-3}$

\* В отличие от альбита проводимость высоко- и низкотемпературных калиевых полевых шпатов примерно одинакова.

Обсидианы имеют самые большие проводимости из числа всех изученных тектосиликатов. Они образуют отчетливую группу кристаллических тектосиликатов с проводимостью в  $\sim 1000$  раз большей, чем у любых других групп с наибольшими значениями  $\sigma$ . Это согласуется с наблюдениями Н. И. Хитарова и А. В. Слуцкого (1967) над изменением электропроводности в ходе плавления гранита.

Все полевые шпаты имеют близкую проводимость. Она немного меньше у анортита, чем у щелочных полевых шпатов. Фельдшпатоиды семейства нефелина образуют отличающуюся по электропроводности группу, поскольку нефелин относительно наиболее проводящий минерал, тогда как кальсилит — наименее проводящий из всех изученных минералов.

*Природа переноса.* Многочисленные факты подсказывают, что проводимость тектосиликатов связана с движением щелочных ионов (или, в случае анортита, щелочно-земельных). Это объясняет эффект поляризации, который можно наблюдать в ряде случаев при переходе от экспериментов с металлическими электродами к экспериментам с пластинками KCl и NaCl с катионной проводимостью. Она согласуется с существованием обменной реакции щелочных ионов в тектосиликатах (Wyat, Sabatier, 1956; Debron, 1965).

Наконец, движение щелочных ионов под действием электрического поля было выявлено Маури (Maury, 1967<sub>2</sub>) в опытах по «электролизу» полевых шпатов.

Если допустить эту гипотезу, можно вычислить измеренные электрические коэффициенты автодиффузии этих ионов с помощью уравнения (1). Это вычисление было сделано для веществ, проводимости которых даны на фиг. 4, и результат представлен в виде графика на фиг. 5. Интересно сравнить эти значения со значениями, которые можно наблюдать при прямых измерениях коэффициентов автодиффузии.

Измерения такого рода были описаны Сиппелем (Sippel, 1963) для натриевых силикатов. В этих опытах минералы нарезались в виде пластин,

а затем облучались в потоке деионов. Атомы  $\text{Na}^{23}$ , находящиеся на поверхности, трансформировались в атомы  $\text{Na}^{24}$ , обладающие радиоактивностью. Пластины затем приводились к температуре, выбранной для измерения коэффициента автодиффузии и диффузии атомов  $\text{Na}^{24}$  в глубь пластин.

На фиг. 5 приведены значения, которые Сиппель наблюдал для нефелина и альбита. Метод Сиппеля был применен в нашей лаборатории Карроном для измерения автодиффузии натрия в обсидианах. Эти значения также представлены на фиг. 5.

Можно видеть, что имеется в целом хорошая согласованность между значениями, полученными при этих измерениях, и значениями, рассчитанными из электропроводности.

### Структурная интерпретация подвижности щелочных атомов

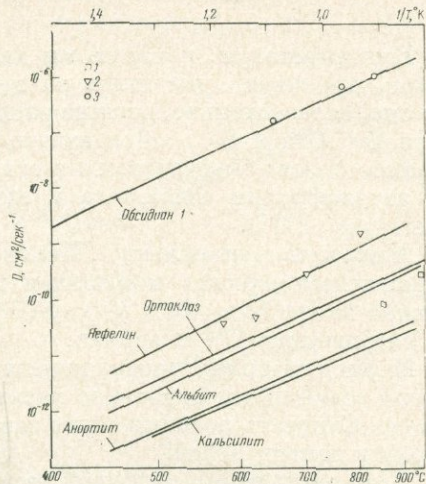
Данные, которые мы можем предложить, показывают, что подвижность щелочных атомов в тектосиликатах может быть очень изменчивой. Интересно попытаться дать этому структурную интерпретацию.

В этих субстанциях каждый щелочной атом окружен многочисленными атомами кислорода, образующими вокруг него своего рода клетку. Можно думать, что подвижность щелочного атома зависит от «тесноты» этой «клетки», т. е. от прочности связей его с кислородами.

Так, если обозначить через  $\delta$  среднее расстояние, отделяющее центр щелочного иона от центров соседних кислородных ионов,  $r$  — радиус щелочного иона,  $r_0$  — радиус иона кислорода, то, согласно Маури (Maury, 1967<sub>1,2</sub>), окружение каждого щелочного иона можно охарактеризовать следующим параметром:

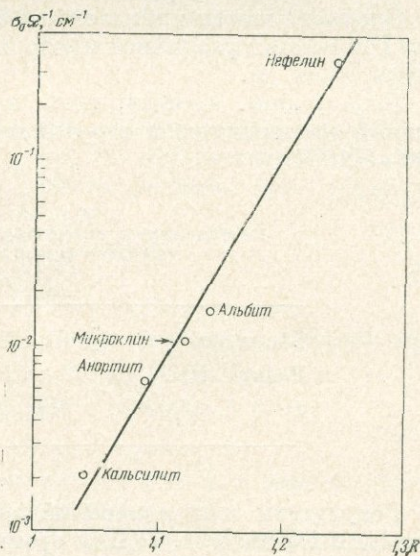
$$R = \frac{\delta}{r_a + r_0}.$$

Чем больше  $R$ , тем быстрее движение этого иона. Этот коэффициент был рассчитан Маури для многих известных структур тектосиликатов. Действительно, можно наблюдать превосходную корреляцию между значениями  $R$  и величиной  $\sigma_0$  в уравнении (2), которое представляет экспериментально измеренную величину подвижности щелочных атомов (фиг. 6).



Фиг. 5. Коэффициенты автодиффузии щелочей в различных кристаллических тектосиликатах и обсидиане (Исландия), рассчитанные по формуле (1), исходя из электрических измерений

1 — измерения произведены Сиппелем (Sippl, 1963) для альбита; 2 — измерения произведены Сиппелем (Sippl, 1963) для нефелина; 3 — измерения произведены Карро (Carro, 1966)



Фиг. 6. Зависимость между  $\sigma_0$  и  $R$  для некоторых тектосиликатов по Маури (Maury, 1967<sub>2</sub>)

## Подвижность атомов кислорода в тектосиликатах

Интерпретация, которую мы дали для электропроводности тектосиликатов, проливает свет лишь на подвижность ионов щелочных металлов. Но она, следовательно, должна распространяться и на другие ионы в структуре  $\text{Si}^{4+}\text{Al}^{3+}$  и  $\text{O}^{2-}$ , обладающие значительно меньшей подвижностью. Прямое подтверждение этого в отношении  $\text{O}^{2-}$  можно получить из опытов по автодиффузии кислорода в щелочных полевых шпатах, по Меригу (Merigoux, 1967).

*Методика эксперимента.* Полевой шпат в виде порошка с хорошо калиброванными зернами помещался в автоклав с водой, обогащенной  $\text{O}^{18}$ . Можно наблюдать обмен между  $\text{O}^{18}$  воды и  $\text{O}^{16}$  силиката, что определяется по содержанию  $\text{O}^{18}$  в зернах.

Меригу интерпретировал кинетику этого обмена, предположив, что периферия зерен почти мгновенно насыщается  $\text{O}^{18}$  в количестве, содержащемся в воде. Скорость реакции слабо зависит от скорости диффузии  $\text{O}^{18}$  от периферии к центру зерен.

Если взять зерно со сферой радиуса  $r$  (результаты будут мало отличаться, если допустить, что речь идет о кубе), то определенное количество  $\text{O}^{18}$  проникнет в зерна за время  $t$ . Исходя из этой гипотезы, можно использовать хорошо известное в теории диффузии приближение:

$$\eta = \frac{Dt}{r^2}, \quad (3)$$

где  $D$  — коэффициент автодиффузии кислорода;  $\eta$  — некоторый безразмерный параметр. Процентное содержание  $\text{O}^{18}$  в зернах позволит подсчитать  $\eta$ . Затем можно рассчитать  $D$  по уравнению (3).

Справедливость высказанных гипотез вытекает из постоянства значений  $D$  в опытах различной продолжительности и с зернами различных размеров (табл. 4).

*Результаты.* Коэффициенты автодиффузии кислорода в альбите (при низкой температуре) и в ортоклазе были измерены этим методом между 400—800° С.

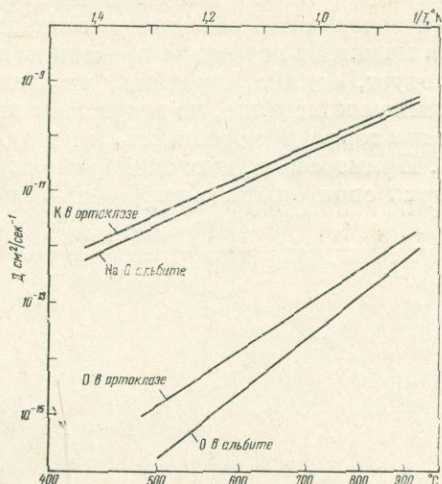
Таблица 4  
Коэффициенты автодиффузии кислорода в адуляре при 800° С,  
измеренные для зерен различных размеров  
(Merigoux, 1967)

Время, час	46	71	118	109	109	109	109
Радиус зерен, мк	21	21	21	23	29	34	39
$D \cdot 10^{-13}$ , см <sup>2</sup> /сек <sup>-1</sup>	1,4	2,2	2,5	2,0	2,7	2,6	2,7

Результаты этих измерений представлены в форме графика  $\log D$  как функция  $1/T$  на фиг. 7. Для сравнения также можно было бы подставить на этой фигуре коэффициенты автодиффузии щелочей в тех же минералах, полученные из электрометрических измерений. Экспериментальные точки ложатся вдоль прямой, как это можно было ожидать для коэффициентов автодиффузии по закону Аррениуса.

Энергии активации для кислорода отчетливо выше, чем для щелочных ионов. Можно найти: для альбита  $E_{\text{кислорода}} = 1,6 \text{ ev}$ ;  $E_K = 0,86 \text{ ev}$ ; для ортоклаза  $E_{\text{кислорода}} = 1,4 \text{ ev}$ ;  $E_K = 0,3 \text{ ev}$ . С другой стороны, во всех исследованных областях температуры коэффициенты автодиффузии для кислорода значительно меньше, чем для щелочей. Отношение это около  $10^4$  при 500° С и еще выше —  $10^2$  при 900° С.

Фиг. 7. Коэффициенты автодиффузии кислорода (O) в альбите (при низкой температуре) и в ортоклазе, по Меригу (Merigoux, 1967); в качестве сравнения приведены коэффициенты автодиффузии щелочей (K и Na) в тех же минералах, рассчитанные на основе электрических измерений



### Заключенне

Структуру тектосиликатов можно описать обычно как состоящую из тетраэдров (trame)  $(\text{SiAl})\text{O}_2$ , с которыми очень слабо связаны атомы щелочей и щелочноземельных металлов. Следовательно, щелочные атомы должны быть значительно более подвижны, чем атомы trame. Эксперименты, которые мы описали выше, подтверждают и уточняют эту схему. В частности, можно рассчитать коэффициент автодиффузии по формуле Эйнштейна:

$$D = \frac{\delta^2}{\tau}, \quad (4)$$

где  $\delta$  — расстояние, на которое переместилась диффундировавшая частица за время  $\tau$ . В структуре типа полевых шпатов это расстояние должно быть порядка нескольких ангстрем, что вполне реально для диффузии как щелочей, так и кислорода. Можно написать:

$$\frac{\tau_{\text{кислорода}}}{\tau_{\text{щелочи}}} = \frac{D_{\text{щелочи}}}{D_{\text{кислорода}}}. \quad (5)$$

Подставляя в эту формулу значение  $D$ , соответствующее альбиту при  $600^\circ\text{C}$ , можно найти:

$$\frac{\tau_{\text{кислорода}}}{\tau_{\text{щелочей}}} \approx 5 \cdot 10^3.$$

Это означает, что пока атом кислорода остается в покое, в данном месте, атом натрия в среднем меняет свое место 5000 раз.

Интересно также оценить, каким может быть перемещение атома в тектосиликатах в реальных геологических условиях. Оценка этого перемещения  $\Delta$  представлена формулой:

$$\Delta = \sqrt{2Dt}. \quad (6)$$

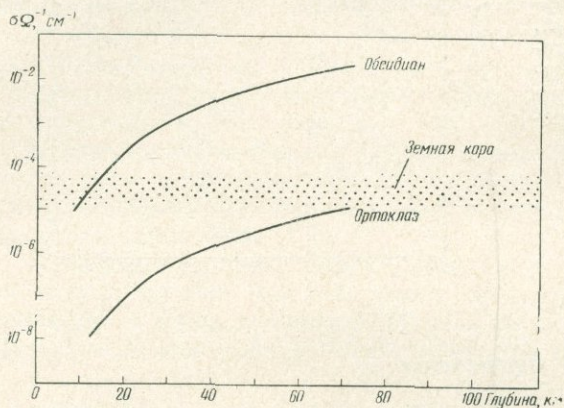
Подставим в эту формулу значение  $D^1$ , соответствующее ортоклазу при  $600^\circ\text{C}$  для кислорода и натрия, и подсчитаем среднее перемещение этих атомов для  $t = 1$  млн. лет ( $3 \cdot 10^{13}$  сек). Найдем:

$$\Delta_{\text{натрий}} = \sqrt{2 \cdot 10^{-11} \times 3 \cdot 10^{13}} \approx 25 \text{ см};$$

$$\Delta_{\text{кислород}} = \sqrt{2 \cdot 10^{-14} \times 3 \cdot 10^{13}} \approx 1 \text{ см}.$$

Очевидно, что эти величины ничтожны, и внутрикристаллической диффузией невозможно объяснить миграцию химических элементов в земной коре в масштабе огромных геологических формаций.

Следует, однако, отметить, что эти результаты касаются диффузии в гомогенном кристалле, но вследствие превращения, например химического, кристалл теряет гомогенность, и наблюдается более значительная подвижность. Примером служат эксперименты Меригу (Merigoux, 1967), который повторил свои опыты с диффузией кислорода в полевых шпатах, сочетая



Фиг. 8. Средняя проводимость Земли как функция глубины, по Тозеру (Tozer, 1959), в сравнении с проводимостью обсидиана и ортоклаза

с диффузией обменные реакции щелочных ионов. В этих условиях количество обменного кислорода может быть в несколько десятков раз больше, чем в отсутствие реакции.

Мы закончим статью несколькими замечаниями о существующих соотношениях между электропроводностью земной коры и электропроводностью тектосиликатов. Геофизики, измерившие проводимость земной коры, нашли, что она остается заметно постоянной на первых десятках километров и близка к  $5 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{ см}^{-1}$  (Tozer, 1959).

Именно это представлено на фиг. 8. Владея расчетом геотермической ступени, но пренебрегая влиянием давления, мы нанесли на эту фигуру проводимость натриевых полевых шпатов и обсидианов в зависимости от глубины.

По крайней мере до 15 км горные породы пропитаны водой, и проводимость гарантирована в большей части межпоровыми растворами. В этой области ортоклаз менее проводящий, чем земные пласты. На значительно больших глубинах проводимость ортоклаза приближается к проводимости, измеренной для горных пород, но все же остается ниже; эти соотношения сохраняются до самых больших глубин (порядка 75 км), где может существовать ортоклаз.

Напротив, проводимость обсидиана должна быть большей, чем средняя проводимость Земли на глубинах больше 15 км. Так, можно считать, что проводимость обсидианов увеличивается с растворением в них воды. По Н. И. Хитарову и А. В. Слудкому (1967), это отклонение должно было быть еще большим в природных условиях.

Итак, в тех участках земной коры, где имеют место активные явления анатексиса, должны достигаться отмеченные аномалии электропроводности.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

- Хитаров Н. И., Слущкий А. В.* Ж. хим. физ., 1967, 64.
- Carron J. P.* C. r. Acad. sci. Paris, sér. D, 1966, 263, 1665.
- Carron J. P.* C. r. Acad. sci. Paris, sér. D., 1967, 265, 1025.
- Debron G.* Bull. Soc. franç. Minéral. et cristallogr., 1965, 88, 69.
- Frenkel J.* Kinetic theory of liquids. Oxford University Press, 1946.
- Lidiard A. B.* Handbuch der Physik, 1957, 20, т. II.
- Maury R.* C. r. Acad. sci. Paris, sér. D. 1967<sub>1</sub>, 264, 881.
- Maury R.* Thèse Faculté des Sciences. Paris. Bull. Soc. franc. minéral. et cristallogr., 1967<sub>2</sub>.
- Maury R., Ilyama J. T.* Bull. suisse minéral. et pétrol., 1967, 47/1.
- Maury R., Vermeulin P. C.* r. Acad. sci. Paris, sér. D, 1967, 264.
- Merigoux H.* Thèse Faculté des Sciences. Paris. Bull. Soc. franç. minéral. et cristallogr., 1967.
- Sippel R. F.* Geochim. et cosmochim. acta, 1963, 27.
- Tozer D. C.* Physics and chemistry of the Earth, 1959, 3.
- Wyart J., Sabatier G.* Bull. Soc. franç. minéral. et cristallogr., 1956, 79.
- Wyart J., Sabatier G., Maury R.* Bull. Soc. franç. minéral. et cristallogr., 1965, 88.

М. Н. ГОДЛЕВСКИЙ, В. К. СТЕПАНОВ

Центральный научно-исследовательский горноразведочный институт МГ СССР, Москва

## ДИФФЕРЕНЦИАЦИЯ БАЗАЛЬТОИДНЫХ ИНТРУЗИЙ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ПОДВИЖНОСТИ FeO и SiO<sub>2</sub>

Теоретическому рассмотрению вопросов внутрикамерного фракционирования базальтовой магмы при образовании дифференцированных интрузий посвящены многочисленные работы. Но почти все они исходят из общих представлений о ходе процесса и не учитывают действительных составов горных пород и минералов. Поэтому представляется целесообразным провести такое исследование, которое опиралось бы на реальные равновесные парагенезисы минералов переменного состава, наблюдаемые в псевдостратифицированных интрузиях.

Для настоящей статьи были использованы как собственные наблюдения авторов, так и многочисленные литературные данные (Годлевский, Баталиев, 1958; Годлевский, 1959; Коровяков и др., 1963; Виленский и др., 1964; Масайтис, 1958; Brown, 1957; Hess, 1960; Rothstein, 1961; Wager, Deer, 1939). Критерием равновесности парагенезисов явились петрографические наблюдения в шлифах.

### Компоненты системы

Процессы внутрикамерной кристаллизации базальтовой магмы дают картину «своеобразного соревнования», по выражению Ф. Уокера (Уокер, Польдерварт, 1950), между силикатными и феррическими минералами, при этом фракционирование оказывает более сильное действие на минералы второй группы. Поэтому основное внимание в этой статье обращено на равновесия феррических составляющих. Поскольку речь будет идти о соотношении главных породообразующих минералов, можно в первом приближении ограничиться рассмотрением системы SiO<sub>2</sub>—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—MgO—CaO—FeO. В отношении термодинамических свойств и поведения в расплаве эти окислы можно разделить на две группы. Окислы первой группы — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO и CaO обладают большими величинами свободной энергии образования (т. е. высоким сродством к кислороду), окислы второй группы — SiO<sub>2</sub> и FeO характеризуются значительно меньшим сродством. Ниже приводятся величины свободной энергии образования окислов первой и второй групп (изотермно-изобарные потенциалы Z) при 1000° К (по Месону, 1965) (в ккал/г-атом кислорода):

CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	FeO
127	118	108	83	47

Можно полагать, что при возникновении ассоциатов, — структурных группировок атомов в расплаве, первые три окисла будут формировать устойчивые комплексы, и поэтому они в термодинамическом смысле будут задаваться своими массами, т. е. их следует рассматривать как инертные компоненты системы. Что же касается последних двух окислов, то от характера их вхождения в ассоциаты будет зависеть кремнекислотность и железистость пород. Н. В. Белов (1963) подчеркивает отсутствие у крем-

некислородных радикалов стремления строить собственные структурные мотивы и их подчинение решеткам, создаваемым другими компонентами силикатов, преимущественно катионами в октаэдрическом окружении. Поведение  $\text{SiO}_2$  и  $\text{FeO}$  в расплаве в термодинамическом отношении может быть как инертным, так и подвижным, что связано со специальными условиями фракционирования магмы. Изменению их химических потенциалов принадлежит основная роль в ходе дифференциации базальтовой магмы.

$\text{SiO}_2$  и  $\text{FeO}$  можно назвать виртуальными подвижными компонентами (термин В. А. Жарикова, см. Жариков, Омеляненко, 1965), т. е. такими, химические потенциалы которых не задаются извне, а становятся независимыми интенсивными параметрами системы вследствие процессов, происходящих внутри нее самой.

Мы будем рассматривать равновесия между шестью фазами: пятью твердыми минералами — оливином ( $Ol$ ), ромбическим пироксеном ( $Hyp$ ), моноклинным пироксеном ( $Di$ ), плагиоклазом ( $Pl$ ) и шпинелью ( $Spl$ ) и жидкой фазой — расплавом ( $L$ ).

$K_i = 3$  ( $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ );  $K_m = 2$  ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{FeO}$ );  $T, P = \text{const.}$   $n = K_i + K_m - \phi = 3 + 2 - 6 = -1$ , т. е. мы будем иметь моновариантную мультисистему (Коржинский, 1957).

### Экстремальные точки

Так как нашей задачей является изучение реакций между минералами переменного состава, то при построении соответствующих диаграмм следует иметь в виду, что моновариантные равновесия будут выражаться кривыми линиями, на которых возможны экстремальные значения. Теория экстремального состояния минеральных систем изложена в работах Д. С. Коржинского (1963) и А. А. Маракушева (1965).

Таблица 1  
Матрица для расчета равновесий в безрасплавном узле

Минерал	MgO	CaO	$\text{Al}_2\text{O}_3$	FeO	$\text{SiO}_2$
$Ol$	$2(1-m)$	—	—	$2m$	1
$Hyp$	$(1-n)$	—	—	$n$	1
$Di$	$(1-p)$	1	—	$p$	2
$Spl$	$(1-r)$	—	2	$r$	—
$Pl$	—	$s$	$(1+s)$	—	$(3-s)$

Точки экстремумов  $\mu_{\text{SiO}_2}$  и  $\mu_{\text{FeO}}$  для изучаемой системы были получены с помощью решения соответствующих уравнений. В табл. 1 помещена матрица для минералов переменного состава (безрасплавный узел). Железистость  $f' = \frac{\text{FeO}}{\text{FeO} + \text{MgO}} \cdot 100\%$  оливина обозначена буквой  $m$ , гиперстена —  $n$ , моноклинного пироксена —  $p$ , шпинели —  $r$ . Кальциевость плагиоклаза обозначена буквой  $s$ . Ниже даются уравнения моновариантных равновесий безрасплавного узла в общем виде.

Получены следующие уравнения моновариантных линий:

$$(Ol): 2s(1-n)Di + (1-n)(1+s)Spl = 2(1-n)Pl + [2s(1-p) + (1-r)(1+s)]Hyp,$$

$$(Hyp): 4s(1-m)Di + 2(1-m)(1+s)Spl = 4(1-m)Pl + [2s(1-p) + (1-r)(1+s)]Ol,$$

$$(Di), (Spl), (Pl): (1-n)Ol = 2(1-m)Hyp.$$

Из уравнения (*Di*) можно определить экстремальные значения на кривой биминерального равновесия *Ol* — *Hyp*.

Уравнивая в (*Di*) содержания подвижных компонентов, имеем:

$$(1 - n) Ol_{2m} + (k SiO_2] \pm [l FeO] = 2 (1 - m) Hyp_n.$$

Из этого уравнения следует, что ход моновариантной линии определяется производной:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{d\mu_{SiO_2}}{d\mu_{FeO}} = \pm \frac{l}{k}.$$

При прохождении через экстремальную точку производная меняет знак.

Таблица 2

Матрица для расчета моновариантных равновесий в пикритовом габбро-долерите горы Черной

Минерал	MgO	CaO	1/2 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	SiO <sub>2</sub>
<i>Ol</i> <sub>17</sub>	1,66	—	—	0,34	1
<i>Hyp</i> <sub>18</sub>	0,82	—	—	0,18	1
<i>Di</i> <sub>1,5</sub>	0,785	1	—	0,215	2
<i>Spl</i> <sub>49</sub>	0,51	—	2	0,49	—
<i>Pl</i> <sub>88</sub>	—	0,88	1,88	—	2,12
<i>L</i>	1,4	1	1,7	0,68	3,9

Равенство 0 ряда определителей, составленных с помощью табл. 2, является условием экстремумов химических потенциалов подвижных компонентов.

Условие экстремума  $\mu_{SiO_2}$ :

$$\Delta = \begin{vmatrix} 2(1 - m) & 2m \\ 1 - n & n \end{vmatrix} = 0,$$

$$\Delta = 2(1 - m)n - 2m(1 - n) = 2(n - m) = 0,$$

отсюда  $m = n$  и  $l = 0$ , т. е.  $\alpha = 0$ , следовательно,  $\mu_{SiO_2}$  достигает минимума при равных значениях железистости оливина и гиперстена.

Из уравнения реакции нетрудно вывести также, что  $l = 2(n - m)$ .

Условие экстремума  $\mu_{FeO_2}$ :

$$\Delta = \begin{vmatrix} 2(1 - m) & 1 \\ 1 - n & 1 \end{vmatrix} = 0,$$

$$\Delta = n - 2m + 1 = 0,$$

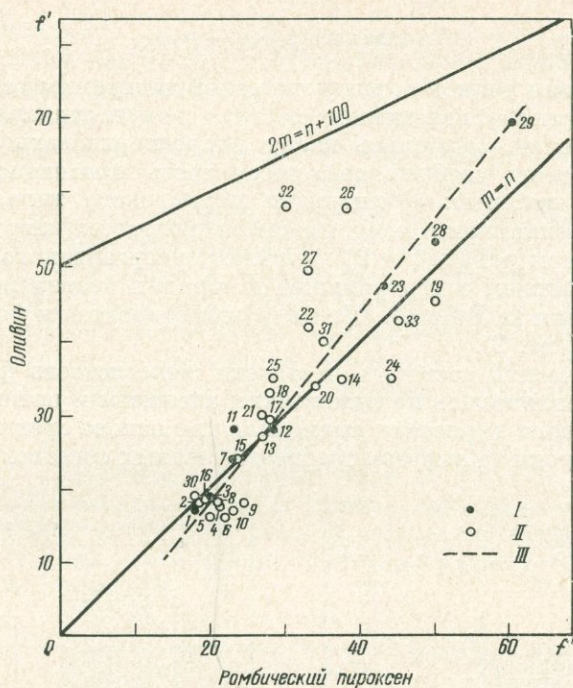
откуда  $2m = n + 1$ .

В этом случае  $k = 0$  (так как  $k = n + 1 - 2m$ ) и  $\alpha = 90^\circ$ , т. е.  $\mu_{FeO}$  имеет максимум.

Для равновесия  $Pl + Hyp = Di + Spl$  по реакции (*Ol*) имеется условие экстремальности  $\mu_{SiO}$ :

$$2s(p - n) + (1 + s)(r - n) = 0.$$

Из этого уравнения следует, что при равной железистости моноклинного и ромбического пироксенов ( $p = n$ ), при любом  $s$  должно быть справедливо равенство  $r = n$ , т. е. железистости ромбического пироксена и шпинели должны быть равны независимо от номера плагиоклаза. Аналогичные соотношения получаются из уравнения (*Hyp*).



Фиг. 1. Диаграмма корреляции железистости оливина и ромбического пироксена из дифференцированных базальтоидных интрузий

$$f' = \frac{\text{FeO}}{\text{FeO} + \text{MgO}} \cdot 100$$

1, 3, 7 — интрузия горы Черной; 4, 9 — интрузия Норильск I (Коровяков и др., 1963); 2, 11, 12 — интрузия горы Черной; 6 — интрузия горы Зуб; 5, 8, 10, 13 — интрузия Норильск I (Годлевский, Баталиев, 1958); 14, 15, 16, 17 — интрузия Норильск II (Васильев, 1966); 18, 19 — интрузия руч. Рудного; 20, 21, 22 — интрузия 2-го порога; 23 — интрузия р. Кулюмба; 24, 25 — 1-й комплексе Верхне-Горбичинского массива; 26, 27 — 2-й комплексе Верхне-Горбичинского массива (Кравцова, 1966); 28, 29 — интрузия р. Аламджах (Масайтис, 1958); 30, 31 — Скаергардская интрузия (Wager, Deeg, 1939); 32, 33 — интрузия Кирыка-Тасс (Равич, Чайка, 1956)

I — анализы, непосредственно вошедшие в расчет

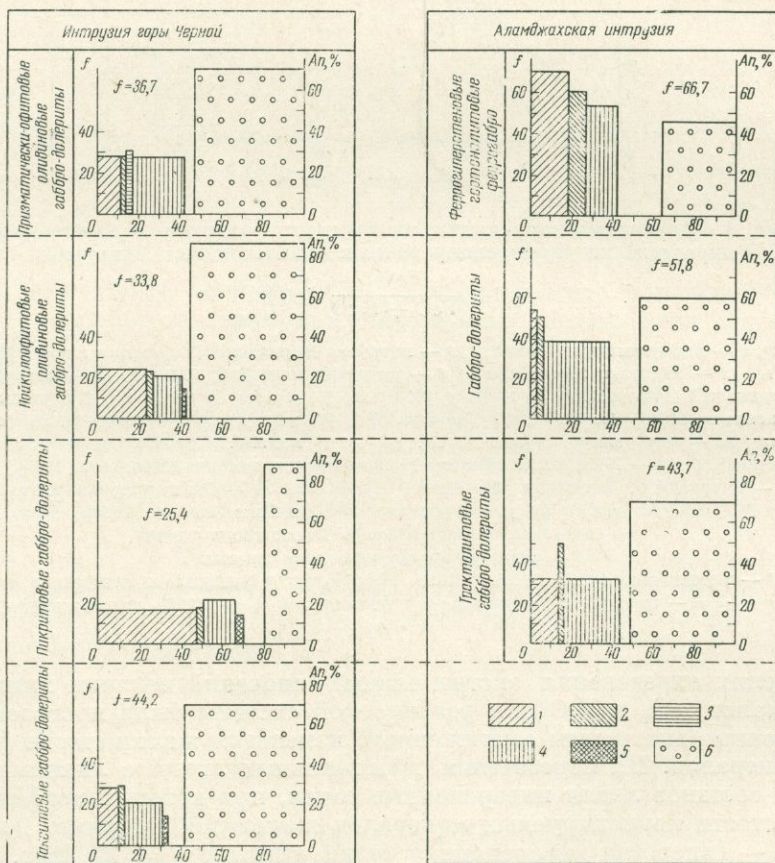
II — анализы по литературным данным

III — усредненная кривая равновесных парагенезисов оливина и гиперстена; прямая  $m = n$  — линия экстремумов  $\mu_{\text{SiO}_2}$ ; прямая  $2m = n + 100$  — линия экстремумов  $\mu_{\text{FeO}}$

В целях определения экстремальных значений величин химических потенциалов  $\text{SiO}_2$  и  $\text{FeO}$  для разбираемой системы были построены корреляционные диаграммы сопряженного изменения железистости феррических минералов. На пересечении диагональных линий с линиями усредненных составов лежат инверсионные точки, при которых коэффициенты железистости коррелируемых минералов становятся равными. Для пары оливин — гиперстен инверсионная точка отвечает  $f' = 29$  (фиг. 1), для пары оливин — энстатит-авгит  $f' = 24$ , для пары гиперстен — энстатит-авгит  $f' = 27$ . Эти значения отвечают экстремумам величин  $\mu_{\text{SiO}_2}$  на соответствующих моновариантных кривых. Что же касается  $\mu_{\text{FeO}}$ , то в изучаемых нами парагенезисах его величина нигде не достигает максимума; так, например, на диаграмме (см. фиг. 1) ни одна точка не лежит на линии  $2m = n + 100$ , а равновесное соотношение пары наиболее железистых оливина и гиперстена в феррогаббро Аламджахской интрузии отвечает составам  $\text{Ol}_{70}$  и  $\text{Hyr}_{60}$  (точка 29). Поэтому при расчетах нами взято экстремальное значение  $\mu_{\text{FeO}}$ , принятое А. А. Маракушевым (1965):  $\text{Ol}_{79}$  —  $\text{Hyr}_{58}$ . Линии соответствующих моновариантных равновесий нанесены на фиг. 5.

Для построения полной парагенетической диаграммы рассматриваемой системы с минералами переменного состава следует сначала разобрать отдельные ее участки, задавшись целью охарактеризовать наиболее важные узлы. Для этого удобнее всего рассмотреть противоположно дифференцированные массивы: 1) интрузии норильского типа, обогащенные магнезиальным оливином в своих нижних горизонтах (интрузия горы Черной в Норильском районе), и 2) интрузии скаергардского типа, богатые железистым оливином в центральных и верхних частях разреза (Аламджахская интрузия на Вилюе). Обе интрузии относятся к формации сибирских траппов (фиг. 2).

Минералогический состав, в частности железистость феррических минералов, устанавливались по химическим анализам и оптике. Состав расплава для каждого горизонта вычислялся на основе среднего химического состава интрузии за вычетом средневзвешенных составов нижележащих



Фиг. 2. Сопоставление дифференцированных интрузий горы Черной и Аламджахской по горизонтам. По оси абсцисс отложены модальные количества породообразующих минералов, а по оси ординат отложены: для феррических минералов — величина отношения

$$f = \frac{FeO + Fe_2O_3}{MgO + FeO + Fe_2O_3} \cdot 100\%;$$

для плагиоклаза — содержание  $An$ , %. Коэффициент  $f$  для породы в целом обозначен цифрами в поле диаграмм для каждого горизонта

1 — оливин; 2 — гиперстен; 3 — пироксит; 4 — энстатит — авгит; 5 — биотит; 6 — плагиоклаз

горизонтов. Нами были рассчитаны диаграммы для всех горизонтов сравниваемых интрузий, но здесь мы останавливаемся лишь на пикритовом слое и на горизонте феррогаббро.

*Мультисистема пикритового габбро-долерита интрузии горы Черной*

Горизонт пикритовых габбро-долеритов в интрузиях норильского типа формируется преимущественно посредством аккумуляции и роста кристаллов магнезиального оливина в нижней части магматической камеры над закаленной зоной (Годлевский, 1959). В этих породах широко развиты первичные магматические текстуры, которые могут образоваться при аккумуляции кристаллов. Детальные петротектонические исследования В. В. Золотухина (1964) дают ясную картину механизма такого осаднения.

Аналогичный процесс описан для интрузии Стиллиуотер в Монтане (Jackson, 1961), для пластового тела Инсизва (Scholtz, 1936) и дайки Элефантс-Хед (Poldervaart, 1944) в Южной Африке.

В табл. 3 приведена матрица состава минералов пикритового габбро-долерита горы Черной, где цифрами показана железистость темноцветных и основность плагиоклаза.

Таблица 3  
Матрица для расчета моновариантных равновесий в пикритовом габбро-долерите горы Черной

Минерал	MgO	CaO	$\frac{1}{2} Al_2O_3$	FeO	SiO <sub>2</sub>
<i>Ol</i> <sub>70</sub>	0,66	—	—	0,34	1
<i>Hyp</i> <sub>18</sub>	0,82	—	—	0,18	1
<i>Di</i> <sub>21,5</sub>	0,85	1	—	0,215	2
<i>Sp</i> <sub>49</sub>	0,51	—	2	0,49	—
<i>Pl</i> <sub>88</sub>	—	0,88	1,88	—	2,12
<i>L</i>	1,4	1	1,7	0,68	3,9

На основании этой таблицы рассчитаны следующие моновариантные реакции для стабильных узлов:

[*Hyp*] — безгиперстеновый узел

$$(Ol): 2,66Di + 2,33Spl + (4,576SiO_2) = 0,363Pl + 2,34L + (0,122FeO);$$

$$\alpha = 1^\circ 32'.$$

$$(Di): 2,66Ol + 3,32Pl + (1,395FeO) + (1,690SiO_2) = 0,64Spl + 2,92L;$$

$$\alpha = -39^\circ 32'.$$

$$(Spl): 2,33Ol + 0,64Di + 2,82Pl + (2,58SiO_2) + (1,192FeO) = 3,12L;$$

$$\alpha = -24^\circ 48'.$$

$$(Pl): 0,363Ol + 3,32Di + 2,82Spl + (5,945SiO_2) + (0,039FeO) = 3,32L;$$

$$\alpha = -0^\circ 24'.$$

$$(L): 2,92Di + 3,14Spl + (2,60SiO_2) = 3,32Pl + 1,39Ol + (1,70FeO);$$

$$\alpha = 38^\circ 12'.$$

[*Pl*] — бесплагиоклазовый узел

$$(Ol): 0,363Hyp + 1,64Di + 1,39Spl + (0,016FeO) + (2,753SiO_2) = 1,64L;$$

$$\alpha = -0^\circ 20'.$$

$2(Hyp): 0,363Ol + 3,32Di + ,82Spl + (5,945SiO_2) + (0,039FeO) = 3,32L;$   
 $\alpha = - 0^{\circ}24'.$

$(Di), (Spl), (L): 0,82Ol + (0,020FeO) + (0,84SiO_2) = 1,66 Hyp;$   
 $\alpha = - 1^{\circ}13'.$

*[Di] — бездиопсидовый узел*

$(Ol): 1,44L + 0,32Spl + (0,52SiO_2) = 2,66Hyp + 1,64Pl + (0,657FeO);$   
 $\alpha = 51^{\circ}38'.$

$(Hyp): 2,66Ol + 3,32Pl + (1,395FeO) + (1, 690SiO_2) = 0,64Spl + 2,92L;$   
 $\alpha = - 39^{\circ}32'.$

$(Spl), (Pl), (L): 0,82Ol + (0,020FeO) + (0,84SiO_2) = 1,66Hyp;$   
 $\alpha = - 1^{\circ}13'.$

*[Spl] — бесшпинелевый узел*

$(Ol): 2,33Hyp + 0,32Di + 1,39Pl + (0,089SiO_2) + (0,559FeO) = 1,54L;$   
 $\alpha = - 80^{\circ}57'.$

$(Hyp): 2,33Ol + 0,64Di + 2,82Pl + (2,58SiO_2) + (1,192FeO) = 3,12L;$   
 $\alpha = - 24^{\circ}48'.$

$(Di), (Pl), (L); 0,82Ol + (0,020FeO) + (0,84SiO_2) = 1,66Hyp;$   
 $\alpha = - 1^{\circ}13'.$

Парагенетическая диаграмма для минеральной ассоциации пикритового габбро-долерита горы Черной приведена на фиг. 3. Она содержит четыре стабильных узла —  $[Hyp]$ ,  $[Di]$ ,  $[Pl]$ ,  $[Spl]$  и два метастабильных узла —  $[Ol]$  и  $[L]$ .

Диаграмма сильно вытянута вдоль оси  $\mu_{FeO}$ , что указывает на гораздо большую роль химического потенциала железа по сравнению с потенциалом кремнезема при кристаллизации первичных оливиновых пород.

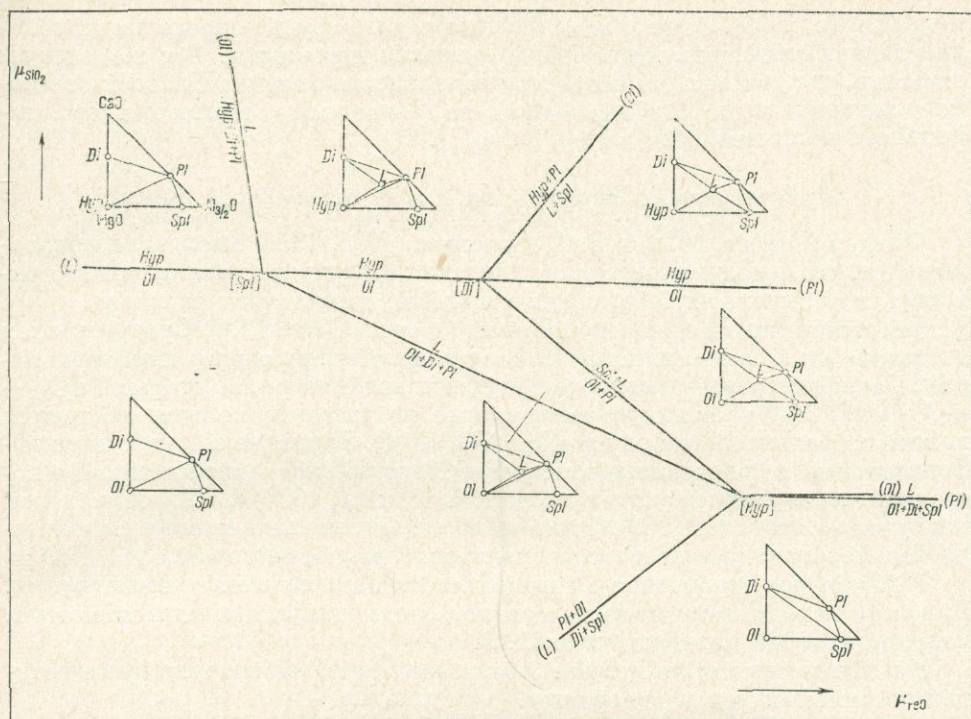
На фиг. 3 изображены только крайняя левая часть диаграммы, на ней расположены три стабильных узла —  $[Spl]$ ,  $[Di]$  и  $[Hyp]$ , что же касается бесплагноклазового узла, то он лежит далеко вправо за границами чертежа, на пересечении двух лучей —  $(Pl)$  бездиопсидового узла и  $(Pl)$  безгиперстенового узла. Направ от точки  $[Pl]$  несмотря на малый потенциал  $SiO_2$  из расплава вместо оливина выпадает гиперстен. При малых значениях  $\mu_{FeO}$  идет кристаллизация пород из группы плагноклазовых перидотитов (пикритов и прочих).

Линией мономинерального равновесия оливин — гиперстен, имеющей слабый отрицательный наклон ( $- 1^{\circ}13'$ ), диаграмма делится на два поля: внизу — поле оливина, вверху — поле ромбического пироксена.

Отрицательное направление линии оливин — ромбический пироксен связано с тем, что железистость оливина немного меньше железистости ромбического пироксена ( $m < n$ ), что вообще типично для пикритовых пород.

Таким образом, после достижения  $\mu_{SiO_2}$  определенного значения, слабого изменения его величины достаточно для перевода оливина в ромбический пироксен и обратно, что и наблюдается часто в природных условиях (реакционные каймы, обрастания).

Область существования расплава охватывает большую часть диаграммы, расплав отсутствует лишь вдоль полос, примыкающих к осям координат. Поле шпинели занимает центр диаграммы; это ее наиболее высокотемпературная часть. Отсюда изотермы расходятся концентрически. Кристаллизация начинается в поле шпинели. В породах присутствуют обычно лишь ее отдельные зерна. В лейкократовом габбро, описанном А. П. Лихачевым (1965), сохранились реликты первичных образований, содержа-



Фиг. 3. Диаграмма  $\mu_{\text{SiO}_2}$  —  $\mu_{\text{FeO}}$  для пикритового габбро-долерита интрузии горы Черной (показана только левая часть)

щих шпинель. В дальнейшем расплав пересекает линию  $Spl + L = Ol + P$ , и начинается кристаллизация пикритового габбро-долерита. Она заканчивается исчерпанием расплава и формированием оливин-плагноклаз-клинопироксеновой породы (нижнее левое поле диаграммы).

Геологические и петрографические наблюдения вполне подтверждают указанный порядок кристаллизации. Таким образом, пикритовый габбро-долерит образуется при непрерывном падении химических потенциалов  $\text{SiO}_2$  и  $\text{FeO}$ . Лишь в самом конце процесса, при некотором повышении  $\mu_{\text{SiO}_2}$ , по преимуществу уже в отсутствие расплава, идет образование ромбического пироксена за счет оливина.

Пикритовый габбро-долерит представляет породу, обогащенную не только магнием, но и железом, что связано с повышенным содержанием оливина. Хотя оливин имеет состав  $Fa_{18}$ , все же суммарное количество железа, связанного с ним, оказывается выше среднего его содержания в интрузии (Годлевский, 1959). Таким образом, железо выводится в твердую фазу еще в самом начале процесса дифференциации, и последующие порции расплава обедняются им.

Различие в химическом составе породообразующих минералов и в их количестве между пикритовым габбро-долеритом и прочими дифференциатами интрузии (см. фиг. 2) должно быть отнесено за счет отклонения условий кристаллизации пикритового слоя от равновесных. Это отклонение можно объяснить процессом аккумуляции кристаллов оливина и, следовательно, появлением еще одного интенсивного параметра системы — гравитационного ускорения  $g$ . В этом случае в выражения химических потенциалов компонентов следует ввести потенциал силы тяжести  $W$ , определяющий зависимость энергии массы ее положения в гравитационном

поле (Гиббс, 1950). Однако наличие целого ряда трудно определяемых величин делает соответствующие расчеты весьма неточными. Все же следует отметить, что резкое повышение магнезиальности оливина и известковистости плагиоклаза пикритов связано с не зависящими от влияния гравитационного поля изменениями  $\mu_{\text{SiO}_2}$  и  $\mu_{\text{Fe}_2\text{O}}$ .

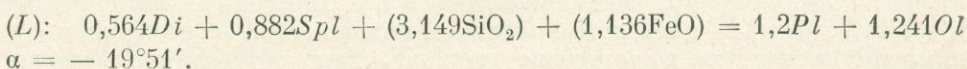
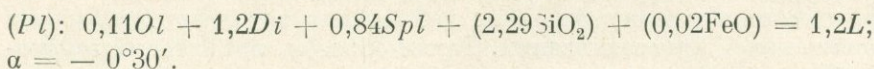
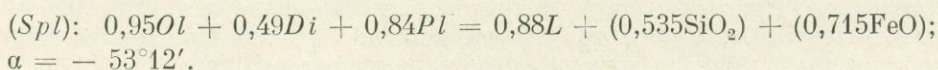
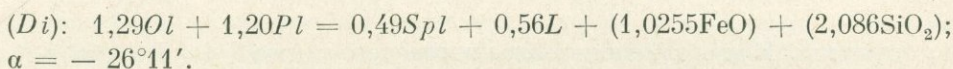
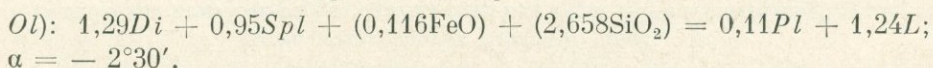
#### *Мультисистема феррогаббро Аламджакской интрузии*

Феннер (Fenner, 1929) и В. С. Соловьев (1935, 1936) высказали предположение, что фракционная кристаллизация базальтовой магмы может приводить к абсолютному обогащению железом остаточного расплава.

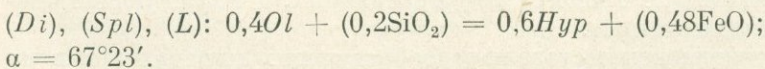
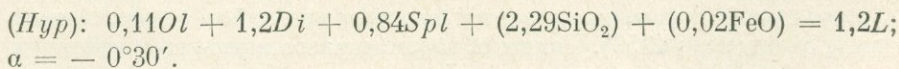
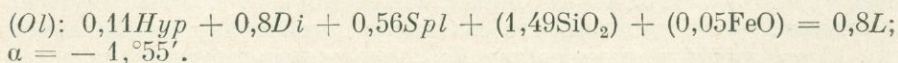
Исследованная Уэджером и Диром (Wager, Deer, 1939) Скаергардская интрузия дала замечательный пример такого направления дифференциации. После гиперстен-оливинового и срединного габбро, в которых  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO} \sim 12\%$ , происходит непрерывное возрастание количества железа вплоть до фаялитового феррогаббро (30, 68%). Таков же в общем ход дифференциации в колоссальной интрузии Кирыка-Тас, расположенной в восточной части Таймырского п-ва (Равич, Чайка, 1956) и в Аламджакской интрузии (Масайтис, 1958). Здесь наиболее богатой железом породой является феррогиперстенное гортонолитовое феррогаббро ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{FeO} = 24,04\%$ ), расположенное в нижней части центральной зоны интрузии. Для этой породы нами была рассчитана соответствующая мультисистема, матрица которой приведена в табл. 3.

На основании матрицы табл. 3 были вычислены моновариантные реакции стабильных узлов диаграммы.

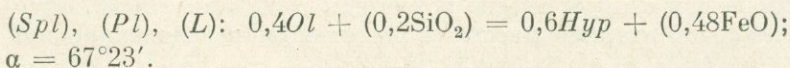
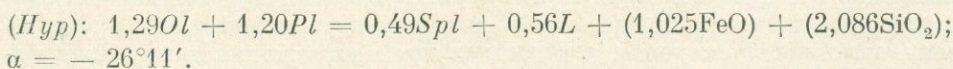
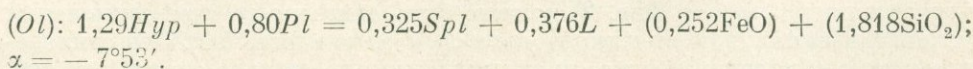
#### *[Hyp] — безгиперстеновый узел*



#### *[Pl] — бесплагиоклазовый узел*



#### *[Di] — бездиопсидовый узел*



(Ol):  $0,95Hyp + 0,325Di + 0,56Pl = 0,59L + (0,657SiO_2) + (0,155FeO)$ ;  
 $\alpha = -13^\circ 19'$ .

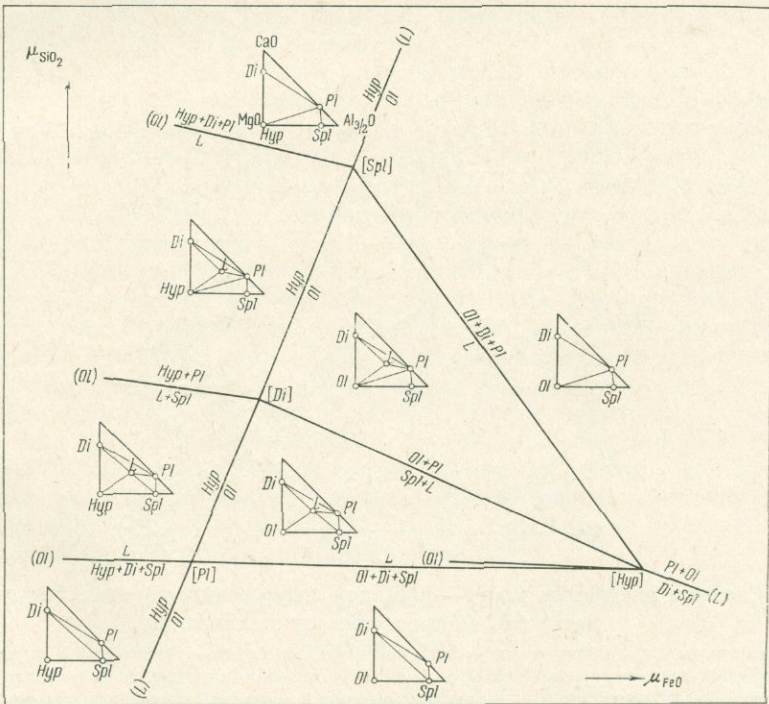
(Hyp):  $0,95Ol + 0,49Di + 0,84Pl = 0,88L + (0,535SiO_2) + (0,715FeO)$ ;  
 $\alpha = -53^\circ 12'$ .

(Di), (Pl), (L):  $0,4Ol + (0,2SiO_2) = 0,6Hyp + (0,48FeO)$ ;  
 $\alpha = 67^\circ 23'$ .

Диаграмма моновариантной мультисистемы для феррогаббро Аламджахской интрузии изображена на фиг. 4. Здесь, так же как и на диаграмме пикритового габбро-долерита, четыре стабильных узла — [Hyp], [Di], [Spl] и [Pl], но их взаимное расположение совершенно иное. Ввиду того что оливин значительно более железист, чем гиперстен, линия соответствующей моновариантной реакции имеет положительный наклон под углом  $67^\circ 23'$ .

Поле оливина занимает большую часть диаграммы, и он продолжает быть устойчивым при высоких потенциалах  $SiO_2$ . Поэтому в феррогаббро совершенно не наблюдается реакционных отношений между оливином и гиперстеном.

Область существования расплава располагается в левой части диаграммы, причем она ограничена снизу, справа и сверху полями твердых фаз. Иначе говоря, наиболее высокотемпературная часть мультисистемы примыкает к оси  $\mu_{SiO_2}$ , и отсюда изотермы концентрически расходятся в направлении полей существования одних лишь твердых фаз.



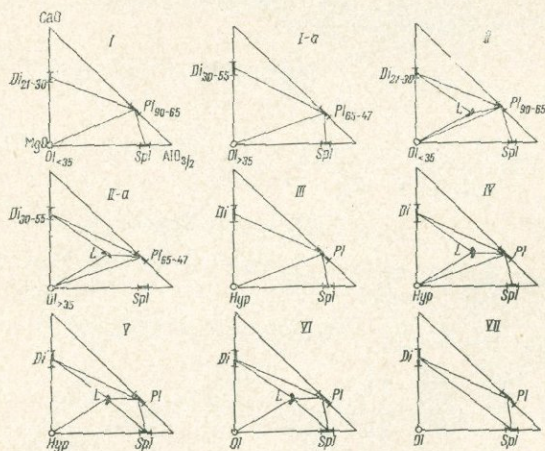
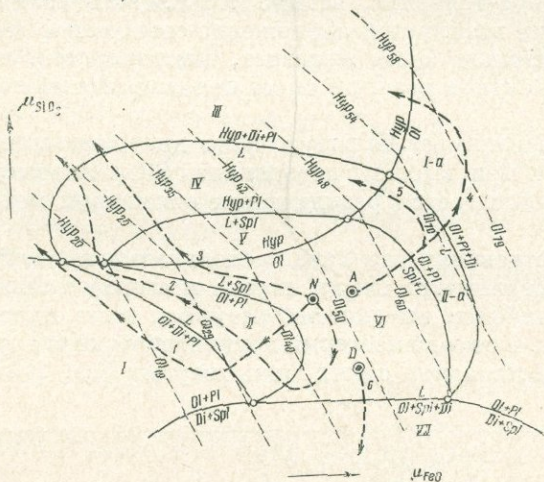
Фиг. 4. Диаграмма  $\mu_{SiO_2} - \mu_{FeO}$  для феррогиперстенового гортонолитового феррогаббро Аламджахской интрузии

Кристаллизация феррогаббро идет по иному пути, чем кристаллизация пикритового габбро-долерита. Основные реакции:  $Spl + L \rightarrow Ol + Pl$  и  $L \rightarrow Ol + Pl + Di$  протекают здесь при повышении химических потенциалов  $FeO$  и  $SiO_2$ .

### Сводная диаграмма

На фиг. 5 изображена сводная диаграмма  $\mu_{SiO_2} - \mu_{FeO}$ , построенная для минералов переменного состава с учетом всех тех особенностей, о которых было сказано выше.

На диаграмму жирным пунктиром нанесены направления кристаллизации интрузий норильского и скаергардского типов и интрузий типа Даврос (Rothstein, 1961).



Фиг. 5. Сводная диаграмма  $\mu_{SiO_2} - \mu_{FeO}$  для дифференцированных базальтоидных интрузий. Направление кристаллизации

1 — пикритовых габбро-долеритов интрузий норильского типа; 2 — такситовых габбро-долеритов тех же интрузий; 3 — оливниновых габбро-долеритов Талнахской интрузии; 4 — пород нормального ряда Аламдыахской интрузии; 5 — норитовых разновидностей интрузий скаергардского типа; 6 — гипербазитовых пород интрузии Даврос. Средние составы интрузий: N — норильского типа; A — скаергардского типа; D — типа Даврос. Треугольные диаграммы соответствуют полям кристаллизации (I — VII)

Для интрузий норильского типа можно проследить две ветви кристаллизации — 1 и 2. Ветвь 1 отвечает ходу процесса с отсадкой оливина в начальных стадиях и с образованием пикритового слоя, как было показано на примере интрузии горы Черной. На диаграмме особенно хорошо видны поля, через которые проходит расплав по мере его кристаллизации.

Линия 2 отвечает пути кристаллизации базальных горизонтов, где отсутствует аккумуляция оливина. Основное отличие от линии 1 здесь заключается в том, что реакция  $L + Spl \rightarrow Ol + Pl$  идет слева направо при уменьшении  $\mu_{FeO}$  и увеличении  $\mu_{SiO_2}$ . Далее кристаллизация из поля II переходит в поле IV, где оливин становится неустойчивым и сменяется ромбическим пироксеном, и затем в поле III появляется моноклинный пироксен. Таким образом, при полном развитии процесса последовательность образования здесь фемических минералов отвечает реакционному ряду Боуэна. Основное отличие от схемы Боуэна заключается в том, что в такситовом габбро-долерите наблюдаются как реакционные взаимоотношения между фемическими минералами, так и их совместная кристаллизация.

Формирование интрузий скаергардского типа, если отбросить продукты первоначального осаждения, развивается, как сказано, по диаметрально противоположному направлению по сравнению с пикритовым горизонтом норильских интрузий, и соответствующие реакции идут при повышении  $\mu_{FeO}$  и  $\mu_{SiO_2}$  (линии 4 и 5). Поле устойчивости оливина по мере хода кристаллизации непрерывно возрастает, а состав его становится все более железистым.

Образование пород ультрамафической зоны интрузии Даврос — шпинельсодержащих бесплагиоклазовых перидотитов — идет по реакции  $L \rightarrow Ol + Di + Spl$ . Бесполовошпатовые дифференциаты многих базальтоидных интрузий, таких как Бушвельд, Стиллоутер, Монча и др., по-видимому, образуются сходным путем.

Таким образом, на основании анализа построенной диаграммы  $\mu_{SiO_2} - \mu_{FeO}$  следует, что наиболее типические, придающие дифференцированным интрузиям тот или иной облик горные породы формируются для интрузий норильского типа в условиях понижающихся химических потенциалов  $SiO_2$  и  $FeO$ , для интрузий скаергардского типа — в условиях возрастания этих потенциалов, а для интрузий типа Даврос — при постоянстве  $\mu_{FeO}$  и сильном падении  $\mu_{SiO_2}$ .

Вряд ли можно как-то однозначно характеризовать физическую природу тех порций вещества виртуальных подвижных компонентов, которые выделяются или поглощаются в ходе реакций, стремясь поддерживать непрерывно нарушаемое равновесие в системе. Следует подчеркнуть, что, с точки зрения классической термодинамики, мы не можем предвидеть характера изменения состава (так же как и других парциальных мольных величин) при изменении химического потенциала. Эти вопросы относятся уже к области статистической термодинамики и требуют рассмотрения феноменологически описываемых здесь явлений в зависимости от изменения экстенсивных параметров (энтропии или энтальпии) по мере остывания и кристаллизации интрузивных массивов.

### Заключение

Посмотрим, какие изменения в существующие представления о дифференциации базальтовой магмы вносит наша работа.

Кратко формулируя основное различие между двумя «путями» дифференциации базальтовой магмы, можно сказать, что «путь Феннера» характеризуется абсолютным обогащением магмы железом и уменьшением степени

его окисления в процессе фракционирования, а «путь Боуэна» отличается, наоборот, лишь относительным (по отношению к магнию) обогащением магмы железом и увеличением степени его окисления при параллельном абсолютном уменьшении содержания в магме обоих металлов. Первый путь наиболее ярко проявляется в интрузиях скаергардского типа, а второй — в эффузивной серии базальт — риолит. Что же касается расслоенных интрузий норильского типа, то по характеру своей дифференциации они примыкают к «схеме Боуэна», однако в них наблюдается лишь очень слабо выраженное относительное обогащение железом верхних дифференциатов интрузий и очень слабое возрастание степени окисления железа (Годлевский, 1959).

Из существующих в настоящее время теорий дифференциации базальтовой магмы ни одна удовлетворительно не объясняет всех особенностей процессов фракционирования. Прежде всего вряд ли можно согласиться с мнением Феннера (Fenner, 1929), Уэджера (Wager, Deer, 1939) и др., что конечным продуктом дифференциации базальтовой магмы всегда являются породы типа феррогаббро. Едва ли также применимо объяснение механизма дифференциации, предложенное Л. Б. Эдвардсом (1950). Его концепция о зависимости хода фракционной кристаллизации от формы магматической камеры опровергается хотя бы тем, что к совершенно различным результатам, как это можно видеть на примере Аламджахской и Талнахской (или Норильской) интрузий на Сибирской платформе, приводит кристаллизация в почти одинаковых замкнутых камерах. Нельзя принять без существенных оговорок и теорию, изложенную в известных работах Е. Ф. Осборна (Osborn, 1959; Осборн, Ройдер, 1963). Представление о том, что два различных пути дифференциации базальтовой магмы зависят от степени подвижности кислорода, может иметь значение лишь для случаев, где геологическая обстановка и физико-химический анализ могут дать вполне однозначные критерии. Поэтому нам представляются несколько поспешными выводы А. М. Виленского (1967), что интрузии норильского типа кристаллизовались при постоянном парциальном давлении кислорода, а интрузии скаергардского типа — при постоянном общем составе. Во-первых, это положение опровергается его же собственными данными: ведь если кислород задается в системе своим химическим потенциалом, то число фаз в такой интрузии будет на одну меньше, нежели в интрузии, где кислород инертен, а между тем количество породообразующих минералов в равновесных парагенезисах интрузий обоих типов совершенно одинаково. Во-вторых, сама методика расчета парциального давления кислорода явно неправильна. А. М. Виленский, а также и В. В. Золотухин (1964) делают одну и ту же ошибку. Они пользуются формулой Дж. К. Кеннеди (1950), не учитывая того, что она применима по существу лишь к однородному расплаву, что же касается полиминеральных пород, особенно содержащих магнетит, то степень окисления железа, определяемая по валовому химическому составу породы, не может служить основанием для расчета парциального давления кислорода при ее образовании. К тому же А. М. Виленский игнорирует еще и роль температурного фактора, несмотря на то, что константа равновесия в формуле Дж. К. Кеннеди сильно зависит от температуры.

Избранный нами путь анализа реальных парагенезисов требует для проверки теоретических построений Е. Ф. Осборна знания содержаний  $Fe_2O_3$  во всех породообразующих минералах, включая магнетиты и магномагнетиты. В частности, реальная роль «магнетитового барьера» Е. Ф. Осборна может быть оценена лишь с помощью построения соответствующих парагенетических диаграмм. Однако ясно, что подвижность кислорода в период фракционирования магматического расплава в интрузиях норильского и скаергардского типов одинакова, как показывает анализ системы с точки зрения правила фаз.

Роль подвижности щелочей в изучаемых процессах также не могла быть нами освещена из-за отсутствия необходимых аналитических данных о содержании щелочей в феррических минералах. Но она, по-видимому, все же меньше, чем роль химических потенциалов  $\text{SiO}_2$  и  $\text{FeO}$ , поскольку фракционирование больше сказывается на феррических минералах, нежели на силикатных. Таким образом, мы в своих исследованиях не выходим за пределы системы  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{MgO} - \text{FeO}$ . Но мы можем все же утверждать, что главным фактором, влияющим на ход фракционной кристаллизации, является дифференциальная подвижность компонентов. На собственно магматическом этапе, до образования пегматитов, решающую роль играет виртуальная подвижность  $\text{SiO}_2$  и  $\text{FeO}$ . Только изменением их химических потенциалов можно объяснить тот сложный путь фракционирования базальтового расплава, который наблюдается при образовании псевдостратифицированных интрузий.

В предварительном рассмотрении и в самой постановке вопроса о влиянии подвижности  $\text{FeO}$  и  $\text{SiO}_2$  на ход внутрикамерной дифференциации базальтовой магмы мы видим смысл проделанной нами работы.

## ЛИТЕРАТУРА

- Белов Н. В. Основы магматический процесс в свете кристаллохимии.— В кн. «Химия земной коры». Т. I. Изд-во АН СССР, 1963.
- Васильев Ю. Р. Петрология и черты строения сложнодифференцированной трапповой интрузии Норильск-II.— В кн. «Геология и петрология интрузивных траппов Сибирской платформы». Изд-во «Наука», 1966.
- Виленикий А. М. Петрология интрузивных траппов севера Сибирской платформы. Изд-во «Наука», 1967.
- Виленикий А. М., Кавардин Г. И., Кравцова Л. И., Старицина Г. Н. Петрология трапповых интрузий правобережья нижнего течения Енисея. Изд-во «Наука», 1964.
- Гиббс Дж. В. Термодинамические работы. Гос. изд-во технико-теорет. лит-ры, 1950.
- Годлевский М. Н. Траппы и рудоносные интрузии Норильского района. Госгеолгиздат, 1959.
- Годлевский М. Н., Баталиев А. Д. Феррические минералы дифференцированных интрузий Норильского района.— Мин. сб. Львовск. геол. об-ва, 1958, 12.
- Жариков В. А., Омеляненко Б. И. Некоторые проблемы изучения изменений вмещающих пород в связи с металлогеническими исследованиями.— В кн. «Изучение закономерностей размещения минерализации при металлогенических исследованиях рудных районов». Изд-во «Недра», 1965.
- Золотухин В. В. Основные закономерности протектоники и вопросы формирования рудоносных трапповых интрузий. Изд-во «Наука», 1964.
- Кеннеди Дж. К. Равновесие между летучими и окислами железа в изверженных породах.— В кн.: «Вопросы физико-химии в минералогии и петрографии». ИЛ, 1950.
- Коржинский Д. С. Физико-химические основы анализа парагенезисов минералов. Изд-во АН СССР, 1957.
- Коржинский Д. С. Теория экстремальных состояний и их значение для минеральных систем.— В кн. «Химия земной коры». Т. I. Изд-во АН СССР, 1963.
- Коровяков И. А., Нелюбин А. Е., Райкова З. А., Хортова Л. К. Происхождение Норильских трапповых интрузий, несущих сульфидные медно-никелевые руды. Госгеолтехиздат, 1963.
- Кравцова Л. И. Закономерности эволюции траппового магматизма Курейского района (северо-запад Сибирской платформы).— В кн. «Геология и петрология интрузивных траппов Сибирской платформы». Изд-во «Наука», 1966.
- Лихачев А. П. Роль лейкократового габбро в формировании Норильских дифференцированных интрузий.— Изв. АН СССР, серия геол., 1965, № 10.
- Маракушев А. А. Проблемы минеральных фаций метаморфических и метасоматических горных пород. Изд-во «Наука», 1965.
- Масайтис В. Л. Петрология Аламджахской трапповой интрузии.— Труды ВСЕГЕИ, новая серия, 1958, 22.
- Месон Б. Геохимическое поведение некоторых элементов в метеоритах.— В кн. «Проблемы геохимии». Изд-во «Наука», 1965.
- Осборн Е. Ф., Ройдер П. Л. Влияние давления кислорода на кристаллизацию в упрощенных базальтовых системах.— Труды XXI сессии МГК, 1963, вып. II.
- Равич М. Г., Чайка Л. А. Дифференцированная интрузия трапповой форма-

- ции Таймырской складчатой области.— Изв. АН СССР, серия геол., 1956, № 1.
- Соболев В. С.* Сибирские траппы как пример явлений кристаллизационной дифференциации.— Проблемы сов. геологии, 1935, 7.
- Соколов В. С.* Петрология траппов Сибирской платформы.— Труды Арктического ин-та, 1936, 43.
- Уокер Ф., Польдervaart А.* Долериты Карру Южно-Африканского Союза. ИЛ, 1950.
- Эдвардс А. Б.* Дифференциация в долеритах Тасмании.— В кн. «Геология и петрография трапповых формаций». ИЛ, 1950.
- Brown G. M.* Pyroxenes from the early and middle stages of fractionation of the Skaergaard intrusion, East Greenland.— *Mineral Mag.*, 1957, 31, N 238.
- Fenner C. N.* The crystallization of basalts.— *Amer. J. Sci.*, 1929, 18.
- Hess H. H.* Stillwater igneous complex, Montana.— *Geol. Soc. America, Mem.* 1960, 80.
- Jackson E. D.* Primary textures and mineral associations in the ultramafic zone of the Stillwater Complex, Montana.— *U. S. Geol. Surv. Profess. Paper*, 1961, N 358.
- Osborn E. F.* Role of oxygen pressure in the crystallization differentiation of basaltic magma.— *Amer. J. Sci.*, 1959, 257, N 9.
- Poldervaart A.* The petrology of the Elephants Head dike and the New Amalfi sheet (Matatiele).— *Trans. Roy. Soc. S. Africa*, 1944, 30.
- Rothstein A. T. V. A.* synorogenic peridotite at Dawros, Connemara.— *Acta geol.*, 1961, VII, fasc. I.
- Scholtz D. L.* The magmatic nickeliferous ore deposits of East Griqualand and Pondoland.— *Trans. Geol. Soc. S. Africa*, 1936, 39.
- Wager L. R., Deer W. A.* The petrology of the Skaergaard intrusion, East Greenland.— *Medd. Gronland*, 1939, 105, N 4.

Д. Х. ГРИН

*Отдел геофизики и геохимии, Австралийский национальный университет,  
Канберра Австралия*

## МИНЕРАЛОГИЯ ДВУХ НОРВЕЖСКИХ ЭКЛОГИТОВ

### Введение

Идентификация эклогитовой фации метаморфизма, основанная в особенности на минеральном парагенезисе гранат (пироп-альмандин) + омфацит + кварц в породах основного состава, ведет свое начало от классической работы Эскола (Eskola, 1921) по эклогитам из области Нордфюрд, Западная Норвегия. В последние годы петрологи подошли к выделению различных типов эклогитов, характеризующихся залеганием в областях глаукофановых сланцев, в районах амфиболитов и гнейсов и в качестве ксенолитов в содержащих алмаз кимберлитовых трубках. Исследование этих трех типов эклогита, особенно сравнение распределения элементов в сосуществующих гранатовых и пироксеновых твердых растворах, привело к предположению, что эклогиты кристаллизовались в очень широком диапазоне температур (Coleman et al., 1965; Banno, Matsui, 1965). Альмандин-омфацитовые эклогиты, как предполагается, низкотемпературного происхождения (200—400° С); альмандин-пироп + омфацитовые эклогиты гнейсовых групп пород и эклогиты среди кимберлитовых трубок умеренно- и высокотемпературного (900—1100° С) происхождения соответственно.

Выводы из исследования природных эклогитов поддерживаются экспериментальными исследованиями реакций превращения (Yoder, Tilley, 1962; Green, Ringwood, 1967). Эти исследования показали, что реакции образования плотного эклогита из плагиоклаз + пироксен ± оливиновой минеральной ассоциации габбро или пироксеновых гранулитов происходят в широком диапазоне давления при данной температуре. Более того, реакции зависят и от температуры, и от давления. Экспериментальные исследования, выполненные при отсутствии воды, показывают, что для получения эклогитовых минералов в обычных базальтовых породах требуются давления около 17 кбар при 1000° С, 8 кбар при 600° С, и только 2—3 кбар при 300° С. Эти данные показывают, что у эклогита широкое поле устойчивости в условиях земной коры, но это справедливо, только если порода сухая. В присутствии воды эклогитовое поле устойчивости может замещаться в условиях низкой и умеренной температур водными ассоциациями — обычными глаукофановыми кристаллическими сланцами, амфиболитами и гранатовыми амфиболитами многих метаморфических областей.

Эклогиты Западной Норвегии встречаются в виде линз и прерывистых слоев в сланцеватых гнейсах, содержащих биотит и роговую обманку. В краевых частях эклогитовые тела обычно превращены в амфиболит и биотитовый амфиболит. Этот контраст между безводными эклогитами и окружающими гнейсами и признаки замещения водными минеральными ассоциациями минералов в краевых частях эклогитовых тел привели к заключению, что эклогиты — экзотические тела, первоначально кристаллизовавшиеся при более высоких давлениях и температурах и тектонически внедренные в их современное окружение (O'Hara, Mercu, 1963, стр. 256;

Lappin, 1966). Последние экспериментальные работы предполагают альтернативное объяснение, т. е. что биотитовый и роговообманковый гнейсы и эклогит кристаллизовались при тех же условиях давления нагрузки и температуры, но с очень разными содержаниями воды; при этом эклогиты оставались существенно безводными. В этой связи было решено исследовать дальше классический район распространения эклогитов, описанный Эскола (Eskola, 1921, стр. 48), в особенности относительно минеральных парагенезисов, которые могут ограничить  $T - P$ -условия кристаллизации эклогитов.

### Описание эклогитового месторождения

Два эклогита, описанных в этом исследовании, необычны в том отношении, что хотя они и не одинаковы по минеральному и химическому составу, но залегают в одной и той же линзе. Эта линза находится в Грутингвааге (Grutingvaag), вблизи церкви в Селье (Selje), и охарактеризована Эскола (Eskola, 1921, стр. 48) и Лешпином (Lappin, 1966, стр. 468). Эклогитовая линза содержит среднезернистый эклогит с густо-красным алмандином, темно-зеленым клинопироксеном и второстепенным пиритом вместе с очень крупнозернистым эклогитом (эклогит-пегматитом), состоящим из кристаллов розового граната, зеленого диопсида и желтого энстатита. Эскола (стр. 49) полагал, что тело эклогита пегматитовое и оно могло быть фрагментом дайки в нормальной эклогитовой вмещающей породе; Лешпин (стр. 467) указывает, что эти два эклогитовых типа перемежаются. Взаимоотношения между этими двумя типами эклогитов затушеваны более поздним превращением в амфиболит и биотитовый амфиболит, но для

Таблица 1  
Составы эклогитов из Грутингвааг, Сельджи, Западная Норвегия  
(аналитик А. Дж. Истен)

Окислы	Пегматитовый энстатитовый эклогит*, обр. 2539	Среднезернистый эклогит, обр. 2544	Нормативный состав		
				обр. 2539	обр. 2544
SiO <sub>2</sub>	48,6	47,92	Ортоклаз	0,0	0,2
TiO <sub>2</sub>	—	1,99	Альбит	5,6	24,6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,50	13,67	Анортит	28,4	24,2
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,3	0,03	Диопсид	15,7	28,2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,3	2,74	Гиперстен	30,8	2,5
FeO	8,9	11,35	Оливин	17,3	12,1
MnO	0,2	0,22	Магнетит	1,9	4,0
MgO	18,8	6,90	Ильменит	0,1	3,8
CaO	9,7	12,01	Хром	0,4	0,04
Na <sub>2</sub> O	0,7	2,91	Апатит	0,0	0,5
K <sub>2</sub> O	—	0,03			
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	—	0,17			
			Нормативный плагиоклаз		
				$Ab_{17}An_{83}$	$Ab_{35}An_{65}$
			Нормативный оливин		
				$Fo_{80}Fa_{20}$	$Fo_{59}Fa_{41}$
Сумма	100,0	100,20			

\* Рассчитан состав при допущении 45% клинопироксена, 35% граната и 20% ортопироксена. Небольшие количества рутила, апатита и амфибола не учитывались. Необходимо отметить, что наблюдаются значительные вариации в соотношении минералов в пределах тела энстатитового эклогита.

целей настоящего исследования важно, что эти два типа эцлогитов встречаются в пределах одного тела, и может быть допущена возможность их кристаллизации в одинаковых физических условиях.

Пегматитовый эцлогит показывает широкие вариации в количестве граната, пироксена и ортопироксена и валового состава образца, из которого выделялись минералы. В табл. 1 приводится средний модальный состав: 35% граната, 45% клинопироксена и 20% ортопироксена. Дополнительно имеются небольшие количества очень бледно-зеленой паргаситовой роговой обманки, образующей малые неоформленные кристаллы вдоль стыков зерен между гранатом и пироксеном и реже прожилки, секущие большие клинопироксеновые кристаллы. Роговая обманка частично замещает гранат и пироксены и обуславливает присутствие небольшого количества воды. Эта роговая обманка отличается от вторичной зеленой роговой обманки, которая полностью замещает отдельные части эцлогитового тела, образуя псевдоморфозы по пироксену и волокнистые агрегаты на месте граната. Пегматитовый эцлогит содержит также рутил как необычный акцессорный минерал. В среднезернистом эцлогите присутствуют акцессорный рутил, апатит, пирит и халькопирит и незначительно проявлены нефелитовые каймы темно-зеленого амфибола, окружающие пироксен и гранат.

Рассчитанный общий состав породы обр. 2539 не похож на состав какой-либо базальтовой магмы, но, возможно, первоначально представлял аккумулят из базальтовой магмы и состоял главным образом из кальциевого плагиоклаза, оливина и гиперстена. Состав обр. 2544 соответствует слабофракционированному ( $\frac{100 \times \text{Mg}}{\text{Mg} + \text{Fe}} = 52$ ) оливиновому базальту.

Гранат, клинопироксен и ортопироксен были выделены из грубозернистого эцлогита (обр. 2539), гранат и клинопироксен — из среднезернистого эцлогита (обр. 2544). Анализы этих минералов приведены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Составы сосуществующих минералов, выделенных из эцлогитов  
Грутингвааг, Сельджи, Западная Норвегия  
(аналитик А. Дж. Истен)

Компоненты	Обр. 2539		Обр. 2544, клинопирок- сен	Обр. 2539, гранат	Обр. 2544, гранат
	энстатит	клинопиро- ксен			
SiO <sub>2</sub>	56,39	54,60	54,45	40,57	38,23
TiO <sub>2</sub>	0,04	0,03	0,18	0,04	0,18
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,90	2,83	8,24	22,96	20,88
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,04	0,29	0,03	0,41	0,02
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,18	1,12	4,00	1,92	1,26
FeO	0,39	2,07	4,22	14,07	24,73
NiO	—	—	—	—	—
MnO	0,07	0,04	0,02	0,41	0,57
MgO	32,64	15,68	8,89	15,19	4,67
CaO	0,55	21,79	14,52	4,29	9,21
Na <sub>2</sub> O	0,05	1,79	5,21	0,04	0,22
K <sub>2</sub> O	0,003	0,004	0,005	—	0,02
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,04	0,04	0,01	0,03	0,08
С у м м а	100,29	100,28	99,78	99,93	100,07

Компоненты	Обр. 2539		Обр. 2544, клинопироксен	Обр. 2539, гранат	Обр. 2544, гранат
	энстатит	клинопи- роксен			
Количество ионов в пересчете на (0)					
$O^{2-}$	6,000	6,000	6,000	12,000	12,000
Z { Si	1,969	1,973	1,972	2,971	2,992
z Al	0,031	0,027	0,028	0,029	0,008
Y Al	0,007	0,095	0,324	1,952	1,921
Y { Ti	—	—	0,005	0,002	0,008
Cr	0,001	0,008	0,001	0,026	—
y Fe <sup>3+</sup>	0,004	0,030	0,109	0,020	0,071
x Fe <sup>2+</sup>	—	—	—	0,085	0,004
X { Fe <sup>2+</sup>	0,275	0,063	0,118	0,833	1,619
Mn	0,002	0,002	0,001	0,026	0,038
Mg	1,700	0,844	0,480	1,6 0	0,546
Ca	0,021	0,844	0,562	0,335	0,772
Na	—	0,126	0,366	0,003	0,033
ΣZ	2,000	2,000	2,000	3,000	3,000
ΣXY	2,010	2,012	1,977	Y 2,000 X 2,972	2,000
x <sub>Fe/Mg</sub>	0,162	0,075	0,267	0,571	2,97

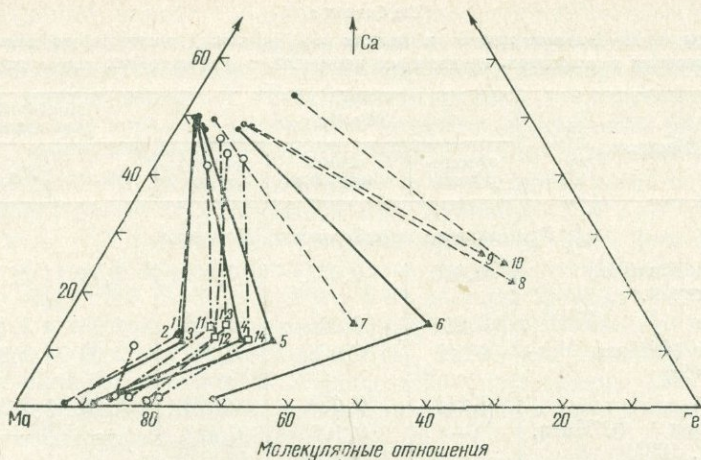
### Минералогия

Клинопироксен обр. 2544 является типичным омфацитом с 25 мол. % жадеита (*Jd*), 11% акмита (*Ac*), 55% диоксида (*Db*) и небольшим количеством гиперстена (*Hy*) — 4% и силиката Чермака (*Ts*) 5%. Сосуществующий гранат богат алмандином ( $Alm_{54}Spess_2Pyr_{18}Gross_{26}$ ).

Обр. 2539 содержит более магнезиальный клинопироксен и гранат, близкие скорее к минералам из линз норвежского эклогита в гранатовом перидотите (Eskola, 1921; O'Hara, Mercy, 1963, чем к эклогитам, залегающим в гнейсовом комплексе. Клинопироксен богат диоксидом ( $Di_{82}Hy_4Ts_{1,5}Ac_4Jd_{8,5}$ ), но отношение жадеита к силикату Чермака типично для эклогитов (White, 1964). Гранат — пироп-альмандиновый ( $Alm_{32}Spess_1Pyr_{56}Gross_{11}$ ), с много более низким содержанием гроссуляра.

Ортопироксен обр. 2539 имеет низкое содержание  $Al_2O_3$  и CaO и напоминает энстатит из энстатитового эклогита Гленельг (O'Hara, 1960) и из норвежских гранатовых перидотитов (O'Hara, Mercy, 1963; Green, Ringwood, 1967<sub>3</sub>). Содержание  $Al_2O_3$  энстатита, сосуществующего с клинопироксеном и богатым пиропом гранатом, было определено экспериментально при высоких давлениях и высоких температурах (Green, Ringwood, 1967<sub>3</sub>); низкое содержание  $Al_2O_3$  в энстатите обр. 2539 указывает на крайне высокое давление при высокой температуре (больше 50 кбар при 1000° C) или на умеренное давление при значительно более низкой температуре. Аналогично, малое содержание  $CaSiO_3$  в твердом растворе ортопироксена и малое содержание (Mg, Fe)  $SiO_3$  в твердом растворе клинопироксена указывает на температуры равновесия клинопироксенов менее 1000° C. Это заключение исходит из данных по твердым растворам в пироксеновых изверженных парах, из изучения энстатит-диоксидовой простой системы при 1 атм и 30 кбар (Boyd, Schairer, 1964; Davis, Boyd, 1966) и из анализов кристаллизации пироксенов из базальтовых пород при высоких давлениях и температуре (Green, Ringwood, 1967).

Распределение Ca, Mg, Fe между гранатом и пироксенами иллюстрируется фиг. 1. Содержание гроссуляра (содержание Ca) в гранатах, сосущест-



Фиг. 1. Диаграмма Ca — Mg — Fe для сосуществующих граната и пироксенов из норвежских эклогитов и гранатовых перидотитов и из включений гранатовых пироксенитов в базальтовых брекчиях

1, 2 — гранатовый перидотит, Алмкловдален (неопубликованные данные Эскола); 3 — эклогит со следами энстатита, линза в гранатовом перидотите, Алмкловдален (неопубликованные данные Эскола); 4 — энстатитовый эклогит, линза в гранатовом перидотите (O'Hara, Meryu, 1963, N 74); 5 — энстатитовый эклогит, Сельджа (см. табл. 2, обр. 2539); 6 — гиперстенный эклогит, Гленельг (O'Hara, 1960, C-8); 7 — эклогит, Силден (Eskola, 1921); 8 — эклогит, Наустдаль, Согрефиорд (Binns, 1967); 9 — эклогит, Сельджа, (см. табл. 2, обр. 2544); 10 — эклогит, Ванельвсдален (Eskola, 1921); 11 — гранатовый пироксенит, Солт Лейк Кратер, Гавайи (Yoder, Tilley, 1962); 12, 14 — гранатовые пироксениты, Солт Лейк Кратер, Гавайи (White, 1966); 13 — гранатовый пироксенит, Атакор, Алжир (Girod, 1967)

вующих с ортопироксенами, ниже, чем содержание в образце эклогита, состоящего из граната и омфацита (Vanno, 1965), но слегка возрастает с увеличением содержания железа. Две ассоциации гранатового перидотита (см. фиг. 1, 1 и 2) содержат гранаты с более высоким содержанием Ca, но эти гранаты заметно богаче хромом (уваровитовый твердый раствор), чем гранаты из энстатитовых эклогитов. Ассоциация 3 представляет эклогитовую линзу в гранатовых перидотитах, и хотя она содержит слишком мало ортопироксена для выделения и анализа, ее гранат беднее кальцием, чем соседние обогащенные хромом гранаты. Образец аналогичного эклогита анализировался из Родауген (Алмкловдален) Эскола и содержит более богатый железом гранат и пироксен, оба почти идентичны минералам ассоциации 4 (см. фиг. 1). В отличие от эклогитов и гранатовых перидотитов глубоко эродированных метаморфических областей парагенезис гранат + ортопироксен + клинопироксен встречается и в ксенолитах гранатовых перидотитов (Yoder, Tilley, 1962), также рассматривавшихся как эклогиты, например, включенные в вулканическую брекцию типа оливнивого нефелинита. Анализы сосуществующих фаз этих включений также нанесены на фиг. 1 (11—14) и образуют обособленную группу. В сравнении с энстатитовыми эклогитами здесь меньшее обогащение железом гранатов. Клинопироксен содержит больше  $(\text{Mg, Fe}) \text{SiO}_3$ , и ортопироксены содержат несколько больше  $\text{CaSiO}_3$ , чем в энстатитовых эклогитах. Пересечения коннод на фиг. 1 подтверждают, что эти два ортопироксен-клинопироксен-гранатовых парагенезиса кристаллизовались в различных физических условиях, и возрастание степени взаимно твердого раствора в пироксенах подтверждает, что эти различия обусловлены в какой-то мере более высокой температурой образования включений гранатового пироксенита. Пироксены последних парагенезисов также отличаются от парагенезисов энстатитовых эклогитов более высокими содержаниями  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (в виде твердого раствора  $(\text{Ca, Mg}) \text{Al}_2\text{SiO}_6$  в обоих пироксенах). Сравнение с экспериментальными данными по базальтам и перидотитам свидетельствует о высоких температурах — 1100—1300° С и давлениях 10—20 кбар.

Таблица 3

Коэффициенты распределения железа и магния  $x_{\text{Fe/Mg}}$  между сосуществующими гранатом и пироксенами в эклогитах, гранатовых перидотитах и гранатовых пироксенитах

№ образца	Местность	$x_{\text{Fe/Mg}}$			Коэффициент распределения		
		ортопироксен	клинопироксен	гранулиты*	$K_{O,C}$	$K_{G,O}$	$K_{G,C}$
<i>Гранатовые перидотиты, Норвегия</i>							
2501	Альмкловдален (не опубл.)	0,093	0,053	0,256	1,76	2,75	4,82
2506	То же	0,081	0,045	0,253	1,79	3,12	5,57
69	То же (O'Hara, Мерсу, 1963)	0,124	0,055	0,357	2,36	2,88	6,48
70	То же	0,111	0,053	0,354	2,10	3,20	6,68
26	Тафиорд (O'Hara, Мерсу, 1963)	—	0,105	0,432	—	—	4,22
<i>Энстатитовый эклогит</i>							
2507	Альмкловдален (не опубл.)	—	0,035	0,269	—	—	7,64
71	То же (O'Hara, Мерсу, 1963)	0,129	0,052	0,414	2,48	3,20	7,95
2539	Сельджи (см. табл. 1)	0,162	0,075	0,571	2,16	3,52	7,61
С8	Гленелг (O'Hara, 1960)	0,463	0,224	1,64	2,06	3,54	7,31
<i>Эклогиты, Норвегия</i>							
2544	Сельджи (см. табл. 1)		0,267	2,97			11,1
	Родхауген (Eskola, 1921)		0,067	0,434			6,51
	Зильден (Eskola, 1921)		0,103	0,985			9,55
	Ванельсдален (Eskola, 1921)		0,449	3,68			8,20
	Наустдаль (Binns, 1967)		0,226	3,70			16,4
<i>Включения гранатовых пироксенитов в базальтах</i>							
	Кратер Солт Лэйк (Yoder, Tilley, 1962)	0,166	0,148	0,339	1,12	2,04	2,29
	То же (White, 1966)	0,200	≤0,20**	0,354	≥0,97	1,77	≥1,71
	То же	0,256	≤0,276**	0,470	≥0,93	1,84	≥1,71
	Этакор (Girod, 1967)	0,242	0,162	0,401	1,49	1,66	2,48

\* При расчете соотношений величина Fe в гранате определялась как общее железо ( $\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+}$ ) в группе X структурной формулы. Анализ на точное содержание  $\text{Fe}^{3+}$  в гранатах затруднен — при растворении граната в ходе анализа невозможно исключить окисление железа.

\*\* Методом электронного микронзонда определено только общее железо;  $\text{Fe}^{3+}$  в акмитовой молекуле должно быть, вероятно, достаточно высоким.

Гранат (G), ортопироксен (O) и клинопироксен (C) являются твердыми растворами с железистыми и магниальными конечными членами, и распределение Mg и Fe между этими фазами должно быть закономерно и зависеть от P — T-условий равновесий. Коэффициент распределения может быть рассчитан для каждой пары ( $K_{O,C}$ ,  $K_{G,O}$ ,  $K_{G,C}$ ):

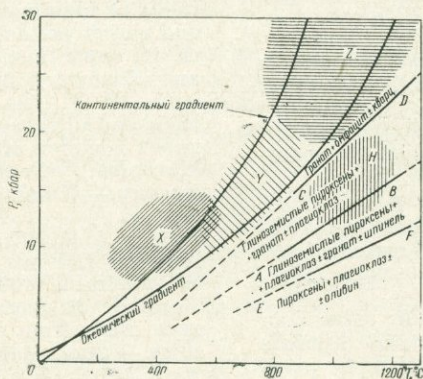
$$K_{G,O} = \frac{(x_{\text{Fe/Mg}})_{\text{гранат}}}{(x_{\text{Fe/Mg}})_{\text{ортопироксен}}} \text{ и т. д.}$$

Рассмотрение данных табл. 3 показывает, что гранатовые перидотиты и энстатитовые эклогиты имеют одинаковые коэффициенты распределения. Гранатовые перидотиты обр. 2501 и 2506 имеют низкую величину  $K_{O,C}$  и  $K_{G,C}$ , что можно связать с обогащением граната и клинопироксена хромом. Группа норвежских эклогитов обнаруживает широкий разброс величины  $K_{G,C}$ , что подтверждает влияние состава на коэффициент распределения. Таким образом, эклогиты обр. 2539 и 2544 в одном и том же теле предположительно достигли равновесия при одинаковых  $P - T$ -условиях, и различие в  $K_{G,C}$  (7,6 и 11,1) должно быть приписано факторам состава, таким, как большая железистость и более высокое содержание жадеита в пироксене обр. 2544. Четыре эклогита из области Нордфиорд имеют величины  $K_{G,C}$  в пределах, указанных Банно и Матцуи (Banno, Matsui, 1965) и Лаврингом и Уайтом (Lavering, White, 1968) для типичных эклогитов амфиболит-гнейсовых областей. Эклогит Ноустдел (Binus, 1967) из Согне-фиода имеет более высокий  $K_{G,C}$ , приближающийся к эклогитам в ассоциации с глаукофановыми сланцами.

Включения гранатового пироксенита в базальте имеют коэффициент распределения, который отчетливо отличается от коэффициента энстатитовых и гранатовых эклогитов. Более низкие величины  $K_{O,C}$  и  $K_{G,C}$  указывают на относительно высокую температуру кристаллизации этих включений. Величины  $K_{O,C}$  близки к таковым дупироксеновых ассоциаций в изверженных породах, а величины  $K_{G,C}$  — эклогитов из кимберлитов.

### Заключение

Энстатитовый эклогит и гранат-омфацитовый эклогит в Сельджи представляют породы основного состава (базальтоидный аккумулят и оливниновый базальт), которые кристаллизовались при высоком давлении, но умеренной температуре. Минералогические данные позволяют отличить эти породы от минеральных ассоциаций, образующихся при низком давлении и высокой температуре в базальтовых брекчиях (трубках), которые хотя и называются эклогитами, но не относятся к эклогитовой фации,



Фиг. 2. Диаграмма, иллюстрирующая область  $P - T$ -кристаллизации различных эклогитов

X — эклогиты в областях глаукофановых сланцев; Y — эклогиты в комплексах амфиболитов и гнейсов, таких, как в Норвегии, ФРГ и Франции; Z — эклогиты в ксенолитах из кимберлитов; H — включения гранатового пироксенита в базальтовых брекчиях.

Границы перехода: CD — гранулита высокого давления в эклогит; AB — гранулита умеренного давления в гранулита высокого давления; EF — гранулита низкого давления в гранулита высокого давления. Все границы по Грину и Рингвуду (Green, Ringwood, 1967<sub>1</sub>). Положения линий геотермических градиентов в области океанов и континентальных районов показаны по Кларку и Рингвуду (Clark, Ringwood, 1964)

согласно определению Уайта, Грина и Рингвуда (White, 1964; Green, Ringwood, 1967<sub>1</sub>). И лучше называть их гранатовыми пироксенитами.

На фиг. 2 показаны экспериментально определенные границы различных гранулитовых ассоциаций и эклогитовой ассоциации (гранат + омфациит + кварц) в базальтовых породах. Диаграмма позволяет определить область кристаллизации эклогитов в глаукофановых сланцах (X) и эклогитов в районах распространения амфиболитов и гнейсов (Y). Эклогиты, описанные в этой статье, кристаллизовались в области Y при температурах 600—700° C и давлениях, близких к 10 кбар. Область кристаллизации эклогитов, находящихся в кимберлитовых трубках (Z), и области кристаллизации гранат-пироксенитов включений (H) (Green, 1966; Lovering, White, 1968) также показаны.

Предполагается, что эклогиты группы Y устойчивы при этих P — T-условиях только в отсутствие воды. Если вода находится в избытке, тогда возникают амфиболиты или гранатовые амфиболиты. В этом норвежском обнажении изменение краевых частей большинства эклогитовых линз в амфиболит происходило при избытке воды и, возможно, не является регрессивным метаморфизмом в обычном смысле, предполагающем преобразование высокотемпературных метаморфических ассоциаций в низкотемпературные ассоциации. Эклогиты представляют собой первоначально сухие породы (базальты, базальтические аккумуляты), которые метаморфизовались в глубинных условиях без избытка воды.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Banno S. Effect of jadeite component on the paragenesis of eclogitic rocks.— Earth and Planetary Sci. Letters, 1967, 2.
- Banno S., Matsui Y. Eclogite types and partition of Mg, Fe and Mn between clinopyroxene and garnet.— Proc. Japan Acad., 1965, 41.
- Binns R. A. Barroisite-bearing eclogite from Naustdal. Sogn og Fjordane, Norway.— J. Petrol., 1967, 8.
- Boyd F. R., Schairer J. F. The system  $MgSiO_3$  —  $CaMgSi_2O_6$ .— J. Petrol., 1964, 5.
- Clark S. P., Ringwood A. E. Density distribution and constitution of the mantle.— Rev. Geophys., 1964, 2.
- Coleman R. G., Lee D. E., Beatty I. B., Brannock W. W. Eclogites and eclogites, their differences and similarities.— Bull. Geol. Soc. America, 1965, 76.
- Davis B. T. C., Boyd F. R. The join  $Mg_2Si_2O_6$  —  $CaMgSi_2O_6$  at 30 kilobars pressure and its application to pyroxenes from kimberlites.— J. Geophys. Res., 1966, 71.
- Eskola P. On the eclogites of Norway. Skr. Norske vidensk. akad. kl., 1921.
- Girod M. Données pétrographiques sur des pyroxenolites à grenat en enclaves dans des basaltes du Hoggar (Sahara Central).— Bull. Soc. franç. Mineral. et cristallogr., 1967, 90.
- Green D. H. The origin of the «eclogites» from Salt Lake Crater, Hawaii.— Earth and Planetary Sci. Letters, 1966, 1.
- Green D. H., Ringwood A. E. An experimental investigation of the gabbro to eclogite transformation and its petrologic applications.— Geochim. et cosmochim. acta, 1967<sub>1</sub>, 31.
- Green D. H., Ringwood A. E. Genesis of basaltic magmas.— Contribs. Mineral. Petrol., 1967<sub>2</sub>, 15.
- Green D. N., Ringwood A. E. The stability fields of aluminous pyroxene peridotite and garnet peridotite and their relevance in upper mantle structure.— Earth and Planetary Sci. Letters, 1967, 3.
- Lappin M. A. The field relationships of basic and ultrabasic masses in the basal gneiss complex of Statlandet and Almkløvdalen, Nordfiord, Southwestern Norway.— Norsk geol. tidsskr., 1966, 46.
- Lovering J. F., White A. J. R. Inclusions from the Delegate Breccia Pipes, N. S. W. Australia, 1968 (in preparation).
- O'Hara M. J. A garnet-hornblende-pyroxene rock from Glenelg, Invernesshire.— Geol. Mag., 1960, 97.
- O'Hara M. J., Mercy E. L. P. Petrology and petrogenesis of some garnetiferous peridotites.— Trans. Roy. Soc. Edinburgh, 1963, 45.
- White A. J. R. Clinopyroxenes from eclogites and basic granulites.— Amer. Mineralogist, 1964, 49.
- White R. W. Ultramafic inclusions in basaltic rocks from Hawaii.— Contribs. Mineral. Petrol., 1966, 12.
- Yoder H. S., Tilley C. E. Origin of basalt magma: an experimental study of natural and synthetic rock systems.— J. Petrol., 1962, 3.

В. В. ДОЛИВО-ДОБРОВОЛЬСКИЙ

*Ленинградский горный институт*

## СИСТЕМА $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ И ПОДВИЖНОСТЬ ЩЕЛОЧЕЙ ПРИ МАГМАТИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЯХ

Установление Д. С. Коржинским (1946) принципа подвижности щелочей при магматических явлениях позволило дать рациональное объяснение многим особенностям минерального состава магматических пород, оставшимся до этого времени не вполне понятными. К таким особенностям, послужившим Д. С. Коржинскому основой для заключения о подвижном поведении щелочей, относится прежде всего меньшее число сосуществующих минералов в магматических породах, по сравнению с числом компонентов.

Уменьшение числа минеральных фаз ранее объяснялось обычно (а иногда и сейчас объясняется) только за счет образования твердых растворов, за счет переменности состава породообразующих минералов. Однако, если такое объяснение может в известной мере нас удовлетворить в случае магматических пород основного и ультраосновного состава, то для пород, содержащих существенные количества  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{O}$ , оно явно недостаточно. Минеральные парагенезисы гранитоидов, например, даже с учетом наблюдаемых изоморфных замещений соответствуют вполне определенным количественным соотношениям содержания щелочей и содержания других компонентов.

Сказанное очень наглядно выступает при рассмотрении «остаточной системы» Боуэна  $\text{NaAlSiO}_4 - \text{KAlSiO}_4 - \text{SiO}_2$ , минеральные фазы в которой представлены, кроме кремнезема, алюмосиликатами щелочей, так что отношение атомных количеств щелочных металлов и алюминия всегда сохраняется равным 1 : 1. Трудно себе представить какой-либо иной фактор, кроме подвижного поведения щелочей, который бы мог вызвать именно такое изменение состава магматического расплава в ходе процессов ранней кристаллизации и дифференциации, которое бы обеспечило образование остаточного расплава с точно требуемым соотношением щелочей и алюминия. Кристаллизация в замкнутой системе, во всяком случае практически, не может привести к подобному результату. Это хорошо видно хотя бы из рассмотрения процессов кристаллизации в системах  $\text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  и  $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  (Schairer, Bowen, 1955, 1956), в которых уже незначительный первоначальный избыток атомных количеств щелочных металлов над алюминием приводит к образованию остаточных расплавов, из которых кристаллизуются силикаты калия или натрия, не встречающиеся в магматических породах. Очень существенно при этом указание О. Ф. Таттла (1961) на то, что избыток щелочей над алюминием в кислых породах (выражающийся в появлении нормативных эгирина и щелочных метасиликатов при пересчете анализа по системе CIPW) гораздо более обычен в риолитах, содержащих нераскристаллизованное стекло, нежели в полнокристаллических гранитах. В то же время нельзя, конечно, согласиться с мнением Таттла, что первоначально кристаллизовавшиеся из гранитного расплава силикаты щелочей были затем удалены в процессе выветривания — микроскопическое изучение гранитов со всей

определенностью говорит против такого предположения. Рациональное объяснение дается лишь подвижным поведением щелочей, при котором их химический потенциал не поднимается до величины, необходимой для начала кристаллизации силикатов Na и K; избыток щелочей, накапливающихся в остаточной жидкости, выносятся в форме растворимых соединений (играющих роль «особых компонентов» системы смешанного типа В. А. Николаева) послемагматическими растворами<sup>1</sup>.

В несколько ином положении находятся щелочные магматические породы агпаитового ряда, в которых наблюдающийся избыток щелочей над алюминием связан с вхождением натрия в состав цветных минералов (появление параметра  $\bar{c}$  при пересчете анализа по методу А. Н. Заварицкого). На первый взгляд может показаться, что в подобных горных породах содержание щелочей (в частности,  $\text{Na}_2\text{O}$ ) может являться независимым фактором равновесия — количество избыточного  $\text{Na}_2\text{O}$  в расплаве определит количество образующегося эгирина (или щелочного амфибола), который в агпаитовых нефелиновых сиенитах выделяется в существенных количествах на последних стадиях кристаллизации. Более подробное рассмотрение показывает, однако, что и при кристаллизации агпаитовых пород независимым фактором равновесия является не содержание щелочей, а их химический потенциал, т. е. кристаллизация происходит в относительно открытой системе при подвижном поведении щелочей.

Для понимания процессов кристаллизации расплавов, дающих при затвердевании щелочные породы, очень большое значение имеет изученная недавно четвертая система  $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  (Bailey, Schairer, 1966). Среди твердых фаз, кристаллизующихся из принадлежащих к этой системе расплавов, наряду с обычными породообразующими минералами — кварцем, альбитом, нефелином, эгирином — встречаются такие соединения, которые никогда не наблюдаются в составе изверженных пород ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Na}_5\text{FeSi}_4\text{O}_{12}$  и др.). Наиболее петрологически интересная часть системы — тетраэдр  $\text{NaAlSiO}_4 - \text{NaFeSi}_2\text{O}_6 - \text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2$  и прилегающие к нему области (фиг. 1). Указанный тетраэдр разделяется плоскостью  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 - \text{NaFeSi}_2\text{O}_6 - \text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  на два малых тетраэдра:  $\text{NaAlSiO}_4 - \text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 - \text{NaFeSi}_2\text{O}_6$  и  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 - \text{NaFeSi}_2\text{O}_6 - \text{SiO}_2$ , отвечающих ненасыщенным и насыщенным кремнеземом составам (фиг. 2). Пути кристаллизации расплавов, попадающих в эти малые тетраэдры, заканчиваются в эвтектических точках А и В, в которых наряду с альбитом, эгирином и нефелином (точка А) или кварцем (точка В) кристаллизуется также дисиликат натрия  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ . Равновесная кристаллизация расплавов, фигуративные точки которых попадают в плоскость треугольника нефелин — эгирин — кремнезем (а также более богатых  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  расплавов, попадающих в смежные с изображенными на фиг. 2 тетраэдры эгирин — альбит — нефелин — гематит и эгирин — альбит — кремнезем — гематит, см. фиг. 3), заканчивается в реакционных точках Е или D. Но даже и для таких расплавов процессы фракционирования (отделения ранее выкристаллизовавшегося гематита) и связанного с ним прекращения реакции в точке Е (или D — для насыщенных кремнеземом расплавов) приводят к достижению остаточным расплавом четверной эвтектики и кристаллизации  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ .

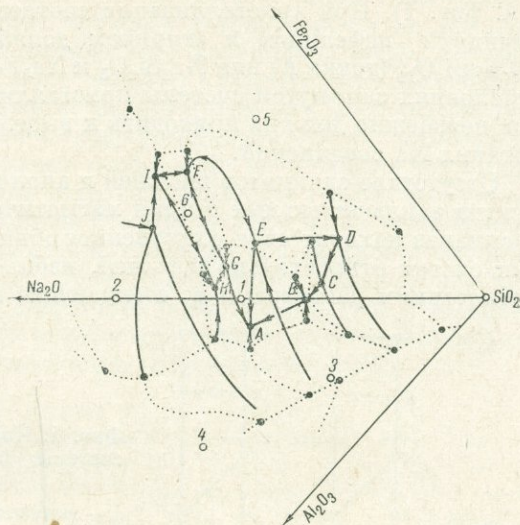
При рассмотрении возможных путей кристаллизации ультращелочных расплавов, из которых могут кристаллизоваться резко недосыщенные  $\text{SiO}_2$  бесполовошпатовые породы ряда уррита — ийолита — мельтейгита, существенное значение приобретают эвтектические точки F и G, располагающиеся вне тетраэдра  $\text{NaAlSiO}_4 - \text{NaFeSi}_2\text{O}_6 - \text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2$

<sup>1</sup> Возможно, что сходными причинами объясняется и отсутствие портландита в карбонатах, на что уже неоднократно обращалось внимание. Кальций может играть здесь ту же роль, что и щелочи в гранитных остаточных расплавах.

Фиг. 1. Часть системы  $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  (Bailey, Schairer, 1966)

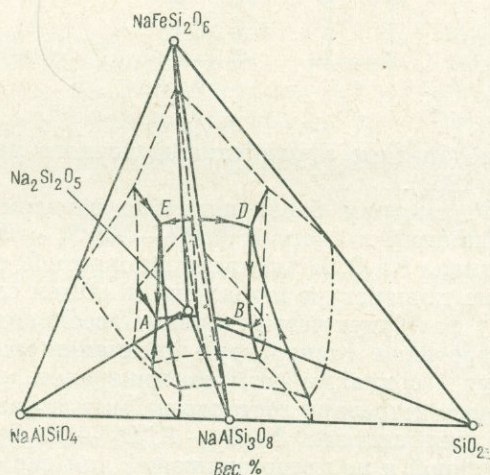
Сплошные линии — кривые, отвечающие равновесиям расплава с тремя твердыми фазами; пунктирные кривые, отвечающие равновесиям расплава с двумя твердыми фазами в крайних системах  $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  и  $\text{Na}_2\text{O} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ . А, В, F, G, H, I — эвтектические точки; D, E — реакционные точки; C, J — точки, соответствующие полиморфным превращениям

Составы: 1 —  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ; 2 —  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ; 3 —  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ; 4 —  $\text{NaAlSiO}_4$ ; 5 —  $\text{NaFe}_2\text{O}_6$ ; 6 —  $\text{Na}_3\text{FeSi}_4\text{O}_{12}$ .



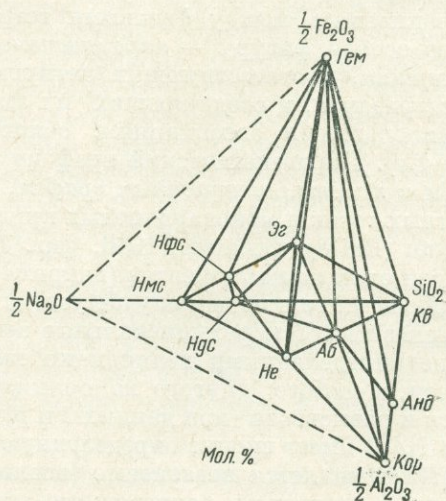
Фиг. 2. Тетраэдр  $\text{NaAlSiO}_4 - \text{NaFeSi}_2\text{O}_6 - \text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2$  в системе  $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ . Полиморфное превращение кварц  $\rightleftharpoons$  тридимит на диаграмме отражено

Обозначения те же, что и на фиг. 1



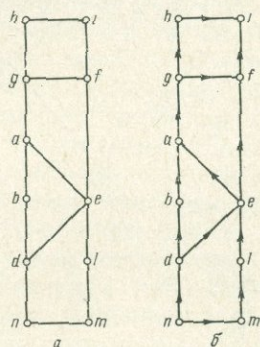
Фиг. 3. Разбивка основного тетраэдра системы  $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  на фазовые тетраэдры

Аб — альбит  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ; Анд — андалузит  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ ; Гем — гематит  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; Кв — кварц  $\text{SiO}_2$ ; Кор — корунд  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; Ндс —  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ; Не — нефелин  $\text{NaAlSiO}_4$ ; Нмс —  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ; Нфс —  $\text{Na}_3\text{FeSi}_4\text{O}_{12}$ ; Эг — эгирин  $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$



(см. фиг. 1). При кристаллизации соответствующих остаточных расплавов наряду с нефелином и эгирином должны выделиться также гематит и  $\text{Na}_5\text{FeSi}_4\text{O}_{12}$  (точка *F*) или  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  и  $\text{Na}_5\text{FeSi}_4\text{O}_{12}$  (точка *G*). Таким образом, в условиях замкнутой системы кристаллизация соответствующих расплавов неизбежно должна приводить к выделению на конечных этапах весьма богатых *Na* соединений.

Отсутствие силикатов щелочей и аналогичных им минералов среди продуктов заключительных стадий магматической кристаллизации щелочных расплавов находит свое естественное объяснение в открытости магматических систем относительно щелочей, избыток которых выносится послемагматическими растворами во вмещающие породы, где они могут вызывать



Фиг. 4. Парагенетический граф для системы  $\text{Na}_2\text{O}_5 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

*a* — неориентированный граф; *б* — граф, ориентированный по  $\mu_{\text{Na}_2\text{O}}$  (объяснения в тексте)

разнообразные проявления щелочного метасоматоза (Саранчина, Шинкарев, 1967).

Рассмотрим более подробно зависимость устойчивости минеральных ассоциаций в системе  $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  от химического потенциала  $\text{Na}_2\text{O}$ . В четырехкомпонентной системе при заданных независимо извне температуре и давлении в общем случае устойчивыми согласно правилу фаз будут четырехфазные ассоциации; при давлении 1 атм и температуре ниже температуры окончания магматической кристаллизации это будут ассоциации четырех минералов, определяемые триангуляцией основного тетраэдра составов на малые фазовые тетраэдры. Такие ассоциации для системы  $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  (за исключением малоизученной и не представляющей для нас особого интереса части, прилегающей к грани  $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$  основного тетраэдра) представлены на фиг. 3.

Взаимосвязь между фазовыми тетраэдрами можно отобразить с помощью особой фигуры — *парагенетического графа*, состоящего из точек, или *вершин*, соответствующих четырехминеральным ассоциациям фазовых тетраэдров, и соединяющих их линий, или *ребер*, соответствующих трехминеральным ассоциациям, общим для двух смежных тетраэдров (фиг. 4, *a*). Парагенетический граф по своей структуре в известной мере сходен с *кристаллизационным графом*, отображающим взаимосвязь инвариантных точек и моновариантных кривых равновесия в процессе кристаллизации (Bailey, Schairee, 1966, фиг. 15).

Если один из компонентов (например,  $\text{Na}_2\text{O}$ ) ведет себя вполне подвижным образом, то в общем случае устойчивы будут только трехминеральные парагенезисы. Четырехминеральные ассоциации будут характеризоваться вполне определенными величинами химического потенциала  $\text{Na}_2\text{O}$  (как, впрочем, и любого другого компонента), т. е., иначе говоря, могут находиться в равновесии (при данных *t* и *p*) лишь с раствором, в котором активность  $\text{Na}_2\text{O}$  имеет вполне определенную величину. Если химический потенциал  $\text{Na}_2\text{O}$  является независимо (извне) заданным параметром, то в ходе реакции с раствором, сопровождающейся привнесом или выносом  $\text{Na}_2\text{O}$ ,

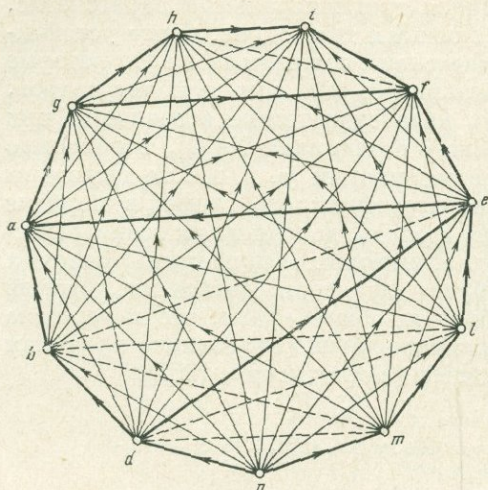
один из минералов исчезает. Оставшийся трехминеральный парагенезис, соответствующий общей грани двух смежных тетраэдров, будет устойчивым в пределах таких значений химического потенциала  $\text{Na}_2\text{O}$ , которые колеблются между величинами, характерными для этих двух тетраэдров. Для того чтобы вывести возможные парагенетические ассоциации при различных величинах  $\mu_{\text{Na}_2\text{O}}$  (химического потенциала  $\text{Na}_2\text{O}$ ), необходимо расположить все четырехминеральные ассоциации (т. е. малые тетраэдры или соответствующие им вершины парагенетического графа) в порядке возрастания  $\mu_{\text{Na}_2\text{O}}$ . Частично это можно сделать, исходя из их геометрического положения. Из двух смежных (т. е. имеющих общую грань) фазовых тетраэдров большей величиной  $\mu_{\text{Na}_2\text{O}}$  будет характеризоваться тот, который располагается по ту же сторону плоскости общей грани, что и вершина  $\text{Na}_2\text{O}$  основного тетраэдра. Это правило совершенно аналогично правилам для систем с меньшим числом компонентов (Коржинский, 1957).

Т а б л и ц а 1  
Фазовые реакции с участием  $\text{Na}_2\text{O}$  в системе  $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$   
(см. фиг. 3 и 4)

Фазовый тетраэдр	Сосуществующие твердые фазы	Фазовая реакция	$-\Delta Z_{\text{ТВ}}$ , ккал/моль
<i>a</i>	<i>He</i> + <i>Ab</i> + <i>Эг</i> + <i>Ндс</i>	$\text{Ab} + (\text{Na}_2\text{O}) \rightleftharpoons \text{He} + \text{Hдс}$	150,5
<i>b</i>	<i>Кв</i> + <i>Ab</i> + <i>Эг</i> + <i>Ндс</i>	$2 \text{Кв} + (\text{Na}_2\text{O}) \rightleftharpoons \text{Hдс}$	156,6
<i>d</i>	<i>Кв</i> + <i>Ab</i> + <i>Эг</i> + <i>Гем</i>	$4 \text{Кв} + \text{Гем} + (\text{Na}_2\text{O}) \rightleftharpoons 2 \text{Эг}$	(170,3)
<i>e</i>	<i>He</i> + <i>Ab</i> + <i>Эг</i> + <i>Гем</i>	$2 \text{Ab} + \text{Гем} + (\text{Na}_2\text{O}) \rightleftharpoons 2 \text{He} + 2 \text{Эг}$	(158,1)
<i>f</i>	<i>He</i> + <i>Эг</i> + <i>Гем</i> + <i>Нфс</i>	$\frac{4}{3} \text{Эг} + (\text{Na}_2\text{O}) \rightleftharpoons \frac{2}{3} \text{Нфс} + \frac{1}{3} \text{Гем}$	(145,7)
<i>g</i>	<i>He</i> + <i>Эг</i> + <i>Ндс</i> + <i>Нфс</i>	$\text{Hдс} + \text{Эг} + (\text{Na}_2\text{O}) \rightleftharpoons \text{Нфс}$	(147,1)
<i>h</i>	<i>He</i> + <i>Нмс</i> + <i>Ндс</i> + <i>Нфс</i>	$\text{Hдс} + (\text{Na}_2\text{O}) \rightleftharpoons 2 \text{Нмс}$	140,6
<i>i</i>	<i>He</i> + <i>Гем</i> + <i>Нмс</i> + <i>Нфс</i>	$\frac{2}{3} \text{Нфс} + (\text{Na}_2\text{O}) \rightleftharpoons \frac{8}{3} \text{Нмс} + \frac{1}{3} \text{Гем}$	(137,0)
<i>l</i>	<i>He</i> + <i>Ab</i> + <i>Гем</i> + <i>Кор</i>	$\text{Ab} + \text{Кор} + (\text{Na}_2\text{O}) \rightleftharpoons 3 \text{He}$	159,1
<i>m</i>	<i>Ab</i> + <i>Гем</i> + <i>Анд</i> + <i>Кор</i>	$6 \text{Анд} + (\text{Na}_2\text{O}) \rightleftharpoons 5 \text{Кор} + 2 \text{Ab}$	170,6
<i>n</i>	<i>Ab</i> + <i>Гем</i> + <i>Анд</i> + <i>Кв</i>	$5 \text{Кв} + \text{Анд} + (\text{Na}_2\text{O}) \rightleftharpoons 2 \text{Ab}$	176,3

Можно вместо геометрического построения воспользоваться уравнением фазовой реакции минералов с раствором, содержащим  $\text{Na}_2\text{O}$  (табл. 1). Минеральная ассоциация, образующаяся при привносе  $\text{Na}_2\text{O}$  и соответствующая правой части написанных уравнений, остается устойчивой при больших величинах  $\mu_{\text{Na}_2\text{O}}$ , и, наоборот, ассоциация, соответствующая левой части уравнения, устойчива при меньших величинах  $\mu_{\text{Na}_2\text{O}}$ . Например, два фазовых тетраэдра *a* и *b* являются смежными, имея общую грань *Ab* — *Эг* — *Ндс*. Нефелин, являющийся четвертым минералом тетраэдра *a*, образуется при привносе  $\text{Na}_2\text{O}$  (реакция *a*), кварц (четвертый в тетраэдре *b*) образуется при выносе  $\text{Na}_2\text{O}$  (реакция *b*); отсюда фазовый тетраэдр *a* (*He* + *Ab* + *Эг* + *Ндс*) характеризуется большей величиной  $\mu_{\text{Na}_2\text{O}}$ , нежели тетраэдр *b* (*Кв* + *Ab* + *Эг* + *Ндс*).

Результаты применения подобных приемов можно отобразить на парагенетическом графе, придав каждому ребру графа направление, соответствующее увеличению  $\mu_{\text{Na}_2\text{O}}$ . В итоге получим ориентированный парагенетический граф, в данном случае — ориентированный по  $\mu_{\text{Na}_2\text{O}}$  (см. фиг. 4, б). Полученный ориентированный граф можно дополнить «закрывающими» ребрами: например, из того, что  $\mu_{\text{Na}_2\text{O}}^a > \mu_{\text{Na}_2\text{O}}^b$  и  $\mu_{\text{Na}_2\text{O}}^b > \mu_{\text{Na}_2\text{O}}^d$ , обязательно следует  $\mu_{\text{Na}_2\text{O}}^a > \mu_{\text{Na}_2\text{O}}^d$  («транзитивность»), и вершины *d* и *a*, представляю-



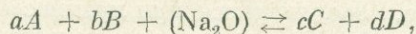
Фиг. 5. Транзитивное замыкание парагенетического графа, изображенного на фиг. 4, б

Жирные линии — исходный парагенетический граф; пунктирные — ребра, дополняющие транзитивное замыкание до полного графа (объяснения в тексте)

щие собой начало и конец ориентированной «элементарной цепи»  $d \rightarrow b \rightarrow a$ , можно соединить замыкающим ребром  $d \rightarrow a$ . Если дополнить ориентированный парагенетический граф всеми возможными замыкающими ребрами, образуется новый ориентированный граф (фиг. 5), называемый «транзитивным замыканием» первоначального графа (Оре, 1965).

Если бы полученное транзитивное замыкание представляло собой полный граф (т. е. такой, любые две вершины которого соединены ребром), в нем можно было бы определить последовательный порядок всех его вершин, иначе говоря, найти ориентированную «элементарную цепь», проходящую через все его вершины. Но полученный нами граф не является полным — в нем не хватает шести ребер ( $hj$ ,  $be$ ,  $bl$ ,  $bm$ ,  $dl$ ,  $dm$ ). Это обстоятельство показывает, что в рассматриваемом случае знания составов фаз и разбивки на фазовые тетраэдры недостаточно, чтобы однозначно расположить все фазовые тетраэдры (вершины парагенетического графа) в порядке возрастания  $\mu_{\text{Na}_2\text{O}}$ .

Та же задача расположения фазовых тетраэдров в ряд по возрастанию  $\mu_{\text{Na}_2\text{O}}$  может быть в принципе полностью решена, исходя из термодинамических констант минералов, участвующих в соответствующих реакциях. Если уравнение фазовой реакции для некоторого фазового тетраэдра  $q$  при данных постоянных  $t$  и  $p$  имеет вид



где  $A, B, C, D$  — твердые фазы (минералы), то из выражений, определяющих константу равновесия реакции:

$$K_a^q = \frac{1}{a_{\text{Na}_2\text{O}}},$$

$$\Delta Z^q = -RT \ln K_a^q,$$

имеем:

$$\Delta Z^q = RT \ln a_{\text{Na}_2\text{O}},$$

где  $a_{\text{Na}_2\text{O}}$  — активность  $\text{Na}_2\text{O}$  в растворе, а  $\Delta Z^q$  — приращение изобарного потенциала в реакции  $q$ .

Отсюда химический потенциал  $\text{Na}_2\text{O}$  для фазового тетраэдра  $q$  будет равен

$$\mu_{\text{Na}_2\text{O}}^q = \mu_{\text{Na}_2\text{O}}^0 + RT \ln a_{\text{Na}_2\text{O}} = \mu_{\text{Na}_2\text{O}}^0 + \Delta Z^q,$$

где  $\mu_{\text{Na}_2\text{O}}^0$  — неопределенная постоянная, равная химическому потенциалу  $\text{Na}_2\text{O}$  в гипотетическом растворе с  $a_{\text{Na}_2\text{O}} = 1$ . Величину  $\Delta Z^q$  удобно представить в виде разности  $\Delta Z_{\text{ТВ}}^q - \Delta Z_{\text{Na}_2\text{O}}^0$ , первый член которой равен  $(c\Delta Z_C^0 + d\Delta Z_D^0) - (a\Delta Z_A^0 + b\Delta Z_B^0)$ , т. е. разности изобарных потенциалов образования из элементов твердых продуктов реакции и твердых исходных веществ, а второй член представляет собой изобарный потенциал образования из элементов  $\text{Na}_2\text{O}$  в состоянии гипотетического раствора с  $a_{\text{Na}_2\text{O}} = 1$ . Тогда

$$\mu_{\text{Na}_2\text{O}}^q = \Delta Z_{\text{ТВ}}^q + (\mu_{\text{Na}_2\text{O}}^0 - \Delta Z_{\text{Na}_2\text{O}}^0) = \Delta Z_{\text{ТВ}}^q + k.$$

При постоянных  $t$  и  $p$  неопределенная величина  $k$  имеет одно и то же значение для каждой из рассматриваемых реакций (при расчете на 1 моль  $\text{Na}_2\text{O}$ ), откуда для любых двух реакций  $q$  и  $r$  имеем:

$$\mu_{\text{Na}_2\text{O}}^q - \mu_{\text{Na}_2\text{O}}^r = \Delta Z_{\text{ТВ}}^q - \Delta Z_{\text{ТВ}}^r,$$

что дает возможность количественного сравнения  $\mu_{\text{Na}_2\text{O}}$ , соответствующих всем фазовым тетраэдрам.

Мы ограничимся здесь расчетом  $\Delta Z_{\text{ТВ}}$  только для стандартных условий ( $t = 25^\circ \text{C}$ ,  $p = 1 \text{ атм}$ ), поскольку, с одной стороны, не для всех фаз имеются достаточно надежные данные по теплоемкостям и, с другой стороны, те изменения, которые могут возникнуть при переходе к иной температуре, не должны существенно повлиять на принципиальные выводы.

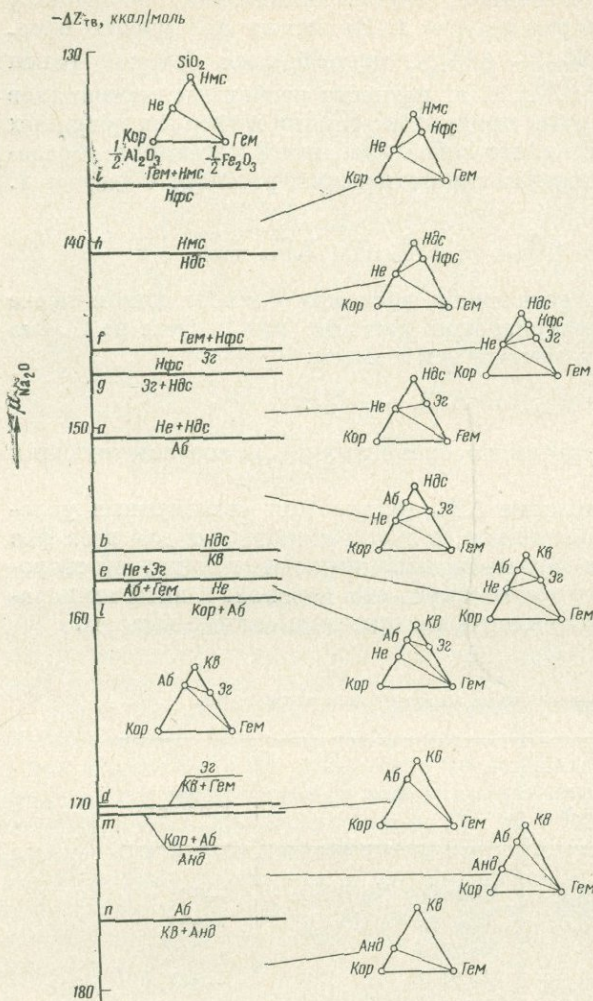
Таблица 2

Величина  $\Delta Z_{298}^0$  образования из элементов для твердых фаз

Фаза	$\Delta Z_{298}^0$ , ккал/моль	Фаза	$\Delta Z_{298}^0$ , ккал/моль
Кварц $\text{SiO}_2$	-192,4	Нефелин $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	-463,4
Корунд $\text{Al}_2\text{O}_3$	-376,77	Альбит $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	-854,3
Гематит $\text{Fe}_2\text{O}_3$	-177,1	$\text{Na}_2\text{SiO}_3$	-341,0
Андалузит $\text{Al}_2\text{SiO}_5$	-570,3	$\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	-541,4

Необходимые для расчета величины  $\Delta Z_{298}^0$  минералов (табл. 2) в основном взяты из таблицы, помещенной в работе В. А. Николаева и В. В. Дольво-Добровольского (1961). Для силикатов в настоящее время обычно приводятся несколько иные величины изобарного потенциала образования из элементов, основанные на новых данных для  $\Delta Z_{298}^0$  кремнезема (см., например, Бабушкин и др., 1965), но при расчете  $\Delta Z_{\text{ТВ}}$  это не имеет никакого значения. Для андалузита приведенное в табл. 2 значение  $\Delta Z_{298}^0$  рассчитано, исходя из величины  $-1,175 \text{ ккал/моль}$  для  $\Delta Z_{298}^0$  образования из окислов (Waldbaum, 1965). Для эгирина и  $\text{Na}_5\text{FeSi}_4\text{O}_{12}$  величины  $\Delta Z_{298}^0$  пока неизвестны.

В последней колонке табл. 1 приведены величины  $\Delta Z_{\text{ТВ}}$ , которые для реакций  $a, b, h, l, m$  и  $n$  вычислены непосредственно по данным табл. 2. Величину  $\Delta Z_{\text{ТВ}}$  реакций с участием эгирина ( $d$  и  $e$ ) можно оценить следующим образом. Из фиг. 5 следует, что  $\mu_{\text{Na}_2\text{O}}^e < \mu_{\text{Na}_2\text{O}}^a < \mu_{\text{Na}_2\text{O}}^b$ , откуда  $-159,1 \text{ ккал} < \Delta Z_{\text{ТВ}}^e < -150,5 \text{ ккал}$ . Этому соответствует  $\Delta Z_{298}^0$  эгирина в пределах от  $-559,0$  до  $-554,7 \text{ ккал/моль}$ . Но исходя из наблюдаемых в природе парагенетических минеральных ассоциаций, с большой долей



Фиг. 6. Парагенетическая диаграмма для системы  $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

ний находим для того же соединения  $\Delta Z_{298}^0 < [\Delta Z_{298}^0 (\text{Гем}) + 3\Delta Z_{298}^0 (\text{Нфс}) - \Delta Z_{298}^0 (\text{Эг})]$  или  $\Delta Z_{298}^0 < -1242,8$  ккал/моль. Таким образом, для  $\text{Na}_5\text{FeSi}_4\text{O}_{12}$  приближенно можно принять  $\Delta Z_{298}^0 = -1247 \pm 5$  ккал/моль и, исходя из этой величины, вычислить  $\Delta Z_{ТВ}^0$  для реакций *f*, *g* и *i*.

Окончательные результаты расчетов представлены на фиг. 6 в виде парагенетической диаграммы, отображающей зависимость минеральных парагенезисов в системе  $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  от химического потенциала  $\text{Na}_2\text{O}$ . Поскольку рассмотрение намеренно ограничивается рамками указанной системы, на диаграмме не находят отражения минералы, содержащиеся в своем составе другие компоненты (анальцит, натролит, содалит, щелочные амфиболы и т. п.). Диаграмма носит предварительный характер, и в дальнейшем, с уточнением термических констант минералов, может

<sup>1</sup> Считая  $\Delta Z_{298}^0$  кварца равным  $-192,4$  ккал/моль. Принимая для кварца  $\Delta Z_{298}^0 = -204,75$  ккал/моль (Бабушкин и др., 1965), получим для эгирина  $\Delta Z_{298}^0 = -583,2$  ккал/моль, что в общем не слишком сильно отличается от величины, рассчитанной Ф. А. Летниковым (1965) совершенно иным методом.

вероятности можно полагать, что  $\mu_{\text{Na}_2\text{O}}^b > \mu_{\text{Na}_2\text{O}}^e$ , в противном случае ассоциация нефелин + эгирин (в ненасыщенных  $\text{SiO}_2$  породах) могла бы быть устойчивой лишь при таких значениях  $\mu_{\text{Na}_2\text{O}}$ , при которых кварц перестает быть устойчивым даже в насыщенных  $\text{SiO}_2$  породах. Это еще сужает пределы вероятных значений  $\Delta Z_{298}^0$  эгирина — из последнего неравенства получаем  $\Delta Z_{ТВ}^e < -156,6$  ккал и пределы значений  $\Delta Z_{298}^0$  для эгирина от  $-559,0$  до  $-557,75$  ккал/моль. Приближенно можно принять для эгирина  $\Delta Z_{298}^0 = -558,5 \pm 1$  ккал/моль<sup>1</sup>. Рассчитанные на основе этой величины значения  $\Delta Z_{ТВ}$  для реакций *d* и *e* приведены в табл. 1.

Аналогично оцениваем величину  $\Delta Z_{298}^0$  для  $\text{Na}_5\text{FeSi}_4\text{O}_{12}$ , исходя из неравенств  $\mu_{\text{Na}_2\text{O}}^g > \mu_{\text{Na}_2\text{O}}^a$  и  $\mu_{\text{Na}_2\text{O}}^f > \mu_{\text{Na}_2\text{O}}^g$  (см. фиг. 5). Из первого неравенства непосредственно находим  $\Delta Z_{ТВ}^g > -150,5$  ккал, откуда для  $\text{Na}_5\text{FeSi}_4\text{O}_{12}$   $\Delta Z_{298}^0 > -1250,4$  ккал/моль. Из второго неравенства путем простых преобразова-

оказаться необходимым внести в нее некоторые коррективы. В частности, возможно, что значение  $\Delta Z_{298}^0$  андалузита окажется несколько большим по абсолютной величине, нежели принято при расчете, так что разложение андалузита <sup>1</sup> (реакция *m*) будет происходить при большей величине  $\mu_{\text{Na}_2\text{O}}$ , нежели реакция *d*.

Парагенетическая диаграмма показывает, что многие обычные в горных породах ассоциации породообразующих минералов оказываются устойчивыми лишь в относительно узких пределах значений химического потенциала  $\text{Na}_2\text{O}$ . Например, обычная для нефелиновых сиенитов ассоциация нефелин — альбит — эгирин устойчива и может образоваться лишь если  $\mu_{\text{Na}_2\text{O}}$  не выходит за пределы значений, отвечающих реакциям *e* и *a*; ассоциация альбит — эгирин — кварц щелочных натровых гранитов устойчива только при  $\mu_{\text{Na}_2\text{O}}$ , заключенном между  $\mu_{\text{Na}_2\text{O}}^d$  и  $\mu_{\text{Na}_2\text{O}}^b$ . Тишина для вторичных кварцитов, но весьма редкая в магматических породах ассоциация андалузит — кварц устойчива лишь при  $\mu_{\text{Na}_2\text{O}}$ , меньшем, нежели  $\mu_{\text{Na}_2\text{O}}^n$ . Кристаллизующиеся в замкнутых лабораторных системах, но отсутствующие среди породообразующих минералов соединения  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{Na}_5\text{FeSi}_4\text{O}_{12}$  требуют для своего образования весьма высокого химического потенциала  $\text{Na}_2\text{O}$ , не достигающегося в природных магматических системах при подвижном поведении  $\text{Na}_2\text{O}$ . Ожидать появления подобных минералов можно, когда система почему-либо становится замкнутой.

Такие условия возникают при захвате минералообразующей среды в форме включений в минералах. После закрытия включения процесс кристаллизации в нем идет в условиях практически вполне инертного поведения всех компонентов. С этим связана возможность появления во включениях таких минералов, как галит и сильвин, а также других необычных в магматическом процессе фаз, вплоть до жидкой углекислоты как самостоятельной фазы. Различие состава минералов-узников во включениях в породообразующих минералах и самих породообразующих минералов наглядно иллюстрирует разницу между минералообразованием в замкнутой системе и в системе, открытой для подвижных компонентов.

## ЛИТЕРАТУРА

- Бабушкин В. И., Матвеев Г. М., Мчедлов-Петросян О. П. Термодинамика силикатов. Стройиздат, 1965.
- Коржинский Д. С. Принципы подвижности щелочей при магматических явлениях. В кн. «Академику Д. С. Белянкину к 70-летию со дня рождения». Изд-во АН СССР, 1946.
- Коржинский Д. С. Физико-химические основы анализа парагенезисов минералов. Изд-во АН СССР, 1957.
- Летников Ф. А. Изобарные потенциалы образования минералов (химическое строение) и применение их в геохимии. Изд-во «Недра», 1965.
- Николаев В. А., Доливо-Добровольский В. В. Основы теории процессов магматизма и метаморфизма. Госгеолтехиздат, 1961.
- Оре О. Графы и их применение. Изд-во «Мир», 1965.
- Саранчина Г. М., Шинкарев Н. Ф. Петрография магматических и метаморфических пород. Изд-во «Недра», 1967.
- Таттл О. Ф. Остаточные растворы, образуемые кристаллизующейся водной гранитной жидкостью. — В кн. «Физико-химические проблемы формирования горных пород и руд». Т. 1. Изд-во АН СССР, 1961.
- Bailey D. K., Schairer J. F. The system  $\text{Na}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  at 1 atmosphere, and the petrogenesis of alkaline rocks. — J. Petrol., 1966, 7, № 1.
- Schairer J. F., Bowen N. L. The system  $\text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ . — Amer. J. Sci., 1955, 253, № 12.
- Schairer J. F., Bowen N. L. The system  $\text{Na}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ . — Amer. J. Sci., 1956, 254, № 3.
- Waldbaum D. R. Thermodynamic properties of mullite, andalusite, kyanite and sillimnite. — Amer. Min., 1965, 50, № 1—2.

<sup>1</sup> При высоких температурах, лишь немногим меньших температур кристаллизации из расплава, андалузит сменяется муллитом, что не оказывает существенного влияния на результаты расчетов.

А. В. ЗОТОВ, В. Л. РУСИЦОВ

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

## ВЛИЯНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ПИРИТА И МАРКАЗИТА

Сульфиды железа по своей распространенности являются одними из главных минералов, слагающих рудные месторождения. Образование того или иного из сульфидов железа определяется внешними условиями: температурой, кислотностью и химическим потенциалом серы. Д. С. Коржинский (1948) впервые отметил и охарактеризовал влияние парциального давления кислорода на поля устойчивости пирита и пирротина. Одной из задач настоящего исследования является показать влияние парциального давления кислорода также на образование той или иной модификации  $\text{FeS}_2$  (пирита либо марказита). Однако с точки зрения равновесной термодинамики представляется невозможным определить относительные поля устойчивости и температурные условия образования этих минералов. Это связано с метастабильностью марказита как при низких, так и при высоких температурах. Метастабильность марказита следует из целого ряда наблюдений и экспериментальных данных. Простое измельчение марказита при комнатной температуре, по данным Андерсона и Чесли (Anderson, Chesley, 1933), вызывает превращение его в пирит. Кроме того, марказит легче окисляется, чем пирит, как показывают геологические наблюдения (Бетехтин, 1950) и экспериментальные данные (Sato, 1960). В опытах Сато в интервале рН 1,5—4,0 окисление марказита происходило при более низких значениях Eh (550—570 мв), чем окисление пирита (600—620 мв). Метастабильность марказита при низких температурах подтверждается тем, что его стандартная энтальпия образования ( $-36,9$  ккал/моль) значительно выше, чем у пирита ( $-42,5$  ккал/моль) (Липкин и др., 1942). При высоких температурах марказит также неустойчив, на что указывает его отсутствие в высокотемпературных образованиях (Дир и др., 1966) и превращение в пирит при нагревании. В опытах Андерсона и Чесли в течение 5 час при  $425^\circ\text{C}$  весь марказит заместился пиритом, а в опытах Шуберта (Schubert, 1959) превращение осуществлялось при  $350^\circ\text{C}$ .

Химический состав пирита и марказита одинаков, поэтому влияние кислотности среды на взаимоотношения этих минералов также не поддается учету с термодинамических позиций.

Различия в условиях формирования марказита и пирита могут быть объяснены особенностями механизма реакций их образования и различием в скоростях соответствующих реакций. Ниже рассматривается возможный механизм образования дисульфида железа и характер зависимости его от внешних условий.

Некоторые данные позволяют рассматривать марказит как промежуточный продукт при образовании пирита. Об этом свидетельствует метастабильность марказита как при стандартных условиях, так и при высоких температурах, и случаи самопроизвольного перехода марказита в пирит. Примеры замещения пирита марказитом в литературе не описаны, тогда как образование псевдоморфоз пирита по марказиту отмечается исследователями в природных условиях (Бетехтин, 1950).

В этом случае образование марказита является одной из начальных ступеней синтеза пирита. Скорость образования марказита и общая скорость пиритообразования могут меняться независимо друг от друга, так как общая скорость определяется, кроме того, скоростью превращения марказита в пирит. Поэтому в дальнейшем, в зависимости от поставленной задачи, будут исследоваться как скорость образования дисульфида железа вообще (определяется наиболее быстрой ступенью реакции), так и скорости образования марказита и пирита в отдельности.

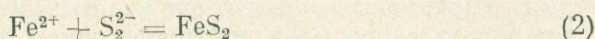
Принимая справедливость предложенной схемы реакции образования пирита (исходные продукты — марказит и пирит), следует отметить, что в ряде случаев, по-видимому, пирит может образовываться сразу, минуя марказит. Выбор того или иного пути определяется скоростью реакции. При малой скорости сначала образуется марказит, который может сохраниться в виде метастабильного продукта, если скорость будет достаточно мала. При большой скорости образующийся марказит должен тотчас замещаться пиритом, так что вероятность его сохранения весьма мала. Кроме того, появляется возможность прямого образования пирита, минуя промежуточные стадии, вследствие «туннельного эффекта» (Глесстон и др., 1948). Этот случай, видимо, наиболее обычный. Сохранность промежуточных фаз при малой скорости реакции объясняется тем, что количество образующихся частиц с энергией, превышающей энергетический барьер, мало. Поэтому велика вероятность «застревания» большого количества частиц в энергетических ловушках, которые представляют собой промежуточные фазы. С увеличением скорости возрастает количество частиц с энергией, превышающей энергетический барьер, и соответственно изменяются количественные соотношения между промежуточной и конечной фазами в пользу последней. С помощью этого механизма хорошо объясняются природные соотношения между пиритом и марказитом. Общеизвестно, что пирит образуется как при низких, так и при высоких температурах, тогда как марказит — только при низких. Температура является одним из главных факторов, определяющих скорость любой реакции, что следует из уравнения Аррениуса:

$$r = K \cdot c_1 \cdot c_2 \cdot \dots \cdot c_n = A e^{-\frac{E^a}{RT}} \cdot c_1 \cdot c_2 \cdot \dots \cdot c_n, \quad (1)$$

где  $r$  — скорость реакции;  $K$  — удельная скорость реакции (при концентрациях реагирующих веществ, равных 1);  $c_1, \dots, c_n$  — термодинамические концентрации реагирующих веществ;  $A$  — постоянная;  $E^a$  — энергия активации.

Если концентрации компонентов в растворе постоянны, то скорость находится в прямой зависимости от температуры. Следовательно, понижение температуры способствует снижению скорости реакции и преимущественному образованию марказита. При повышении температуры скорость увеличивается, и среди образующихся фаз возрастает роль пирита. При достаточно высоких температурах марказит может вообще не образовываться. Согласно экспериментальным данным, такой, предельной для марказита является температура порядка 350—425° C (Anderson, Chesley, 1933; Schubert, 1959). При этой температуре, очевидно,  $K_{\text{Пир}} \gg K_{\text{Марк}}$  ( $K$  — удельные скорости реакций), поскольку концентрации исходных веществ для пирита и марказита в случае их одновременного образования одинаковы. При низких температурах, судя по широкому развитию обеих фаз, величины их удельных скоростей образования имеют сравнительно близкие значения. Поэтому при низких температурах на образование пирита или марказита большое влияние могут оказывать иные факторы, кроме температуры: кислотность и восстановительный потенциал среды. Влияние их на скорость реакции, а значит и на соотношение пирита и марказита однозначно определяется следующими соображениями. Ско-

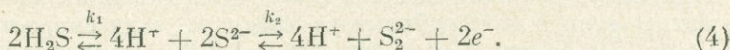
рость реакции образования дисульфида железа из ионов железа и спаренных анионов серы (Файф, 1967)



прямо пропорциональна активности  $[\text{S}_2^{2-}]$  при постоянной удельной скорости реакции и активности ионов железа  $[\text{Fe}^{2+}]$ :

$$r_{\text{FeS}_2} = K_{\text{FeS}_2} [\text{S}_2^{2-}] [\text{Fe}^{2+}] = K'_{\text{FeS}_2} [\text{S}_2^{2-}]. \quad (3)$$

Вследствие малой растворимости пирита в наших условиях скоростью обратной реакции можно пренебречь. В свою очередь,  $[\text{S}_2^{2-}]$  определяется степенью диссоциации  $\text{H}_2\text{S}$ :



Отсюда

$$k_1 = \frac{[\text{S}_2^{2-}]^2 [\text{H}^+]^4}{[\text{H}_2\text{S}]^2}. \quad (4-a)$$

$$k_2 = \frac{[\text{S}_2^{2-}] [\text{H}^+]^4 [e^-]^2}{[\text{H}^+]^4 [\text{S}^{2-}]^2}. \quad (4-b)$$

$k_1 [\text{H}_2\text{S}]^2 = [\text{S}_2^{2-}]^2 [\text{H}^+]^4$ , откуда  $k_2 = \frac{[\text{S}_2^{2-}] [\text{H}^+]^4 [e^-]^2}{k_1 [\text{H}_2\text{S}]^2}$  и  $[\text{S}_1^{2-}] = \frac{k_1 k_2 [\text{H}_2\text{S}]^2}{[\text{H}^+]^4 [e^-]^2}$ . При заданной величине  $[\text{H}_2\text{S}]$  имеем:

$$r_{\text{FeS}_2} = K'_{\text{FeS}_2} k_1 k_2 \frac{[\text{H}_2\text{S}]^2}{[\text{H}^+] [e^-]^2} = \frac{q_1}{[\text{H}^+]^4 [e^-]^2}, \quad (5)$$

где  $q_1 = K'_{\text{FeS}_2} k_1 k_2 [\text{H}_2\text{S}]^2$ .

Для практического использования уравнение в таком виде неудобно. Выразим  $[\text{H}^+]$  и  $[e^-]$  соответственно через pH и Eh:

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+], \quad \text{откуда} \quad [\text{H}^+]^4 = 10^{-4\text{pH}}. \quad (6)$$

$$\text{Eh} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{S}_2^{2-}]}{[\text{S}^{2-}]^2}, \quad \text{но из (4-b)} \quad \frac{[\text{S}_2^{2-}]}{[\text{S}^{2-}]^2} = \frac{k_2}{[e^-]^2}, \quad \text{тогда} \quad \text{Eh} - E^0 = \frac{RT}{nF} \ln \frac{k_2}{[e^-]^2}; \quad \text{откуда простыми преобразованиями получаем}$$

$$\frac{k_2}{[e^-]^2} = e^{\frac{nF}{RT} (\text{Eh} - E^0)}. \quad (7)$$

Подставим в выражение скорости реакции (5) вместо  $[\text{H}^+]$  и  $[e^-]$  их значения из (6) и (7) и выделим из удельной скорости  $K_{\text{FeS}_2}$  член, зависящий от температуры  $-e^{-\frac{E^a}{RT}}$ , где  $E^a$  — энергия активации реакции. Все члены, величина которых принята в первом приближении независимой от  $T$ , pH и Eh, объединим в константу  $q = \frac{1}{Ak_1 [\text{H}_2\text{S}] [\text{Fe}^{2+}]}$ . Тогда уравнение (5) примет вид:

$$r_{\text{FeS}_2} \cdot q = 10^{4\text{pH}} e^{-\frac{E^a}{RT} + \frac{nF}{RT} (\text{Eh} - E^0)}$$

или

$$r_{\text{FeS}_2} \cdot q = 10^{4\text{pH}} e^{-\frac{E^a}{0,02T} + \frac{23062}{T} \text{Eh} + \frac{11762}{T}}, \quad (8)$$

где  $n = 2$  — число электронов, выделяющихся при образовании  $\text{S}_2^{2-}$ ;

$R = 0,002$  ккал/г·моль;  $F = 23,062$  ккал/вольт·г-эке;  $E^0 = -0,51$  в (см. А. А. Кудрявцев, 1962).

Таким образом, скорость реакции образования дисульфида железа пропорциональна  $\exp(4pH)$  и  $\exp\left(\frac{23,062}{T} Eh\right)$ , или, что то же, пропорциональна  $\exp P_{O_2}$ . Возрастание температуры вызывает значительное увеличение скорости реакции.

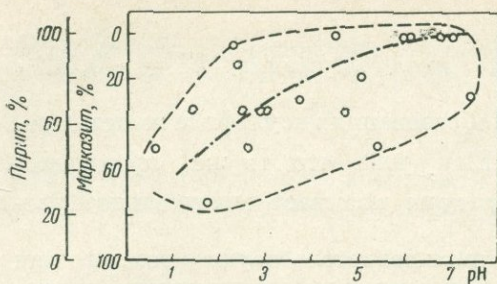
Имеющиеся экспериментальные данные свидетельствуют о том, что при низких температурах в кислой среде образуется преимущественно марказит, а в нейтральной и щелочной — преимущественно пирит. В большинстве случаев образовывалась смесь этих минералов с разным количественным соотношением их. Например, Аллен с сотрудниками (Allen et al., 1912) при температуре порядка  $100^\circ C$  получали смесь с преобладанием марказита в слабокислой, а пирита — в нейтральной или слабощелочной среде. При значительной кислотности раствора (1%  $H_2SO_4$ ) в одном опыте образовался чистый марказит. Повышение температуры способствовало увеличению количества пирита за счет марказита в смеси. Аналогичные результаты получили Лундквист (Lundqvist, 1947), который проводил опыты при температуре несколько ниже  $100^\circ C$ , а также Д. Ф. Королев и С. В. Козеренко (1965). Розенталь (Rosental, 1956) в результате своих опытов при  $20^\circ C$  пришел к выводу, что граница между полями образования пирита и марказита резкая и располагается в области рН 7.

Наблюдаемые природные соотношения этих минералов в целом подтверждают наметившуюся зависимость образования пирита либо марказита от кислотности среды (фиг. 1). Однако некоторые наблюдения А. В. Зотова над современными осадками на сольфатарных полях вулканов свидетельствуют о многочисленных отклонениях от этой зависимости. Например, в кислых водах (рН 4,5) встречаются выделения сульфидов, сложенные исключительно пиритом, а в нейтральных образуется смесь пирита с марказитом. В руч. Лагерном на вулкане Эбеко (о-в Парамушир) пирит матасоматически развивается по вулканической природе в кислой среде (рН 2,5) в ассоциации с опалом и алунином ( $S^{6+}$ ).

Детальное исследование подобных отклонений приводит к выводу, что они во многих случаях вызваны колебаниями окислительного потенциала среды. На фиг. 2 видна зависимость количественных соотношений образующихся пирита и марказита от парциального давления кислорода ( $P_{O_2}$ ). Возрастание  $P_{O_2}$ , соответствующее переходу к более окислительной обстановке, вызывает увеличение относительного количества пирита.

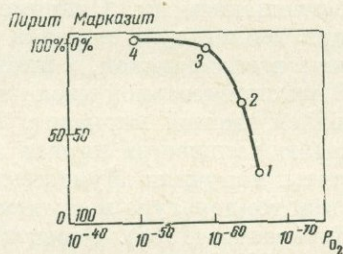
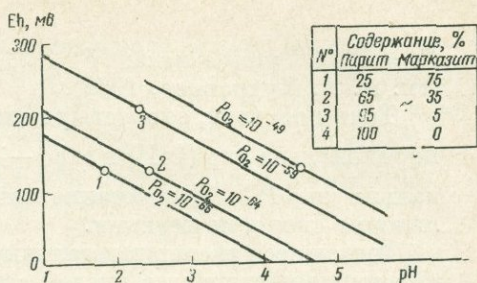
Некоторые экспериментальные данные косвенно подтверждают влияние величины  $Eh$  на поля образования пирита и марказита. В опытах Бернера (Bernier, 1964) в кислых растворах (рН 3—4) при использовании в качестве исходных веществ ионов  $Fe^{2+}$  образовывалась смесь пирита с марказитом, тогда как среди продуктов замещения гетита в тех же условиях марказита не отмечалось. А. В. Зотов наблюдал развитие пирита по ярозиту и гидроокислам железа, которые были искусственно внесены в кислые котлы на сольфатарном поле (рН 2—3). В естественных условиях в этих же котлах осаждалась смесь пирита и марказита с разным количественным соотношением минералов. Очевидно, присутствие в системе  $Fe^{3+}$  повышает окислительный потенциал среды, так как восстановление железа при образовании дисульфидов связано с поглощением электрона.

Количественные отношения образующихся минералов в смеси должны характеризовать в известной степени отношения скоростей образования пирита и марказита. Для прямой количественной оценки скоростей реакций данных недостаточно, поэтому сделана попытка показать относительное изменение скорости реакции в зависимости от кислотности, окислительного потенциала и температуры среды, используя уравнение (8). В это



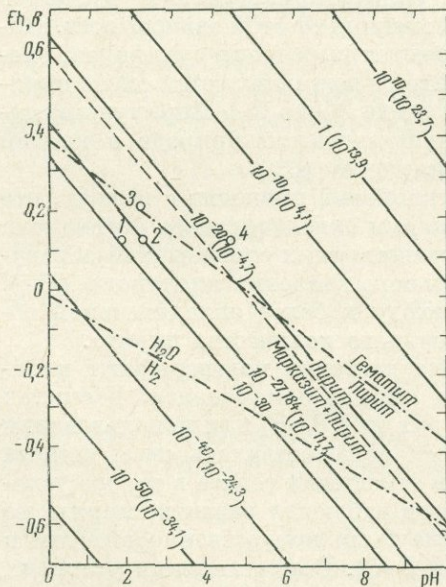
Фиг. 1

Фиг. 1. Зависимость минерального состава дисульфида железа, осаждающегося из термальных источников о-ва Кунашир, от кислотности среды при температурах 20—90° С и давлении 1 атм. Точки отвечают источникам и грязевым котлам, в которых измерены Eh — pH-условия. Пунктиром околонтурена область образования дисульфидов железа



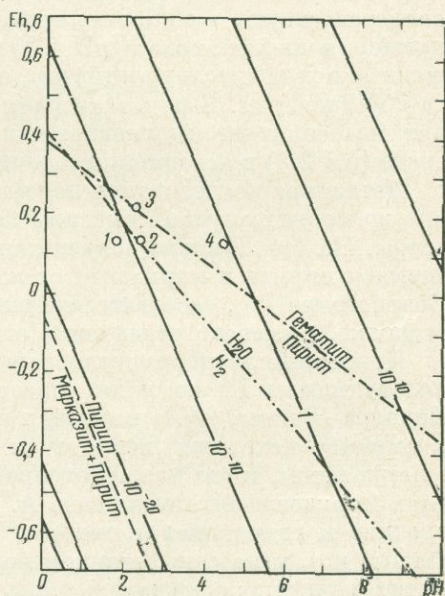
Фиг. 2

Фиг. 2. Зависимость минерального состава дисульфида железа от окислительно-восстановительных условий при температурах 30—80° С и давлении 1 атм. Точки отвечают источникам, где измерены Eh — pH-условия и соотношение между пиритом и марказитом в осадке (см. таблицу). Каждая линия соответствует определенному парциальному давлению кислорода



Фиг. 3

Фиг. 3. Положение «изокинетических» линий (линии равных скоростей реакции) реакции образования  $\text{FeS}_2$  на диаграмме Eh — pH при 298° К, 1 атм и  $E^a = 80$  ккал/моль. Каждая линия соответствует определенной константе  $C = r_{\text{FeS}_2} \cdot q$  (цифры без скобок) и соответствующей величине скорости реакции  $r_{\text{FeS}_2}$ . В скобках даны значения  $[\text{S}_2^{2-}]$  при концентрации насыщения  $[\text{H}_2\text{S}] = 0,1$  М. Штрихпунктирная — верхняя и нижняя границы поля устойчивости  $\text{FeS}_2$  по Гаррелсу и Крайсту (Garrels, Christ, 1965); Пунктирная — «критическая линия» марказита. Номера точек соответствуют фиг. 2



Фиг. 4

Фиг. 4. Положение «изокинетических» линий реакции образования  $\text{Fe}_2\text{S}_3$  на диаграмме Eh — pH при 600° К (пояснения — см. фиг. 3). Положение линии  $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 0,5\text{H}_2 + \text{OH}^- - e^-$  рассчитано, исходя из приближенного уравнения  $\Delta Z^{600} = \Delta Z^{298} - \Delta S^{298} \cdot 302$  и  $P_{\text{H}_2} = 600$  атм

уравнение входит член, содержащий энергию активации ( $E^a$ ). Данные по величине энергий активации реакций минералообразования скудны. Имеющиеся величины колеблются в пределах от 9—20 ккал/моль для наиболее быстрых реакций до 100—200 ккал/моль для самых медленных из них (Лейси, 1967). Учитывая высокое сродство ионов  $S_2^{2-}$  и  $Fe^{2+}$  и сравнительно высокую положительную энтропию образования пирита из ионов  $Fe^{2+}$  и  $S_2^{2-}$  ( $\Delta S = 65,4$  э. е.), можно считать, что реакция относится к числу быстрых и имеет сравнительно низкую энергию активации. Примем в первом приближении, что она заключена в пределах 80—60 ккал/моль, и будем производить дальнейшие расчеты для крайних значений. При  $E^a = 80$  ккал/моль и температуре 298° К уравнение (8) имеет вид:

$$C = r_{FeS_2} \cdot q = 10^{4pH} e^{77,389 Eh - 94,758} \quad (9)$$

Подставляя в (9) значения pH и Eh, измеренные в точке, где наблюдалось образование пирита и марказита (pH 2,4; Eh = 0,130 в) в условиях, близких к стандартным (30° С), вычислим константу  $C$ . Для температуры 25° С (298° К)  $\lg C = -27,184$ . Полученное после подстановки  $C$  уравнение:

$$Eh^{298} = 0,416 - 0,1205 \text{ pH} \quad (10)$$

определяет прямую линию, тангенс угла наклона которой к оси абсцисс (ось pH) составляет 0,1205 в/ед. pH. Величина  $C$  зависит от константы  $A$  в уравнении (1) и от концентрации ионов серы  $[S_2^{2-}]$ . Положим, что величина  $A$  постоянна при стандартной температуре. Тогда  $C$  и, следовательно, скорость реакции прямо пропорциональны  $[S_2^{2-}]$ . Исходя из этого, на диаграмму фиг. 3 нанесены линии равных скоростей реакции (и равных  $[S_2^{2-}]$ ) для стандартных условий. Интервал между соседними «изокинетическими» линиями соответствует изменению скорости реакции в  $r_2/r_1 = 10^{10}$  раз. Повышение температуры должно смещать эти «изокинетические» линии в сторону меньших pH и Eh.

Количественное влияние температурного эффекта можно видеть из уравнений (11) — (14), выведенных из (9) подстановкой последовательно значений  $T = 400, 500, 600, 700^\circ \text{ К}$ :

$$Eh^{400} = X_1 - 0,16 \text{ pH}, \quad (11)$$

$$Eh^{500} = X_2 - 0,20 \text{ pH}, \quad (12)$$

$$Eh^{600} = X_3 - 0,24 \text{ pH}, \quad (13)$$

$$Eh^{700} = X_4 - 0,28 \text{ pH}, \quad (14)$$

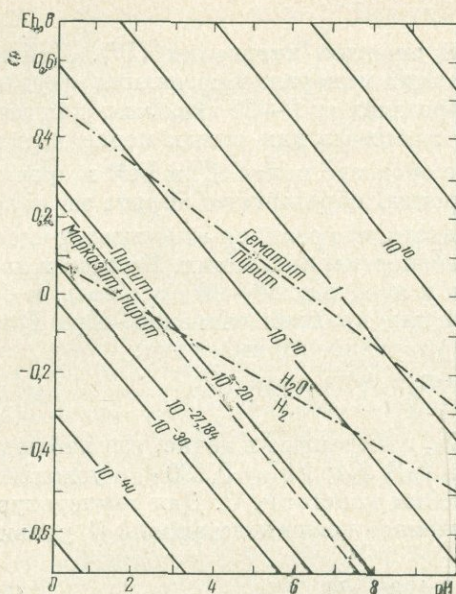
где  $X_1 = 0,139$ ;  $X_2 = -0,132$ ;  $X_3 = -0,403$ ;  $X_4 = -0,674$ , для  $\lg C = -27,184$ .

По этим уравнениям могут быть построены семейства изокинетических линий, одно из которых, отвечающее наибольшей температуре, изображено на диаграмме фиг. 4. На диаграмме фиг. 5 показано смещение изокинетических линий для случая более низкой энергии активации:  $E^a = 60$  ккал/моль. Уравнение для  $E^a = 60$  ккал/моль и  $\lg C = -27,184$  имеет вид:

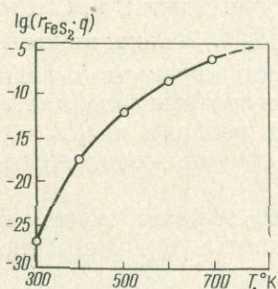
$$Eh = -0,018 - 0,12 \text{ pH}, \quad (15)$$

т. е. линия « $-27,184$ » сдвинута в сторону восстановительных условий сравнительно с  $E^a = 80$  ккал/моль.

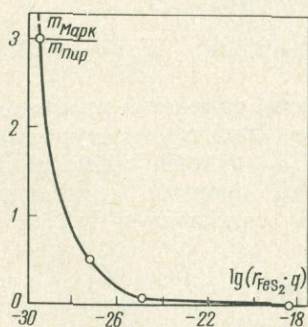
Анализ уравнений показывает, что возрастание температуры на 100° вызывает увеличение скорости реакции образования дисульфида железа в интервале температур 300—400° К в  $2,4 \cdot 10^9$  раз. Дальнейшее возрастание скорости в зависимости от температуры показано на фиг. 6.



Фиг. 5. Положение «изокинетических» линий реакции образования  $\text{FeS}_2$  на диаграмме  $Eh$  —  $pH$  при  $298^\circ \text{K}$ ,  $E^a = 60$  ккал/моль (пояснения — см. фиг. 3)



Фиг. 6. Зависимость скорости реакции образования  $\text{FeS}_2$  от температуры,  $E^a = 80$  ккал/моль. По оси ординат отложена константа  $C = r_{\text{FeS}_2} \cdot q$  (см. уравнение (9))



Фиг. 7. Зависимость отношения количества марказита и пирита ( $m_{\text{Марк}} : m_{\text{Пир}}$ ), отражающего отношение скоростей реакций их образования ( $r_{\text{Марк}} : r_{\text{Пир}}$ ), от скорости образования дисульфида железа ( $r_{\text{FeS}_2}$ )

Основываясь на полученных эмпирических данных (см. фиг. 2), на диаграммах фиг. 3 и 4 показана «критическая линия» марказита, выше и правее которой образование марказита не наблюдалось. Линия соответствует определенной, «критической» скорости реакции и при повышении температуры смещается в сторону малых значений  $pH$  и  $Eh$ . При температуре  $600^\circ \text{K}$  ( $327^\circ \text{C}$ ) поле марказита полностью выклинивается, так как критическая линия выходит за пределы поля устойчивости дисульфида железа. При этой и более высоких температурах марказит не образуется ни при каких величинах  $pH$  и  $Eh$ .

Вернемся к диаграмме фиг. 3, соответствующей стандартным условиям. На ней отражено изменение скорости реакции образования дисульфида железа вообще, независимо от того, будет это пирит или марказит. Эта скорость определяется скоростью наиболее быстро образующейся фазы. Согласно сделанным выше предположениям о механизме реакции образования пирита, отношение скорости образования пирита к скорости образования марказита должно возрастать с увеличением «общей» скорости. Скорость образования пирита или марказита, очевидно, может быть выражена в количестве образовавшихся фаз в единицу времени. Тогда при приблизительно одинаковом интервале времени отношение скоростей реакций должно быть пропорционально отношению масс образовавшихся пирита и марказита. На этом основании можно весьма грубо оценить изменение отношения скоростей образования пирита и марказита по имеющимся величинам отношений количеств этих минералов во взятых пробах. Следует подчеркнуть грубый характер этих подсчетов вследствие некоторого колебания внешних параметров, а также возможной разницы во времени начала образования того или иного сульфида. Эти факторы должны оказать значительное влияние на

величины скоростей, но, по мнению авторов, вряд ли могли нарушить общий характер зависимости. При сделанных допущениях зависимость отношения  $r_{\text{Пир}} : r_{\text{Марк}}$  от общей скорости образования дисульфида железа показана на фиг. 7.

Проведенное исследование не претендует на точность полученных результатов из-за отсутствия систематических экспериментов и малого количества наблюдений над природными проявлениями пирита и марказита. Однако оно показывает, что некоторые вопросы минералообразования уже сейчас могут быть качественно и с известным приближением даже количественно решены путем исследования механизма соответствующих реакций с помощью теории абсолютных скоростей реакций. Следует отметить, что все расчеты, результаты которых изложены в данной статье, относятся к насыщенным растворам. Пересыщение растворов ионами  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{S}_2^{2-}$  вызывает изменение механизма образования дисульфида железа и требует специального рассматривания.

Авторы выражают благодарность Ю. В. Алехину, с которым обсуждали основные положения настоящей статьи.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Бетехтин А. Г. Минералогия. Госгеол-издат, 1950.
- Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. ИЛ, 1948.
- Дир У. А., Хауи Р. А., Зусман Дж. Породообразующие минералы. Т. 5. Изд-во «Мир», 1966.
- Коржинский Д. С. Петрология Турьинских скарновых месторождений меди.— Труды Ин-та геол. наук АН СССР, серия рудных местор., 1948, вып. 68, № 10.
- Королев Д. Ф., Козеренко С. В. Экспериментальное изучение условий образования сульфидов железа из растворов.— Докл. АН СССР, 1965, 165, № 6
- Кудрявцев А. А. Составление химических уравнений. Изд-во «Высшая школа», 1962.
- Лейси Э. Д. Изучение скорости метаморфических реакций.— В кн. «Природа метаморфизма». Изд-во «Мир», 1967.
- Липкин С. В., Усков В. С., Клокман В. Р. Теплота образования двухсернистого железа.— Ж. прикл. хим., 1942, 15, № 6.
- Файф У. С. Введение в геохимию твердого тела. Изд-во «Мир», 1967.
- Allen E. T., Grenshaw J. L., Johnston J., Larsen E. S. The mineral sulphides of iron.— Amer. J. Sci., ser. 4, 1912, 33, N 195.
- Anderson H. V., Chesley K. G. X-ray study of the transformation of marcasite into pyrite.— Amer. J. Sci., 1933, 25.
- Berner A. R. Iron sulfides formed from aqueous solution at low temperatures and atmospheric pressure.— J. Geol., 1964, 72, N 3.
- Garrels R. M., Christ Ch. L. Solutions, minerals and equilibria. N. Y., Harper a. Row, 1965.
- Lundqvist D. X-ray studies on sulfides of nickel and iron obtained by precipitation from water solutions.— Arkiv kemi, mineral och geol., 1947, 24-A, N 23.
- Rosental G. Versuche zur Darstellung von Markasit, Pyrit und Magnetkies aus wässrigen Lösungen bei Zimmertemperatur.— Heidelberger.— Beitr. Mineral und Petrogr., 1956, 5.
- Sato M. Oxidation of sulfide ore bodies. 2. Oxidation mechanisms of sulfide minerals at 25° C.— Econ. Geol., 1960, 55, N 6.
- Schubert E. Erhizungsversuche am Markasit.— Beitr. Mineral. and Petrogr. 1959, 6, N. 6.

## РАСПРЕДЕЛЕНИЕ НАТРИЯ И КАЛИЯ ПРИ МОНОКРИСТАЛЬНОМ СИНТЕЗЕ НЕФЕЛИНА И ЩЕЛОЧНОГО ПОЛЕВОГО ШПАТА В 1М ВОДНЫХ РАСТВОРАХ СОДЫ И ПОТАША

Исследование распределения натрия и калия между водными растворами и кристаллическими фазами полевых шпатов и нефелина представляет значительный интерес для петрологии. Этому вопросу посвящены экспериментальные работы Виара и Сабатье (Wyart, Sabatier, 1962), Орвилля (Orville, 1963), Деброн (Debron, 1965), Ийямы (Iiyama, 1965). Результаты успешно использованы для петрологических целей при разработке нефелин-полевошпатового геотермометра Л. Л. Перчуком (1965, 1967) и при усовершенствовании двуполевошпатового термометра Барта И. Д. Рябчиковым (1965). Названные выше исследователи проводили эксперименты классическим ампульным методом в равновесных условиях. Процессы эндогенного минералообразования, в первую очередь, процессы метасоматизма протекают в стационарных условиях. Поэтому весьма интересно экспериментальное исследование возможности выполнения закона распределения в условиях градиента температур. Эта цель и преследовалась в настоящей работе. В качестве метода исследования был использован принцип синтеза больших кристаллов пьезокварца на ориентированные затравки (Зырянов, Хаджи, 1968).

В проведенном исследовании изучались две системы: 1) щелочной полевой шпат — водный раствор карбонатов калия и натрия; 2) нефелин — водный раствор карбонатов калия и натрия.

### Техника эксперимента

Исследования проводились в автоклавах объемом 75 мл, изготовленных из стали марки 1Х18Н9Т с самоуплотняющимися коническими затворами. Автоклавы помещались по 3—4 штуки в трубчатую печь сопротивления с двумя регулируемыи обмотками. Регулирование температуры осуществлялось по схеме «включено — выключено» с помощью приборов ЭПВ2-11А. Точность регулирования составляла  $\pm 1^\circ\text{C}$ . Регулирующие хромель-алюмелевые термопары вводились в кварцевых чехлах непосредственно в спирали нагревателей. Регистрация температуры осуществлялась двумя хромель-алюмелевыми термопарами, максимально приближенными к точкам измерения посредством засверливания корпуса и обтюратора автоклава. Давление в опытах определялось по коэффициенту заполнения автоклавов. Примененная схема регулирования обеспечивала возможность проведения опытов как в безградиентных условиях, так и при создании любого температурного перепада. Средняя продолжительность опытов составляла 144 час. После окончания опыта автоклавы закаливались в проточной воде. Раствор и выросший слой на затравке анализировались на содержание щелочей методом фотометрии пламени.

В качестве исходного материала для опытов использовались природный микроклин из пегматитов Карелии, альбит из редкометалльных пегматитов Калбы и нефелин из Октябрьского массива следующих составов:

Минерал	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	CaO	П. п. п.	Сумма
Микроклин	65,30	18,55	12,10	2,22	1,34	0,35	99,86
Альбит	67,12	20,11	0,57	10,80	0,50	0,47	99,57
Нефелин	45,92	31,27	4,64	15,23	0,80	1,63	99,49

Из монокристаллов этих минералов вырезались затравки в виде прямоугольного параллелепипеда размером  $5 \times 15 \times 20$  мм. Затравки подвешивались к выступу обтюратора в самой верхней точке автоклава. Шихта готовилась из тех же минералов, раздробленных до зерен размером 1—2 мм, и в количестве 10 г помещалась в специальных корзинках на дно автоклава. С целью увеличения скорости растворения шихты природные минералы переплавлялись в стекло в открытых алундовых тиглях, помещенных в силлитовую печь. Опыты проводились с одномолярными растворами соды и поташа марки ч.д.а. Получение на затравках кристаллического слоя заданного состава осуществлялось изменением соотношения соды и поташа в растворе или изменением соотношения альбита и микроклина в шихте. В опытах с нефелином в связи с отсутствием природных калиевых составов (кальсилит, калиофилит) изменение состава новообразований осуществлялось только за счет изменения соотношения натрия и калия в растворе.

Весьма существенную роль в проведенных опытах играла величина температурного градиента. Если кристаллизация полевого шпата хорошо протекала при величине  $\Delta T = 50^\circ$ , то для кристаллизации нефелина наиболее благоприятной оказался перепад температур в  $20^\circ$ . В случае увеличения температурного градиента рост нефелина на затравку прекращался, а в шихте происходила кристаллизация канкринита. Возникающие в этом случае кристаллы имели хорошую огранку, обычно игольчатой формы, и не превышали по размеру 0,5 мм.

Помимо опытов, проводимых в стационарных условиях, для сравнения была поставлена серия экспериментов по изучению равновесия щелочного полевого шпата с карбонатными водными растворами. Опыты проводились в заваренных платиновых ампулах, помещаемых в автоклав с коэффициентом заполнения, отвечающим давлению в опытах по перекристаллизации. Исходными материалами в этих опытах были аморфные стехиометрические смеси состава  $KAlSi_3O_8$ ,  $NaAlSi_3O_8$ . После окончания опытов, длившихся в среднем 144 час, извлеченный из ампул раствор анализировался на натрий и калий методом пламенной фотометрии, а состав образованных кристаллов в отношении щелочей определялся дифрактометрически. Дифрактограммы полевых шпатов снимались с введением внутреннего стандарта  $K_2VO_4$  на установке УРС-50И и диагностировались по методу Боуэна и Таттла с использованием диаграммы, уточненной Орвиллем (Orville, 1963). Проверка точности дифрактометрических определений состава полевого шпата, проведенная сравнением состава микроклина, проанализированного пламенной фотометрией и дифрактометрически после сухой гомогенизации образца в течение 16 час при температуре  $1050\text{--}1080^\circ\text{C}$ , показала высокую сходимость результатов с точностью до 1% ортоклазовой молекулы.

### Результаты экспериментов

Экспериментальные данные приведены в табл. 1—6. В опытах с градиентом температуры изучены изотермы распределения компонентов при  $400$ ,  $500$  и  $600^\circ\text{C}$  для щелочного полевого шпата и при  $400$  и  $500^\circ\text{C}$  для

нефелина. Распределение щелочей в условиях равновесия изучено при 500° С только для полевого шпата и водного раствора карбонатов щелочей. Давление во всех опытах определялось по коэффициенту заполнения и составляло около 1000 атм.

Результаты экспериментов показаны на диаграммах (см. фиг. 1—5), построенных в координатах: мольная доля калия в растворе (ось ординат) — мольная доля калия в синтезированном кристалле (ось абсцисс). Эти диаграммы очень наглядны и позволяют легко сравнить полученные результаты с известными литературными данными. В среднем для получения кривой распределения проводилось от 10 до 14 опытов.

Экспериментальное изучение распределения щелочей между полевыми шпатами и водными растворами при 400° С весьма затруднительно вследствие очень большой длительности времени, необходимого для достижения равновесия. Поэтому ни в одной из известных экспериментальных работ (Orville, 1963; Иуама, 1965; Debron, 1965), посвященных этому вопросу, не приводится 400°-изотерма распределения. Примененный нами метод перекристаллизации вещества на заправку позволяет в принципе по изотерме, полученной в стационарных условиях, рассчитать изотерму для условий равновесия. Результаты экспериментов приведены в табл. 1. Построенная по этим данным кривая распределения (фиг. 1) характеризуется незначительным разбросом точек. Полевой шпат, кристаллизующийся в области распада твердого раствора альбит — ортоклаз, сосуществует с водным раствором состава  $(\text{Na}_{0,16}\text{K}_{0,84})\text{CO}_3$ . Аналогичная кривая распределения была построена для нефелина (табл. 2, фиг. 2). Интересно отметить, что для перекристаллизации щелочного полевого шпата температура 400° С оказалась наиболее благоприятной (судя по максимальной скорости роста по сравнению с температурами 500 и 600° С).

Таблица 1

Результаты экспериментов по перекристаллизации щелочного полевого шпата в 1 М водном растворе соды и поташа при  $T = 400^\circ \text{C}$ ,  $\Delta T = 50^\circ$ ,  $P \approx 1000 \text{ атм}$

№ п/п	№ опыта	Время, час	$X_K = \frac{K}{K + Na}$			
			до опыта		после опыта	
			раствор	шихта	раствор (aq)	кристалл (Fsp)
1	97	144	0,0	0,75	0,16	0,72
2	121	144	0,1	0,75	0,23	0,89
3	122	144	0,2	0,75	0,23	0,89
4	124	160	0,3	0,75	0,59	0,90
5	127	134	0,5	0,75	0,54	0,89
6	140	254	0,8	0,75	0,67	0,90
7	141	254	0,7	0,75	0,64	0,91
8	142	254	1,0	0,75	0,73	0,91
9	144	133	0,0	0,05	0,16	0,09
10	145	156	0,2	0,05	0,21	0,90
11	146	156	0,4	0,05	0,41	0,91

По-видимому, в природных условиях при этой температуре довольно часто происходят процессы перекристаллизации полевого шпата. Перекристаллизация нефелина при этой температуре, как, впрочем, и при всех остальных, была сравнительно менее интенсивной, но это, вероятно, связано с трудностью перекристаллизации его в карбонатных растворах.

Таблица 2

Результаты экспериментов по перекристаллизации нефелина в 1 M водном растворе соды и поташа при  $T = 400^{\circ} \text{C}$ ,  $\Delta T = 20^{\circ}$ ,  $P \approx 1000 \text{ атм}$

№ п/п	№ опыта	Время, час	$X_k = \frac{K}{K + Na}$				
			до опыта		после опыта		
			раствор	шихта	раствор (aq)	кристалл (ss)	
1	158	137	0,20	0,20	0,31	0,26	Ne
2	159	144	0,40	0,18	0,45	0,27	Ne
3	160	144	0,60	0,18	0,54	0,27	Ne
4	169	144	0,80	0,17	0,55	0,61	Ks + Ne
5	171	183	0,10	0,17	0,25	0,13	Can
6	173	173	0,70	0,17	0,54	0,31	Ne
7	174	173	0,90	0,17	0,61	0,95	Ks
8	176	157	0,05	0,17	0,19	0,02	Can
9	178	144	0,00	0,17	0,10	0,03	Can
10	181	144	0,90	0,17	0,71	0,93	Ks
11	193	96	0,65	0,17	0,55	0,50	Ks + Ne
12	254	144	0,00	0,17	0,11	0,05	Can

Изучение распределения щелочей между щелочным полевым шпатом и водным раствором карбонатов калия и натрия при  $500^{\circ} \text{C}$  также проведено впервые. Кривая распределения (фиг. 3), построенная по данным табл. 3, отличается по положению от изотермы  $400^{\circ} \text{C}$ . Здесь область сосуществования двух полевошпатовых фаз расположена ниже. Распад твердого раствора фиксируется при составе водного раствора  $(K_{0,13}Na_{0,87})CO_3$ .

Таблица 3

Результаты экспериментов по перекристаллизации щелочного полевого шпата в 1 M водном растворе соды и поташа при  $T = 500^{\circ} \text{C}$ ,  $\Delta T = 50^{\circ}$ ,  $P \approx 1000 \text{ атм}$

№ п/п	№ опыта	Время, час	$X_k = \frac{K}{K + Na}$			
			до опыта		после опыта	
			раствор	шихта	раствор (aq)	кристалл (Fsp)
1	22	104	0,0	0,05	0,054	0,035
2	41	182	0,0	0,08	0,130	0,063
3	94	144	0,1	0,04	0,131	0,150
4	43	182	0,0	0,37	0,130	0,447
5	42	182	0,0	0,26	0,130	0,452
6	46	182	0,0	0,50	0,134	0,695
7	96	144	0,3	0,04	0,222	0,860
8	27	104	0,5	0,11	0,340	0,880
9	23	104	1,0	0,05	0,543	0,892
10	26	104	0,5	0,45	0,562	0,920
11	31	104	0,5	0,75	0,582	0,928
12	28	104	1,0	0,45	0,605	0,924
13	40	104	1,0	0,05	0,628	0,920
14	18	156	1,0	0,73	0,795	0,930

Таблица 4

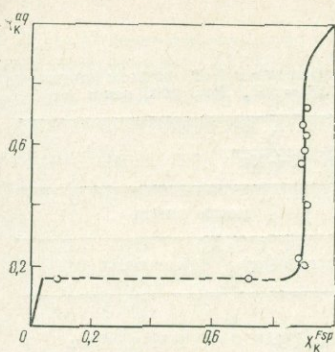
Результаты экспериментов по исследованию равновесия щелочного полевого шпата с 1 M водн. м раствором карбонатов калия и натрия при  $T = 500^\circ \text{C}$ ,  $\Delta T = 0$ ,  $P \approx 1000 \text{ атм}$

№ п/п	№ опыта	Время, час	$X_K = \frac{K}{K + Na}$			
			до опыта		после опыта	
			раствор	шхита	раствор (aq)	кристалл ( $F_{sp}$ )
1	103	160	0,20	0,009	0,110	0,760 } *
2	135	135	0,15	0,009	0,091	0,790
3	98	160	0,00	0,720	0,120	0,890
4	99	160	0,00	0,720	0,125	0,890
5	33	112	0,00	0,720	0,146	0,900
6	85	144	0,40	0,009	0,220	0,915
7	107	160	0,40	0,009	0,280	0,925
8	109	160	0,60	0,009	0,390	0,930
9	111	160	1,00	0,009	0,420	0,930
10	50	160	1,00	0,720	0,440	0,935
11	101	192	0,50	0,009	0,440	0,930
12	102	160	0,60	0,720	0,546	0,945
13	103	160	0,70	0,720	0,580	0,930
14	104	160	0,80	0,720	0,670	0,945

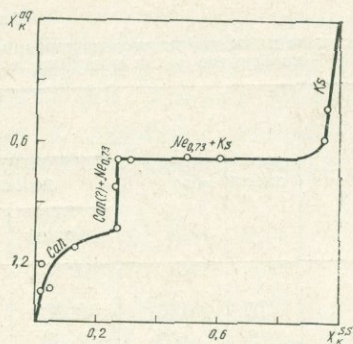
\* Распад твердого раствора.

При этой температуре ( $500^\circ \text{C}$ ) оказалось возможным построить (табл. 4) равновесную кривую распределения, несколько отличную по положению от кривой, полученной в стационарных условиях (см. рис. 3). Здесь два полевых шпата, образовавшихся при распаде твердого раствора, сосуществуют с водным раствором состава  $(K_{0,11}Na_{0,89})CO_3$ . Сравнение этих двух кривых распределения наглядно свидетельствует о выполнении закона распределения как в условиях равновесия, так и в стационарных условиях. Различие в положении кривых распределения связано с различными величинами свободных энергий в обменной реакции  $AB + K_2CO_3^{aq} = Or + Na_2CO_3^{aq}$  в стационарных и равновесных условиях. Изотерма ( $500^\circ \text{C}$ ) распределения щелочей для нефелина и водного раствора карбонатов калия и натрия (фиг. 4) построена по данным табл. 5. На ней четко выделяется область распада нефелин-кальсилитового твердого раствора, сосуществующая с водными растворами состава  $(K_{0,6}Na_{0,4})CO_3$ , и область кристаллизации канкринита и «бюргерита» — нефелина состава  $K_{0,27}Na_{0,73}SiO_4$  (Перчук, 1968). Эти минералы сосуществуют с водным раствором состава от  $(K_{0,3}Na_{0,7})CO_3$  до  $(K_{0,6}Na_{0,4})CO_3$ . В натровой области при  $X_K^{ss}$  меньше 0,30 устойчив только канкринит. Эксперименты с более низкими содержаниями солей в растворе, возможно, позволят синтезировать здесь и нефелин.

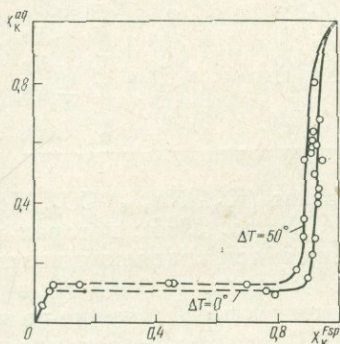
И, наконец, была проведена перекристаллизация щелочного полевого шпата при  $600^\circ \text{C}$ . Перенос вещества на затравку при этой температуре значительно менее интенсивный, чем при  $400$  и  $500^\circ \text{C}$ . Кривая распределения (фиг. 5), построенная по данным табл. 6, расположена в области распада значительно ниже изотермы  $500^\circ \text{C}$ . Здесь две полевошпатовые



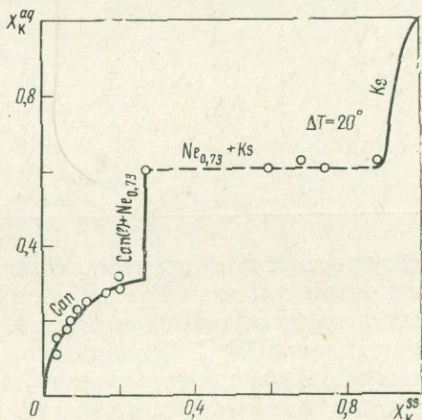
Фиг. 1. Кривая распределения щелочей между щелочным полевым шпатом и 1 М водным раствором карбонатов калия и натрия при  $T = 400^\circ\text{C}$ ,  $\Delta T = 50^\circ$ ,  $P = 1000\text{ атм}$



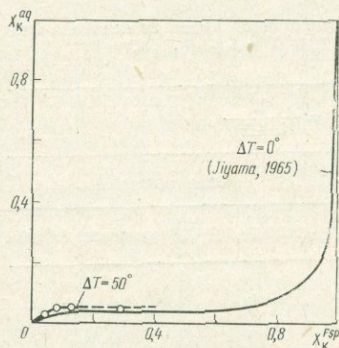
Фиг. 2. Кривая распределения щелочей между нефелином и 1 М водным раствором карбонатов калия и натрия при  $T = 400^\circ\text{C}$ ,  $\Delta T = 20^\circ$ ,  $P = 1000\text{ атм}$



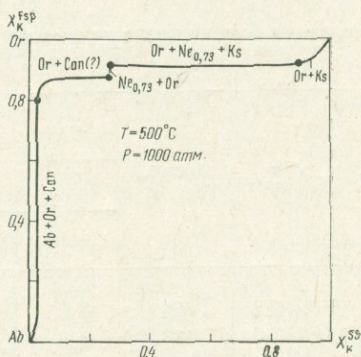
Фиг. 3. Кривые распределения щелочей между щелочным полевым шпатом и 1 М водным раствором карбонатов калия и натрия в равновесных ( $\Delta T = 0^\circ$ ) и стационарных ( $\Delta T = 50^\circ$ ) условиях при  $T = 500^\circ\text{C}$  и  $P = 1000\text{ атм}$



Фиг. 4. Кривые распределения щелочей между нефелином и 1 М водным раствором карбонатов калия и натрия в равновесных ( $\Delta T = 0^\circ$ ) и стационарных ( $\Delta T = 20^\circ$ ) условиях при  $T = 500^\circ\text{C}$  и  $P = 1000\text{ атм}$



Фиг. 5. Кривые распределения щелочей между щелочным полевым шпатом и 1 М водным раствором карбонатов калия и натрия в равновесных ( $\Delta T = 0^\circ$ ) и стационарных ( $\Delta T = 50^\circ$ ) условиях при  $T = 600^\circ\text{C}$  и  $P = 1000\text{ атм}$



Фиг. 6. Изотерма распределения калия и натрия между нефелином и щелочным полевым шпатом, перекристаллизованными в стационарных условиях при  $T = 500^\circ\text{C}$  и  $P = 1000\text{ атм}$

Таблица 5

Результаты экспериментов по перекристаллизации нефелина в 1 M водном растворе карбонатов калия и натрия при  $T = 500^\circ \text{C}$ ,  $\Delta T = 20^\circ$ ,  $P \approx 1000 \text{ атм}$

№ п/п	№ опыта	Время, час	$X_k = \frac{K}{K+Na}$				
			до опыта		после опыта		
			раствор	шихта	раствор (aq)	кристалл (ss)	
1	72	115	0,00	0,18	0,110	0,030	Can
2	73	103	0,00	0,18	0,150	0,035	Can
3	112	184	0,07	0,18	0,180	0,030	Can
4	117	144	0,00	0,45	0,200	0,070	Can
5	116	160	0,05	0,20	0,230	0,090	Can
6	120	144	0,03	0,18	0,250	0,110	Can
7	130	135	0,05	0,45	0,270	0,160	Can
8	60	120	0,00	0,16	0,322	0,207	Can
9	70	135	0,00	0,45	0,280	0,208	Can
10	90	144	0,90	0,16	0,600	0,270	Can + Ne
11	76	120	0,80	0,16	0,600	0,595	Ks + Ne
12	24	160	1,00	0,16	0,620	0,676	Ks + Ne
13	89	158	0,80	0,16	0,605	0,745	Ks + Ne
14	38	144	1,00	0,16	0,620	0,890	Ks

фазы сосуществуют с водным раствором состава  $(K_{0,05}Na_{0,95})CO_3$ . Полученная кривая сопоставлена с равновесной (Iiyama, 1965), которая располагается ниже «стационарной изотермы», как и при сравнении изотерм, полученных при  $500^\circ \text{C}$ . Сравнивая положения кривых, полученных в равновесных и стационарных условиях, легко заметить их сближение по мере возрастания температуры. Вероятно, при  $700^\circ \text{C}$  эти кривые сольются одновременно с исчезновением области распада в полевошпатовом твердом растворе.

Установленное в результате проведенных опытов выполнение закона распределения в стационарных условиях позволяет использовать полученные результаты для вывода диаграммы фазового соответствия. Поскольку нефелин, канкринит и щелочной полевошпат кристаллизова-

Таблица 6

Результаты экспериментов по перекристаллизации щелочного полевого шпата в 1 M водном растворе карбонатов калия и натрия при  $T = 600^\circ \text{C}$ ,  $\Delta T = 50^\circ$ ,  $P \approx 1000 \text{ атм}$

№ п/п	№ опыта	Время, час	$X_k = \frac{K}{K+Na}$			
			до опыта		после опыта	
			раствор	шихта	раствор (aq)	кристалл (Fsp)
1	148	64	0,05	0,05	0,02	0,040
2	150	136	0,0	0,26	0,05	0,075
3	151	69	0,0	0,08	0,05	0,120
4	149	136	0,1	0,05	0,04	0,280
5	175	136	1,0	0,73	0,73	0,96
6	216	72	0,0	0,75	0,37	0,91
7	221	138	1,0	0,04	0,57	0,93

лись в одинаковом водном растворе карбонатов калия и натрия, можно, исключив раствор, рассмотреть распределение между ними натрия и калия. Для этой цели использованы 500°-изотермы полевого шпата (см. фиг. 3) и нефелина и канкринита (см. фиг. 4), полученные в стационарных условиях. Значения мольной доли калия в нефелине, канкрините ( $X_K^{ss}$ ) и полево шпате при одном и том же составе водного раствора приведены ниже:

$X_K^{aq}$	0,05	0,10	0,13	0,15	0,20	0,25
$X_K^{Fsp}$	0,02	0,04	0,03—0,82	0,84	0,83	0,87
$X_K^{ss}$	0,01	0,02	0,03	0,04	0,07	0,12
$X_K^{aq}$	0,30	0,40	0,50	0,60	0,80	0,90
$X_K^{Fsp}$	0,88	0,89	0,90	0,92	0,92	0,94
$X_K^{ss}$	0,27	0,27	0,27	0,27—0,88	0,92	0,95

По этим данным в координатах  $X_K^{Fsp} - X_K^{ss}$  построена диаграмма фазового соответствия составов нефелина, канкринита и щелочного полевого шпата при  $T = 500^\circ \text{C}$  и  $P = 1000 \text{ атм}$  (фиг. 6). Эта диаграмма является предварительной и будет дополнена в дальнейшем изотермами, полученными при 400, 500 и 700° С.

Таким образом, показана возможность использования данных экспериментов, проведенных в условиях градиента температур, для вывода диаграмм фазового соответствия. Практическим приложением проведенных опытов можно считать установление возможности монокристалльного синтеза нефелина, канкринита и щелочного полевого шпата во всем диапазоне их составов. Это может представлять интерес для технологии введения в кристаллы переменного состава строго дозированного количества примесей при синтезе промышленно ценных соединений.

При проведении этой работы большая помощь в обсуждении ряда вопросов была оказана Л. Л. Перчуком, которому я искренне благодарен.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Зырянов В. Н., Хаджи В. Е. Гидротермальный синтез монокристаллов щелочного полевого шпата.— В кн. «Геотермические и экспериментальные исследования минеральных равновесий». Изд-во «Наука», 1968.
- Перчук Л. Л. Парагенезис нефелина со щелочным полевым шпатом как показатель термодинамических условий минерального равновесия.— Докл. АН СССР, 1965, 161, № 4.
- Перчук Л. Л. Равновесия породообразующих минералов. Автореф. докт. дисс. М., ИГЕМ АН СССР, 1967.
- Перчук Л. Л. Фазовое соответствие в системе нефелин—щелочной полевой шпат.— В кн. «Метасоматизм и другие вопросы физико-химической петрологии». Изд-во «Наука», 1968.
- Рябчиков И. Д. Усовершенствование полевошпатового геологического термометра Барта.— В кн. «Минералогическая термометрия и барометрия». Изд-во «Наука», 1965.
- Debron G. Contribution à l'étude des réactions d'échange des ions alcalins et alcalino-terreux dans les feldspat-hoïdes.— Bull. Soc. franc. minéral. et cristallogr., 1965, 88, 69—96.
- Iiyama J. T. Influence des anions sur les équilibres d'ions Na-K dans les feldspaths alcalins a 600° C sous une pression de 1000 bars.— Bull. Soc. franc. Mineral. et cristallogr., 1965, 88, p. 618—622.
- Orville P. M. Alkali ion exchange between vapour and feldspar phases. Amer. J. Sci., 1963, 261, N 3.
- Wyart J., Sabatier G. Sur le problème de l'équilibre des feldspaths alcalins et des plagioclases. C. r. sci. Paris, 1962, 255.

И. П. ИВАНОВ, В. А. ЖАРИКОВ, М. А. ГЛАГОЛЕВА,  
В. В. ФЕДЬКИН, В. Ф. ГУСЫНИН

*Институт физики твердого тела АН СССР;  
Институт геологии рудных месторождений, петрографии,  
минералогии и геохимии АН СССР, Москва*

## ЗАВИСИМОСТЬ МИНЕРАЛЬНЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2$ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ И КОНЦЕНТРАЦИИ $KCl$ и $HCl$ В РАСТВОРЕ

### Введение

Среди многих выдающихся достижений Д. С. Коржинского исключительное значение имеет установление им термодинамической сущности природных систем как открытых систем с вполне подвижными компонентами. Естественно поэтому, что для познания природных процессов минералообразования весьма существенно экспериментально воспроизвести и исследовать системы с вполне подвижными компонентами. Экспериментальное моделирование этих систем заключается в осуществлении условий, когда независимо от происходящих реакций в системе поддерживаются (изменяются) не только температура и давление, но и химические потенциалы (активности или концентрации) вполне подвижных компонентов.

Системы с вполне подвижными компонентами могут быть экспериментально воспроизведены двумя способами: 1) введением в систему минерального буфера; 2) введением в систему буферного раствора.

В первом случае в систему вводится минеральная пара, находящаяся при данных  $T$  и  $P$  в моновариантной реакции в отношении виртуального вполне подвижного компонента. Широко известны, например, минеральные буферы ( $Fe_2O_3$  и  $Fe_3O_4$ ,  $Fe_3O_4$  и  $FeO$  и др.), использованные Г. Эйгстером для поддержания постоянной фугитивности кислорода в системе.

Во втором случае в систему вводится некоторый избыточный объем раствора с определенной задаваемой или регулируемой концентрацией вполне подвижных компонентов.

Естественно, что каждый из буферов должен обладать достаточной емкостью. Иначе говоря, протекающие в системе реакции не должны вызывать исчезновение одной из фаз минерального буфера или ощутимо изменить концентрацию вполне подвижных компонентов в буферном растворе.

Каждый из указанных буферов имеет свои преимущества и недостатки. Минеральный буфер сравнительно прост в техническом исполнении. Однако каждый минеральный буфер пригоден для определенных  $T - P$  условий и создает только определенную (постоянную) активность вполне подвижного компонента. Набор буферных минеральных пар практически достаточно ограничен.

Применение буферных растворов дает возможность задавать и даже регулировать в процессе опыта активности вполне подвижных компонентов в очень широких пределах. Однако аппаратные решения в этом случае существенно сложнее, особенно если учесть необходимость создания достаточной буферной емкости.

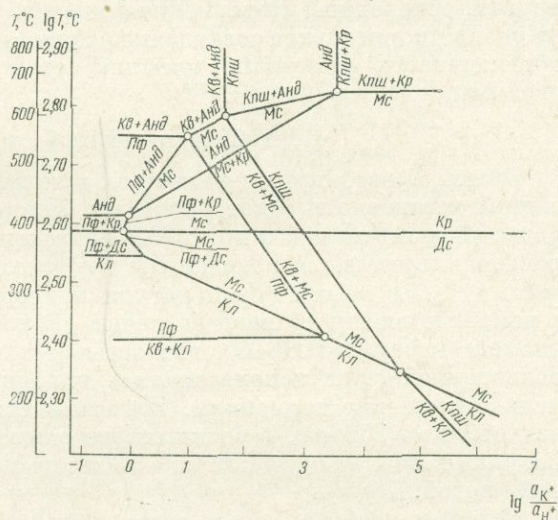
Среди различных водных систем, экспериментально изученных в последние годы, много внимания уделялось системе  $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ . Эта система представляет большой интерес для решения ряда петро-

логических проблем, в частности для выяснения условий образования пегматитов, грейзенов, вторичных кварцитов и других метасоматических и метаморфических пород. Кроме того, достаточное количество экспериментальных исследований отдельных равновесий, проведенных различными исследователями, делают систему  $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$  благоприятным объектом для новых методических поисков и решений.

Прежде всего нами было проведено систематическое экспериментальное изучение минеральных равновесий в закрытой системе  $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2$  в присутствии избытка воды в интервале температур  $340-760^\circ C$  при постоянном давлении паров воды, равном  $1000 \text{ кг/см}^2$  (Жариков и др.,

Фиг. 1. Прогнозная диаграмма состояния мультисистемы, включающей кварц (*Кв*), калиевый полевой шпат (*Кпш*), пиррофиллит (*Пф*), мусковит (*Мс*), андалузит (*Анд*), каолинит (*Кл*), корунд (*Кр*), диаспор (*Дс*), в зависимости от  $\lg T$  и

$$\lg \frac{a_{K^+}}{a_{H^+}}$$



1969). На основании полученных экспериментальных данных и результатов других исследователей нами была рассчитана и построена общая  $T - P$ -диаграмма системы  $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$  в интервале  $T = 200-900^\circ C$  и  $P_{H_2O} = P_{общ} = 1-10\,000 \text{ атм}$  (Жариков и др., 1969).

Зависимость реакций минералообразования от величины отношения  $KCl/HCl$  в рассматриваемой системе изучалась Хемли (Hemley, 1959; Hemley, Jones, 1964), а также Бернемом и Шейдом (Burnham, Shade, 1966). Работы Хемли широко известны: им были экспериментально исследованы равновесия калиевый полевой шпат  $\rightleftharpoons$  слюда + кварц; слюда  $\rightleftharpoons$  каолинит (и пиррофиллит + бемит) в интервале  $T = 200-500^\circ C$  и при отношении  $MKCl/MHCl$  в растворе от  $10^1$  до  $10^5$  (при  $P_{общ} = 1000 \text{ бар}$ ). В очень краткой информации об исследованиях Бернема и Шейда указывается, что равновесие калиевый полевой шпат  $\rightleftharpoons$  слюда + кварц исследовалось в зависимости от  $K^+ + KCl/H^+ + HCl$  в интервалах  $T = 400-800^\circ C$  и  $P_{общ} = 1,0-6,0 \text{ кбар}$ . Кроме того, намечаются координаты невариантной точки  $Kb, Kпш, Мс, Анд$ <sup>1</sup>:  $T = 675 \pm 10^\circ C$ ;  $P_{общ} = 1 \text{ кбар}$ ;  $K^+ + KCl/H^+ + HCl \cong 10^{0,3}$  и  $T = 695 \pm 10^\circ C$ ;  $P_{общ} = 2 \text{ кбар}$ ;  $K^+ + KCl/H^+ + HCl \cong 10^{0,7}$ .

Приступая к исследованиям в системе  $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$  при вполне подвижном поведении воды и калия, мы прежде всего составили прогнозную диаграмму равновесий наиболее интересной части системы в зависимости от  $\mu_{H_2O}$  и  $\mu_{K_2O}$ , где  $\mu$  — химический потенциал компонента. Эта диаграмма на основании данных Хемли и других исследователей была предварительно «проградуирована» по температуре и отношению  $a_{K^+}/a_{H^+}$  (Иванов, 1967). Прогнозная диаграмма показана на фиг. 1.

<sup>1</sup> Здесь и далее следующие обозначения: *Анд* — андалузит, *Гс* — гидральсит, *Дс* — диаспор, *Кл* — каолинит, *Кв* — кварц, *Кр* — корунд, *Мс* — мусковит, *Му* — муллит. *Кпш* — калиевый полевой шпат, *Пф* — пиррофиллит.

Затем были проведены экспериментальные исследования главных моновариантных равновесий в присутствии буферного раствора с различными соотношениями  $KCl$  и  $HCl$  в интервале температур  $400-800^\circ C$  при давлении воды  $1000 \text{ кг/см}^2$ .

Полученные экспериментальные данные позволили нам рассчитать и построить общую диаграмму зависимости равновесий в системе от  $T$  и  $a_{K^+}/a_{H^+}$  при  $P_{H_2O} = 1000 \text{ кг/см}^2$ . При этом были разработаны и использованы два независимых способа обсчета экспериментальных данных: один, базирующийся на известных экспериментальных данных Фрэнка (Frank, 1956) по константам диссоциации  $HCl$  и воды при высоких параметрах, и другой, основанный на термодинамических соотношениях и данных. Вполне удовлетворительное совпадение результатов характеризует достаточную объективность принятых посылок, схем расчета и предложенной диаграммы.

### Методика и техника эксперимента

Опыты проводились в реакторах с холодным затвором на модифицированной установке высокого давления, которая неоднократно была описана ранее (Сыромятников и др., 1962). Давление создавалось водой и регулировалось прессом по показаниям трубчатого манометра марки СВ с точностью  $\pm 20 \text{ кг/см}^2$ . Температура поддерживалась на заданном уровне с помощью внешнего нагрева печью сопротивления и измерялась потенциометром марки ЭПП-09 с точностью  $\pm 5^\circ C$ . В качестве датчиков электродвижущей силы использовались платинородиевые (10% RhO) и хромель-алюмелевые термопары. Длительность опытов находилась в пределах от 50 до 256 час, в большинстве опытов она составляла 80—100 час. Закалка в опытах осуществлялась быстрым охлаждением реактора холодной водой.

Для того чтобы избежать загрязнений и влияния стенок реактора мы, в отличие от опытов Хемли, исследуемый материал вводили в реактор в герметизированных золотых ампулах, имеющих длину 40 мм, диаметр 7,4 мм и толщину стенки 0,2 мм. Ампула перед опытом снаряжалась шихтой необходимого состава и заливалась раствором с определенным заданным отношением  $M KCl/MHCl$ . Степень заполнения ампул рассчитывалась по таблицам Кеннеди для чистой воды и осуществлялась с некоторым запасом, чтобы избежать разгерметизации ампул в процессе опытов.

По сравнению с опытами Хемли величина навески в наших опытах была уменьшена примерно в 5—10 раз и составляла 20—25 мг. Это позволило, во-первых, существенно сократить время установления равновесия и, во-вторых, максимально приблизиться к моделированию системы с вполне подвижным поведением воды и калия. Общая масса калия в буферном растворе более чем в 15—20 раз превосходила то количество калия, которое участвовало в реакции. Поэтому активность и химический потенциал калия в каждом опыте практически оставались постоянными.

В качестве исходного материала для опытов использовались специально приготовленные аморфные смеси стехиометрического состава и синтетические минералы. Смеси готовились по методике Роя (Roy, 1956) с некоторыми изменениями, которые ранее были описаны нами (Жариков и др., 1969).

Составы буферных растворов по соотношению  $KCl/HCl$  изменялись в широких пределах — от  $10^{-1}$  до  $10^4$ . При этом в растворах с отношением  $M KCl/MHCl$  от 1 и выше концентрация соли оставалась постоянной (1M  $KCl$ ), но изменялась концентрация  $HCl$ . В растворах с отношением  $M KCl/MHCl$  меньше 1, наоборот, изменялась концентрация  $KCl$  при постоянной концентрации  $HCl$  (1M  $HCl$ ). В некоторых случаях использовались и более концентрированные (до 3M  $KCl$ ) растворы, но также при заданном отношении  $KCl/HCl$ .

Составы буферных растворов, использованных в опытах, показаны в табл. 1.

Таблица 1  
Составы буферных растворов

Номер раствора	Состав раствора, $\frac{M \text{ KCl}}{M \text{ HCl}}$	$\lg \frac{M \text{ KCl}}{M \text{ HCl}}$	Номер раствора	Состав раствора	$\lg \frac{M \text{ KCl}}{M \text{ HCl}}$
1	$\frac{0,1}{1,0}$	-1,0	10	1,0 M KCl/0,001 M HCl	3,0
2	$\frac{0,316}{1,0}$	-0,5	11	2,0 M KCl/2,0 M HCl	0,0
3	$\frac{1,0}{1,0}$	0,0	12	3,0 M KCl/0,593 M HCl	0,7
4	$\frac{1,0}{0,316}$	0,5	13	3,0 M KCl/0,3 M HCl	1,0
5	$\frac{1,0}{0,1}$	1,0	14	3,0 M KCl/0,059 M HCl	1,7
6	$\frac{1,0}{0,0316}$	1,5	15	3,0 M KCl/0,006 M HCl	2,7
7	$\frac{1,0}{0,01}$	2,0			
8	$\frac{1,0}{0,0025}$	2,6			

Для каждого раствора до и после опыта измерялись значения pH. Замеры проводились на откалиброванном потенциометре марки ЛПУ-01. До опыта pH растворов измерялся на стеклянном макроэлектроде с точностью  $\pm 0,04$  единицы pH; после опыта — на стеклянном микроэлектродом с точностью  $\pm 0,2$  единицы pH. Снижение точности показаний при измерении микроэлектродом на один порядок вызвано тем, что после опытов анализировались весьма малые объемы раствора (0,15—0,20 см<sup>3</sup>). Кроме того, растворы после опыта нередко содержали взвесь твердого вещества. Каждый опыт считался кондиционным, если значения pH до и после опыта оставались одними и теми же, т. е. расхождения не превышали точности определения микроэлектродом ( $\pm 0,2$  единицы pH).

Диагностика минерального (фазового) состава проводилась на дифрактометре УРС-50 ИМ с сцинтилляционным счетчиком. Навеска помещалась в специально сконструированную кювету<sup>1</sup>, позволяющую получить качественные рентгенограммы при наличии материала порядка 15 мг. Условия съемки: Cu-излучение с Ni-фильтром, 10 ма, 35 кв, 1000 имп/сек. Кроме того, замерялись показатели светопреломления синтезированных фаз. Так как в опытах получалось весьма тонкокристаллическое вещество, то более подробное оптическое изучение фаз провести не удалось.

### Результаты опытов

Было проведено более 150 опытов в системе K<sub>2</sub>O — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — SiO<sub>2</sub> — водный раствор KCl + HCl при давлении раствора 1000 кг/см<sup>2</sup> в интервале температур [400—800° C] и значений  $\lg \frac{M \text{ KCl}}{M \text{ HCl}}$  от -1 до 4. Как уже ука-

<sup>1</sup> Кювета сконструирована ст. научн. сотр. ЛЭМП ИФТТ АН СССР Ю. Е. Горбатым. Дифрактограммы снимались Н. И. Безменом. Пользуемся возможностью выразить им свою благодарность.

ывалось, опыты проводились: а) с искусственными аморфными смесями, по составу, отвечающими стехиометрическим отношениям минералов калиевого полевого шпата, мусковита, андалузита, пирофиллита и смеси пирофиллита и мусковита; б) с синтетическими минеральными фазами.

В табл. 2 представлены главные результаты проведенных экспериментов (в целях сокращения опущена часть дублирующих опытов).

Охарактеризуем кратко главные синтезированные фазы.

*Калиевый полевой шпат* хорошо синтезируется из химических смесей при всех температурах. По мере повышения температуры область синтеза сильно расширяется в сторону более кислых растворов. Так, при  $400^\circ\text{C}$  он синтезируется из растворов, в которых  $\lg \frac{M \text{ KCl}}{M \text{ HCl}} \sim 2,5$ , а при  $750^\circ\text{C}$  — из растворов с величиной  $\lg \frac{M \text{ KCl}}{M \text{ HCl}} \sim 0,0$ . По рентгенометрической характеристике *Кши* лучше всего сравним с «высоким» санидином. Полная расшифровка дифрактограммы удастся только после сравнения ее с рядом рентгенограмм синтетических и природных минералов группы калиевого полевого шпата. Это, по-видимому, свидетельствует о слабой степени упорядоченности структуры минерала.

Микроскопически калиевый полевой шпат представлен тонкокристаллическими буроватыми агрегатами с показателем преломления около 1,520.

*Мусковит* получен в широком интервале значений отношения  $\text{KCl/HCl}$  ( $\lg \frac{M \text{ KCl}}{M \text{ HCl}} = 0,5$  и выше) при температурах от  $400$  до  $650^\circ\text{C}$ . В большинстве случаев присутствует модификация 1М. В опытах при более низких температурах со смесями, обогащенными глиноземом, отмечается модификация 2М. Часто можно наблюдать рентгенограмму промежуточного типа. Различить эти два типа мусковита под микроскопом не удастся, так как они почти всегда присутствуют вместе, в виде сплошных скоплений светло-бурого тонкозернистого материала с показателем преломления 1,561—1,564.

*Пирофиллит* легко синтезируется в растворах с высоким содержанием  $\text{HCl}$  ( $\lg \frac{M \text{ KCl}}{M \text{ HCl}} < 1,0$ ) при температурах  $500^\circ\text{C}$  и ниже. Он характеризуется наиболее интенсивными базальными рефлексами 002 и 006, которым отвечают значения  $d_\alpha$  соответственно 9,16—9,5 Å и 3,06—3,10 Å. Как уже нами ранее отмечалось (Жариков и др., 1969), наблюдается постепенное уменьшение величины базальных межплоскостных расстояний синтетического пирофиллита при повышении температуры. Под микроскопом видны тесно переплетенные двупреломляющие лейсты, измеряемые единицами микрон. Значения среднего показателя преломления 1,564—1,569.

*Андалузит*, как и пирофиллит, синтезируется в области кислых растворов ( $\lg \frac{M \text{ KCl}}{M \text{ HCl}} < 0,5$ ). В присутствии калия он синтезируется значительно труднее по сравнению с другими фазами. Из смесей стехиометрического состава андалузит был получен в чистом виде только в условиях, отвечающих опытам № 178 и 179 ( $\lg \frac{M \text{ KCl}}{M \text{ HCl}} = 0,0$ ). Как правило, вместе с ним в существенных количествах присутствует гидральсит (до температуры  $500^\circ\text{C}$ ). По своим рентгенометрическим свойствам синтезированный нами андалузит совпадает с андалузитовой фазой Арамаки и Роя (Aramaki, Roy, 1963), которую они называли андалузитом. Под микроскопом хорошо видны игольчатые кристаллы андалузита (до 10 мк) с прямым погасанием и положительным удлинением. Средний показатель светопреломления 1,630.

*Кварц и корунд* легко синтезируются во всем интервале температур и отношений  $\text{KCl/HCl}$ , изученных в наших опытах, в соответствии с составом исходной шихты. Кварц образуется в двойных ассоциациях:  $\text{Кв} + \text{Мс}$  (из смесей, отвечающих составам калиевого полевого шпата и пирофил-

Таблица 2

Результаты экспериментов по изучению системы  $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2$  — водный раствор  $KCl$  и  $HCl$  (давление 1000 кг/см<sup>2</sup>)

№ п/п	№ опыта	T°, C	Время, час	Исходный состав твердой навески	Исходный раствор		Фазовый состав после опыта
					№ раствора	lg $\frac{M KCl}{M HCl}$	
<i>Опыты с синтетическими минералами</i>							
1	258	400	93	Пф	5	1,00	Пф (?) + Mc (?)
2	254-2	400	156	Кв + Mc	14	2,70	Кв + Mc
3	259	490	125	Кв + Пф + Mc	4	0,50	Mc + Кв (?)
4	252	500	156	Кпш	12	1,00	Кв + Mc
5	253	500	92	Кв + Mc	13	1,70	Кпш
6	256	500	93	Кв + Mc	13	1,70	Кв + Mc
7	260	600	150	Кв + Mc + Анд	4	0,50	Mc + Кв (?)
8	257	600	93	Кв + Анд	11	0,70	Кв + Кр
9	250	600	73	Кпш	11	0,70	Кв + Mc
10	251	600	73	Кв + Mc	12	1,00	Кпш
11	206	700	75	Кпш + Анд	10	0,00	Кпш + Анд
12	208	700	75	Кпш + Анд	11	0,70	Кпш + Анд + Кр
13	209	700	75	Кпш + Анд	12	1,00	Кпш + Кр
14	204	750	96	Анд	10	0,00	Кпш + Кр
15	205	750	96	Кпш	10	0,00	Кпш
16	215	750	31	Кпш + Анд	10	0,00	Кпш + Анд
17	223	800	64	Кпш + Анд	10	0,00	Кпш + Кр
<i>Опыты с химическими смесями</i>							
18	21	400	120	Пф + Mc	4	0,5	Пф
19	40	400	216	Пф	4	0,5	Пф
20	41	400	216	Пф	4	0,5	Пф
21	22	400	120	Пф + Mc	5	1,0	Mc + (Гс) * + Анд
22	35	400	216	Кпш	5	1,0	Пф + Mc
23	129	400	94	Пф	12	1,0	Пф + Mc (?)
24	23	400	120	Пф + Mc	6	1,5	Mc
25	39	400	216	Анд	6	1,5	Mc + ?
26	153	400	256	Пф	13	1,7	Mc + Кв
27	24	400	120	Пф + Mc	7	2,0	Mc
28	37	400	216	Кпш	7	2,0	Кпш
29	25	400	120	Пф + Mc	8	2,6	Mc
30	38	400	216	Кпш	8	2,6	Кпш + Mc (?)
31	158	400	256	Пф	14	2,7	Mc + Кв
32	26	400	120	Пф + Mc	9	3,0	Mc
33	54	450	95	Mc	3	0,0	Анд + (Гс)
34	56	450	95	Кпш	5	1,0	Mc + Кв
35	159	450	256	Пф	12	1,0	Пф + Mc + Кв
36	20	450	120	Кпш	6	1,50	Кпш + Mc
37	57	450	95	Кпш	6	1,50	Mc + Кпш
38	160	450	256	Пф	13	1,7	Mc + Кв (?)
39	109	500	85	Анд	3	0,0	Гс + Анд
40	151	500	236	Пф	3	0,0	Пф + Анд (?) + Кв (?)
41	90	500	75	Анд	3	0,0	Mc + Кр + Гс
42	111	500	85	Анд	3	0,0	Гс + Анд

Таблица 2 (продолжение)

№ п/п	№ опыта	Т°, С	Время, час	Исходный состав твердой навески	Исходный раствор		Фазовый состав после опыта
					№ раст- вора	lg $\frac{M \text{ KCl}}{M \text{ HCl}}$	
43	149	500	256	<i>Кли</i>	12	1,0	<i>Mc + Kc</i>
44	C-7	500	170	<i>Mc</i>	5	1,0	<i>Mc</i>
45	91	500	75	<i>Пф</i>	12	1,0	<i>Mc + Kc</i>
46	18	500	120	<i>Кли</i>	6	1,5	<i>Кли</i>
47	92	500	75	<i>Пф</i>	13	1,70	<i>Mc + Kc</i>
48	7	500	90	<i>Кли</i>	7	2,0	<i>Кли</i>
49	110	500	85	<i>Анд</i>	1M	HCl	<i>Анд</i>
50	178	550	94	<i>Анд</i>	10	0,0	<i>Анд</i>
51	179	550	94	<i>Анд</i>	3	0,0	<i>Анд</i>
52	53	550	95	<i>Кли</i>	4	0,5	<i>Mc + Kc</i>
53	46	550	90	<i>Mc</i>	4	0,5	<i>Mc</i>
54	180	550	94	<i>Анд</i>	11	0,7	<i>Mc + Kp</i>
55	11	550	120	<i>Кли</i>	8	2,6	<i>Кли</i>
56	30	550	120	<i>Кли</i>	5	1,0	<i>Кли</i>
57	47	550	90	<i>Пф</i>	5	1,0	<i>Mc + Kc</i>
58	181	550	94	<i>Анд</i>	12	1,0	<i>Mc + Kp</i>
59	15	550	120	<i>Кли</i>	6	1,50	<i>Кли + Kc (?)</i>
60	48	550	90	<i>Пф</i>	6	1,50	<i>Mc + Kc</i>
61	182	550	54	<i>Анд</i>	6	1,50	<i>Mc + Kp</i>
62	C-9	550	162	<i>Mc</i>	6	1,50	<i>Mc</i>
63	49	550	90	<i>Анд</i>	9	3,0	<i>Mc + Kp + Анд</i>
64	12	550	120	<i>Кли</i>	7	2,0	<i>Кли</i>
65	148	600	255	<i>Mc</i>	10	0,0	<i>Анд + Kc</i>
66	183	600	94	<i>Анд</i>	11	0,7	<i>Mc + Kp</i>
67	172	600	92	<i>Анд</i>	12	1,0	<i>Mc + Kp</i>
68	120	600	96	<i>Кли</i>	12	1,0	<i>Op + Кли</i>
69	C-5	600	187	<i>Mc</i>	5	1,0	<i>Mc</i>
70	16	600	120	<i>Кли</i>	6	1,5	<i>Кли</i>
71	C-8	600	162	<i>Mc</i>	6	1,5	<i>Mc</i>
72	326	600	168	<i>Анд</i>	6	1,5	<i>Mc + Анд + Kp</i>
73	28	600	120	<i>Mc</i>	8	2,7	<i>Mc</i>
74	144	610	256	<i>Mc</i>	15	3,0	<i>Mc</i>
75	28	600	120	<i>Mc</i>	8	2,6	<i>Mc</i>
76	51	600	96	<i>Mc</i>	9	3,0	<i>Mc</i>
77	147	650	108	<i>Mc</i>	10	0,0	<i>Анд + Kc</i>
78	45	650	90	<i>Mc</i>	4	0,5	<i>Кли + Kp + Mc</i>
79	59	650	103	<i>Анд</i>	11	0,7	<i>Кли + Kp</i>
80	122	650	96	<i>Кли</i>	11	0,7	<i>Mc + Kc</i>
81	29	650	120	<i>Mc</i>	5	1,0	<i>Кли + Kp</i>
82	195	650	97	<i>Анд</i>	12	1,0	<i>Mc + Kp</i>
83	C-6	650	171	<i>Mc</i>	5	1,0	<i>Mc + Кли + Kp</i>
84	43	650	90	<i>Mc</i>	6	1,5	<i>Кли + Kp</i>
85	19	650	120	<i>Кли</i>	6	1,5	<i>Кли</i>
86	42	650	90	<i>Mc</i>	7	2,0	<i>Mc</i>
87	27	650	120	<i>Mc</i>	7	2,0	<i>Кли + Mc + Kp</i>
88	72	650	102	<i>Mc</i>	15	3,0	<i>Кли + Kp</i>
89	123	700	92	<i>Кли</i>	10	0,0	<i>Кли + Kc + + Анд</i>
90	52	700	54	<i>Кли</i>	4	0,5	<i>Кли</i>
91	177	700	92	<i>Анд</i>	11	0,7	<i>Кли + Kp</i>

Таблица 2 (окончание)

№ п/п	№ опыта	Т°, С	Время, час	Исходный состав твердой навески	Исходный раствор		Фазовый состав после опыта
					№ раствора	$\lg \frac{M \text{ KCl}}{M \text{ HCl}}$	
92	44	700	89	<i>Mc</i>	5	1,0	<i>Кли + Кр</i>
93	17	700	120	<i>Кли</i>	6	1,5	<i>Кли</i>
94	31	700	120	<i>Кли</i>	6	1,5	<i>Кли</i>
95	61	700	49	<i>Анд</i>	14	2,7	<i>Кли + Кр</i>
96	50	700	96	<i>Mc</i>	9	3,0	<i>Кли + Кр</i>
97	71	700	102	<i>Mc</i>	15	3,0	<i>Кли + Кр</i>
98	202	750	20	<i>Анд</i>	10	0,0	<i>Кли + Кр</i>

\* В скобках показаны метастабильные фазы.

лита), *Кв + Анд* (из смесей, отвечающих составам пиррофиллита, мусковита и ортоклаза) и т. д. Представлен собственно кварцем в более высокотемпературных опытах. В остальных опытах вместо кварца обычно образуется  $\beta$ -кристобалит, метастабильность которого хорошо доказана (Торопов и др., 1965). Показатели преломления мелкозернистого кристобалита: 1,435—1,489.

Корунд под микроскопом не обнаруживается (из-за очень малой величины кристаллов), но всегда однозначно диагностируется на рентгенограммах. Корунд присутствует в двойных ассоциациях: *Кр + Mc* (в смесях андалузитового состава) и *Кр + Ор* (в смесях, отвечающих по составу *Анд* и *Mc*).

Для истолкования результатов синтеза минералов, определения координат и, соответственно, положения на диаграмме линий, отвечающих моновариантным реакциям, решающее значение, естественно, приобретает установление полей равновесий кристаллизации минералов и минеральных ассоциаций. Для решения этого кардинального вопроса мы использовали всю возможную совокупность признаков.

Определялось соответствие синтезированных продуктов правилу фаз. В наших условиях число инертных компонентов равно двум:  $K_{ин} = 2$  ( $Al_2O_3$ ;  $SiO_2$ ). Число вполне подвижных компонентов равно трем:  $KCl$ ,  $HCl$ ,  $H_2O$  (они могут быть обозначены и как  $K^+$ ,  $Cl^-$ ,  $H_2O$ ); причем виртуальным параметром является только один, поскольку задается отношение  $KCl/HCl$  или  $K^+/H^+$  в буферном растворе. Вода находится в избытке, и активность ее определяется температурой и давлением. Давление постоянно (независимый параметр — объем избыточной фазы буферного раствора). Температура виртуальна. Соответственно для реакций в зависимости от температуры и активности  $KCl/HCl$ :  $n = K_{ин} + 2 - \Phi$ , где  $n$  — число степеней свободы,  $K_{ин}$  — число инертных компонентов,  $\Phi$  — число фаз. Следует отметить, что полное соответствие указанному правилу фаз равновесных опытов показывает, что буферный раствор позволил успешно смоделировать систему с вполне подвижным поведением калия.

Для определения условий равновесной кристаллизации нами использовались кинетические признаки — зависимость количества синтезированных фаз от времени опыта и частично от температуры. Вопрос о приложении этих характеристик к истолкованию экспериментальных данных уже разбирался нами (Жариков и др., 1969).

Наконец, для проверки и точного определения координат моновариантных реакций все главные реакции были воспроизведены нами «сверху» и

«снизу» на синтетических фазах. Для этой цели были синтезированы в пределах предварительно оконтуренных полей устойчивости соответствующие минеральные фазы и ассоциации (см. табл. 2), и на них осуществлены изучаемые моновариантные реакции в прямом и обратном направлении. Так, например, для реакции  $Op \rightleftharpoons Mc + Kc$  при различных значениях виртуальных интенсивных параметров (т. е.  $T$  и  $M KCl/M HCl$ ) осуществлены переходы: синтетический ортоклаз  $\rightarrow$  кварц + мусковит и обратно — синтетические кварц + мусковит  $\rightarrow$  ортоклаз.

Сопоставляя координаты моновариантных реакций, полученные на синтетических минералах, с данными опытов с искусственными аморфными смесями, мы еще раз убедились в огромном влиянии кинетических причин на экспериментальные результаты. В ряде опытов обнаружилось заметное расхождение результатов со смесями и минералами (см. табл. 2).

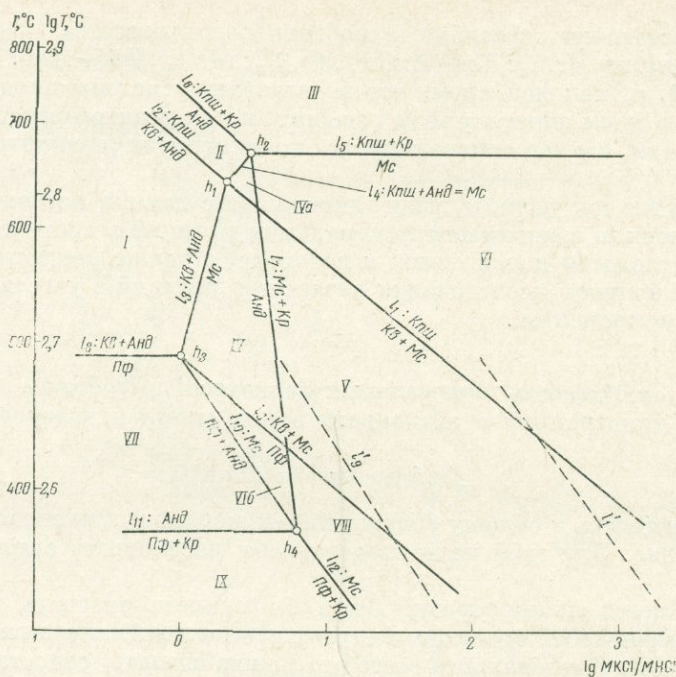
Применяя и сопоставляя различные способы оценки в достижении равновесия, мы пришли к выводу, что наиболее объективные данные получаются в тех случаях, когда моновариантная реакция экспериментально изучается на смеси всех синтетических фаз, участвующих в реакции, а оценка стабильности — метастабильности производится по кинетическим признакам: уменьшению количества или исчезновению минеральных фаз, соответствующих метастабильной части равновесия. Преимущества этого способа достижения равновесия связаны с тем, что из всех кинетических препятствий наиболее трудно преодолимым, имеющим наибольший активационный барьер является, как известно, возникновение зародышей новых фаз. Следует отметить, что к сходным выводам пришли в своей работе Мацushima и др. (Matsushima et al., 1967).

Результаты экспериментальных исследований, проведенных нами, обобщены на фиг. 2, где представлена диаграмма изученных равновесий в координатах  $\lg T - \lg \frac{M KCl}{M HCl}$ . Диаграмма построена по данным табл. 2. Отметим, что при расхождении данных координат реакции, полученных со смесями и синтетическими фазами, равновесия показаны по опытам с синтетическими фазами. Кроме того, реакции дегидратации (за исключением реакции  $Op + Kp \rightleftharpoons Mc$ ) нами подробно в этой работе не исследовались, поскольку они не зависят от  $M KCl/M HCl$  и были изучены нами ранее (Жариков и др., 1969). Положение линий равновесия этих реакций показано на основании указанных исследований, что соответствует и полученным в настоящей работе данным.

Анализируя диаграмму фиг. 2, нетрудно видеть, что она четко характеризует поля устойчивости главных фаз и равновесий в системе в зависимости от  $T$  и  $M KCl/M HCl$ . Так, поле пиррофиллита ограничивается температурой  $490^\circ$  в кислой среде, а по мере уменьшения кислотности верхняя температурная граница его устойчивости снижается. Четко ограничивается поле андалузита как по температуре ( $375-675-750^\circ$ ), так и по кислотности ( $\lg \frac{M KCl}{M HCl}$  в исходном растворе меньше 1). Поле мусковита охватывает наиболее широкий диапазон по  $T$  и отношению  $M KCl/M HCl$ , исключая только наиболее кислые условия и наиболее высокие температуры.

Характерно также, что в рассматриваемых условиях ассоциация ортоклаза и пиррофиллита не встречается; соответствующие поля разделены полями мусковита и андалузита, что, соответственно, было предсказано прогнозной диаграммой.

Сопоставляя экспериментальную диаграмму (см. фиг. 2) с расчетной (см. фиг. 1), можно отметить наиболее существенное отличие — сильное расширение поля ортоклаза при высоких температурах в область кислых растворов. Реакции  $Анд \rightleftharpoons Kпи + Kр$  и  $Kпи \rightleftharpoons Анд + Kв$ , как оказалось, существенно зависят от температуры.



Фиг. 2. Экспериментальная диаграмма состояния мультисистемы в зависимости от  $\lg T - \frac{MKCl}{MHCl}$

Обозначения те же, что и на фиг. 1. Поля устойчивости двойных ассоциаций: I —  $Kв + Анд$ ,  $Анд + Kр$ ; II —  $Kв + Кпш$ ,  $Кпш + Анд$ ,  $Анд + Kр$ ; III —  $Kв + Кпш$ ,  $Кпш + Kр$ ; IV —  $Kв + Мс$ ,  $Мс + Анд$ ,  $Анд + Kр$ ; IV<sub>а</sub> —  $Kв + Кпш$ ,  $Кпш + Мс$ ,  $Мс + Анд$ ,  $Анд + Kр$ ; IV<sub>б</sub> —  $Kв + Пф$ ,  $Пф + Мс$ ,  $Мс + Анд$ ,  $Анд + Kр$ ; V —  $Kв + Мс$ ,  $Мс + Kр$ ; VI —  $Kв + Кпш$ ,  $Кпш + Мс$ ,  $Мс + Kр$ ; VII —  $Kв + Пф$ ,  $Пф + Анд$ ,  $Анд + Kр$ ; VIII —  $Kв + Пф$ ,  $Пф + Мс$ ,  $Мс + Kр$ ; IX —  $Kв + Пф$ ,  $Пф + Kр$ .  $l_1 - l_{12}$  — моновариантные кривые;  $h_1 - h_4$  — невариантные точки,  $l_1'$  и  $l_9'$  — кривые Хемли (Hemly, 1959), соответствующие кривым  $l_1$  и  $l_9$  в данной работе

На фиг. 2 пунктиром показаны высокотемпературные части экспериментальных кривых Хемли (кривые  $l_1'$  и  $l_9'$ , соответствующие нашим кривым  $l_1$ :  $Кпш \geq Kв + Мс$  и  $l_9$ :  $Kв + Мс \geq Пф$ ). В той части, где данные Хемли и наши перекрываются, наблюдаются некоторые расхождения между положением соответствующих кривых. Нам представляется, что эти расхождения вызваны прежде всего тем, что Хемли проводил опыты в платиновых ампулах. Стенки платиновых ампул, как известно, хорошо проницаемы для водорода, и равновесное отношение  $K^+/H^+$  в опытах Хемли могло существенно отличаться от заданного отношения  $M KCl/M HCl$ .

В высокотемпературной (более  $500^\circ C$ ) части исследованные нами равновесия реакций гидролиза сопоставить с другими данными не представляется возможным, поскольку, кроме уже упоминавшейся краткой заметки Бернема и Шейда (Burnham, Shade, 1966), сведения о такого рода исследованиях в литературе отсутствуют. Координаты невариантной точки  $Kв$ ,  $Кпш$ ,  $Мс$ ,  $Анд$ , указанные Бернемом и Шейдом:  $T = 675 \pm 10^\circ C$ ;  $p = 1$  кбар;  $K^+ + KCl/H^+ + HCl = 10^{0,3}$ , очень близки к полученным нами:  $T = 650^\circ C \pm 5^\circ C$ ;  $p = 1000$  кг/см<sup>2</sup>;  $\lg \frac{M KCl}{M HCl} = 0,3$ .

Заканчивая изложение экспериментальных результатов, отметим, что предложенную диаграмму следует рассматривать не как конечный итог, а скорее как один из этапов исследования открытой системы  $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ . Это связано и с тем, что не все реакции гидролиза

изучены достаточно детально (особенно это касается равновесий:  $l_4: Kпш + Анд \rightleftharpoons Mc$ ,  $l_3: Kв + Анд \rightleftharpoons Mc$ ,  $l_{10}: Mc \rightleftharpoons Пф + Анд$ ,  $l_{12}: Mc \rightleftharpoons Пф + Кр$ ), и, наконец, с тем, что исследование системы продолжается, в частности, в ином аппаратурном решении, когда реактор разобщен с буферным сосудом, откуда контролируется концентрация (активность) калия в растворе.

Тем не менее полученные экспериментальные данные позволяют наметить определенные зависимости минеральных реакций в системе от температуры и активности ионов калия и водорода, а также рассмотреть некоторые общие вопросы исследования и расчетов реакций с участием вполне подвижных компонентов.

### Зависимость минеральных равновесий в системе от температуры и активности ионов калия и водорода

#### Вводные замечания ]

Перейдем теперь к общему обсуждению минеральных равновесий в изучаемой системе. Для этой цели следовало бы рассмотреть следующие вопросы.

Прежде всего целесообразно было бы охарактеризовать положение изучаемых равновесий среди всех других возможных минеральных равновесий в системе. Рациональнее всего это можно сделать, сопоставив экспериментальную диаграмму с общей схемой диаграммы состояния мульти-системы  $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ . Такое сопоставление, кроме всего прочего, покажет и полноту информативности экспериментально исследованных равновесий.

Затем следовало бы рассмотреть зависимость активностей ионов калия и водорода от температуры и исходной концентрации  $KCl$  и  $HCl$  в растворе (при постоянном давлении, равном  $1000 \text{ кг/см}^2$ ). Такая необходимость вызвана тем, что равновесия обменных реакций с участием растворов электролитов зависят от активности ионных форм компонентов.

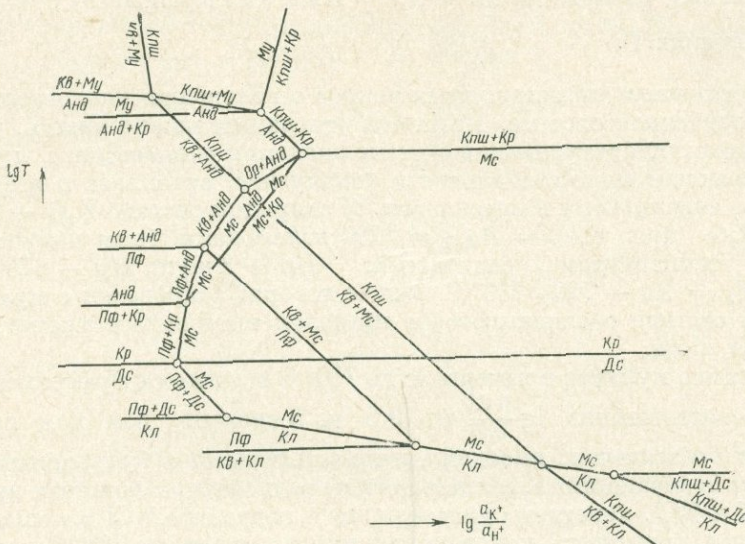
Наконец, опираясь на экспериментальные данные, целесообразно попытаться разработать рациональные способы расчета минеральных равновесий при высоких параметрах и, используя их для обчета экспериментальных данных, построить диаграмму зависимости минеральных равновесий системы от температуры и активности ионов вполне подвижных компонентов.

Однако детальное и всестороннее обсуждение этих вопросов не может быть сделано в рамках настоящей работы, к нему мы вернемся в последующих публикациях. Здесь же ограничимся кратким рассмотрением самого необходимого.

#### Общая схема диаграммы состояния системы

Ограничим минеральный состав системы  $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$  следующими стабильными фазами: корунд, диаспор, муллит, андалузит, каолинит, пирофиллит, кварц, калиевый полевой шпат и мусковит. Из рассмотрения, таким образом, исключены явления плавления, полиморфные разновидности андалузита и более специфические фазы, такие, как лейцит, кальсилит, гиббсит. Это сделано для того, чтобы упростить диаграмму и ограничить ее рамки условиями, близкими к экспериментальным.

На диаграмме не отражен также  $\alpha - \beta$ -переход кварца, что, однако, не имеет существенного значения для топологии диаграммы. Как нами показано (Жариков и др., 1969), учет  $\alpha - \beta$ -перехода кварца приведет к небольшому излому моновариантных линий реакций с участием кварца.



Фиг. 3. Схема диаграммы мультисистемы в зависимости от  $\lg T$  и  $\lg \frac{a_{K+}}{a_{H+}}$  с участием муллита (Му)  
 Обозначения те же, что и на фиг. 1

Но даже при допущенных упрощениях диаграмма состояния системы оказывается достаточно сложной. При заданных виртуальных параметрах массы инертных компонентов —  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — это виртуальные экстенсивные параметры, тогда как температура и отношение активностей  $\text{KCl}/\text{HCl}$ , или активностей  $a_{\text{K}^+}/a_{\text{H}^+}$  — виртуальные интенсивные параметры; вариантность ( $n$ ) мультисистемы равна  $n = K_{\text{ин}} + 2 - \Phi = 2 + 2 - 9 = -5$ . Диаграмма такой мультисистемы состоит из  $C_{K_{\text{ин}}+2-n}^{K_{\text{ин}}+2} = C_9^4 = 126$  нонвариантных точек,  $C_{K_{\text{ин}}+2-n}^{K_{\text{ин}}+1} = 84$  моновариантных линий и  $C_{K_{\text{ин}}+2-n}^{K_{\text{ин}}} = 36$  дивариантных равновесий. При построении формальным путем возможен  $(1 - n)!$  вариант диаграммы. Разумеется, из числа возможных вариантов действительным является только один — тот, стабильность равновесий в котором обоснована экспериментальными и термодинамическими данными.

На фиг. 3 в координатах  $\lg T - \lg \frac{a_{\text{K}^+}}{a_{\text{H}^+}}$  приведена схема общей диаграммы состояния мультисистемы. Мы не останавливаемся здесь на особенностях расчета и построения диаграммы, поскольку они принципиально не отличаются от известной методики (Коржинский, 1957). Выбор же действительного варианта определялся стабильностью изученных равновесий. Для облегчения чтения диаграммы на ней опущены все метастабильные точки и линии.

Сопоставляя общую схему диаграммы с прогнозной (см. фиг. 1) и экспериментальной (см. фиг. 2) диаграммами, отметим следующее. Экспериментально изученные равновесия охватывают более высокотемпературную часть системы, поэтому, естественно, на экспериментальной диаграмме не нашли отражения равновесия с диаспором и каолинитом, которые стабильны при температурах ниже  $400-300^\circ\text{C}$ . Соответственно, проведя серию экспериментов при температурах ниже  $400^\circ\text{C}$ , можно дополнить экспериментальную диаграмму равновесиями с каолинитом и диаспором. Отметим при этом, что чрезвычайно интересно было бы выяснить, является

ли стабильным равновесие  $Kv + Kl = Knu$  (без мусковита) при высоких  $\lg \frac{a_{K^+}}{a_{H^+}}$  и низких  $T$ .

Более сложным представляется вопрос о положении равновесий с муллитом в изученной системе. Из схемы диаграммы можно видеть, что наиболее высокотемпературными в системе являются равновесия с муллитом, ограничивающие поле стабильности андалузита, ортоклаза и ассоциаций корунда с андалузитом и ортоклазом. В закрытой системе  $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$  при  $P_{общ} = P_{H_2O} = 1000 \text{ кг/см}^2$  нами были получены следующие температуры равновесий:  $Kp + Анд \rightleftharpoons Му - 675 \pm 5^\circ \text{C}$ ;  $Анд \rightleftharpoons Му + Kv - 710-730^\circ \text{C}$ . Иначе говоря, равновесия с муллитом в закрытой системе располагаются в пределах интервала температур, изучавшегося нами.

Отсутствие муллита в интервале до  $750^\circ \text{C}$  в опытах с буферным раствором при соотношениях  $\lg \frac{KCl}{HCl}$  от 0,5 до 3 связано, как нам представляется, с относительно высокой активностью калия в буферном растворе. Как будет показано ниже, зависимости от температуры констант диссоциации  $KOH$  и  $HCl$ , константы диссоциации и гидролиза  $KCl$  таковы, что относительная активность ионов калия при температуре  $700^\circ \text{C}$  возрастает приблизительно на порядок по сравнению с исходным  $KCl/HCl$  (уменьшение константы диссоциации для  $HCl$  в интервале температур  $500-700^\circ \text{C}$  более значительно, чем для  $KOH$ ). Поэтому равновесия при температурах  $650^\circ$  и более фактически осуществлялись при отношении  $\lg \frac{a_{K^+}}{a_{H^+}} = 0,5$  и более, что препятствовало возникновению муллита. Равновесия с муллитом, следовательно, можно ожидать при меньших отношениях  $KCl/HCl$  в буферном растворе по сравнению с осуществлявшимися в наших опытах. Можно также предполагать, что при повышении кислотности поля равновесий с муллитом будут расширяться, так как правые части равновесий  $Kp + Ан \rightleftharpoons Му$ ,  $Анд \rightleftharpoons Му + Kv$  являются более «кислотными» (если сравнивать их по условным потенциалам ионизации; см. Жариков, 1967).

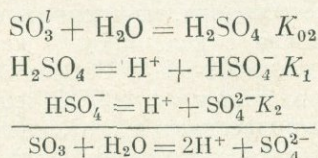
*Зависимость активностей ионов калия и водорода от температуры и концентрации  $KCl$  и  $HCl$*

Приступая к анализу минеральных реакций с участием растворов электролитов в системах с вполне подвижными компонентами, уместно остановиться на вопросе о том, что же и в каком случае фактически является или должно рассматриваться в качестве независимого параметра: общая, валовая активность компонента или активность его какой-либо ионной формы.

Рассмотрим следующую простую модель. Пусть, например, в равновесии с раствором находится газ серного ангидрида. Тогда, очевидно,

$$\mu_{SO_3}^l = \mu_{SO_3}^v \text{ и } \frac{a_{SO_3}^l}{a_{SO_3}^v} = e^{-\frac{\mu_0^l - \mu_0^v}{RT}} = K_{01}, \quad (1)$$

где  $K_{01}$  — константа распределения;  $v$  и  $l$  — соответственно газ (пар) и раствор. Растворение  $SO_3$  в воде выражается в гидратации и последующей диссоциации серной кислоты, протекающих по схеме



Условие равновесия каждой из ступеней процесса определится из общего соотношения закона действующих масс:  $a_{\mu_a} + b_{\mu_b} = c_{\mu_c}$  как  $\mu_{SO_3}^I + \mu_{H_2O} = \mu_{H_2SO_4}$ ;  $\mu_{H_2SO_4} = \mu_{H^+} + \mu_{HSO_4^-}$  и т. д. Отсюда

$$\frac{a_{H_2SO_4}}{a_{SO_3}^I \cdot a_{H_2O}} = e^{-\frac{\mu_{H_2SO_4}^0 - \mu_{SO_3}^{0I} - \mu_{H_2O}^0}{RT}} = K_{02}; \quad (2)$$

$$\frac{a_{H^+} \cdot a_{HSO_4^-}}{a_{H_2SO_4}} = e^{-\frac{\mu_{H^+}^0 + \mu_{HSO_4^-}^0 - \mu_{H_2SO_4}^0}{RT}} = K_1; \quad (3)$$

$$\frac{a_{H^+} \cdot a_{SO_4^{2-}}}{a_{HSO_4^-}} = e^{-\frac{\mu_{H^+}^0 + \mu_{SO_4^{2-}}^0 - \mu_{HSO_4^-}^0}{RT}} = K_2. \quad (4)$$

Сопоставляя уравнения (1) — (4) и заменяя произведение постоянных  $K_{01} \cdot K_{02} \cdot a_{H_2O}$  константой  $K_0$ , получим общую зависимость:

$$a_{SO_3}^I = \frac{a_{SO_3}^I}{K_{01}} = \frac{a_{H_2SO_4}}{K_0} = \frac{a_{HSO_4^-} \cdot a_{H^+}}{K_0 \cdot K_1} = \frac{a_{SO_4^{2-}} \cdot a_{H^+}}{K_0 \cdot K_1 \cdot K_2}. \quad (5)$$

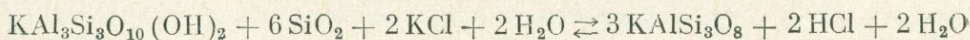
Уравнение (5) выражает зависимость между общей валовой активностью компонента и активностями отдельных ионных форм. Оно показывает, что активности отдельных ионных форм, кроме общих для всех частиц зависимостей от температуры, давления, концентрации и ионной силы раствора, определяются еще и активностями ионов водорода (рН) раствора.

Отсюда следует, что для простых по составу растворов (строго — растворов одного компонента), где рН определяется концентрацией растворенного компонента, активности различных форм компонента отличаются на постоянные величины и в равной степени могут быть представлены как независимые параметры.

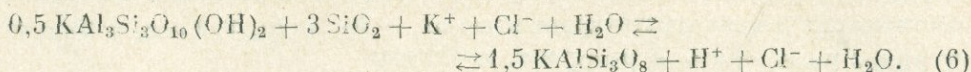
В общем случае в сложных по составу растворах концентрация компонентов влияет не только на коэффициенты активности, но, что главное, от нее зависит активность водородных ионов (рН) раствора и, следовательно, концентрации и активности ионизированных форм всех компонентов. В этом случае в качестве независимого параметра выступает, естественно, общая, валовая активность, или, точнее, химический потенциал компонента. Такие соотношения типичны для природных систем, тогда как первый случай обычно реализуется при экспериментальных исследованиях, когда концентрация и рН исходного буферного раствора задаются экспериментатором. Однако в любом случае интересно знать величины активностей ионов, поскольку они определяют условия минеральных равновесий с участием растворенных компонентов.

Попробуем оценить величины активностей ионов калия и водорода в наших опытах. Поскольку концентрация  $KCl/HCl$  в буферном растворе задавалась нами (а в другие компоненты в растворе отсутствовали), то для определения активностей ионов калия и водорода в режиме опытов существенное значение имели: а) зависимость от температуры и плотности раствора (при постоянном давлении  $1000 \text{ кг/см}^2$ ) констант диссоциации  $KOH$ ,  $HCl$  и  $KCl$  и константы гидролиза  $KCl$ ; б) зависимость коэффициентов активности всех ионов и молекул от температуры и концентрации раствора.

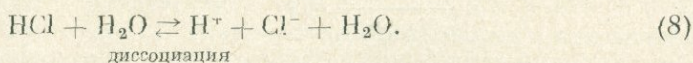
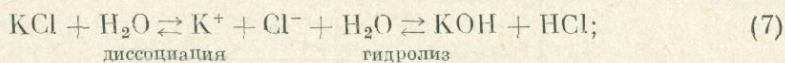
Рассмотрим какую-либо изученную моновариантную реакцию, например реакцию  $Mc + Ke = Kni$ . Ее можно записать как



или, относя изменения к грамм-иону калия:



Нетрудно видеть, что, кроме температуры, равновесие реакции зависит только от  $a_{\text{K}^+}$  и  $a_{\text{H}^+}$ . Можно предполагать следующие ионные равновесия в растворе.



Концентрация ионов калия и водорода будет определяться константами диссоциации KCl и HCl и константой гидролиза KCl. Обозначим через  $S$  валовые концентрации KCl и HCl, т. е.

$$S_{\text{KCl}} = [\text{K}^+] + [\text{KCl}]; \quad S_{\text{HCl}} = [\text{Cl}^-] + [\text{HCl}] = [\text{H}^+] + [\text{HCl}],$$

где в квадратных скобках помещены концентрации. Выразим концентрации ионов  $\text{K}^+$  и  $\text{H}^+$  через степени диссоциации KCl и HCl

$$\alpha_{\text{KCl}} = \frac{[\text{K}^+]}{S_{\text{KCl}}} \quad \text{и} \quad [\text{K}^+] = \alpha_{\text{KCl}} \cdot S_{\text{KCl}}; \quad (9)$$

$$\alpha_{\text{HCl}} = \frac{[\text{H}^+]}{S_{\text{HCl}}} \quad \text{и} \quad [\text{H}^+] = \alpha_{\text{HCl}} \cdot S_{\text{HCl}}. \quad (10)$$

Если концентрация ионов водорода будет определяться во всем интервале температур уравнением (10), т. е. зависимость  $\alpha$  от  $T$ , то для определения концентрации ионов калия следует учесть, что часть ионов калия (и хлора) может быть гидролизована согласно уравнению (7).

Выразим концентрацию негидролизованной части ионов калия через степень гидролиза ( $h$ ):

$$h = \frac{[\text{KOH}]}{[\text{K}^+] + [\text{KOH}]}, \quad \text{но} \quad [\text{K}^+] + [\text{KOH}] = [\text{K}^+]_0 = \alpha_{\text{KCl}} \cdot S_{\text{KCl}},$$

так как суммарная концентрация гидролизованных и негидролизованных ионов калия, естественно, равна числу диссоциированных ионов калия из KCl. Тогда

$$h = \frac{[\text{KOH}]}{[\text{K}^+] + [\text{KOH}]} = \frac{[\text{KOH}]}{\alpha_{\text{KCl}} \cdot S_{\text{KCl}}}.$$

Соответственно

$$[\text{K}^+] = (1 - h) \alpha_{\text{KCl}} \cdot S_{\text{KCl}}. \quad (11)$$

Разделив уравнение (11) на уравнение (10), получим искомое отношение  $[\text{K}^+]/[\text{H}^+]$ , выраженное через исходные концентрации KCl и HCl, степени диссоциации и гидролиза:

$$\frac{[\text{K}^+]}{[\text{H}^+]} = \frac{\alpha_{\text{KCl}} \cdot S_{\text{KCl}} (1 - h)}{\alpha_{\text{HCl}} \cdot S_{\text{HCl}}}. \quad (12)$$

Умножив это равенство на коэффициенты активности ионов калия и водорода, получим отношение активностей ионов:

$$\frac{a_{\text{K}^+}}{a_{\text{H}^+}} = \frac{\gamma_{\text{K}^+} [\text{K}^+]}{\gamma_{\text{H}^+} [\text{H}^+]} + \frac{\gamma_{\text{K}^+} \cdot \alpha_{\text{KCl}} \cdot S_{\text{KCl}} \cdot (1 - h)}{\gamma_{\text{H}^+} \cdot \alpha_{\text{HCl}} \cdot S_{\text{HCl}}}. \quad (13)$$

Пользуясь известными соотношениями  $[H^+] \cdot [OH^-] = K_W$  и  $[H^+] \cdot [OH^-] = = K_{H_2O}^D [H_2O]$ , целесообразно написать еще одну зависимость:

$$\frac{a_{K^+} \cdot a_{OH^-}}{a_{H_2O} K_{H_2O}^D} = \frac{a_{K^+} \cdot a_{OH^-}}{K_W} = \frac{a_{K^+}}{a_{H^+}} = \frac{\gamma_{K^+} \cdot [K^+]}{\gamma_{H^+} [H^+]} = \frac{\gamma_{K^+} \cdot \alpha_{KCl} \cdot S_{KCl} (1-h)}{\gamma_{H^+} \cdot \alpha_{HCl} \cdot S_{HCl}} \quad (14)$$

Выразим  $\alpha$  и  $h$  через константы диссоциации и гидролиза. Как известно,

$$K_{KCl}^D = \frac{\alpha_{KCl}^2 \cdot T_{KCl}}{1 - \alpha_{KCl}} \cdot \frac{\gamma_{K^+} \cdot \gamma_{Cl^-}}{\gamma_{KCl}},$$

откуда

$$\alpha_{KCl} = -\frac{K_{KCl}^D}{2S_{KCl}} \cdot \frac{\gamma_{KCl}}{\gamma_{K^+} \cdot \gamma_{Cl^-}} \pm \sqrt{\left( \frac{K_{KCl}^D \cdot \frac{\gamma_{KCl}}{\gamma_{K^+} \cdot \gamma_{Cl^-}}}{2S_{KCl}} \right)^2 + \frac{K_{KCl}^D \cdot \frac{\gamma_{KCl}}{\gamma_{K^+} \cdot \gamma_{H^+}}}{S_{KCl}}} \quad (15)$$

Соответственно для

$$\alpha_{HCl} = -\frac{K_{HCl}^D}{2S_{HCl}} \cdot \frac{\gamma_{HCl}}{\gamma_{H^+} \cdot \gamma_{Cl^-}} \pm \sqrt{\left( \frac{K_{HCl}^D \cdot \frac{\gamma_{HCl}}{\gamma_{H^+} \cdot \gamma_{Cl^-}}}{2S_{HCl}} \right)^2 + \frac{K_{HCl}^D \cdot \frac{\gamma_{HCl}}{\gamma_{H^+} \cdot \gamma_{Cl^-}}}{S_{HCl}}} \quad (16)$$

Константа гидролиза KCl равна

$$K_{KCl}^{\Gamma} = \frac{[KOH][KCl]}{[K^+][Cl^-][H_2O]} \cdot \frac{\gamma_{KOH} \cdot \gamma_{HCl}}{\gamma_{K^+} \cdot \gamma_{Cl^-} \cdot \gamma_{H_2O}}$$

Это выражение, учитывая, что  $[KOH] = [HCl]$  и  $[K^+] = [Cl^-]$ , можно представить как

$$K_{KCl}^{\Gamma} = \frac{[KOH]^2}{[K^+]^2} \cdot \frac{\gamma_{KOH} \cdot \gamma_{HCl}}{\gamma_{K^+} \cdot \gamma_{Cl^-} \cdot \gamma_{H_2O}},$$

откуда подставляем значение  $[KOH]$  [в формулу  $1-h = \frac{[K^+]}{[K^+] + [KOH]}$ ], получим окончательно

$$(1-h) = \frac{[K^+]}{[K^+] + [K^+] \cdot \sqrt{\frac{K_{KCl}^{\Gamma} \cdot \gamma_{K^+} \cdot \gamma_{Cl^-} \cdot a_{H_2O}}{\gamma_{KOH} \cdot \gamma_{HCl}}}}} = \frac{1}{1 + \sqrt{\frac{K_{KCl}^{\Gamma} \cdot \gamma_{K^+} \cdot \gamma_{Cl^-} \cdot a_{H_2O}}{\gamma_{KOH} \cdot \gamma_{HCl}}}}} \quad (17)$$

Как известно, константу гидролиза, умножив числитель и знаменатель на полное произведение воды, можно представить  $K_{KCl}^{\Gamma} = \frac{K_W}{K_{KOH}^D \cdot K_{HCl}^D}$ , и тогда уравнение (17) запишется

$$1-h = \frac{1}{1 + \sqrt{\frac{K_W}{K_{KOH}^D \cdot K_{HCl}^D} \cdot \frac{\gamma_{K^+} \cdot \gamma_{Cl^-} \cdot a_{H_2O}}{\gamma_{KOH} \cdot \gamma_{HCl}}}}} \quad (18)$$

Формулы (13), (14), (15), (16), (17) и (18), связывающие активности ионов калия и водорода с исходными концентрациями KCl и HCl и с константами диссоциации и гидролиза, дают нам возможность вычислить

искомые активности калия и водорода для различных  $T$  и  $P$  при том условии, естественно, что имеются экспериментальные данные по зависимости от  $T$  и  $P$   $K_{\text{KCl}}^D$ ;  $K_{\text{HCl}}^D$ ,  $K_{\text{KOH}}^D$  и коэффициентов активностей ионов и молекул. Следует отметить, что такие данные в физико-химической литературе крайне скудны, почти исключительны, и таким исключением, к счастью, являются растворы KCl, HCl, KOH, для которых проведены известные исследования Франка (Frank, 1956) по измерению электропроводности и определению констант диссоциации при высоких температурах и давлениях (до температур  $750^\circ\text{C}$  и давлений  $2800\text{ атм}$ ).

Данные по значениям коэффициентов активности для изучавшегося интервала температур отсутствуют. Поэтому мы вынуждены пренебречь соответствующими членами в уравнениях (13) — (18). Следует, однако, при этом заметить, что учет значений коэффициентов активности, когда это возможно будет сделать, по-видимому, не приведет к существенному изменению полученных зависимостей. Это можно видеть из следующего.

1. Каждое из выражений  $\frac{\gamma_{\text{KCl}}}{\gamma_{\text{K}^+} \cdot \gamma_{\text{Cl}^-}}$  и  $\frac{\gamma_{\text{HCl}}}{\gamma_{\text{H}^+} \cdot \gamma_{\text{Cl}^-}}$  из уравнений (15) и (16) согласно определению коэффициентов активностей  $\gamma_{\text{KCl}} = \gamma_{\text{K}^+} \cdot \gamma_{\text{Cl}^-}$  и  $\gamma_{\text{HCl}} = \gamma_{\text{H}^+} \cdot \gamma_{\text{Cl}^-}$  в растворах одного электролита равны 1. То же самое практически справедливо и для смеси электролитов, хотя значения  $\gamma_{\text{HCl}}$  и  $\gamma_{\text{KCl}}$  в смеси будут, естественно, иными.

2. Выражение  $\frac{\gamma_{\text{K}^+} \cdot \gamma_{\text{Cl}^-} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}}{\gamma_{\text{KOH}} \cdot \gamma_{\text{HCl}}}$  в уравнении (17) несопоставимо по величине с  $K_{\text{KCl}}^G$ , и, кроме того, все выражение  $\sqrt{K_{\text{KCl}}^G \frac{\gamma_{\text{K}^+} \cdot \gamma_{\text{Cl}^-} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}}{\gamma_{\text{KOH}} \cdot \gamma_{\text{HCl}}}}$  очень мало, так что значениями коэффициентов активности в этом выражении можно легко пренебречь.

3. Наиболее существенное значение имеют, конечно,  $\gamma_{\text{K}^+}$  и  $\gamma_{\text{H}^+}$  в уравнениях (13) и (14). Коэффициенты активности ионов калия и водорода, которые можно представить как  $\gamma_{\text{K}^+} = \sqrt{\gamma_{\text{KCl}}} = \gamma_{\text{KCl}}^{\pm}$ ;  $\gamma_{\text{H}^+} = \sqrt{\gamma_{\text{HCl}}} = \gamma_{\text{HCl}}^{\pm}$  (где  $\gamma^{\pm}$  средние коэффициенты активности), будут, естественно, различными. Однако обратим внимание на следующее. Величины  $\gamma_{\text{KCl}}^{\pm}$  и  $\gamma_{\text{HCl}}^{\pm}$  в собственных растворах при тех концентрациях, которые использовались в наших опытах (т. е. до  $3\text{ M}$ , а обычно  $\approx 1\text{ M}$ ), отличаются не очень значительно. Кроме того, в смешанных растворах, как показано Бернстедом и Харнедом (Харнед, Оуэн, 1952), значения  $\gamma_{\text{KCl}}^{\pm}$  и  $\gamma_{\text{HCl}}^{\pm}$  еще более сближаются. Наконец, поскольку при повышении температуры HCl и KCl становятся более слабыми электролитами, разница между  $\gamma_{\text{HCl}}^{\pm}$  и  $\gamma_{\text{KCl}}^{\pm}$  и отклонение их от

Таблица 3  
Необходимые данные для решения уравнения (13)

$T, ^\circ\text{C}$	$\rho$ плотность при $p = 1000$ кг/см <sup>3</sup>	$K_{\text{KCl}}^D$	$K_{\text{HCl}}^D$	$K_{\text{KOH}}^D$	$K_W^*$	$i-h$ (уравнение 18)	$\alpha_{\text{HCl}}, 1\text{M KCl}$	$\alpha_{\text{KCl}}, 1\text{M HCl}$	$\alpha_{\text{KCl}}, 0,1\text{M HCl}$	$\alpha_{\text{KCl}}, 0,01\text{M HCl}$	$\alpha_{\text{KCl}}, 0,001\text{M HCl}$
400	0,69	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$6,4 \cdot 10^{-3}$	$14,3 \cdot 10^3$	$1,32 \cdot 10^{-11}$	1,00	0,1405	0,0769	0,2205	0,5400	0,8800
500	0,53	$3,3 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$	$6,92 \cdot 10^{-12}$	1,00	0,0560	0,0118	0,0367	0,1180	0,3170
600	0,37	$1 \cdot 10^{-4}$	$4,7 \cdot 10^{-6}$	$12,1 \cdot 10^{-5}$	$1,09 \cdot 10^{-13}$	0,99	0,0115	0,0022	0,0069	0,0217	0,0664

\*  $K_W = \frac{4486}{T, ^\circ\text{K}} + 10 \lg \rho - 2,6$  (Frank, 1956).

Таблица 4

Значение  $a_{K^+}/a_{H^+}$  при различных соотношениях  $MKCl/MHCl$   
(общая концентрация  $\cong 1 M$ ) при  $P = P_{H_2O} = 1000 \text{ кг/см}^2$

$T, ^\circ C$	$\frac{MKCl}{MHCl}$	$\frac{a_{KCl}}{a_{HCl}}$	$\frac{[K^+]}{[H^+]}$	$\frac{[K^+]}{[H^+]}, \frac{\gamma_{K^+}}{\gamma_{H^+}}$ при $\frac{\gamma_{K^+}}{\gamma_{H^+}} = 0,75$	$\frac{a_{K^+}}{a_{H^+}}$	$\lg \frac{a_{K^+}}{a_{H^+}}$
400	$\frac{1}{1}$	1,83	1,83	(1,36)	1,83	0,26
	$\frac{1}{0,1}$	0,64	$0,64 \cdot 10$	48,10	$0,64 \cdot 10$	0,81
	$\frac{1}{0,01}$	0,26	$0,26 \cdot 10^2$	$(0,20 \cdot 10^2)$	$0,26 \cdot 10^2$	1,42
	$\frac{1}{0,001}$	0,16	$0,16 \cdot 10^3$	$(0,12 \cdot 10^3)$	$0,16 \cdot 10^3$	2,20
500	$\frac{1}{1}$	4,75	4,75	3,56	4,75	0,68
	$\frac{1}{0,1}$	1,53	$1,53 \cdot 10$	$(1,15 \cdot 10)$	$1,53 \cdot 10$	1,19
	$\frac{1}{0,01}$	0,47	$0,47 \cdot 10^2$	$(0,35 \cdot 10^2)$	$0,47 \cdot 10^2$	1,67
	$\frac{1}{0,001}$	0,18	$0,18 \cdot 10^3$	$(0,14 \cdot 10^3)$	$0,18 \cdot 10^3$	2,26
600	$\frac{1}{1}$	5,23	5,18	(3,89)	5,18	0,71
	$\frac{1}{0,1}$	1,67	$1,65 \cdot 10$	$(1,24 \cdot 10)$	$1,65 \cdot 10$	1,22
	$\frac{1}{0,01}$	0,53	$0,52 \cdot 10^2$	$(0,39 \cdot 10^2)$	$0,52 \cdot 10^2$	1,72
	$\frac{1}{0,001}$	0,17	$0,17 \cdot 10^3$	$(0,13 \cdot 10^3)$	$0,17 \cdot 10^3$	2,23

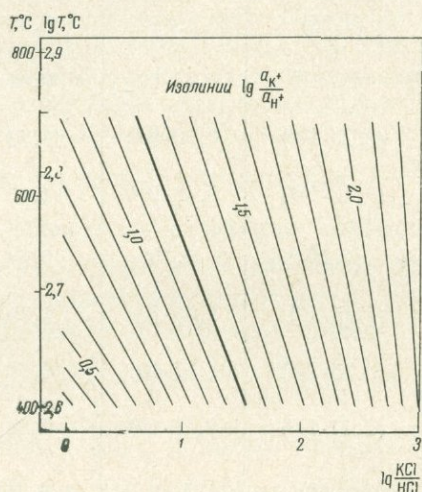
единицы уменьшаются. Тем не менее различие между  $\gamma_{K^+}$  и  $\gamma_{H^+}$ , по-видимому, все же остается, и оценить его количественно для высоких параметров мы пока не в состоянии. Можно только указать, что отношение  $\gamma_{K^+}/\gamma_{H^+}$  не превышает  $0,604 : 0,804 = 0,75$  для  $1M$  растворов и  $0,573 : 1,009 = 0,57$  для  $2M$  растворов.

Рассчитаем теперь по уравнению (13), используя данные Франка (Frank, 1956), вероятные значения  $a_{K^+}/a_{H^+}$  для интервала температур  $400-600^\circ C$  при  $P_{общ} = P_{H_2O} = 1000 \text{ кг/см}^2$ . Необходимые для расчета величины и значения отдельных членов уравнения (13) помещены в табл. 3. Наконец, в табл. 4 показаны рассчитанные величины  $a_{K^+}/a_{H^+}$  в зависимости от  $MKCl/MHCl$ . При этом в предпоследнем столбце показано (в скобках) отношение  $a_{K^+}/a_{H^+}$  с учетом максимально возможного различия  $\gamma_{K^+}$  и  $\gamma_{H^+}$ , равно  $\gamma_{K^+}/\gamma_{H^+} = 0,75$  для  $1M$  растворов. Однако поскольку это отношение при высоких температурах точно определить пока нельзя, но оно, несомненно, значительно ближе к 1, в дальнейшем мы пренебрегли различием коэффициентов активности ионов калия и водорода, приняв  $\gamma_{K^+}/\gamma_{H^+} = 1$ , т. е.  $a_{K^+}/a_{H^+} = [K^+]/[H^+]$  (последняя графа табл. 4).

Вычисленные по уравнению (13) для температур  $400-600^\circ C$  зависимости  $a_{K^+}/a_{H^+}$  от исходной концентрации  $MKCl/MHCl$  представлены на

фиг. 4 в виде графика изолиний  $\lg \frac{a_{K^+}}{a_{H^+}}$  в координатах  $\lg T$  и  $\lg \frac{M \text{ KCl}}{M \text{ HCl}}$ .

При построении графика, отражая вероятную достоверность исходных данных и расчетов, мы пренебрегли некоторыми отклонениями от линейной зависимости  $\lg \frac{a_{K^+}}{a_{H^+}}$  от  $\lg T$  и  $\lg \frac{M \text{ KCl}}{M \text{ HCl}}$ , которые получаются по расчетам. Значения  $\lg \frac{a_{K^+}}{a_{H^+}}$  для температур выше  $600^\circ \text{C}$  линейно экстраполированы по тем зависимостям, которые получены в интервалах  $400\text{—}600^\circ \text{C}$ . В связи с этим следует отметить, что имеющиеся в работах



Фиг. 4. Диаграмма для перехода от значений  $\lg \frac{M \text{ KCl}}{M \text{ HCl}}$  к значениям  $\lg \frac{a_{K^+}}{a_{H^+}}$

Франка данные по константе диссоциации KCl для  $T = 750^\circ \text{C}$  обнаруживают существенное расхождение с полученными зависимостями. Поэтому, отмечая эти расхождения, мы сочли целесообразным для температур  $700\text{—}800^\circ \text{C}$  принять линейную экстраполяцию данных для  $400\text{—}600^\circ \text{C}$ , тем более, что как будто нет разумных причин, которые бы позволяли предполагать изменение на обратную зависимость  $\lg \frac{a_{K^+}}{a_{H^+}}$  от  $\lg T$  и  $\lg \frac{M \text{ KCl}}{M \text{ HCl}}$  при температурах более  $600^\circ \text{C}$ .

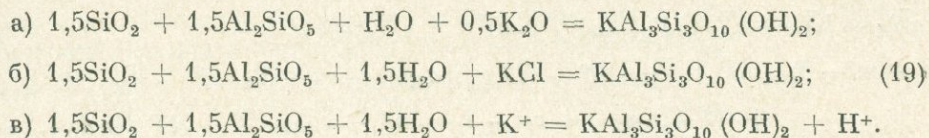
Диаграмма фиг. 4 наглядно отражает достаточно сложные зависимости активностей калия и водорода от температуры и концентрации раствора. Сняв с этой диаграммы нужные значения  $\lg \frac{a_{K^+}}{a_{H^+}}$  для данных  $T$  и  $\lg \frac{M \text{ KCl}}{M \text{ HCl}}$ , можно перестроить, экспериментальную диаграмму (см. фиг. 2), представив ее в координатах температура — отношение активностей ионов калия и водорода (см. ниже).

*Термодинамические расчеты минеральных реакций с вполне подвижными компонентами в изучаемой системе*

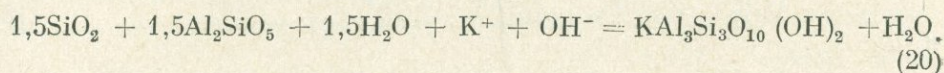
Рассмотрим теперь применительно к изучаемой системе возможности расчета минеральных реакций с участием вполне подвижных компонентов. Из приведенных выше экспериментальной диаграммы (см. фиг. 2) и топологической схемы (см. фиг. 3) нетрудно убедиться, что в изучаемой системе осуществляются моновариантные равновесия четырех ионов: а) без участия в реакциях воды и калия ( $Kv + Mu = Анд$ );  $Mu_1 = Анд_1 + Kp$ ; б) с участием в реакциях только калия ( $l_{10}$ ); в) с участием в реакциях только воды ( $l_5, l_8, l_{11}$ ); г) с участием в реакциях и воды и калия (остальные —

большинство равновесий). Очевидно, что реакции последнего типа представляют наиболее общий случай.

Реакции с участием воды и калия применительно к рассматриваемым экспериментальным равновесиям могут быть записаны различным образом (рассмотрим это на примере равновесия  $K\epsilon + Анд \rightleftharpoons Mc$ ):



Нетрудно показать, что все приведенные искусственные формы равновесия (особенно это относится к уравнениям (а) и (в)) легко могут быть представлены в следующем виде, учитывающем избыток воды в реакциях:



Соответственно можно записать общее выражение моновариантных равновесий рассматриваемой системы:

$$aA + bB + cC + n\text{H}_2\text{O} + r\text{K}^+ + r\text{OH}^- = 0, \quad (21)$$

где  $a, b, \dots, r$  — количество молекул фазы или компонента, образованных (положительное значение) или исчезнувших (отрицательное значение) в данной реакции. В табл. 5 приведены все экспериментально изученные равновесия, представленные в виде выражения (21).

Таблица 5  
Моновариантные равновесия в мультисистеме

1	<p>Реакции с участием только воды (реакции гидратации — дегидратации):</p> <p><math>l_5: Mc = K\epsilon + Анд + \text{H}_2\text{O}</math></p> <p><math>l_8: Пф = 3 K\epsilon + Анд + \text{H}_2\text{O}</math></p> <p><math>l_{11}: Пф + 3 K\epsilon = 4 Анд + \text{H}_2\text{O}</math></p>
2	<p>Реакции с участием только калия:</p> <p><math>l_{10}: 0,5 Пф + Анд + \text{K}^+ + \text{OH}^- = Mc</math></p>
3	<p>Реакции с участием воды и калия:</p> <p><math>l_1: 3 K\epsilon + 0,5 Mc + \text{K}^+ + \text{OH}^- = 1,5 K\epsilon + \text{H}_2\text{O}</math></p> <p><math>l_2: 2,5 K\epsilon + 0,5 Анд + \text{K}^+ + \text{OH}^- = K\epsilon + 0,5 \text{H}_2\text{O}</math></p> <p><math>l_3: 1,5 K\epsilon + 1,5 Анд + 0,5 \text{H}_2\text{O} + \text{K}^+ + \text{OH}^- = Mc</math></p> <p><math>l_4: 1,5 K\epsilon + 3 Анд + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{K}^+ + \text{OH}^- = 2,5 Mc</math></p> <p><math>l_6: 3 Анд + \text{K}^+ + \text{OH}^- = K\epsilon + 2,5 K\epsilon + 0,5 \text{H}_2\text{O}</math></p> <p><math>l_7: 3 Анд + 0,5 \text{H}_2\text{O} + \text{K}^+ + \text{OH}^- = Mc + 1,5 K\epsilon</math></p> <p><math>l_9: 1,5 Пф + \text{K}^+ + \text{OH}^- = 3 K\epsilon + Mc + \text{H}_2\text{O}</math></p> <p><math>l_{12}: 0,75 Пф + 0,75 K\epsilon + \text{K}^+ + \text{OH}^- = Mc + 0,25 \text{H}_2\text{O}</math></p>

Условие равновесия реакции (21), как известно, определится следующим образом:

$$a\mu_A + b\mu_B + c\mu_C + n\mu_{\text{H}_2\text{O}} + r\mu_{\text{K}^+} + r\mu_{\text{OH}^-} = 0, \quad (22)$$

или в дифференциальной форме:

$$a d\mu_A + b d\mu_B + c d\mu_C + n d\mu_{\text{H}_2\text{O}} + r d\mu_{\text{K}^+} + r d\mu_{\text{OH}^-} = 0. \quad (23)$$

Раскроем значение  $d\mu$  согласно известной зависимости

$$d\mu = \left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)dT + \left(\frac{\partial\mu}{\partial P}\right)dP + \left(\frac{\partial\mu}{\partial a}\right)da = -\bar{S}dT + \bar{V}dT + RTd\ln a$$

и сгруппируем члены следующим образом:

$$\begin{aligned} & a\bar{S}_A + b\bar{S}_B + c\bar{S}_C)dT + (a\bar{V}_A + b\bar{V}_B + c\bar{V}_C)dP + \\ & + n(-S_{\text{H}_2\text{O}}dT + \bar{V}_{\text{H}_2\text{O}}dP + RTd\ln a_{\text{H}_2\text{O}}) + r(-\bar{S}_{\text{K}^+}dT + \bar{V}_{\text{K}^+}dP + \\ & + RTd\ln a_{\text{K}^+}) + r(-\bar{S}_{\text{OH}^-}dT + \bar{V}_{\text{OH}^-}dP + RTd\ln a_{\text{OH}^-}) = 0. \end{aligned} \quad (24)$$

С другой стороны, для каждого моновариантного равновесия справедливо  $\Delta G^{\text{реак}} = ndn\Delta G^{\text{реак}} = 0$ , что можно записать применительно к изучаемым равновесиям как:

$$\Delta G_{T,P}^{\text{реак}} = \Delta G_{T,P}^{\text{TB}} + \Delta G_{T,P}^{\text{H}_2\text{O}} + \Delta G_{T,P,a}^{\text{K}^+} + \Delta G_{T,P,a}^{\text{OH}^-} = 0 \quad (25)$$

и

$$d\Delta G^{\text{реак}} = d\Delta G^{\text{TB}} + d\Delta G^{\text{H}_2\text{O}} + d\Delta G^{\text{K}^+} + d\Delta G^{\text{OH}^-} = 0. \quad (26)$$

Сопоставляя (24) и (26), легко видеть, что

$$\begin{aligned} d\Delta G^{\text{TB}} &= -(a\bar{S}_A + b\bar{S}_B + c\bar{S}_C)dT + (a\bar{V}_A + b\bar{V}_B + c\bar{V}_C)dP; \\ d\Delta G^{\text{H}_2\text{O}} &= n(-\bar{S}_{\text{H}_2\text{O}}dT + \bar{V}_{\text{H}_2\text{O}}dP + RTd\ln a_{\text{H}_2\text{O}}); \\ d\Delta G^{\text{K}^+} &= r(-\bar{S}_{\text{K}^+}dT + \bar{V}_{\text{K}^+}dP + RTd\ln a_{\text{K}^+}) \text{ и} \\ d\Delta G^{\text{OH}^-} &= r(-\bar{S}_{\text{OH}^-}dT + \bar{V}_{\text{OH}^-}dP + RTd\ln a_{\text{OH}^-}). \end{aligned}$$

Уравнения (24) — (26) составляют основу для расчета моновариантных равновесий в системе. Они отражают взаимосвязь между всеми параметрами системы за исключением индифферентного хлора, который хотя и присутствует в системе, но не принимает участия в реакциях. Нетрудно убедиться, что параметры  $a_{\text{K}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}$  полностью подобны параметрам  $a_{\text{K}^+}/a_{\text{H}^+}$ , так как

$$\frac{a_{\text{K}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{a_{\text{K}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-} / K_{\text{H}_2\text{O}}^D} = \frac{a_{\text{K}^+}}{a_{\text{H}^+}} \cdot K_{\text{H}_2\text{O}}^D \cong \frac{a_{\text{K}^+}}{a_{\text{H}^+}} \cdot K_W. \quad (27)$$

В то же время следует обратить внимание на то, что термодинамический расчет реакций в ионной форме при переменных  $T$  и  $P$  всегда должен проводиться для электрически нейтральных систем, так как в противном случае из баланса выпадают теплоты ионизации, существенно различные для разных ионов. Соответственно расчет равновесий, исходя из уравнения (19), возможен только при  $T, P = \text{const}$ , но при переменных  $T$  и  $P$  должно учитываться соотношение (27).

Решение уравнения (24) представляло бы чисто техническую задачу, если бы были известны зависимости от температуры и давления энтропий и мольных объемов для ионов. Отсутствие таких данных делает почти бесполезными расчеты от стандартных условий.

В то же время экспериментальные данные по координатам моновариантных равновесий при высоких температурах и давлениях и различных активностях вполне подвижных компонентов дают возможность избежать наиболее грубых ошибок, связанных с экстраполяцией от стандартных условий, и успешно провести расчеты.

Среди членов уравнений (24) — (26) наибольшие затруднения вызывает определение значений энтропийных и объемных зависимостей для

ионов:

$$d\Delta G^{\text{ион}} = -S^{\text{ион}} dT + V^{\text{ион}} dP + RT d \ln a_{\text{ион}}$$

или

$$d\Delta G^{\text{ион}} = d\Delta G^{\text{ион}} + RT d \ln a^{\text{ион}}.$$

Однако если мы знаем экспериментальные координаты ( $T, P, a_{\text{ион}}$ ) моновариантной реакции в какой-либо точке, то в этой точке:

$$\Delta G^{\text{реак}} = \Delta G_{T,P}^{\text{тв}} + \Delta G_{T,P,a}^{\text{H}_2\text{O}} + \Delta G_{T,P}^{0\text{K}^+} + RT \ln a_{\text{K}^+}^r + \\ + \Delta G_{T,P}^{0\text{OH}^-} + RT \ln a_{\text{OH}^-}^r = 0 \quad (28)$$

и

$$-(\Delta G_{T,P}^{0\text{K}^+} + \Delta G_{T,P}^{0\text{OH}^-}) = \Delta G_{T,P}^{\text{тв}} = \Delta G_{T,P,a}^{\text{H}_2\text{O}} + RT \ln a_{\text{K}^+}^r + RT \ln a_{\text{OH}^-}^r. \quad (29)$$

Тогда по двум экспериментальным точкам можно определить  $\Delta G^0$  ионов, а по нескольким — попытаться оценить зависимость  $\Delta G^0_{\text{ион}}$  от температуры.

Для расчетов равновесий в координатах  $\lg T - \lg \frac{a_{\text{K}^+}}{a_{\text{H}^+}}$  можно пока ограничиться определением суммарного значения  $\Delta G^0$  ионов, равного  $\Delta G^0_{\text{K}^+} + \Delta G^0_{\text{OH}^-}$ , и учетом его зависимости от температуры.

*Диаграмма зависимости состояния системы  $\text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$  от температуры и отношения  $a_{\text{K}^+}/a_{\text{H}^+}$*

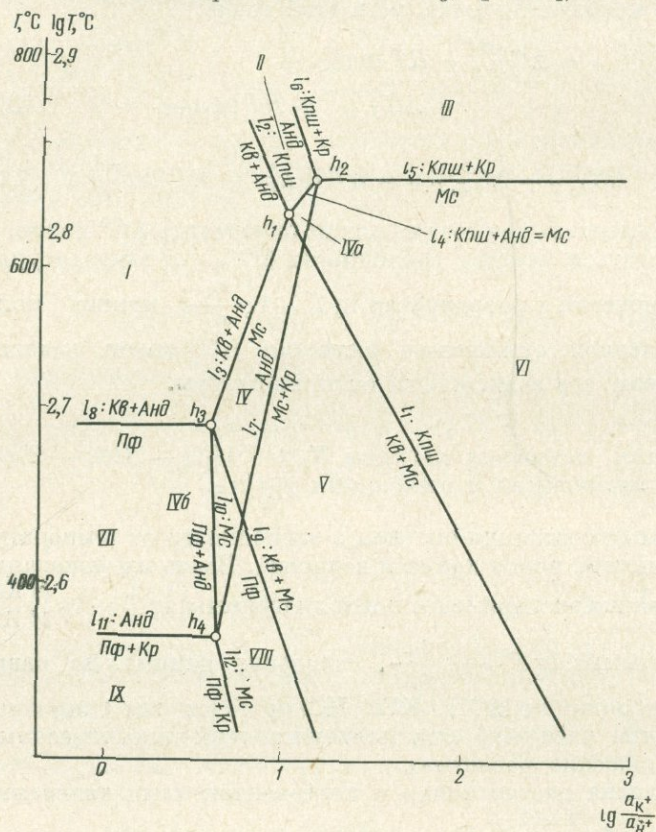
Рассмотрим диаграмму состояния системы в зависимости от температуры и отношения активностей ионов калия и водорода. Выше мы показали, каким образом на основании экспериментальной диаграммы]  $\lg T - \lg \frac{M_{\text{KCl}}}{M_{\text{HCl}}}$  можно перейти к диаграмме  $\lg T - \lg \frac{a_{\text{K}^+}}{a_{\text{H}^+}}$ , используя данные, по зависимостям констант диссоциации  $\text{KOH}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{HCl}$  и константы гидролиза  $\text{KCl}$  («электрохимические расчеты») или пользуясь термодинамическими данными («термодинамические расчеты»).

На фиг. 4 представлена рассчитанная и построенная нами диаграмма зависимости  $\lg \frac{a_{\text{K}^+}}{a_{\text{H}^+}}$  от  $\lg \frac{M_{\text{KCl}}}{M_{\text{HCl}}}$ . Пользуясь этой диаграммой, можно легко перестроить экспериментальную диаграмму состояния системы, изученную в зависимости от  $T$  и  $M_{\text{KCl}}/M_{\text{HCl}}$ , в искомую диаграмму. Эта диаграмма зависимости минеральных равновесий в системе  $\text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$  от  $\lg T$  и  $\lg \frac{a_{\text{K}^+}}{a_{\text{H}^+}}$  представлена на фиг. 5.

Сопоставляя диаграммы  $\lg T - \lg \frac{M_{\text{KCl}}}{M_{\text{HCl}}}$  (см. фиг. 2) и  $\lg T - \lg \frac{a_{\text{K}^+}}{a_{\text{H}^+}}$ , можно видеть их существенные отличия. Неизменными остались, естественно, только моновариантные равновесия реакций гидратации — дегидратации ( $l_5, l_8, l_{11}$ ), которые не зависят от активности ионов калия и водорода. Нонвариантные точки  $h_1$  и  $h_2$  расчетной диаграммы смещены по сравнению с экспериментальной вправо на целый порядок. Точки  $h_3$  и  $h_4$  потерпели меньшее смещение вправо. В результате все моновариантные линии реакций, зависящих как от температуры, так и от активности калия (см. табл. 5, реакции:  $l_1, l_2, l_3, l_4, l_6, l_7, l_9, l_{12}$ ), существенно изменили свой наклон.

Расчетная диаграмма деформирована по отношению к экспериментальной таким образом, что поле устойчивости *Кпш* расширилось в сторону большей кислотности при более низких температурах и, наоборот, уменьшилось — при температурах выше  $600^\circ \text{C}$  благодаря более кругому отри-

цательному наклону моновариантных линий  $l_1$  ( $Kv + Mc = Kпш$ ) и  $l_2$  ( $Kv + Анд = Kпш$ ). На расчетной диаграмме моновариантная линия  $l_7$  ( $Анд = Mc + Кр$ ) приобрела обратный наклон (положительный), вследствие чего поле  $Анд$  расширилось в сторону большей щелочности при высоких температурах и уменьшилось — при более низких температурах. Поля  $Mc$  и  $Пф$  переместились в сторону более высокой щелочности (см. положение инвариантных точек  $h_3$ ,  $h_1$  и  $h_2$ ). Моновариантная линия  $l_{10}$



Фиг. 5. Расчетная диаграмма состояния системы  $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2$  в зависимости от  $lg T$  и

$$lg \frac{a_{K^+}}{a_{H^+}}$$

Обозначения те же, что и на фиг. 1—3

( $Пф + Анд = Mc$ ), наклон которой определяется только активностью калия (см. табл. 5), приобрела почти вертикальное положение, что подтверждает правильность проведенных электрохимических расчетов для перехода от исходных концентраций в растворе соли  $KCl$  и кислоты  $HCl$  к активностям ионов ( $a_{K^+}$  и  $a_{H^+}$ ).

Приведенная диаграмма показывает, что сделанное Хемли (Hemly, 1959) предположение о том, что молярное отношение представляет приближенное выражение константы равновесия экспериментально изученных моновариантных равновесий, является неправильным. Поэтому к значениям свободной энергии Гиббса для реакций  $Kv + Mc = Kпш$  и  $Kл = Mc$ , вычисленных Хемли, следует подходить с большой осторожностью.

Мы далеки от мысли о совершенстве представленной диаграммы. Она требует дальнейших уточнений прежде всего потому, что нуждаются в дополнительной проверке некоторые исходные экспериментальные данные (мы отметили это выше); далее потому, что нуждаются в проверке, особенно при температурах  $700^\circ C$  и выше, данные Франка; наконец, должны будут еще раз критически оценены сделанные нами в расчетах допущения (о чем мы также говорили выше). Тем не менее представленная диаграмма существенно уточняет имевшиеся данные о зависимости минеральных равновесий в системе  $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$  от температуры.

активности иона калия и рН раствора. Отметим при этом, что по диаграмме фиг. 5 легко рассчитать для данных  $T$  и  $P$  условия минеральных равновесий в зависимости от рН раствора (при данной активности или концентрации калия) или от активности калия (при данном рН раствора).

Как мы показали выше, другим независимым способом может служить термодинамический способ расчета диаграммы равновесия (по формулам (24) — (27)). Для этой цели мы выбрали исходную экспериментальную точку  $h_1$  ( $Kв$ ,  $Mc$ ,  $Kпш$ ,  $Анд$ ),  $T = 650^\circ C$ ,  $\lg \frac{a_{K^+}}{a_{H^+}} = 1$  (или  $\lg a_{K^+} \cdot a_{H^+} = -12$ ) и рассчитали уравнения моновариантных линий по уравнениям (25) — (28). При этом для вычисленных решений уравнений была использована формула, которая получается интегрированием уравнения

$$\int_{T_0}^{T_1} d(\Delta G_{T,P}^{K^+} + \Delta G_{T,P}^{OH^-}) = - \int_{T_0}^{T_1} \Delta S^{TB} dT + \int_{P_0}^{P_1} \Delta V^{TB} dP - \\ - \int_{T_0}^{T_1} S^{H_2O} dT + \int_{T_0}^{T_1} V^{H_2O} dP + \int_{K_{a_0}}^{K_{a_1}} RT \ln K_a, \quad (30)$$

где  $K_a = RT \ln a_{K^+} \cdot a_{OH^-} / a_{H_2O}$ , причем  $a_{H_2O}$  принято равной 1. В результате, принимая, что  $\Delta V^{TB}$  не зависит от  $T$  (но  $V^{H_2O}$ , естественно, существенно изменяется с изменением  $T$ ), получим

$$- [\Delta G_{T_1}^{K^+} - \Delta G_{T_0}^{OH^-}] = - [\Delta S_{T_0}^{TB}(T_1 - T_0) + \Delta aA + \Delta bB - \Delta cC] - \\ - [S_0^{H_2O}(T_1 - T_0) + aA + bB - cC] + \Delta G_{T_1(P_1-P_0)}^{H_2O} + 2,3RT(\lg K_{a_1} - \lg K_{a_0}). \quad (31)$$

Вычислив по этому уравнению координаты нескольких точек и оценив изменение  $\Delta G_{T_0}^{OH^-}$  с температурой, мы рассчитали затем уравнения всех моновариантных линий диаграммы  $\lg T - \lg a_{K^+}/a_{H^+}$ .

Мы не приводим здесь этих достаточно громоздких вычислений; отметим только, что результаты их оказались вполне удовлетворительными. Моновариантные линии, рассчитанные по термодинамическим данным, практически совпали или расположились в непосредственной близости от моновариантных линий, нанесенных по электрохимическим данным (см. фиг. 5). Отвечает общим термодинамическим зависимостям и имеет одинаковую тенденцию для всех линий вычисленное независимыми способами изменение  $\Delta G_{ион}^0$  в зависимости от температуры. При этом следует отметить, что абсолютные величины  $\Delta G_{ион}^0$ , рассчитанные по разным моновариантным линиям для одних и тех же температур, оказались несколько различными. В этом, естественно, отразилась, суммируясь, ошибка расчетов, связанная с различными допущениями при определении активностей ионов калия и водорода по константам ионизации и с достоверностью исходных термодинамических данных. Однако детальный анализ термодинамических расчетов систем с вполне подвижными компонентами (в том числе и ионами) далеко выходит за намеченные рамки статьи. К этому вопросу мы вернемся в специальных публикациях.

В заключение хотелось бы подчеркнуть, что комплексное изучение минеральных равновесий — метод мультисистем, экспериментальное исследование, термодинамические и физико-химические расчеты на экспериментальной основе — создает оптимальные возможности успешного разрешения сложных проблем процессов минералообразования в открытых системах.

\* Член  $\Delta G_{T_1(P_1-P_0)}^{H_2O}$  определяется по данным Писториуса и Шарпа (Pistorius, Sharp, 1960).

## Л И Т Е Р А Т У Р А

- Жариков В. А.* Кислотно-основные характеристики минералов.— Геология рудных месторождений, 1967, № 5.
- Жариков В. А., Иванов И. П., Фонарев В. И., Дюжикова Т. Н., Шмонов В. М.* Исследование системы  $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ . — В кн. «Проблемы геологии минеральных месторождений, петрологии и минералогии». Т. 2. Изд-во «Наука», 1969.
- Иванов И. П.* Исследование минеральных равновесий в системе  $H_2O - K_2O - SiO_2 - Al_2O_3$  методом мультисистем.— Докл. АН СССР, 1967, 176, № 6.
- Коржинский Д. С.* Физико-химические основы анализа парагенезисов минералов. Изд-во АН СССР, 1957.
- Сыромятников Ф. В., Иванов И. П., Макарова А. П.* Новая конструкция экзоклава и ее возможности по экспериментированию в условиях закрытой и открытой систем при температуре до  $800-1000^\circ C$  и давлении до  $1000-2000 \text{ кг/см}^2$ .— В кн. «Экспериментальные исследования в области глубинных процессов». Изд-во АН СССР, 1962.
- Торопов Н. А., Барзаковский В. П., Лапин В. В., Курцева Н. Н.* Диаграммы состояния силикатных систем. Изд-во «Наука», 1965.
- Харнед К. С., Оуэн Б. Б.* Физическая химия растворов электролитов. ИЛ, 1952.
- Atsuta S. A., Roy R. A.* A new polymorph of  $Al_2SiO_5$  and further studies in the system  $Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ .— Amer. Mineralogist, 1963, 48, N 11—12.
- Burnham C. W., Shade J. W.* Hydrolysis equilibria in the system  $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ . Program 1966. Annual Meeting Geol. Soc. America, 1966.
- Frank E. U.* Hohverdichteter Wasserdampf. II. Ionendissoziation von KCl in  $H_2O$  bis  $750^\circ C$ .— Z. phys. Chem., 1956, 8, H. 1/2, 3/4.
- Hemley J. J.* Some mineralogical equilibria in the system  $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ .— Amer. J. Sci., 1959, 257.
- Hemley J. J., Jones W. R.* Chemical aspects of hydrothermal alteration with emphasis on hydrogen metasomatism.— Econ. Geol., 1964, 59.
- Matshushima S., Kennedy G. C., Akella J., Haygath J. A.* study of equilibrium relations in systems  $Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$  and  $Al_2O_3 - H_2O$ . Amer. J. Sci., 1967, 265, N 1.
- Pistorius C. W. F., Sharp W. E.* Properties of water. Part VI. Entropy and Gibbs free energy of water in the range  $10-1000^\circ C$  and  $1-250\ 000 \text{ bars}$ .— Amer. J. Sci., 1960, 258.
- Roy R. A.* Aids in hydrothermal experimentation. II. Methods of making mixtures for both «dry» and «wet» phase equilibrium studies.— J. Amer. Ceram. Soc., 1956, 39, N 4.

Х. КАНО, Й. КУРОДА

*Геологический институт Горного колледжа Университета  
Ахита, Япония;*

*Институт геологии и минералогии научно-факультета  
Университета образования, в Токио, Япония*

## МЕТАМОРФИЗМ ПЛАТО АБАКУМА СО СПЕЦИАЛЬНЫМ РАССМОТРЕНИЕМ СОСУЩЕСТВОВАНИЯ АНДАЛУЗИТА, КИАНИТА И СИЛЛИМАНИТА

### Введение

Существующая точка зрения на происхождение метаморфических пород плато Абакума в Японии выражена в недавних исследованиях Миаширо (Miyashiro, 1959, 1961), который считал, что метаморфические породы в этой серии являются палеозойскими образованиями в результате одного-единственного цикла метаморфизма стандартного андалузит-силлиманитового типа в верхнемеловое время.

С другой стороны, необходимо упомянуть, что многие предполагали более сложные процессы метаморфизма и деформации в формировании Абакумского пояса. Со времени Кото (Koto, 1893) и особенно Суги (Sugi, 1935) такая точка зрения всегда существовала среди японских геологов и петрологов, и мы также придерживаемся этого мнения.

Причины, почему мы придерживаемся этих взглядов, следующие.

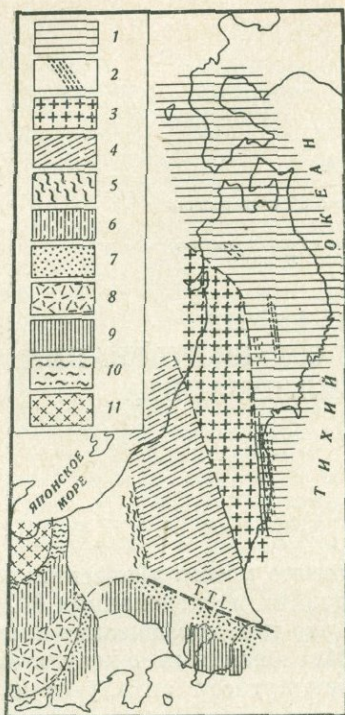
1. С тектонической точки зрения, северо-восточная Япония, включая плато Абакума, по существу отделена от юго-западной части Японии, включающей пояс Риоке, причем обе разделены большим тектоническим нарушением, названным Тонегавским тектоническим швом (Yamashita, 1957) (фиг. 1).

Как установлено ранее (Kuroda, 1963), кажется почти невероятным, что Риокский пояс может быть прослежен дальше к плато Абакума. Риокско-Абакумский пояс, который Миаширо рассматривал совместно, должен быть устранен.

2. По этим же соображениям Восточно-Маргинольский пояс плато Абакума (Kuroda, Ogura, 1960, 1963) и пояс Матсугадаира-Мотэй (Kuroda, 1963; Kanisawa, 1964) глаукофанового метаморфизма, которые, по Миаширо, составляют пару с Абакумским поясом, не могут быть объединены с поясом Санбагава в горах Канто. Кроме того, эти образования намного древнее последних (не моложе верхнего девона).

3. Главная тектоническая ось Абакумского пояса простирается с юго-востока на север-северо-запад и косо пересекает дугу северо-восточной Японии. Абакумский пояс, возможно, составляет часть герцинской субгеоантиклинали, которую предполагали В. В. Белоусов и Е. М. Рудич, (Белоусов, Рудич, 1960) на севере современного Японского моря и вблизи этого района. Горы Эйб (варисцийские) (Minato, 1960; Minato et al., 1964), окаймлявшие когда-то существующий континент в южной части Японского моря, также включали плато Абакума.

4. По сравнению с поясом Риоке метаморфическая зона амфиболитовой фации намного шире. Далее, здесь не обнаружены постепенные переходы между гасайсио-таканукской серией и палеозойскими образова-



Фиг. 1. Тектоническая карта до-мезозойского основания Северо-Восточной Японии

Пояса: 1 — Китаками (неметаморфизованный палеозой); 2 — Матсугадамраматай (глаукофановый); 3 — Абакума; 4 — Ашио (неметаморфизованный палеозой); 5 — Джоэцу (глаукофановый); 6 — Мино-Тамба (неметаморфизованный палеозой); 7 — Санбагава (глаукофановый); 8 — Риоке; 9 — Чичибу (неметаморфизованный палеозой); 10 — Краевой Хида (глаукофановый); 11 — Хида (глаукофановый); Т. Т. Л. — тектоническая линия Топегава

ставролита в Японии из отвалов третичной угольной шахты на восточной окраине плато Абакума оказала значительное влияние на более поздних авторов (Sugi, 1939).

Однако Миаширо (Miyashiro, 1959) возражает против такой точки зрения, недооценивая значение ставролита, и не выдвигает альтернативного объяснения в своей теории. Вторая находка ставролита была сделана Каногами и Якогава в районе Такануки в гранатосодержащих гнейсах силлиманитовой зоны (зона С, по Миаширо) (Urano, Kanisawa, 1965).

В то время мы начали работу по повторному исследованию полиметаморфизма в этом районе. Наша работа проводилась успешно благодаря дружеской помощи членов исследовательской группы плато Абакума — Каматсутоши Уруно (Миагакинская первая женская высшая школа), Сатоши Канисава (Университет Тохоку), Териказу Муреки, Икиохара и Хайява Имелура (Университет в Хиросиме), Такахико Марияма (Токийский университет образования), Хироши Мацукава (Государственное горное бюро). Особенный успех связан с исследованиями тяжелых минералов в аллювиальных песках с помощью Уруно и его студентов из Первой

ями, распространенными в некоторых прилегающих площадях, таких, как Хитачи и Ягуки.

В настоящее время мы не имеем полевых данных, чтобы определить стратиграфическое положение этих серий. Известно, что в Японии метаморфические породы из Хида и Абакума являются единственными примерами, возраст которых не известен.

5. Так называемые нишидокирские гнейсы (Watanabe, 1924) распространяющиеся к западу от рудного района Хитачи, литологически, так же как и тектонически, отличаются от метаморфических пород Хитачи палеозойского возраста. По нашему мнению, они во многих отношениях соответствуют таканукским сериям в центральном плато Абакума. Эти породы характеризуются присутствием гранатовых амфиболитов комплекса типа Барроу и отсутствием кордиерита в пелитовых породах (Kuroda, 1959).

6. Более древний возраст гранитов по сравнению с метаморфическими породами доказывается наличием среди гранитов секущих даек диабазов, превращенных в амфиболиты (Gorai, 1941, 1944). Кажется очень возможным, что некоторые гранитные интрузии и сопутствующий метаморфизм предшествуют главному гойсаито-таканукскому циклу метаморфизма.

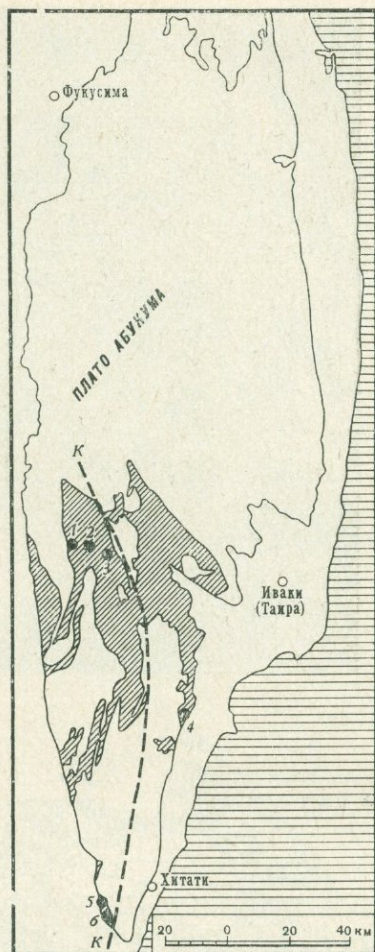
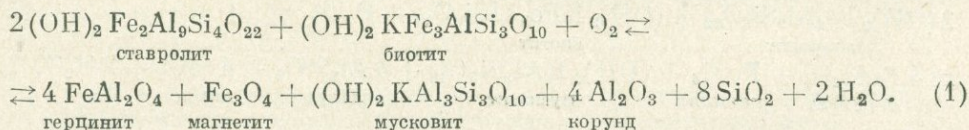
7. Суги (Sugi, 1935) в своем предварительном изучении метаморфических пород юга Абакумского плато уделил внимание «диафоритам», предполагая существование сильно метаморфизованного основания до главной стадии метаморфизма этой зоны.

Эта идея раньше долго считалась достаточно обоснованной, но первая находка

женской высшей школы. Результаты этих исследований будут описаны в другой статье. Проводились структурные и петрологические исследования, большое внимание уделялось таким минералам, как ставролит и особенно кианит. Исследования по структурной петрологии продолжаются. В недалеком будущем мы составим структурную карту, которая отразит историю развития плато Абакума, полностью игнорированную предыдущими авторами, включая Миаширо.

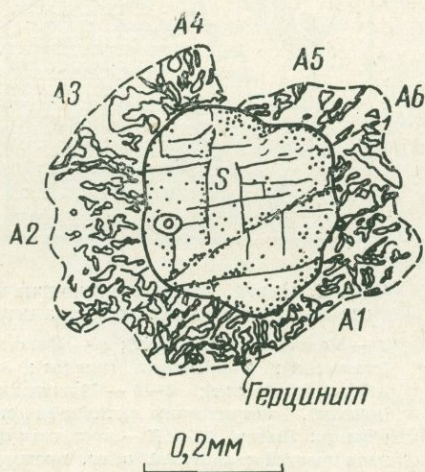
### Ставролит-андалузитовый парагенезис в сланцах Абуки

Обнажения ставролитсодержащего слюдястого сланца находятся в районе Абуки, вблизи гор Такабо (пик 404 м), в 800 м от восточного края гранодиоритового массива Такабито, в самой южной зоне В района Макосо, по Шидо (Shido, 1958), (фиг. 2). Очень важно, что эти обнажения находятся недалеко от угольной шахты Шлохиро, где Суги в 1939 г. впервые обнаружил ставролитсодержащий филлитовый сланец. В отличие от гнейсов в Такануки, этот сланец представляет нормальную пелитовую породу, состоящую в основном из кварца, олигоклаза и слюды и содержащую неравномерные порфирыобласти идиоморфного андалузита в ассоциации с реликтовым ставролитом и гранатом. Примечательно, что реликтовый ставролит обычно окружается двойными реакционными каймами симплектитового прорастания герцинита и андалузита во внутренней части и агрегатами мусковита — во внешней (фиг. 3). Как известно, ставролит является обычным продуктом прогрессивного регионального метаморфизма типа Барроу и часто находится совместно с кианитом. С другой стороны, известно, что ставролит обычно неустойчив в обстановке термального метаморфизма, и наблюдается разложение ставролита, как описано Андерсоном и Тиррелем (Anderson, Tyrrell, 1936), в ставролит-гранат биотитовом ксенолите из дайки лампрофира. Продуктами разложения в этом случае были: магнетит, герцинит, мусковит, кварц, корунд и местами андалузит. Эта реакция может быть представлена так:



Фиг. 2. Карта, иллюстрирующая места находок ставролита и кианита

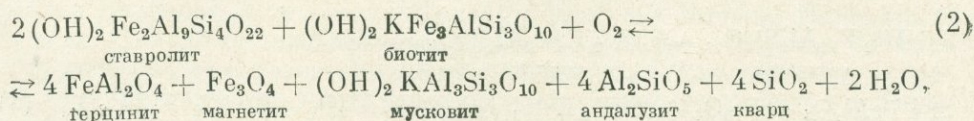
1 — Канагами (ставролит); 2 — Йокогава (ставролит); 3 — Чокожи (кианит); 4 — Абаки (ставролит); 5—6 — Нишидохира (кианит). Заштрихованы метаморфические области. Линия К — К — восточная граница древней кианитовой зоны, предполагаемая Уруно на основании исследования тяжелых фракций в аллювиальных песках



Фиг. 3. Микрофотография и зарисовка ассоциации со ставролитом (S), андалузитом (A1 — A6) и мirmekитовым герцинитом. Кристаллы ставролита срезаны почти параллельно плоскости (001), и поэтому различим кливаж широтного (010) и меридионального (100) направлений;  $2V$  по отношению к X составляет  $83^\circ$ . Плеохроизм ставролита светло-желтый по X и слабо-золотисто-желтый по Y

В знаменитых Лаахерских инъекциях в условиях санидинитовой фации находятся сходные ассоциации (Brauns, 1911). В Японии в ксенолитах из андезитов Аматаки (Takeuchi, 1941) и в андезите Мийосан (Morimoto, 1960) из вулканического пояса Сетоучи наблюдается разложение ставролитов, ассоциирующих со шпинелью, магнетитом и силлиманитом.

Превращение ставролита в андалузит и другие минералы в сланце Абуки может быть выражено следующим уравнением:



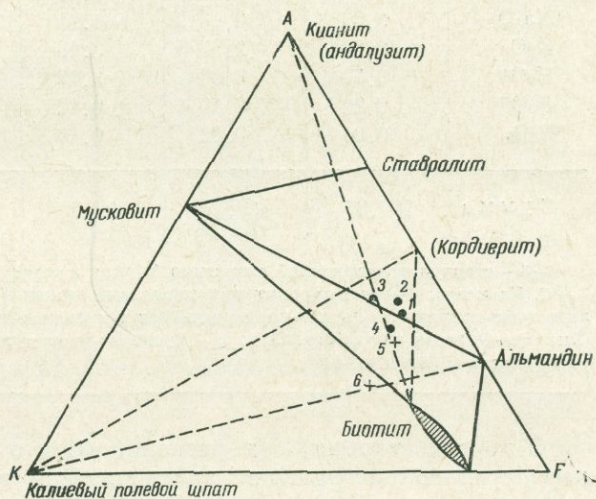
где  $\Delta H_{298}^*$  (реак) = -30,0 ккал/моль;  $V_{лев}^{**} \ll V_{прав}^{**}$ ;

$$VS_{лев}^{***} = 601,82 \text{ см}^3; VS_{прав}^{***} = 659,31 \text{ см}^3.$$

Сходные реакции могут быть приложимы к ассоциациям, описанным из Каногами и Йокогава (Urano, Kanisawa, 1965).

Приведенные выше расчеты показывают, что ассоциация, включающая ставролит в левой части реакции, может быть устойчива при высоком давлении. А ассоциация андалузита и герцинита в правой части реакции — при низком давлении. Так как термодинамические данные имеются не для всех участников реакции, трудно судить, при каких условиях эти

Фиг. 4. АКГ-диаграмма, изображающая минеральные парагенезисы ставролит-содержащих сланцев (1, 2 и 3), слюдястых сланцев без ставролита (4), андалузит-силлиманит-гранат-кортверитовых слюдястых гнейсов (5 и 6). Сплошные линии — кианитовая субфация амфиболитовой фации, пунктирные — андалузитовая или силлиманитовая субфации



ассоциации могут быть устойчивы. Тем не менее по аналогии с отмеченными выше ксенолитами кажется очевидным, что полиметаморфические изменения в сланцах Абуки нельзя считать диафторезом в понимании Суги (Sugi, 1939). При диафторезе ставролита должны образовываться не андалузит и герцинит, а хлорит и серицит.

Ставролит, сосуществующий с андалузитом в слюдястых останцах Пиодина в Тессине, рассматривался Сузуки (Suzuki, 1930). Ставролит возник в эпоху более раннего метаморфизма в результате стресса, тогда как андалузит возник в эпоху более позднего стресса. Правда, парагенезис ставролита и андалузита не всегда имеет такое происхождение. Согласно Цваргу (Zwart, 1963, 1967), устойчивая ассоциация этих минералов довольно обычна в герцинских метаморфических поясах в Европе. Такова, например, ставролитовая зона в районе Босост в Центральном Пиренеях. В Японии сходные породы известны в районе Уназуки и в метаморфическом поясе Хида (Ishioka, 1949), который относится Миаширо к промежуточному типу низкого давления. Однако поведение ставролита из Абуки, так же как из Каногами и Йокогава, очевидно, другое. Составы описанных выше пород, содержащих ставролит, совместно с некоторыми бесставролитовыми породами приводятся в таблице и нанесены на диаграмму фиг. 4.

В минеральных парагенезисах ставролитовой субфации породы со ставролитом (№ 1—3) отчетливо отделяются от пород, не содержащих ставролита (№ 4—6).

\*  $\Delta H$  этих минералов были рассчитаны по методу Паулинга (Pauling, 1960).

\*\* Объем левой или правой частей уравнения, включая газовую фазу.

\*\*\* Объем, включая только твердые фазы.

Компоненты	1	2	3	4	5	6
SiO <sub>2</sub>	60,55	61,57	64,35	70,73	63,28	63,75
TiO <sub>2</sub>	0,67	0,97	0,69	0,33	0,77	0,67
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,15	18,54	17,63	14,69	17,98	17,10
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	} 6,96	1,61	0,96	0,89	0,96	1,12
FeO		4,65	4,57	2,64	5,68	3,84
MnO	0,11	0,17	0,10	0,09	0,22	0,03
MgO	2,24	2,78	2,23	2,13	2,56	1,93
CaO	1,55	1,14	0,78	1,58	1,07	1,81
Na <sub>2</sub> O	3,05	2,10	1,91	2,25	2,34	3,37
K <sub>2</sub> O	2,60	2,37	3,16	2,29	3,71	4,29
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	3,72	3,62	3,17	1,40	1,71	1,25
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	0,22	0,40	0,12	0,25	0,09	0,22
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,04	0,03	0,16	0,09	0,04	0,15
Сумма	100,86	99,77	99,83	99,36	100,41	99,53

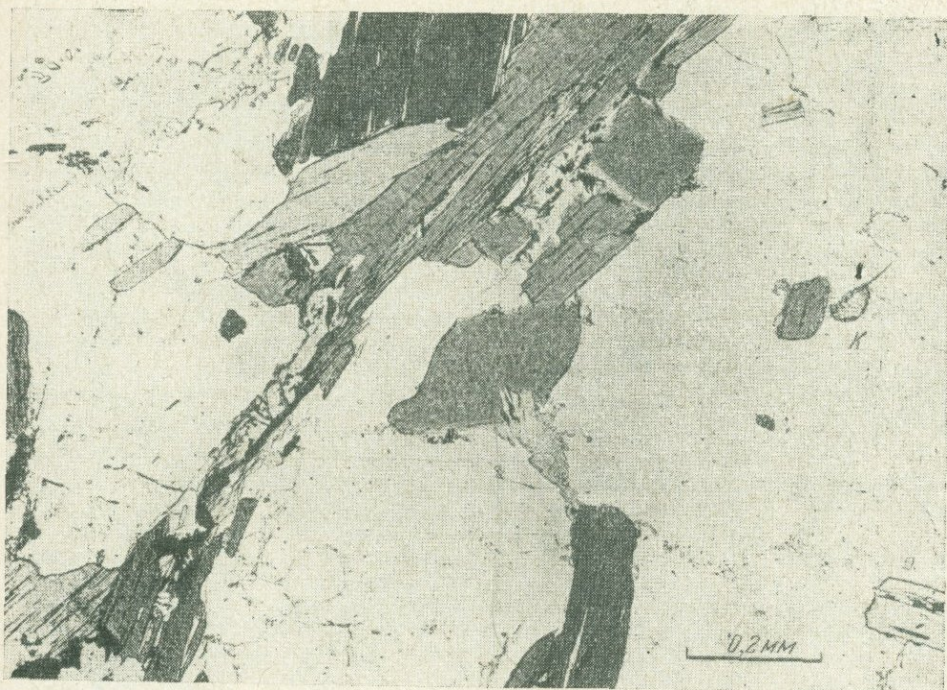
1—3 — ставролитсодержащий сланец из Абуки; аналитики: 1 — Т. Маруяма, 2 — Т. Хирано, 3 — С. Канисава; 4 — бесставролитовый слюдястый сланец из Ямагойя; аналитик Т. Хирано; 5 — андалузит-силлиманит-гранат-кордиерит-биотит-мусковит-микроклин-кварцевый гнейс из района Хируити-Онасава (Miyashiro, 1958); 6 — мусковит-биотит-микроклин-олигоклаз-кварцевый гнейс из Йогогава (Miyashiro, 1958).

С другой стороны, они располагаются в поле или андалузит-биотит-кордиеритовой ассоциации андалузитовой субфации, или кордиерит-альмандин-ортоклазового парагенезиса силлиманитовой субфации предположительно полиметаморфической субфации.

#### Реликтовый кианит и парагенезис кианита, андалузита и силлиманита

До тех пор, пока Суги не обнаружил ставролит, многие геологи сомневались в возможности нахождения в этом районе не только ставролита, но и кианита. Данные по ставролиту расширили наши знания и позволили предполагать наличие кианита, который и был найден в конечном итоге (фиг. 5). Кианит впервые был установлен в районе Чанойя (Такануки) в мусковит-биотит-олигоклаз-кварцевом гнейсе зоны С. Он встречается в виде корродированных реликтовых кристаллов размером  $0,07 \times 0,04$  мм, включенных в плагиоклаз. Оптические исследования на универсальном столике позволили его идентифицировать (фиг. 6). Кажется несомненным, что это реликтовый кианит, который первоначально образовался в результате более древнего метаморфизма и подвергся более позднему метаморфизму при наивысшей температуре силлиманитовой зоны. Естественно полагать, что ставролиты из Канагами и Йогогава могли также образоваться, как и этот кианит.

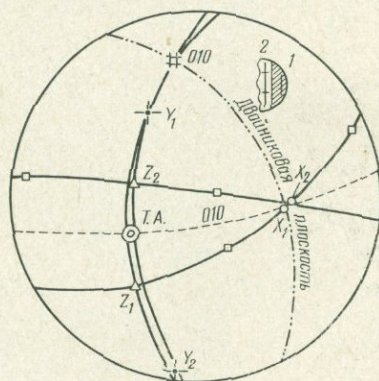
Следующие и более значительные находки кианита были сделаны в нескольких местах гнейсовых толщ района Мишидохира, которые Миширо рассматривал просто как область метаморфизма силлиманит-андалузитового типа. Кристаллы кианита обнаруживают хорошо выраженную спайность и пластинчатый габитус, типичный для этого минерала. Эти кристаллы достигают 3—4 мм в длину и обнаруживают голубоватый отте-



Фиг. 5. Реликтовый кванит (K) в мусковит-олигоклаз-кварцевом гнейсе Чокоджи

нок, неразличимый простым глазом (фиг. 7—8). Кианит находится обычно в белых, нечетко оформленных порфиробластах, которые, возможно, представляют псевдоморфозы по хиастолиту, как описано Тилли (Tilley, 1935). Они находятся в массе, сложенной мусковитом, биотитом, олигоклазом и кварцем с небольшим количеством силлиманита (фибролита) и граната.

Фиг. 6. Оптическая ориентировка кванитового кристалла (K) на фиг. 5 (пояснения в тексте)

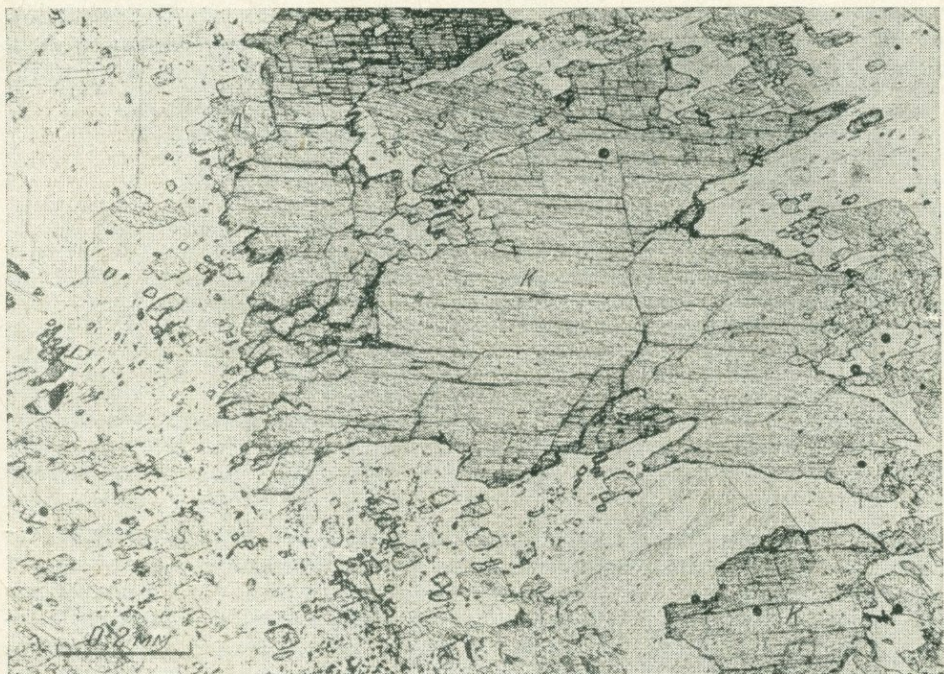


Ставролит и кордиерит отсутствуют. Интересно, что кианит всегда ассоциирует с андалузитом, силлиманитом (призматические кристаллы) и мусковитом. Однако парагенетические соотношения этих трех полиморфов существенно отличаются от известных примеров сланцев в Айдахо, описанных Хиетанен (Hietanen, 1956). В наших образцах под микроскопом наблюдаются следующие превращения минералов:

- 1) андалузит → кианит (обычно);
- 2) андалузит + кианит → мусковит (обычно и отчетливо);
- 3) андалузит + кианит → силлиманит (неопределенно);



Фиг. 7. Реликтовый порфиробласт по хиастолиту, сложенный андалузитом, кианитом (*K*), силлиманитом и мусковитом



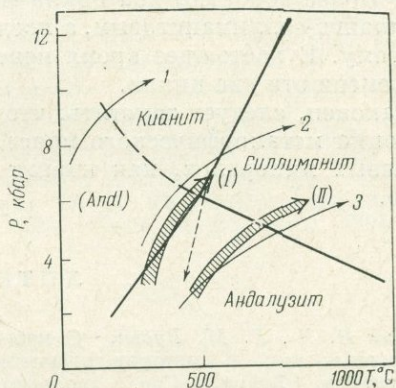
Фиг. 8. Сосуществующие андалузит (*A*), кианит (*K*) и силлиманит (*S*) в порфиробластическом выделении (см. фиг. 7). Краевые части состоят из пластинок мусковита

- 4) мусковит → силлиманит (весьма обычно и отчетливо);  
 5) биотит (из основной массы) → фибролит (обычно и отчетливо).

Не наблюдаются обратные соотношения типа силлиманит → кианит и кианит → андалузит, как это отмечалось Хьетанен.

Среди этих замещений превращение андалузита в кианит является наиболее несомненным. Исходя из этого, можно было бы полагать, что андалузит и кианит являются соответственно продуктами нормального термального метаморфизма и последующего регионального метаморфизма, как описано Тилли (Tilley, 1935). Но таких условий в этой области не намечается. Более резонна следующая интерпретация. Андалузит хиастолитового типа может быть метастабильной фазой, образующейся при прогрессивном метаморфизме, с которым связан стабильный кианит. Другими

Фиг. 9. Кривые древнего (I) и более позднего (II) метаморфизма. В области, обозначенной (Andl), возможна метастабильная кристаллизация андалузита. Стрелки 1, 2 и 3 характеризуют изменение условий регионального метаморфизма жадеит-глюкофанового, кианит-силлиманитового и андалузит-силлиманитового типов соответственно



словами, андалузит, возможно, возник метастабильно в поле устойчивости кианита, как предполагалось И. К. Карповым (1967). Необходимо отметить, что поле метастабильного андалузита относится к части стабильного андалузитового поля высокого давления по диаграмме Д. С. Коржинского (1937), которая так же широко используется, как и диаграмма Миаширо (Miyashiro, 1949).

Мусковитизация андалузита и кианита и, в свою очередь, образование силлиманита за счет мусковита, а также фибролитизация биотита являются совершенно несомненными. Аналогичные явления известны во многих контактах и региональных ореолах мира. С другой стороны, неясно, существует ли полиморфическое превращение типа андалузит (или кианит) → → силлиманит. Трудно найти непосредственные контакты между силлиманитом и его полиморфами, которые бы определенно указывали на характер замещения, хотя иглы силлиманита часто проникают в андалузит и кианит. В этом отношении мы согласны с Питчером (Pitcher, 1965, стр. 337), что «образование силлиманита происходит в иных условиях, чем образование его полиморфов, не только в отношении  $T$  и  $P$ ». Принимая это во внимание, можно полагать, что метаморфические процессы, приводящие к очевидному сосуществованию трех полиморфов, выражаются на диаграмме фиг. 9 линией I. Имея в виду уже отмечавшиеся выше реликтовые ставролит и кианит, можно считать, что линия I, по-видимому, отвечает более древнему метаморфизму типа Барроу, который охватил весь пояс Абакума. Тогда как линия II представляет более поздний метаморфизм андалузит-силлиманитового типа (по Миаширо). Однако неясно, относится ли парагенезис силлиманита, андалузита и кианита в гнейсах Нишидохира к полиметаморфическим породам.

Хотя сейчас известно не столь уж много кианитсодержащих пород, из исследований Уруно по аллювиальным пескам можно предположить, что кианит более широко распространен в районе, расположенном к западу от

линии  $K - K$  на фиг. 2. Эта зона предположительно может быть названа кианитовой или просто зоной более древнего метаморфизма. С другой стороны, древняя метаморфическая зона может располагаться к востоку от линии  $K - K$ .

В заключение необходимо подчеркнуть еще раз, что породы плато Абукума ни в коей мере не являются продуктами одного цикла метаморфизма силлиманит-андалузитового типа. Возможны по крайней мере две альтернативы.

1. Если это был один цикл, то метаморфизм относился не к андалузит-силлиманитовому типу, а к промежуточному типу низкого давления, как можно судить по ставролиту и кианиту вместе с андалузитом, кордиеритом и силлиманитом.

2. Более вероятны два цикла метаморфизма. Ранний может быть назван кианит-силлиманитовым, а поздний соответствует андалузит-силлиманитовому. В настоящее время неясно, насколько значительно разделены по времени эти два цикла.

Наконец, следует заметить, что любое петрографическое исследование эволюции метаморфического пояса, которое не учитывает таких важных ключевых минералов, как кианит и ставролит, полностью бесперспективно.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Белоусов В. В., Е. М. Рудич. О месте островных дуг в истории развития структуры Земли.— Сов. геология, 1960, № 10.
- Карнов И. К. Термодинамический расчет  $T - P$ -диаграммы полиморфных модификаций  $Al_2SiO_5$  и муллита.— Докл. АН СССР, 1967, 174.
- Коржинский Д. С. Зависимость минералообразования от глубинности.— Записки Всес. мин. общ-ва, 1937, 66, вып. 2.
- Anderson J. G. C., Tyrrell G. W. Xenolithic minor intrusions in the Loch Lomond district.— Trans. Geol. Soc. Glasgow, 1936, 19, 373 (Цит. по Deer W. A., Howie R. A., Zussman J. Rock Forming Minerals, 1962 1, 159), p. 159.
- Brauns R. Die kristallinen Schiefer des Laachersee Gebietes und ihre Umbildung zu Sanidinit. Stuttgart, 1911.
- Gorai M. Amphibolite dykes through the schistose granite of Gosaisho-Takanuki district, Abukuma Plateau.— J. Geol. Soc. Japan, 1941, 48, 171—180.
- Gorai M. Petrological study on the plutonic rocks of Gosaisho-Takanuki district. Abukuma Plateau.— Mem. Fac. Sci. Kyushu Imp. Univ. Ser. D, 1944, 2, 239—321.
- Hietanen A. Kyanite, andalusite and sillimanite in the schist in Boehls Butte Quadrangle, Idaho.— Amer. Mineralogist, 1956, 41, 1—27.
- Ishiola K. Staurolite and kyanite from Unazuki, Toyama Prefecture.— J. Geol. Soc. Japan, 1949, 55, 156.
- Kanisawa S. Metamorphic rocks of the southern part of the Kitakami Mountains, Japan.— Sci. Repts — Tphoku Univ., Ser. III, 1964, 9, 155—198.
- Koto B. The Archean formation of the Abukuma Plateau.— Jour. Coll. Sci. Imp — Univ., 1893, 5, 197—291.
- Kuroda Y. Petrological study on the metamorphic rocks of the Hitachi district, Northeastern Japan.— Sci. Repts Tokyo Kyoiku Daigaku, Sect. C, 1959, 7, 1—70.
- Kuroda Y. Mutual relations between the metamorphic rocks in the Northeast Japan.— Chikyu Kagaku, 1963, N 67.
- Kuroda Y., Ogura Y. Discovery of spotted schists from Northern Abukuma Plateau and its significance.— J. Japan. Assoc. Petrol. Mineral and Econ. Geologists, 1960, 44, 287—291.
- Kuroda Y., Ogura Y. Epidote-amphibolites from the Northeastern Abukuma Plateau, Japan.— Sci. Repts. Tokyo Kyoiku Daigaku Tokyo Univ. Education, Sect C, 1963, 8, 245—268.
- Minato M. Three major orogenetic movements in Japanese Islands, with special remarks on granite conglomerates of Molasse type.— Chikyu Kagaku, 1960, N 46.
- Minato M., Gorai M., Hunahashi M. The geologic development of the Japanese Islands. Tokyo, Tsukiji, 1964.
- Miyashiro A. The stability relation of kyanite, sillimanite, and andalusite, and the physical condition of metamorphic processes.— J. Geol. Soc. Japan, 1949, 55, 218—223.
- Miyashiro A. Regional metamorphism of the Gosaisho-Takanuki district in the Central Abukuma Plateau.— J. Fac. Sci. Univ. Tokyo, Sect. II, 1958, 11, pt 2, 219—272.
- Miyashiro A. Abukuma, Ryoike, and San-

- bagawa metamorphic belts.— J. Geol. Soc. Japan, 1959, 65, 624—637.
- Miyashiro A.* Evolution of metamorphic belts.— J. Petrol., 1961, 2, 277—341.
- Morimoto R.* Petrogenic meaning of the occurrence of spinel in xenoliths.— Bull. Earthquake Res. Inst., 1960, 28, 101—108.
- Pauling L.* The nature of chemical bond. N. Y. Cornell Univ. Press, 1960.
- Pitcher W. S.* The aluminium silicate polymorphs. In: Controls of metamorphism. Edinburgh and London, Oliver and Boyd, 1965, p. 327—341.
- Shido A.* Plutonic and metamorphic rocks of the Nakoso and Iritono districts in the Central Abukuma Plateau.— J. Fac. Sci. Un Tokyo, Sect. II, 1958, 9, 131—217.
- Sugi K. A.* preliminary study on the metamorphic rocks of Southern Abukuma Plateau.— Japan — J. Geol. and Geogr., 1935, 12, 115—151.
- Sugi K.* Staurolite from Shiohira, Abukuma Plateau.— J. Geol. Soc. Japan, 1939, 45, 79—80.
- Suzuki J.* Über die Staurolith — Andalusit Paragenese in Glimmergneis von Piodina bei Brissago (Tessin).— Schweiz-miner — und petrogr. Mitt., 1930, 10, 117—139.
- Takeuchi T.* Studies of garnet and its country rock from Amataki — J. Assoc. Petrol. and Econ. Geologists, 1941, 26, 33—60.
- Tilley C. E.* The role of kyanite in the «hornfels zone» of the Carn Chuinneag granite (Ross-shire).— Mineral. Mag., 1935, 24, 92.
- Uruno K., Kanisawa S.* Staurolite-bearing rocks in the Abukuma metamorphic Belt, Japan.— Chikyu Kagaku, 1965, N 81.
- Watanabe M.* On the igneous rocks in the Hitachi mine and their relation to the ore deposit.— J. Geol. Soc. Japan, 1921, 27, 441—450, 477—486.
- Yamashita N.* Mesozoic era (I).— Tokyo, Chidanken, 1957.
- Zwart H. J.* Metamorphic history of the Central Pyrenees, pt II.— Leidse geol. meded., 1963 28, 321—376.
- Zwart H. J.* The duality of orogenic belts.— Geol. en mijnbouw, 1967, 46, 283—309.

С. П. КОРИКОВСКИЙ

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

## ВЛИЯНИЕ ГЛУБИНОСТИ НА СООТНОШЕНИЯ МЕТАМОРФИЧЕСКИХ ЗОН В НАСЫЩЕННЫХ $K_2O$ МЕТАПЕЛИТОВЫХ СЛАНЦАХ И РОГОВИКАХ

Основы парагенетического анализа метapelитовых пород были заложены Д. С. Коржинским (1936), который на примере бедных  $CaO$  архейских гранулитов показал огромное значение железистости минералов для изучения фазовых соотношений при меняющейся температуре. В этой статье с учетом железистости сосуществующих биотита, граната, кордиерита и гиперстена впервые проведено расчленение гранулитовой фации на температурные субфации и описываются реально наблюдаемые в шлифах реакционные соотношения минералов, фиксирующие переход от одной субфации к другой.

В дальнейшем А. А. Маракушевым (1965) были выяснены многие закономерности влияния температуры и давления на пределы устойчивости ряда типичных метapelитовых парагенезисов с участием граната, кордиерита, биотита, жедрита, ставролита, гиперстена и силикатов глинозема. Учет переменности состава сосуществующих минералов, особенно их железистости, позволил выявить смещение различных равновесий в железистую или магнезиальную область с изменением внешних условий и установить, таким образом, реальные границы метаморфических субфаций. Направленное изменение состава многих парагенезисов с понижением давления позволило А. А. Маракушеву выделить ряд фаций глубинности для богатых и бедных  $K_2O$  метapelитов; введенные им диаграммы  $P - \mu_{H_2O}$  дают возможность одновременно рассмотреть влияние и давления, и температуры на границы метаморфических зон при любой глубинности — от гранулитов до гипабиссальных роговиков.

В настоящее время накопилось много наблюдений над парагенезисами зонально метаморфизованных метapelитов на различных уровнях глубинности. Эмпирическое обобщение этих данных сделано недавно Хиетанен (Hietanen, 1967); ею установлен ряд интересных особенностей, связанных с влиянием глубинности, например, на парагенезис ставролита с полиморфами  $Al_2SiO_5$ , парагенезис калиевого полевого шпата и мусковита с андалузитом или кианитом, и очертить примерные пределы стабильности некоторых минералов и парагенезисов, однако без учета влияния железистости на эти равновесия.

Фации глубинности и температурные фации исследованы с помощью диаграмм  $P - \mu_{H_2O}$  для двух типов метapelитовых (бедных  $CaO$ ) пород (Маракушев, 1965): для пересыщенных ортоклазом сланцев, в которых неустойчивы ставролит, хлоритоид и хлорит, и для резко недосыщенных  $K_2O$  сланцев, в которых единственным калийсодержащим минералом является биотит, но широко развиты ставролит, хлоритоид, жедрит и куммингтонит. В настоящей статье рассматриваются метаморфические зоны и субфации глубинности для наиболее обычных кварцсодержащих метapelитов, которые в средне- и низкотемпературных условиях содержат избыточный

мусковит, лишь в более высокотемпературных фациях постепенно распа­дающийся на калиевый полевой шпат +  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ . В таких породах устой­чивы ставролит, хлоритоид и хлорит, но жедрит и куммингтонит не возни­кают, так как они, реагируя с мусковитом, превращаются в биотит. Для средне- и низкотемпературных сланцев подобного состава попытка постро­ить петрогенетическую сетку при различных сочетаниях  $P_{\text{тв}}$  и  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  сдела­на Олби (Albee, 1965<sub>1</sub>). Построенная им модель учитывает действительные соотношения железистости минералов, и поэтому большинство моновариантных реакций действительно имеют место в метаморфических породах. Но автор в исходных предпосылках мало принимает во внимание реально встречающиеся в природе парагенезисы, в частности, изменение железисто­сти ряда равновесий с изменением температуры и давления; кроме того, не учитывается влияние мольных объемов полиморфов  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  на объемные эффекты реакций. Поэтому полученные диаграммы приводят к выводам, заметно расходящимся с природными наблюдениями: например, о резком расширении интервала устойчивости ставролита с переходом от кианито­вых сланцев к роговикам; о довольно широком развитии парагенезиса кор­диерит + хлоритоид; о незначительной области устойчивости в ставро­литовых сланцах ассоциации кианит (андалузит) + биотит + мусковит за счет парагенезиса ставролит + хлорит, тогда как на самом деле кианит (андалузит)-биотитовые сланцы наиболее типичны для ставролитовой фа­ции; о полном выклинивании поля ставролита с ростом глубинности (что в эродированных на современном срезе комплексах нигде не наблюдается) и т. д. Таким образом, без полного учета реальных метаморфических па­рагенезисов и состава минералов в них на разных уровнях глубинности и при разных температурах невозможно построение петрогенетической сетки с помощью диаграмм  $P - T$  или  $P - \mu_{\text{H}_2\text{O}}$ .

Диаграммы  $P - \mu_{\text{H}_2\text{O}}$  оказались чрезвычайно эффективным методом изучения качественного влияния давления и температуры на парагенезисы с участием водных минералов (Маракушев, 1965). Многие ранее известные и неизвестные закономерности, вытекающие из ряда диаграмм А. А. Ма­ракушева, как правило, выдерживаются при их проверке в различных раз­новозрастных комплексах, в различной тектонической обстановке; благо­даря этим диаграммам создается также возможность предсказывать, как поведут себя определенные ассоциации в тех или иных условиях.

Хотя диаграммы  $P - \mu_{\text{H}_2\text{O}}$  не являются точным слепком с  $P - T$ -диа­грамм, но (для реакций с водными минералами) в определенной пропорции отражают те же закономерности. Так, например, несомненно, что давление воды ( $P_{\text{H}_2\text{O}}$ ) значительно ниже давления на твердые фазы главным образом за счет сложного состава флюидов; в то же время наблюдения над пара­генезисами показывают, что в любых разновозрастных толщах аналогич­ного химического облика состав чисто метаморфических растворов дол­жен быть примерно одинаковым, и потому (при  $P$  и  $T = \text{const}$ )  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  со­ставляет какую-то определенную и выдержанную часть  $P_{\text{общ}}$ . Аналогич­ным образом, для условий чисто метаморфического процесса  $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$  нахо­дится в обратно пропорциональной связи с температурой (чего нельзя ска­зать о мигматитовых и кислотных процессах). Во всяком случае, если иск­лючить цеолитовую, пренит-пумпеллиитовую и другие приповерхностные фации, анализ парагенезисов не обнаруживает таких метаморфических комплексов, которые бы образовались при одной температуре и давлении, но при разных значениях  $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$ , хотя теоретически такая возможность су­ществует. Это хорошо доказывается и тем, что закономерности, получен­ные на диаграммах  $P - \mu_{\text{H}_2\text{O}}$ , выдерживаются для самых различных ком­плексов, что было бы невозможно, если бы колебания  $T$  и  $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$  не были тесно связаны друг с другом, а  $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$  зависел бы лишь от специфических условий данного конкретного региона. Поэтому диаграммы  $P - \mu_{\text{H}_2\text{O}}$  являются хо­рошим качественным заменителем  $P - T$ -диаграмм.

## Устойчивость некоторых метapelитовых парагенезисов в условиях переменной температуры и глубинности

Соотношения метаморфических зон насыщенных  $K_2O$  метapelитов рассматриваются на диаграмме  $P - \mu_{H_2O}$  (фиг. 1). Тангенсы углов наклонов моновариантных линий вычислялись (Маракушев, 1965) по стандартной формуле, вытекающей из частного значения потенциала Коржинского для условий чистого метаморфизма:

$$\operatorname{tg} \alpha = \left( \frac{\partial P}{\partial \mu_{H_2O}} \right)_T = \frac{18 \Delta n_{H_2O}}{\Delta V} \text{ г/см}^3.$$

На диаграмму нанесены линии равновесия в системе андалузит — силлиманит — кианит, принимая ось  $\mu_{H_2O}$  за ось ( $-T^\circ$ ); принципиальные углы наклона линий  $Sill - Ky$ <sup>1</sup> и  $Sill - Andl$  даны по данным экспериментов, а линии  $Ky - Andl$  — по соотношениям, наблюдающимся в природе (Кориковский, 1967), согласно которым андалузит при постоянном давлении всегда образуется в низкотемпературных зонах, а кианит — в более высокотемпературных.

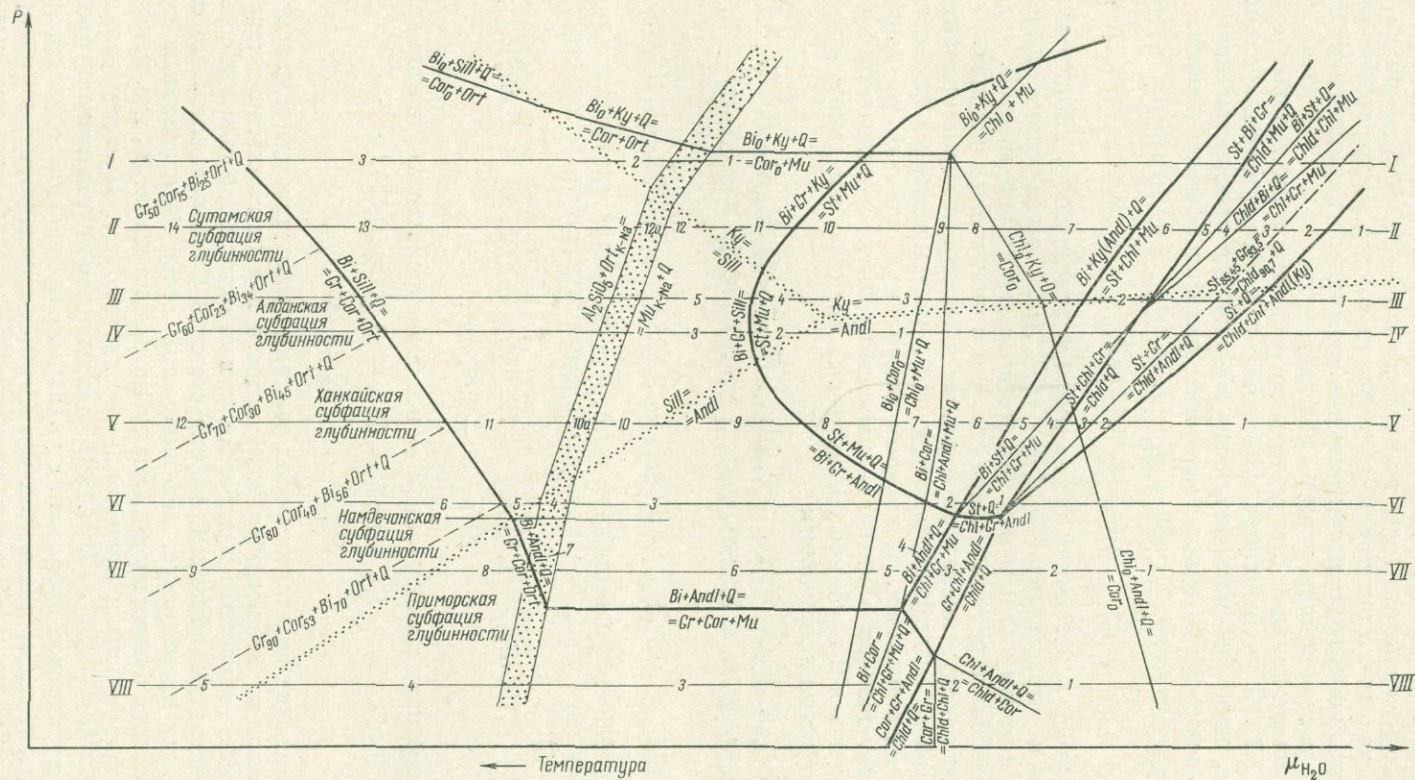
Железистость сосуществующих минералов понижается в следующей последовательности:  $Gr \geq Chld > St > Bi > Chl > Cor$ ; учитывалось, что корреляция железистости многих пар минералов, особенно  $Gr - Cor$ ,  $Bi - Gr$ ,  $Bi - Cor$ , меняется с температурой (Перчук, 1967).

При расчетах объемных эффектов были использованы следующие крайние значения мольных объемов (Кориковский, 1969<sub>2</sub>): хлорит  $(Mg, Fe)_{4,8}Al_{2,4}Si_{2,8}O_{10}(OH)_8$  чисто железистый ( $F = 100\%$ ) —  $238,2 \text{ см}^3$ , чисто магнезиальный ( $F = 0$ ) —  $210,2 \text{ см}^3$ ; хлоритоид  $(Mg, Fe)_2Al_4Si_2 \cdot O_{10}(OH)_4$  железистый ( $F = 100\%$ ) —  $140,3 \text{ см}^3$ , более магнезиальный ( $F = 70\%$ ) —  $138,3 \text{ см}^3$ . Объемы большинства других минералов взяты из книги В. А. Николаева и В. В. Долово-Добровольского (1961), а отсутствующие там величины были вычислены из констант удельного веса в монографии У. А. Дира и др. (1965) и равняются (в  $\text{см}^3$ ): сидерофиллит —  $153,8$ ; истонит —  $152,8$ ; Fe-кордиерит —  $234,0$ ; Fe-ставролит ( $St_{100}$ ) —  $228,5$ ; ставролит с железистостью  $70\%$  ( $St_{70}$ ) —  $224,0$ .

Наиболее низкотемпературная часть данной диаграммы представлена хлоритоидной субфацией, поскольку еще более низкотемпературные парагенезисы — с пиррофиллитом и стильпноmelаном при полном отсутствии биотита — изучены недостаточно.

Хлоритоид в присутствии андалузита или кианита встречается в низкотемпературных породах любой глубинности — от кианитовых сланцев типа Барроу (Williamson, 1953; Albee, 1965<sub>2</sub>) до андалузитовых сланцев (Zwart, 1959) и малоглубинных роговиков (Seki, 1954). В глубинных комплексах хлоритоид в присутствии мусковита образует парагенезисы с кианитом, гранатом и хлоритом, но не с биотитом (Albee, 1965<sub>2</sub>), причем железистость хлоритоида колеблется от  $100$  до  $65-70\%$  (см. фиг. 2,1). Ассоциирующие с ним гранаты имеют железистость  $90-95\%$ , но часто чрезвычайно обогащены гроссуляровой (до  $18\%$ ) и спессартиновой (до  $59\%$ ) молекулами. Хлориты из хлоритоидных, как и вообще из метapelитовых пород, обогащены глиноземом и в среднем соответствуют смеси  $60\%$  амезитадафнитовой и  $40\%$  антигорит-ферроантигоритовой молекул, что дает

<sup>1</sup> Здесь и далее используются следующие обозначения: *Andl* — андалузит; *Bi* — биотит; *Chl* — хлорит состава  $(Mg, Fe)_{4,8}Al_{2,4}Si_{2,8}O_{10}(OH)_8$ ; *Chld* — хлоритоид; *Cor* — кордиерит; *Fa* — фаялит; *Gr* — гранат пирроп-альмандинового ряда; *Hem* — гематит; *Hyp* — гиперстен; *Ky* — кианит; *Mt* — магнетит; *Mu* — мусковит; *Ort* — калиевый полевой шпат; *Pl* — плагиоклаз; *Q* — кварц; *Sill* — силлиманит; *St* — ставролит; *Stp* — стильпноmelан;  $\Delta V$  — объемный эффект реакций;  $F = \frac{Fe}{Fe + Mg} \cdot 100\%$  — общая железистость минералов. Цифра при индексе минерала означает его общую железистость.



Фиг. 1. Диаграмма  $P - \mu_{H_2O}$  для насыщенных  $K_2O$  метапелитовых сланцев и роговиков  
 I—VIII — изобарические сечения; арабские цифры на них отвечают парагенетическим диаграммам на фиг. 2—9

формулу  $(\text{Mg, Fe})_{4,8}\text{Al}_{2,4}\text{Si}_{2,8}\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ . Биотит близок к чистым истонит-сидерофиллитовым, т. е. высокоглиноземистым разновидностям, и поэтому на всех парагенетических диаграммах его состав, после вычитания молекулы фенгитового мусковита, падает на конноду  $\text{Mg} - \text{Fe}$ . В более низкотемпературных частях хлоритоидной субфации вместо парагенезиса крайне железистого биотита с гранатом устойчив, очевидно, стильпномелан (Brown, 1967), но с ростом температуры он исчезает.

Самые магнезиальные хлоритоиды встречаются в кианитовых сланцах (см. фиг. 2,1). С уменьшением глубинности, в андалузитовых сланцах и роговиках, наиболее магнезиальные хлоритоиды становятся неустойчивыми, что вытекает из положительного объемного эффекта реакций типа-

$$8,064 \text{ Chld}_{70} + 0,256 \text{ Q} = 7,68 \text{ Chld}_{72} + 0,16 \text{ Chl}_{30} + 0,576 \text{ Andl} + 0,128 \text{ H}_2\text{O};$$

$$\Delta V = + 6,74 \text{ см}^3. \quad (1)$$

Из-за этого в роговиках самая низкая железистость хлоритоида, достигаемая в парагенезисе  $\text{Chld} + \text{Chl} + \text{Andl}$ , значительно выше (см. фиг. 9,1), и потому хлоритоид, как это известно из наблюдений, является в роговиках более редким минералом, чем в кианитовых сланцах.

С повышением температуры первыми появляются зерна сравнительно магнезиального ставролита (см. фиг. 2,2), причем только в высокоглиноземистых метапеллитах, в которых биотит при избытке мусковита не встречается. Наиболее магнезиальные ставролиты с железистостью 66—68% образуются в глубинных кианитовых сланцах, где также устойчивы и магнезиальные хлоритоиды:

$$2,28\text{Mg}_{1,4}\text{Fe}_{0,6}\text{Al}_4\text{Si}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_4 + 0,1\text{Mg}_{3,456}\text{Fe}_{1,344}\text{Al}_{2,4}\text{Si}_{2,8}\text{O}_{10}(\text{OH})_8 +$$

$$+ 6,66\text{Al}_2\text{SiO}_5 = 2,52\text{Mg}_{0,68}\text{Fe}_{1,32}\text{Al}_9\text{Si}_4\text{O}_{23}(\text{OH}) + 1,42\text{SiO}_2 + 3,7\text{H}_2\text{O},$$

т. е.

$$2,28 \text{ Chld}_{70} + 0,1 \text{ Chl}_{28} + 6,66 \text{ Ky} = 2,52 \text{ St}_{66} + 1,42 \text{ Q} + 3,7 \text{ H}_2\text{O}. \quad (2)$$

В дальнейшем с повышением температуры в парагенезисах с хлоритом образуются несколько более магнезиальные ставролиты (с железистостью до 60—64%):

$$6,912 \text{ St}_{66} + 0,16 \text{ Chl}_{28} + 1,536 \text{ Ky} = 7,296 \text{ St}_{64} + 0,448 \text{ Q} + 0,448 \text{ H}_2\text{O}; \quad (3)$$

$$\Delta V_{\text{Ky}} = -7,64 \text{ см}^3,$$

а в парагенезисах с хлоритоидом — все более железистые, например:

$$0,6 \text{ St}_{80} + 0,4 \text{ Chld}_{85} + \text{Ky} (\text{Andl}) = \text{St}_{82} + 0,2 \text{ Q} + 0,6 \text{ H}_2\text{O}; \quad (4)$$

$$\Delta V_{\text{Andl}} = -12,28 \text{ см}^3.$$

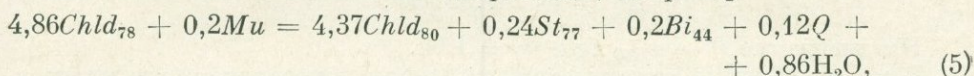
Действие этих эндотермических реакций приводит к устойчивости ставролитов широко меняющейся железистости и к парагенетическому сосуществованию ставролита и хлоритоида в значительной области составов.

Отрицательный объемный эффект реакции (3) показывает, что снижение давления препятствует возникновению особо магнезиальных ставролитов, особенно с переходом к андалузитовым комплексам, где, как указывалось, нестабильны и магнезиальные хлоритоиды. Поэтому равновесие  $\text{St} + \text{Q} = \text{Chld} + \text{Chl} + \text{Ky} (\text{Andl})$ , являющееся низкотемпературной границей ставролитовой субфации, с уменьшением давления сдвигается в область железистых составов, так что в самых малоглубинных андалузитовых сланцах вряд ли образуются ставролиты, железистость которых менее 75—80%.

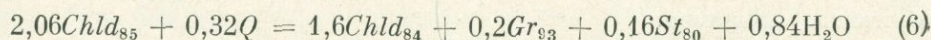
Существование ставролит-хлоритоидной зоны метаморфизма в низкотемпературной области ставролитовой субфации типично не только для

кианитовых сланцев, где такая зона отмечалась неоднократно (Великославинский, Петров, 1964; Williamson, 1953; Chinner, 1967), но и для андалузитовых, например, в толще хлорит-андалузитовых нижнепротерозойских сланцев хребта Кодар (Восточная Сибирь) встречаются ставролит-хлоритоидные прослои.

Соотношения внутри ставролит-хлоритоидной зоны связаны со сложной зависимостью в парагенезисе  $Chld + Gr + St$ . С хлоритоидами с железистостью 80—90% ассоциируют всегда более железистые ( $F_{Gr} = 91—94\%$ ) гранаты (Albee, 1965; Chinner, 1967), тогда как в крайне железистой области соотношения как будто бы обратные, судя по данным Д. А. Великославинского и Б. В. Петрова (1964), которыми проанализирован парагенезис  $Chld_{98,2} - Gr_{94,0} - St_{92,8}$ . Это предполагает наличие экстремума в равновесии  $Chld_{90,7} - Gr_{93,5} - St_{85,45}$ . (Кориковский, 1969), так что экстремальный хлоритоид распадется первым при повышении температуры. В целом повышение температуры приводит к постепенному ограничению парагенезисов хлоритоида, причем одновременно распадаются как наиболее магнезиальные хлоритоиды, например:

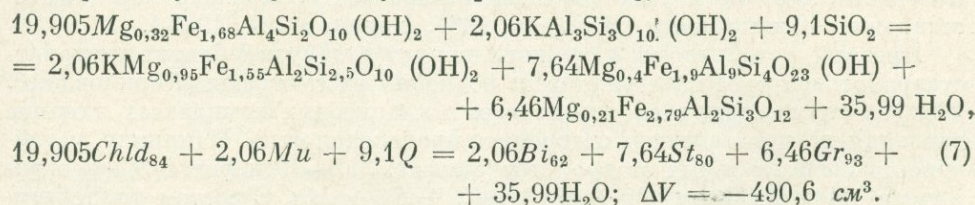


так и относительно железистые:

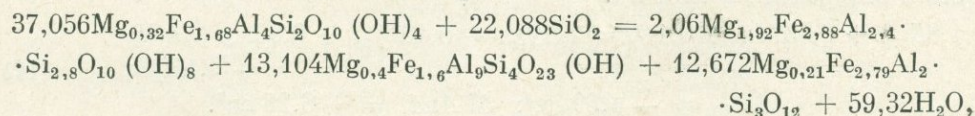


В результате в сланцах при более высоких температурах остаются стабильными лишь средние по железистости хлоритоиды ( $F \approx 84\%$ ), распад которых и фиксирует верхнюю температурную границу устойчивости хлоритоида и существования ставролит-хлоритоидной зоны метаморфизма (см. 2, 2—6 и фиг. 5, 2—4).

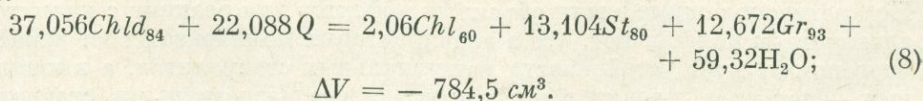
В глубинных андалузитовых и кианитовых сланцах в связи с устойчивостью ставролита любого состава распад последних хлоритоидов обязательно связан с новообразованием ставролита. Поэтому пограничные для ставролит-хлоритоидной суфации реакции, рассчитанные для равновесия  $Chld_{84} - St_{80} - Gr_{93} - Chl_{60} - Bi_{62} - Mu - Q$ , имеют вид:



В менее глубинных условиях биотит при распаде хлоритоидов не образуется, а вместо него возникает хлорит:



т. е.

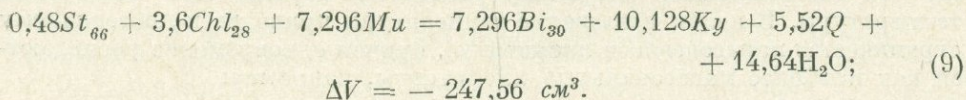


В результате таких реакций хлоритоид полностью исчезает, и осуществляется переход к следующей, ставролит-хлорит-мусковитовой субфации.

Парагенезис ставролит + хлорит + мусковит (см. фиг. 2,6 и фиг. 5,4—5) обычно сохраняется и после исчезновения хлоритоида, что позволяет вы-

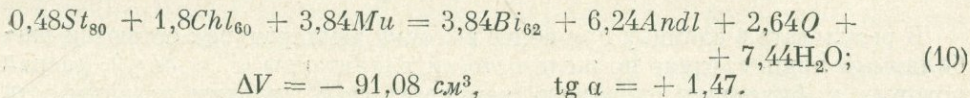
делить в низкотемпературной части ставролитовой фации самостоятельную ставролит-хлорит-мусковитовую зону, отмечавшуюся при детальном картировании как в кианитовых, так и андалузитовых сланцах (Мишкин, 1969; Juuinen, 1956). Температурный интервал существования этой зоны, как и ставролит-хлоритоидной, невелик и, по-видимому, сужается в более глубоких кианитовых сланцах. Распад этого парагенезиса приводит к устойчивости биотита с кианитом (андалузитом) и переходу к наиболее широко развитой во всех комплексах кианит(андалузит)-биотит-мусковит-ставролитовой зоне метаморфизма.

Граница ставролит-хлорит-мусковитовой и кианит (андалузит)-биотит-мусковит-ставролитовой зон определяется равновесием  $St + Chl + Mu = Bi + Ky (Andl) + Q + H_2O$ . В более глубоких кианитовых и андалузитовых сланцах в связи с устойчивостью особо магнезиальных ставролитов эта реакция проходит магнезиальными минералами, например:



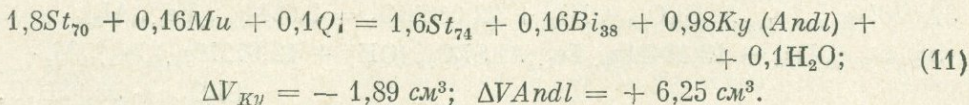
На диаграмме  $P - \mu_{H_2O} \text{ tg } \alpha = +1,06$ .

В малоглубинных андалузитовых сланцах и роговиках, где магнезиальные ставролиты нестабильны, реакция проходит в железистой области составов, например:



Область существования парагенезиса биотит-кианит (андалузит, силлиманит) + ставролит + мусковит занимает большую часть ставролитовой фации в условиях любой глубинности (см. фиг. 2,7—10, фиг. 4, 3—4 и фиг. 5, 6—8). Но наибольшей ширины температурное поле устойчивости ставролита достигает в условиях умеренной глубинности, переходной между андалузит-силлиманитовым и кианит-силлиманитовым типами зональности. Именно в этих условиях становится возможным парагенезис ставролит + силлиманит (Hietanen, 1967; Кориковский, 1969<sub>1</sub>).

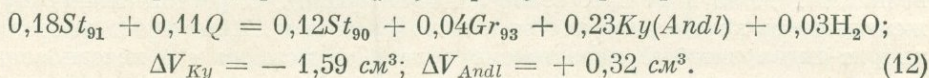
Пределы устойчивости и границы кианит(андалузит)-биотит-мусковит-ставролитовой субфации уже были подробно рассмотрены (Кориковский, 1969<sub>1</sub>). Оказывается, в андалузитовых и кианитовых комплексах влияние давления на парагенезисы ставролита противоположно. Например, устойчивость магнезиальных ставролитов (см. фиг. 2, 7—10 и фиг. 5, 6—8) ограничена парагенезисом  $Bi + Ky (Andl) + St + Mu$ . С ростом температуры у верхней температурной границы ставролитовой фации особо магнезиальные ставролиты начинают распадаться с образованием более железистого ставролита и биотита:



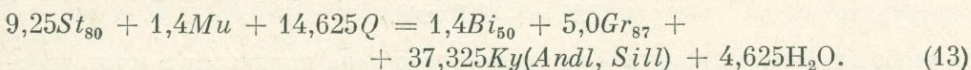
Но противоположные знаки объемных эффектов для реакции с кианитом и андалузитом показывают, что в андалузитовых комплексах рост давления благоприятствует устойчивости магнезиальных ставролитов, а в кианитовых — наоборот, препятствует, так что самые магнезиальные ставролиты возможны в условиях глубинности, переходной между кианитовым и андалузитовым комплексами. При этих условиях температурное поле ставролита расширяется и достигает области стабильности силлиманита и возникают сланцы ставролит-силлиманит-биотит-мусковитового состава.

Подобная реакция, определяющая устойчивость магнезиальных ставролитов при избытке мусковита ( $St + Mu + Q = Al_2SiO_5 + Bi + H_2O$ ), экспериментально изучена в работе Хошека (Hoschek, 1968). Он показал, что в интервале 2—6 кбар рост давления расширяет поле устойчивости ставролита: если при  $P = 2$  кбар  $St + Mu + Q$  устойчивы до  $T = 605^\circ C$ , то при  $P = 5,5$  кбар эта ассоциация стабильна до  $T = 675^\circ C$ . Поскольку давления до 6 кбар соответствуют андалузит-силлиманитовым комплексам, вывод о расширении температурного поля ставролитовой фации с ростом глубинности (в пределах этих комплексов) можно считать доказанным теоретически (реакции (11), (13) и (14)), и экспериментально.

Устойчивость железистых ставролитов ограничена парагенезисом  $Ky$  (*Andl*) +  $Gr + St + Mu$  (см. фиг. 2, 9—10 и фиг. 5, 7—8). Существование чисто железистых ставролитов делает невозможным ассоциацию альмандина ( $Gr_{100}$ ) с кианитом (андалузитом). Но с дальнейшим ростом температуры железистые ставролиты постепенно распадаются на более магнезиальный ставролит, гранат и фазу  $Al_2SiO_5$ , например:



Смена знаков объемных эффектов реакций позволяет сделать вывод, что для устойчивости крайне железистых ставролитов неблагоприятны как особо малые давления (малоглубинная часть андалузитовых комплексов), так и особо высокие (наиболее глубинные части кианитовых комплексов). Совместное действие обеих эндотермических реакций (11) и (12) на каждом уровне глубинности приводит к тому, что у верхней температурной границы ставролитовой фации последними остаются лишь средние по железистости ставролиты ( $F = 76—80\%$ ), и их распад на  $Bi + Gr + Al_2SiO_5$  и определяет верхнюю границу ставролитовой зоны метаморфизма. По-видимому, при очень малых и очень больших давлениях пограничная реакция (распад последних ставролитов) происходит при более железистых составах минералов, например:

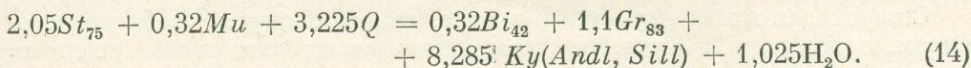


$$\Delta V_{Ky} = -212,17 \text{ см}^3, \quad \text{tg } \alpha_{Ky} = +0,4,$$

$$\Delta V_{Andl} = +97,63 \text{ см}^3, \quad \text{tg } \alpha_{Andl} = -0,85,$$

$$\Delta V_{Sill} = +0,58 \text{ см}^3, \quad \text{tg } \alpha_{Sill} = -144,0.$$

При давлениях, близких к границе между андалузитовым и кианитовым типами зональности, когда устойчивость ставролита особенно высока, данная реакция идет с участием более магнезиальных минералов:



$$\Delta V_{Ky} = -45,5 \text{ см}^3, \quad \text{tg } \alpha_{Ky} = +0,45$$

$$\Delta V_{Andl} = +23,3 \text{ см}^3, \quad \text{tg } \alpha_{Andl} = -0,79,$$

$$\Delta V_{Sill} = +1,74 \text{ см}^3, \quad \text{tg } \alpha_{Sill} = -10,6.$$

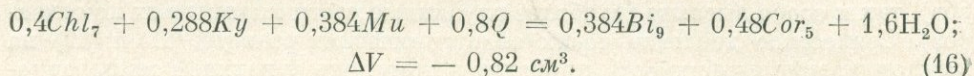
В соответствии с этими закономерностями верхняя граница ставролитовой фации нанесена на диаграмму  $P - \mu_{H_2O}$  (см. фиг. 1). Противоположное влияние давления на устойчивость ставролита в кианитовых и андалузитовых комплексах объясняет причины сужения температурного поля ставролитовой фации в сторону как особенно больших, так и малых давлений и его расширения при умеренных давлениях, когда появляется парагенезис, ставролит + силлиманит.

Распад последних ставролитов означает переход, в зависимости от глубинности, к биотит-кианит-мусковитовой, биотит-силлиманит-мусковитовой или биотит-андалузит-мусковитовой субфациям.

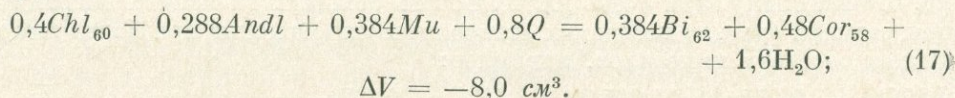
Параллельно с изменением фазовых соотношений в парагенезисах с участием граната, ставролита, хлоритоида и биотита возникают новые равновесия и в крайне магнезиальных породах. Они первоначально определяются реакциями между чисто магнезиальным хлоритом ( $Chl_0$ ), кордиеритом ( $Cor_0$ ), биотитом ( $Bi_0$ ) и андалузитом или кианитом. Повышение температуры приводит к появлению кордиерита за счет хлорита с кианитом (андалузитом) по реакции:



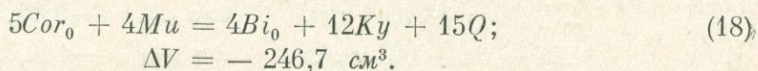
Уменьшение давления благоприятствует этой реакции, так что в малоглубинных роговиках кордиерит появляется уже в хлоритоидной зоне (см. фиг. 1), тогда как в кианитовых сланцах магнезиальные кордиериты не возникают даже в верхах ставролитовой фации. С ростом температуры железистость кордиерита постепенно возрастает и он начинает вытеснять хлорит-андалузитовый парагенезис вплоть до полного его исчезновения, когда кордиерит становится устойчивым с биотитом согласно реакции  $Chl + Andl + Mu + Q = Bi + Cor + H_2O$ . Поскольку в глубинных кианит-ставролитовых сланцах железистые кордиериты не образуются, реакция происходит уже в магнезиальной области, например:



В андалузитовых роговиках железистые кордиериты являются типичными минералами, и реакция происходит уже при железистых составах минералов:



В особо глубинных комплексах кианитового типа кордиерит в мусковитовых сланцах может вообще не возникать, так как вместо него устойчив кианит с флогопитом:

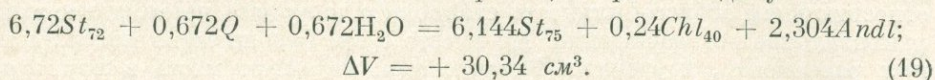


На диаграмме  $P - \mu_{H_2O}$  (см. фиг. 1) равновесия магнезиальных минералов рассчитаны для пучка  $Bi_0 - Chl_0 - Cor_0 - Ky - Q$ , расположенного в области ставролитовой фации.

С переходом к малоглубинным метапелитовым сланцам, особенно роговикам, парагенезисы с участием ставролита становятся очень редкими, а в гипабиссальных роговиках, как это с несомненностью установлено, ставролит полностью отсутствует (Nel, 1927; Joplin, 1942; Yamada, 1953; Seki, 1954, 1957; Vallance, 1960; Oki, 1961; Shimazu, 1962; Best, Weiss, 1964). Рассмотрим в связи с этим поведение ставролита во всех мусковит-содержащих парагенезисах по мере снижения давления.

Как уже отмечалось, в высокотемпературной части ставролитовой фации, согласно реакциям (11) и (12), со снижением глубинности становятся неустойчивыми как магнезиальные, так и железистые ставролиты, вытесняемые биотит-андалузитовым и гранат-андалузитовым парагенезисами. В пределах более низкотемпературной ставролит-хлоритовой субфации железистые ставролиты также вытесняются гранат-андалузитовой ассоциацией, а магнезиальные ставролиты в условиях небольших глубин

распадаются на более железистый ставролит, хлорит и андалузит:

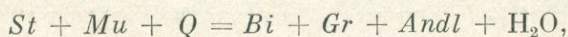


В ставролит-хлоритоидной субфации магнезиальные ставролиты в малоглубинных роговиках не возникают также благодаря реакции типа (19), а железистые — благодаря реакции типа (4), объемный эффект которой показывает, что с падением давления она смещается влево, в сторону магнезиальных составов.

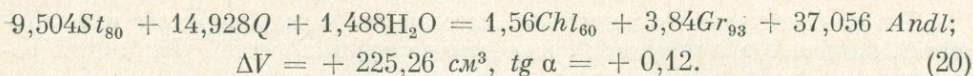
Становится очевидным, что исчезновение с уменьшением глубинности во всех парагенезисах как особо магнезиальных, так и железистых ставролитов приводит к тому, что на малых глубинах во всех зонах возникают лишь среднежелезистые ставролиты ( $F \approx 80\%$ ), а температурное поле ставролитовой фации в целом быстро сужается (см. фиг. 7, 1—2) и при дальнейшем уменьшении давления исчезает вовсе. В этих бесставролитовых роговиках в температурных условиях, соответствующих ставролит-хлоритоидной субфации, вместо ставролита сохраняется парагенезис  $Chld + Chl + Andl$ , в условиях ставролит-хлоритовой субфации вместо ставролита устойчивы  $Gr + Chl + Andl$ , а при температурах андалузит-биотит-ставролитовой субфации в роговиках возникает не ставролит, а парагенезис  $Bi + Gr + Andl$ .

Неустойчивость при небольших давлениях железистых ставролитов, в частности экстремальных ( $St_{>85,45}$ ), приводит к тому, что экстремальная реакция распада низкотемпературных хлоритоидов в этих условиях становится невозможной. Поэтому железистые хлоритоиды в малоглубинных андалузитовых сланцах распадаются непосредственно на  $Gr + Andl$ , и лишь более магнезиальные его разности разлагаются согласно реакции типа (6) с участием ставролита. Соотношения хлоритоида и ставролита на разных уровнях глубинности обсуждаются в специальной работе (Кориковский, 1969<sub>2</sub>), и поэтому на фиг. 1 представлен упрощенный вариант соотношений внутри ставролит-хлоритоидной зоны для малоглубинных частей андалузитовых комплексов.

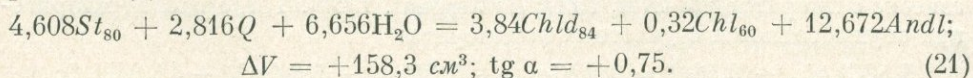
С учетом этих соотношений рассчитаны (см. фиг. 1) равновесия  $Mu - St_{80} - Gr_{93} - Bi_{62} - Chl_{60} - Andl - Q$  и  $St_{80} - Gr_{93} - Chld_{84} - Chl_{60} - Andl - Q$ , ограничивающие поле ставролитовой фации в области небольших глубин. На диаграмме видно, что андалузит-биотит-ставролитовая субфация со стороны низких давлений ограничена реакцией типа (13):



ставролит-хлоритовая субфация — реакцией



Ставролит-хлоритоидная субфация ограничена реакцией, аналогичной реакции (2), но с более железистым составом минералов:

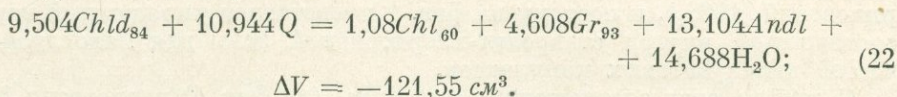


Все альтернативные ассоциации обладают большим молярным объемом, чем ставролит, и образуются вместо него в малоглубинных роговиках.

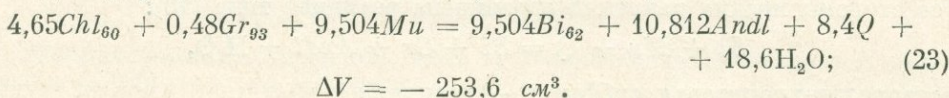
Стабильность чисто железистых ставролитов экспериментально изучена Ричардсоном (Richardson, 1968) в интервале до 10 кбар. Важнейшим выводом этой работы, подтверждающим приведенные выше расчеты, является доказательство того, что с уменьшением давления ниже 3 кбар поле устойчивости железистого ставролита быстро выклинивается, и при

давлении менее 1,5 кбар ставролит вообще не образуется. Таким образом, относительная асбисофильность ставролита получила несомненное экспериментальное подтверждение. Но вместе с тем большинство моновариантных равновесий, изученных Ричардсоном, не имеют места в природных условиях, и потому его данные очень трудно сопоставить с реальными границами ставролитовой фации, которые устанавливаются при исследовании типичных метapelитов. Так, низкотемпературная граница устойчивости ставролита на диаграмме Ричардсона:  $Chld_{100} + Sill = St_{100} + Q + H_2O$ , тогда как в низкотемпературных метapelитах такая реакция идет только с участием кианита или андалузита, но не силлиманита. Совершенно нереальна высокотемпературная граница стабильности ставролита при малых давлениях:  $St_{100} + Q = Cor_{100} + Sill + H_2O$ , поскольку чисто железистые кордиериты никогда не возникают даже в малоглубинных метapelитовых роговиках, и железистый ставролит при любом давлении распадается на  $Gr_{100} + Al_2SiO_5$ . Вполне соответствует природным наблюдениям только реакция  $St_{100} + Q = Gr_{100} + Sill + H_2O$ , которая в интервале 2—10 кбар, по данным Ричардсона, обнаруживает очень небольшую зависимость от давления; но в природных условиях ставролиты чаще распадаются на  $Gr_{100} + Ky$  или  $Gr_{100} + Andl$ . Поскольку участие того или иного полиморфа  $Al_2SiO_5$  очень заметно отражается на объемном эффекте реакций со ставролитом, природные моновариантные реакции могут иметь на  $P - T$ -диаграмме иной наклон, чем исследованные Ричардсоном равновесия, где единственной фазой  $Al_2SiO_5$  является силлиманит.

Граница метаморфических зон в бесставролитовых средне- и низкотемпературных роговиках с мусковитом определяются равновесиями, связанными с двумя невариантными пучками (см. фиг. 1):  $Bi_{62} - Chl_{60} - Gr_{93} - Cor_{58} - Andl - Mu - Q$  и  $Cor_{45} - Gr_{91} - Chl_{50} - Chld_{80} - Andl - Q$ . В относительно глубинных роговиках распад хлоритоида и переход к более высокотемпературной хлорит-гранат-андалузитовой зоне происходит согласно реакции:

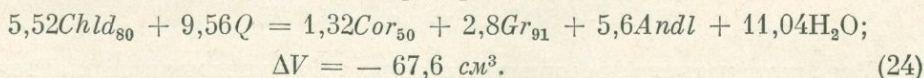


Интервал устойчивости хлорит-гранат андалузитовых роговиков, очевидно, невелик (см. фиг. 1); с повышением температуры осуществляется переход к субфации андалузит-биотит-мусковитовых роговиков:



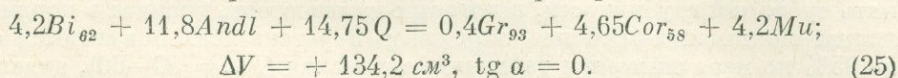
Биотит-андалузит-мусковитовые ассоциации с кордиеритом или гранатом наиболее типичны для среднетемпературных частей различных роговиковых ореолов (см. фиг. 8, 4—6).

Но на очень небольших глубинах поле кордиерита настолько расширяется в область низких температур, что становится возможным его парагенезис с хлоритоидом (Nel, 1927; Halferdahl, 1961). Тогда распад хлоритоида осуществляется с участием кордиерита:



В результате хлоритоид-кордиеритовая зона непосредственно сменяется зоной андалузит-гранат-кордиерит-мусковитовых роговиков (см. фиг. 1), а парагенезис биотит + андалузит + мусковит вообще не возникает. Такой тип роговиковой зональности (см. фиг. 9), характерный для весьма небольших глубин, очень редок. От ассоциации  $Bi + Andl + Mu$ , типич-

ной для более глубоких роговиков, парагенезис  $Gr + Cor + Mu$  отделяется моновариантной реакцией  $Bi + Andl + Q = Gr + Cor + Mu$ , зависящей главным образом от давления, например:

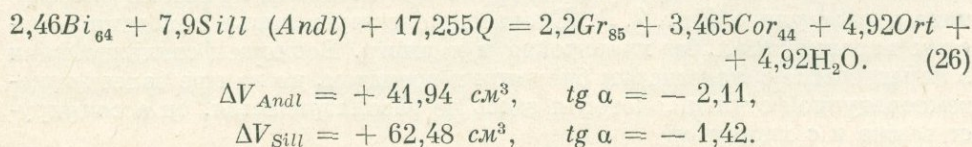


Вопрос о влиянии содержания воды в кордиерите на это равновесие будет специально рассмотрен далее.

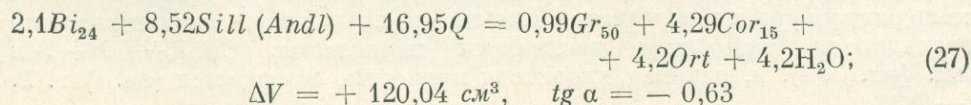
Устойчивость биотита с одной из фаз  $Al_2SiO_5$  и мусковитом, т. е. область существования биотит-кианит-мусковитовых, биотит-силлиманит-мусковитовых и биотит-андалузит-мусковитовых сланцев и роговиков, ограничена в высокотемпературной части полосой распада мусковита на калиевый шпат +  $Al_2SiO_5$ . Данное равновесие показано на диаграмме (см. флг. 1) не линией, а довольно широкой полосой в связи с тем, что за счет значительного количества натрия в мусковите его распад совершается постепенно, в значительном температурном интервале, начиная с наиболее натриевых мусковитов и кончая чисто калиевыми разностями (Iiyama, 1964; Evans, Guidotti, 1966). Этот интервал соответствует устойчивости парагенезиса мусковит + калишпат +  $Al_2SiO_5$  + кварц с различным для каждой температуры содержанием  $Na_2O$  и  $K_2O$  в слюде и полевым шпате.

Следующее изменение фазовых соотношений происходит в области пересечения равновесий  $Mu_{K-Na} + Q = Al_2SiO_5 + Ort_{K-Na}$ ,  $Sill \rightleftharpoons Ky$  и  $Sill \rightleftharpoons Andl$ . Очевидно, что в широком интервале давлений, соответствующих большей части андалузит-силлиманитового и кианитсиллиманитового комплексов, распад мусковита приводит к образованию парагенезиса силлиманит + ортоклаз и переходу к биотит-силлиманит-ортоклазовой субфации. В то же время при очень высоких и очень низких давлениях сначала возникают парагенезисы кианит + ортоклаз или андалузит + ортоклаз, устойчивые в пределах значительного промежутка температур (см. фиг. 1), лишь потом сменяющиеся силлиманит-ортоклазовыми породами. Такие давления соответствуют либо кианит-ортоклазовым гранулитам, либо андалузит-ортоклазовым малоглубинным сланцам и роговикам.

С распадом мусковита и появлением ортоклаза равновесие  $Bi + Andl + Q = Gr + Cor + Mu$ , зависящее почти исключительно от давления, переходит в равновесие  $Bi + Andl (Sill) + Q = Gr + Cor + Ort$ , которое зависит и от давления и от температуры (см. фиг. 1); например:



По мере замещения андалузита силлиманитом и перехода к более высоким давлениям равновесие  $Bi + Sill + Q = Gr + Cor + Ort$  смещается в магниальную область составов, а наклон, соответствующей моновариантной линии на диаграмме  $P - \mu_{H_2O}$  выполаживается:



Эта линия отделяет биотит-силлиманит-ортоклазовую субфацию от более высокотемпературной гранат-кордиерит-ортоклазовой, причем повышение давления, как хорошо видно на фиг. 1, расширяет температурное поле биотит-силлиманит-ортоклазовой субфации.

Взаимоотношения наиболее высокотемпературных (гранулитовых и пироксен-роговиковых) субфаций бедных  $CaO$  метapelитов в различных

условиях глубинности детально рассмотрены А. А. Маракушевым (1935), и потому в данной статье этот вопрос не обсуждается. Для гранат-кордиерит-ортоклазовой температурной субфации А. А. Маракушевым выделено пять субфаций глубинности, в которых железистость граната в кордиерит-гранат-силлиманит-ортоклаз-кварцевых парагенезисах повышается от 50 до 95% по мере снижения давления: сутамская ( $F_{Gr} = 50-60$ ), алданская ( $F_{Gr} = 60-70$ ), ханкайская ( $F_{Gr} = 70-80$ ), намдечонская ( $F_{Gr} = 80-90$ ) и приморская ( $F_{Gr} = 90-95$ ) субфации глубинности. На диаграмме  $P - \mu_{H_2O}$  (см. фиг. 1) внутри гранат-кордиерит-ортоклазового поля проведены линии равной железистости минералов, отделяющие данные субфации глубинности одна от другой. Это дает возможность сопоставить низко- и среднетемпературные метapelиты с их высокотемпературными аналогами на каждом уровне глубинности.

### Метаморфическая зональность в сланцах кианит-силлиманитового типа

Кианит-силлиманитовый тип метаморфической зональности (Miyashiro, 1961) является наиболее глубинным. Типичными минералами насыщенных  $K_2O$  метapelитов являются кианит, хлоритоид, хлорит, гранат, биотит, мусковит, ставролит, силлиманит, ортоклаз, гиперстен. Кордиерит сравнительно широко развит лишь в наиболее высокотемпературных зонах, тогда как в низкотемпературных филлитах он полностью отсутствует, а в среднетемпературных сланцах иногда (но не всегда) появляется только в крайне магнезиальных породах, не содержащих ни граната, ни ставролита.

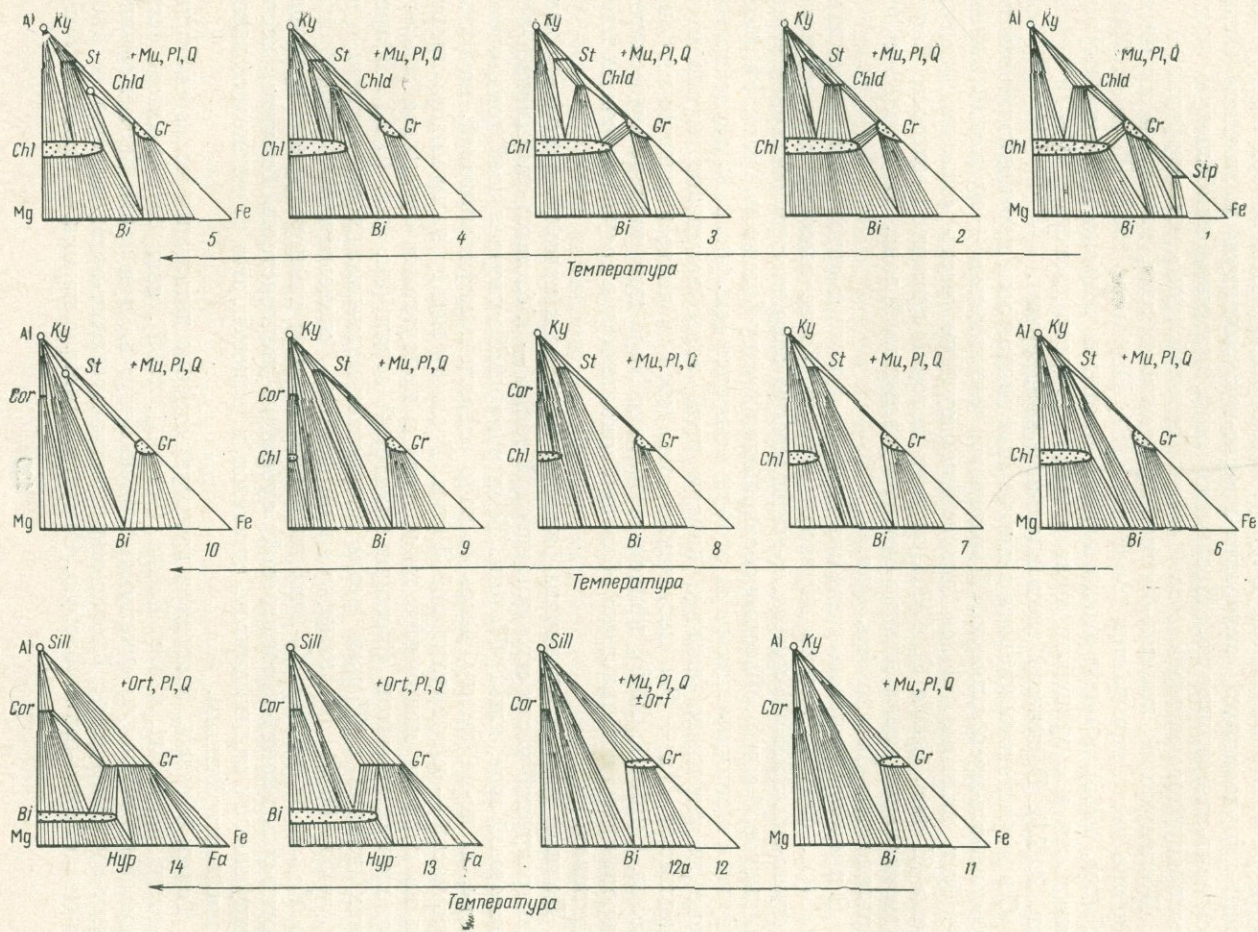
В качестве характерного примера рассмотрим метаморфическую зональность, отвечающую каким-то средним условиям глубинности для кианит-силлиманитового типа (см. фиг. 1, сечение II). Этому уровню глубинности соответствует зональность Барроу в далредизнских сланцах Шотландии (Williamson, 1953; Snelling, 1957; Hargy, 1958; Chinner, 1965, 1967), низкотемпературные породы Центрального Вермонта (Albee, 1965<sub>2</sub>) и, возможно, сланцы беломорского комплекса (Шуркин и др., 1962).

В пределах *хлоритоидной зоны* хлоритоид, железистость которого достигает 65—70%, ассоциирует с кианитом, хлоритом ( $F_{Chl} = 0-70\%$ ) и железистым гранатом ( $F_{Gr} = 92-97\%$ ) со значительной примесью спессартина и гроссуляра (фиг. 2, 1). Биотит присутствует лишь в малоглиноземистых парагенезисах, без хлоритоида и кианита. Возможен стильпомелан в парагенезисе с железистым биотитом и гранатом, но на еще более низкотемпературной ступени, которая здесь не рассматривается, он ассоциирует также и с хлоритом.

В пределах следующей, *ставролит-хлоритоидной зоны* с появлением самых первых зерен ставролита хлоритоид (в присутствии мусковита) образует сначала парагенезисы с кианитом, хлоритом, гранатом и ставролитом (см. фиг. 2, 2), а затем в связи с устойчивостью ставролитов любого состава парагенезис  $Chld + Ky$  исчезает (см. фиг. 2, 3). Далее с ростом температуры крайне железистые и магнезиальные хлоритоиды постепенно распадаются, становится возможным парагенезис  $Chld + Bi + Mu$  (см. фиг. 2, 4), и, наконец, хлоритоид полностью замещается (см. фиг. 2, 5—6).

В метapelитах *ставролит-хлорит-мусковитовой зоны*, сменяющей ставролит-хлоритоидную, сохраняется парагенезис ставролит + хлорит + мусковит, но весьма железистые хлориты, свойственные предыдущим зонам, уже неустойчивы (см. фиг. 2, 6).

С распадом ставролит-хлоритовой ассоциации наступает переход к *кианит-биотит-мусковит-ставролитовой зоне*, занимающей наибольший



Фиг. 2. Парагенезисы метаморфических зон для средних по глубинности условий в кyanит-силлиманитовых комплексах (сечение II на фиг. 1)

Зоны: 1 — хлоритоидная; 2—5 — ставролит-хлоритоидная; 6 — ставролит-хлорит-мусковитовая; 7—10 — кyanит-биотит-мусковит-ставролитовая; 11 — кyanит-биотит-мусковитовая; 12 — биотит-силлиманит-мусковитовая; 12a — биотит-силлиманит-мусковит-ортоклазовая; 13 — биотит-силлиманит-ортоклазовая; 14 — гранат-кордиерит-ортоклазовая

температурный интервал в ставролитовой фации (см. фиг. 2, 7—10). Первоначально в пределах этой зоны устойчивы ставролиты любой железистости, но повышение температуры приводит к исчезновению как крайне магнезиальных ставролитов, вытесняемых парагенезисом кианит + все более железистый биотит, так и крайне железистых ставролитов, вытесняемых кианит-гранатовой ассоциацией (см. фиг. 2, 9—10). Одновременно исчезают относительно железистые хлориты, но появляются магнезиальные кордиериты, железистость которых медленно растет с температурой, но вряд ли превышает 8—10%. У верхней границы кианит-биотит-мусковит-ставролитовой зоны последние магнезиальные хлориты полностью замещаются парагенезисом  $Cor_0 + Bi_0$ . Распад последних среднежелезистых ставролитов ( $F_{St} = 75—80\%$ ) на  $Bi + Ky + Gr$  означает переход к кианит-биотит-мусковитовой зоне.

Таким образом, «ставролитовая зона», как она обычно именуется при картировании зональности Барроу, легко разделяется на три зоны: ставролит-хлоритоидную, ставролит-хлорит-мусковитовую и кианит-биотит-мусковит-ставролитовую. Последняя зона занимает наибольшую часть температурного интервала всей «ставролитовой зоны» метаморфизма.

В следующей, *кианит-биотит-мусковитовой зоне*, или «зоне кианита» как она часто называется (Snelling, 1957; Hietanen, 1962; Phinney, 1963; Chinner, 1965), кианит ассоциирует с биотитом широко меняющейся железистости и с гранатом, железистость которого достигает 70—75% (см. фиг. 2, 11). Возможны магнезиальные кордиериты.

С превращением кианита в силлиманит данная зона переходит в *биотит-силлиманит-мусковитовую*. Парагенезис силлиманит + мусковит характеризует нижнюю, более низкотемпературную часть «силлиманитовой зоны» (Evans, Guidotti, 1966), внутри которой гранаты несколько более магнезиальны, чем в кианит-биотит-мусковитовой зоне. В остальном их парагенезисы близки (см. фиг. 2, 12).

В пределах существования силлиманит-мусковит-ортоклазовой ассоциации (см. фиг. 1) можно выделить вторую, более высокотемпературную *биотит-силлиманит-мусковит-ортоклазовую зону* внутри обширной «силлиманитовой зоны». Фазовые соотношения между биотитом, гранатом, кордиеритом и силлиманитом при этом не меняются (см. фиг. 2, 12,а); но вследствие постепенного распада внутри этой зоны натриевых мусковитов равновесие  $Mu + Ort$  постепенно смещается в чисто калиевую сторону (Evans, Guidotti, 1966), причем выделение  $Na_2O$  при распаде мусковитов сопровождается появлением обратной зональности в сосуществующих плагиоклазах.

Полный распад мусковита означает переход к третьей, самой высокотемпературной части «силлиманитовой зоны» — к *биотит-силлиманит-ортоклазовой зоне*, или субфации. Температурный интервал этой зоны очень велик, и, по-видимому, часть ее надо отнести к амфиболитовой, но большую часть — к гранулитовой фации. Границу между ними можно провести по первому появлению гиперстена в присутствии ортоклаза за счет разложения биотитов флогопит-аннитовой серии (см. фиг. 2, 13). В пределах данной субфации резко возрастает магнезиальность граната (до  $F_{Gr} = 55—60\%$ ) и заметно повышается железистость кордиерита (до  $F_{Cor} = 18—20\%$ ). С приближением верхней температурной границы биотит-силлиманит-ортоклазовой субфации железистость биотита, ассоциирующего с силлиманитом, сужается, и, наконец, этот парагенезис становится неустойчивым.

Таким образом, благодаря преимущественно детальным исследованиям Гидотти (Guidotti, 1963; Evans, Guidotti, 1966), создается возможность расчленить широкую «силлиманитовую зону» на три зоны: биотит-силлиманит-мусковитовую, биотит-силлиманит-мусковит-ортоклазовую и биотит-силлиманит-ортоклазовую. Самую обширную из них — биотит-силли-

манит-ортоклазовую зону (субфацию) можно по первому появлению гиперстена (в парагенезисе с ортоклазом) расчленить на две подзоны.

Следующая, *гранат-кордиерит-ортоклазовая зона* в условиях данного типа глубинности возможна лишь в гранулитовых комплексах. Железистость граната в таких ассоциациях равна  $\approx 55-65\%$ , кордиерита —  $24-28\%$ ; железистые биотиты обычно замещаются гранат-гиперстеновым парагенезисом (см. фиг. 2, 14).

Таким образом, типичная последовательность зон в насыщенных  $K_2O$ -метапелитовых сланцах при метаморфизме кианит-силлиманитового типа на данном уровне глубинности следующая:

1. Хлоритоидная.
2. Ставролит-хлоритоидная.
3. Ставролит-хлорит-мусковитовая.
4. Кианит-биотит-мусковит-ставролитовая.
5. Кианит-биотит-мусковитовая.
6. Биотит-силлиманит-мусковитовая.
7. Биотит-силлиманит-мусковит-ортоклазовая.
8. Биотит-силлиманит-ортоклазовая.
9. Гранат-кордиерит-ортоклазовая.

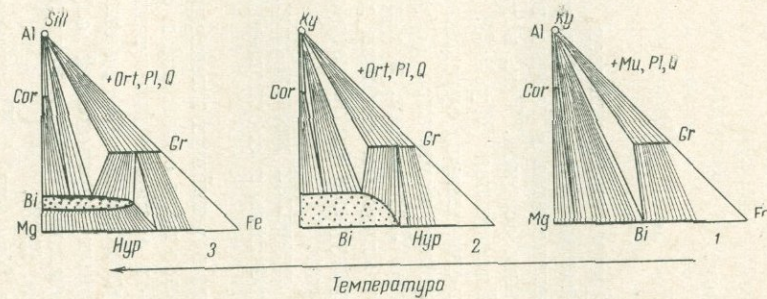
Пока еще как будто не обнаружено метаморфических комплексов, в которых наблюдались бы полностью все выделенные выше зоны, чему, между прочим, способствуют и колебания состава метапелитов в разных зонах, вызванные различной исходной литологией самих осадков. Так, в далре-диэнских сланцах Шотландии и в формации Виссахикон (Wyskoff, 1952) наблюдаются зоны от хлоритоидной до биотит-силлиманит-ортоклазовой. Ставролитовые и кианитовые сланцы беломорского комплекса (Шуркин и др., 1962) переходят, по-видимому, в гранулиты Лапландии, в которых железистость граната в гранат-силлиманит-ортоклазовых сланцах достигает  $58\%$  (Eskola, 1952), но зато низкотемпературные (хлоритоидные и хлоритовые сланцы) в этой формации отсутствуют.

Повышение или понижение глубинности в пределах кианит-силлиманитовых комплексов вносит существенные коррективы в соотношения некоторых метаморфических зон.

С п о в ы ш е н и е м д а в л е н и я одно из важнейших изменений — глубокое проникновение кианита в температурное поле ортоклаза и образование кианит-ортоклазовых сланцев. Средне- и особенно низкотемпературные аналоги таких пород на современном эрозионном срезе до сих пор не описывались; примером высокотемпературных образований служат кианит-ортоклазовые гранулиты Саксонии (Scheumann, 1954) и породы докембрийской ваханской серии на Памире (Зотов, 1968).

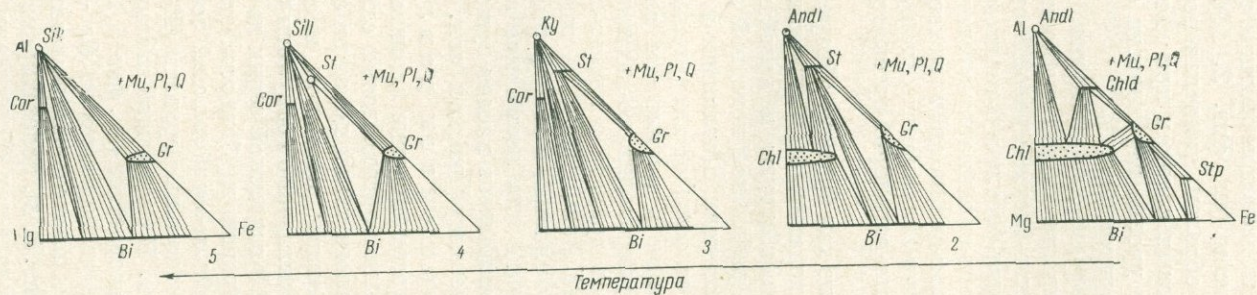
Этому уровню глубинности отвечает сечение I на фиг. 1. Парагенезисы *кианит-биотит-мусковитовой* зоны в таком случае (фиг. 3, I) содержат очень магнезиальные гранаты ( $F_{Gr} \approx 60\%$ ) и кордиериты с железистостью не выше  $5\%$ . В следующей *кианит-ортоклазовой* зоне железистость граната еще более возрастает (см. фиг. 3, 2), тогда как железистые биотиты предположительно распадаются на  $Gr + Hup + Ort$ . С появлением силлиманита (*биотит-силлиманит-ортоклазовая зона*) железистость граната достигает  $55\%$  (см. фиг. 3, 3), более широко развивается кордиерит, например, в саксонских гранулитах (Scheumann, Bock, 1961) он частично замещает гранат и биотит.

По-видимому, наиболее высокотемпературным аналогом сланцев подобной глубинности являются породы сутамского комплекса юга Алданского щита (Маракушев, 1965), в которых железистость граната в кордиерит-силлиманитовых парагенезисах достигает  $50\%$  и образуется ассоциация гиперстен + силлиманит. Но кианит в сутамском комплексе, вследствие очень высоких температур, неустойчив.



Фиг. 3. Парагенезисы некоторых метаморфических зон в глубинных частях кyanит-силлиманитовых комплексов (сечение I на фиг. 1)

Зоны: 1 — кyanит-биотит-мусковитовая; 2 — кyanит-биотит-ортоклазовая; 3 — биотит-силлиманит-ортоклазовая]



Фиг. 4. Парагенезисы некоторых метаморфических зон в наименее глубинных частях кyanит-силлиманитовых комплексов (сечение III на фиг. 1)

Зоны: 1 — андалузит-хлоритовая; 2 — ставролит-хлорит-мусковитовая; 3 — кyanит-биотит мусковит-ставролитовая; 4 — силлиманит-ставролит-мусковитовая; 5 — биотит-силлиманит-мусковитовая

Главным следствием уменьшения глубинности в пределах кианит-силлиманитовых комплексов является расширение устойчивости ставролита до температурной области силлиманита и появление в низкотемпературных филлитах андалузита. Как показывает обзор природных соотношений кианита и андалузита (Кориковский, 1967), в условиях постоянной глубинности андалузит всегда образуется в низкотемпературных зонах, а кианит — в средне- и высокотемпературных, так что в естественных метаморфических ассоциациях соотношение  $Ky - Andl$  обратнo тому, которое рисуется на экспериментальных  $P - T$ -диаграммах. Правда, равновесие  $Ky - Andl$ , в отличие от равновесий  $Andl - Sill$  и  $Ky - Sill$ , специально в экспериментах не изучалось в связи с медленной скоростью данной реакции; возможно, специальное исследование перехода  $Ky \rightleftharpoons Andl$  подтвердит соответствие с природными наблюдениями. Но следует обратить внимание и на то, что природные андалузиты (в отличие от синтетических) содержат значительное количество  $Fe_2O_3$  — до 1,82 вес. % (Дир и др., 1965, т. I, табл. 23), из-за чего приобретают ярко выраженный плеохроизм в розовых тонах. Такие плеохроичные андалузиты очень характерны для метапелитов; нередко при этом заметна зональность — розоватый центр кристалла и бесцветная внешняя кайма. Кажется весьма вероятным, что высокое содержание  $Fe^{3+}$  в природном андалузите может принципиально изменить его соотношения с кианитом (в котором  $Fe^{3+}$  значительно меньше) и способствовать тому, что при  $P = const$  андалузит кристаллизуется в более низкотемпературных условиях, а кианит с ростом температуры его замещает. Поскольку во всех изученных комплексах, где строго доказано отсутствие полиметаморфических процессов, соотношения кианита и андалузита именно таковы, то нет оснований полагать, что андалузит появляется внутри поля кианита как метастабильная фаза (Hollister, 1967). Кстати, наблюдения Холлистера особенно убедительно показывают, что градиент давления, как это иногда предполагается для других регионов, не играет роли в указанной последовательности ( $Andl \rightarrow Ky \rightarrow Sill$ ) образования полиморфов  $Al_2SiO_5$ , поскольку ширина изученного Холлистером контактового ореола, в котором совершаются эти превращения, составляет всего 300 м.

Наиболее типичным и детально изученным примером подобного комплекса умеренной глубинности служат мезозойские метаморфические породы Среднего хребта Камчатки (Лебедев, 1967; Lebedev et al., 1967). По данным М. М. Лебедева и И. А. Тарарина в ореолах вокруг плагиогранито-гнейсов в низкотемпературных узловатых двуслюдяных сланцах и филлитах присутствуют андалузит и ставролит (хлоритоид вследствие специфического состава осадков не встречен), в среднетемпературных породах образуются ставролит и кианит (кианит — в псевдоморфозах по андалузиту), а в высокотемпературных — силлиманит + ортоклаз, причем в низах силлиманитовой зоны устойчив парагенезис ставролит + силлиманит + мусковит. Таким образом, устойчивость ставролита в этом комплексе очень велика.

На фиг. 1 зональности такого типа соответствуют сечение III, а некоторые парагенезисы показаны на фиг. 4. Андалузит в филлитовидных сланцах устойчив, очевидно, до *ставролит-хлорит-мусковитовой зоны* (фиг. 4, 2), образуя устойчивый парагенезис  $Ande + St$ . В пределах *кианит-биотит-мусковит-ставролитовой зоны* андалузит замещается кианитом с образованием кианит-ставролит-биотит-мусковитовых сланцев (см. фиг. 4, 3). За ней следует *силлиманит-ставролит-мусковитовая зона* с парагенезисом ставролит + силлиманит (см. фиг. 4, 4), сменяющаяся обычной *биотит-силлиманит-мусковитовой зоной* (см. фиг. 4, 5). Далее зональность такая же, как и в более глубоких кианит-силлиманитовых сланцах. Как видно из фиг. 1 и реакций типа (11) и (12), в данных условиях глубинности температурное поле ставролита максимально широкое, и

становятся устойчивыми очень магнезиальные ставролиты. Железистость кордиерита в кианит-ставролитовых породах вряд ли превышает 10—12%, судя по данным Хьетанен (Hietanen, 1956), которая в кианит-андалузит-силлиманит-биотит-кордиеритовых сланцах, пересекающихся со ставролит-гранатовыми гнейсами, проанализировала пару  $Bi_{15,7} - Cor_{9,4}$ .

Метаморфические ореолы андалузит-кианит-силлиманитового типа не всегда проявлены полностью — могут отсутствовать либо высокотемпературные (силлиманитовые), либо низкотемпературные (хлоритоидные) ее члены. Например, вокруг гранодиоритов в серии Бирриман (Lobjoit, 1964) наблюдается зональность (с приближением к контакту): филлиты → биотит-андалузит-ставролитовые сланцы → дистен-гранат-биотитовые сланцы. В серии Пиривири (Родезия) вокруг гранитогнейсов проявлена следующая зональность: филлитовая зона → кианит-ставролитовая зона → силлиманитовая зона (Workman, Cowperthwaite, 1963). На границе низкотемпературных филлитов и кианит-ставролитовых сланцев присутствует «зона псевдоморфоз» кианита по андалузиту, причем кианит повторяет форму хиастолитовых крестов.

Комплексы подобного типа глубинности вовсе не являются редкостью; например, псевдоморфозы кианита по андалузиту обнаружены в такой, казалось бы, типичной кианитовой формации Кольского п-ова, как свита Кейв (Бельков, 1963), а также в серии Колмозеро-Воронья (Гарифулин, 1967), причем в последнем случае как будто не возникает сомнений в моноклическом характере метаморфизма.

Таким образом, в пределах кианит-силлиманитового комплекса глубинности можно выделить по крайней мере три типа зональности (по мере уменьшения глубинности):

I. Кианит-ортоклазовый.

II. Кианит-силлиманит-мусковитовый.

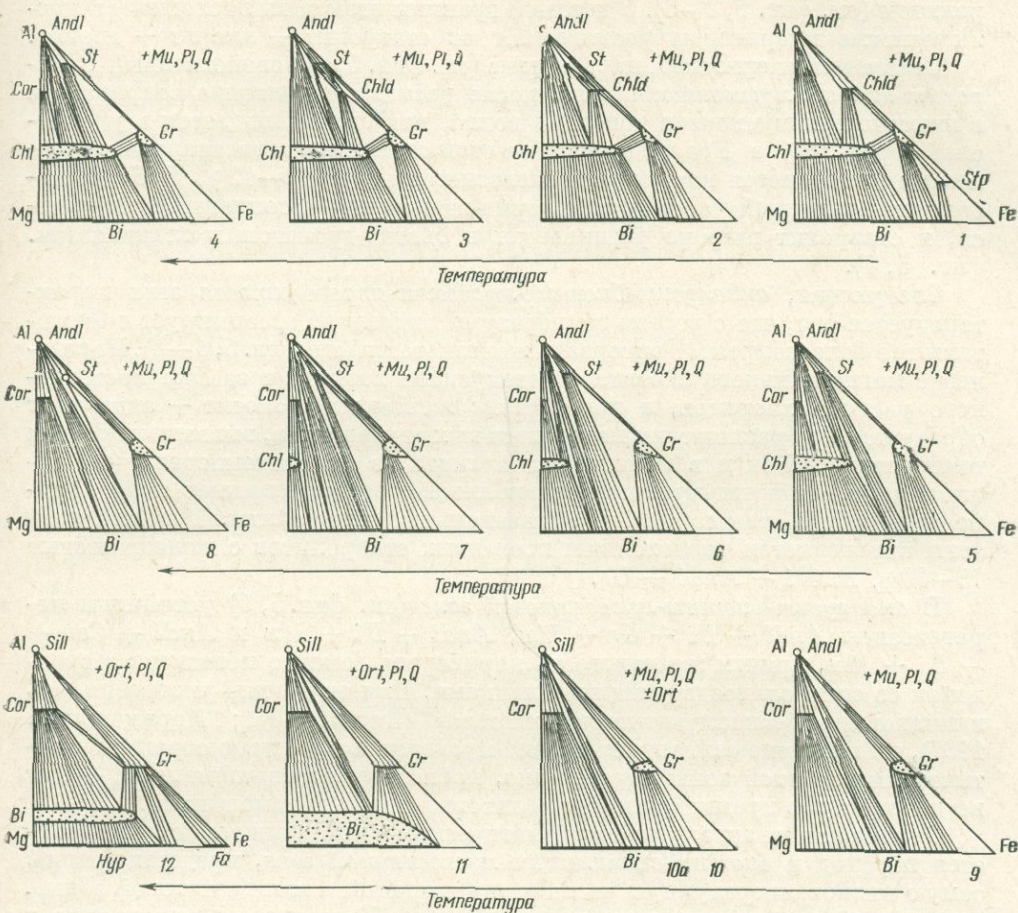
III. Андалузит-кианит-силлиманитовый.

Колебания глубинности приводят к образованию некоторых переходных типов зональности. Например, распространенным типом является зональность, промежуточная по глубинности между типами II и III: в этом случае образуется парагенезис ставролит + силлиманит, но андалузит в низкотемпературных филлитах не возникает — вместо него уже на этой ступени вследствие несколько повышенного давления кристаллизуется кианит. Этой глубинности отвечает хорошо изученная зональность в мамском комплексе (Великославинский и др., 1963), а также метаморфизм в районе Симплон в Альпах (Chatterjee, 1961) и вокруг Кандра, в Бенгалии (Chakraborty, Sen, 1967). Несколько неопределенно положение беломорского комплекса (Шуркин и др., 1962), поскольку нет указаний на наличие или отсутствие в его составе кианит-ортоклазовых ассоциаций; некоторые косвенные признаки как будто указывают, что его метаморфизм соответствует не зональности Барроу (см. фиг. 1, сечение II), а более глубинным условиям типа ваханской серии Памира (см. фиг. 1, сечение I).

Высокотемпературными аналогами сланцев кианит-ортоклазового типа зональности являются породы сутамской субфации глубинности, по А. А. Маракушеву (1965), для сланцев кианит-силлиманит-мусковитового типа — породы сутамской и алданской субфации, а для сланцев андалузит-кианит-силлиманитового типа — породы алданской субфации глубинности.

#### Метаморфическая зональность в сланцах и роговиках андалузит-силлиманитового типа со ставролитом

Андалузит-силлиманитовый тип зональности — менее глубинный в сравнении с кианит-силлиманитовым. В андалузит-силлиманитовых комплексах вместо кианита присутствует андалузит и широко развит кордие-



Фиг. 5. Парагенезисы метаморфических зон для средних по глубинности условий в андалузит-силлиманитовых комплексах (сечение V на фиг. 1)

Зоны: 1 — хлоритоидная; 2—3 — ставролит-хлоритоидная; 4—5 — ставролит-хлорит-мусковитовая; 6—8 — андалузит-биотит-мусковит-ставролитовая; 9 — андалузит-биотит-мусковитовая; 10 — биотит-силлиманит-мусковитовая; 10а — биотит-силлиманит-мусковит-ортоклазовая; 11 — биотит-силлиманит-ортоклазовая; 12 — гранат-кордиерит-ортоклазовая

рит, предельная железистость которого намного выше, и появляется он при более низких температурах, чем в кианитовых сланцах.

В общем случае в андалузит-силлиманитовых сланцах можно выделить те же метаморфические зоны, что и в кианит-силлиманитовых, но их температурные интервалы и железистость минералов несколько иные.

Рассмотрим последовательность метаморфических зон для средних, наиболее обычных условий глубинности в андалузит-силлиманитовых комплексах (см. фиг. 1, сечение V). В наибольшей мере этому отвечает зональность «бачанского» типа (Read, 1952), метаморфизм палеозойских пород в Центральных Пиренеях (Zwart, 1959, 1962) и метаморфизм части нижнепротерозойской удоканской серии в районе гольцов Буршала (Кориковский, 1967).

В филлитах хлоритоидной зоны хлоритоид, железистость которого несколько повышена, ассоциирует с андалузитом, хлоритом и гранатом (фиг. 5,1).

В ставролит-хлоритоидной зоне, температурный интервал которой намного уже, чем в кианитовых сланцах, хлоритоид ассоциирует со став-

ролитом (см. фиг. 5, 2—3). У верхней границы этой зоны последние средне-железистые хлоритоиды разлагаются на ставролит + хлорит + гранат.

Ставролит-хлоритовый парагенезис (см. фиг. 5, 4), свойственный *ставролит-хлорит-мусковитовой зоне*, после распада хлоритоида сохраняется в присутствии мусковита довольно долго, как это наблюдается в удоканской серии хребта Кодар, причем на этой ступени в магнезиальных метapelитах появляется кордиерит с железистостью до 10—12%. В более высокотемпературной части зоны хлорит-гранатовая ассоциация распадается, и ставролит широко развивается в биотит-гранатовых сланцах (см. фиг. 5, 5).

Следующая, *андалузит-биотит-мусковит-ставролитовая зона* характеризуется тем, что с ростом температуры андалузит ассоциирует с биотитами все более широкого интервала железистости (см. фиг. 5, 6—8). Парагенезис магнезиального биотита с андалузитом возникает за счет постепенного распада хлоритов, а парагенезис железистый биотит + андалузит образуется при разложении магнезиальных ставролитов, вызванном ростом температуры. Как и в кианитовых сланцах, в высокотемпературной части андалузит-биотит-мусковит-ставролитовой зоны распадаются как крайне железистые, так и крайне магнезиальные ставролиты. Граница этой зоны определяется разложением последних ставролитов с железистостью 75—80% на  $Bi + Andl + Gr$ .

В *андалузит-биотит-мусковитовой зоне* (см. фиг. 5, 9) устойчивы парагенезисы  $Andl + Bi + Gr + Mu$ ,  $Andl + Bi + Mu$  и  $Andl + Cor + Bi + Mu$ , причем железистость кордиерита заметно повышена в сравнении со ставролитсодержащими сланцами. Для этой зоны употреблялось наименование «андалузит-кордиеритовая» (Zwart, 1962; Кориковский, 1967), но название «андалузит-биотит-мусковитовая» лучше отражает критический для этой зоны парагенезис, поскольку ассоциация  $Andl + Cor$  встречается и в предыдущих ставролитовых зонах метаморфизма.

С замещением андалузита призматическим силлиманитом осуществляется переход к *биотит-силлиманит-мусковитовой зоне*, представляющей самую низкотемпературную часть очень широкой «силлиманитовой зоны», выделяемой при данном типе метаморфизма. Железистость кордиерита в силлиманитовых сланцах еще более повышена (до 35—40%), так же как и магнезиальность граната, что сужает интервал железистости биотита, в парагенезисе  $Sill + Bi + Mu$  (см. фиг. 5, 10). Как и в кианитовых сланцах, значительная температурная область сосуществования мусковита и ортоклаза дает возможность выделить *биотит-силлиманит-мусковит-ортоклазовую зону* (см. фиг. 5, 10a), сменяющую биотит-силлиманит-мусковитовую зону. Железистость минералов и их фазовые соотношения не меняются, но внутри данной зоны постепенно исчезают сначала более натриевые, а затем и чисто калиевые мусковиты.

С распадом последних мусковитов начинается поле *биотит-силлиманит-ортоклазовой зоны*, железистость граната в пределах которой достигает 70—80%, а кордиерита — 40% (фиг. 5, 11). В андалузит-силлиманитовых комплексах температурный интервал биотит-силлиманит-ортоклазовой субфазии значительно уже, а ее верхняя температурная граница проходит при более низких температурах, чем в кианит-силлиманитовых комплексах (см. фиг. 1). Поэтому в этой зоне в присутствии ортоклаза вряд ли появляется гиперстен, но в плаггиогнейсах (эндербитах) гиперстен образуется.

Усиливающаяся с повышением температуры нарастание железистости кордиерита и магнезиальности граната приводит к разрыву биотит-силлиманит-ортоклазового парагенезиса и переходу к *гранат-кордиерит-ортоклазовой зоне* (см. фиг. 5, 12), в пределах которой железистость граната не спускается ниже 70%. В ее сравнительно низкотемпературной части гиперстен с ортоклазом еще неустойчив (вместо него устойчивы флогопит-

аннитовые биотиты), но затем образуется и гиперстен широко меняющейся железистости, что можно рассматривать как переход к гранулитовой фации.

Таким образом, в наиболее обычных породах андалузит-силлиманитового типа в меташелитовых, насыщенных  $K_2O$ , сланцах можно выделить следующие зоны:

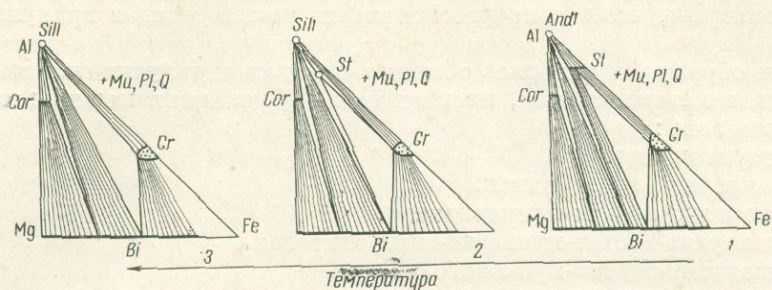
1. Хлоритоидная.
2. Ставролит-хлоритоидная.
3. Ставролит-хлорит-мусковитовая.
4. Андалузит-биотит-мусковит-ставролитовая.
5. Андалузит-биотит-мусковитовая.
6. Биотит-силлиманит-мусковитовая.
7. Биотит-силлиманит-мусковит-ортоклазовая.
8. Биотит-силлиманит-ортоклазовая.
9. Гранат-кордиерит-ортоклазовая.

В последовательности метаморфических зон наблюдается полная аналогия с обычным типом кианит-силлиманитовой зональности. Но имеются и существенные различия; одно из наиболее важных — гораздо более высокая железистость граната в критических силлиманит-ортоклазовых и кордиерит-ортоклазовых парагенезисах ( $F_{Gr} = 70-80\%$ ), что связано с меньшей глубиной процессов. По той же причине в этих ассоциациях возникают весьма железистые кордиериты ( $F_{Cor} = 40-45\%$ ), причем первые зерна магниезальных кордиеритов появляются уже в условиях ставролит-хлоритоидной субфации.

Различны и температурные поля однотипных метаморфических зон. Так, в сравнении с кианитовыми сланцами значительно сужено поле ставролит-хлоритоидной зоны, и особенно заметно резкое сужение поля биотит-силлиманит-ортоклазовой субфации. Благодаря этому сильно расширяется в более низкотемпературную область гранат-кордиерит-ортоклазовая субфация, значительная часть которой должна быть отнесена к амфиболитовой фации. Соответственно и граница гранулитовой фации (по появлению парагенезиса  $Нур + Ort$ ) проходит не внутри биотит-силлиманит-ортоклазовой субфации, как в кианит-силлиманитовых комплексах, а внутри гранат-кордиерит-ортоклазовой субфации. Например, в архее юга Алданского щита, относящегося к крайне глубинному типу (Маракушев, 1965; Кориковский, 1967), биотит-силлиманит-ортоклазовые сланцы являются наиболее типичными породами в гранулитовой фации и постоянно перемежаются с гиперстен-ортоклаз-биотитовыми гранулитами и чарнокитами. В то же время в нижнепротерозойской удоканской серии (андалузит-силлиманитовый тип метаморфизма) гиперстен с ортоклазом совершенно не встречаются не только среди биотит-силлиманитовых, но и среди большей части гранат-кордиерит-ортоклазовых сланцев, где вместо них устойчивы флогопит-анниты, а железистость граната в парагенезисе  $Gr + Cor + Sill + Ort$  не ниже 78-80%.

Увеличение глубинности в пределах андалузит-силлиманитовых комплексов приводит к повышению магниезальности гранатов и к внедрению ставролитовой фации в силлиманитовое поле (Hietanen, 1967). Это связано с тем, что в реакциях типа (11) с участием андалузита увеличение давления благоприятствует стабильности магниезальных ставролитов и, значит, расширяет температурное поле ставролитовой фации (Кориковский, 1969<sub>1</sub>).

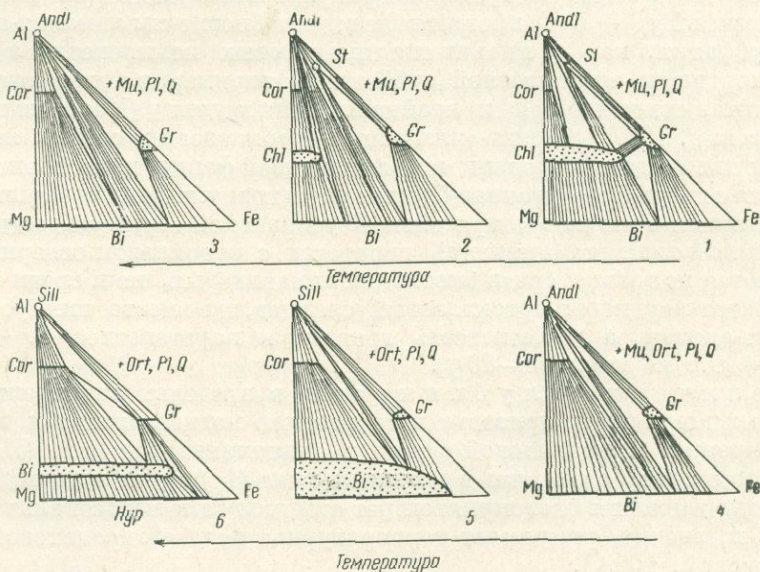
Поэтому в условиях максимальной для андалузит-силлиманитовых комплексов глубинности (см. фиг. 1, сечение IV) андалузит-биотит-мусковит-ставролитовая зона (фиг. 6, 1) сменяется непосредственно силлиманит-ставролит-мусковитовой зоной (см. фиг. 6, 2). И только после заметного температурного интервала, в котором устойчивы  $Sill + St + Mu$ , появляется обычная биотит-силлиманит-мусковитовая зона. К такому



Фиг. 6. Парагенезисы некоторых метаморфических зон в наиболее глубоких частях андалузит-силлиманитовых комплексов (сечение IV на фиг. 1)

Зоны: 1 — андалузит-биотит-мусковит-ставролитовая; 2 — силлиманит-ставролит-мусковитовая; 3 — биотит-силлиманит-мусковитовая

типу глубинности относится метаморфизм удоканской серии в районе оз. Ничатка (хребет Кудар), метаморфизм лодожской формации (Лебедев, 1964), метаморфические палеозойские комплексы в массиве Канигу (Guillard, 1965), и, по-видимому, к нему же тяготеет метаморфизм докембрия Ханкайского массива в Приморье (Мишкин, 1969). Бóльшая глубинность метаморфизма в Ханкайском массиве, чем, например, значительной части удоканской серии (Кориковский, 1967), вытекает, в частности, из более низкой железистости граната в кордиеритовых гнейсах ( $F_{Gr} = 70-73\%$ ) и устойчивости парагенезиса  $Hyp + Ort$  в гранат-кордиерит-ортоклазовой субфации (Мишкин, 1969) (в удоканской серии в таких сланцах  $F_{Gr} = 78-80\%$ , а гиперстен + ортоклаз отсутствуют).



Фиг. 7. Парагенезисы некоторых метаморфических зон в малоглубинных частях андалузит-силлиманитовых комплексов (сечение VI на фиг. 1)

Зоны: 1 — ставролит-хлорит-мусковитовая; 2 — андалузит-биотит-мусковит-ставролитовая; 3 — андалузит-биотит-мусковитовая; 4 — андалузит-биотит-мусковит-ортоклазовая; 5 — биотит-силлиманит-ортоклазовая; 6 — гранат-кордиерит-ортоклазовая

Уменьшение глубинности в андалузит-силлиманитовых комплексах приводит к неустойчивости во всех парагенезисах как относительно магнезиальных ставролитов, согласно реакциям (11) и (19), так и железистых, благодаря реакциям (4) и (12), и к возможности образования парагенезиса андалузита с ортоклазом (см. фиг. 1, сечение VI). В этих условиях *ставролит-хлоритоидная зона* почти выклинивается, а в пределах *ставролит-хлорит-мусковитовой* и *андалузит-биотит-мусковит-ставролитовой зон* возникают лишь среднежелезистые ставролиты при полном отсутствии крайне железистых и крайне магнезиальных разновидностей (фиг. 7, 1—2). Это очень сильно сужает температурный интервал ставролитовой фации вообще и с дальнейшим уменьшением глубинности приводит к полному ее выклиниванию (см. фиг. 1).

Но зато резко увеличивается температурное поле *андалузит-биотит-мусковитовой зоны*, в пределах которой образуются весьма железистые кордиериты (см. фиг. 7, 3). Устойчивость андалузита в таких малоглубинных сланцах становится настолько широкой, что он может оставаться стабильным и в какой-то части ортоклазового поля с возникновением андалузит-ортоклаз-мусковитовых парагенезисов (см. фиг. 7, 4) и *андалузит-биотит-ортоклаз-мусковитовой зоны*.

Поле *биотит-силлиманит-ортоклазовой зоны* еще более сужается, а *гранат-кордиерит-ортоклазовое* — расширяется (см. фиг. 1, сечение VI). При этом не возникают гранаты с железистостью ниже 83—87%, зато образуются очень железистые ( $F_{Cor} = 43—48\%$ ) кордиериты (см. фиг. 7, 5—6).

Характерным примером зональности данного типа являются контактовые роговики вокруг гранитных штоков хребта Санта-Роза (Compton, 1960), где устойчивость ставролита ограничена небольшим температурным интервалом и роговиками средней железистости, а в приконтактной зоне устойчив парагенезис *Andl + Ort*. К таким же условиям глубинности относится метаморфизм удоканской серии вдоль рек Халлас и Сыгыхта (хребет Кодар), где ставролит-хлорит-мусковитовые и андалузит-биотит-ставролитовые сланцы сменяются андалузит-биотит-мусковитовыми, а затем зоной (шириной 1—2 км) андалузит-ортоклаз-мусковит-биотитовых сланцев с железистостью кордиерита до 40%, а граната — 85—87%. Очевидно, часть пояса Риоке — Абакума в Японии образовалась в условиях сходной глубинности, судя по отдельным находкам ставролита, но все же большая его часть соответствует уже бесставролитовому, менее глубинному типу зональности (Miyashiro, 1961).

Таким образом, для ставролитосодержащих сланцев андалузит-силлиманитового типа глубинности можно выделить три типа зональности (по мере уменьшения глубинности):

IV. Андалузит-силлиманит-ставролитовый.

V. Андалузит-силлиманитовый (ставролитосодержащий).

VI. Андалузит-ортоклазовый (ставролитосодержащий).

Как и для кианит-силлиманитовых сланцев, здесь возможны в зависимости от колебаний глубинности некоторые переходные виды зональности.

Высокотемпературными аналогами сланцев андалузит-силлиманит-ставролитового типа зональности являются породы преимущественно алданской субфации глубинности А. А. Маракушева (1965), для сланцев андалузит-силлиманитового (ставролитосодержащего) типа — породы ханкайской субфации, а для сланцев андалузит-ортоклазового (ставролитосодержащего) типа — породы намдечонской субфации глубинности.

## Метаморфическая зональность в бесставролитовых роговиках и сланцах

В малоглубинных роговиковых ореолах в метапелитовых породах встречаются те же минералы, что и в сланцах андалузит-силлиманитового типа, за исключением ставролита, который в связи с небольшими давлениями не образуется. Типичным минералом является кордиерит широко меняющейся железистости, который в роговиках в отличие от более глубоких сланцев появляется уже в низкотемпературных зонах.

Парагенезисы роговиков, особенно низко- и среднетемпературных, изучены менее полно, чем парагенезисы более глубоких сланцев. Все же имеющиеся данные позволяют в насыщенных  $K_2O$  метапелитах выделить низкотемпературные зоны, где устойчивы хлоритоид и хлорит с андалузитом, среднетемпературные зоны андалузит-биотит-мусковитовых роговиков с кордиеритом и высокотемпературные зоны андалузит-ортоклаз-кордиеритовых, кордиерит-гранат-ортоклазовых и кордиерит-гиперстен-ортоклазовых роговиков.

Рассмотрим сначала метаморфическую зональность для сравнительно глубоких бесставролитовых роговиков (см. фиг. 1, сечение VII).

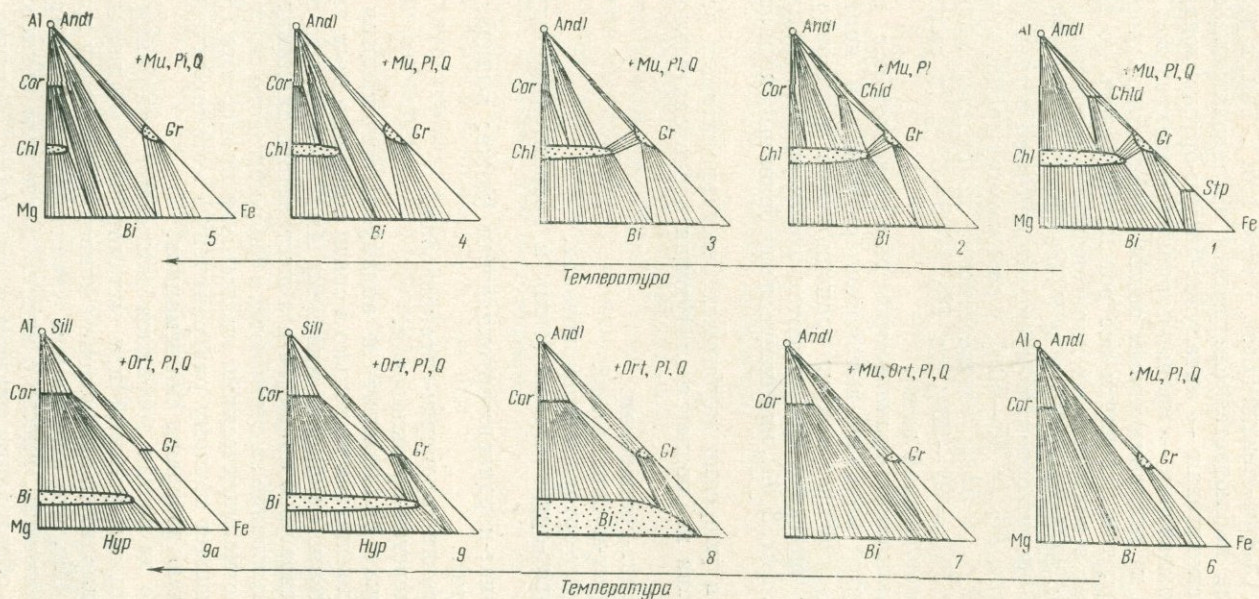
Одной из наиболее низкотемпературных является *хлоритоидная зона*, в которой малоглиноземистые роговики имеют обычно биотит-хлорит-серицитовый состав (фиг. 8, 1), тогда как в более глиноземистых метапелитах возникает хлоритоид в парагенезисе с андалузитом, хлоритом и серицитом (Seki, 1954). Как отмечается рядом исследователей (Oki, 1961; Shimazu, 1962), кордиерит в умеренно магнезиальных породах появляется сразу же вслед за биотитом («биотитовая зона» сменяется «кордиеритовой зоной»), по-видимому, еще в условиях хлоритоидной субфации (см. фиг. 8, 2).

Исчезновение хлоритоида означает переход к *андалузит-хлорит-гранатовой зоне* (см. фиг. 8, 3), в пределах которой гранат, часто богатый спессартином, имеет железистость не ниже 95—96%, т. е. кристаллизуется лишь в очень железистых породах.

С повышением температуры возникает очень широкое поле *андалузит-биотит-мусковитовых роговиков* (см. фиг. 8, 4—6), повсеместно выделяющихся в качестве наиболее характерной среднетемпературной зоны (Ревердатто, 1967; Yamada, 1953; Seki, 1957; Vallance, 1960; Oki, 1961; Shimazu, 1962; Best, Weiss 1964). В ее низкотемпературной части еще устойчивы сравнительно магнезиальные хлориты (см. фиг. 8, 4—5) в парагенезисах  $Chl + Andl + Bi + Mu$  и  $Chl + Cor + Andl + Mu$  (Joplin, 1942), но далее они исчезают. В более высокотемпературной части андалузит-биотит-мусковитовой зоны характерными парагенезисами являются  $Bi + Andl + Cor + Mu$ ,  $Bi + Andl + Mu$  и  $Bi + Andl + Gr_{94-95} + Mu$ , в то время как менее глиноземистые роговики имеют биотит-мусковитовый состав (см. фиг. 8, 6). Рост температуры приводит к образованию все более железистых кордиеритов, что постепенно сдвигает кордиерит-биотит-андалузитовый парагенезис в железистую область (Ревердатто, 1967).

С началом распада мусковита и появлением ортоклаза связан переход к *андалузит-биотит-ортоклаз-мусковитовой зоне* (см. фиг. 8, 7) с дальнейшим повышением железистости кордиерита (Joplin, 1942; Best, Weiss, 1964).

На относительно менее глубоких уровнях (соответствующих сечению VII, см. фиг. 1) эта зона сменяется *андалузит-гранат-кордиерит-ортоклазовой зоной*, в которой  $F_{Gr} = 90—93\%$ ,  $F_{Cor} = 50—53\%$  (см. фиг. 8, 8). Такой глубинности соответствуют роговики вокруг гранитов Тонохата (Shimazu, 1962) и в срединной зоне Китаками в Японии (Seki, 1957).



Фиг. 8. Парагенезисы относительно глубинных бесставролитовых роговиков

Зоны: 1—2 — хлоритовая; 3 — андалузит-хлорит-гранатовая; 4—6 — андалузит-биотит-мусковитовая; 7 — андалузит-биотит-мусковит-ортоклазовая; 8 — андалузит-гранат-кордиерит-ортоклазовая; 9 — силлиманит-гранат-кордиерит-ортоклазовая; 9a — кордиерит-гиперстен-ортоклазовая

Но, очевидно, в более глубинных условиях андалузит-гранат-кордиерит-ортоклазовая зона выклинивается (см. фиг. 1), и андалузит-биотит-ортоклаз-мусковитовая зона сменяется *андалузит-биотит-ортоклазовой*, а затем после инверсии  $Andl \rightarrow Sill$  либо *биотит-силлиманит-ортоклазовыми*, либо *гранат-кордиерит-ортоклазовыми* роговиками (см. фиг. 1, сечение VIII). Этой глубинности соответствуют роговики в хребтах Кисо, Японии (Оки, 1961) и Сьерра-Невада (Best, Weiss, 1964). Так, в роговиках хребта Сьерра-Невада наблюдается следующая последовательность зон: андалузит-биотит-мусковитовая  $\rightarrow$  андалузит-биотит-ортоклазовая  $\rightarrow$  биотит-силлиманит-ортоклазовая  $\rightarrow$  гранат-кордиерит-ортоклазовая зона.

С приближением к силлиманитовым зонам железистость кордиерита неуклонно возрастает, так что почти все роговики, вплоть до довольно железистых, содержат в тех или иных парагенезисах кордиерит с железистостью до 55%. Так, по данным Беста и Уэйса (Best, Weiss, 1964), в андалузит(силлиманит)-биотит-ортоклаз-мусковитовой зоне встречается кордиерит с железистостью  $F_{Cor} = 45-50\%$ , в силлиманит-гранат-кордиерит-ортоклазовой зоне  $F_{Cor} = 52\%$ ; соответственно возрастает магнезиальность граната — от  $F_{Gr} = 91-92\%$  до  $F_{Gr} = 88-89\%$  (в силлиманит-гранат-кордиерит-ортоклазовой зоне).

Обычно зона *силлиманит-гранат-кордиерит-ортоклазовых* роговиков (см. фиг. 8, 9) является наиболее высокотемпературной в контактовых ореолах, но иногда, особенно вокруг гранодиоритов и диоритов, в нескольких метрах от контакта наблюдаются *кордиерит-гиперстивн-ортоклазовые* роговики (см. фиг. 8, 9a), являющиеся еще более высокотемпературными.

Таким образом, в умеренно глубинных бесставролитовых роговиках метапелитового состава наблюдается следующая последовательность зон.

1. Хлоритоидная.
2. Андалузит-хлорит-гранатовая.
3. Андалузит-биотит-мусковитовая.
4. Андалузит-биотит-ортоклаз-мусковитовая.
5. Андалузит-биотит-ортоклазовая (лишь в сравнительно глубинных роговиках).
6. Андалузит-гранат-кордиерит-ортоклазовая (может выпадать с увеличением глубинности).
7. Силлиманит-гранат-кордиерит-ортоклазовая.
8. Кордиерит-гиперстен-ортоклазовая.

Соотношения между силлиманит- и андалузитсодержащими зонами (см. фиг. 1) могут осложняться не только в связи с изменениями глубинности, но и из-за медленной скорости инверсии  $Andl \rightarrow Sill$ , что приводит к обычному сосуществованию андалузита и шестоватого силлиманита в переходных зонах. Образование за счет биотита фибролитового силлиманита, связанного уже с постмагматическими кислотными процессами (Кориковский, 1963), часто мешает точному разграничению метаморфических зон, особенно установлению изограды силлиманита.

Заметное влияние на состав роговиков оказывают колебания окислительно-восстановительных условий при метаморфизме (Залищак, 1963); в частности, более окислительные условия приводят к распаду граната на  $Mt + Sill (Andl) + Cor$ , что еще больше увеличивает число парагенезисов кордиерита и, возможно, вместе с низким давлением является одной из причин редкости образования граната в роговиках. Конечно, изменение окислительных условий влияет на некоторые метаморфические реакции и в глубинных комплексах: так, в роговиках Санта-Роза (Compton, 1960) высокотемпературный распад ставролита происходит не по обычной реакции  $St + Mu + Q = Bi + Gr + Andl$ , а в виде:  $St + Mu + Q + O_2 = Bi + Andl + Mt$ , благодаря чему вместо граната образуется магнетит.

В еще менее глубоких, по-видимому, уже гипабиссальных условиях температурное поле кордиерита и его железистость настолько расширяются, что становится возможным парагенезис кордиерит + хлоритоид. Такой ореол наблюдается вокруг гранитов в районе Вредефорт, Южная Африка (Nel, 1927). По данным Нэла в низкотемпературных зонах идиоморфные пластинки хлоритоида обволакиваются кордиеритом и образуют с ними устойчивую ассоциацию, иногда вместе с андалузитом. Далее следуют зоны андалузит-кордиеритовых роговиков.

Зональность хлоритоид-кордиеритового типа отображает сечение VIII на фиг. 1. Зона хлоритоидных роговиков (фиг. 9, 1) сменяется хлоритоид-кордиеритовой зоной (см. фиг. 9, 2), в которой хлорит-серицит-андалузитовый парагенезис становится неустойчивым. Далее их сменяют андалузит-гранат-кордиерит-мусковитовая, а затем и андалузит-гранат-кордиерит ортоклазовая зоны (см. фиг. 9, 3—4). С появлением силлиманита осуществляется переход к силлиманит-гранат-кордиерит-ортоклазовой зоне (см. фиг. 9, 5). Зональность данного типа еще наименее изучена и требует дальнейших исследований.

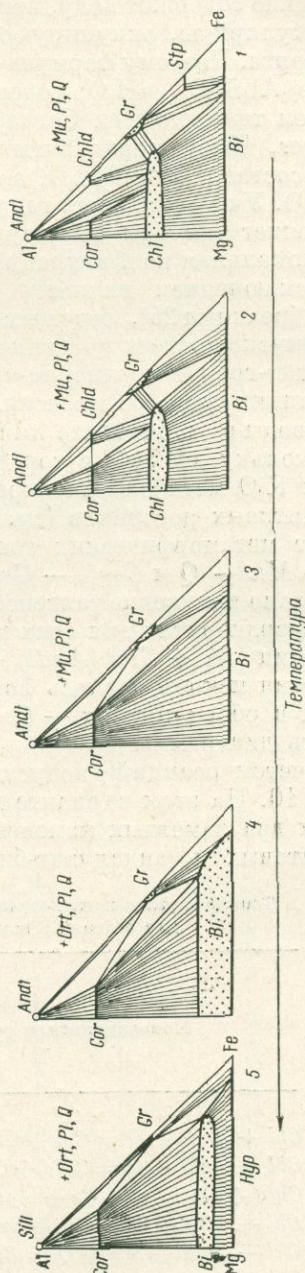
Таким образом, для бесставролитовых метapelитовых роговиков, насыщенных  $K_2O$ , можно выделить два наиболее характерных типа зональности (по мере уменьшения глубинности).

VII. Андалузит-биотит-мусковитовый.

VIII. Хлоритоид-кордиеритовый.

Внутри андалузит-биотит-мусковитового типа (названного так по наиболее характерному парагенезису) можно выделить более глубокий вид зональности, когда андалузит-гранат-кордиерит-ортоклазовая зона незначительна или отсутствует, но зато развита андалузит-биотит-ортоклазовая зона (см. фиг. 1, тип VIII-a) и менее глубокий вид, когда широко развита андалузит-гранат-кордиерит-ортоклазовая зона.

Высокотемпературными аналогами бесставролитовых роговиков являются гранат-кордиерит-ортоклазовые породы приморской субфации глубинности, по А. А. Маракушеву (1965).



Фиг. 9. Парагенезисы некоторых метаморфических зон малоглубинных бесставролитовых роговиков  
 Зоны: 1 — хлоритоидная; 2 — хлоритоид-кордиеритовая; 3 — андалузит-гранат-кордиерит-мусковитовая; 4 — андалузит-гранат-кордиерит ортоклазовая; 5 — силлиманит-гранат-кордиерит-ортоклазовая

## Влияние содержания воды в кордиеритах на расчеты метаморфических равновесий в роговиках

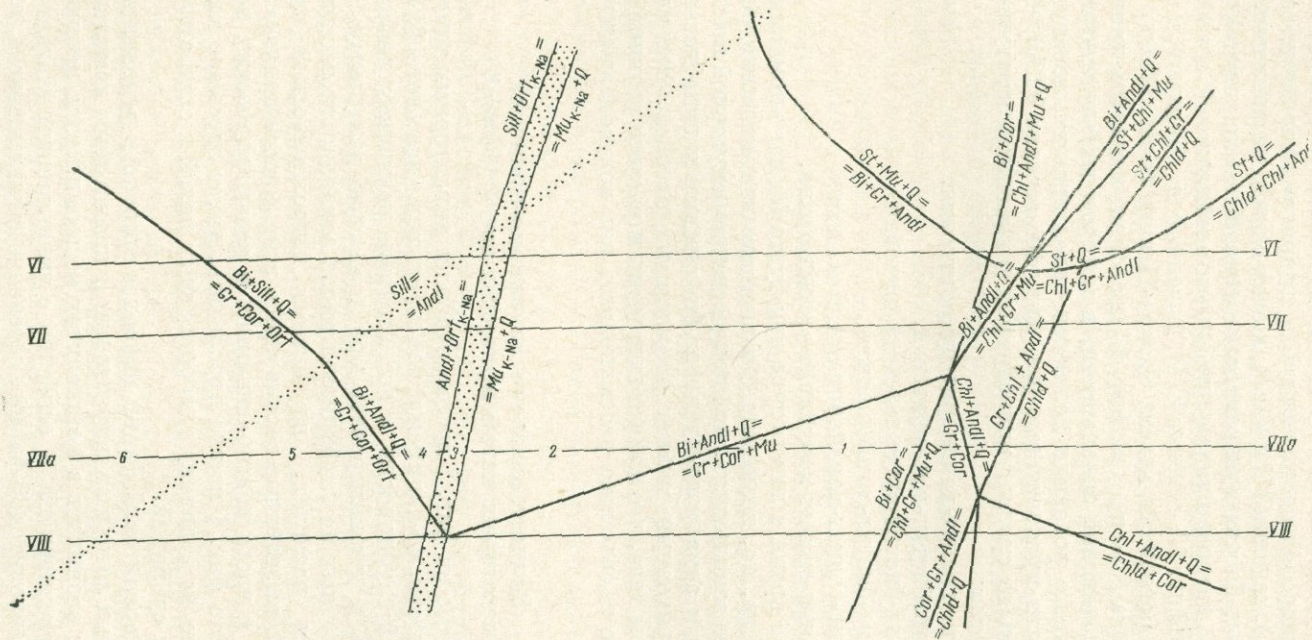
Расчет диаграммы  $P - \mu_{\text{H}_2\text{O}}$  (см. фиг. 1) был сделан с учетом стандартной формулы кордиерита  $(\text{Mg, Fe})_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ . Однако исследования Шрейера и Йодера (Schreyer, Yoder, 1964; Schreyer, 1965) показали, что кордиерит обычно содержит воду, причем не гидроксильную, в виде группы  $(\text{OH}^-)$ , а молекулярную, оккупирующую некоторые каналы в рыхлой структуре кордиерита. Поэтому формула кордиерита должна рассматриваться в виде:  $(\text{Mg, Fe})_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ; содержание воды постепенно увеличивается с падением температуры. Согласно данным Лики (Leake, 1960) и Шрейера (Schreyer, 1965), кордиериты из пород амфиболитовой фации в среднем имеют состав  $\text{Cor} \cdot 0,6 \text{H}_2\text{O}$ , а из субгранулитовых парагенезисов —  $\text{Cor} \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ . Учет выделения такой воды для реакций с кордиеритом несколько изменяет наклоны моновариантных линий на диаграмме  $P - \mu_{\text{H}_2\text{O}}$ , но принципиальная конфигурация полей отдельных субфаций остается прежней. Исключением является равновесие  $\text{Bi} + \text{Andl} + \text{Q} = \text{Gr} + \text{Cor} + \text{Mu}$  (реакция 25), отделяющее среднетемпературное поле андалузит-биотит-мусковитовых роговиков от их еще менее глубинных аналогов — андалузит-гранат кордиерит-мусковитовых роговиков; если на диаграмме фиг. 1 линия этого равновесия параллельна оси  $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$  (оси температур), то с учетом воды в кордиерите линия должна иметь положительный наклон.

Поскольку реакции с кордиеритами переменной железистости в насыщенных  $\text{K}_2\text{O}$  метапелитах определяют равновесия только в области бесставролитовых роговиков (см. фиг. 1), рассмотрим, как изменяется соотношение метаморфических зон в пучках  $\text{Bi}_{62} - \text{Chl}_{60} - \text{Gr}_{93} - \text{Cor}_{58} - \text{Andl} - \text{Mu} - \text{Q}$  и  $\text{Cor}_{45} - \text{Gr}_{91} - \text{Chl}_{50} - \text{Chld}_{30} - \text{Andl} - \text{Q}$ . В таблице показано изменение тангенсов наклона моновариантных линий с учетом воды в кордиеритах для этих пучков, а также для высокотемпературного равновесия  $\text{Bi} + \text{Sill}(\text{Andl}) + \text{Q} = \text{Gr} + \text{Cor} + \text{Ort}$ . Для последнего равновесия использовалась формула кордиерита  $\text{Cor} \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ , а для равновесий в обоих пучках —  $\text{Cor} \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}$ .

Часть диаграммы  $P - \mu_{\text{H}_2\text{O}}$  для области низких давлений, построенная с учетом реакций с водосодержащими кордиеритами, воспроизведена на фиг. 10. На этом варианте диаграммы  $P - \mu_{\text{H}_2\text{O}}$  в сравнении с фиг. 1 имеются два заметных изменения: граница андалузит-гранат-кордиерит-мусковитовых и андалузит-биотит-мусковитовых зон роговиков стала

Тангенсы углов наклонов моновариантных линий на диаграмме  $P - \mu_{\text{H}_2\text{O}}$   
для реакций с водными и безводными кордиеритами

Моновариантная реакция	Тангенсы углов наклона моновариантных реакций	
	с безводными кордиеритами	для кордиеритов с водой
$\text{Chl} + \text{Andl} + \text{Q} = \text{Cor} + \text{Gr} + \text{H}_2\text{O}$	-11,0	-7,4
$\text{Chl} + \text{Andl} + \text{Q} = \text{Chld} + \text{Cor} + \text{H}_2\text{O}$	-0,66	-0,41
$\text{Chld} + \text{Q} = \text{Cor} + \text{Gr} + \text{Andl} + \text{H}_2\text{O}$	+2,9	+2,7
$\text{Chl} + \text{Chld} + \text{Q} = \text{Cor} + \text{Gr} + \text{H}_2\text{O}$	+5,6	+4,7
$\text{Chl} + \text{Andl} + \text{Mu} + \text{Q} = \text{Bi} + \text{Cor} + \text{H}_2\text{O}$	+3,6	+2,9
$\text{Chl} + \text{Andl} + \text{Q} = \text{Gr} + \text{Cor} + \text{H}_2\text{O}$	-6,7	-4,4
$\text{Chl} + \text{Gr} + \text{Mu} + \text{Q} = \text{Bi} + \text{Cor} + \text{H}_2\text{O}$	+2,6	+2,2
$\text{Gr} + \text{Cor} + \text{Mu} = \text{Bi} + \text{Andl} + \text{Q}$	0	+0,37
$\text{Bi} + \text{Andl} + \text{Q} = \text{Gr} + \text{Cor} + \text{Ort} + \text{H}_2\text{O}$	-2,1	-1,4
$\text{Bi} + \text{Sill} + \text{Q} = \text{Gr} + \text{Cor} + \text{Ort} + \text{H}_2\text{O}$	-1,4	-0,9



Фиг. 10. Соотношения метаморфических зон в области низких давлений на диаграмме  $P - \mu_{H_2O}$ , рассчитанной с учетом водосодержащих кордиеритов

зависимой и от давления и от температуры, и увеличилось поле андалузит-биотит-ортоклазовой зоны. В то же время соотношения низкотемпературных зон с хлоритом и хлоритоидом принципиально не изменились.

Как вытекает из диаграммы на фиг. 10, последовательность метаморфических зон в условиях глубинности, соответствующих андалузит-ортоклазовому (ставролитсодержащему) и хлоритоид-кордиеритовому типам (см. фиг. 1 и 10, сечения VI и VIII), в этом случае не меняется. Для роговиков андалузит-биотит-мусковитового типа (без ставролита) увеличился температурный интервал андалузит-биотит-ортоклазовой зоны (см. фиг. 1, сечение VIII и фиг. 10, сечение VII), выделяемой, например, в относительно глубинных роговиках хребта Сьерра-Невада (Best, Weiss, 1964).

Но диаграмма  $P - \mu_{H_2O}$  на фиг. 10 позволяет выделить принципиально новый тип роговиковой зональности, в котором андалузит-гранат-кордиерит-мусковитовые роговики являются более низкотемпературными, чем андалузит-биотит-мусковитовые (см. фиг. 10, сечение VIIa). В этом случае зональность от среднетемпературных к высокотемпературным роговикам выглядит так:

1. Андалузит-гранат-кордиерит-мусковитовая.
2. Андалузит-биотит-мусковитовая.
3. Андалузит-биотит-ортоклаз-мусковитовая.
4. Андалузит-биотит-ортоклазовая.
5. Андалузит-гранат-кордиерит-ортоклазовая.
6. Силлиманит-гранат-кордиерит-ортоклазовая.

В настоящее время в литературе как будто бы нет упоминаний о таком типе зональности, но, возможно, дальнейшие исследования позволят выявить подобную зональность, являющуюся промежуточной по глубинности между типичным андалузит-мусковит-биотитовым и гипабиссальным хлоритоид-кордиеритовыми типами роговиковых ореолов. Это также будет доказательством того, что при рассмотрении и расчете реакций с участием кордиерита его необходимо рассматривать как водосодержащую фазу.

### Влияние давления на взаимоотношения некоторых метаморфических зон (субфаций)

Изображенные на фиг. 1 восемь наиболее характерных типов изобарической зональности, по-видимому, не исчерпывают все многообразие естественных условий глубинности, и исследование различных регионов позволит усложнить и детализировать предложенную диаграмму. Некоторые примеры переходных по глубинности видов зональности рассматривались в предыдущих разделах, но анализ петрологической литературы показывает, что выделенные восемь типов зональности являются наиболее характерными и часто повторяющимися в метаморфических комплексах.

На диаграмме фиг. 1 можно проследить, какое огромное влияние оказывает давление на величину температурных полей и само существование ряда типичных субфаций.

1. Поле ставролитовой фации наиболее широко в условиях глубинности, пограничных между андалузитовым и кванитовым комплексами; при этом ставролит возникает в метапелитах весьма широко меняющейся железистости. С увеличением и особенно с уменьшением давления температурное поле ставролитовой фации постепенно выклинивается, и ставролит возникает лишь в метапелитах сравнительно высокой железистости. В типичных роговиках ставролит не образуется вообще. В зависимости от глубинности ставролит разлагается до или после инверсии ( $Ky, Andl$ )  $\rightarrow$   $Sill$ , и ставролитовая фация на разных уровнях глубинности сменяется непосредственно либо биотит-силлиманит-мусковитовой, либо андалузит(кванит)-биотит-мусковитовой зоной.

2. С увеличением давления все более расширяется устойчивость биотита с полиморфом  $Al_2SiO_5$  (кианитом и силлиманитом): в сторону низких температур парагенезис  $Bi + Ky + Mu$  вытесняет парагенезис  $St + Chl$ , в сторону высоких температур ассоциация  $Bi + Sill$  образуется вместо  $Gr + Cor + Ort$ .

3. Парагенезис  $Sill + Mu$  характерен для подавляющей части кианит-силлиманитовых и андалузит-силлиманитовых комплексов, но при особенно высоких или особенно низких давлениях он делается неустойчивым, поскольку  $Sill$  появляется только после полного распада мусковита на  $Ky + Ort$  или  $Andl + Ort$ .

4. Биотит-силлиманит-ортоклазовая субфация наиболее характерна для глубинных комплексов. С уменьшением давления ее поле полностью выклинивается, так что биотит-силлиманит-мусковитовая зона почти сразу же сменяется гранат-кордиерит-ортоклазовой. В роговиках гранат-кордиерит-ортоклазовая зона сменяет непосредственно андалузит-биотит-мусковитовую зону (субфацию), что приводит к длительной устойчивости парагенезиса гранат-кордиерит + андалузит.

5. Чем меньше давление, тем более низкая температура требуется для кристаллизации кордиерита, так что в малоглубинных мусковитосодержащих роговиках он появляется уже в зеленосланцевой фации. С ростом температуры его парагенезисы при любой глубинности неуклонно расширяются, и в условиях высоких ступеней гранулитовой фации кордиерит становится типичным минералом даже в самых глубинных комплексах типа сугамского (юг Алданского щита).

Последовательность метаморфических зон в подавляющем большинстве изученных в настоящее время ореолов соответствует основным изобарическим сечениям на диаграмме  $P_{H_2O}$  (см. фиг. 1). Это является объективным доказательством того, что при зональном метаморфизме в каждом отдельно взятом ореоле колебания давления в отличие от температуры, как правило, невелики.

Но, несомненно, в природных условиях может возникать зональность с градиентом как температуры, так и давления. Такие редкие неизобарические виды зональности естественно ожидать среди многокилометровых регионально-метаморфических ореолов, а также на участках, прилегающих к глубинным разломам. При этом возрастание давления и температуры вовсе не обязательно должны совпадать: более глубинными могут оказаться как самые высокотемпературные, так и низкотемпературные зоны; давление может изменяться и вкрест простираения термальных зон.

Показательным примером такой неизобарической зональности может служить удоканская серия в районе гольцов Бурпала (Кориковский, 1967, фиг. 1 и 71). Ширина этого ореола от биотитовой до гранат-кордиерит-силлиманит-ортоклазовой зоны около 25 км, и в целом он примыкает с севера к зоне Станового глубинного разлома, отделяясь непосредственно от диафоритов небольшим выступом архея (чарнокиты, анортозиты и гранулиты основного состава). На юг, в сторону Станового разлома, возрастает температура метаморфизма удоканской серии и одновременно уменьшается глубинность. Так, наиболее удаленные от разлома биотитовая, гранатовая и ставролит-андалузитовая зоны (по терминологии, использованной в работе автора 1967 г.) по глубинности отвечают условиям, переходным между андалузит-кианит-силлиманитовым и андалузит-силлиманит-ставролитовым типами (см. фиг. 1, сечения III и IV). В этих сланцах в низкотемпературных зонах присутствует анадалузит, который в среднетемпературных условиях замещается кианитом с образованием полных или частичных псевдоморфоз по андалузиту. Более высокотемпературные зоны — андалузит-кордиеритовая и силлиманитовая, развитые южнее (ближе к Становому разлому), образовались уже в менее глубинных усло-

виях, отвечающих андалузит-силлиманитовому (ставролитсодержащему) типу (см. фиг. 1, сечение V). В этих сланцах отсутствует кианит, ставролит обычно исчезает до инверсии андалузит  $\rightarrow$  шестоватый силлиманит, а железистость граната в кордиерит-гранат-ортоклазовых сланцах не ниже 80%. Таким образом, в пределах единого метаморфического ореола наблюдается постепенное одновременное увеличение температуры и уменьшение глубинности. Но южнее Станового разлома вновь обнажаются гораздо более глубинные части нижнепротерозойского метаморфического комплекса. Развитые к югу от диафоритового шва породы метаморфизованы в условиях, близких к кианит-силлиманит-мусковитовому типу — «зональность Барроу» (см. фиг. 1, сечение II): для метапелитов там характерен парагенезис  $Ky + St$ , совершенно отсутствует андалузит, а в среднежелезистых метапелитах также и кордиерит (Кориковский, 1967, фиг. 3 и 75). Такая разница в глубинности метаморфизма в близко расположенных зонах показывает, насколько крупными могут быть вертикальные смещения в районе активно действующего глубинного разлома.

Но все же неизобарические виды зональности, когда глубинность резко меняется в пределах единого термального ореола, довольно редки. Крупные перепады давления чаще фиксируются при переходе от одного метаморфического пояса к другому (Miyashiro, 1961), тогда как внутри таких поясов условия часто можно считать близкими к изобарическим. Анализ метаморфической зональности в отдельных регионах с помощью диаграмм типа фиг. 1 и сравнение последовательности зон с типичными изобарическими сечениями (I — VIII) позволяют в каждом конкретном случае выяснять относительную глубинность метаморфизма и ее колебания.

#### Побочные факторы, влияющие на парагенезисы метапелитовых пород

Установленная на диаграмме  $P - \mu_{H_2O}$  (см. фиг. 1) последовательность метаморфических зон, основанная на интерпретации природных парагенезисов, иногда может нарушаться. Перед рассмотрением факторов, влияющих на такие отклонения, необходимо специально подчеркнуть, что эта диаграмма построена для насыщенных  $K_2O$ , т. е. наиболее обычных метапелитов, и все фазовые соотношения и переходные реакции были выведены именно для условий избытка мусковита или ортоклаза. Недосыщенность калием резко изменяет парагенезисы ряда минералов. Например, в отсутствие мусковита парагенезис  $Bi + Ky$  (Andl) устойчив уже начиная с хлоритовидной зоны; в андалузитовых сланцах без мусковита устойчивы  $St + Cor$ , и все реакции высокотемпературного разложения ставролита проходит с новообразованием кордиерита, а не по реакции  $St + Mu + Q = Bi + Gr + Andl$ ; парагенезис  $Gr + Cor$  в андалузитовых сланцах становится стабильным в отсутствие мусковита уже внутри ставролитовой фации и т. д. Помимо этого, в безмусковитовых сланцах появляются жедрит, куммингтонит, антофиллит, железистость граната в ряде парагенезисов становится иной. Поэтому в недосыщенных  $K_2O$  метапелитах и плагиогнейсах границы метаморфических зон и фазовые соотношения иные, чем это показано на фиг. 1.

При выдержанности температуры и давления при метаморфизме некоторые колебания в составе пород или метаморфизирующих растворов могут изменять парагенезисы и границы метаморфических зон. Важнейшими из них являются следующие.

1. Появление в породах, богатых Mn, марганцовистых гранатов, которые, строго говоря, не должны быть участниками равновесий в системе  $Mg - Fe - Al$ , нередко искажает истинные парагенезисы данной зоны. Например, устойчивость существенно спессартиновых гранатов в парагенезисах  $Bi + [Cor + Ort (\pm Sill)]$  или  $Bi + Cor + Mu (\pm Sill)$  может

создавать видимость перехода к гранат-кордиерит-ортоклазовой или андалузит-гранат-кордиерит-мусковитовой субфациям, тогда как на самом деле данные парагенезисы соответствуют биотит-силлиманит-ортоклазовой или андалузит-биотит-мусковитовой субфациям.

Кроме того, кристаллизация марганцовистых гранатов заметно понижает железистость сосуществующих хлоритов, биотитов и кордиеритов в связи с реакцией типа:  $Bi(Chl)_{Fe} + Q + MnO = Bi(Chl)_{Mg} + Gr + Mu$ , что изменяет фазовые соотношения и приводит к образованию парагенезисов, не свойственных маломарганцовистым метапелитам данной зоны.

2. Пониженное содержание  $Na_2O$  в породе (а значит, в мусковите и калиевом полевом шпате) приводит к тому, что равновесие  $Mu + Q = Al_2SiO_5 + Ort$  на фиг. 1 вырождается в линию и сужает устойчивость парагенезиса  $Sill(Andl, Ky) + Ort + Mu$  в природных сланцах. Поэтому из общей зональности выпадают биотит-силлиманит-ортоклаз-мусковитовая или андалузит-биотит-ортоклаз-мусковитовая зоны (см. фиг. 2, 12a и фиг. 7,4).

3. Изменения окислительно-восстановительных условий, зависящие в условиях чистого метаморфизма обычно лишь от степени окисления осадков, особенно отражаются на устойчивости граната, биотита и кордиерита. В окислительных условиях, способствующих кристаллизации магнетита и гематита, железистость биотита резко снижается (Chinner, 1960). При особенно высоком окислительном потенциале гранат может полностью разлагаться согласно реакции  $Gr + O_2 = Mt(Hem) + Cor_{Mg} + Sill$ , причем с магнетитом и силлиманитом ассоциируют все более магнезиальные кордиериты (Залищак, 1963; Кориковский, 1967, фиг. 40). В более низкотемпературных сланцах вместо граната в таком случае образуется парагенезис  $Mt(Hem) + Chl_{Mg} + Ky(Andl)$  или  $Mt(Hem) + Bi_{Mg} + Ky(Andl)$ .

4. Высокая подвижность и привнос щелочей, свойственные мигматитовым и фельдшпатизированным сланцам, приводят к замещению силлиманита, кианита и андалузита полевыми шпатами или мусковитом, ставролита (а иногда граната и кордиерита) — биотитом, что полностью нивелирует характерные высокоглиноземистые парагенезисы, являющиеся индикатором метаморфической зоны. Это затрудняет и иногда делает невозможным выделение метаморфических зон по критическим парагенезисам.

5. Наложение постмагматических, особенно кислотных процессов также затушевывает первичные метаморфические ассоциации. Особенно часто наблюдается образование постмагматического фибролита (Кориковский, 1963, 1967), который в кислотных условиях устойчив до гораздо более низких температур, чем шестоватый силлиманит, и часто кристаллизуется в температурном поле кианита и андалузита. Во многих метаморфических комплексах постмагматический фибролит образуется (за счет распада биотита и полевых шпатов) среди кианитовых и андалузитовых сланцев, из-за чего иногда ошибочно проводится очень ранняя «метаморфическая изограда силлиманита». С другой стороны, среднетемпературное кислотное выщелачивание силлиманитовых высокотемпературных пород приводит к возникновению среди них на отдельных участках кианита и андалузита (при распаде полевых шпатов) и способствует впечатлению об очень широком интервале развития «кианитовой» или «андалузитовой» зон метаморфизма.

Гидротермальная мусковитизация высокотемпературных пород также иногда создает видимость устойчивости «мусковитовой» субфации до крайне высоких температур; в то же время поздняя серицитизация метаморфических хлоритоидов, кианитов, ставролитов или андалузитов в низкотемпературных сланцах может полностью уничтожить характерные парагенезисы хлоритоидной и ставролит-хлоритоидной субфаций, так что возникает кажущееся впечатление о выклинивании этих зон по простиранию,

хотя физические условия метаморфизма могут и не изменяться (Chinner, 1967).

Все эти осложняющие факторы требуют при анализе парагенезисов тщательного отделения ранних метаморфических парагенезисов от более поздних постмагматических явлений.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Бельков И. В. Киаинитовые сланцы свиты Кейв. Изд-во АН СССР, 1963.
- Великославинский Д. А., Петров Б. В. Геология и метаморфизм верхнего докембрия Северо-Байкальского нагорья. — Доклады сов. геологов на XXII сессии МГК. Проблема 10. Геология докембрия. Изд-во «Недра», 1964.
- Великославинский Д. А., Казаков А. Н., Соколов Ю. М. Мамский комплекс Северо-Байкальского нагорья. Изд-во АН СССР, 1963.
- Гарифулин Л. Л. О параморфозах клянита по андалузиту (хиаостолиту) из Вороньих тундр. — Мин. сб. Львовск. гос. ун-та, 1967, 21, вып. 4.
- Дир У. А., Хауи Р. А., Зусман Дж. Породообразующие минералы. Т. 1 и 3. Изд-во «Мир», 1965.
- Залищак Б. Л. Некоторые типы магнетитсодержащих магнезиально-глиноземистых контактовых роговиков. — Материалы III науч. конф. молодых специалистов, Дальневост. фил. СО АН СССР. Владивосток, 1963, вып. 2.
- Зотов И. А. Некоторые особенности магматизма и метаморфизма кристаллического комплекса юго-западного Памира. Автореф. канд. дисс. М., ИГЕМ АН СССР, 1968.
- Коржинский Д. С. Парагенетический анализ кварцсодержащих бедных кальцием кристаллосланцев архея Южного Прибайкалья. — Записки Всес. мин. об-ва, 1936, 65, № 2.
- Кориковский С. П. Кварц-силлиманитовая фация кислотного выщелачивания в гранито-гнейсовых комплексах. — Докл. АН СССР, 1963, 152, № 1.
- Кориковский С. П. Метаморфизм, гранитизация и постмагматические процессы в докембрии Удокано-Становой зоны. Изд-во «Наука», 1967.
- Кориковский С. П. Парагенезисы и пределы устойчивости ставролита в метаморфических сланцах различной глубинности. — В кн. «Региональный метаморфизм и метаморфогенное рудообразование». Изд-во «Наука», 1969.
- Кориковский С. П. Фазовые равновесия в низкотемпературной части ставролитовой фации в условиях различной глубинности. — Изв. АН СССР, серия геол., 1969.
- Лебедев В. И. Гранаты и биотиты пород ладожской формации и их петрологическое значение. — В кн. «Вопросы магматизма и метаморфизма». Т. II. Изд-во ЛГУ, 1964.
- Лебедев М. М. Верхнемеловые кристаллические сланцы Камчатки. — Сов. геология, 1967, № 4.
- Маракушев А. А. Проблемы минеральных фаций метаморфических и метасоматических горных пород. Изд-во «Наука», 1965.
- Мишкин М. А. Петрология докембрийских метаморфических комплексов Ханкайского массива Приморья. Изд-во «Наука», 1969.
- Николаев В. А., Доливо-Добровольский В. В. Основные теории процессов магматизма и метаморфизма. Госгеолтехиздат, 1961.
- Перчук Л. Л. Равновесия порообразующих минералов. Автореф. докт. дисс. М., ИГЕМ АН СССР, 1967.
- Реевдатто В. В. Контактный метаморфизм вблизи Харловского габбрового массива. — Геол. и геофиз., 1967, № 7.
- Щуркин К. А., Горлов Н. В. и др. Беломорский комплекс северной Карелии и юго-запада Кольского полуострова. Изд-во АН СССР, 1962.
- Albee A. L. A petrogenetic grid for the Fe-Mg silicates of pelitic schists. — Amer. J. Sci., 1965, 263, N 6.
- Albee A. L. Phase equilibria in three assemblages of kyanite-zone pelitic schists, Lincoln Mountain quadrangle, Central Vermont. — J. Petrol., 1965, 6, N 2.
- Best M. G., Weiss L. E. Mineralogical relations in some pelitic hornfelses from the S. Sierra Nevada. — Amer. Mineralogist, 1964, 49, N 9—10.
- Brown E. H. The greenschist facies in part of Eastern Otago, New Zealand. — Contribs. Mineral. Petrol., 1967, 14, N 4.
- Chakraborty K. R., Sen S. K. Regional metamorphism of pelitic rocks around Kandra, Singhbhum, Bihar. — Contribs. Mineral. Petrol. 1967, 16, N 3.
- Chatterjee N. D. The Alpine metamorphism in the Simplon area, Switzerland and Italy. — Geol. Rundschau, 1961, 51, N 1.
- Chinner G. A. Pelitic gneisses with varying ferrous-ferric ratios from Glen Clova, Angus. — J. Petrol., 1960, 1, N 2.
- Chinner G. A. The kyanite isograd in Glen Clova, Angus, Scotland. — Mineral. Mag., 1965, 34 (Tilley vol.).
- Chinner G. A. Chloritoid, and the isochemical character of Barrow's zones. — J. Petrol., 1967, 8, N 2.
- Compton R. R. Contact metamorphism in Santa Rosa Range, Nevada. — Bull. Geol. Soc. America, 1960, 71, N 9.
- Eskola P. On the granulites of Lapland. — Amer. J. Sci., 1952, Bowen vol., pt. 1.
- Evans B. W., Guidotti C. V. The sillimanite-potash feldspar isograd in Western

- Maine, USA.—Contribs Mineral Petrol., 1966, 12, N 1.
- Guidotti C. V.* Metamorphosis of the pelitic schists in the Bryant Pond quadrangle, Maine.—Amer. Mineralogist, 1963, 48, N 7—8.
- Guitard G.* Associations minérales, sub-faciés et types de métamorphisme dans les micaschistes et les gneiss pélitiques du massif du Canigou (Pyénées-Orientales).—Bull. Soc. géol. France, ser. 7, 1965, 7, N 3.
- Halferdahl L. B.* Chloritoid: its composition, X-ray and optical properties, stability and occurrence.—J. Petrol., 1961, 2, N 1.
- Harry W. T.* A re-examination of Barrow's Older granites in Glen Clova, Angus.—Trans. Roy. Soc. Edinburgh, 1958, 63, pt. 3.
- Hietanen A.* Kynite, andalusite and sillimanite in schists in Boehls Butte quadrangle, Idaho.—Amer. Mineralogist, 1956, 41, N 1—2.
- Hietanen A.* Staurolite zone near St. Joe river, Idaho.—US. Geol. Surv., Profess. Paper, 1962, N 450-C.
- Hietanen A.* On the facies series in various types of metamorphism.—J. Geol., 1967, 75, N 2.
- Hollister L. S.* Metastable paragenesis sequence of andalusite, kyanite and sillimanite, Kwoiek area, British Columbia. Trans. Amer. Geophys. Union, 1967, 48, N 1.
- Hoschek G.* Zur oberen Stabilizätsgrenze von Staurolith.—Naturwissenschaften, 1968, 55, H. 5.
- Iiyama J. T.* Etude des reactions d'échange d'ions Na-K dans la série muscovite-paragonite.—Bull. Soc. franc. minéral. et cristallogr., 1964, 87, N 4.
- Joplin G. A.* Petrological studies in the Ordovician of New South Wales.—Proc. Linnean Soc. N. S. Wales, 1942, 67, pt 3—4.
- Juurinen A.* Composition and properties of staurolites.—Ann. Sci. Acad. Fennica, ser. A, 1956, 3, N 47.
- Leake B. E.* Compilation of chemical analyses and physical constants of natural cordierites.—Amer. Mineralogist, 1960, 45, N 3—4.
- Lebedev M. M., Tararin I. A., Lagovskaya E. A.* Metamorphic zones of Kamchatka as an example of the metamorphic assemblages of the inner part of the Pacific belt.—Tectonophysics, 1967, 4, N 4—6.
- Lobjoit W. M.* Kyanite produced in a granite aureole.—Mineral. Mag., 1964, 33, N 264.
- Miyashiro A.* Evolution of metamorphic belts.—J. Petrol., 1961, 2, N 3.
- Nel L. T.* The geology of the country around Vredefort.—Mem. Geol. Surv. South Africa, 1927.
- Oki Y.* Metamorphism in the Northern Kiso Range, Japan.—Japan. J. Geol. and Geogr., 1961, 32, N 3—4.
- Phinney W. C.* Phase equilibrium in the metamorphic rocks of St. Paul, Nova Scotia.—J. Petrol., 1963, 4, N 1.
- Read H. H.* Metamorphism and migmatization in the Ythan valley, Aberdeenshire.—Trans. Edinburgh, Geol. Soc., 1952, 15.
- Richardson S. W.* Staurolite stability in a part of the system Fe — Al — Si — O — H.—J. Petrol., 1968, 9, N 3.
- Scheumann K. H.* Bemerkungen zur Genese der Gesteines-und Mineralfazies der Granulite.—Geologie, 1954, 3, N 2.
- Scheumann K. H., Bock T.* Die Stellung des Cordierites im metatektischen Granulitderivaten des sächsischen Granulitgebirges.—Sächs. Akad. Wiss. Leipzig Abhandl. Math.-naturwiss. Kl., 1961, 471, N 3.
- Schreyer W.* Synthetische und natürliche Cordierite.—Neues Jahrb. Mineral., 1965, 103, N 1.
- Schreyer W., Yoder H. S.* The System Mg-cordierite-H<sub>2</sub>O and related rocks.—Neues Jahrb. Mineral., 1964, 101, N 3.
- Seki Y.* On chloritoid rocks in the Kitakami median metamorphic zone.—NE Japan.—Sci. Repts Saitama Univ., ser. B, 1954, 1, N 3.
- Seki Y.* Petrological study of hornfelses in the central part of the median zone of Kitakami Mountainland, Iwate prefecture.—Sci. Repts. Saitama Univ., ser. B, 1957, 2, N 3.
- Shimazu M.* Petrological study of the thermally metamorphosed rocks surrounding the Tanohata granitic mass, NE Japan.—J. Japan Assoc. Mineral Petrol. and Econ. Geologists, 1962, 48, N 5.
- Snelling N. J.* Notes on the petrology and mineralogy of the Barrovian metamorphic zones.—Geol. Mag., 1957, 94, N 4.
- Vallance T. G.* Studies in the metamorphic and plutonic geology of the Watenberg-Tumbarumba district, New South Wales.—Proc. Linnean Soc. N. S. Wales, 1960, 85.
- Williamson D. H.* Petrology of chloritoid and staurolite rocks north of Stonehaven, Kincardineshire.—Geol. Mag., 1953, 90, N 5.
- Workman D. R., Cowperthwaite I. A.* An occurrence of kyanite pseudomorphing andalusite from S. Rhodesia.—Geol. Mag., 1963, 100, N 5.
- Wyckoff D.* Metamorphic facies in the Wissahickon schist near Philadelphia.—Bull. Geol. Soc. America, 1952, 63, N 1.
- Yamada H.* On thermally metamorphosed rocks in Senmaya district, Iwate prefecture, Japan.—Bull. Tokyo Inst. Technol., ser. B, 1953, N 3.
- Zwart H. J.* On the occurrence of chloritoid in the Pyrenees.—Geol. en mijnbouw, 1959, 21, N 4.
- Zwart H. J.* On the determination of polymetamorphic mineral associations, and their application to the Bosost area.—Geol. Rundschau, 1962, 52, N 1.

## КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПАРАГЕНЕЗИСОВ БИМЕТАСОМАТИЧЕСКИХ МИКРОКЛИНИТОВ

Контактовое взаимодействие щелочных гранитов и вмещающих габбро исследовалось нами в северо-восточной Туве (Коваленко и др., 1966; Брандт и др., 1967). Было показано, что оно носит диффузионный биметасоматический (Коржинский, 1947) характер. В результате этого образовались микроклиниты разного состава. Разрез образовавшихся контактовых пород<sup>1</sup> представлен на фиг. 1, их парагенезисы — на диаграмме состав — парагенезис (фиг. 2), количественные соотношения минералов — в табл. 1, содержания кремнезема, глинозема и окисей железа — в табл. 2. На диаграмме состав — парагенезис фиг. 2 выявлены направления диффузии компонентов, которые находятся в полном согласии с правилом фаз Д. С. Коржинского.

Таблица 1

Количественные соотношения минералов (в объеме, %) в контактовых породах, образовавшихся при взаимодействии щелочных гранитов и габбро

№ пробы	Порода, зона	Расстояние от контакта, м	Микроклин	Биотит	Рибекит	
A404	Биотитовый микроклинит	1,2	83,3	16,7	—	
A405	»	1,1	82,7	17,3	—	
A406	»	1,0	71,0	29,0	—	
A407	»	0,8	70,0	30,0	—	
A408	»	0,7	63,3	36,7	—	
A409	»	0,6	55,2	44,8	—	
A410	»	0,45	55,0	45,0	—	
A413	Мономинеральный микроклинит	0,0	100	—	—	
1а	Рибекитовый микроклинит	0,2	95,0	—	5,0	
3а	»	0,4	85,0	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Oрт} * 77 \\ \text{Аб} 23 \end{array} \right.$	—	15,0
5а	»	0,6	80,0	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Oрт} 66 \\ \text{Аб} 34 \end{array} \right.$	—	20,0
7а	»	0,8	75,0	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Oрт} 34 \\ \text{Аб} 66 \end{array} \right.$	—	25,0
9а	»	1,0	75,0	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Oрт} 56 \\ \text{Аб} 44 \end{array} \right.$	—	25,0
11а	»	1,2	75,0	—	—	25,0

\* Составы полевых шпатов по данным химических определений щелочей.

<sup>1</sup> В работе приняты следующие сокращенные названия минералов: Аб — альбит; Би — биотит; Кв — кварц; Мкл — микроклин; Пл — плагиоклаз; Риб — рибекит; Рог — роговая обманка.

Таблица 2

Содержание кремнезема, глинозема и железа в биметасоматических микроклинитах

№ пробы	Координаты		Кремнезем		Глинозем		Окиси железа	
	$r+x$ (y)	$x/r, y/r$	вес. %	$C^*$	вес. %	$C$	вес. %	$C$
Габбро	31,7	1,058	48,4	0	16,84	1,0	10,4	1,0
A404	31,2	1,040	60,3	0,46	18,1	1,43	5,7	0,45
A405	31,1	1,035	60,4	0,47	18,0	1,40	6,4	0,53
A406	31,0	1,032	56,0	0,30	16,8	1,00	11,0	1,07
A407	30,8	1,025	56,6	0,32	16,7	0,97	10,8	1,04
A408	30,7	1,022	54,4	0,23	15,7	0,63	13,6	1,38
A409	30,6	1,019	53,0	0,18	14,0	0,67	15,7	1,5
A413	30,0	1,000	65,0	0,65	20,0	2,08	0,0	-0,22
1а	29,8	0,994	63,9	0,61	19,0	1,73	2,0	0,02
3а	29,6	0,987	62,0	0,53	17,2	1,13	5,6	0,43
5а	29,4	0,98	61,4	0,51	16,2	0,80	7,8	0,69
7а	29,2	0,974	60,7	0,48	15,3	0,57	9,2	0,86
9а	29,0	0,967	60,7	0,48	15,4	0,57	9,5	0,89
11а	28,8	0,960	60,7	0,48	15,5	0,57	9,2	0,86
Гранит	28,6	0,950	73,9	1,0	13,8	0,0	1,9	0,0

\*  $C = \frac{C_x - C_c}{C_0 - C_c}$ , где  $C_x$  — концентрация компонента в точке  $x$ ;  $C_c$  — концентрация его в габбро;  $C_0$  — концентрация его в граните, в вес. %.

В настоящей работе на основе данных анализа парагенезисов минералов биметасоматических микроклинитов оцениваются некоторые физико-химические условия их формирования с точки зрения теории тепло- и массопереноса.

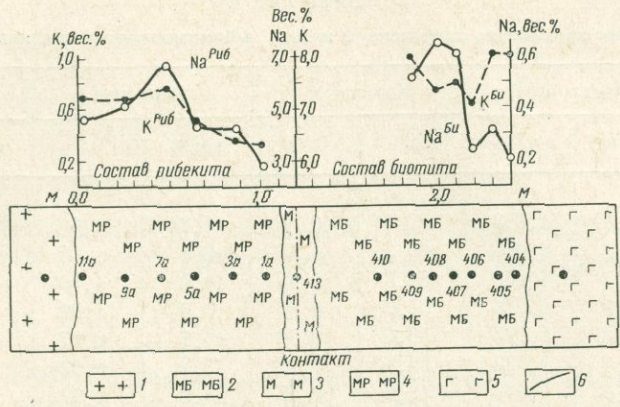
Строгая постановка вопроса построения теплового и диффузионного поля интрузивного тела с учетом точных конфигураций, температурной зависимости теплопроводности пород, теплот фазовых превращений, гидродинамики поровых растворов и др. сделала бы его математически неразрешимым. Поэтому для решения поставленной задачи использованы модели, дающие возможность получить усредненные характеристические параметры процессов.

#### Оценка кинетических параметров образования биметасоматических микроклинитов

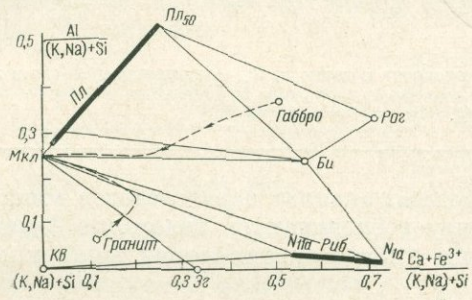
Современный эрозионный срез тела щелочного гранита представляет собой неправильной формы овал с «малой полуосью», равной 30 м. Для нашего анализа принята эквивалентная плоская модель с полумощностью, равной малой полуоси овала (30 м).

Пусть в начальный момент времени ( $\tau = 0$ ) температура массы гранита равна  $T_0$ , а температура вмещающего габбро —  $T_c$ . Далее, примем теплопроводность щелочного гранита и габбро  $\alpha$  постоянной и равной  $2,8 \cdot 10^{-3}$  м<sup>2</sup>/час (Кобранова, 1962). Формулы температурного поля получаются стандартными методами (Лыков, 1967). Эндоконтакт:

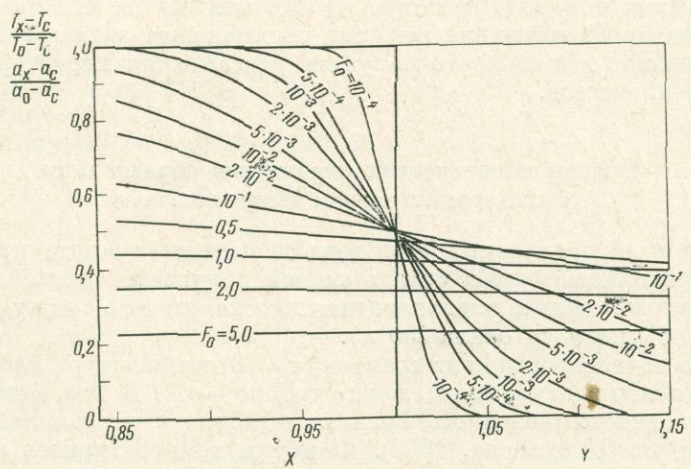
$$\frac{T_x - T_c}{T_0 - T_c} = 1 - \frac{1}{2} \left( \operatorname{erfc} \frac{1 - \frac{x}{r}}{2 \sqrt{\delta_0}} + \operatorname{erfc} \frac{1 + \frac{x}{r}}{2 \sqrt{\delta_0}} \right). \quad (1)$$



Фиг. 1. Схематический геологический разрез контактовых пород, образовавшихся при биметасоматическом взаимодействии щелочных гранитов и габбро  
 1 — габбро; 2 — биотитовые микроклиныты; 3 — мономинеральные микроклиныты; 4 — рибекитовые микроклиныты; 5 — щелочные граниты; 6 — границы метасоматических зон. Точки с цифрами — номера образцов из табл. 1 и 2



Фиг. 2. Диаграмма «состав — парагенезис» биметасоматических микроклинов. Пунктирная линия показывает смену парагенезисов в направлении диффузии



Фиг. 3. Поле температуры в зоне развития биметасоматических микроклинов. Каждая линия соответствует равным значениям диффузионного критерия Фурье ( $F_0$ );  $X$  — пространственная координата в эндоконтакте;  $Y$  — пространственная координата в экзоконтакте. Поле активности компонентов изображается подобными кривыми

Экзоконтакт:

$$\frac{T_y - T_c}{T_0 - T_c} = \frac{1}{2} \left( \operatorname{erfc} \frac{y}{2\sqrt{\bar{f}_0}} - \operatorname{erfc} \frac{y+2}{2\sqrt{\bar{f}_0}} \right), \quad (2)$$

где  $T_x$  — температура точки с координатой  $x$ , отсчитываемой от центра интрузии,  $0 < x < r$ ;  $T_y$  — температура точки с координатой  $y$ , отсчитываемой от контакта,  $r < y$ ;  $\bar{f}_0 = \alpha\tau/r^2$  — тепловой критерий Фурье, обозначаемый заглавной готической буквой в отличие от диффузионного критерия Фурье  $F_0$ .

Температура в функции от координат  $x$ ,  $y$  и  $\bar{f}_0$  приведена на фиг. 3.

Перейдем к расчету диффузионного поля активностей компонентов. Оно управляется уравнением Даркена, аналогичным второму закону Фика. Его решение для нашего случая и для изотермической задачи (коэффициент диффузии  $D$  постоянен) подобно формулам (1) и (2). Эндоконтакт:

$$\frac{a_x - a_c}{a_0 - a_c} = 1 - \frac{1}{2} \left( \operatorname{erfc} \frac{1-x}{2\sqrt{F_0}} + \operatorname{erfc} \frac{1+x}{2\sqrt{F_0}} \right). \quad (3)$$

Экзоконтакт:

$$\frac{a_y - a_c}{a_0 - a_c} = \frac{1}{2} \left( \operatorname{erfc} \frac{y}{2\sqrt{F_0}} - \operatorname{erfc} \frac{y+2}{2\sqrt{F_0}} \right), \quad (4)$$

где  $F_0$  — диффузионный критерий Фурье;  $F_0 = D\tau/r^2$ .

Если коэффициент диффузии  $D$  зависит только от времени, то переменные в уравнении Даркена разделяются, решения имеют также вид (3) и (4), но

$$F_0 = \int_0^{\tau} \frac{D(\tau)}{r^2} d\tau.$$

В нашем случае температура является функцией не только времени, но и координаты ( $x$  или  $y$ ). Переменные в уравнении Даркена не разделяются, и точное решение его неизвестно<sup>1</sup>. Поэтому будем описывать рассматриваемый процесс в терминах эквивалентного усредненного изотермического процесса с температурой

$$T = \frac{1}{\tau_0 x_0} \int_0^{\tau_0} \int_0^{x_0} T d\tau dx. \quad (5)$$

Рассмотрим фиг. 3. Температура в точке контакта обладает той особенностью, что на протяжении длительного времени остается постоянной и равной  $T_x = 0,5(T_0 + T_c)$ . Ее естественно принять за эквивалентную усредненную температуру  $\bar{T}$ . Длительность процесса диффузии определится как время постоянства  $\bar{T}$ , поскольку  $D$  связано степенной зависимостью с температурой

$$D = D_0 e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (6)$$

где  $E$  — энергия активации процесса диффузии;  $D_0$  — константа, равная  $D$  при  $T \rightarrow \infty$ . Определяемая нами длительность соответствует  $\bar{f}_0 = 1$ , что составляет  $3 \cdot 10^5$  час.

<sup>1</sup> Отметим, что в работе Хэнсона и Гэста (Hanson, Gast, 1967) вместо  $D(x, \tau)$  ошибочно принято  $D(\tau)$ .

Как уже указывалось, диффузионное поле активностей компонентов в идеальном случае подобно температурному полю фиг. 3.

Согласно нашим наблюдениям на исследуемом объекте, зоны эндо- и экзоконтактных метасоматических пород приблизительно равны и простираются в пределах координат от  $x/r = 0,95$  до  $y/r = 1,05$ . Этому соответствует расчетный критерий Фурье диффузии  $F_0 = 10^{-4}$ . Нетрудно показать, что

$$E = R\bar{T} \ln \frac{D_0\tau}{r^2 F_0} \quad (7)$$

или

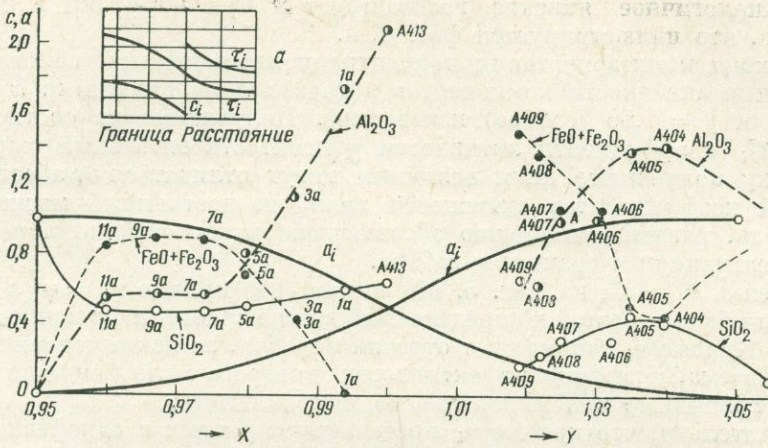
$$\bar{T} = \frac{E}{R \ln \frac{D_0\tau}{r^2 F_0}} \quad (8)$$

Для оценки кинетических параметров  $E$  и  $D_0$  удобно привлечь результаты Орвилля (Orville, 1960, 1967) для реакций полевых шпатов с ионами щелочей в растворах. При этом приходится допустить, что процесс образования биметасоматических микроклинитов в целом определяется кинетическими параметрами того же порядка, поскольку мощность метасоматических зон одинакова для всех элементов, в том числе и для щелочей. По данным Орвилля получены энергия активации диффузии натрия  $35$  ккал/моль и  $D_0 = 2 \cdot 10^{-4}$  м<sup>2</sup>/час. Подстановка этих значений в формулу (8) дает явно неправдоподобное значение усредненной температуры, равное  $3000^\circ$  К. Этого следовало ожидать, так как в расчетах применен критерий подобия Фурье для приведения величины зерен  $0,1$  мм к размеру монокристаллического интрузива с радиусом  $30$  м. При этом выпадает учет роли пористости, растворов и структурно-текстурных особенностей пород. В то же время можно считать, что активационный фактор  $E$  не должен зависеть от этих обстоятельств. Зато физико-механические свойства пород при диффузии должны оказывать решающее влияние на частотный фактор  $D_0$ . Последнюю величину можно оценить, задаваясь реальной величиной усредненной температуры  $650^\circ$  С, которая характеризует верхнюю критическую точку субсолидуса щелочных полевых шпатов, поскольку породы сложены микроклином с пертитами распада. Из данных Орвилля (Orville, 1967) следует, что  $D_0 = 67$  м<sup>2</sup>/час.

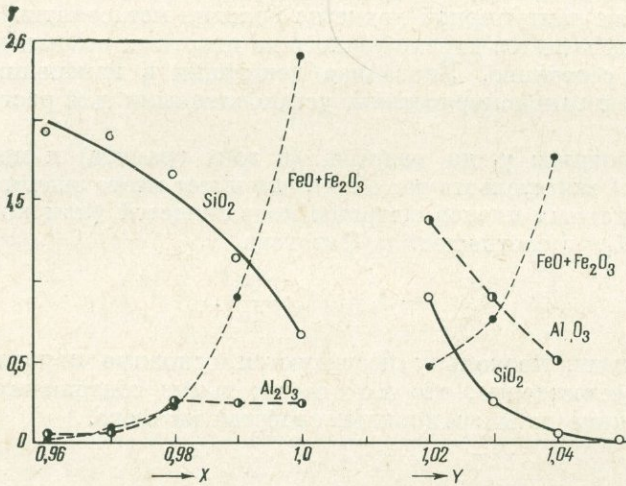
Таким образом, величина активационного фактора  $E$  свидетельствует о решеточном характере процессов биметасоматоза, а весьма большая величина  $D_0$  свидетельствует об огромной роли поровых растворов. Последнее иллюстрирует положение Д. С. Коржинского о возможности протекания метасоматических процессов исключительно в присутствии поровых растворов. По-видимому, в каждом метасоматическом процессе диапазон изменения величин  $E$  и  $T$  значительно меньше, чем для  $D_0$ , с чем и естественно связать изменение мощности одних и тех же метасоматических ореолов.

#### Концентрации и активности компонентов в биметасоматических микроклинитах

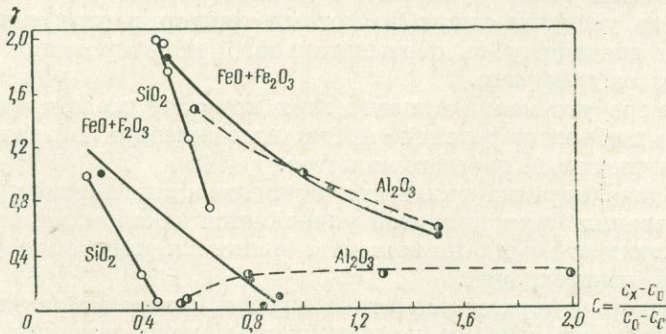
На фиг. 4 показаны изменения концентраций инертных компонентов (кремнезема, глинозема и железа) в зонах биметасоматических микроклинитов. Интересен сложный характер концентрационных кривых в сравнении с рассчитанными по уравнениям (3) и (4) кривыми активности компонентов. Это является следствием большой роли фазовых превращений (см. табл. 1), взаимного влияния компонентов и концентрационной зависимости коэффициентов диффузии компонентов, которая проявляется в явлении, названном Даркеном «up hill diffusion» — «диффузией в гору» (Зайт,



Фиг. 4. Поле концентраций и рассчитанных значений активности инертных компонентов в зоне биметасоматоза;  $\alpha$  — аналогичное поле для диффузии углерода в двух легированных сталях, по Зайт (1958). Точки с цифрами — номера образцов из табл. 1 и 2. Объяснения в тексте



Фиг. 5. Поле коэффициентов активности ( $\gamma$ ) инертных компонентов в микроклинитах



Фиг. 6. Зависимость коэффициентов активности ( $\gamma$ ) от концентраций ( $C$ ) инертных компонентов в микроклинитах

1958). Аналогичное явление господствует и при диффузии в сплавах металлов, что иллюстрируется фиг. 4, а.

Переходя к интерпретации концентрационных кривых, заметим, что абсолютные активности компонентов в точках с координатами  $x = 0,95$  (гранит) и  $y = 1,06$  (габбро) неизвестны. Получаемые из соотношения  $\gamma_i = a_i/C_i$  коэффициенты активности  $\gamma_i$  носят относительный характер, поскольку полученные нами величины могут отличаться от абсолютных значений коэффициентов активности лишь на постоянный масштабный множитель, равный отношению абсолютных активностей компонентов к их концентрациям в граните и габбро.

Значения  $\gamma_i$  даны на фиг. 5. Мы видим, что кривые  $\gamma_i = \varphi(x \text{ или } y)$  приобрели более простой и определенный вид по сравнению с концентрационными. Кривые  $\gamma_i$  напоминают отрезки парабол, за исключением кривой для глинозема, коэффициент активности которого мало меняется от щелочного гранита до мономинерального микроклинита.

Замечательно, что кривые  $\gamma_i$  претерпевают разрыв в однофазной зоне мономинеральных микроклинитов, которая, согласно правилу фаз Д. С. Коржинского, необходима для осуществления биметасоматоза (см. фиг. 2).

На фиг. 6 показана зависимость коэффициентов активности инертных компонентов от их концентрации, полученная по данным фиг. 5. Все значения  $\gamma_i$  ложатся на монотонно убывающие линии (кроме глинозема) с разрывом в той же сингулярной точке на границе метасоматических зон, на которой осуществляется переход одного из инертных компонентов во вполне подвижное состояние. Указанная тенденция в изменении  $\gamma_i$  находится в согласии с закономерностями, установленными для растворов электролитов.

Разные величины  $\gamma_i$  до разрыва (в зоне гранита) и после разрыва (в зоне габбро) свидетельствуют о том, что имеет место значительное влияние недиагональных членов матрицы подвижностей (или коэффициентов диффузии)  $\|M_{ij}\|$  в соотношениях Онзагера

$$-I_i = M_{ij} \frac{\partial \mu_j}{\partial x}. \quad (9)$$

В самом деле, поскольку исследуются основные порообразующие компоненты, естественно, что их относительные содержания оказывают взаимное влияние на миграционные свойства каждого.

### Выводы

1. Наблюдаемая мощность биметасоматических микроклинитов может быть объяснена только участием в биметасоматозе поровых растворов, существенно увеличивающих частотный фактор в диффузии. Учет его определяет специфику экспериментального моделирования континуальных процессов диффузии.

2. По мере уточнения кинетических констант по природным данным аналогичных объектов развитые представления могут явиться основой для создания кинетического геотермометра.

3. Сложная картина изменения концентрации инертных компонентов при образовании микроклинитов управляется законом Даркена. Коэффициенты активности этих компонентов являются монотонно убывающими функциями концентраций.

4. На границе двух метасоматических зон, которая характеризуется переходом одного из инертных компонентов во вполне подвижное состояние, функции коэффициентов активностей от концентраций терпят разрыв.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

- Брандт С. Б., Коваленко В. И., Волкова Н. В., Кривенцов П. П. Опыт калий-аргоновой геотермометрии и оценка термодинамических параметров формирования интрузивных тел. Изв. АН СССР, серия геол., 1967, № 1.
- Зайт В. Диффузия в металлах. ИЛ, 1958.
- Кобранова В. Н. Физические свойства горных пород. Госгонтехиздат, 1962.
- Коваленко В. И., Писарская В. А., Николасева Д. Х. Редкий тип изоморфизма в рибекитах из диффузионных метасоматических зон щелочных апогранитов.— Докл. АН СССР, 1966, 169, № 5.
- Коржинский Д. С. Биметасоматические флогопитовые и лазуритовые место-  
рождения архея Прибайкалья.— Труды Ин-та геол. наук АН СССР, петрогр. серия, 1947, вып. 29, № 10.
- Лыков А. В. Теория теплопроводности. Изд-во «Высшая школа», 1967.
- Hanson G. N., Gast P. W. Kinetoc studies in contact metamorphic zones.— Geochim. et Cosmochim. Acta, 1967, 31, № 6.
- Orville P. M. Alkali feldspar-alkali chloride hydrothermal ion exchange.— Ann. Rep. Dir. Geoph. Lab. Carnegie Inst. Washington, 1960, Year Book, 59.
- Orville P. M. Unit-cell parameters of the microcline-low albite and the sanidine-high albite solid solution series.— Amer. Min., 1967, 52, № 1—2.

И. КУРОДА, С. ШИМОДА

*Геологический и минералогический институт,  
Университет образования, Токио, Япония*

## ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ КОВАЛЕНТНО $\rightleftharpoons$ ИОННОЙ МОДЕЛИ СТРУКТУРЫ ОЛИВИНА

### Современное состояние проблемы структуры оливина

На основе плотнейшей гексагональной упаковки ионов кислорода в 1926 г. Брэгг и Браун (Bragg, Brown, 1926) рассмотрели структуру оливина (форстерита), которая хорошо известна из многих учебников минералогии. Для того времени это была отличная работа, и в течение длительного времени она не обновлялась. В 1951 г. Н. В. Белов и др. исследовали структуру природного оливина и показали, что длина связи Si — O в тетраэдре SiO<sub>4</sub> модели Брэгга и Брауна слишком велика (около 1,8 Å). Это, конечно, более точная модель по сравнению с моделью Брэгга и Брауна. Недавно Кандлин и Девис, Брэгг и Кларингбулл (Bragg, Claringbull, 1965) представили модель, подобную модели Н. В. Белова и др. Насколько нам известно, это все опубликованные модели оливина вплоть до 1966 г.

Величина элементарной ячейки форстерита была определена Йодером и Сахамой (Yoder, Sahama, 1957). Данная величина широко используется в их методе определения содержания форстерита по межплоскостному расстоянию 130. Хаукес (Hawkes, 1946) в 1946 г. обнаружил особый оливин, имеющий совершенную спайность по плоскостям (010) и (001) из дунитового массива в Северной Калифорнии, США. Этот особый оливин предыдущие исследователи ошибочно определили как пироксен из-за его сходства с пироксеном и в образце, и в шлифе. Однако в то время петрологическое значение оливина со спайностью не было должным образом расценено.

Независимо от открытия Хаукеса в 1962 г. оливин со спайностью, совершенно сходный с оливином из Северной Калифорнии, был найден в дунитовых массивах вдоль структурного пояса Маизуру в Японии Куродой и др. (Kuroda et al., 1964). Этот оливин обнаруживает совершенные спайности параллельно плоскостям (100), (010) и (001). Хотя Хаукес не описывал спайность параллельно плоскости (100) в оливине из Северной Калифорнии, мы думаем, что о ней можно судить по фотографиям. В СССР оливин со спайностью встречается на Чукотке и т. д. Этот образец любезно предложен нам Н. Л. Добрецовым. В 1967 г. Курода и Шимода (Kuroda, Shimoda, 1967) и в 1969 г. Курода и Мацухиса (1969) обсуждали геологическое, петрологическое и минералогическое значение этого оливина. Вывод из предшествующих статей суммирован в следующем виде.

1. В порошковых рентгенограммах оливина со спайностью интенсивность отражения 020 является исключительно сильной, хотя другие отражения не так отличны от отражений обычного оливина. Вычисленная величина  $F$  отражения 020 в нашей модели самая сильная среди различных моделей.

2. Дунитовые массивы с оливином со спайностями залегают в определенной геологической среде, скажем, вдоль структурного пояса Маизуру и вдоль краевого структурного пояса Хида. В этих массивах части, подвергшиеся более позднему термальному метаморфизму, перекристаллизо-

ваны в дунит, содержащий обычный оливин. Этот обычный оливин не показывает сильной интенсивности 020.

3. Нагревание оливи́на со спайностью под атмосферным давлением и при температуре выше 1400° С через 4 час приводит к понижению интенсивности 020.

4. Синтетический оливин под атмосферным давлением обнаруживает самую слабую интенсивность 020, что коррелируется величиной  $F$  по модели Брэгга и Брауна. Структура природных оливинов может варьировать от структуры оливи́на со спайностью (наша модель 1967 г.) до модели Брэгга и Брауна. Эти вариации могут быть обусловлены режимом давления при формировании оливи́на, и элементарные ячейки могут едва отличаться одна от другой.

С другой стороны, представляют интерес работы в области геофизики. В. А. Магницкий (1956) и Вада (Wada, 1960) полагали, что Mg — O связь в структуре оливи́на может постепенно изменяться от более ионной связи к более ковалентной с увеличением глубины. Эта мысль очень интересна, но требует обсуждения с минералогической точки зрения.

В этой статье нам хотелось бы затронуть многие неразрешенные проблемы и выразить надежду на успешное разрешение их в будущем.

### Синтез оливи́на при высокой температуре и высоком давлении

Если верно то, что существует несколько разновидностей в структуре оливи́на, являющихся отражением  $P - T$ -условий образования, можно ожидать, что оливин, образованный в условиях высокого давления, обнаруживает небольшой размер элементарной ячейки и (или) сильную интенсивность 020. Мы синтезировали форстерит из смеси 2MgO (периклаз) и SiO<sub>2</sub> (кварц) путем применения прессы типа шестиугольной наковальни. Результаты показаны в табл. 1. Более того, мы нагревали серпентин тоже под высоким давлением и получали оливин и энстатит.

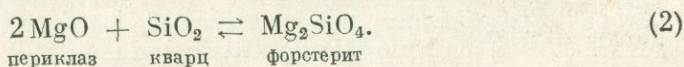
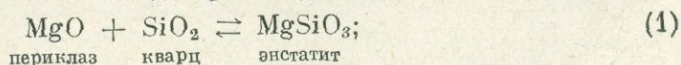
Таблица 1

Продукты синтеза оливи́на при высоких давлениях и температурах

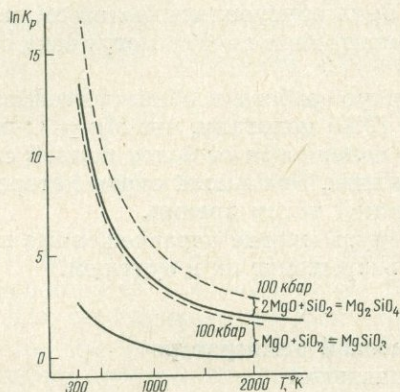
Показатели	1	2	3	4
$P$ , кбар	44	51	72	62
$T$ , °C	1430	1600	1600	1200
Продукты	Энстатит + оливин (мало)	Энстатит + оливин	Оливин + энстатит	Энстатит + оливин (мало)
Время, мин	20	20	23	20

Исходные материалы: 1-3 — 2MgO + SiO<sub>2</sub>; 4 — серпентин.

Хотя это и не является основной темой данной статьи, мы обращаем некоторое внимание на эти результаты. В каждом случае получается энстатит, хотя химический состав системы отвечает форстериту. Константы равновесия следующих двух уравнений при переменных температурах и давлениях вычислены и показаны на диаграмме (фиг. 1):



Как ясно видно из этой диаграммы, константы равновесия для уравнения (1) меньше, чем для уравнения (2), хотя они сближаются при высоком давлении. Поэтому, если мы синтезируем форстерит из исходного материала  $2\text{MgO} + \text{SiO}_2$ , должен появиться и быть стабильным форстерит. Однако в экспериментах всегда получается энстатит, особенно при более низкой температуре. Одна из причин связана с кинетической энергией, которая необходима для разрушения каркаса  $\text{SiO}_4$ -тетраэдров кварца. В случае нагревания серпентина также при атмосферном давлении Шимода



Фиг. 1. Константа равновесия для реакций (1) и (2) при различных температурах и атмосферном давлении (сплошные линии) и давлении 100 кбар (пунктирные линии)

(Shimoda, 1967) предполагает такие кинетические соотношения. Однако существует много неразрешенных проблем в этих экспериментах по синтезу.

Давайте возвратимся к главной теме. Интенсивность отражения 020 форстеритов, синтезированных под высоким давлением, не так сильна, как в случае с оливином со спайностью, хотя и не столь слаба, как у форстерита, образованного при атмосферном давлении. Примечательно для этих синтетических форстеритов, что интенсивность 021 сильна по сравнению с интенсивностью различных природных оливинов. Размер элементарной ячейки несколько больше, чем у чистого форстерита, синтезированного под высоким давлением.

В этом случае форстерит, синтезированный под высоким давлением, может не обнаруживать точный состав форстерита, потому что всегда присутствует некоторое количество энстатита. Следовательно, эти синтетические форстериты кажутся неудовлетворительными стехиометрически, и наша цель, которая заключается в получении форстерита сильной интенсивности 020 и небольшой элементарной ячейки, не достигается. Мы думаем, это может быть частично обусловлено стехиометрической неудовлетворительностью состава форстерита, но в большей степени может быть обусловлено гидростатическим давлением, не сопровождающимся стрессом. Более того, на синтез может влиять кинетический фактор кристаллизации.

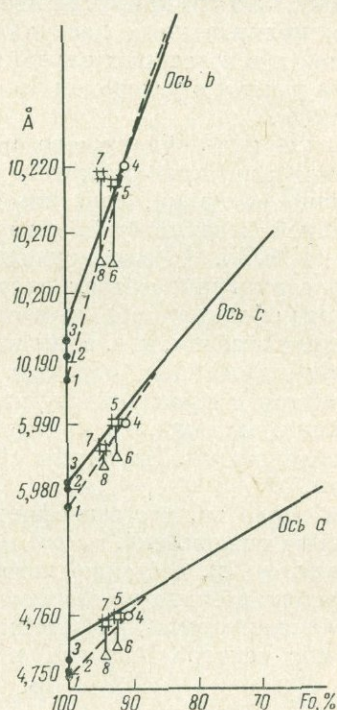
### Элементарная ячейка оливина

Элементарная ячейка чистого форстерита, образованного под атмосферным давлением, тщательно измерена, и  $d$ -расстояние 130 также измерено. Результаты следующие:  $a_0 = 4,751 \text{ \AA}$ ;  $b_0 = 10,186 \text{ \AA}$  и  $c_0 = 5,977 \text{ \AA}$ . Эти величины, а также  $d$ -расстояние 130 ( $2,758 \text{ \AA}$ ) чуть меньше, чем полученные Йодером и Сахамой (Yoder, Sahama, 1957). Элементарная ячейка оливина (содержание форстерита 91%) из ультрабазитовой массы Хороман, которая представляет так называемый высокотемпературный тип перидотита (Research Group of Peridotite Intrusions, 1967; Nochi, Komatsu, 1967),

тоже изменена:  $a_0 = 4,760_2 \text{ \AA}$ ;  $b_0 = 10,220_6 \text{ \AA}$  и  $c_0 = 5,989_0 \text{ \AA}$ . Это ближе к величинам элементарной ячейки оливина того же самого состава в диаграмме Йодера и Сахама. Приведенные данные обнаруживают отклонение от линейной зависимости величин осей  $a$ ,  $b$  и  $c$  с максимумом, приходящимся на составы с 85 ~ 90% форстерита, как показано на фиг. 2. Э. Н. Елисеев (1960) полагал, что форстерит и фаялит не образуют идеального

Фиг. 2. Параметры элементарной ячейки ( $a$ ,  $b$  и  $c$ ) оливинов (в  $\text{\AA}$ )

1 — чистый форстерит, синтезированный при атмосферном давлении; 2—3 — форстерит, синтезированный из периклаза и кварца при высоких давлениях и температуре (соответствует № 1 и 2 в табл. 1); 4 — оливин [из перидотитового массива Хорман; 5, 7 — оливины со спайностью из массива Комори; 6, 8 — оливины 5 и 7, нагретые при атмосферном давлении и температуре  $1400^\circ \text{C}$  в течение 8 час



твердого раствора. Он провел кривые линии для осей  $a$ ,  $b$ ,  $c$  между форстеритом и фаялитом. Хотя его определение состава оливина не является столь точным, так как сделано оптически, а не химически, идея Э. Н. Елисеева важна. Если мы возьмем данные для двух оливинов, выбранных нами в качестве стандартов, корреляционные линии могут быть не кривыми, а ломаными. Более того, интересно, что точка перегиба может соответствовать составу оливина замещающего один атом Mg в элементарной ячейке атомом Fe. Можно увидеть, что, исходя из этой точки зрения, переменные оптические и физические данные тоже не изображаются прямыми линиями в области составов, богатых форстеритом, но, как кажется, должны быть ломаными линиями (Deer et al., 1963). Однако эта проблема еще не решена убедительно из-за недостатка данных и низкой точности различных определений.

Для двух образцов оливина со спайностью путем химического анализа были тщательно измерены размеры их элементарных ячеек. Вопреки ожиданию, они не столь малы, как это изображено на фиг. 2. После нагревания этих же образцов при температуре свыше  $1400^\circ \text{C}$  в течение 8 час при атмосферном давлении их элементарные ячейки были также измерены. Достоинно удивления то, что элементарные ячейки становятся меньше после нагревания, как показано и на фиг. 2. Частично это может быть обусловлено эффектом спекания, вследствие которого их состав стал более богатым форстеритом. Но не только это может быть причиной уменьшения элементарной ячейки нагретых образцов. Во всяком случае не обнаружено ни одного доказательства, указывающего на небольшой размер элементарной ячейки оливина со спайностью.

## Дислокация оливина, наблюдаемая под электронным микроскопом

Под электронным микроскопом были сделаны снимки четырех оливинов со спайностью: из массива Комори (Kuroda, Shimoda, 1967); массива Курохи-яма, обычный альпийский тип (Tazaki, 1966); массива Хорман, высокотемпературный тип перидотита; вулканической лавы из вулкана Миякшима. Эти снимки были получены из поверхности естественных кристаллов, полированных поверхностей, вырезанных вдоль случайных направлений и в некоторых случаях протравленных HCl (1*N*). Теневые изображения реплик с углеродом были получены при применении двухстадийного метода.

Не могло быть обнаружено никаких различий, обусловленных различными методами приготовления (т. е. полированием или травлением). Небольшие различия, связанные с неодинаковой кристаллографической ориентацией поверхностей, едва различимы, различия в структуре обнаружено не было. Во всех изученных образцах наблюдались сходные фигуры. Эти структуры состоят из небольших сферолитов, как показано на фиг. 3. Эти сферолиты на изученных поверхностях присутствуют, конечно, в различной степени, т. е. в некоторой части поверхность гладкая, а в более серпентенизированных образцах видно большее количество сферолитов. Они кажутся вытравленными углублениями, указывающими на наличие дислокации. Установить подлинность дислокации трудно, но на фиг. 4 они распознаваемы. Плоскости скольжения также хорошо видны под микроскопом.

Если верно то, что эти сферолиты представляют собой вытравленные углубления дислокаций, из плотности распространения сферолитов стресс или давление ( $\sigma$ ), действию которых могли подвергаться оливины, могут быть приблизительно вычислены при допущении значительной величины  $a$  (модуля скальвания) и  $b$  (атомного расстояния вдоль направления скольжения или вектора Бюргера) в следующих уравнениях (Cottrell, 1956):

$$F = Gb^2/r = \sigma b;$$

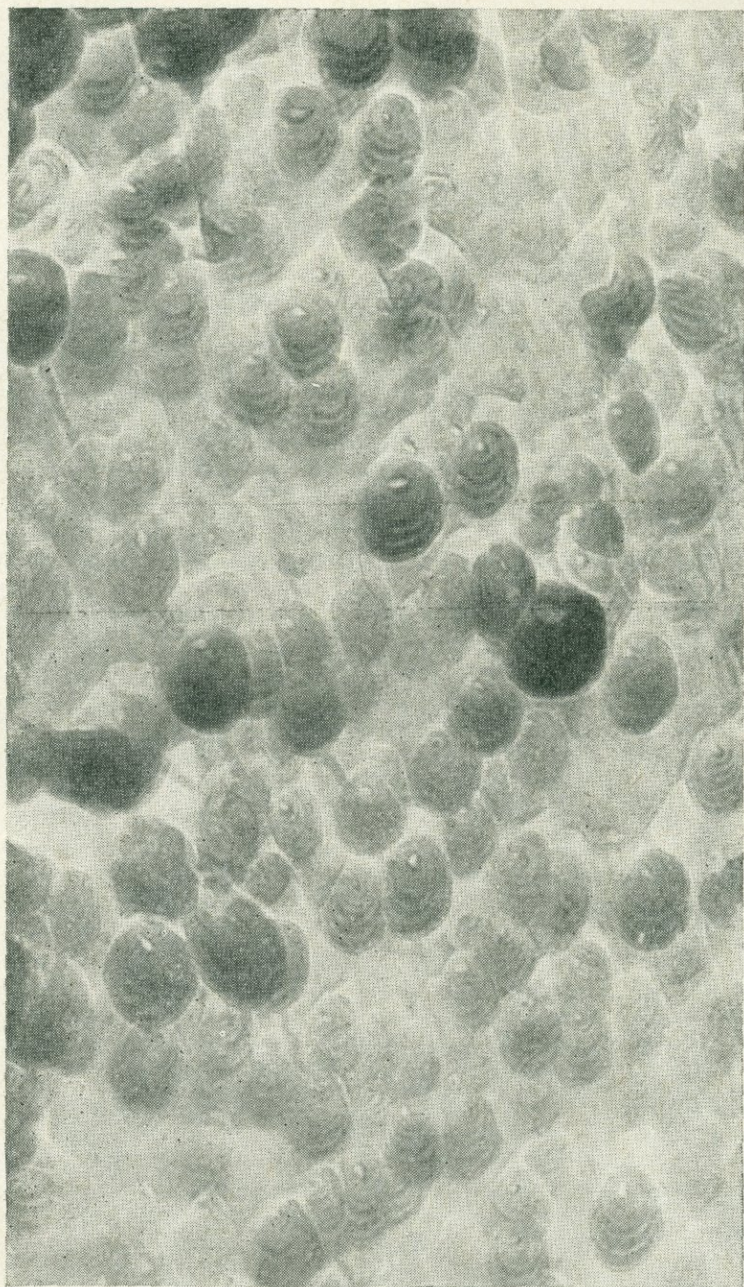
$$\sigma = Gb/r.$$

Наше вычисление показывает  $1 \cdot 10^4 \sim 1 \cdot 10^5$  бар для оливинов различных перидотитов альпийского типа, включающих дунит, содержащий оливин со спайностью, и  $1 \cdot 10^3 \sim 1 \cdot 10^4$  бар для оливина вулканического происхождения. По этим величинам можно предположить связь ультраосновных и базальтовых пород с верхней мантией.

### Ионно $\rightleftharpoons$ ковалентная модель структуры

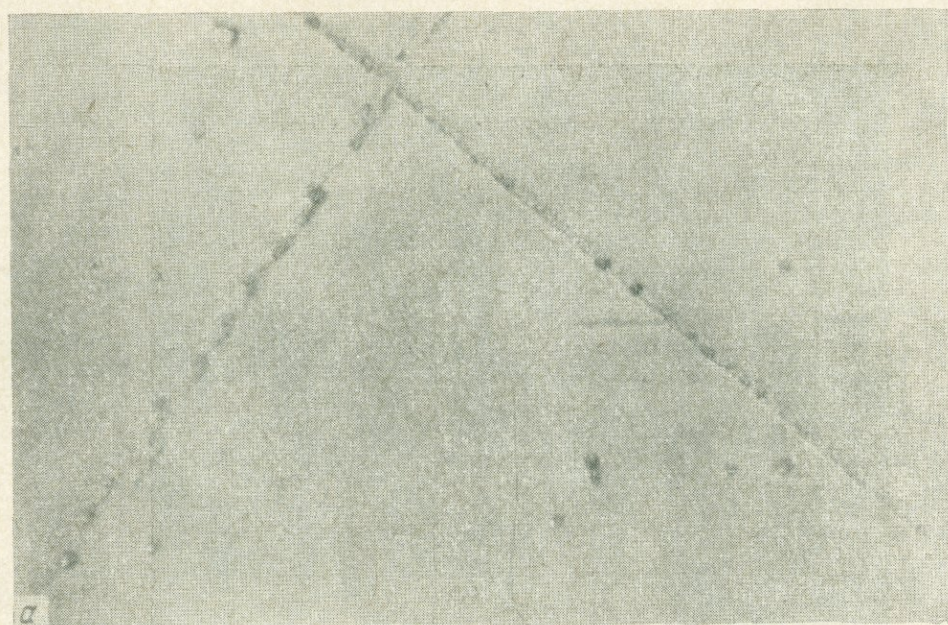
Мы полагали, что оливин со спайностью мог быть образован в условиях высокого давления и соответственно иметь небольшую элементарную ячейку, но это не так (см. выше). Значит, элементарная ячейка такого оливина достаточно велика, и плотность распространения дислокации, возможно, отражающая условия давления и стресса, такая же, как и у обычного оливина из различных перидотитов альпийского типа. Следовательно, проблема состоит в том, как объяснить образование оливина с хорошо развитой спайностью.

Мы вычислили структуру оливина, которая показывает кратчайшее расстояние длины связи Si—O в SiO<sub>4</sub>-тетраэдре (1,6Å) и самую высокую величину F 020 среди различных моделей. В этой модели мы расположили половину атомов Mg, как показано на фиг. 5 (атомная координата представлена в нашей статье: Kuroda, Shimoda, 1967, табл. 4), но направление смещения не поддается контролю за исключением сохранения симметрии  $pbpn$ .

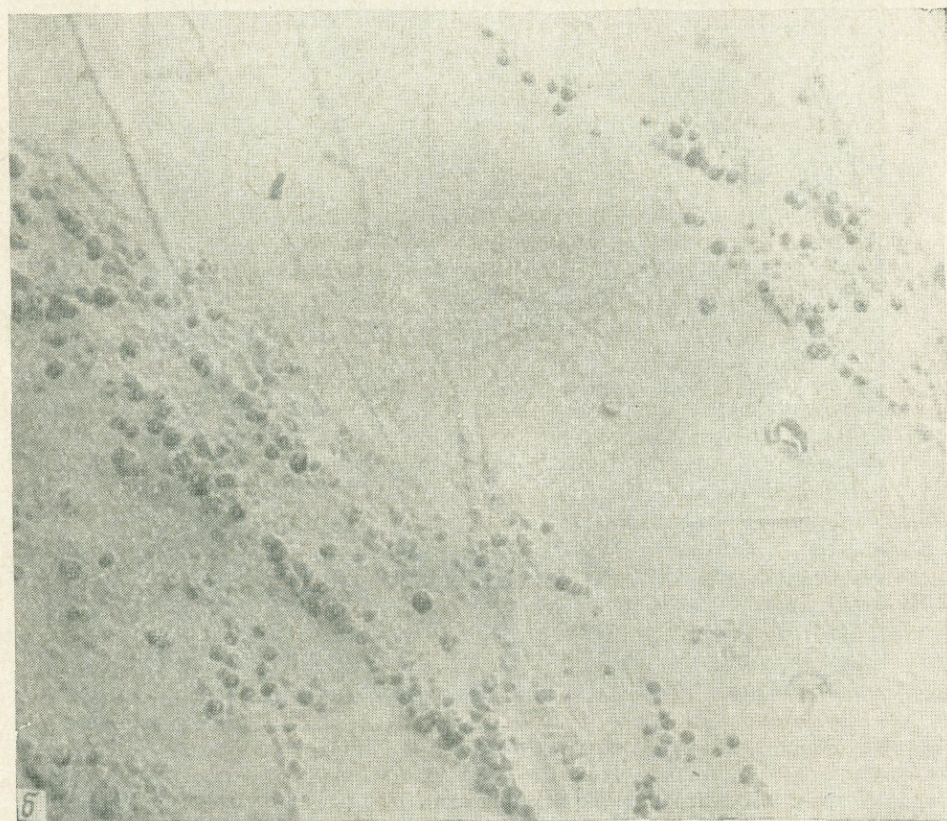


0,5 м

Фиг. 3. Электронномикроскопическая фотография оливина из перidotитового массива Курочи-яма (альпийский тип)



МК



МК

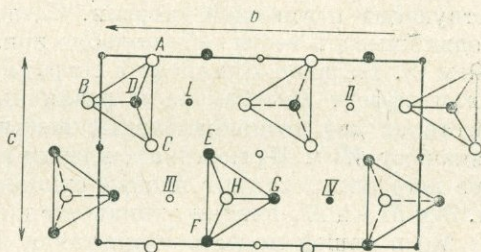
Фиг. 4. Электронномикроскопическая фотография оливинов  
а — из вулкана Мияки-шимо; б — из массива ультраосновной породы Комори

Ферхуген (Verhoogen, 1954) приписал всем силикатам ионную структуру, но это неверно, как ясно доказал В. С. Урусов (1967). Если полагать, что в структуре оливина (форстерита) атомы Mg, Si и O связаны чистой ионной связью, то это не соответствует модели Брэгга и Брауна. Согласно Полингу (Pauling, 1960), длина ионной связи  $\text{Si}-\text{O} = 1,81 \text{ \AA}$ , а  $\text{Mg}-\text{O} = 2,05 \text{ \AA}$ . Соответственно, в модели Брэгга и Брауна они равны  $1,80 \text{ \AA}$  и  $2,08 \text{ \AA}$ . Однако длина связи  $\text{Si}-\text{O}$  в  $\text{SiO}_4$ -тетраэдре почти всех силикатов около  $1,6 \text{ \AA}$ . В структуре оливина Кандлин и Девис измерили длину этой связи — от  $1,62$  до  $1,63 \text{ \AA}$  ( $\text{Mg}-\text{O} = 2,07 \sim 2,17 \text{ \AA}$ ).

Часто считалось, что половина связи  $\text{Si}-\text{O}$  является ионной, а другая — ковалентной, исходя из разницы в электроотрицательности Si и O. Однако

Фиг. 5. Схема структуры оливина со спайностью (Kuroda, Shimoda, 1967)

Крупные кружки — атомы O; маленькие — атомы Mg (пояснения в тексте)



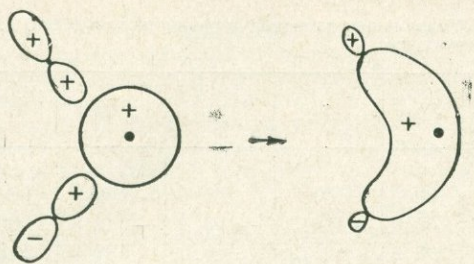
длина связи  $\text{Si}-\text{O}$  равна  $1,76 \text{ \AA}$  (вычислена по уравнению Шомакера — Стивенсона), если это даже ковалентная одиночная связь. Такое сокращение длины ковалентной одиночной связи распознано не только в  $\text{SiO}_4$ , но также в  $\text{PO}_4$ ,  $\text{SO}_4$  или  $\text{ClO}_4$ ; например, в  $\text{PO}_4 - 1,71 \rightarrow 1,54 \text{ \AA}$ , в  $\text{SO}_4 - 1,69 \rightarrow 1,49 \text{ \AA}$  и в  $\text{ClO}_4 - 1,68 \rightarrow 1,46 \text{ \AA}$ . Это сокращение было хорошо объяснено Крукшенком (Cruickshank, 1961), который полагал, что  $p$ -связь орбиты Si и  $1/2 (p_1 + p_2 + p_3 + p_4)$  орбиты O, соответственно, исключая гибридные орбиты  $sp^3$ , принимали участие в связи таких тетраэдров, о которых говорилось выше. Длина связи  $\text{Si}-\text{O}$  каждой из четырех связей в тетраэдре  $\text{SiO}_4$  может изменяться под влиянием видов и структуры окружающих атомов, но в этом случае мы полагаем для простоты, что она постоянна в структуре оливина. Такеучи и Джосвик (Takeuchi, Joswig, 1967) показали, что для силикатов нелинейного типа мостовая связь  $\text{Si}-\text{O}$  колеблется между  $1,63$  и  $1,69 \text{ \AA}$ , тогда как немостовая связь — между  $1,56$  и  $1,63 \text{ \AA}$ . Плотная форма  $\text{SiO}_2$  (стишовит) имеет структуру типа рутила, обнаруживая шестерную координацию атомов Si. Хотя структура стишовита недостаточно изучена, связь  $\text{Si}-\text{O}$  кажется длиннее, чем у обычных силикатов. Таким образом, длина связи  $\text{Si}-\text{O}$  может изменяться со структурой. Поэтому и природа связи  $\text{Mg}-\text{O}$  становится спорной. Исходя только из электроотрицательности, связь  $\text{Mg}-\text{O}$  является более ионной, чем связь  $\text{Si}-\text{O}$ , но это не значит, что вся связь  $\text{Mg}-\text{O}$  в различных минералах является только однородно ионной. Рассмотренный тетраэдр  $\text{SiO}_4$  не очень деформирован, — он довольно правилен: четыре электрона каждого атома кислорода распределяются по четырем обособленным парам, которые могут образовывать  $[\text{SiO}_4]^{-4}$ -ион в ионной модели.

Мы полагаем, что эти  $p$ -орбиты четырех кислорода перпендикулярны осям, связывающим атомы Si и O, и ориентировка этих перпендикулярных плоскостей произвольна (фиг. 6), потому что такие  $p$ -орбиты на перпендикулярных плоскостях к осям  $\text{Si}-\text{O}$  могут обладать самой низкой энергией, и на этих плоскостях энергия не зависит от направлений. Таким образом направление  $p$ -орбит каждого кислорода в тетраэдре выражено следующим образом: для атомов O позиции A, B и C (то же самое с E, F и G) на фиг. 5 параллельны осям  $\text{Si}-\text{O}_A$ ,  $\text{Si}-\text{O}_B$  и  $\text{Si}-\text{O}_C$  соответственно, а для кислорода позиции D (то же самое H) это совершенно необязательно.

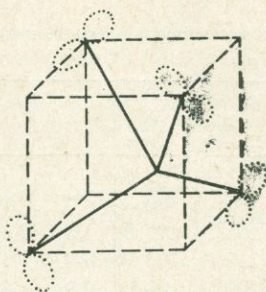
Если даже эти направления изменены под влиянием ограничения, упомянутого выше, результат останется тем же.

Основываясь на предполагаемом существовании этих электронных орбит, можно рассмотреть  $\sigma$ -связь между  $3s^2$  внешними электронами Mg и  $2p$  электронами O (фиг. 7). Однако эта  $\sigma$ -связь не возникает у всех атомов Mg и O, но лишь у половины атомов Mg (см. фиг. 5) и, более того, судя по форме орбит атомов кислорода, положение смещающихся атомов Mg и направление смещений определяется так, как это указано на фиг. 8. Эти смещения атомов Mg совпадают со смещениями, которые мы принимаем для объяснения сильной интенсивности 020 оливина со спайностью. Другие атомы Mg не связаны с  $2p$ -орбитами O, потому что  $2p$ -орбиты окружающих O атомов частично не совпадают с  $3s$ -орбитами Mg из-за направлений, соответствующих наименьшей энергии. Следовательно, эти атомы могут быть неподвижными и вести себя подобно ионам (по отношению к окружающим атомам O). Недавно Банкрофт с сотрудниками (Bancroft et al., 1967) применили эффект Мессбауэра к различным силикатам. Они считают, что существует две неэквивалентные шестикоординатные позиции, которые обозначают  $M_1$  и  $M_2$  местонахождения в кристалльной структуре оливина, и обе координированные ячейки отклоняются от октаэдрической симметрии. Эти  $M_1$ - и  $M_2$ -ячейки одинаковы для позиций смещенного и несмещенного Mg в нашей модели. Если такая ковалентная связь между Mg и O возможна, то из этого следует, что скольжение вдоль (010)- и (100) плоскостей легко появляется в условиях стресса (см. фиг. 8). Чаллис (Challis, 1967) упоминала, что плоскости скольжения оливина — (100) и (010). В оливине со спайностью в Японии такие плоскости скольжения хорошо распознаются под микроскопом. Если кристалл оливина поднимается в условиях низкой температуры, особенно при охлаждении с высокой скоростью, эти плоскости скольжения могут проявиться в виде кливажей. Скольжение вдоль плоскости (001) проявляется с трудом, но так как расположения атомов O вдоль плоскости (001) нет даже в нашей модели и степень ковалентной связи Mg—O может быть не 100%, в некоторых условиях, например при внезапном подъеме или сильном сдвиге, плоскость (001) может проявиться как кливаж. Это соответствует тому факту, что степень развития кливажей оливина со спайностью наиболее заметна на (010), менее на (100) и наименее заметна на (001). Если кристалл поднимается медленно, а именно медленно охлаждается, отчетливые кливажи не возникают. Таким образом, обычный оливин в обычных перидотитах альпийского типа не обнаруживает отчетливых кливажей и сильной интенсивности (020), даже если эти перидотиты происходят из верхней мантии, как ультраосновные породы, содержащие оливин со спайностью. Это кажется ясным из полевых взаимоотношений и экспериментального исследования (Курода, Мацухиса, 1969).

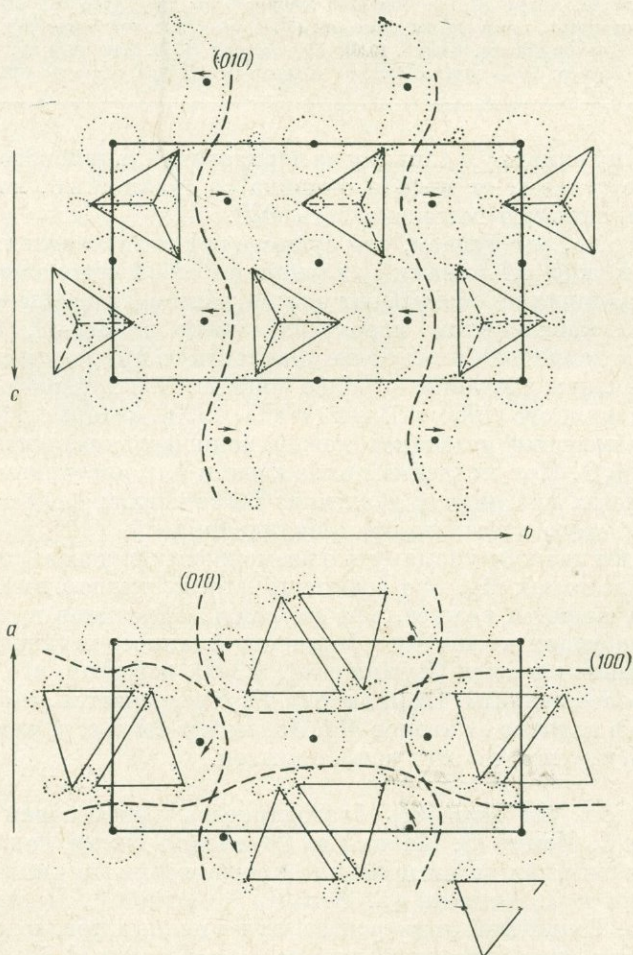
Наблюдаемые интенсивности по (020), (021), 130, 131 и 112 различных оливинов сведены в табл. 2, и вычисленные величины  $F$  этих отражений различных моделей приводятся по нашей предыдущей статье (Kuroda, Shimoda, 1967). Из этой таблицы отчетливо видно, что эти интенсивности оливина, синтезированного под атмосферным давлением, и оливина со спайностью, нагретого при  $1400^\circ\text{C}$  в течение 8 час под атмосферным давлением, очень близки друг к другу. Оливин вулканического происхождения также близок к ним. Оливин со спайностью отличается от них по этим величинам. Обычный оливин из перидотитов альпийского типа является промежуточным между оливином со спайностью и оливином вулканического происхождения. Модель Н. В. Белова и др. (1951) довольно близка к оливину, синтезированному при атмосферном давлении, или вулканическому оливину, но другие модели отличаются от природного оливина. Хотя у Н. В. Белова и др. нет никакого описания образцов, для которых изучены структуры оливина, они, возможно, соответствуют



Фиг. 6.  $p$ -орбиты атомов O в тетраэдре



Фиг. 7. Гибридные орбиты  $\sigma$ -связи между  $2p$  (O) и  $3s$  (Mg)



Фиг. 8. Схематическая структура ковалентных связей между Mg и O в структуре оливина

Таблица 2

Наблюдаемые и рассчитанные величины  $F$  различных оливинов и различных моделей их структуры

Плоскости	1	2	3	4	5	6	I	II	III	IV
020	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
021	168,3	105,5	94,0	86,8	158,3	160,0	-169,5	-158,5	-112,9	-80,8
130	214,3	203,0	164,5	91,3	192,2	208,6	181,2	149,0	187,9	115,2
131	204,2	168,5	118,3	73,6	219,8	161,4	310,1	195,3	162,7	122,8
112	238,0	150,9	124,7	61,6	240,2	169,4	290,9	198,3	192,0	125,5

1 — форстерит, синтезированный при атмосферном давлении; 2 — вулканический оливин; 3 — оливин из перидотитового массива Хороман; 4 — оливин со спайностью из массива Комори; 5 — оливин со спайностью, нагретый при 1400° С в течение 8 члс при атмосферном давлении; 6 — оливин, синтезированный при высоком давлении (51 кбар) и высокой температуре (1600° С); I — модель Брэгга и Брауна (Bragg, Brown, 1926); II — модель Н. В. Белова и др. (1951); III — модель Кандлина и Дэвиса; IV — модель Куроды и Шимоды (Kuroda, Shimoda, 1967).

вулканическому оливину и оливину из перидотита альпийского типа. Наша модель также отлична от модели оливина со спайностью, но показывает сравнительно сильную интенсивность 020.

Следовательно, мы думаем, что существуют незначительные различия в структуре между оливинами с сильной и слабой интенсивностью 020. Однако эти различия не обозначают полиморфного превращения, но могут быть ионно  $\rightleftharpoons$  ковалентным переходом связи в Mg—O. Оливин под более высоким давлением имел более ковалентную природу в связи Mg—O, а при более низком давлении — более ионную. Это хорошо соответствует идее В. А. Магницкого (1956) и Вады (Wada, 1960), которые рассматривали переходное изменение резонанса между ионной и ковалентной связями в кристалле MgO. При медленном охлаждении или повторном нагревании (при атмосферном или низком давлении) более ковалентная связь переходит в более ионную в результате прокаливания.

Наконец, мы должны упомянуть о возможности образования гибридной орбиты  $d^2sp^3$  в атомах Mg. Это возможно для шестикоординатных атомов Mg, но это не кажется важнее, чем  $sp\sigma$ -связь, описанная выше. Для атомов Fe, замещающих атомы Mg в форстерит-фаялитовом твердом растворе, по данным Эйринга и сотр. (Eyring et al., 1944), известно, что гибриды  $d^2sp^3$  может быть более важным. Если гибриды  $d^2sp^3$  встречается, атомы Fe могут не смещаться в отличие от атомов Mg. Это может быть отражено в наличии перегиба осей  $a$ ,  $b$  и  $c$ , но этот вопрос неясен.

Нам хотелось бы выразить благодарность профессорам К. Сузуки (K. Suzuki) и С. Мацуо (S. Matsuo) из Отделения химии Токийского университета образования за их полезные предложения по химии; профессорам Т. Сузуки и С. Акимото (T. Suzuki, S. Akimoto), Институт физики твердого тела, Токийский университет, за их ценные предложения и предоставление нам синтетических оливинов; профессору Е. Ятсу (E. Yatsu), Университет Шюё, за его любезную помощь в исследовании с электронным микроскопом и доктору Т. Вада (T. Wada), Институт геофизики, Университет Киото, за его любезные замечания. Мы благодарны также проф. М. Горай и Т. Судо (M. Gorai, T. Sudo), Институт геологии и минералогии Токийского университета образования, за их предложения и критические замечания.

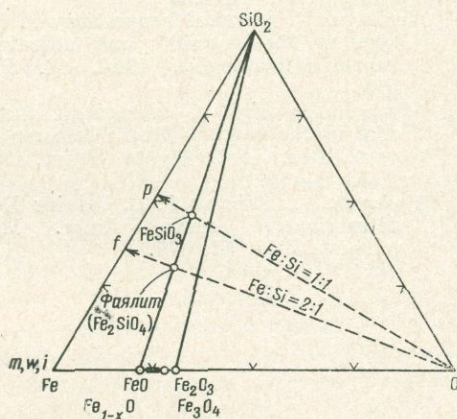
## Л И Т Е Р А Т У Р А

- Белов Н. В. и др.* Определение параметров в структуре оливина (форстерита) методом трехмерного гармонического синтеза.— Докл. АН СССР, 1951, 81, № 3.
- Елисеев Э. Н.* Новые данные о кристаллической структуре оливина.— Кристаллография, 1960, 3, 167—174.
- Курода Й., Мацузиса Й.* О структуре оливина.— В кн.: «Проблемы генетической и экспериментальной минералогии». Т. 2. Изд-во «Наука», 1969.
- Магницкий В. А.* О природе переходного слоя в оболочке Земли на глубине 400—900 км.— Изв. АН СССР, серия геофиз., 1956, 6, 700—703.
- Bancroft G. M. et al.* Applications of the Mössbauer effect to silicate mineralogy. I. Iron silicates of known crystal structure.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 1967, 31, 2249—2246.
- Bragg W. L., Brown G. B.* Die Struktur der Olivins.— *Z. Kristallogr.*, 1926, 63, 538.
- Bragg W. L., Claringbull G. F.* The crystal structure of minerals. The crystalline state, v. IV. Cornell Univ. Press, 1965.
- Challis G. A.* X-ray study of deformation lamellae in olivines of ultrabasic rocks.— *Mineral. Mag.*, 1967, 36, 195—203.
- Cottrell A. H.* Dislocations and plastic flow in crystals. Clarendon Press, 1956.
- Cruickshank D. W. G.* Role of 3d-orbitals in  $\pi$ -bonds between silicon, phosphorous, sulphur or chlorine etc., *J. Phys. Chem.*, 1961, 65, 5486—5504.
- Deer W. A. et al.* Rock forming minerals, v. I. Longmans, 1963.
- Eyring H. et al.* Quantum chemistry. John Wiley & Sons, 1944.
- Hawkes H. E.* Olivine from Northern California showing perfect cleavages.— *Amer. Mineralogist*, 1946, 37, 276—286.
- Kuroda Y. et al.* Ultrabasic rocks of the Komori mine, Kyoto prefecture.— *J. Geol. Soc. Japan*, 1964, 70, 417—418.
- Kuroda Y., Shimoda S.* Olivine with well developed cleavages its geological and mineralogical meanings.— *J. Geol. Soc. Japan*, 1967, 73, 377—388.
- Nochi M., Komatsu M.* Ultrabasic rocks in the Hidaka metamorphic belt, Hokkaido, Japan. II.— *Chikyu Kagaku (Earth Sci.)*, 1967, 21, N 5.
- Pauling L.* The nature of chemical bond. Cornell Univ. Press, 1960.
- Research Group of Peridotite Intrusions Ultrabasic rocks in Japan.— *J. Geol. Soc. Japan*, 1967, 73, 543—553.
- Shimoda S.* X-ray and kinetic study of thermal transformation of serpentine minerals.— *Sci. Repts Tokyo Kyoiku Daigaku, Sect. C*, 1967, 9, 263—278.
- Takeuchi Y., Joswig W.* The structure of haradite and a note on the Si—O bond length in silicates.— *Mineral J.*, 1967, 5, 98—123.
- Tazaki K.* Ultrabasic rocks in the Northern Kwanto mountains, Central Japan.— *Chikyu Kagaku (Earth Sci.)*, 1966, N 84, 14—25.
- Verhoogen J.* Physical properties and bond type in Mg-Al oxides and silicates.— *Amer. Mineralogist*, 1954, 43, 552—579.
- Wada T.* On origin of the region C and the core of the earth.— *Bull. Disaster Prevent. Res. Inst. Kyoto Univ.*, 1960, N 38, 1—64.
- Yoder H. S., Sahama T. G.* Olivine X-ray determinative curve.— *Amer. Mineralogist*, 1957, 42, 475.

СООТНОШЕНИЕ ДАВЛЕНИЯ, ТЕМПЕРАТУРЫ  
И ФУГАТИВНОСТИ КИСЛОРОДА  
В СИСТЕМЕ FeO — SiO<sub>2</sub>

Введение

В значительной мере благодаря исследованию Д. С. Коржинского петрологи все больше используют фазовые диаграммы, при построении которых химические потенциалы выбираются в качестве независимых переменных. Одной из причин этого является то, что правила Скрейнмакера приложимы только к фазовым диаграммам, выраженным через интенсивные переменные. Более того, концепция вполне подвижных компонентов — мощный рычаг исследования, развитый Д. С. Коржинским, — рассматривает химические потенциалы этих компонентов в качестве независимых параметров.



Фиг. 1. Соотношение составов в системе Fe — O — SiO<sub>2</sub>

*m* — магнетит; *w* — вюстит; *i* — металлическое железо; *f* — фаялит; *p* — ферросилит. Показана проекция составов фаялита и ферросилита на фазовом треугольнике Fe — SiO<sub>2</sub>. Магнетит, вюстит и железо проектируются в точку Fe

В этой статье кислород будет рассматриваться как инертный, а иногда как вполне подвижный компонент. Фазовые соотношения в системе FeO — SiO<sub>2</sub> имеют большое геологическое значение, и, кроме того, они имеют значение для более сложных систем, таких как FeO—MgO—SiO<sub>2</sub>. Наконец, эти фазовые соотношения представляют прекрасную иллюстрацию нескольких типов вырожденных фазовых диаграмм и могут быть весьма поучительны. Составы твердых фаз в системе FeO—SiO<sub>2</sub> нанесены на фиг. 1.

Эта статья разделяется на две части. В первой рассматривается система FeO—SiO<sub>2</sub>, которая в экспериментальном осуществлении закрыта по отношению к кислороду. Как известно из работ Боуэна и Шейрера (Bowen, Schairer, 1932), вюстит (Fe<sub>1-x</sub>O) и жидкость в этой системе содержат некоторое количество трехвалентного железа даже в равновесии с металлическим железом (поверхность насыщения железом). Количество трехвалентного железа невелико, однако в некотором приближении система FeO—SiO<sub>2</sub> может рассматриваться как бинарная.

Во второй части статьи экспериментальная система рассматривается как открытая в отношении кислорода. В этом случае очень полезно рассматривать химический потенциал кислорода как интенсивный параметр, учитывая связь его с фугативностью

$$\mu_{\text{O}_2} = \mu_{\text{O}_2}^0 + RT \ln f_{\text{O}_2}.$$

### Система FeO — SiO<sub>2</sub>

Соотношение температура — состав в системе FeO—SiO<sub>2</sub> при 1 атм были определены Боуэном и Шейрером (Bowen, Schairer, 1932). Их экспериментальная техника предусматривала помещение образцов в железных тиглях в атмосферу очищенного азота. Таким образом, азот служил в качестве инертной среды, передающей давление в 1 атм, и реакция могла рассматриваться как протекающая при отсутствии газовой фазы и состоящая только из компонентов FeO—SiO<sub>2</sub>. Сумма парциальных давлений железа, кислорода, «FeO», SiO<sub>2</sub> в исследуемом температурном интервале много меньше, чем 1 атм. Одним из важных открытий Боуэна и Шейрера было явное отсутствие стабильной метасиликатной фазы. Ричардсон, Болл и Ригби (Richardson et al., 1952) позднее синтезировали ферросилит (FeSiO<sub>3</sub>) при 1 атм, но из их описания очевидно, что эта фаза метастабильна.

Работая независимо друг от друга, Линдсли, Девис и Мак Грегор (Lindsley et al., 1964) и Акимото, Фуджисава и Катсура (Akimoto et al., 1964) показали, что ферросилит можно синтезировать как стабильную фазу при давлении около 20 кбар. Большая работа была проделана по выяснению соотношений  $P - T$  для состава FeSiO<sub>3</sub> в равновесии с металлическим железом. Эти результаты показаны на фиг. 2. Эксперименты производились в капсуле с твердой средой в цилиндрическом аппарате, сходном с тем, что описан Бойдом и Ингландом (Boyd, 1962, стр. 152—153; Boyd, England, 1963, стр. 313). Давления от 10 до 30 кбар являются обычными для экспериментов. Давление выше 35 кбар корректировалось сравнением с тщательной работой Бойда и др. (Boyd et al., 1967) по кварц-коэситовому превращению. Исправление выражалось в 2,5 кбар, образцы были запечатаны в железные капсулы, причем газовая фаза отсутствовала.

Три полиморфа FeSiO<sub>3</sub>, синтезированные при высоких давлениях и температурах, закаливались и исследовались при атмосферном давлении и нормальной температуре: ортоферросилит, клиноферросилит и пироксенит, названный ферросилит III. Оптические свойства и размеры элементарной ячейки для этих полиморфов приводятся в таблице.

Ферросилит III обнаружил свою принадлежность к пироксеноидам с повторением девяти тетраэдров SiO<sub>4</sub> в направлении  $c$  (Burnham, 1966). Он находится в образцах, подвергшихся давлению 17—30 кбар и закаленных при температурах на 10—150° ниже солидуса. Однако некоторые образцы реагировали и в этом районе закалки, превращаясь в клиноферросилит или реже в орторомбическую форму, которая быстро переходит в клиноферросилит при атмосферном давлении и нормальной температуре. Предполагается, что ферросилит III и клиноферросилит образовались из другой формы в процессе закалки. По аналогии с энстатитом эта форма, которую нельзя получить закалкой, называется протоферросилитом, но наличие протоферросилита не может быть убедительно доказано.

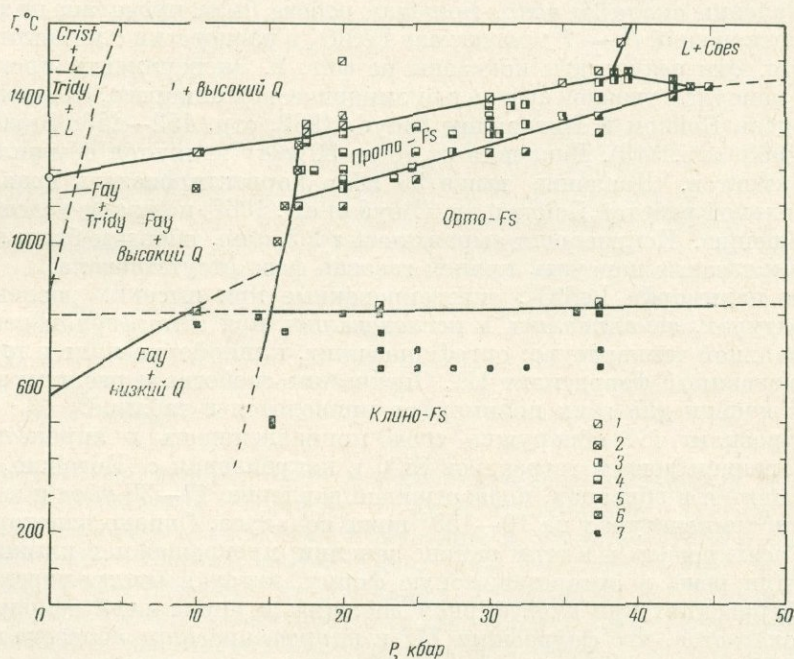
Кривая, разделяющая поля ортоферросилита и клиноферросилита на фиг. 2, была установлена в результате обратной реакции. Но давление в капсульно-цилиндрическом аппарате не было полностью гидростатическим, и всегда имелась скальвающая составляющая. Пробные эксперименты, по-видимому, указывают, что никакой реакции не происходит между этими полиморфами в случае, если давление полностью гидроста-

тично. В настоящее время неясно, или скалывающая составляющая просто ускоряет кинетику реакции, или действительно смещает положение равновесий. Возможно также, что клиноферросилит неустойчив вообще в отсутствие скалывающего стресса. Мы не можем исключить ни одну из этих возможностей в настоящее время, и кривая должна использоваться с осторожностью. Кривая, определенная по этой реакции Акимото и др. (Akimoto et al., 1965), имеет другой наклон, чем на фиг. 2.

Очевидно, что нет полиморфа ферросилита, термодинамически устойчивого при 1 атм. Свободная энергия реакции  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4 + \text{SiO}_2 \rightarrow 2\text{FeSiO}_3$  (ортоферросилит) около +2,1 ккал при  $1000^\circ\text{C}$  и 1 атм. Ассоциация фаялит + кварц находится в самых разнообразных изверженных породах и устойчива при всех давлениях в пределах земной коры.

В пределах исследованного интервала давления ферросилит плавится инконгруэнтно на полиморф кремнезема (кварц или коэсит) + жидкость (содержащая небольшое количество  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) + металлическое железо.

Фиг. 3 показывает кривую плавления фаялита и вюстита, каждый из которых находится в равновесии с металлическим железом в зависимости от давления. Температуры плавления этих фаз зависят и от давления, и от фугативности кислорода. Ассоциация вюстит + железо определяет и поддерживает фугативность кислорода при данных давлении и температуре. Однако эта кривая плавления вюстита в равновесии с металлическим железом моновариантна. Фаялит плавится инконгруэнтно в жидкость, слабо обогащенную  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  + небольшое количество металлического железа. Таким образом, фаялит в закрытом контейнере может плавиться в жидкость,



Фиг. 2.  $P - T$ -диаграмма для валового состава  $\text{FeSiO}_2$  в равновесии с металлическим железом (Lindsley, 1965, стр. 149). «Протоферросилит» не идентифицирован. Жидкость содержит небольшое (но неизвестное) количество  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

$L$  — жидкость;  $Q$  — кварц;  $\text{Coes}$  — коэсит;  $\text{Tridy}$  — тридимит;  $\text{Crist}$  — кристобалит;  $\text{Fay}$  — фаялит;  $\text{Fs}$  — ферросилит; 1 — жидкость + высокий кварц; 2 — фаялит + высокий кварц; 3—4 — прото (?) ферросилит, дающий при закалке клиноферросилит (3) или ферросилит-II; 5 — ортоферросилит; 6 — жидкость + коэсит; 7 — клиноферросилит

Константы	Клиноферросилит	Ортоферросилит	Ферросилит III
$n_x$	$1,764 \pm 0,002$	$1,772 \pm 0,003$	$1,763 \pm 0,002$
$n_y$	$1,767 \pm 0,002$	$1,780 \pm 0,002$	$1,766 \pm 0,002$
$n_z$	$1,792 \pm 0,002$	$1,789 \pm 0,002$	$1,785 \pm 0,002$
$2V_z, ^\circ$	$23 \pm 2$	$58 \pm 5$	$39 \pm 3$
$z \wedge c, ^\circ$	$31 \pm 1$	—	$48 \pm 6$
Оптическая ориентировка	$\perp 010$	—	$\parallel 010$
$a, \text{Å}$	$9,7085 \pm 0,0008$	$18,431 \pm 0,004$	$6,6338 \pm 0,0006$
$b, \text{Å}$	$9,0872 \pm 0,0011$	$9,08 \pm 0,002$	$7,4717 \pm 0,0009$
$c, \text{Å}$	$5,2284 \pm 0,0006$	$5,238 \pm 0,001$	$22,610 \pm 0,002$
$\alpha, ^\circ$	—	—	$115,294 \pm 0,006$
$\beta, ^\circ$	$108,432 \pm 0,004$	—	$80,649 \pm 0,005$
$\gamma, ^\circ$	—	—	$95,423 \pm 0,006$
$V, \text{Å}^3$	$437,6 \pm 0,1$	$876,7 \pm 0,5$	$999,39 \pm 0,24$
$Z$	8	16	18

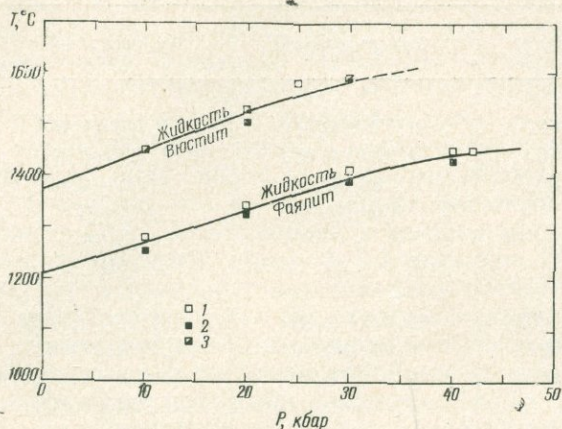
состав которой лежит в ряду  $\text{Fe} - \text{Fe}_2\text{SiO}_4$ , причем фугативность кислорода будет фиксироваться, но не будет поддерживаться ассоциацией фаялит + жидкость + железо при данных давлении и температуре, и кривая плавления будет моновариантной. Необходимо подчеркнуть, что если фугативность кислорода определяется независимо, например, если кислород вполне подвижен, кривая плавления на фиг. 3 уже не будет моновариантной.

Данные на фиг. 2 и 3 сведены на фиг. 4, представляющую собой проекцию для системы  $\text{FeO} - \text{SiO}_2$  в равновесии с металлическим железом. Взаимоотношения двух жидкостей различных составов, обогащенных  $\text{SiO}_2$ , и котектика, которая соответствует давлению выше 1 атм, здесь опускаются. Фазовые отношения для  $\text{SiO}_2$  принимаются большей частью по опубликованным данным. Подчеркивается, что составы бинарны, только если небольшое количество  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в вюстите и жидкости пересчитывается как  $\text{FeO}$ .

Кривая протоферросилит + фаялит = жидкость экспериментально не определялась. Ее положение на фиг. 4 вблизи неинвариантной точки определяется по правилу Скрейнемакера. Она должна лежать ниже кривой протоферросилит = высокотемпературный кварц + жидкость, и ее метастабильное продолжение должно лежать ниже кривой фаялит + высокотемпературный кварц = жидкость.

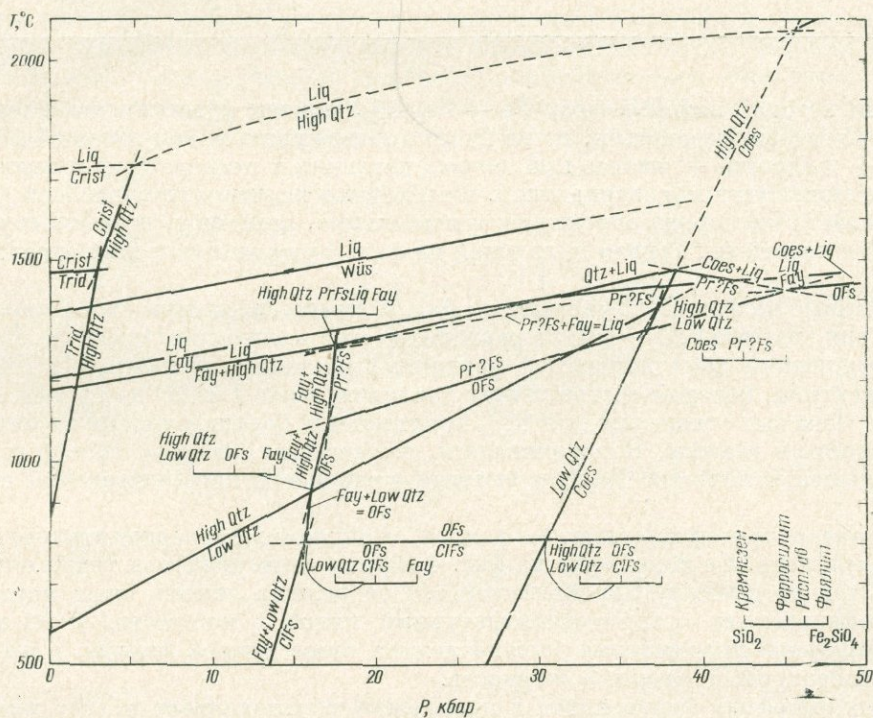
Полиморфизм ферросилита и кремнезема обуславливает то, что много неинвариантных точек на фиг. 4 являются вырожденными. Действительно, точка, при которой высокотемпературный кварц, протоферросилит, жидкость и фаялит сосуществуют (17,5 кбар, 1280° С), является единственной невырожденной неинвариантной точкой на диаграмме. Фиг. 4 показывает все возможные вырожденные равновесия бинарной системы (примеры каждого типа указаны на диаграммах).

Все фазовые равновесия, описанные до сих пор, относились к поверхности насыщения железом, т. е. к равновесиям с металлическим железом. Поверхность, недосыщенная железом, представляет наименее активную поверхность кислорода, при которой данная ассоциация устойчива по крайней мере с одним из окислов или силикатов. Если система становится открытой в отношении кислорода, ассоциация уже не находится на поверхности



Фиг. 3. Кривые плавления вюстита и фаялита (в равновесии с металлическим железом) как функция давления (Lindsley, 1967, стр. 227)

1 — расплавленный; 2 — нерасплавленный; 3 — частично расплавленный



Фиг. 4.  $P - T$ -проекция для части системы  $Fe - O - SiO_2$  в равновесии с металлическим железом. Система бинарна лишь в случае содержания в вюстите небольших количеств  $Fe_2O_3$ , тогда как в жидкости оно целиком восстановлено в  $FeO$  (расчет). Пунктиром обозначены кривые, экспериментально не определенные (длинная линия). Короткие пунктирные линии — метастабильное продолжение моновариантных кривых. В инвариантных точках составы фаз показаны для соединений системы  $Fe_2SiO_4 - SiO_2$  (справа внизу)

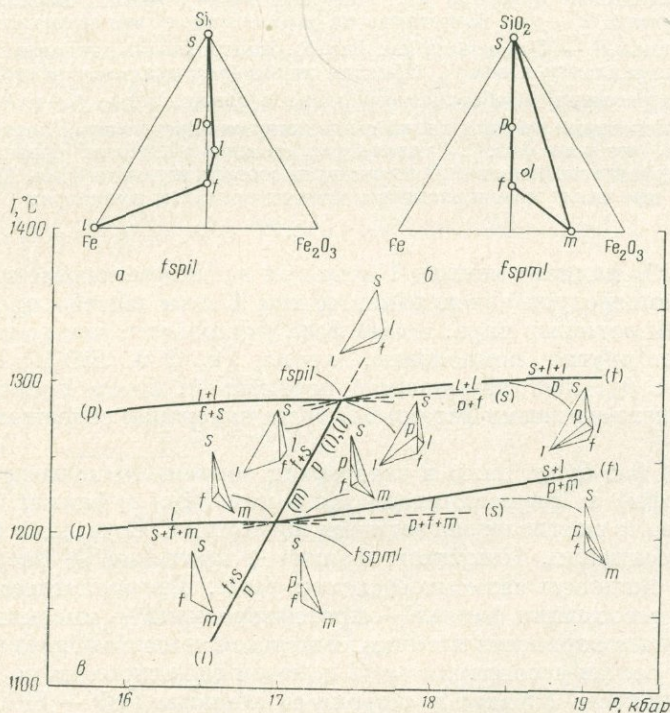
*ClFs* — клшоферросилит; *OFs* — ортоферросилит; *PrFs* — протоферросилит; *Qtz* — кварц, высокий (high) или низкий (low); *Trid* — тридимит; *Crist* — кристобалит; *Coes* — коэсит; *Fay* — фаялит; *Liq* — жидкость; *Wüs* — вюстит. Соотношения полиморфов кремнезема взяты из опубликованных работ (Yoder, 1950; Boyd, England, 1960; Kennedy et al., 1962; Boyd et al., 1967; Cohen, Klement, 1967)

насыщения железом, важной становится фугитивность кислорода как независимая переменная. Система не может больше рассматриваться как бинарная, и взаимоотношения фаз выявляются при изучении системы Fe — O — SiO<sub>2</sub>.

### Система Fe — O — SiO<sub>2</sub>

Соотношения  $T$ ,  $P$  и состава системы Fe — O — SiO<sub>2</sub>, могут быть представлены в четырехмерном пространстве  $P - T - X_1 - X_2$ . Ось состава  $X_1$  может быть представлена как Fe — O, а ось  $X_2$  — как Fe — SiO<sub>2</sub>. Если спроектировать фазовые соотношения от кислорода параллельно оси  $X_1$ , то получится пространственная фигура  $P - T - f_{O_2} - X_2$ ; если же спроектировать параллельно  $X_2$ , то получится фигура  $P - T - f_{O_2}$ .

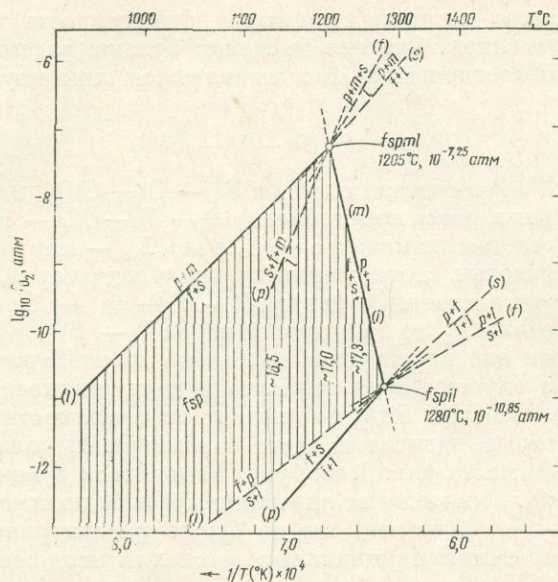
Рассмотрим эти две проекции и несколько их изобарических сечений. Для простоты мы опустим поля гематита и двух жидкостей. Более того, так как составы FeSiO<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub> не зависят от активности кислорода, их полиморфизм также не зависит от этого параметра. И полиморфные соотношения, показанные на фиг. 3, не будут изменяться в зависимости от  $f_{O_2}$ . Мы, следовательно, не примем во внимание эффекты полиморфизма на диаграмме  $P - T - f_{O_2}$ . Наконец, мы не будем рассматривать равновесие с паром, так как сумма парциальных давлений всех веществ в системе



Фиг. 5.  $P - T$ -проекция для части системы Fe — O — SiO<sub>2</sub>.  
Обозначения те же, что и на фиг. 1 (по Lindsley et al., 1968)

$a$  — схематическое представление состава фаз в точке  $fspil$  для соединений системы Fe — Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — SiO<sub>2</sub>, заметим, что  $s$ ,  $p$  и  $f$  лежат на одной прямой;  $b$  — схематическое представление состава фаз в точке  $fspml$ ;  $a$  —  $P - T$ -проекция моновариантных кривых для невариантных точек  $fspil$  и  $fspml$ . Устойчивые ассоциации между каждой парой моновариантных кривых показаны с помощью диаграмм «состав-парагенезис». Кривая  $f + s = p$  вырождается в этой проекции, но в действительности состоит из трех кривых (см. фиг. 6). Кривые  $fpil$  и  $fpml$ , показанные длинным пунктиром, экспериментально не определены; их положение установлено в соответствии с известными положениями других кривых.

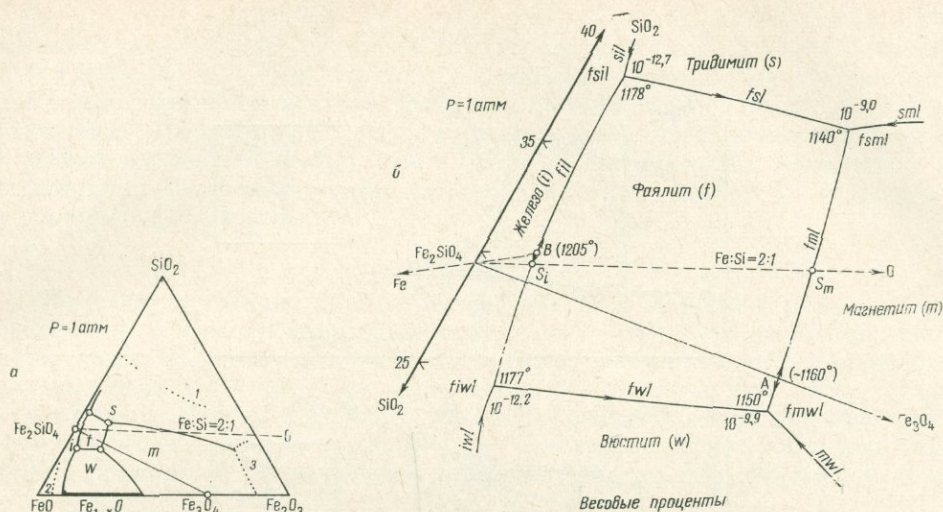
Короткие пунктирные линии — метастабильные части каждой соответствующей моновариантной линии



Фиг. 6. Схематическая проекция части системы Fe — O — SiO<sub>2</sub> параллельная оси давления в сечении  $T - f_{O_2}$ . Некоторые из реакций вдоль моновариантных кривых не были показаны в  $P - T$ -проекции (см. фиг. 5). Заштрихована дивариантная поверхность, строго параллельная оси  $f_{O_2}$ . Каждая линия (вертикальная) в этой плоскости представляет пересечение изобарического плана с поверхностью  $f_{sp}$  в  $P - T - f_{O_2}$ -пространстве; некоторые из этих линий соответствуют определенным давлениям. Обозначения те же, что и на фиг. 1. Символы фаз, стоящие в скобках, обозначают, что в данном моновариантном равновесии отсутствует соответствующая фаза. Метастабильные части моновариантных кривых показаны пунктиром

Fe — O — SiO<sub>2</sub> намного меньше 1 атм при заданном составе и заданных значениях температуры (эксперименты при 1 атм обычно производятся в присутствии водяного пара, но эта фаза учитывается только потому, что она содержит другие компоненты, кроме Fe, O и SiO<sub>2</sub>). Поскольку имеем дело с  $f_{O_2}$  как независимой переменной, будем писать реакции между конденсированными фазами без учета изменения содержания кислорода.

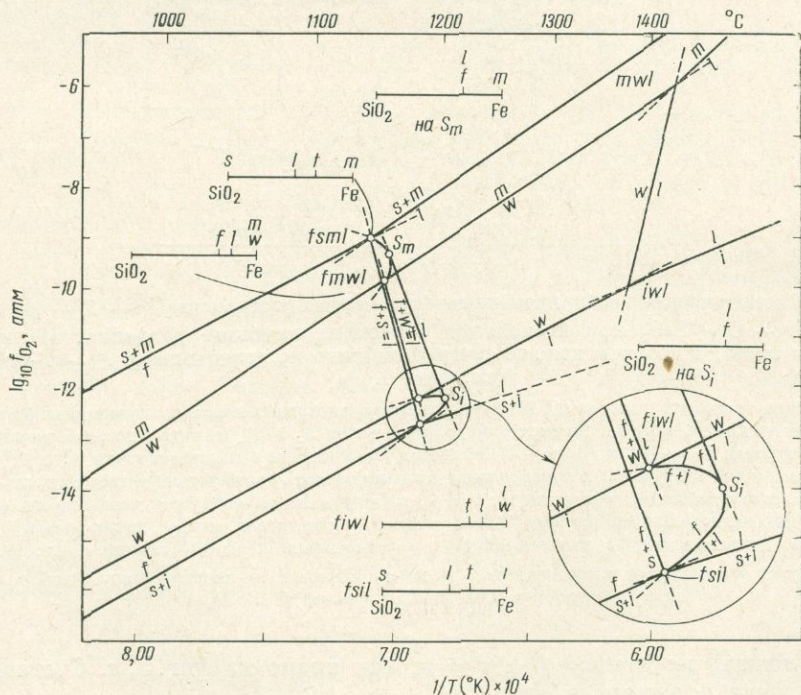
Названия фаз будут даны в следующих сокращениях: кремнезем (любые полиморфы)  $s$ ; ферросилит (любые полиморфы)  $p$ ; фаялит  $f$ ; металлическое железо  $i$ ; вюстит  $w$ ; магнетит  $m$ ; жидкость  $l$ . Сочетания букв представляют ассоциации. Например, фаялит + кремнезем + ферросилит + железо + жидкость записывается так:  $fspil$ . Предполагается, что на фиг. 4 фазы ассоциации фаялит + протоферросилит + высокий кварц + жидкость на поверхности насыщения железом являются бинарными. Действительный состав ассоциации  $fspil$  показан схематически на диаграмме фиг. 5, а. Жидкость  $l$  лежит в стороне от конноды FeO — SiO<sub>2</sub>, но фазы  $s$ ,  $p$  и  $f$  лежат на ней. Расположение этих фаз в тройной системе является результатом вырождения равновесия около неинвариантной точки  $spil$  (см. фиг. 5, в). Моновариантная кривая реакции  $f + l + s = p$  на фиг. 4 распадается на две кривые (см. также фиг. 5, в), хотя они изображаются на одной  $T - P$ -проекции, они соответствуют различным значениям  $f_{O_2}$  и, следовательно, на диаграмме  $P - T - f_{O_2}$  отвечают различным кривым. Вдоль одной из них ассоциация  $fsp$  сосуществует с железом при низкой активности кислорода. Вдоль другой кривой при более высокой  $f_{O_2}$  эта ассоциация находится в равновесии с жидкостью. И, наконец, при дальнейшем повышении  $f_{O_2}$  ассоциация  $fsp$  становится устойчивой с магнетитом и жидкостью, приводя ко второй неинвариантной точке:  $fspil$ . Эта точка



Фиг. 7.  $T - X - f_{O_2}$ -диаграмма при 1 атм

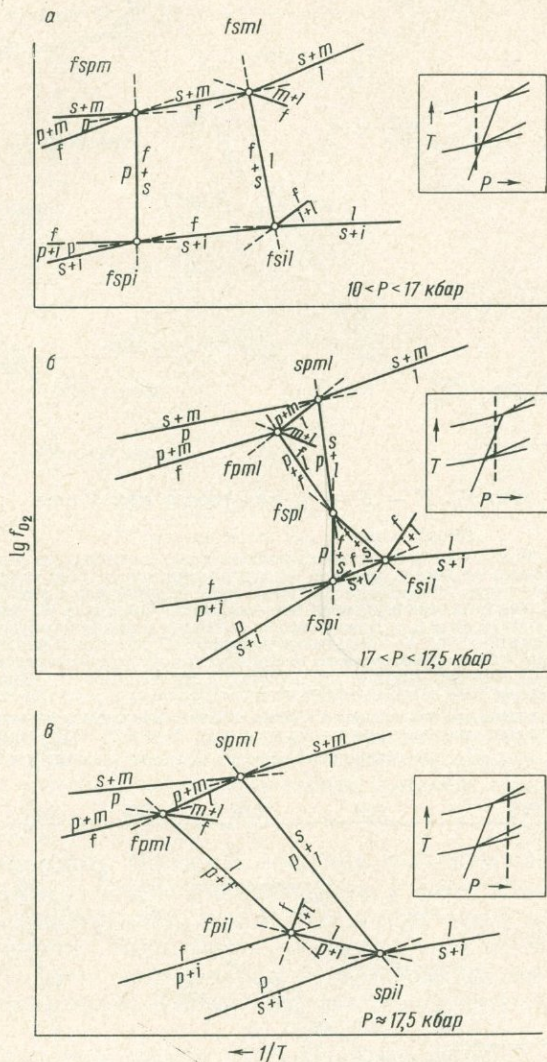
Обозначения те же, что и на фиг. 1

а — подсистема  $FeO - Fe_2O_3 - SiO_2$  показывает ликвидусные соотношения при 1 атм общего давления. Пунктирные кривые являются местами расположения точек всех составов с отношением  $Fe : Si = 2 : 1$ . Точечные линии показывают: границы двух жидких фаз с кремнеземом (1), границы двух жидких фаз с железом (2) и границы магнетит—гематит — жидкость и кремнезем — гематит — жидкость (3); эти кривые относятся к составам (за исключением металлического железа), рассмотренным в статье Муана (Muam, 1955); б — фрагмент площади вблизи поля фаялита на диаграмме 7а с оценками температуры ( $^{\circ}C$ ) и фугитивности кислорода (атм) для четырех изобарически невариантных точек, включая фаялит. Данные по Осборну и Муану (Osborn, Muam, 1960), исключая значение  $f_{O_2}$  для ассоциации  $fiwl$ , которое приводится по Даркену и Джури (Darken, Gurry, 1945). Стрелки показывают направление уменьшения температуры вдоль границ кривых. Двойные стрелки соответствуют максимальным температурам в точках А и В. Точка  $S_i$  и  $S_m$  представляют жидкости вдоль кривых  $fil$  и  $fml$ , где соотношение  $Fe : Si (2 : 1)$  то же, что и в фаялите



Фиг. 8. Разрез  $T - f_{O_2}$  для системы  $Fe - O - SiO_2$

Обозначения те же, что и на фиг. 1. Линии составов показывают относительные составы фаз, спроектированные из точки кислорода на сторону  $Fe - SiO_2$ . Символы фаз, стоящие в скобках, обозначают фазы, которые отсутствуют вдоль каждой изобарически невариантной кривой. На врезке показаны детали соотношений вблизи точек  $fiwl$  и  $fsil$ . Точки  $S_i$  и  $S_m$  являются сингулярными и их положение обсуждается в тексте



Фиг. 9. Схематические изобарические сечения через пространства  $P - T - f_{O_2}$  для системы  $Fe - O - SiO_2$  при нескольких значениях высокого давления. На врезках показано место, в котором каждое сечение выбрано по отношению к  $P - T$ -проекции (см. фиг. 5, а)

Обозначения те же, что и на фиг. 1. Метастабильные части кривых показаны пунктиром. Равновесия с воститом опущены, так как имеются сингулярные точки  $S_i$  и  $S_m$  (которые должны появиться на кривых  $f = i + l$  и  $f = m + l$ ) и кривая  $f = l$ , которая соединяет точки  $S_i$  и  $S_m$   
 а — сечение около 16,5 кбар, которое должно иллюстрировать соотношение в пределах от ~10 до < 17 кбар, точки  $fsml$  и  $fsil$  соответствуют 1 атм, точки  $fspm$  и  $fspi$  отражают устойчивость ферросилита при высоких давлениях, кривая  $f + s = p$  строго параллельна оси  $f_{O_2}$ , точки  $fspm$  и  $fspi$  отражают различные значения  $f_{O_2}$  для кривой  $f + s = p$  (см. фиг. 5, б); б — сечение около 17,3 кбар, иллюстрирует соотношение в пределах от > 17 до < 17,5 кбар; в — сечение около 18 кбар, показывает соотношение при давлении выше 17,5 кбар

может лежать на кривой  $f + s = p$ , как видно на фиг. 5, в. Составы фаз в этой точке показаны на фиг. 5, б.

Три моновариантные соответствующие вырожденному равновесию  $f + s = p$ , раздельно показаны на фиг. 6. Это следующие кривые:  $f + p = s + i$ ;  $f + s = p + l$  и  $f + s = p + m$ .

Интересно рассмотреть взаимоотношения фаз на фиг. 5 и 6 и построить изобарическое сечение пространственной диаграммы  $P - T - f_{O_2}$ . Соот-

пошения температуры, состава и  $f_{O_2}$  для системы Fe — O — SiO<sub>2</sub> изучены при 1 атм (фиг. 7, а, б). На фиг. 8 построено сечение  $T - f_{O_2}$  для этого давления. При более высоком давлении должны наблюдаться сходные соотношения. На диаграммах фиг. 9 выведены изобарические сечения  $T - f_{O_2}$  приблизительно для 16,5, 17,3 и 18 кбар, для того чтобы показать, как изменяются соотношения при низком давлении с ростом  $P$ , ведущего к появлению ферросилита.

### Заключение

Имеется достаточно данных по системе Fe — O — SiO<sub>2</sub> для основных соотношений и построения диаграммы  $P - T - f_{O_2}$ . Выявлены две моновариантные ассоциации, каждая из которых состоит из пяти конденсированных фаз: *fspil* при 17,5 кбар, 1280° С и  $f_{O_2} = 10^{-10,855}$  атм и *fsmil* при 17 кбар, 1205° С и  $f_{O_2} = 10^{-7,25}$  атм. Требуется очень высокое давление для образования ферросилита как стабильной фазы, тогда как парагенезис фаялит + кварц широко устойчив в горных породах земной коры.

### ЛИТЕРАТУРА

- Akimoto S., Fujisawa H., Katsura T. Synthesis of FeSiO<sub>3</sub> pyroxene (ferrosilite) at high pressure.— Proc. Japan. Acad., 1964, 40, 272—275.
- Akimoto S., Katsura T., Syono Y., Fujisawa H., Komada E. Polymorphic transition of pyroxenes FeSiO<sub>3</sub> and CoSiO<sub>3</sub> at high pressure and temperatures.— J. Geophys. Res., 1965, 70, 5269—5278.
- Bowen N. L., Schairer J. F. The system FeO = SiO<sub>2</sub>.— Amer. J. Sci. Ser. 5, 1932, 24, 177—213.
- Boyd F. R. Phase equilibria in silicate systems at high pressures and temperatures. Apparatus and selected results. In «Modern Very High Pressure Techniques». R. H. Wentorf (ed.). Washington, Butterworths, 1962, p. 151—162.
- Boyd F. R., England J. L. The quartz-coesite transition.— J. Geophys. Res., 1960, 65, 749—756.
- Boyd F. R., England J. L. Effect of pressure on the melting of diopside, CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, and albite, NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, in the range up to 50 kilobars.— J. Geophys. Res., 1963, 68, 311—323.
- Boyd F. R., Bell P. M., England J. L., Gilbert M. C. Pressure measurement in single-stage apparatus.— Annual Rept. Dir. Geophys. Lab. Carnegie Inst. Washington Year Book, 1967, 65, 410—414.
- Burnham C. W. Ferrosilite.— Annual Rept. Dir. Geophys. Lab.— Carnegie Inst. Washington Year Book, 64, 1965, 202—204.
- Burnham C. W. Ferrosilite III: A triclinic pyroxenoid-type polymorph of ferrous metasilicate.— Science, 1966, 154, 513—516.
- Cohen L. H., Klement W. Jr. High-low quartz inversion: determination to 35 kilobars.— J. Geophys. Res., 1967, 72, 4245—4251.
- Darken L. S., Gurry R. W. The system iron-oxygen. I. The wüstite field and related equilibria.— J. Amer. Chem. Soc., 1954, 67, 1398—1412.
- Darken L. S., Gurry R. W. The system iron-oxygen. II. Equilibrium and thermodynamics of liquid oxide and other phases.— J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 798—816.
- Eugster H. P., Wones D. R. Stability relations of the ferruginous biotite, annite.— J. Petrol., 1962, 3, 82—125.
- Kennedy G. C., Wasserburg G. J., Heard H. C., Newton R. C. The upper three-phase region in the system SiO<sub>2</sub> = H<sub>2</sub>O.— Amer. J. Sci., 1962, 260, 501—521.
- Lindsley D. H. Ferrosilite.— Annual Rept. Dir. Geophys. Lab.— Carnegie Inst. Washington Year Book, 1965, 64, 148—149.
- Lindsley D. H. Pressure-temperature relations in the system FeO — SiO<sub>2</sub>.— Annual Rept. Dir. Geophys. Lab.— Carnegie Inst. Washington, 1967, Year book, 65, 226—230.
- Lindsley D. H., Davis B. T. C., MacGregor I. D. Ferrosilite (FeSiO<sub>3</sub>): Synthesis at high pressures and temperatures.— Science, 1964, 144, 73—74.
- Lindsley D. H., Speidel D. H., Nafziger R. H.  $P - T - f_{O_2}$  relations for the system Fe — O — SiO<sub>2</sub>.— Amer. J. Sci., 1968.
- Muan A. Phase equilibria in the system FeO — Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — SiO<sub>2</sub>.— Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Metallurg. Eng., 1955, 203, 965—976.
- Osborn E. F. Muan A. Phase equilibrium diagrams of oxide systems, Plate 6. The system FeO — Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — SiO<sub>2</sub>. Columbus, American Ceramic Foundation, 1960.
- Richardson H. M., Ball F., Rigby G. R. Minerals identified during research on refractories.— Trans. Internat. Ceram. Congr. Paris, 1952, 173—177.
- Yoder H. S., Jr. High-low quartz inversion up to 10,000 bars.— Trans. Amer. Geophys. Union, 1950, 31, 827—835.

А. А. МАРКУШЕВ

*Институт физики твердого тела АН СССР, Москва*

## ТЕПЛОЕМКОСТЬ, ЭНТРОПИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ В МИНЕРАЛАХ

В работе дается обобщение данных по теплоемкости и энтропии минералов с целью выявления зависимости этих величин от состава, структуры и характера химических связей между атомами. При этом использовались оригинальные работы и сводки термодинамических свойств минералов (Краткий справочник физико-химических величин, 1967; Третьяков, 1967; Wagman et al., 1966; Handbook of Physical Constants, 1966; Верятин и др., 1965; Бабушкин и др., 1965; Уикс, Блок, 1965; Лстников, 1965; Weller, King, 1963; Robie, Stout, 1963; Robie, 1962; Гурвич и др., 1962; Kelley, King, 1961; King, Weller, 1961; Николаев, Доливо-Добровольский, 1961; Kubaschewski, Evans, 1958; Gottshal, 1958; Rossini et al., 1952; Kelley, 1950.

Данные по структуре, рентгеновским и инфракрасным спектрам минералов, ионным и ионно-атомным радиусам элементов заимствованы из работ Полинга (Pauling, 1960), У. Л. Брэгга и Г. Ф. Кларингбулла (1967), Н. В. Белова (1961), Д. П. Григорьева (1962), В. И. Лебедева (1967), И. И. Плюсниной (1967), Р. Л. Баринского и В. И. Нефедова (1966), В. С. Урусова (1967), Н. Н. Дрозина (1967), А. С. Поваренных (1956, 1957), Т. Коттрелла (1956) и др.

### Общие закономерности изменения теплоемкости и энтропии минералов

Первое фундаментальное обобщение данных по теплоемкости твердых тел было сделано еще в прошлом веке Дюлонгом и Пти, которые обнаружили, что теплоемкость (количество тепла, потребное для нагревания 1 г вещества на 1°) уменьшается с увеличением атомного веса элементов. Исходя из этого, они полагали, что произведение теплоемкости на атомный вес (атомная теплоемкость) есть величина почти постоянная, близкая к  $C_v = 6$  ( $C_p \approx 6,3$ ). Но фактически эта величина близка к верхнему пределу атомной теплоемкости твердых тел (имеется очень немного веществ, стандартная теплоемкость на которых существенно ее превышает: щелочные металлы и др.), тогда как у большинства веществ она значительно ниже. Это относится не только к простым, но и к сложным по составу минералам, атомная теплоемкость которых рассчитывается как произведение теплоемкости на молекулярный (точнее формульный) вес, поделенное на число атомов. В общем стандартная атомная теплоемкость твердых веществ изменяется в очень широких пределах от  $C_p = 7,42$  (цезий) до  $C_p = 1,46$  (алмаз), определяясь прежде всего характером связей между атомами (их энергией и другими особенностями), что находит выражение в упругих свойствах кристаллов (частотах колебаний и др.). В газах атомная или молярная теплоемкость обусловлена поступательным и вращательным движениями молекул, и только незначительная ее составляющая связана с низкочастотными колебаниями. Но в твердых химических соеди-

нениях подавляющая часть атомной или молярной теплоемкости обусловлена колебаниями с низкими частотами. Переход вещества из газообразного в твердое состояние сопровождается исчезновением в нем поступательного и свободного вращательного движения частиц и усилением колебаний, частоты которых у твердых тел значительно ниже, чем у газообразных. Теоретический расчет теплоемкости твердых тел, основанный на термических колебаниях атомов в решетке, разработан недостаточно и обычно основывается на некоторых простейших моделях. В теории А. Эйнштейна, которым впервые был введен квантово-статистический метод расчета теплоемкости, колебания в кристаллах сведены к некоторой средней частоте, зависящей от природы твердого тела, которой и определяется атомная теплоемкость  $C_v = 3E(\theta_E/T)$ , где  $\theta_E$  — величина, связанная с частотой колебаний следующим образом:

$$\theta_E = \frac{h \cdot \nu}{k} = 4,80 \cdot 10^{-11} \cdot \nu;$$

$h$  — постоянная Планка ( $h = 6,624 \cdot 10^{-27}$  эрг·сек);  $k$  — постоянная Больцмана, равная  $R$ , поделенной на число Авогадро  $N = 6,023 \cdot 10^{23}$ ;  $k = R/N = 1,380 \cdot 10^{-6}$  эрг·град $^{-1}$ .  $\theta_E$  выражается в градусах и часто называется характеристической температурой Эйнштейна. Вместо частоты, имеющей размерность обратной секунды (сек $^{-1}$ ), нередко используются волновые числа  $\nu'$ , имеющие размерность обратного сантиметра (см $^{-1}$ ). Эти величины связаны между собой и с длиной волны  $\lambda$  следующими соотношениями (Кросс, 1961):  $\nu^{сек^{-1}} = c/\lambda$ ;  $\nu' \text{ см}^{-1} = 1/\lambda$ ;  $\nu \text{ сек}^{-1} = c \cdot \nu', \text{ см}^{-1}$ , где  $c$  — скорость света. Длина волны может выражаться в микронах или ангстремах (в  $1 \text{ мк} 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ , или  $10^{-4} \text{ \AA}$ ). Характеристическая температура выражается через волновое число следующим образом:  $\theta = hc/k \cdot \nu' = 1,4384 \cdot \nu'$ . Для многих твердых тел расчет теплоемкости, исходя из предпосылок Эйнштейна, не дает должной сходимости с экспериментальными данными, особенно в низкотемпературной области. Это привело к видоизменениям расчетных формул, в которые стали вводиться не одна, а несколько частот колебательного движения. Так, в уравнении Нернста и Линдемана учитываются две характеристические частоты, одна из которых вдвое больше другой, что привело к такому выражению теплоемкости:  $C_V = 1,5 E(\theta/T) + 1,5 E(\theta/2T)$ .

По представлению Дебая, возможные в кристалле  $3 N_0$ -колебательных степеней свободы распределены по некоторому спектру частот от 0 до максимальной величины, которая отличается от эйнштейновской средней частоты множителем  $4/3$ , т. е.  $\nu = 4,3 \cdot \nu_{\text{эйн}}$ . Теплоемкость в расчете на 1 атом определяется по Дебаю уравнением:  $C_v = 3RD(T/\theta)$ .  $D(T/\theta)$  с ростом температуры или снижением  $\theta$  (или частоты колебаний  $\nu$ ) приближается к 1. Расчеты теплоемкости по уравнениям Дебая и Эйнштейна дают близкие результаты при средних и высоких температурах, но в низкотемпературной области (вблизи 0° К) уравнение Дебая, приобретающее такую форму:  $C_v = 233,782 R \cdot (T/\theta)^3 = \alpha T^3$ , лучше соответствует экспериментальному материалу.

Согласно квантово-статистической теории предельным значением теплоемкости твердых тел является величина  $3R$ , что выражается эмпирическим правилом Дюлонга и Пти ( $C_v = 5,96 \text{ кал/град}$ ). Поэтому классическая теория не в состоянии объяснить высокую теплоемкость ряда веществ, например щелочных металлов (цезий  $C_{p_{\text{cs}}}^0 = 7,42$ ; рубидий  $C_{p_{\text{rb}}}^0 = 7,17$ ; калий  $C_{p_{\text{ks}}}^0 = 7,07$ ; натрий  $C_{p_{\text{ns}}}^0 = 6,75$ ), некоторых соединений металлов с галогенидами ( $\text{NaI} = C_{p_{\text{ns}}}^{\text{am}} = 6,49$ ;  $\text{AgI} = C_{p_{\text{ns}}}^{\text{am}} = 6,50$ ;  $\text{LiI} = C_{p_{\text{ns}}}^{\text{am}} = 6,5$ ), сульфидов щелочных металлов ( $\text{Na}_2\text{S} = C_{p_{\text{ns}}}^{\text{am}} = 6,77$ ). Как подчеркивалось в статье Р. Л. Мюллера (1954), характеристические температуры, необходимые для квантово-статистических расчетов, невозможно

с достаточной точностью определить на основании одних данных химического состава и структуры соединений в твердом состоянии. Экспериментально-теоретическая разработка этого вопроса на основе данных по инфракрасным спектрам и спектрам комбинационного рассеяния сопряжена с еще не преодоленными трудностями, связанными с анализом далекой инфракрасной области спектра. Поэтому практически для определения характеристических температур или частот колебаний требуется предварительное экспериментальное определение теплоемкости, что ограничивает значение этих методов задачами экстраполяции. В работах Р. Л. Мюллера (1954, 1960) намечаются некоторые направления дальнейшего развития теории теплоемкости твердых тел, важные для минералогии. Они основываются на том, что низкочастотные колебания у твердых тел при комнатной температуре легко реализуются и подчиняются условию равного распределения термической энергии по степеням свободы. Равное распределение достигается при условии, что волновое число соответствующих колебаний не превышает  $kT/hc = 208 \text{ см}^{-1}$ , т. е. длина волны их больше 48 мк. В твердом теле возможно достаточно четкое разграничение двух групп степеней свободы с частотами: 1)  $\nu \leq kT/h$ , участвующими в равном распределении, 2),  $\nu \geq kT/h$ , выключенными из распределения термической энергии. Соответственно теплоемкость определяется выражением:  $C_v = nR \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ , где  $n$  — число низкочастотных степеней свободы молекулы, соответствующей химической формуле минерала;  $R = 1,987 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ .  $n = n_0 - P$ , где  $n_0$  — общее число степеней свободы;  $P$  — число замороженных низкочастотных колебательных степеней свободы, выключенных из распределения термической энергии. При наличии в формуле минерала  $N$  атомов  $n_0 = 3N$  и  $n = 3N - P$ ,  $C_v = R \cdot n = R(3N - P)$  или для теплоемкости при постоянном давлении:  $C_p = 1,07 Rn = 1,07R \cdot (3N - P) \cong 2,1(3N - P)$ .

По этой формуле соединения, характеризующиеся ионными или чисто металлическими химическими связями между атомами, для которых  $P = 0$ , должны обладать теплоемкостью  $C_p = 2,1(3N - P) = 6,3N$ . Например, для йодидов щелочных металлов экспериментальные данные ( $\text{LiI} - C_{p_{298}}^0 = 13,0$ ;  $\text{NaI} - C_{p_{298}}^0 = 12,98$ ;  $\text{CsI} - C_{p_{298}}^0 = 12,40$ ) расходятся с вычисленными значениями в пределах точности экспериментального измерения теплоемкости.

Минералы, связи между атомами в которых в стандартных условиях являются чисто ионными, представляют большую редкость. Встречаются преимущественно смешанные ионно-ковалентные связи. Ковалентные связи атомов более жесткие по сравнению с ионными или металлическими связями, они легче подвергаются «замораживанию». Поэтому ковалентные соединения должны обладать более низкой теплоемкостью. Примером ковалентного соединения может служить алмаз ( $C_p = 1,46$ ), в структуре которого каждый атом углерода находится в четверной координации, окружаясь четырьмя другими атомами, тетраэдрически расположенными на расстоянии 1,54 Å один от другого. Характеристические дебаевские частоты колебаний ковалентных соединений приблизительно на порядок выше частот колебаний минералов с ионным или металлическим характером связи между атомами ( $\nu \cdot 10^{-12} \text{ сек}^{-1}$ ): 40,21 (алмаз), 3,71 (KBr), 4,82 (KCl), 5,88 (NaCl), 0,88 (Cs), 1,21 (Rb), 2,09 (K), 3,60 (Na).

По рентгеноструктурным данным, минералы подразделяются на однородные гомодесмические соединения, в которых не намечается достаточно четкого разграничения связей по типам (самородные элементы, галогениды, многие сульфиды и окислы), и гетеродесмические соединения, в которых выявляются координационно-валентные группировки атомов, или изолированные (сульфаты, карбонаты, гидроокислы, ортосиликаты) или образующие цепочки, ленты, слои и каркасные построения (пироксены, амфиболы, слюды, полевые шпаты и др.). Атомная теплоемкость гомодес-

мических существенно ионных и металлических соединений значительно выше, чем у гетеродесмических соединений и соединений с однородными гомеополлярными связями. В гетеродесмических соединениях в значительной мере замороженными являются степени свободы колебательного движения атомов, образующих комплексные ионы. Связь атомов в комплексных ионах не является электростатической, и атомы кислорода в них, прочно связанные с центральным атомом, примыкают друг к другу более плотно, чем это определялось бы расстоянием между их центрами при электростатической связи (2,8 Å). Соответственно и связи атомов кислорода с центральным атомом значительно короче суммы их ионных радиусов. Так, в кремнекислородном тетраэдре длина связи кремний — кислород составляет 1,59—1,65 Å, тогда как сумма ионных радиусов  $R_{Si} + R_O = 0,41 + 1,40 = 1,81$  Å; в сульфатном ионе — 1,49 Å (сумма ионных радиусов 1,69 Å) и т. д. Число  $P$ , приходящееся на изолированный комплексный ион, определяется в первом приближении координационным числом его центрального атома.

Соответственно,  $P = 3$  для комплексных ионов, образующих плоские треугольники:  $(CO_3)^{2-}$ ,  $(BO_3)^{3-}$  и др.;  $P = 4$  для комплексных ионов тетраэдрического строения:  $(SO_4)^{2-}$ ,  $(PO_4)^{3-}$ ,  $(SiO_4)^{4-}$ ,  $(CrO_4)^{2-}$ ,  $(MnO_4)^{-}$ ,  $(ClO_4)^{-}$  и др.

Эти группы атомов имеют избыточные заряды и взаимодействуют с металлическими ионами решетки, в результате чего возникают связи, которые в зависимости от природы металла могут носить как ионный, так и ковалентный характер. В последнем случае число  $P$  при расчете теплоемкости,  $C_p = 2,1(3N - P)$ , должно быть соответственно увеличено. Исходя из представлений о чисто ионных или существенно ковалентных связях металлов с комплексными ионами, Р. Л. Мюллер (1954) подсчитывает максимальные и минимальные значения числа  $P$  в расчетной формуле теплоемкости:  $MEO_4 - P = 4-8$ ;  $M_2EO_4 - P = 4-12$ ;  $M_2(EO_4)_3 - P = 12-20$ ;  $M(EO_4)_2 - P = 8-12$ ;  $MEO_3 - P = 3-7$ ;  $M_2EO_3 - P = 3-7$ ;  $M(EO_3)_2 - P = 6-10$  и др. В кристаллических структурах метасиликатов и алюмосиликатов ковалентно связанные многоатомные цепи, ленты, слои и пространственные решетки также могут рассматриваться как комплексные протяженные ионы, число жестких связей в которых равняется сумме произведений чисел атомов кремния и алюминия, помноженных на их валентности:  $P = 4N_{Si} + 3N_{Al}$ .

Исходя из этого, по формуле  $C_p = 2,1(3N - P)$  рассчитываются теплоемкости метасиликатов и алюмосиликатов:  $MSiO_3$ ,  $M_2SiO_3$ ,  $M_2SiO_5$ ,  $M_3SiO_5$  (пироксены, сфен и др.) —  $P = 4$ ;  $MSi_2O_5$ ,  $M_2Si_2O_5$  —  $P = 8$ ;  $MAI_2Si_2O_8$  (анортит, берилл и др.) —  $P = 14$ ;  $MAISi_3O_8$  (ортотлаз, альбит и др.) —  $P = 15$ ;  $M_3Al_2Si_3O_{12}$  (гранат и др.) —  $P = 18$ ;  $MAISi_4O_{10}$  (петалит и др.) —  $P = 19$ . Более низкая теплоемкость многих минералов относительно этих вычисленных значений обуславливается образованием дополнительных жестких связей комплексных радикалов с металлическими ионами решетки. Например, для метасиликатов типа  $MSiO_3$  нижний предел теплоемкости вычисляется при  $P = 6$ :  $C_p = 2,1(3N - 6) = 18,9$ . Следовательно, теплоемкость реальных минералов этой группы должна варьировать, по Р. Л. Мюллеру, в пределах  $C_p = 18,9$  (при  $P = 6$ ) —  $C_p = 23,1$  (при  $P = 4$ ) в зависимости от характера связей металлов с кремнекислородными радикалами цепочечного строения.

Посмотрим, в какой мере эти пределы соответствуют экспериментальному материалу. Теплоемкость сульфатов щелочных металлов  $M_2SO_4$  практически постоянна (изменяется в очень узких пределах  $C_p^0_{p,18} = 31,0 - 31,4$ ). Но расчет, исходя из  $P = 4$ ,  $C_p = 2,1(3N - 4) = 35,7$  дает завышенные результаты. Сульфаты двухвалентных металлов образуют ряд возрастающей теплоемкости, который сопоставляется с расчетными предельными

значениями теплоемкости следующим образом: нижний предел при  $P = 8$ ,  $C_p = 2,1 (3N - 8) = 21,0$ ;  $MgSO_4 (23,0)$ ,  $0,5KAlSi_3O_8 (23,1)$ ,  $CaSO_4 (23,8)$ ,  $MnSO_4 (24,0)$ ,  $FeSO_4 (24,0)$ ,  $CdSO_4 (24,0)$ ,  $BaSO_4 (24,0)$ ,  $CuSO_4 (24,1)$ ,  $PbSO_4 (24,7)$ .

Для ортосиликатов рассчитываются иные пределы изменения теплоемкости:  $M_2SiO_4 - P = 12-4$ ,  $C_p = 18,9-35,7$  — соответствующие экспериментальным данным;  $Be_2SiO_4 - C_p = 22,8$ ;  $Mg_2SiO_4 - C_p = 28,2$ ;  $CaMgSiO_4 - C_p = 29,6$ ;  $Ca_2SiO_4 - C_p = 30,7$ ;  $Mn_2SiO_4 - C_p = 31,7$ ;  $Fe_2SiO_4 - C_p = 31,8$ ;  $Pb_2SiO_4 - C_p = 34,0$ .

Для метасиликатов  $MSiO_3$  вычисляются при  $P = 6-4$  пределы  $C = 18,9-23,1$ . Экспериментальные значения теплоемкости следующие:  $MgSiO_3 - C_p = 19,6$ ;  $0,5 CaMgSi_2O_6 - C_p = 19,9$ ;  $CaSiO_3 - C_p = 20,4$ ;  $MnSiO_3 - C_p = 20,7$ ;  $PbSiO_3 - C_p = 21,5$ . Даже в метасиликате свинца (наиболее высокотеплоемком из перечисленных соединений) верхний предел теплоемкости еще далеко не достигается, так что весь ряд как бы смещен к нижнему пределу теплоемкости. Кроме того, необходимо вычисление теплоемкости конкретных минералов. Но ни теория Р. Л. Мюллера, ни другие теории не дают такой возможности. Требуются новые подходы и методы. Они могут быть выработаны на пути детального анализа структуры и специфических особенностей химических связей в минералах. Здесь мы рассмотрим лишь некоторые из них, причем исключительно в порядке постановки.

Большое значение в познании природы химических связей в минералах имеет расчет эффективных зарядов атомов, впервые осуществленный Брегом (1926—1929 гг.) и получивший развитие в последующих спектроскопических исследованиях. Обстоятельное рассмотрение этого вопроса содержится в работах Р. Л. Баринского и В. И. Нефедова (1966), В. С. Урусова (1967) и др. Эффективные заряды элементов в соединениях оцениваются по экспериментальным смещениям  $K_{1,2}^{\alpha}$  — дублета в рентгеновском спектре рассматриваемого элемента относительно теоретических оценок смещений при полной ионизации. По расчету В. С. Урусова (1967), эффективные заряды элементов в силикатах характеризуются следующими цифрами:  $SiO_2$  (кремний + 1,4);  $MgSiO_3$  (кремний + 1,4; магний + 1,0);  $Na_2SiO_3$  (кремний + 1,38; натрий + 0,85);  $KAlSi_3O_8$  (алюминий + 1,02; кремний + 1,37);  $CaAl_2Si_2O_8$  (алюминий + 1,02; кремний + 1,34);  $Fe_3Al_2Si_6O_{18}$  (алюминий + 1,20; кремний + 1,40) и др.

В табл. 1 приводятся эффективные заряды элементов в различных типах химических соединений по Р. Л. Баринскому и В. И. Нефедову (1966). Они расходятся с оценками этих величин, даваемых В. С. Урусовым, что связано с неодинаковым определением теоретического смещения  $\Delta E_{k\alpha 1,2}$  при полной ионизации элементов. Расхождение показывает, что точность определения эффективных зарядов элементов в минералах невелика. Согласно Р. Л. Мюллеру теплоемкость минералов тем значительнее, чем больше в химических соединениях доля ионной связи, и, следовательно, она должна находиться в прямой зависимости от эффективных зарядов элементов, составляющих минерал. Обозначим символом  $Q$  валентность атома, т. е. его заряд, максимально возможный в данном соединении,  $q$  — эффективный или реальный заряд. Разность  $Q - q$  представляет заряд атома, который является неэффективным, не получившим реализации в соединении. В этих обозначениях общая ковалентность минерала характеризуется суммой абсолютных значений  $Q - q$  атомов  $\sum_1^N (Q - q)_i$ . В первом приближении можно полагать ее соответствующей числу замороженных степеней свободы низкочастотных колебаний  $P = \sum_1^N Q - q$ , определив теп-

Таблица 1

Заряды атомов  $q$  в соединениях и величина  $\Delta E_{k\alpha_{1,2}}$  по Р. Л. Баринскому и В. И. Нефедову (1966)

Соединение	Атом	$\Delta E_{k\alpha_{1,2}}$ эв	Эффективный заряд $q$	Соединение	Атом	$\Delta E_{k\alpha_{1,2}}$ эв	Эффективный заряд $q$
NaF	Na	0,07	0,58	Mg <sub>2</sub> Si	Mg	0,05	0,28
NaCl	Na	0,11	0,92	AlF <sub>3</sub>	Al	0,52	2,0
Na(OH)	Na	0,08	0,67	AlCl <sub>3</sub>	Al	0,48	1,90
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	Na	0,09	0,75	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al	0,36	1,53
	Si	0,58	1,92	Al(OH) <sub>3</sub>	Al	0,38	1,59
Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Na	0,10	0,83	Al <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Al	0,27	1,26
	P	0,85	2,11	Be <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>18</sub>	Al	0,39	1,62
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Na	0,12	1,00		Si	0,60	1,97
	S	1,18	2,34	KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	Al	0,31	1,38
Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub>	Na	0,04	0,33		Si	0,57	1,89
Na <sub>2</sub> S	Na	0,09	0,75	CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	Al	0,26	1,23
MgF <sub>2</sub>	Mg	0,25	1,30		Si	0,54	1,80
Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Mg	0,19	1,05	Na <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Al	0,23	1,14
MgCl <sub>2</sub>	Mg	0,30	1,50	SiS <sub>2</sub>	Si	0,50	1,69
MgO	Mg	0,18	1,01	SiO <sub>2</sub>	Si	0,60	1,97
Mg(OH) <sub>2</sub>	Mg	0,21	1,13	SiC	Si	0,25	0,91
MgCO <sub>3</sub>	Mg	0,20	1,09	ZrSiO <sub>4</sub>	Si	1,49	1,67
MgSiO <sub>3</sub>	Mg	0,18	1,01	(Mg, Fe) <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	Si	0,45	1,55
MgSO <sub>4</sub>	Mg	0,22	1,17	CaMgSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	Si	0,55	1,83
MgS	Mg	0,19	1,05	KAl <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	Si	0,54	1,80
Mg <sub>2</sub> C	Mg	0,06	0,34	Al <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> (F, OH) <sub>2</sub>	Si	0,60	1,97

теплоемкость минерала следующим образом:  $C_p = 2,1(3N - P) = 2,1[3N -$

$-\sum_1^N (Q - q)_i]$ . Например, для фторида натрия (NaF), исходя из данных  $q_{Na} =$

$= 0,6$ ,  $Q_{Na} = 1,0$ ,  $q_F = -0,6$ ,  $Q_F = 1,0$ , получаем  $P = \sum_1^N (Q - q)_i = 0,4 + 0,4 =$

$= 0,8$ ;  $C_p = 2,1(3N - 0,8) = 10,9$  кал. Хлорид натрия NaCl (галит) характеризуется иным эффективным зарядом натрия  $q_{Na} = 0,9$ , соответствующим более высокой теплоемкости этого минерала:  $C_p = 2,1(3N - 0,2) = 12,2$  кал. Полученные расчетные цифры близки экспериментальным определениям теплоемкости: NaF —  $C_{p_{298}}^0 = 11,0$ ; NaCl —  $C_{p_{298}}^0 = 12,14$ . Аналогично рассчитана теплоемкость других минералов. Результаты приведены в табл. 2, в которой для сравнения указаны и экспериментальные значения теплоемкости.

Удовлетворительная в общем сходимость цифр свидетельствует в пользу предположения Р. Л. Мюллера об обратной зависимости теплоемкости соединений от их суммарной ковалентности. Но эта зависимость не является универсальной. В разнообразных соединениях, приведенных в табл. 2, наибольшее соответствие наблюдается в данных по кислородным соединениям, тогда как эффективные заряды металлов в соединениях с серой (сульфидах и сульфатах), по вычислениям Р. Л. Баринского и В. И. Нефедова, не соответствуют высокой экспериментальной теплоемкости этих соеди-

Таблица 2

Сравнение теплоемкости минералов, рассчитанной по эффективным зарядам атомов, и экспериментальной теплоемкости

Минерал	Атом	$q$	$P = \sum_1^N (Q - q)_i$	$C_{p_{298}}$ (расчетн.)	$C_{p_{298}}$ (эксперим.)
NaF	Na	0,6	0,8	10,9	11,0
NaCl	Na	0,9	0,2	12,2	12,14
MgF <sub>2</sub>	Mg	1,3	1,4	15,9	14,72
MgCl <sub>2</sub>	Mg	1,5	1,0	16,8	17,04
MgS	Mg	1,05	1,9	8,6	—
Na <sub>2</sub> S	Na	0,75	1,0	16,8	20,3
SiO <sub>2</sub>	Si	2,0	4,0	10,5	10,62
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al	1,5	6,0	18,9	18,88
NaOH	Na	0,7	2,6	13,4	14,2
Mg(OH) <sub>2</sub>	Mg	1,0	6,0	18,9	18,4
Al(OH) <sub>3</sub>	Al	1,6	8,8	25,6	25,2
MgSO <sub>4</sub>	Mg	1,2			
	S	(3,0)	7,6	21,9	23,0
MgCO <sub>3</sub>	Mg	1,1			
	C	(1,8)	6,2	18,6	18,05
MgSiO <sub>3</sub>	Mg	1,0			
	Si	2,0	6,0	18,9	19,6
(Mg, Fe) <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	Mg	1,0			
	Fe	(1,3)	7,4	29,6	~30
	Si	(2,0)			
CaMgSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	Ca	(1,3)			
	Mg	1,0	11,4	39,1	39,8
	Si	2,0			
KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	K	(0,9)			
	Al	1,4	16,0	48,3	48,62
	Si	1,9			
H <sub>2</sub> KAl <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	K	(0,9)			
	Al	1,2	27,0	75,6	76,8
	Si	2,0			
CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	Ca	(1,3)			
	Al	1,3	16,6	47,0	49,5
	Si	1,9			

нений. Например, эффективный заряд натрия в Na<sub>2</sub>S:  $q_{Na} = 0,75$ , тогда как экспериментальная теплоемкость этого соединения ( $C_{p_{298}}^0 = 20,3$  кал) превышает теоретическое максимальное значение для трехатомных кристаллических веществ с чисто ионным характером связи между атомами. Заряд магния в моносульфиде MgS  $q_{Mg} = 1,05$ , но теплоемкость этого соединения ( $C_{p_{298}}^0 \sim 10$  кал) соответствует более высокому заряду магния  $q_{Mg}$ . Возможно, расхождение будет еще значительнее с переходом к селенидам и теллуридам: MO — MS — MSe — MTe, M<sub>2</sub>O — M<sub>2</sub>S — M<sub>2</sub>Se — M<sub>2</sub>Te и др. Эти ряды соответствуют возрастанию кислотных свойств окислов (величины рК кислот убывают в порядке: H<sub>2</sub>O — рК = 16, H<sub>2</sub>S — рК = 7, H<sub>2</sub>Se — рК = 4, H<sub>2</sub>Te — рК = 3), что принято связывать с тенденцией ослабления связей протона или металла с атомами увеличивающегося раз-

мера (Сиенко и др., 1968, стр. 174). Например, стандартная энтальпия образования ( $\Delta H_{298}^0$ ) соединений свинца с переходом от окислов к теллуридам уменьшается в 3 раза (в ккал): PbO — 52,4, PbS — 22,5, PbSe ~ 19, PbTe — 16,9. Аналогичны соотношения в рядах галогенидов: MF — — MCl — MBr — MI и др., в которых с увеличением размера и кислотных свойств аниона значительно снижаются энергия и силовая постоянная химических связей. Можно полагать, исходя из величин электроотрицательности элементов (Pauling, 1960), что ионность связей понижается с увеличением размера анионов, но имеются противоречия с определениями величин эффективных зарядов атомов (см. табл. 2) и некоторыми физическими свойствами элементов: сродство к электрону у фтора (83 ккал/г·атом) ниже, чем у хлора (87), а у кислорода (~ 30) ниже, чем у серы (~ 40). Вопрос, таким образом, до конца неясен.

Рассмотренные зависимости, несомненно, не являются универсальными, и, по-видимому, должны быть ограничены однотипными соединениями элементов определенных подгрупп периодической системы при постоянстве их анионного состава. Нужно сказать, что и сама ионность — ковалентность химических связей не находится в однозначной связи с их энергетической характеристикой. При рассмотрении ее по аналогии с молекулами газов необходимо принять во внимание энергию диссоциации  $D_0^0$  и силовую постоянную  $k$ . Особенно показательна силовая постоянная, которая определяется как возвращающая сила при изменении длины связи, приходящаяся на единицу расстояния, так что эта величина характеризует склонность структуры к деформациям (ее жесткость). В жестких структурах с высокими силовыми постоянными связей при смещении атома на некоторую величину  $\Delta x$  требуется значительно большая энергия (близкая или равная величине полной энергии связи), чем в структурах с низкими силовыми постоянными связей. Согласно Р. Л. Мюллеру (1960) при близких значениях энергий связей силовые постоянные ковалентных связей значительно выше силовых постоянных ионных связей. Условные эффективные заряды атомов должны находиться в обратной зависимости от силовых постоянных их связей с другими атомами, но на это соответствие должна оказывать влияние и общая энергия связей, понижение которой обычно сопровождается понижением и силовых постоянных, что рассматривается в дальнейшем (см. фиг. 15).

Приведем энергетические характеристики связей в простейших газовых молекулах, например гидридах галогенов, кислорода, серы и щелочных металлов (Коттрелл, 1956), а затем остановимся на аналогиях с другими соединениями. Ниже приводятся энергетические показатели единичных связей рассматриваемых элементов с водородом (первая цифра — энергия диссоциации  $D_0$ , ккал; вторая — длина связей, Å; третья — силовая постоянная связей,  $\text{дин} \cdot \text{см}^{-1} \cdot 10^5$ ):

Связи галогенов			
F — H	134	0,917	8,8
Cl — H	102	1,275	4,8
Br — H	86	1,414	3,8
I — H	70	1,604	2,9

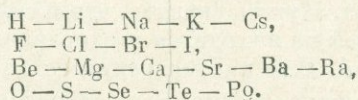
Связи кислорода и серы			
O — H	103	0,971	7,2
S — H	85	1,340	3,8

Намечающееся этими цифрами однотипное изменение характера связей интересно сопоставить с рядом соединений, химические связи в которых заведомо приобретают все более ионный характер, например, в ряду гид-

ридов щелочных металлов:

H — H	103	0,7417	5,13	K — H	43	3,224	0,53
Li — H	08	1,595	0,96				
Na — H	47	1,887	0,73	Cs — H	—	2,494	0,44

Таким образом, в связях с водородом замещение галогенов в последовательности F — Cl — Br — I, кислорода — серой (и далее селеном и теллуром) приводит к увеличению длины связей и их ослаблению: снижаются энергии их диссоциации и особенно значительно уменьшаются силовые постоянные, так что связи становятся все менее жесткими. Аналогично изменяются энергетические показатели связей при последовательном вхождении в соединение металлов со все более щелочными свойствами (например, в ряду H — Li — Na — K — Cs). Эта аналогия и подчеркивается одинаковыми тенденциями изменения теплоемкости минералов при таких, казалось бы, противоположных по характеру замещениях компонентов:



Рассмотренные общие зависимости коррелируются также с изменением многих других физических свойств соединений. Показательна, например, твердость. Согласно А. С. Поваренных (1957), минералы с существенно ковалентным состоянием связи являются более твердыми сравнительно с минералами с ионным характером связи. Поэтому рассматриваемые ряды возрастания теплоемкости соединений хорошо коррелируются с последовательностью понижения их твердости (в скобках указываются величины твердости минералов по шкале Мооса): LiF (4,0) — NaF (3,2) — KF (2,7); LiCl (3,0) — NaCl (2,6) — KCl (2,3) — RbCl (2,2); BeS (7,4) — MgS (4,8) — CaS (4,0) — BaS (3,0); BeO (9,0) — MgO (5,5) — SrO (3,5) — BaO (3,0) и т. д. В связи с этим уместно подчеркнуть снижение твердости соединений при замещении фтора хлором, брома и иодом: LiF (4,0) — LiCl (3,0) — LiBr (2,7); NaF (3,2) — NaCl (2,6) — NaBr (2,5) — NaI (2,3); серы селеном и теллуром: BeS (7,8) — BeSe (5,8) — BeTe (3,8) и кислорода серой: BeO (9,0) — BeS (7,4); MgO (5,5) — MgS (4,8); BaO (3,0) — BaS (2,9) и т. д. Эти замещения оказываются в рассматриваемом отношении равносильными замещениям менее щелочного элемента более щелочным (магния — кальцием, кальция — барием, натрия — калием и т. д.).

Подчеркнем некоторые зависимости, хорошо объяснимые различной электроотрицательностью элементов. Так, теплоемкость минералов и эффективные заряды атомов понижаются с ростом электроотрицательности в ряду соединений с Cs ( $X = 0,75$ ), Rb ( $X = 0,81$ ), K ( $X = 0,82$ ), Na ( $X = 0,9$ ), Li ( $X = 0,95$ ), и затем намечается скачок к ковалентным связям водорода, электроотрицательность которого очень высока ( $X_{\text{H}} = 2,15$ ). Аналогичные ряды обратной зависимости теплоемкости соединений от электроотрицательности элементов намечаются и для некоторых других подгрупп, чем объясняется очень низкая теплоемкость существенно ковалентных соединений бериллия ( $X_{\text{Be}} = 1,5$ ), бора ( $X_{\text{B}} = 2,0$ ), углерода ( $X_{\text{C}} = 2,5$ ) и, наоборот, относительно высокая теплоемкость соединений бария ( $X_{\text{Ba}} = 0,9$ ), таллия ( $X_{\text{Tl}} = 1,5$ ), свинца ( $X_{\text{Pb}} = 1,6$ ), характеризующихся более ионными химическими связями. Электроотрицательность углерода, кремния и титана характеризуется цифрами:  $X_{\text{C}} = 2,5$ ;  $X_{\text{Si}} = 1,8$ ;  $X_{\text{Tl}} = 1,5$ , и поэтому карбонатному комплексному иону свойственны более жесткие ковалентные связи по сравнению с кремнекислородными тетраэдрами и комплексными ионами в титанатах, что хорошо объясняет

соотношения теплоемкости этих соединений ( $C_{p_{298}}$ , кал):

MgCO <sub>3</sub>	18,05	MgSiO <sub>3</sub>	19,62	MgTiO <sub>3</sub>	21,93
CaCO <sub>3</sub>	19,57	CaSiO <sub>3</sub>	20,67	CaTiO <sub>3</sub>	23,34
FeCO <sub>3</sub>	19,63	FeSiO <sub>3</sub>	~21,0	FeTiO <sub>3</sub>	23,78
MnCO <sub>3</sub>	19,48	MnSiO <sub>3</sub>	20,66	MnTiO <sub>3</sub>	~24,0
BaCO <sub>3</sub>	20,4	BaSiO <sub>3</sub>	~21,0	BaTiO <sub>3</sub>	24,48
PbCO <sub>3</sub>	20,9	PbSiO <sub>3</sub>	21,52	PbTiO <sub>3</sub>	~25,0

Разность величин электроотрицательности соединяющихся атомов является в данном случае показателем прочности и жесткости химических связей, которые определяют молярные теплоемкость и энтропию минералов. Но каким образом при этом изменяется ионность — ковалентность связей, остается не вполне ясным. В работах по структурной химии (Сиенко и др., 1968 и др.) неоднократно подчеркивалось нарастание ионного характера связей с переходом от иодидов к фторидам и от теллуридов к окислам. Например, SnCl<sub>4</sub> принято рассматривать как типичное ионное твердое вещество, а SnI<sub>4</sub> — как типичное молекулярное ковалентное вещество. В то же время сопоставление данных по эффективным зарядам элементов (Баринский, Нефедов, 1966) показывает в ряде случаев снижение ионности соединений при переходе от хлоридов к фторидам и от сульфидов к окислам: NaF —  $q_{Na} = 0,58$ ; NaCl —  $q_{Na} = 0,92$ ; MgF<sub>2</sub> —  $g_{Mg} = 1,30$ ; MgCl<sub>2</sub> —  $g_{Mg} = 1,50$ ; MgS —  $g_{Mg} = 1,05$ ; MgO —  $g_{Mg} = 1,01$ .

Возможно, изменение степени ионизации атомов в рядах рассматриваемых соединений группы I и II не является однозначным. Таким образом, теплоемкость и энтропия однотипных соединений с элементами одинаковых подгрупп неизменно возрастают в последовательности увеличения размера атомов, но намечается по крайней мере три группы минеральных рядов.

I. Одновременно возрастают размер катионов и разность электроотрицательности соединяющихся атомов: H — Li — Na — Rb — Cs, Be — Mg — Ca — Sr — Ba, B — Al, C — Si, Sc — Y — Lu — La, Ti — Zr — Hf, V — Nb — Ta, Mo — W.

II. Возрастает размер катионов, но разность электроотрицательности атомов понижается: Cu — Ag — Au, Zn — Cd — Hg, Al — Ga — In — Tl, Ge — Sn — Pb.

III. Возрастает размер анионов, и снижается разность электроотрицательности: O — S — Se — Te — Po, F — Cl — Br — I — At.

В группе I увеличение размера катиона сопровождается в некоторых рядах большим понижением, в других — повышением или незакономерным изменением прочности химических связей, как можно судить по величинам энергий атомизации ( $E = -\Delta H_A^0$ ), например, силикатов (в ккал/моль): Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> (762,0) — Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> (719,4) — K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> (705,9); MgSiO<sub>3</sub> (696,3) — (Ca, Mg) SiO<sub>3</sub> (704,1) — CaSiO<sub>3</sub> (723,8) — SrSiO<sub>3</sub> (723,2) — BaSiO<sub>3</sub> (732,0); Be<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (1003,7) — Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (941,4) — CaMgSiO<sub>4</sub> (968,6) — Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (984,9) — Sr<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (985,1) — Ba<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (1003,8). Закономерное изменение теплоемкости и энтропии минералов однозначно коррелируется в этих рядах с изменением ионности — ковалентности химических связей. В рядах групп II и III увеличение размера атомов сопровождается резким снижением прочности химических связей, что иллюстрируется следующими цифрами энергии атомизации различных соединений (в ккал/моль): ZnS (144,6) — CdS (126,5) — HgS (93,8); Cu<sub>2</sub>S (247,0) — Ag<sub>2</sub>S (207,7); SnO (199,9) — PbO (158,8); SiO<sub>2</sub> (448,9) — GeO<sub>2</sub> (337,7); SnO<sub>2</sub> (329,9) — PbO<sub>2</sub> (232,1); ZnCO<sub>3</sub> (574,9) — CdCO<sub>3</sub> (555,4) — HgCO<sub>3</sub> (496,5); Li<sub>2</sub>O (279,0) — Li<sub>2</sub>S (249,5); BeO (280,7) — BeS (199,1); FeO (223,1) — FeS (187,8); SnO<sub>2</sub> (329,1) — SnS<sub>2</sub> (253,9).

Остановимся на прикладных вопросах расчета теплоемкости минералов сложного состава. С этой целью целесообразно ввести некоторую условную характеристику химических связей, которой бы однозначно определялась молярная теплоемкость минералов, возрастающая, как было показано выше, с увеличением длины связей и снижением их жесткости и прочности. Поскольку число связей атома в минерале определяется его валентностью, эту условную характеристику (долю участия связей в распределении тепловой энергии) удобнее всего выразить в форме эффективных зарядов  $q$ , определив пределы их изменения от 0 до величины валентности соответствующих элементов  $Q$ . С этой целью воспользуемся рассмотренной выше формулой:

$$C_p = 2,1 \left[ 3N - \sum_1^N (Q - q)_i \right]$$

и решим обратную задачу нахождения величин  $q$  элементов по значениям экспериментальной теплоемкости минералов. Путем такого расчета по простейшим экспериментально изученным соединениям выявим надежные значения величин  $q$  для различных элементов в различных структурных позициях и минеральных типах, а затем используем их для расчета неизвестной теплоемкости минералов сложного состава, используя структурные аналогии. Например, по экспериментальным величинам теплоемкости кyanита, андалузита и силлиманита можно вычислить вероятные величины  $q_{Al}$  для алюминия, находящегося в четверной, пятерной и шестерной координациях, и затем использовать их для расчетов теплоемкости других алюмосиликатов и силикатов алюминия. Аналогично можно учесть различия в структурной позиции других элементов. Рассчитываемые по теплоемкости минералов величины  $q$  элементов можно назвать условными характеристиками жесткости химических связей атомов, выраженными в терминах эффективных зарядов. Эти условные величины не обязательно должны соответствовать реальным зарядам атомов, связь которых с теплоемкостью, несомненно, является более сложной. Условные заряды атомов вводятся здесь в основном с прикладной целью расчета по ним теплоемкости сложных по составу и структуре минералов, но они, несомненно, отражают истинную природу химических связей и в первую очередь их жесткость, а также прочность. Во многих минеральных рядах они могут однозначно коррелироваться с ионностью — ковалентностью химических связей.

Перейдем к вычислению величин  $q$  элементов по экспериментальным значениям теплоемкости минералов.

Для простейших соединений типа  $M_nE_m$  ( $M$  — металл,  $E$  — галоген, сера, кислород и др.). Условный эффективный заряд металла выражается через теплоемкость следующим образом:

$$q_M = Q_M + \frac{C_p}{4,2n} - \frac{3(n+m)}{2n}.$$

Например, эффективный заряд алюминия в корунде ( $M_nE_m = Al_2O_3$ ,  $C_p = 18,88$ ,  $Q_{Al} = 3$ ):

$$q_{Al} = 3 + \frac{18,88}{8,4} - \frac{15}{4} = 3 + 2,25 - 3,75 = 1,5.$$

Аналогичный расчет эффективного заряда трехвалентного бора в  $B_2O_3$  ( $C_p = 14,98$ ):

$$q_B = 3 + \frac{14,98}{8,4} - \frac{15}{4} = 3 + 1,78 - 3,75 = 1,0$$

Таблица 3

Условные величины  $q$  атомов, рассчитанные по теплоемкости минералов

Атом	$q$	Соединение	$C_{p_{298}}^0$	Атом	$q$	Соединение	$C_{p_{298}}^0$
H	~0	H <sub>2</sub> O (лед)	9,9	Ti <sup>4+</sup>	2,57	MgTiO <sub>3</sub>	21,93
H	~0	Mg(OH) <sub>2</sub>	18,40	Ti <sup>4+</sup>	2,73	BaTiO <sub>3</sub>	24,48
H	0,1	NaOH	14,25	Zr	2,70	ZrO <sub>2</sub>	13,42
Li	0,29	Li <sub>2</sub> O	12,94	C	1,76	BaCO <sub>3</sub>	20,4
Li	0,54	LiF	10,69	C	1,70	MgCO <sub>3</sub>	18,05
Li	~1	LiI	13,03	Si	2,02	SiO <sub>2</sub>	10,6
Na	0,77	Na <sub>2</sub> O	17,0	Si	1,97	MgSiO <sub>3</sub>	19,62
Na	0,68	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	26,72	Sn <sup>4+</sup>	2,52	SnO <sub>2</sub>	12,67
K	0,87	K <sub>2</sub> O	17,81	Sn <sup>4+</sup>	3,49	SnS <sub>2</sub>	16,76
Be	0,40	BeO	6,07	Sn <sup>2+</sup>	1,48	SnO	10,42
Be	0,47	Be <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	22,84	Sn <sup>2+</sup>	1,80	SnS	11,77
Mg	1,10	Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	28,18	Pb <sup>4+</sup>	3,08	PbO <sub>2</sub>	15,02
Mg	1,15	MgO	9,03	Pb <sup>2+</sup>	1,79	Pb <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	33,97
Mg	1,17	MgSiO <sub>3</sub>	19,62	Pb <sup>2+</sup>	1,60	PbO	10,94
Ca	1,44	CaO	10,23	Cr	2,23	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25,00
Ca	1,41	Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	30,73	Mo	2,76	MoO <sub>2</sub>	13,71
Ca	1,35	CaSiO <sub>3</sub>	20,38	W	2,92	WO <sub>2</sub>	14,35
Ba	1,57	BaO	10,8	S	3,34	MgSO <sub>4</sub>	23,06
Ba	1,79	BaCl <sub>2</sub>	18,0	S	3,19	BaSO <sub>4</sub>	24,32
Zn	1,29	ZnO	9,62	S	3,34	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	31,26
Zn	1,72	ZnS	11,44	Mn	1,55	MnO	10,71
Zn	1,36	ZnCO <sub>3</sub>	19,16	Mn	1,52	Mn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	31,67
Hg	1,86	HgS	12,00	Mn	1,42	MnSiO <sub>3</sub>	20,66
B	1,04	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,98	Fe <sup>2+</sup>	1,74	FeO	11,50
B	0,99	CaB <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	24,85	Fe <sup>2+</sup>	1,53	Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	31,76
Al	1,50	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,88	Fe <sup>3+</sup>	2,20	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24,8
Al	1,47	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	27,69	Co	1,49	CoO	10,46
Al	1,49	Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>	29,3	Ni	1,54	NiO	10,66
Ti <sup>3+</sup>	2,02	Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23,26	Pt	1,60	PtO	10,91
Ti <sup>4+</sup>	2,64	TiO <sub>2</sub>	13,20				

показывает, что окись бора по сравнению с корундом является соединением с более жесткими связями.

Рассмотрим связи водорода в гидроокислах. Исходя из их общей формулы  $M_n(OH)_m$ , получаем уравнение, связывающее условный эффективный заряд водорода ( $q_H$ ) с теплоемкостью соединений:

$$q_H = 1 + \frac{C_p}{4,2m} - \frac{3(2m+n)}{2m} + \frac{n(Q-g)m}{m}$$

Теплоемкость брусита  $Mg(OH)_2$   $C_{p_{298}} = 18,4$ , и эффективный заряд магния  $q_{Mg} = 1,01$ , что определяет заряд водорода близким к:

$$q_H = 1 + \frac{18,4}{8,4} - \frac{15}{4} + \frac{1,98}{4} = 0.$$

В соединении  $Al(OH)_3$   $C_p = 25,2$ ,  $q_{Al} = 1,59$ :

$$q_H = 1 + \frac{25,2}{12,6} - \frac{21,0}{6} + \frac{2,8}{6} \cong 0.$$

Таблица 4

Теплоемкость минералов, рассчитанная по условным величинам  $q$  атомов

Минерал	$P = \sum_{i=1}^N (Q - q)_i$	$C_{p_{298}}$ (расчетн.)
$\text{Al}_2\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$ (берилл)	39,6	99,5
$\text{Al}_2\text{SiO}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ (пирофиллит)	23,2	77,3
$\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{F}_{0,8}\text{OH}_{0,2})_2$ (топаз)	11,2	48,3
$\text{BaSiO}_3$	4,8	21,42
$\text{BeSiO}_3$	7,0	16,80
$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ (диопсид)	10,8	40,32
$\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ (геденбергит)	10,0	42,0
$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_6(\text{OH})_1$ (лавсонит)	15,2	87,78
$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (гроссуляр)	21,0	81,9
$\text{Ca}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (уваровит)	18,2	87,8
$\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (андрадит)	18,2	87,8
$\text{Ca}_{2,95}\text{Al}_{10,4}\text{Fe}_{1,5}^{3+}\text{Ti}_{0,5}\text{Si}_{2,95}\text{O}_{12}$ (меланит)	18,78	84,1
$\text{CaBSiO}_4(\text{OH})$ (даголит)	9,2	37,4
$\text{CaBaSi}_2\text{O}_8$ (данбурит)	11,4	51,9
$\text{Ca}_{10}\text{MgFeAl}_4\text{Si}_9\text{O}_{34}(\text{OH})_4$ (везувиян)	61,8	292,3
$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{FeSi}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$ (эпидот)	22,8	92,0
$\text{Ca}_2\text{Al}_3\text{Si}_5\text{O}_{12}(\text{OH})$ (цоизит)	23,6	89,0
$\text{Ca}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Al}_2\text{BSi}_4\text{O}_{15}(\text{OH})$ (аксинит)	28,8	109,6
$\text{Fe}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ (Fe-кордиерит)	33,6	112,14
$\text{FeAl}_2\text{SiO}_5(\text{OH})_2$ (хлоритоид)	10,5	59,22
$\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (альмандин)	20,4	83,2
$\text{FeAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ (ставролит)	21,2	87,8
$\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ (ортоклаз)	15,2	49,98
$\text{KFe}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ (анцит)	17,6	101,64
$\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ (флогопит)	20,0	96,60
$\text{K}_2\text{Mg}_5\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ (истонит)	40,4	192,36
$\text{K}_2\text{Fe}_5\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ (сидерофиллит)	36,4	200,76
$\text{K}_2(\text{Mg}, \text{Fe})_6\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ (биотит)	40,0	193,2
$\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ (кордиерит)	35,2	108,78
$\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ (хлорит)	26,0	96,60
$\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (пироп)	24,0	75,6
$(\text{Mg}_{0,75}, \text{Fe}_{0,25})_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ (кордиерит <sup>*</sup> )	35,4	108,4
$\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (хризотил)	13,8	84,42
$\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (антигорит)	13,8	84,42
$\text{Mn}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (спессартин)	20,4	83,2
$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (альбит)	15,6	49,14
$\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ (жадеит)	11,6	38,64
$\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_9\text{O}_{24} \cdot \text{Cl}$ (маршалит)	46,8	158,76
$3\text{NaAlSiO}_4 \cdot \text{NaCl}$ (содалит)	22,8	95,76
$\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ (виллемит)	6,8	29,82
$\text{ZrSiO}_4$ (циркон)	7,2	22,7

Исходя из констант  $\text{NaOH}$ :  $C_p = 14,2$ ,  $q_{\text{Na}} = 0,8$ , получаем:

$$q_{\text{H}} = 1 + \frac{14,2}{4,2} - \frac{9}{2} + 0,2 = 0,1.$$

Давно подмечено, что вхождение воды в кристаллогидраты увеличивает их теплоемкость и энтропию на величину, близкую к теплоемкости и энтропии льда. В таком случае связи  $\text{H}-\text{O}$  в кристаллогидратах должны быть

близки к таковым в структуре льда. Обратимся к теплоемкости льда, которая измерена до температуры  $273^\circ \text{K}$ ,  $C_p = 8,960 \text{ кал}$  (Giauque, Stout, 1936). Экстраполяция этого значения до стандартной температуры дает  $C_{p_{298}} = 9,9 \text{ кал}$ , и

$$q_{\text{H}} = 1 + \frac{9,9}{8,4} - \frac{9}{4} \cong 0.$$

Таким образом, эффективный заряд водорода в твердых соединениях близок к 0, т. е. с кислородом водород имеет жесткую ковалентную связь, и группы  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{OH}^-$  должны рассматриваться в кристалле как целое. Это согласуется с очень высокими частотами валентных колебаний этих групп в минералах и постоянной направленностью связей  $\text{O}-\text{H}$ . Например, в биотите, по данным инфракрасной спектроскопии, связь  $\text{O}-\text{H}$  имеет направление, нормальное к плоскости спайности, и характеризуется частотами  $3690$  и  $3571 \text{ см}^{-1}$ . В глинистых минералах кислородно-водородная валентная частота располагается между  $3850-3300 \text{ см}^{-1}$ , а деформационная частота —  $935 \text{ см}^{-1}$  (Плюснина, 1967, стр. 103).

Если рассмотреть водород в ряду с другими элементами I группы периодической системы, легко убедиться в наличии определенного ряда элементов  $\text{K} \rightarrow \text{Na} \rightarrow \text{Li} \rightarrow \text{H}$ , в соединениях с которыми (окислах, сульфидах, галогенидах) ковалентность и жесткость химических связей последовательно нарастают. Это наглядно выявляется путем расчета условных эффективных зарядов атомов по теплоемкости соединений, например, для окислов:  $q_{\text{K}} = 0,87$  ( $\text{K}_2\text{O}$ ),  $q_{\text{Na}} = 0,77$  ( $\text{Na}_2\text{O}$ ),  $q_{\text{Li}} = 0,29$  ( $\text{Li}_2\text{O}$ ),  $q_{\text{H}} = 0,0$  ( $\text{H}_2\text{O}$ , лед).

Для минералогии большое значение имеют данные о химических связях атомов в силикатах. Термодинамически наиболее исследована группа ортосиликатов двухвалентных металлов  $\text{M}_2\text{SiO}_4$ , теплоемкость которых изменяется в широких пределах  $22-34 \text{ кал}$ , что является отражением их неоднородности по химическим связям металлов с кремнекислородными тетраэдрами. Условную величину  $q$  металла через теплоемкость ортосиликата можно выразить следующим образом:

$$q_{\text{M}} = Q_{\text{M}} + \frac{C_p}{8,4} + \frac{Q_{\text{Si}} - q_{\text{Si}}}{2} - \frac{3N}{4} = \frac{C_p}{8,4} - 0,5q_{\text{Si}} - 1,25.$$

В это выражение входит эффективный заряд кремния ( $q_{\text{Si}}$ ), который не представляет собой постоянную величину и должен изменяться в зависимости от природы катиона, входящего в ортосиликат. Чтобы составить представление о направлении этого изменения, обратимся к данным инфракрасной спектроскопии ортосиликатов, исследованных по методу изоморфного замещения. В спектрах ортосиликатов изоморфных рядов ( $\text{Mg}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Fe}$ ) $_2\text{SiO}_4$  природа катиона существенно влияет на положение полос  $\text{SiO}_4$ -тетраэдра (частоты в области  $1000-450 \text{ см}^{-1}$ ), причем как на абсолютные частоты, так и на разность частот (Плюснина, 1967). При этом обнаруживаются хорошие корреляции колебательных частот с объемом элементарной ячейки минералов, ионным радиусом катионов и др. Наиболее высокая частота, характеризующая спектр иона  $\text{SiO}_4$  в структуре оливинов, изменяется следующим образом ( $\nu_3$ ,  $\text{см}^{-1}$ ):  $1001$  ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ) —  $988$  ( $\text{Ni}_2\text{SiO}_4$ ) —  $973$  ( $\text{Co}_2\text{SiO}_4$ ) —  $963$  ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ) —  $958$  ( $\text{Mn}_2\text{SiO}_4$ ) —  $953$  ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ). В этой последовательности увеличивается и размер элементарной ячейки минералов. В спектрах смешанных кристаллов ряда форстерит — фаялит частоты полос поглощения снижаются при замещении магния железом, что свидетельствует об усилении полярности связи  $\text{Si}-\text{O}$  (снижении ее ковалентности). Следовательно, в ортосиликатах с низкой теплоемкостью, таких как фенакит и форстерит, эффективный заряд кремния должен быть более низким, чем в силикатах кальция, марганца, свинца, отличающихся высокой теплоемкостью. Допуская изме-

нение  $q_{Si}$  в пределах 1,7—2,0, получаем следующие значения: Be — 0,62; Mg — 1,15; Zn — 1,34; Ca — 1,46; Mn — 1,58; Fe — 1,59; Pb — 1,79.

Интересно сравнить их с величинами  $q$  в метасиликатах, которые выражаются через теплоемкость этих соединений следующим образом:

$$q_M = Q_M + \frac{C_p}{4,2} + (Q - q)_{Si} - \frac{3N}{2} = \frac{C_p}{4,2} - q_{Si} - 1,5.$$

В результате получаем: Mg 1,17; Ca 1,35—1,42; Mn 1,41; Pb 1,62. Они близки, но несколько ниже зарядов соответствующих металлов в ортосиликатах.

Аналогично рассчитываются значения  $q$  элементов в других минералах (табл. 3), причем в соединениях различного типа они находятся в закономерном соотношении, убывая при переходе от галогенидов к сульфидам, окислам и силикатам. Эти и другие вариации величины  $q$  элементов легко учесть при расчете неизвестной теплоемкости простых и сложных по составу и структуре минералов (табл. 4).

Молярная энтропия минералов, как и теплоемкость, должна понижаться с усилением в минералах жестких ковалентных связей, что ведет к образованию более упорядоченных кристаллических структур. Однако, являясь величиной интегральной, стандартная энтропия ( $S_{298}^0$ ) даже при отсутствии полиморфных превращений зависит от характера связей между атомами не только при данной температуре, но и во всем температурном интервале 0—298° К, что в какой-то мере характеризуется температурной зависимостью теплоемкости. Теоретически эта зависимость намечается очень приблизительно по функциям Дебая или в комбинациях функций Дебая и Эйнштейна, подобранных таким образом, чтобы достигалось наибольшее соответствие с экспериментальными данными. Так, Келли (Kelley, 1950) в известной работе по расчету энтропии неорганических веществ для экстраполяции экспериментальных данных к 0° К использовал уравнение

$$C_v = 3D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) + 3 \sum_{i=1}^{p=1} E\left(\frac{\theta_E}{T}\right),$$

где  $\theta_D$  и  $\theta_E$  — усредненные характеристические температуры Дебая и Эйнштейна.

В работах В. В. Тарасова было показано, что в области низких температур уравнению Дебая ( $C_v = 464,5 (T/\theta)^3$ ) подчиняются вещества с однородной трехмерной кристаллической решеткой, но намечаются иные зависимости для веществ со слоистой ( $C_v = 19,64 T/\theta$ ) и линейно полимеризованной ( $C_v = 43,27 (T/\theta)^2$ ) структурой.

Отсюда видно, что чисто теоретический расчет энтропии минералов, т. е. соединений, достаточно сложных по составу и структуре, не может в настоящее время обеспечить достаточной точности. Поэтому, приняв за основу теорию Дебая, введем в дальнейшем поправочные коэффициенты к вычисленным значениям энтропии с целью большего приближения их к экспериментальным данным. Теоретический расчет энтропии сводится к решению следующих уравнений:

$$C_v = 3RD(T/\theta), \quad C_p = C_v + 0,0214C_p^2 \frac{T}{T_{пл}}$$

$$U - U_0 = \int_0^T C_v dT, \quad F - F_0 = \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_v dT,$$

$$S_v = \frac{(U - U_0) - (F - F_0)}{T} = \frac{U - F}{T}, \quad S_p = S_v + \frac{2}{3}(C_p - C_v).$$

Результаты расчета приведены в табл. 5. Необходимые для расчета частоты колебаний и характеристические температуры Дебая ( $\theta$ ) известны лишь для простейших соединений и металлов. Для сложных по составу минералов они были вычислены, исходя из теплоемкости, определенной по эффективным зарядам атомов, и затем уже по таблицам дебаевских функций (Краткий справочник физико-химических величин, 1967) определялась энтропия  $S_v$ , которая пересчитывалась на энтропию при постоянном давлении  $S_p$ . Полученная энтропия близка к экспериментальной только в части металлов, некоторых галогенидов, сульфидов и сложных окислов, типа хризоберилла, тогда как для силикатов расчетные значения значительно ниже экспериментальных. Усредненное расхождение определяет поправочный коэффициент 1,37, введение которого позволяет в какой-то мере приблизить расчетные данные к экспериментальным  $S_{298}^0 = 1,37 S_p^0$ . Несмотря на приблизительность этого расчета, получаемые цифры хорошо отражают особенности состава и структуры минералов. Например, серия гранатов, экспериментальные данные по которым отсутствуют, характеризуется такими расчетными цифрами: пироп ( $C_p = 75,6$ ,  $S = 64,0$ ); гроссуляр ( $C_p = 81,8$ ,  $S = 74,0$ ); алмандин ( $C_p = 83,2$ ,  $S = 76,4$ ); андрадит ( $C_p = 88,0$ ,  $S = 88,0$ ). Они свидетельствуют об образовании все менее жестких связей между атомами при изменении состава гранатов в изоморфных рядах пироп  $\rightarrow$  алмандин и гроссуляр  $\rightarrow$  андрадит. Точность этого расчета в приложении к сложным по составу и структуре минералам в общем не ниже других методов приблизительной оценки энтропии соединений. Он может использоваться при рассмотрении минеральных равновесий в первом приближении.

Остановимся на некоторых других возможностях определения характеристических частот минералов и расчета по ним теплоемкости и энтропии минералов. Обратимся к инфракрасным спектрам минералов. Попытки использовать их для расчета термодинамических свойств простых соединений встречаются во многих работах. В статье Н. Н. Дрозина (1967) было показано для галогенидов щелочных металлов, что хотя предельная дебаевская частота относится к колебанию континуума, она соответствует частоте собственных колебаний, определяемой по положению полос поглощения в инфракрасных спектрах. Это соответствие объясняется им тем, что оптические собственные колебания связаны с упругими свойствами вещества, причем частота инфракрасного спектра имеет величину такого же порядка, как и частоты упругих поперечных колебаний. Наиболее быстрые колебания, соответствующие предельной дебаевской частоте  $\nu_m$ , вызывают в твердых телах появление волны, распространяющейся со скоростью звука ( $c_1$ ). При совпадении собственных частот, соответствующих минимуму пропускания инфракрасных лучей, с предельной дебаевской частотой ( $\nu_m = \nu$ ) имеют место соотношения (Дрозин, 1967):  $\lambda_1 \nu_m = c_1$ ,  $\lambda_2 \nu = c_2$ ,  $\lambda_1 / \lambda_2 = c_1 / c_2$ , где  $\lambda_1$  — длина волны, соответствующая предельной дебаевской частоте  $\nu_m$ ;  $\lambda_2$  — длина волны собственных колебаний с частотой  $\nu$ ;  $c_1$  и  $c_2$  — скорости звука и света.

Такой подход очень условен, и правомерность его всякий раз должна контролироваться экспериментальными данными по теплоемкости минералов. Еще более неясным становится вопрос при переходе к сложным гетеродесмическим соединениям, таким как силикаты. В настоящее время его можно рассмотреть лишь в порядке постановки. Инфракрасные спектры некоторых, сравнительно простых по составу силикатов приводятся в табл. 6. Минералы по этим спектрам характеризуются набором частот, каждая из которых рассматривается как характеристическая для определенных колебательных групп атомов, хотя это отнесение не всегда можно сделать уверенно. Наиболее высокие частоты в силикатах связаны с валентными колебаниями гидроксила, ниже их, но обычно выше 600—

Таблица 5  
Атомные теплоемкость и энтропии минералов, рассчитанные по термодинамическим функциям Дебая

Соединение	Т <sub>пл.</sub> °К	Частота колебания · 10 <sup>-11</sup> , сек <sup>-1</sup>	Характеристическая температура, θ <sub>298</sub>	Расчетные величины					Экспериментальные величины	
				C <sub>v,298</sub> <sup>0</sup>	C <sub>p,298</sub> <sup>0</sup>	S <sub>v,298</sub> <sup>0</sup>	S <sub>p,298</sub> <sup>0</sup>	S <sub>298</sub> <sup>0</sup> = 1,37S <sub>p</sub> <sup>0</sup>	C <sub>p,298</sub> <sup>0</sup>	S <sub>298</sub> <sup>0</sup>
Li	450	0,806	1,292	5,49	5,93	6,63	6,93	—	5,61	6,70
Na	370	0,360	0,577	5,87	6,49	11,25	11,67	—	6,75	12,24
K	340	0,209	0,336	5,93	6,56	14,6	15,02	—	7,07	15,34
Cu	1360	0,655	1,050	5,65	5,85	7,85	7,99	—	5,86	7,97
Ag	1230	0,448	0,718	5,81	5,97	9,95	10,05	—	6,10	10,20
Au	1340	0,362	0,580	5,87	6,06	11,20	11,32	—	6,17	11,32
Be	1560	2,094	3,356	3,60	3,65	2,21	2,25	—	4,14	2,28
Mg	920	0,607	0,973	5,77	6,03	8,30	8,46	—	5,94	7,77
Ca	1120	0,477	0,765	5,80	5,99	9,77	9,90	—	6,28	9,95
Zn	690	0,492	0,789	5,78	6,11	9,37	9,59	—	6,07	9,95
Cd	590	0,352	0,564	5,87	6,28	11,55	11,83	—	6,19	12,3
Al	930	0,815	1,305	5,49	5,71	6,63	6,77	—	5,82	6,77
C	3550	3,999	6,409	1,38	1,40	0,54	0,56	—	1,46	0,57
Pb	600	0,184	0,295	5,94	6,38	15,14	15,44	—	6,32	15,49
Fe	1800	0,907	1,453	5,38	5,50	6,00	6,08	—	5,97	6,49
Co	1760	0,806	0,292	5,49	5,61	6,62	6,70	—	6,00	6,86
Ni	1720	0,785	1,258	5,52	5,66	6,83	6,93	—	6,16	7,14
NaI	940	0,352	0,567	5,87	6,14	11,35	11,53	—	6,49	10,9
NaCl	1070	0,491	0,790	5,78	6,00	9,35	9,49	—	6,07	8,65
KCl	1040	0,424	0,682	5,83	6,06	10,35	10,50	—	6,16	9,88
CsCl	(1000)	0,294	0,473	5,90	6,12	12,52	12,66	—	6,29	11,95
LiF	1120	0,920	1,481	5,36	5,57	5,95	6,09	—	5,35	4,25
CaF <sub>2</sub>	1690	0,993	1,591	5,27	5,41	5,51	5,60	—	5,34	5,49
FeS <sub>2</sub> (шприт)	1470	1,35	2,17	4,76	4,86	4,00	4,00	—	4,95	4,23
SiO <sub>2</sub> (кварц)	(2000)	2,15	3,46	3,49	3,53	2,06	2,08	2,85	3,53	3,33

Таблица 5 (продолжение)

Соединение	Тпл, °К	Частота колебания, $10^{-11}$ , $\text{сек}^{-1}$	Характеристическая температура, $\theta/298$	Расчетные величины					Экспериментальные величины	
				$C_{v,298}^0$	$C_{p,298}^0$	$S_{v,298}^0$	$S_{p,298}^0$	$S_{298}^0 = 1,37S_p^0$	$C_{p,298}^0$	$S_{298}^0$
$\text{Al}_2\text{SiO}_5$ (кианит)	2085	2,08	3,35	3,61	3,65	2,10	2,12	2,90	3,64	2,50
$\text{Al}_2\text{SiO}_5$ (сиддиманит)	2085	2,06	3,32	3,64	3,68	2,15	2,17	2,97	3,66	2,87
$\text{Al}_2\text{SiO}_5$ (андалузит)	2085	2,07	3,34	3,62	3,66	2,15	2,17	2,97	3,67	2,78
$\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ (мүллит)	2185	2,55	4,11	2,91	2,94	1,50	1,52	2,08	2,95	—
$\text{Al}_2\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{13}$ (берилл)	(1700)	2,21	3,56	3,40	3,44	1,95	1,97	2,71	—	—
$\text{Al}_2\text{BeO}_4$ (хризоберилл)	(1900)	2,10	3,38	3,53	3,57	2,10	2,12	2,12	3,60	2,26
$\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{F}_{0,8}\text{OH}_{0,2})_2$ (топаз)	(1900)	1,63	2,62	4,32	4,39	3,15	3,20	4,38	—	—
$\text{Be}_2\text{SiO}_4$ (фенакит)	(2000)	2,32	3,73	3,24	3,27	1,80	1,82	2,49	3,26	2,20
$\text{CaMgSiO}_4$ (монтшеллит)	1915	1,72	2,77	4,17	4,23	2,85	2,89	3,96	4,23	3,70
$\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ (ларнит)	1675	1,63	2,62	4,32	4,39	3,15	3,21	4,40	4,39	4,36
$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (гроссуляр)	(1600)	1,81	2,92	4,02	4,09	2,65	2,70	3,70	—	—
$\text{Ca}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (уваровит)	(2000)	1,62	2,61	4,33	4,39	3,15	3,19	4,37	—	—
$\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (андрадит)	(1600)	1,63	2,62	4,32	4,40	3,15	3,21	4,40	—	—
$\text{Ca}_{2,93}\text{Al}_{0,4}\text{Fe}_{1,5}\text{Ti}_{0,5}\text{Si}_{2,95}\text{O}_{12}$ (меланит)	(1700)	1,77	2,85	4,09	4,15	2,75	2,79	3,82	—	—
$\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ (геденберит)	1565	1,87	3,01	3,93	3,99	2,55	2,59	3,55	—	—
$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ (диопсид)	1665	1,88	3,03	3,91	3,97	2,55	2,59	3,55	3,98	3,42
$\text{CaSiO}_3$ (воластонит)	1815	1,81	2,92	4,02	4,08	2,65	2,69	3,68	4,08	3,92
$\text{CaMnSiO}_3$ (бустамид)	(1800)	1,86	3,00	3,91	4,00	2,56	2,60	3,56	—	—
$(\text{Ca}, \text{Mn}, \text{Fe})\text{SiO}_3$ (родонит)	1475	1,98	3,19	3,75	3,81	2,31	2,35	3,22	—	—
$\text{Ca}_2\text{Mg}_3\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ (тремолит)	(1100)	1,98	3,19	3,75	3,83	2,31	2,36	3,23	3,82	3,20
$\text{Ca}_2(\text{Mg}, \text{Fe})_3\text{Si}_3\text{O}_{22}$ (актинолит)	(1100)	1,97	3,17	3,77	3,85	2,35	2,40	3,29	—	—
$\text{CaBSiO}_4$ (ОН) (датолит)	(1000)	1,79	2,88	4,06	4,17	2,70	2,78	3,81	—	—
$\text{CaBaSi}_2\text{O}_8$ (данбурит)	(1300)	1,68	2,70	4,24	4,33	2,99	3,05	4,18	—	—
$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{FeSi}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$ (эпидот)	(1000)	1,78	2,86	4,08	4,19	2,75	2,83	3,88	—	—
$\text{Ca}_2\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$ (цоизит)	(1000)	1,86	3,00	3,94	4,04	2,56	2,62	3,59	—	—
$\text{Ca}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Al}_2\text{BSi}_4\text{O}_{15}(\text{OH})$ (аксинит)	(1000)	1,85	2,98	3,96	4,06	2,58	2,64	3,62	—	—

Таблица 5 (продолжение)

Соединение	Т <sub>пл.</sub> °К	Частота колебания · 10 <sup>-11</sup> , сек <sup>-1</sup>	Характеристическая температура, θ/298	Расчетные величины					Экспериментальные величины	
				C <sub>v298</sub> <sup>0</sup>	C <sub>p298</sub> <sup>0</sup>	S <sub>v298</sub> <sup>0</sup>	S <sub>p298</sub> <sup>0</sup>	S <sub>298</sub> <sup>0</sup> = 1,37S <sub>p</sub> <sup>0</sup>	C <sub>p298</sub> <sup>0</sup>	S <sub>298</sub> <sup>0</sup>
Ca <sub>10</sub> MgFeAl <sub>4</sub> Si <sub>9</sub> O <sub>34</sub> (везувиац)	(1100)	1,67	2,69	4,25	4,36	3,00	3,08	4,22	—	—
Co <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> (Co-оливин)	(1900)	1,72	2,77	4,17	4,23	2,85	2,89	3,96	—	—
Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> (фаялит)	1480	1,55	2,50	4,44	4,53	3,32	3,38	4,63	4,54	4,96
(Fe, Mn)SiO <sub>3</sub> (пироксмангит)	(1000)	1,97	3,17	3,77	3,86	2,35	2,41	3,30	—	—
Fe <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub> (альмандин)	(1700)	1,76	2,81	4,10	4,16	2,75	2,79	3,82	—	—
KAl <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> (мусковит)	(1900)	2,07	3,34	3,62	3,66	2,10	2,12	2,90	3,66	3,28
KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (адуляр)	1720	2,02	3,26	3,68	3,73	2,25	2,28	3,12	3,74	—
KAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (лейцит)	(1900)	1,91	3,08	3,86	3,92	2,70	2,44	3,34	3,92	4,40
Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> (форстерит)	2160	1,83	2,95	3,99	4,04	2,60	2,64	3,62	4,03	3,25
Mg <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub> (пирон)	(1600)	2,00	3,22	3,72	3,78	2,30	2,34	3,20	—	—
Mg <sub>1,5</sub> Fe <sub>0,5</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>5</sub> O <sub>18</sub> (кордиерит)	1775	2,02	3,26	3,68	3,73	2,25	2,29	3,14	—	—
(Mg, Fe)SiO <sub>3</sub> (бронзит)	1850	1,94	3,12	3,82	3,87	2,40	2,43	3,33	—	—
(Mg, Fe) <sub>7</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>22</sub> (OH) <sub>2</sub> (антофиллит)	(1600)	2,07	3,34	3,62	3,66	2,10	2,12	2,90	3,67	—
Mg <sub>3</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> (талк)	(1900)	2,07	3,33	3,62	3,66	2,10	2,12	2,90	3,66	2,97
MgSiO <sub>3</sub> (энстатит)	(1700)	1,90	3,06	3,88	3,92	2,47	2,49	3,41	3,92	3,24
Mn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> (тефроит)	1565	1,55	2,50	4,44	4,52	3,32	3,38	4,63	4,52	4,51
Mn <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub> (спессартин)	(1600)	1,77	2,85	4,09	4,16	2,75	2,80	3,84	—	—
NaFeSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (эгирин)	970	1,92	3,09	3,85	3,95	2,45	2,51	3,44	—	—
NaAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (жадеит)	1335	1,98	3,19	3,75	3,82	2,31	2,35	3,22	3,82	3,19
NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (альбит)	1470	2,00	3,22	3,72	3,78	2,60	2,34	3,20	3,77	3,86
NaAlSiO <sub>4</sub> (нефелин)	(1500)	1,83	2,95	3,99	4,06	2,60	2,64	3,62	4,06	4,25
Na <sub>4</sub> Al <sub>3</sub> Si <sub>9</sub> O <sub>24</sub> ·Cl (маршалит)	1470	1,93	3,11	3,83	3,87	2,42	2,45	3,36	—	—
3NaAlSiO <sub>4</sub> ·NaCl (содалит)	(1500)	1,77	2,85	4,09	4,17	2,75	2,81	3,84	—	—
Ni <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> (Ni-оливин)	(1900)	1,76	2,84	4,10	4,16	2,75	2,79	3,82	—	—
Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> (виллемит)	1780	1,74	2,80	4,14	4,20	2,84	2,88	3,94	—	—
ZrSiO <sub>4</sub> (циркон)	(2000)	1,99	3,20	3,74	3,79	2,31	2,34	3,21	—	—

Минерал	Частота максимумов поглощения, $\nu$ см <sup>-1</sup>														
Be <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> (фенакит)	—	—	—	—	—	—	—	976	775	578	—	—	—	—	—
CaMgSiO <sub>4</sub> (монтичаллит)	—	—	—	—	—	890	882	833	597	517	425	382	311	—	—
Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> (ларнит)	—	—	—	—	—	953	859	819	565	520	496	340	—	—	—
Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub> (гроссуляр)	—	—	—	—	1080	915	860	840	618	540	470	450	—	—	—
Ca <sub>3</sub> Cr <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub> (уваровит)	—	—	—	—	1080	900	840	825	609	540	455	425	—	—	—
Ca <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub> (авдрадит)	—	—	—	—	1085	895	840	820	592	512	482	438	—	—	—
Ca <sub>2,95</sub> Al <sub>0,4</sub> Fe <sub>1,5</sub> Ti <sub>0,5</sub> Si <sub>2,95</sub> O <sub>12</sub> (меланит)	—	—	—	—	1080	905	830	840	600	520	485	447	414	—	—
CaFeSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (геденбергит)	—	—	—	1089	1056	959	912	830	663	624	616	518	492	466	—
CaMgSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (диопсид)	—	—	—	—	1117	1014	970	930	677	645	564	519	511	—	—
CaSiO <sub>3</sub> (волластонит)	—	—	1087	1056	1019	964	925	904	650	642	566	508	471	452	—
CaMnSiO <sub>3</sub> (бустамит)	1086	1062	979	951	911	872	850	803	660	619	560	525	510	465	450
Co <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> (Co-оливин)	—	—	—	—	—	973	875	829	575	513	484	373	316	—	—
Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> (фаялит)	—	—	—	—	—	963	879	832	566	509	481	363	325	317	—
Fe <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub> (альмандин)	—	—	—	—	1090	970	902	830	638	570	527	480	445	—	—
KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (адуляр)	—	—	—	—	—	1153	1062	1020	719	610	546	442	—	—	—
Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> (форстерит)	—	—	—	—	—	1001	892	842	615	510	422	362	298	—	—
Mg <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub> (пироп)	—	—	—	—	1080	970	900	872	575	530	482	460	—	—	—
Mg <sub>1,5</sub> Fe <sub>0,5</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>5</sub> O <sub>13</sub> (кордиерит)	—	—	1176	1143	1102	1024	964	911	770	749	581	568	510	—	—
(Mg, Fe)SiO <sub>3</sub> (бронзит)	—	—	—	1104	1014	970	934	877	647	557	523	—	—	—	—
Mn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> (тефроит)	—	—	—	—	—	958	863	819	567	509	486	350	300	—	—
Mn <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub> (спессартин)	—	—	—	—	1070	955	892	870	632	562	525	472	452	—	—
NaFeSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (эгирин)	—	—	1059	1004	950	897	834	725	639	560	545	507	467	—	—
NaAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (жадеит)	—	—	—	1064	995	926	858	744	663	590	532	500	422	263	—
Ni <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> (Ni-оливин)	—	—	—	—	—	988	882	830	589	524	498	392	347	—	—
SiO <sub>2</sub> (кristобалит)	—	—	—	—	—	—	1198	1096	794	621	493	—	—	—	—
SiO <sub>2</sub> (тридимит)	—	—	—	—	—	—	—	1105	787	568	481	—476	—	—	—

Примечание. Подчеркнуты частоты, наиболее соответствующие предельным дебаевским.

700  $\text{см}^{-1}$  располагаются частоты валентных колебаний Si — O, и в области более низких частот — деформационные Si — O и валентные M — O колебания. Рассмотрение спектров показывает достаточно четкое разграничение частот на две области (условно назовем их областями высокочастотного и среднечастотного поглощения), разделенные широким интервалом  $\Delta\nu = 150\text{—}300 \text{ см}^{-1}$ , в котором полосы поглощения практически не обнаруживаются. Например, в спектре форстерита высокочастотная (максимумы поглощения 1001, 892, 842  $\text{см}^{-1}$ ) и среднечастотная области (максимумы 615, 510, 422, 362, 298  $\text{см}^{-1}$ ) разделяются интервалом  $\Delta\nu = 227 \text{ см}^{-1}$ . Этот спектр во всех ортосиликатах группы оливина хорошо выдержан, но частоты, соответствующие максимумам поглощения, закономерно понижаются по мере усиления в минералах ионных связей, например, с переходом от форстерита (через фаялит и тефроит) к ларниту, который характеризуется таким набором частот: высокочастотная область — 953, 859, 819; среднечастотная область — 565, 520, 496, 340;  $\Delta\nu = 299 \text{ см}^{-1}$ . Расчет по уравнению Дебая теплоемкости форстерита, исходя из частот максимального поглощения 615  $\text{см}^{-1}$ , и ларнита по соответствующей частоте 565  $\text{см}^{-1}$  дает наибольшее приближение к экспериментальным значениям теплоемкости этих минералов, что свидетельствует о правомочности параллелизации частот максимального поглощения с дебаевскими частотами. В инфракрасных спектрах они соответствуют началу (высокочастотному краю) областей среднечастотного поглощения. Смещение их при переходе от форстерита к ларниту  $\Delta\nu = 615 - 565 = 60 \text{ см}^{-1}$ , и определяющаяся по нему разность теплоемкости минералов соответствует экспериментальной разности:  $\Delta C_p = 28,18 - 30,73 = -2,55 \text{ кал}$ , что свидетельствует о количественном соответствии смещения характеристических частот в инфракрасном спектре и дебаевских частот. Причины этого не вполне ясны. Возможно, колебания, начиная с этих частот и ниже, следует относить уже за счет кристалла, рассматриваемого как целое.

В ряду ортосиликатов эти характеристические частоты имеют такие значения:  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  — 615  $\text{см}^{-1}$ ,  $\text{MgCaSiO}_4$  — 597,  $\text{Ni}_2\text{SiO}_4$  — 589,  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  — 575,  $\text{Mn}_2\text{SiO}_4$  — 567,  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  — 566,  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  — 565  $\text{см}^{-1}$ . По ним намечается ряд возрастания теплоемкости и энтропии минералов (табл. 7), который несколько отличается от экспериментального: по экспериментальным данным фаялит и тефроит имеют более высокую теплоемкость по сравнению с ларнитом, тогда как частоты колебания этих минералов практически одинаковы (у ларнита несколько ниже).

Аналогичны по строению спектры поглощения гранатов, в которых не менее четко выражен интервал  $\Delta\nu \cong 250 \text{ см}^{-1}$ , разделяющий области высоко- и среднечастотного поглощения. Последняя начинается со следующих характеристических частот: андрадит — 592  $\text{см}^{-1}$ , уваровит — 609, гроссуляр — 618, спессартин — 632, альмандин — 638  $\text{см}^{-1}$ . Еще более высокая частота должна быть у пирона ( $\sim 645 \text{ см}^{-1}$ ), но в имеющихся спектрах этого минерала рассматриваемый максимум поглощения не фиксируется, что нуждается в дополнительном изучении. В этой последовательности величина расчетной теплоемкости гранатов понижается (см. табл. 7), что расходится с данными предыдущего расчета (см. табл. 5).

В спектрах пироксенов (метасиликатов) по сравнению с ортосиликатами полосы поглощения несколько смещены в область высоких частот, что соответствует более низкой атомной теплоемкости этих минералов. Но по строению их спектры аналогичны спектрам ортосиликатов и характеризуются четким разделением областей высокочастотного и среднечастотного поглощения, например, для волластонита: высокочастотные — 1087, 1056, 1019, 964, 925, 904, интервал —  $\Delta\nu = 254 \text{ см}^{-1}$ , среднечастотные — 650, 642, 566, 508, 471, 452. Крайняя частота 650  $\text{см}^{-1}$ , рассматриваемая в качестве дебаевской частоты, дает расчетную величину теплоемкости, близкую к экспериментальной (см. табл. 7).

Таблица 7

Теплоемкость и энтропия некоторых минералов, рассчитанные по данным инфракрасной спектроскопии

Минерал	Т <sub>пл</sub> , °К	Частота колебания (°), см <sup>-1</sup>	Характеристическая температура, θ/298	Расчетные величины					Экспериментальные величины	
				C <sup>0</sup> <sub>v298</sub>	C <sup>0</sup> <sub>v298</sub>	S <sup>0</sup> <sub>v298</sub>	S <sup>0</sup> <sub>p298</sub>	S <sup>0</sup> <sub>p298 = 1,37 S<sub>p</sub></sub>	C <sup>0</sup> <sub>p298</sub>	S <sup>0</sup> <sub>p298</sub>
Be <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> (фенакит)	(2000)	775	3,74	3,23	3,26	1,75	1,77	2,42	3,26	2,20
CaMgSiO <sub>4</sub> (монтчеллит)	1915	597	2,88	4,06	4,12	2,70	2,74	3,75	4,23	3,70
Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> (ларнит)	1675	565	2,73	4,21	4,28	2,94	2,98	4,08	4,39	4,36
Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub> (гроссулярь)	(1600)	618	2,98	3,96	4,02	2,55	2,59	3,55	—	—
Ca <sub>3</sub> Cr <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub> (уваровит)	(2000)	609	2,94	4,00	4,05	2,60	2,64	3,62	—	—
Ca <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub> (андрадит)	(1600)	592	2,86	4,08	4,15	2,75	2,79	3,82	—	—
Ca <sub>2,95</sub> Al <sub>0,4</sub> Fe <sub>1,5</sub> Ti <sub>0,5</sub> Si <sub>2,95</sub> O <sub>12</sub> (меланит)	(1700)	600	2,90	4,04	4,10	2,69	2,73	3,74	—	—
CaFeSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (гедебергит)	1565	663	3,20	3,74	3,80	2,31	2,35	3,22	—	—
CaMgSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (диоксид)	1665	677	3,27	3,68	3,73	2,13	2,16	2,96	3,98	3,42
CaSiO <sub>3</sub> (волластонит)	1815	650	3,14	3,80	3,85	2,35	2,38	3,26	4,08	3,92
CaMnSiO <sub>3</sub> (бустамит)	(1800)	660	3,18	3,78	3,83	2,32	2,35	3,22	—	—
Co <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> (Co-оливин)	(1900)	575	2,78	4,16	4,22	2,85	2,89	3,96	—	—
Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> (фаялит)	1480	566	2,73	4,21	4,29	2,92	2,98	4,08	4,54	4,96
Fe <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub> (альмандин)	(1700)	628	3,08	3,86	3,92	2,45	2,49	3,42	—	—
KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (адуляр)	1720	719	3,47	3,48	3,52	2,02	2,04	2,79	3,74	—
Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> (форстерит)	2160	615	2,97	3,97	4,02	2,57	2,60	3,56	4,03	3,25
Mg <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub> (пироп)	(1600)	575	2,78	4,16	4,23	2,85	2,90	3,97	—	—
Mg <sub>1,5</sub> Fe <sub>0,5</sub> Al <sub>1</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>18</sub> (кордиерит)	1775	770	3,72	3,25	3,29	1,79	1,82	2,49	—	—
(Mg, Fe)SiO <sub>3</sub> (бронзит)	1850	647	3,12	3,82	3,87	2,41	2,44	3,34	—	—
Mn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> (тефроит)	1565	567	2,74	4,20	4,27	2,94	2,98	4,08	4,52	4,51
Mn <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub> (спессартин)	(1600)	632	3,05	3,89	3,95	2,49	2,53	3,47	—	—
NaFeSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (эгирин)	970	639	3,08	3,86	3,96	2,45	2,51	3,44	—	—
NaAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (жадеит)	1335	663	3,20	3,74	3,81	2,31	2,35	3,22	3,82	3,19
Ni <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> (Ni-оливин)	(1900)	589	2,84	4,10	4,16	2,75	2,79	3,82	—	—

Трудности представляют минералы, в инфракрасных спектрах которых отсутствует четкое разделение областей поглощения (некоторые щелочные минералы и силикаты сложного состава, такие как амфиболы), и выбрать характеристическую частоту непосредственно из спектров без дополнительных данных в этих случаях невозможно.

Как показывает сопоставление расчетных и некоторых экспериментальных данных (см. табл. 7), вычисление термодинамических свойств минералов по инфракрасным спектрам дает меньшую сходимость по сравнению с расчетом, исходя из условных величин  $q$  атомов (см. табл. 5), которому, таким образом, должно быть отдано предпочтение. Дальнейшее повышение точности расчета (особенно в части энтропии) возможно на основе более детального рассмотрения соотношений теплоемкости и энтропии минералов с учетом индивидуальных особенностей их состава и структуры.

Иодиды щелочных металлов: LiI, NaI, KI, RbI, CsI могут служить примером кристаллических веществ, в которых установилась предельная связь между атомами, чем обусловлена максимальная теплоемкость ( $C_p \cong$

≈13), практически одинаковая для всех соединений, так что химическое различие щелочных металлов становится в рассматриваемом отношении несущественным. Это относится к стандартной температуре. Но при охлаждении проявляется дифференциация соединений по химическим связям, показателем чего может служить, например, коэффициент объемного расширения  $\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ , который в ряду рассматриваемых соединений снижается в такой последовательности: LiI ( $17,7 \cdot 10^{-5}$ )—NaI ( $14,4 \cdot 10^{-5}$ )—KI ( $13,5 \cdot 10^{-5}$ ) — RbI ( $12,9 \cdot 10^{-5}$ ). Им характеризуется скорость уплотнения структуры соединений при охлаждении, которая коррелируется с сокращением межатомных расстояний, степенью ионности химических связей (и с изменением теплоемкости соединений ( $\partial C_p / \partial T$ )). В этой же последо-

вательности должна возрастать стандартная энтропия ( $S_{298}^0 = \int_0^{298} C_p d \ln T$ ):

LiI —  $C_p = 18,1$ , NaI —  $C_p = 21,8$ , KI —  $C_p = 24,9$ , RbI —  $C_p = 28,2$ , CsI —  $C_p = 31,0$ . Энтропия значительно возрастает при постоянстве теплоемкости соединений, что может создать впечатление независимости стандартных  $C_p$  и  $S$ . Но это относится к соединениям, теплоемкость которых при комнатной температуре достигла предельного значения (образовались предельные связи между атомами во всех соединениях). При более низкой температуре (например, при  $100^\circ\text{K}$ ) в последовательности LiI — NaI — KI — RbI — CsI одновременно с ростом энтропии возрастает и теплоемкость, что связано с дифференциацией соединений по характеру связи между атомами, которые в этих условиях уже не являются однородными.

Эти соотношения более типичны, так как минералы в стандартных условиях характеризуются промежуточным характером химической связи и дифференциация их в этом отношении должна однозначно коррелироваться как с их теплоемкостью, так и с энтропией. Поэтому в общем случае для однотипных по структуре минералов должна прослеживаться прямая зависимость между теплоемкостью и энтропией. Например, в ряду карбонатов двухвалентных металлов возрастанию теплоемкости с 18,0 до 20,2 соответствует увеличение почти вдвое энтропии карбонатов (с 15,7 до 31,3):

Соединение	$S_{298}$	$C_{p_{298}}$ , кал
MgCO <sub>3</sub>	15,7	18,0
0,5CaMgC <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	18,5	18,8
ZnCO <sub>3</sub>	19,7	19,2
MnCO <sub>3</sub>	20,5	19,5
CaCO <sub>3</sub>	22,1	19,6
FeCO <sub>3</sub>	22,2	19,6
SrCO <sub>3</sub>	23,2	20,2
BaCO <sub>3</sub>	26,8	20,4
PbCO <sub>3</sub>	31,3	20,9

Этот и другие подобные термодинамические ряды минералов в дальнейшем будут подробно обсуждаться, но прежде остановимся на опубликованных исследованиях, в которых рассматриваются взаимоотношения теплоемкости и энтропии веществ. Примечательна работа Н. А. Ландия (1962), в которой предпринимается попытка выявить такую взаимозависимость этих величин, которая была бы общей для многих веществ. Теплоемкость в этой работе вычисляется по уравнению  $C_p = 6,6 - 0,87 (\theta/T)$ , в котором усредненная дебаевская температура  $\theta$  приблизительно оценивается по энтропии  $\theta/T = 8,5/S^{\text{ат}}$  или для стандартной температуры  $\theta = \frac{8,5 \cdot 298}{S^{\text{ат}}} = \frac{2535}{S^{\text{ат}}}$ , что приводит к уравнению, связывающему теплоем-

кость с энтропией:

$$C_v^{\text{ат}} = 6,6 - \frac{2200}{S^{\text{ат}} \cdot T},$$

или при  $T = 298$ :

$$C_{v_{298}}^{\text{ат}} = 6,6 - \frac{7,38}{S_{298}^{\text{ат}}}.$$

Широкое использование этого уравнения приводит Н. А. Ландия к выводу: «атомная теплоемкость при постоянном объеме и 298°К веществ с одинаковой атомной энтропией примерно равна» (Ландия, 1962, стр. 41). Но этот вывод представляется малооправданным, что иллюстрируется ниже сопоставлением данных по простейшим соединениям:

Соединение	$S_{298}$	$C_{p_{298}}$
Графит	1,37	2,04
Бор	1,40	2,65
Бериллий	2,28	4,14
Свинец	15,49	6,32
Калий	15,3	7,1
	$S^{\text{ат}}$	$C_v^{\text{ат}}$
LiI	9,05	6,5
NaI	10,9	6,5
AgI	13,8	6,5
CsI	15,5	6,5
NaF	6,6	5,5
HgF	11,0	6,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,4	3,8
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,6	3,0

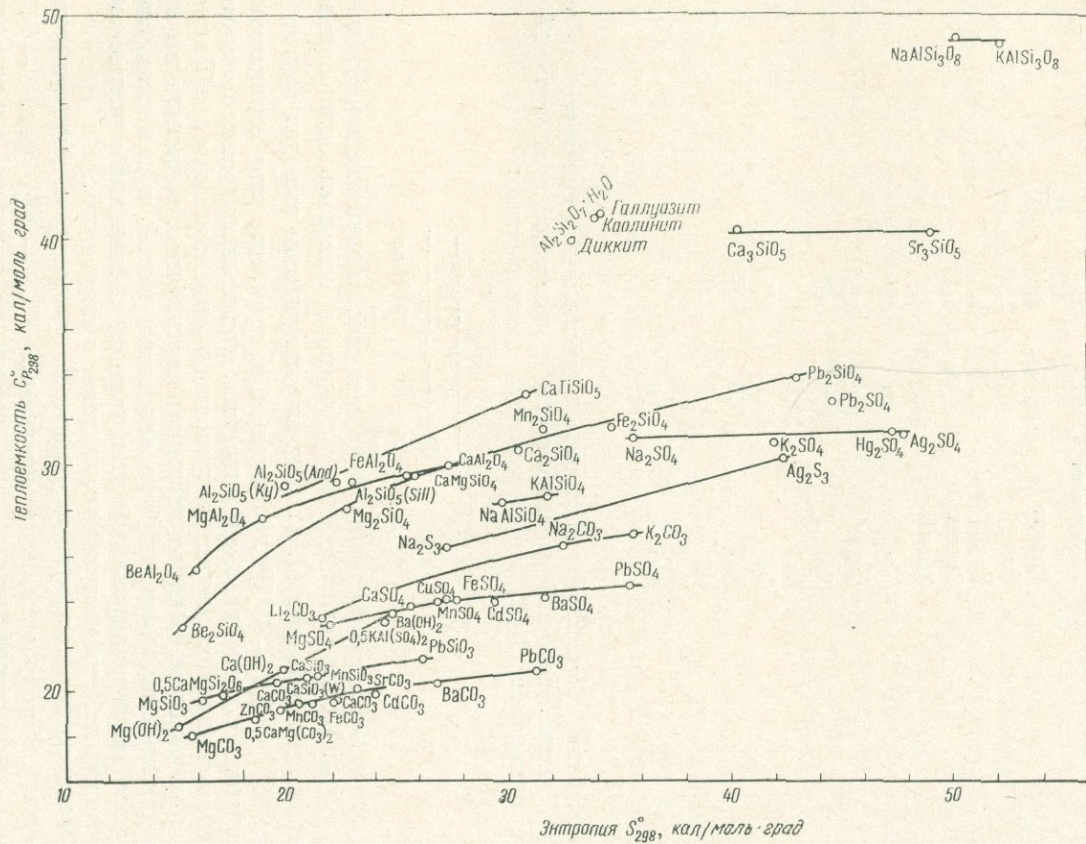
Расхождение с экспериментальным материалом отмечается и самим Н. А. Ландия, который связывает его с различной температурой плавления минералов ( $T_{\text{пл}}$ ), что выражается зависимостью:

$$C_v^{\text{ат}} = 6,6 - \frac{0,87}{1 + \frac{T}{T_{\text{пл}}} - \frac{2535}{S^{\text{ат}} \cdot T_{\text{пл}}}}.$$

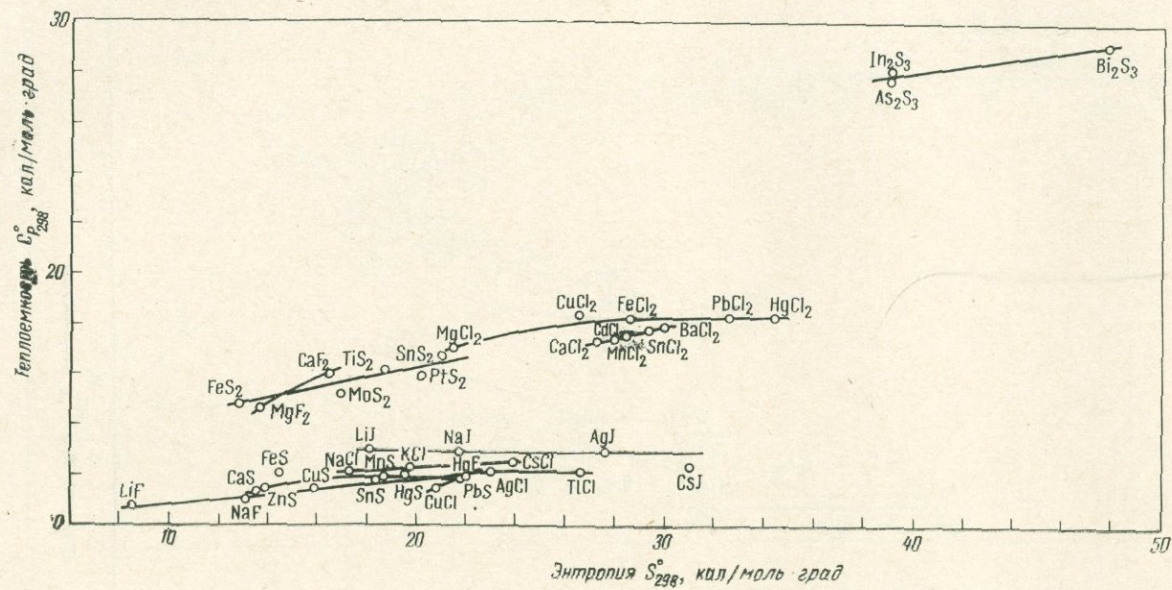
Но и это осложненное уравнение не дает достаточной сходимости величин  $C_{p_{298}}$  и  $S_{298}$ . Кроме того, оно неприменимо к сложным кислородным соединениям, для которых Н. А. Ландия эмпирически выводит другое уравнение:  $C_v^{\text{ат}} = 4,9 - 3,6/S^{\text{ат}}$ , отмечая при этом, что оно неприменимо к соединениям с газообразными окислами, кристаллогидратам и некоторым другим соединениям, для которых вводятся дополнительные коэффициенты.

Таким образом, взаимозависимость стандартных теплоемкости и энтропии химических соединений не является простой, и для выявления ее требуется дифференцированное рассмотрение соединений с учетом многих специфических особенностей их состава и структуры.

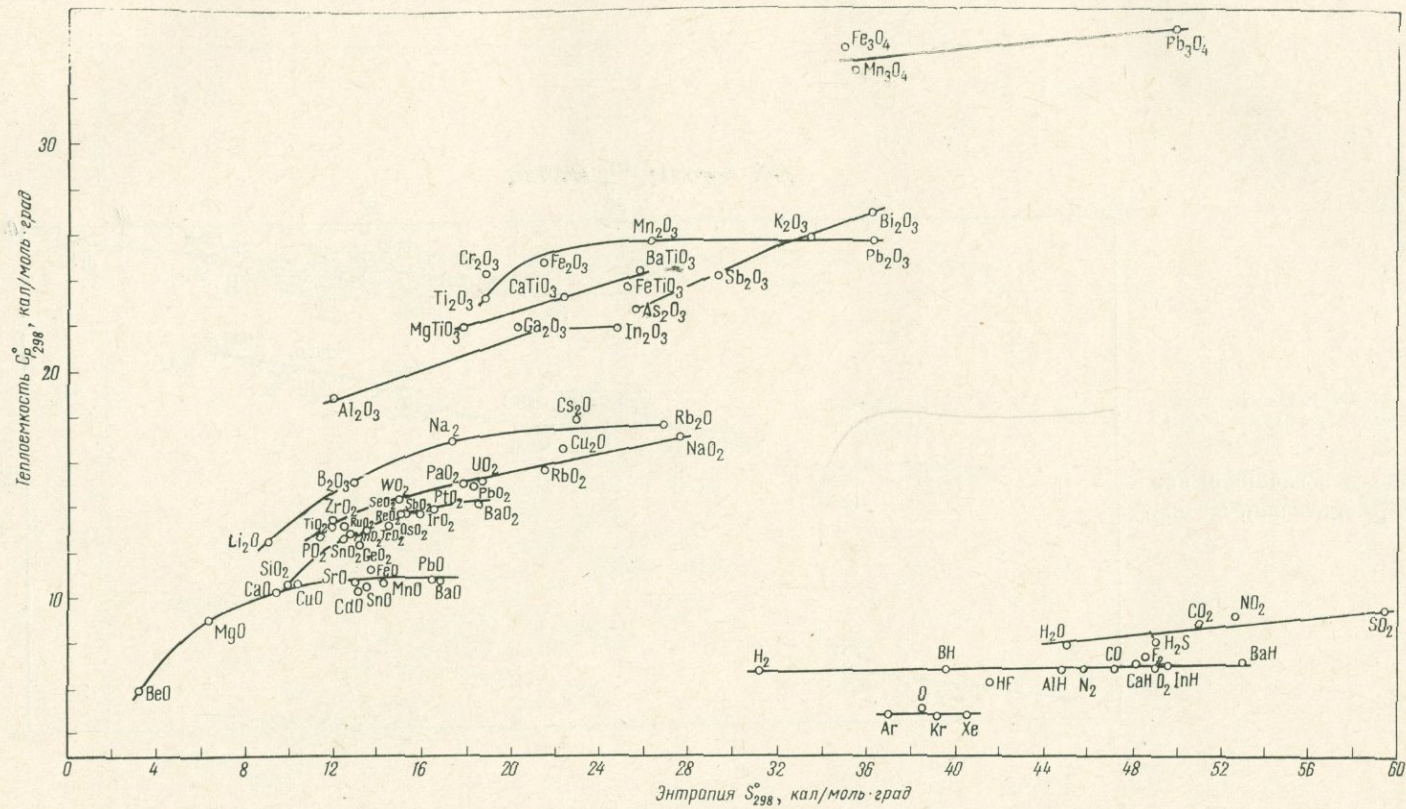
Сведем экспериментальные данные по энтропии и теплоемкости минералов на корреляционные диаграммы  $C_{p_{298}} - S_{298}^0$  (фиг. 1—4). Для каждого типа соединений на этих графиках отчетливо вырисовывается прямая взаимозависимость этих величин, причем для большинства минералов разброс точек относительно корреляционных линий укладывается в пределы точности экспериментального определения стандартных значений теплоемкости и энтропии.



Фиг. 1. Диаграмма корреляции стандартных значений теплоемкости ( $C_{p,298}^0$ ) и энтропии ( $S_{298}^0$  силикатов, карбонатов, сульфатов и шпинелей)



Фиг. 2. Диаграмма  $C_p^0 - S^0$  для галогенидов и сульфидов



Фиг. 3. Соотношение  $C_{p,298}^0$  и  $S_{298}^0$  простых и сложных окислов, титанатов и газообразных веществ



Обзор графиков показывает, что зависимость теплоемкости от энтропии не является линейной, и величина производной  $dC_p^0/dS^0/T = 298$  быстро уменьшается с возрастанием энтропии минералов, стремясь к нулю, что приблизительно соответствует зависимости  $(dC_p^0/dS^0)_T = y/S_T^2$ ,  $C_{p,298}^0 = x - y \cdot S_{298}^{-1}$ , или в величинах атомных теплоемкости и энтропии ( $C_{p,298}^{at} = C_{p,298}^0/N$ ,  $S_{298}^{at} = S_{298}^0/N$ ):

$$C_{p,298}^{at} = \frac{x}{N} - \frac{y}{N^2 S_{298}^{at}}$$

Значения коэффициентов  $x$  и  $y$  приведены в табл. 8, которая показывает, что рассматриваемые зависимости являются совершенно индивидуальными и каждому типу химических соединений отвечают свойственные только ему значения  $x$  и  $y$ . Коэффициент  $x$  характеризует верхний предел, к которому стремится стандартная теплоемкость данного типа соединений с возрастанием их энтропии. Он зависит от степени жесткости химических связей и, в частности, от соотношения в минералах ионных или металлических, с одной стороны, и гомеоплярных или координационно-валентных связей между атомами — с другой. Металлические ионные соединения отличаются высокими значениями коэффициентов  $x$  и  $y$  (щелочные металлы:  $C_p = 8,34-18,29 \cdot s^{-1}$ , галогениды типа  $MCl_2$ :  $C_p^{at} = 7,88-18,80 \cdot S^{-1}$  или типа  $MCl$ :  $C_p^{at} = 7,12-13,83 \cdot S^{-1}$ ), тогда как ковалентные соединения и комплексные минералы, содержащие координационно-валентные группировки атомов (силикаты, карбонаты, сульфаты), характеризуются низкими предельными значениями атомной теплоемкости (каркасные силикаты типа  $MAISiO_4$ :  $C^{at} = 4,57-2,20 \cdot S^{-1}$ , сульфаты типа  $MSO_4$ :  $C_p^{at} = 4,54-2,56 \cdot S^{-1}$  и др.).

Дифференциация комплексных соединений по химическим связям, суммарным показателем которых может служить коэффициент  $x$ , отчетливо выявляется, например, при сопоставлении карбонатов и силикатов щелочных одновалентных металлов (ионных соединений) с карбонатами и силикатами двухвалентных щелочноземельных металлов, характеризующихся менее ионными связями:

Карбонаты щелочных металлов  $M_2CO_3$ :  $C_p^{at} = 5,43-5,57 \cdot S^{-1}$ .

Карбонаты типа  $MCO_3$ :  $C_p^{at} = 4,75-3,59 \cdot S^{-1}$ .

Силикаты щелочных металлов  $M_2SiO_3$ :  $C_p^{at} = 6,23-8,30 \cdot S^{-1}$ .

Силикаты типа  $MSiO_3$ :  $C_p^{at} = 4,92-3,24 \cdot S^{-1}$ .

С ростом энтропии соединений теплоемкость их приближается к предельным значениям, так как практически достигается предельная для данного типа соединения степень жесткости химической связи, которая зависит уже не от природы металла, вступающего в соединение, а только от температуры. Поэтому в высокоэнтропийной области теплоемкость соединений остается постоянной или изменяется незначительно даже при широких колебаниях энтропии соединений:

$Mn_2O_3$  ( $S_{298} = 26,40$ ,  $C_{p,298} = 25,73$ ),  $Pb_2O_3$  ( $S_{298} = 36,30$ ,  $C_p = 25,74$ ),  $SrCO_3$  ( $S_{298} = 23,2$ ,  $C_p = 20,17$ ),  $BaCO_3$  ( $S_{298} = 26,8$ ,  $C_p = 20,4$ ),  $PbCO_3$  ( $S_{298} = 31,3$ ,  $C_p = 20,9$ ) и т. д.

Минеральные группы, выделенные в табл. 8 и на графиках (см. фиг. 1—4), можно рассматривать как термодинамические ряды минералов, так как они объединяются определенными уравнениями взаимозависимости теплоемкости и энтропии минералов ( $C_{p,298}^0$  и  $S_{298}^0$ ), хотя при более строгом подходе в один ряд должны были бы объединяться однотипные соединения с металлами одной подгруппы периодической системы элементов, что подробнее будет рассматриваться ниже.

Таблица 8

Значения коэффициентов  $x$  и  $y$  в уравнении  $C_{p_{298}}^0 = x - y \cdot S_{298}^{-1}$  для различных типов минералов

Минеральная группа	Тип химического соединения	$x$	$x/N$	$y$	$y/N^2$
Самородные элементы и металлы	I-A	8,34	8,34	18,29	18,29
	I-B	6,91	6,91	8,37	8,37
	II-A	6,44	6,44	5,24	5,24
	III-A	6,65	6,65	5,60	5,60
	III-B	7,30	7,30	11,49	11,49
	IV-A	6,37	6,37	5,93	5,93
	IV-B	6,34	6,34	2,49	2,49
	II-B, V-A, VI-A	6,70	6,70	8,17	8,17
Галогениды	MI	13,0	6,5	0	0
	MCl	13,73	6,86	27,51	6,88
	MCl	14,25	7,12	55,33	13,83
	MCl <sub>2</sub>	21,82	7,27	102,24	11,36
	MCl <sub>2</sub>	23,64	7,88	169,20	18,80
	MF	12,84	6,42	19,26	4,56
	MF <sub>2</sub>	22,42	7,47	105,34	11,70
	Сульфиды	MS	12,64	6,32	17,68
M <sub>2</sub> S <sub>3</sub>		34,57	6,91	257,22	10,29
MS <sub>2</sub>		19,73	6,58	62,10	6,90
Оксиды и гидроксиды		M <sub>2</sub> O	20,32	6,77	70,74
	MO	12,01	6,00	20,01	5,00
	M <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26,63	5,33	32,31	1,29
	M <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27,92	5,58	110,10	4,40
	MO <sub>2</sub>	20,45	6,82	88,09	9,79
	MO <sub>2</sub>	18,41	6,14	77,90	8,66
	M(OH) <sub>2</sub>	31,25	6,25	193,90	7,76
	Сложные окислы	M <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	37,08	5,30	98,00
Шпинели	MA <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	36,71	5,24	182,64	3,73
Титанаты	MTiO <sub>3</sub>	30,21	6,04	147,96	5,92
Сульфаты	M <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	31,81	4,54	19,64	0,40
	M <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	27,26	4,54	91,98	2,56
Карбонаты	M <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	32,59	5,43	200,66	5,57
	MCO <sub>3</sub>	23,77	4,75	89,81	3,59
Ортосиликаты	M <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	40,16	5,74	266,21	5,43
Метасиликаты	M <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	37,40	6,14	298,93	7,66
	MSiO <sub>3</sub>	24,61	4,92	80,93	3,24
	M <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>	41,87	5,23	267,59	4,18
Каркасные силикаты	MAISiO <sub>4</sub>	32,02	4,57	107,81	2,20

На графиках (см. фиг. 1—4) обращает на себя внимание удивительное соответствие изменения теплоемкости и энтропии минералов в зависимости от природы металла, которое прослеживается в соединениях, самых разнообразных по составу и структуре. Наиболее низкими теплоемкостью и энтропией обладают соединения с металлами I и II периодов системы элементов — водородом, литием, бериллием, бором, углеродом. Последовательное возрастание теплоемкости и энтропии минералов соответствует таким рядам элементов:

H — Li — Na — K — Rb — Cs, Be — Mg — (Ca, Fe, Mn) — Sr — Ba, B — Al — Ga — In — Tl, C — Si — Ge — Sn — Pb. Намечаются также ряды минералов, соответствующие другим подгруппам элементов (Cu — Ag — Au, Zn — Cd — Hg, O — S — Se — Te, F — Cl — Br — I и др.). Поскольку речь идет о молярных величинах, естественна в общем прямая их зависимость от молекулярного (формульного) веса, но она совершенно индивидуальна для определенных минеральных типов и их структурных разновидностей, что в дальнейшем будет показано на примере ортосиликатов (см. фиг. 14). Здесь же кратко остановимся на прикладном значении рассматриваемых графиков. Отчетливо намечающееся на них соответствие термодинамических свойств самых разнообразных минералов раскрывает новые возможности расчета энтропии и теплоемкости соединений, что рассмотрим на примере карбонатов, ортосиликатов и титанатов. В каждом ряду этих минералов термодинамические свойства изменяются соответственно, что показано на фиг. 5 системой пунктирных линий. Эти линии позволяют наметить в каждом ряду положение соответствующих соединений металлов, термодинамические свойства которых экспериментально не определялись, и, таким образом, определить значения их стандартных энтропии и теплоемкости (на диаграмме фиг. 5 они выделены особыми значками). Результаты вычисления приведены в табл. 9.

Таблица 9

Стандартные энтропия и теплоемкость некоторых химических соединений, рассчитанные методом соответствия

Тип соединения	Формула минерала	$S_{298}^0$		$C_p^0$	
		молекулярная	атомная	молекулярная	атомная
$M_2SiO_3$	$Li_2SiO_3$	19,80	3,30	22,80	3,80
$MSiO_3$	$BeSiO_3$	11,10	2,22	17,25	3,45
	$FeSiO_3$	23,30	4,66	21,05	4,21
$M_2SiO_4$	$Ba_2SiO_4$	36,40	5,20	32,90	4,70
	$Sr_2SiO_4$	32,20	4,60	31,78	4,54
$MTiO_3$	$CaMgTiO_3$	23,40	3,90	27,12	4,52
	$BeTiO_3$	10,80	2,16	15,80	3,16
	$SrTiO_3$	22,90	4,58	23,70	4,74
	$MnTiO_3$	23,20	4,64	23,50	4,70
	$PbTiO_3$	30,60	6,12	25,30	5,06
$MCO_3$	$BeCO_3$	10,80	2,16	15,45	3,09
$M(OH)_2$	$Pb(OH)_2$	29,5	5,90	24,5	4,90
	$Be(OH)_2$	11,3	2,26	14,1	2,82
$MB_2O_4$	$BeB_2O_4$	14,5	2,07	20,6	6,37



Таблица 10

Составление теплоемкости и энтропии гидроокислов  $M(OH)_2$  и карбонатов  $MCO_3$ 

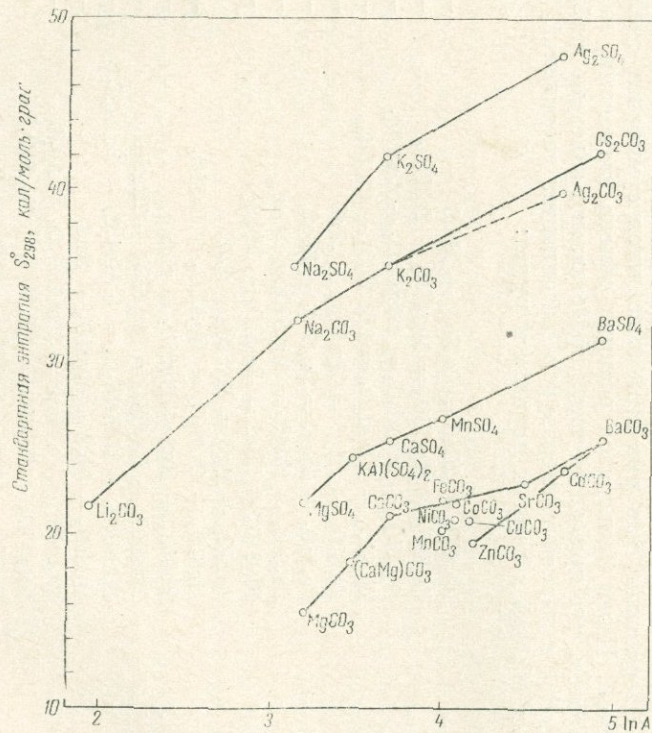
Формула	$S_{298}$		$C_p$	
	молекулярная	атомная	молекулярная	атомная
$Be(OH)_2$	(11,3)	(2,26)	(14,1)	(2,82)
$BeCO_3$	(10,80)	(2,16)	(15,45)	(3,09)
$Mg(OH)_2$	15,09	3,02	18,40	3,68
$MgCO_3$	15,7	3,14	18,05	3,61
$Ca(OH)_2$	19,9	3,98	20,09	4,18
$CaCO_3$	22,06	4,41	19,57	3,91
$Ba(OH)_2$	24,8	4,96	23,43	4,67
$BaCO_3$	26,8	5,36	20,4	4,08
$Pb(OH)_2$	(29,5)	(5,90)	(24,5)	(4,90)
$PbCO_3$	31,3	6,26	20,9	4,18

Примечание. В скобки заключены значения теплоемкости и энтропии, определенные методом соответствия.

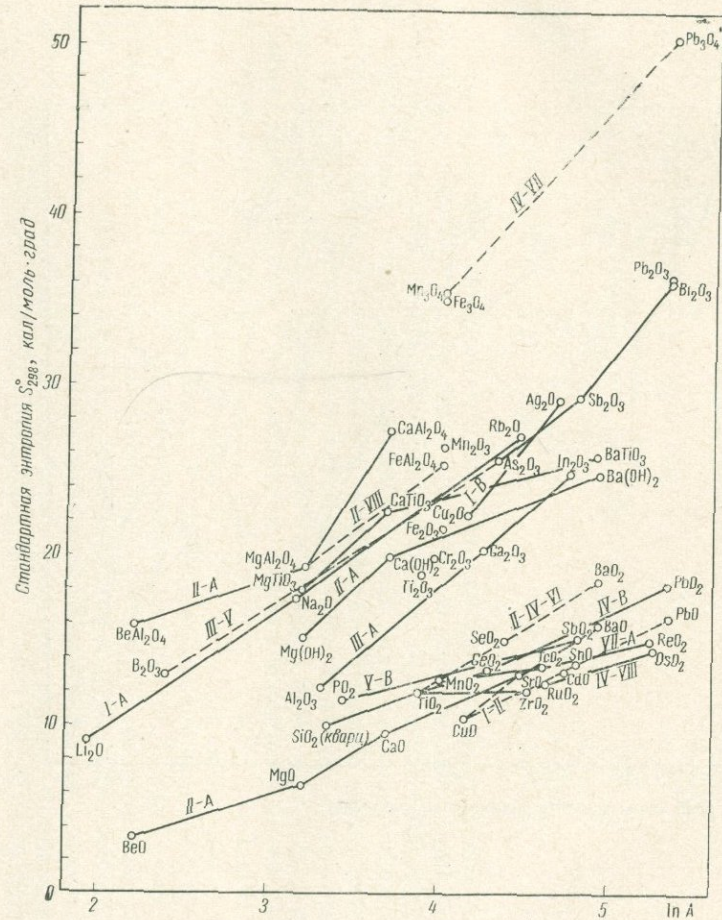
Карбонаты, ортосиликаты и титанаты, соответствующие друг другу по металлу, характеризуются близкими значениями атомной энтропии, существенно различаясь по теплоемкости. Но подобное соответствие представляет частный случай: более обычно существенное изменение и теплоемкости и энтропии соединений при изменении их анионного состава. Например, с переходом от карбонатов  $MCO_3$  к гидроокислам  $M(OH)_2$ , т. е. при замещении в структуре минералов  $(CO_3)^{2-}$  на  $(OH)^{2-}$  по реакции:  $M(OH)_2 + CO_2 = MCO_3 + H_2O$  существенно возрастает теплоемкость и снижается энтропия соединений, что приводит к определенному соответствию их термодинамических свойств (табл. 10). И энтропия и теплоемкость карбонатов и гидроокислов практически одинаковы в соединениях с бериллием:  $Be(OH)_2$  и  $BeCO_3$  и затем возрастают при замещении металлов в такой последовательности:  $Be - Mg - Ca - Ba - Pb$ , причем теплоемкость гидроокислов растет быстрее теплоемкости карбонатов: гидроокислы:  $C_p = 31,3 - 193,9 \cdot S^{-1}$ ; карбонаты:  $C_p = 23,8 - 89,8 \cdot S^{-1}$ . В высокоэнтропийной области гидроокислы ведут себя как соединения с более ионным характером химических связей по сравнению с карбонатами.

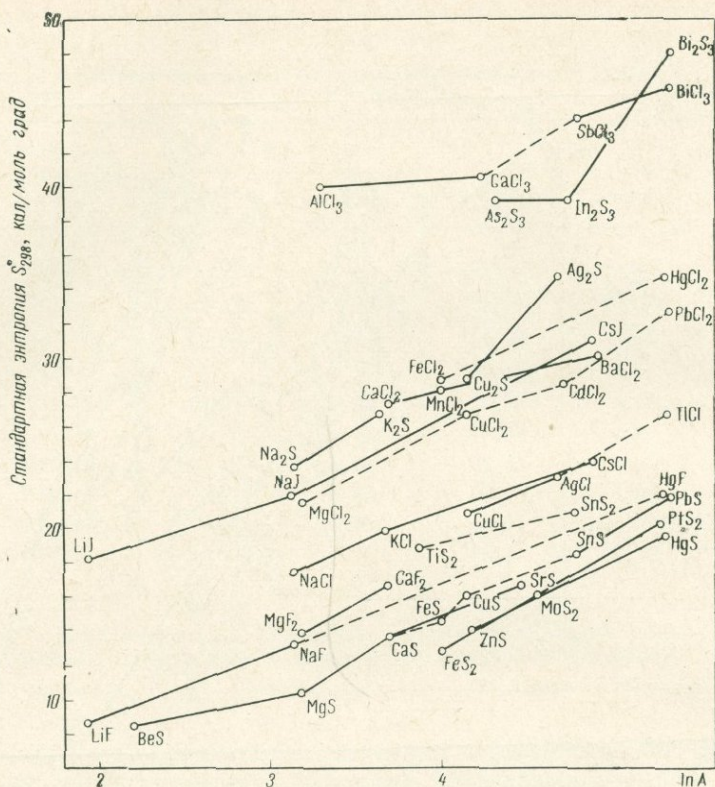
Энтропия минералов находится в прямой зависимости от атомных весов металлов, что показано на графиках фиг. 6—9, которые будут обсуждаться в дальнейшем. Но прежде целесообразно остановиться на некоторых реакциях между минералами. Начнем с обменных реакций, которыми определяется распределение компонентов между минералами. В этих реакциях, по общепринятому мнению, в устойчивых при низкой температуре продуктах находятся соединения более сильной кислоты с более сильным основанием и более слабой кислоты с более слабым основанием, что применительно к минералогии впервые использовалось В. С. Соболевым (1948) и Г. Рамбергом (Ramberg, 1952). В дальнейшем В. С. Урусовым (1967) эта закономерность была увязана с эффективными зарядами атомов и высказано предположение, согласно которому равновесие реакции обмена сдвигается в сторону образования наиболее ионного и наиболее ковалентного соединений, хотя отмечаются исключения.

Фиг. 8. Диаграмма  $S^{\circ}_{298} - \ln A$  для окислов шпинели-  
дов, титанатов и гидроксидов. Римские цифры отве-  
чают номеру группы в таблице Д. И. Менделеева



Фиг. 7. Диаграмма энтропия — логарифм атомного  
веса металла ( $S^{\circ}_{298} - \ln A$ ) для галогенидов и суль-  
фидов





Фиг. 9. Зависимость энтропии карбонатов и сульфатов от атомного веса металла ( $S^0_{298} - \ln A$ )

Посмотрим, как при этом изменяется суммарная теплоемкость соединений. Ниже приводятся реакции обмена катионами, написанные таким образом, что правые их части представляют заведомо стабильные при умеренной и низкой температурах ассоциации соединений, многие из которых обычны в горных породах и рудах:

	$\Delta C_p$
$Pb_2SiO_4 + 2CaS = Ca_2SiO_4 + 2PbS$	-1,05
$Fe_2SiO_4 + Mg_2TiO_4 = Mg_2SiO_4 + Fe_2TiO_4$	-0,32
$Mg_2SiO_4 + 2CaAl_2O_4 = 2MgAl_2O_4 + Ca_2SiO_4$	-2,10
$Be_2SiO_4 + 2CaAl_2O_4 = 2BeAl_2O_4 + Ca_2SiO_4$	-1,79
$Fe_2SiO_4 + 2MgS = Mg_2SiO_4 + 2FeS$	-1,26
$Fe_2SiO_4 + 2BeS = Be_2SiO_4 + 2FeS$	-5,86
$Ca_2SiO_4 + 2MgF_2 = Mg_2SiO_4 + 2CaF_2$	-0,03
$Pb_2SiO_4 + 2BeS = Be_2SiO_4 + 2PbS$	-7,36
$ZnSiO_3 + MgS = MgSiO_3 + ZnS$	0
$MgSiO_3 + CaAl_2O_4 = MgAl_2O_4 + CaSiO_3$	-1,56
$PbSiO_3 + MgS = MgSiO_3 + PbS$	-1,98
$2MnSiO_2 + Ba_2SiO_4 = Mn_2SiO_4 + 2BaSiO_3$	-0,47
$KAlSi_2O_6 + NaAlSi_3O_8 = KAlSi_3O_8 + NaAlSi_2O_6$	-1,35
$MnSiO_3 + MgS = MgSiO_3 + MnS$	-0,01
$2AgAlSi_3O_8 + Na_2S = 2NaAlSi_3O_8 + Ag_2S$	-4,36
$2MgTiO_3 + Fe_2SiO_4 = 2FeTiO_3 + Mg_2SiO_4$	+0,13
$ZnCO_3 + MgS = MgCO_3 + ZnS$	-0,55
$PbCO_3 + CaS = CaCO_3 + PbS$	-0,83
$FeCO_3 + Pb_3O_4 = PbCO_3 + Fe_3O_4$	+0,11

	$\Delta C_p$
$MgCO_3 + Ba(OH)_2 = Mg(OH)_2 + BaCO_3$	-2,68
$FeCO_3 + Na_2S = Na_2CO_3 + FeS$	-1,45
$2FeSO_4 + Ba_2O_3 = 2BaSO_4 + Fe_2O_3$	-0,12
$CaS + FeO = CaO + FeS$	-0,53
$MgS + FeCO_3 = MgCO_3 + FeS$	-0,42
$CaS + PbCO_3 = CaCO_3 + PbS$	-0,83
$CaS + Ag_2CO_3 = Ag_2S + CaCO_3$	-1,36
$MnO + BaO_2 = BaO + MnO_2$	-1,18
$SnO + BaO_2 = BaO + SnO_2$	-1,19
$SnO + PbO_2 = PbO + SnO_2$	-1,89

Обращает на себя внимание, что  $\Delta C_p$  реакций имеет отрицательное значение (редкие исключения связаны с неточностью экспериментальных данных по теплоемкости минералов). Следовательно, образование минеральных комбинаций с более прочными химическими связями сопровождается снижением суммарной теплоемкости минералов. Реакции охватывают самые разнообразные типы соединений, а не только силикаты, что говорит об общем значении этой закономерности. Рассмотрим на ее основе взаимоотношения ортосиликатов и метасиликатов. Силикаты натрия и лития связаны обменной реакцией:  $Na_4SiO_4 + 2Li_2SiO_3 = 2Na_2SiO_3 + Li_4SiO_4$ . Отрицательное значение ее теплоемкости ( $\Delta C_p \approx -10$ ) свидетельствует о более прочных химических связях в соединениях правой части реакции, которые представляют стабильную комбинацию минералов. Натрий является более щелочным элементом по сравнению с литием и, следовательно, реакция выражает большее сродство метасиликатов к щелочным элементам сравнительно с ортосиликатами (ортосиликат лития устойчив совместно с метасиликатом натрия). Рассмотрим силикаты магния и кальция:  $Ca_2SiO_4 + 2MgSiO_3 = 2CaSiO_3 + Mg_2SiO_4$ ;  $\Delta C_p = -1,03$ . В этой реакции также проявляется сродство метасиликатов к более щелочным элементам (стабильна ассоциация ортосиликата магния с метасиликатом кальция). Петрографически это приводит к постоянной ассоциации форстерита с кальциевыми пироксенами и к неустойчивости парагенезиса энстатита с ларнитом.

Взаимоотношения железистых и магнезиальных пироксенов определяются реакцией:  $Fe_2SiO_4 + 2MgSiO_3 = Mg_2SiO_4 + 2FeSiO_3$ ;  $\Delta C_p = -0,72$ . Она выражает большее сродство ортосиликата к магнию и метасиликата к железу, что соответствует наблюдаемому распределению железа и магния между этими минералами в магнезиальных горных породах. Железистость ортопироксена в них выше железистости равновесного с ним оливина (магнезиальные скарны, анортозиты и другие породы, образовавшиеся при умеренной температуре), но с повышением температуры соотношение железистости минералов изменяется на обратное. В бедных магнием породах железистость оливина выше железистости пироксена, и с повышением температуры разница в железистости минералов сокращается. Сложность температурной зависимости обусловлена в данном случае отклонением от идеальных соотношений и существенным влиянием на распределение железа и магния избыточных термодинамических функций (Маракушев, 1968).

Рассмотренные взаимоотношения орто- и метасиликатов прослеживаются и по ряду других компонентов, что иллюстрируется следующим рядом обменных реакций:

	$\Delta C_p$
$Pb_2SiO_4 + 2BeSiO_3 = Be_2SiO_4 + 2PbSiO_3$	-2,59
$Pb_2SiO_4 + 2MgSiO_3 = Mg_2SiO_4 + 2PbSiO_3$	-1,99
$Pb_2SiO_4 + 2CaSiO_3 = Ca_2SiO_4 + 2PbSiO_3$	-0,96
$Ca_2SiO_4 + 2MgSiO_3 = Mg_2SiO_4 + 2CaSiO_3$	-1,03

	$\Delta C_p$
$Fe_2SiO_4 + 2BeSiO_3 = Be_2SiO_4 + 2FeSiO_3$	-1,32
$Fe_2SiO_4 + 2MgSiO_3 = Mg_2SiO_4 + 2FeSiO_3$	-0,72
$Mn_2SiO_4 + 2BeSiO_3 = Be_2SiO_4 + 2MnSiO_3$	-2,05
$Mn_2SiO_4 + 2MgSiO_3 = Mg_2SiO_4 + 2MnSiO_3$	-1,45

Однозначность изменения их теплоемкости свидетельствует о неизменно устойчивой комбинации соединений правых частей реакций. Предел этого соотношения достигается в стабильной ассоциации ортосиликата бериллия (фенакита —  $Be_2SiO_4$ ), представляющего предельно ковалентное соединение в группе ортосиликатов, с метасиликатом свинца —  $PbSiO_3$ . В то же время ассоциация метасиликата бериллия  $BeSiO_3$  и ортосиликата свинца  $Pb_2SiO_4$  представляется неустойчивой.

Чтобы подчеркнуть общее значение рассматриваемой закономерности, обратимся к реакциям ассоциации в газах. Известно, что двухатомные молекулы газов представляют устойчивое состояние при обычных температурах:

	$\Delta C_p$	$\Delta H_{298}^0, \text{ ккал}$
$2N = N_2$	-2,975	-225,9
$2S = S_2$	-3,556	-100,0
$2Se = Se_2$	-4,474	-75,7
$2Te = Te_2$	-1,196	-51,6

Особый интерес при рассмотрении теплоемкости, энтропии и химических связей в минералах представляет анализ полиморфных превращений. При возникновении высокотемпературных полиморфных модификаций теплоемкость минералов скачкообразно понижается, что, возможно, связано с возникновением более ковалентных химических связей между атомами. Аналогичный вывод был сделан В. С. Урусовым (1967), который, исходя из иных критериев, предполагает уменьшение эффективного заряда кремния при переходе к более высокотемпературным модификациям кремнезема ( $\beta$ -кварц  $\rightarrow$   $\alpha$ -кristобалит  $\rightarrow$   $\beta$ -кristобалит) и подчеркивает общий характер этой закономерности (сфалерит-вуртцит, рутил — анатаз — брукит и др.).

При этом переход к высокотемпературным модификациям в одних случаях не сопровождается поглощением тепла, и тогда энтропия минералов не изменяется (изоэнтропийные превращения), в других случаях скачкообразное снижение теплоемкости минералов сопровождается возрастанием теплосодержания и энтропии.

Изоэнтропийные реакции рассмотрим на примере нефелина, в котором превращения, связывающие модификации  $\alpha$ - $\beta$  ( $T = 467^\circ \text{K}$ ) и  $\beta$  =  $\gamma$  ( $T = 1180^\circ \text{K}$ ), не сопровождаются поглощением или освобождением тепла,  $\Delta H = 0$  (Kelley, 1960). Соответственно, в точках превращений энтропия не изменяется:  $S_\alpha^0 = S_\beta^0$ ,  $S_\beta^0 = S_\gamma^0$ ,  $\Delta S = 0$ , и кривые изобарных потенциалов модификаций имеют общие касательные:  $(dZ_\alpha/dT)_p = (dZ_\beta/dT)_p = S_{\alpha,\beta}$ ;  $(dZ_\beta/dT)_p = (dZ_\gamma/dT)_p = S_{\beta,\gamma}$ . Поэтому нефелин характеризуется как бы единой кривой изобарного потенциала (фиг. 10), на которой отсутствуют изломы, наблюдающиеся в точках полиморфных превращений с поглощением или освобождением тепла.

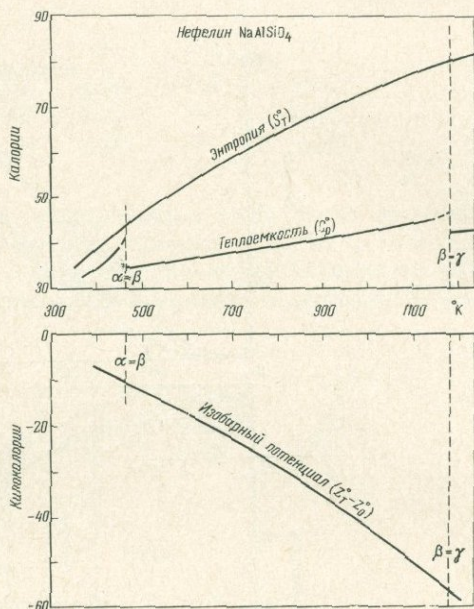
Поскольку в этих превращениях испытывает скачки только теплоемкость, т. е. вторая производная изобарного потенциала  $C_p = -T (d^2Z/dT^2)_p$ , они, по классификации Эренфеста, относятся к фазовым переходам второго рода. Для их осуществления не требуется притока тепла извне или его отвода, и соответственно невозможны метастабильные состояния модификаций (переохлажденные или перегретые). По теории Ландау, скачок теплоемкости обусловлен изменением упорядоченности в расположении атомов, причем теплоемкость упорядоченного состояния

больше теплоемкости неупорядоченного. Устойчивость фаз ( $\alpha$ ,  $\beta$ ), связанных переходами, характеризуется в координатах  $Z - T - P$  поверхностями изобарных потенциалов, причем, согласно Эренфесту, в случае фазовых переходов второго рода поверхность одной из фаз является касательной по отношению к поверхности другой. По этим представлениям, потенциал одной из форм ( $\alpha$ ) всегда ниже или равен потенциалу другой ( $\beta$ ), так что  $\beta$  никогда не является стабильной по отношению к  $\alpha$ . По другим представлениям (Джастси, фон Ло и др., цит. по С. N. R. Rao, K. J. Rao, 1967), поверхности потенциалов I и II могут пересекать одна другую в области касания. Но в общем ни одна термодинамическая теория не дает удовлетворительного объяснения минеральных превращений этого типа. Практически эти предельные переходы, не требующие поступления энергии из внешней

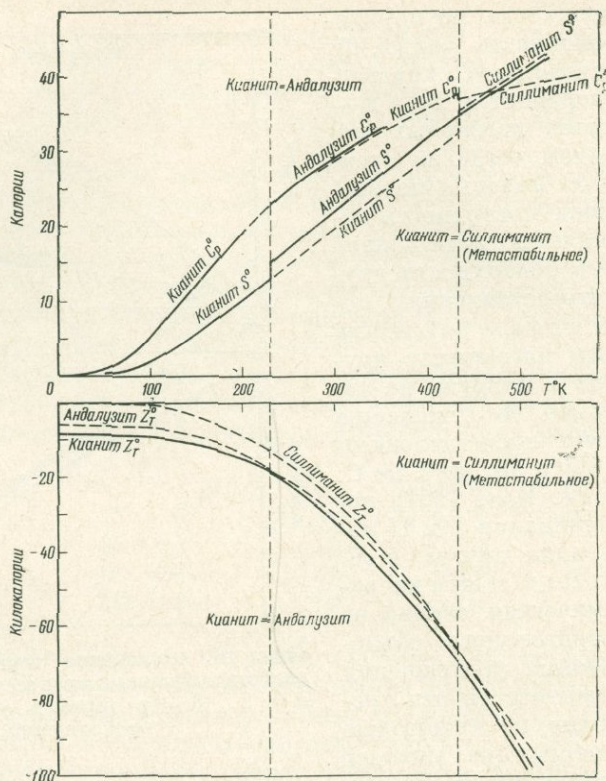
среды, не являются превращениями одной фазы в другую. Точнее в данном случае говорить о перегруппировке энергии по химическим связям в одной фазе, устойчивость которой характеризуется единой поверхностью термодинамического потенциала ( $Z_{\alpha, \beta}$ ), как показано на фиг. 10. Эти внутрифазовые перегруппировки при повышении температуры направляются в сторону сокращения степеней свободы низкочастотных колебаний, так что возрастает термическая независимость минерала.

Более детально в минералогии исследованы фазовые переходы первого рода, при осуществлении которых поглощается или выделяется тепло и скачкообразно изменяется энтропия минералов:  $\Delta S = \Delta H/T$ . Здесь в отличие от фазовых переходов второго рода обычно метастабильные состояния минералов, и можно получить термодинамическую характеристику не только стабильных, но и метастабильных превращений, так как термодинамические свойства полиморфных модификаций этого типа (как низко-, так и среднетемпературных) можно исследовать в широком диапазоне температуры, в том числе и за пределами области их устойчивости. Рассмотрим для примера полиморфные модификации  $Al_2SiO_5$  — кианит, андалузит и силлиманит. При стандартном давлении ( $P = 1 \text{ атм}$ ) намечаются следующие температурные интервалы их стабильности (в  $^{\circ}K$ ): кианит  $0 - 230$ , андалузит  $230 \sim 1330$ , силлиманит  $> 1330$ , но в области устойчивости андалузита прослеживается метастабильное превращение кианит-силлиманит, отвечающее температуре  $432^{\circ}K$ , что схематически показано на диаграммах фиг. 11. Полиморфные превращения намечаются на этих диаграммах точками пересечения кривых изобарных потенциалов минералов ( $Z_T^i$ ), которые отсчитываются от условного нулевого уровня, соответствующего изобарному потенциалу силлиманита:  $Z_0^0$  при  $0^{\circ}K$  и  $P = 1 \text{ атм}$ .

Стабильны модификации, обладающие наиболее низким при данной температуре изобарным потенциалом, и, следовательно, при температуре выше  $230^{\circ}$  стабилен андалузит, тогда как пересечением кривых  $Z_T$  кианита



Фиг. 10. Изменение термодинамических свойств нефелина в процессах превращений  $\alpha = \beta$ ,  $\beta = \gamma$  (пример изоэнтропийных превращений)



Фиг. 11. Соотношение термодинамических свойств полиморфных модификаций  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  при стандартном давлении и температуре ниже  $500^\circ \text{K}$ . Намечены полиморфные превращения: стабильное — кианит-андалузит и метастабильное — кианит-силлиманит

и силлиманита при  $T = 432^\circ$  намечается бóльшая устойчивость при  $T > 432^\circ$  силлиманита относительно кианита, хотя обе фазы в этой области метастабильны. При этом превращении испытывают скачки как теплоемкость, так и энтропия минералов, но знаки их изменения различны: кианит ( $C_{p_{432}}^0 = 37,75$ ;  $S_{432}^0 = 32,40$ ) = силлиманит ( $C_{p_{432}}^0 = 37,1$ ;  $S_{432}^0 = 35,70$ );  $\Delta C_{p_{432}} = -0,65$ ,  $\Delta S_{432} = 3,3$ . С учетом метастабильных фаз намечаются при стандартном давлении такие температурные интервалы образования полиморфных модификаций  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  (метастабильные фазы заключены в скобки):  $0-230^\circ$  кианит + (андалузит);  $230-432^\circ$  андалузит + (кианит);  $432-1330^\circ$  андалузит + (силлиманит);  $> 1330^\circ$  силлиманит + (андалузит). Эти пределы существенно изменяются с ростом давления, которое благоприятствует вытеснению андалузита кианитом и силлиманитом, так что при  $P \sim 5 \text{ кбар}$  область стабильности этого минерала выклинивается (фиг. 12).

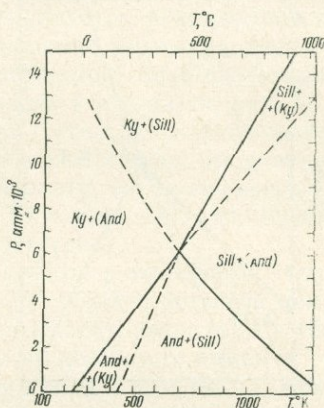
В низко- и среднетемпературных метаморфических горных породах одновременная кристаллизация двух и даже трех полиморфных модификаций  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  не представляет редкости, что позволяет сделать вывод о реальном значении метастабильного образования кианита, андалузита и силлиманита. При средней температуре (например, при  $T = 968^\circ \text{K}$ ) реакции между ними характеризуются такими термодинамическими пара-

метрами (теплоты реакций взяты из работы: Holm, Kleppa, 1966):

	$\Delta C_p$	$\Delta S$	$\Delta H$	$\Delta Z$
Кианит-андалузит	-0,53	2,10	380	-1653
Кианит-силлиманит	-0,59	2,45	860	-1512
Андалузит-силлиманит	-0,06	0,35	480	+91

Свободная энергия этих реакций, выражающая химическое сродство, изменяется в обратной зависимости от температуры  $(d\Delta Z/dT)_p = -\Delta S$ , и по достижении соответствующих реакций равновесий становится равной нулю ( $\Delta Z = 0$ ). Основными термодинамическими характеристиками

Фиг. 12. Поля устойчивости кианита (*Ky*), андалузита (*And*) и силлиманита (*Sill*) с учетом возможного образования метастабильных фаз (их символы на диаграмме  $P - T$  заключены в скобки)



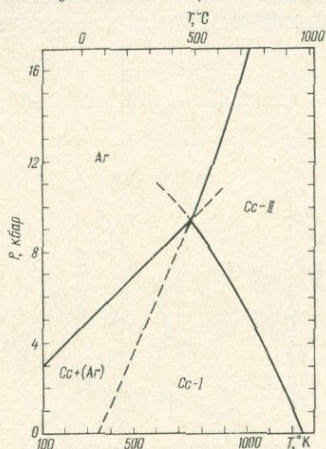
реакций в равновесных и неравновесных условиях являются приращение их теплоемкости и энтропии ( $\Delta C_p$  и  $\Delta S$ ). Соотношением этих параметров в какой-то мере характеризуются возможности метастабильного образования минералов. Низкие значения (высокие по абсолютным значениям) отношения  $\Delta S/\Delta C_p$  характерны для реакций со значительной заторможенностью, что способствует образованию метастабильных фаз, как

в рассматриваемых превращениях: кианит-андалузит  $\frac{\Delta S}{\Delta C_p} = \frac{2,10}{-0,53} = -3,96$ , кианит-силлиманит  $\frac{\Delta S}{\Delta C_p} = \frac{2,45}{-0,59} = -4,30$  и андалузит-силлиманит  $\frac{\Delta S}{\Delta C_p} = \frac{0,35}{-0,06} = -5,83$ . В этих примерах, несмотря на большое изменение энтропии, связанное с поглощением или освобождением тепла, и изменение координации атомов алюминия, теплоемкость минералов изменяется незначительно (малые значения  $\Delta C_p$ ), что неблагоприятно для полного осуществления реакций и ведет к образованию метастабильных фаз в соответствующих полях  $P - T$ -диаграммы (см. фиг. 12).

Диаграмма отражает возможность метастабильной кристаллизации полиморфных модификаций  $Al_2SiO_5$  в широком диапазоне термодинамических условий, снижая значение их как показателей режима давления при метаморфизме. Но в общем можно отметить, что парагенезис кианита с силлиманитом должен ограничиваться давлением выше 5 кбар даже при частично метастабильном образовании этих минералов.

С повышением значения отношения  $\Delta S/\Delta C_p$  (уменьшением его по абсолютной величине) реакции между минералами становятся все более легко обратимыми и менее заторможенными, приближаясь к фазовым переходам второго рода, для которых отношение  $\Delta S/\Delta C_p = 0$  и метастабильные состояния модификаций (перегретые или переохлажденные) полно-

стью исключаются (превращения  $\alpha = \beta$  и  $\beta = \gamma$  нефелина, см. фиг. 10 и др.). Интересно рассмотреть с этой точки зрения некоторые другие полиморфные превращения. По термодинамическому расчету (Jamieson, 1953, цит. по Красек, 1963) стабильность арагонита при  $P = 1 \text{ атм}$  ограничивается низкотемпературным интервалом  $0 - 79^\circ \text{ К}$ , и затем происходит равновесное превращение его в кальцит: арагонит-кальцит;  $\Delta C_{p_{79}} = -0,37$ ;  $\Delta S_{79} = 1,78$ ,  $\Delta S/\Delta C_p = -4,80$ . Высокое абсолютное значение  $\Delta S/\Delta C_p$  свидетельствует о затрудненности этой реакции и необходимости значительного перегрева для ее осуществления. Действительно, в экспериментальных условиях ( $P = 1 \text{ атм}$ ) арагонит превращается в кальцит



Фиг. 13. Поля устойчивости арагонита (Ar) и различных модификаций кальцита (Cc-I и Cc-II), по Бэтчеру и Вилли (Boettcher, Wyllie, 1967). Схематически намечено поле кристаллизации кальцита совместно с метастабильным арагонитом

только при температуре  $698^\circ \text{ К}$  (Красек, 1963), т. е. с перегревом более  $600^\circ$ . Дальнейшее усложнение взаимоотношений этих минералов связано с наличием полиморфных модификаций кальцита: низкотемпературный кальцит (Cc-I) при  $T \sim 1250^\circ$  и  $P = 1 \text{ атм}$  превращается в более плотную высокотемпературную модификацию (Cc-II). Судя по данным Бэтчера и Вилли (Boettcher, Wyllie, 1967), имеется метастабильное равновесие арагонит (Ar) = (Cc-II) при  $T \sim 340^\circ$  и  $P = 1 \text{ атм}$ , т. е. в области устойчивости Cc-I. Этим равновесием ограничивается поле кристаллизации кальцита совместно с метастабильным арагонитом при низком давлении вплоть до атмосферного, как показано на диаграмме (фиг. 13). Диаграмма объясняет нередкую кристаллизацию арагонита в поверхностных водоемах и показывает несостоятельность представлений об арагоните как показателе высокого давления при метаморфизме.

В отличие от рассмотренных имеется ряд важных для минералогии полиморфных превращений, характеризующихся низкой по абсолютному значению величиной  $\Delta S/\Delta C_p$  и соответственно практическим отсутствием метастабильных модификаций. Из их числа рассмотрим реакцию полиморфного превращения кварца, которая происходит при  $P = 1 \text{ атм}$  и  $T = 848^\circ$ :  $\alpha$ -кварц =  $\beta$ -кварц;  $C_{p_{848}}^0 = -1,76$ ;  $\Delta S_{848}^0 = 0,34$ ;  $\Delta S/\Delta C_p = -0,19$ . Скачок теплоемкости по реакции значительно выше изменения энтропии, что приближает это превращение по величине  $\Delta S/\Delta C_p$  к фазовым переходам второго рода, в которых исключаются явления перегрева и переохлаждения фаз. По экспериментальным данным,  $\alpha$ - $\beta$ -превращение в природном кварце легко обратимо, и небольшие вариации его температуры обнаруживаются только при детальном исследовании (Панов и др., 1967): при нагревании  $840 - 848^\circ \text{ К}$ ; при охлаждении  $837 - 841^\circ \text{ К}$ .

Рассмотренными примерами подчеркивается важность сопоставления реакций полиморфного превращения минералов по соотношению их энтропии и теплоемкости. Оно позволяет ближе подойти к пониманию термо-

динамических причин различного поведения минералов в процессах полиморфного превращения, которые в минералогии принято подразделять на две группы: энантиотропные (обратимые) превращения, легко осуществляющиеся в прямом и обратном направлениях, и превращения монотропные, происходящие со значительным перегревом или переохлаждением фаз. Монотропные превращения экспериментально исследовать значительно сложнее, чем энантиотропные, так как для их осуществления часто недостаточно достигнуть температуры равновесия. Практически они происходят при некоторых критических температурах, отличных от температур равновесия, при которых неустойчивая метастабильная модификация превращается в устойчивую кристаллическую форму. В случаях этого типа превращений термодинамический расчет областей устойчивости и минеральных фаз дает более надежные результаты сравнительно с экспериментальными исследованиями. Это положение наглядно иллюстрируется взаимоотношениями полиморфных модификаций  $Al_2SiO_5$  (кианита, андалузита и силлиманита), поля устойчивости которых на фиг. 12 показаны по данным термодинамического расчета. Путем непосредственного эксперимента их так и не удалось установить, несмотря на многолетние усилия многих исследователей (температура реакций, по экспериментальным определениям различных авторов (Белл, Хитаров, Алтхауз, Ньютон и др.), варьирует в пределах нескольких сот градусов).

Как видно на графике (см. фиг. 1), характер изменения теплоемкости при превращении кианита в андалузит ( $T = 230^\circ$ ) остается неясным: возможно, в точке этого превращения теплоемкость андалузита (более высокотемпературной фазы) несколько выше теплоемкости кианита. Однозначность приращения теплоемкости и энтропии в процессах полиморфных превращений минералов необычна: кварц — тридимит;  $T = 1140^\circ K$ ,  $\Delta C_p = 0,03$ ,  $\Delta S = 0,105$ ,  $\Delta H = 120$ . Она нередко прослеживается в реакциях плавления минералов (Гурвич и др., 1962):

	$T, ^\circ$	$\Delta C_p$	$\Delta S$	$\Delta H$
$SiO_2_{\text{крист}} = SiO_2_{\text{жидк}}$	2001	5,52	0,92	1840
$BeO_{\text{крист}} = BeO_{\text{жидк}}$	2821	1,66	6,03	17000
$CaO_{\text{крист}} = CaO_{\text{жидк}}$	2860	2,00	5,64	19000

Плавление корунда представляет пример иных соотношений:  $Al_2O_{3\text{крист}} = Al_2O_{3\text{жидк}}$ ;  $T = 2303^\circ$ ,  $\Delta C_p = -0,23$ ,  $\Delta S = 12,158$ ,  $\Delta H = 28\ 000$ .

Можно полагать, что отношение  $\Delta S/\Delta C_p$  имеет большое значение при рассмотрении не только полиморфных превращений, но и других реакций между минералами. Это отношение можно назвать приведенным приращением энтропии реакции, рассчитанным на единицу приращения теплоемкости:  $\Delta S_{\text{пр}} = \Delta S/\Delta C_p$ . Интересна также приведенная энтропия минералов (энтропия, отнесенная к теплоемкости:  $S_{\text{пр}} = S/C_p$ ). Термодинамические ряды минералов, рассматривавшиеся выше, соответствуют друг другу по этой величине в большей мере, чем по другим параметрам, например, ряды ортосиликатов и метасиликатов:

$Be_2SiO_4$	0,67	$Mg_2SiO_4$	0,81	$CaMgSiO_4$	0,87	$CaSiO_4$	0,99
$BeSiO_3$	0,67	$MgSiO_3$	0,83	$(CaMg)SiO_3$	0,85	$CaSiO_3$	0,98
$Mn_2SiO_4$	1,00	$Fe_2SiO_4$	1,09	$Pb_2SiO_4$	1,27		
$MnSiO_3$	1,03	$FeSiO_3$	1,05	$PbSiO_3$	1,22		

В реакциях полиморфных превращений приведенная энтропия минералов значительно возрастает при образовании более высокотемпературной модификации: кианит — силлиманит,  $T = 432^\circ K$ ,  $\Delta S_{\text{пр}}^0 = (S^0/C_p^0)_{\text{сил}} - (S^0/C_p^0)_{\text{ки}} = 0,962 - 0,858 = 0,084$ .

Стандартные значения приведенной энтропии  $S/C_p$  полиморфных модификаций  $Al_2SiO_5$ : кванит 0,69, андалузит 0,76, силлиманит = 0,78.

В заключение отметим, что экспериментальные данные по теплоемкости и энтропии силикатов в настоящее время ограничены соединениями сравнительно простого состава (см. табл. 20). Термодинамически не изучены важнейшие группы породообразующих минералов (биотиты, роговые обманки, гранаты, кордиерит и многие другие), что лимитировало привлечение минералого-петрографического материала к рассмотрению закономерностей изменения теплоемкости и энтропии минералов в зависимости от химических связей, кислотно-щелочных свойств элементов и т. д. Они были выявлены в основном при сопоставлении стандартных данных ( $T = 298^\circ$ ,  $P = 1 \text{ атм}$ ), относящихся к сравнительно простым соединениям, и требуются дальнейшие исследования по их уточнению и детализации применительно к горным породам, состоящим из минералов, сложных по составу и образовавшихся в условиях высоких температуры и давления.

Различная способность элементов к ионизации, особенно наглядно выражаемая рассмотренными термодинамическими рядами силикатов и других минералов, определяет неодинаковую их кристаллохимическую роль. Главным образом это связано с тем, что легко ионизируемые элементы, легко «отдавая» свой кислород, способствуют образованию четверной координации алюминия, бора, титана, т. е. вхождению их в кислородные тетраэдры наряду с кремнием, а также благоприятствуют деполимеризации тетраэдров, связанной с реакциями типа  $(SiO_3)^{2-} + O^{2-} = (SiO_4)^{4-}$ . Подобные процессы:  $2 (SiO_4)^{4-} = (Si_2O_7)^{6-} + O^{2-}$ ,  $5 (SiO_4)^{4-} = (Si_5O_{16})^{12-} + 4O^{2-}$ ,  $(SiO_4)^{4-} = (SiO_3)^{2-} + O^{2-}$ ,  $4 (SiO_4)^{4-} = (Si_4O_{11})^{6-} + 5O^{2-}$  и др., как подчеркивалось Л. Л. Перчуком (1968), необходимо отличать от явлений полимеризации по схемам:  $3 (SiO_3)^{2-} = (Si_3O_9)^{6-}$ ,  $4 (Si_3O_9)^{6-} = 3 (Si_4O_{12})^{8-}$  и др. Они протекают с поглощением или освобождением ионов кислорода, и поэтому катионный состав минералов (способность элементов к ионизации) должен оказывать на них существенное влияние. Это относится и к силикатным расплавам и стеклам, в которых, как и в кристаллических веществах, выявляются координационные группировки атомов, так что можно говорить о кристаллохимических особенностях стекла (Белов, 1960). Легко ионизируемые элементы, способствующие разрыву связей  $Si-O-Si$  с образованием связей  $Si-O^-$ , называются элементами-модификаторами. К ним относятся барий, свинец, железо, с ростом их содержания снижается вязкость и повышается электропроводность расплавов. Характерно, что сопротивление свинцовых стекол ниже, чем сопротивление стекол, содержащих другие двухвалентные металлы (Мазурин, 1968). Подвижность щелочных ионов в стеклах значительно подавляется введением окислов свинца, бария и кальция, приводя, по-видимому, к изменению природы проводимости. Модифицирующее влияние окисла  $PbO$ , приводящего к деполимеризации кремнекислородных тетраэдров стекла, рассматривается в работе А. В. Гладкова и В. В. Тарасова (1960). Переход в стеклах бора и алюминия в четверную координацию (в алюмо-боро-кремнекислородный скелет стекла) также осуществляется за счет кислорода, вносимого окислами  $M_2O$  и  $MO$ , и поэтому сильно зависит от их способности отдавать свой кислород (Аппен, Гань Фу-си, 1960). Наиболее активно действие  $K_2O$  и  $Na_2O$ , но в литиевых стеклах процесс перехода бора и алюминия в четверную координацию протекает гораздо труднее, чем в натриевых и калиевых стеклах, что хорошо согласуется с затрудненной ионизацией этого элемента (см. эффективные заряды  $K$ ,  $Na$ ,  $Li$  в табл. 3). В ряду двухвалентных металлов  $Ba-Ca-Mg-Be$  окисел бария, как и окислы  $Na_2O$  и  $K_2O$ , легко отдает свой кислород бору и алюминию. Поэтому процесс изменения координации элементов  $Al$  и  $B$  в бариевых стеклах происходит примерно так же, как и в щелочных стеклах. Бе-

риллий, напротив, не только крепко удерживает свой кислород, но и способен дополнительно отнимать кислород у щелочных окислов, образуя тетраэдр  $\text{BeO}_4$ , который входит в общую кремнекислородную сетку. Магний также скорее препятствует, чем способствует процессу превращения  $[\text{AlO}_6]$  в  $[\text{AlO}_4]$ .

Влияние железа на стекла различно вследствие его переменной валентности: двухвалентное железо является модификатором кремнекислородной сетки, способствуя, как и щелочные металлы, снижению вязкости расплавов, тогда как трехвалентное железо повышает вязкость расплавов и рассматривается в качестве стеклообразователя (Азаров и др., 1960).

Таким образом, особенности поведения элементов в расплавах и стеклах хорошо согласуются с природой их химических связей в кристаллических минералах.

Перейдем к более подробному рассмотрению рядов минералов и простых химических соединений, намеченных на фиг. 1—4.

### Летучие компоненты (газы)

В природном минералообразовании широко распространены реакции минералов с флюидной газовой фазой (процессы окисления, карбонизации, гидратации и др.), и поэтому термодинамические свойства газов представляют интерес для минералогии. По сводке в табл. 11 намечаются три группы газов — одноатомные, двухатомные, трехатомные. Одноатомные инертные газы подчиняются законам идеальных газов, и внутренняя энергия их определяется выражением  $U_T^0 - U_O^0 = \frac{3}{2} RT$ , от которого легко перейти к теплоемкости и теплоемкости, используя уравнение состояния  $PV = RT$ :

$$H_T^0 - H_O^0 = (U_T^0 - U_O^0) + PV = 1,5RT + RT = 2,5RT,$$

$$C_p = \left( \frac{\partial (H_T^0 - H_O^0)}{\partial T} \right)_p = 2,5R = 4,968 \text{ кал/г} \cdot \text{атом} \cdot \text{град.}$$

По экспериментальным данным (см. табл. 11 и др.), стандартная теплоемкость инертных газов (аргона, криптона, ксенона и др.) точно равняется этой вычисленной теплоемкости, которая не зависит от природы идеального газа. Но теплоемкость одноатомного кислорода на 0,27 кал выше, что связано с отклонением от идеальности.

Энтропия газов возрастает с увеличением их атомного веса ( $A$ ):  $S_{298}^0 = 1,5 R \ln A + 25,99$ .

Одноатомное состояние является устойчивым только для инертных газов, тогда как более обычные газы (водород, кислород, фтор, хлор и др.) ассоциируются в двух- и трехатомные ковалентные молекулы. Ковалентные связи атомов осуществляются при общем владении электронами, и поэтому возможны при небольшом расстоянии между атомами. Так, в существенно ионных кристаллах расстояние между атомами кислорода равно 2,80 Å, тогда как в газовой молекуле  $\text{O}_2$  оно составляет 1,21 Å. Ассоциация атомов в газах ведет к снижению их теплоемкости и энтропии, например:  $2\text{O} = \text{O}_2$ ,  $\Delta C_{T_{298}}^0 = -3,46 \text{ кал}$ ,  $\Delta S_{298}^0 = -27,94 \text{ кал}$ ;  $\text{H}_2 + 0,5\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$ ,  $\Delta C_{p_{298}}^0 = -2,43 \text{ кал}$ ,  $\Delta S_{298}^0 = -11,61 \text{ кал}$ .

Теплоемкость двухатомных газов определяется выражением:  $C_p = 3,5 R + C'_p$ , где  $C'_p$  — небольшая величина, зависящая от температуры и особенностей связей между атомами. Для ковалентных молекул при отсутствии взаимодействия между ними (состояние идеального газа)  $C_p = 3,5 R = 6,955 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ . Как следует из табл. 11, теплоемкость большинства двухатомных газов близка к этой величине. Существенное

Таблица 11  
Стандартные теплоемкость и энтропия газов  
(в кал)

Тип соединения	Формула	$S_{298}^{\theta}$		$C_p^{\theta}$ $P_{298}$	
		молекулярная	атомная	молекулярная	атомная
E	Нижние предельные значения	30,1	30,1	4,963	4,963
	Ar	36,98	36,98	4,97	4,97
	O	38,47	38,47	5,24	5,24
	Kr	39,19	39,19	4,97	4,97
	Xe	40,53	40,53	4,97	4,97
	Верхние предельные значения	44,1	44,1	—	—
E <sub>2</sub>	Нижние предельные значения	—	—	6,955	3,478
	H <sub>2</sub>	31,21	15,60	6,89	3,45
	ВН	39,62	19,81	6,97	3,48
	HF	41,53	20,76	6,38	3,19
	AlH	44,87	22,44	6,99	3,50
	N <sub>2</sub>	45,77	22,88	6,95	3,48
	CO	47,22	23,61	6,96	3,48
	CaH	48,21	24,10	7,11	3,56
	F <sub>2</sub>	48,58	24,29	7,52	3,76
	O <sub>2</sub>	49,00	24,50	7,02	3,51
	InH	49,6	24,80	7,06	3,53
	BaH	52,97	26,48	7,20	3,60
	Верхние предельные значения	—	—	8,4	4,2
E <sub>3</sub>	Нижние предельные значения	—	—	7,95	2,65
	H <sub>2</sub> O	45,10	15,03	8,02	2,67
	H <sub>2</sub> S	49,1	16,36	8,12	2,71
	CO <sub>2</sub>	51,06	17,02	8,87	2,96
	NO <sub>2</sub>	52,58	17,53	9,23	3,08
	SO <sub>2</sub>	59,40	19,80	9,52	3,17

отклонение обнаруживают BaH ( $C_{p_{298}} = 7,2$  кал) и галогениды: F<sub>2</sub> ( $C_p = 7,5$ ), Cl<sub>2</sub> ( $C_p = 7,6$ ), Br<sub>2</sub> ( $C_p = 8,4$ ), что можно связать с существенной и возрастающей в перечисленном ряду ролью ионной связи в строении этих молекул. Об этом свидетельствуют также следующие соотношения. Низкая теплоемкость газов H<sub>2</sub>, HF, HCl, HBr, HI позволяет рассматривать их как ковалентные соединения и, используя данные по их межатомным расстояниям, рассчитать ковалентные радиусы соответствующих элементов (в Å): H<sub>2</sub> — 0,74; H — 0,37; HF — 0,92; F — 0,55; HCl — 1,28; Cl — 0,91;

HBr — 1,41; Br — 1,04; HI — 1,62; I — 1,25. Но в рассматриваемых «аномальных» по величине теплоемкости соединениях ядерные расстояния ( $F_2$  — 1,44 Å,  $Cl_2$  — 1,98,  $Br_2$  — 2,28,  $I_2$  — 2,66 Å) превышают удвоенные значения этих ковалентных радиусов, что можно связать с определенной долей ионной связи в строении этих молекул.

Энтропия газов может быть представлена как сумма независимых составляющих, одна из которых связана с поступательным движением молекул ( $S_{\text{пост}}$ ), а другая с вращательными и колебательными движениями ( $S_{\text{вращ}} + S_{\text{колеб}}$ ). О соотношении их можно судить, например, по данным для азота:  $S_{298}^0 = S_{\text{пост}} + S_{\text{вращ}} + S_{\text{колеб}} = 35,93 + 9,84 + 0,0003 = 45,77$  кал. Колебательная энтропия газов пренебрежимо мала, существенна энтропия вращательного движения, но основная часть энтропии обусловлена поступательным движением молекул. Она находится в прямой зависимости от молекулярного веса газов:

$$S_{\text{пост}}^0 = 1,5 R \ln M + R \ln g + 25,99,$$

где  $M$  — молекулярный вес газа;  $g$  — статистический вес (или мультиплетность), определяемый спектроскопически. Для большинства газов ( $H_2$ ,  $N_2$ ,  $Cl_2$ ,  $Br_2$ ,  $I_2$ , HCl, HBr, HI, CO) величина  $g = 1$  и  $S_{\text{пост}}^0 = 1,5 R \ln M + 25,99$ , для NO  $g = 2$  и  $S_{\text{пост}}^0 = 1,5 R \ln M + 27,37$ , для  $O_2$   $g = 3$  и  $S_{\text{пост}}^0 = 1,5 R \ln M + 28,17$ . Вторая составляющая энтропии  $S_{\text{вращ}}^0$  зависит от того, сложены ли молекулы одинаковыми ( $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $Cl_2$ ,  $Br_2$ ,  $I_2$ , число симметрии  $\sigma = 2$ ) или разными атомами (HCl, HBr, HI, NO, CO,  $\sigma = 1$ ). Энтропия газов по спектроскопическим данным рассчитывается с высокой точностью. Но в некоторых случаях используются эмпирические приближительные зависимости энтропии от молекулярного веса газов ( $M$ ), например, уравнение для двухатомных газов с  $M = 30$ —300 г/моль:

$$S_{298}^0 = 52,8 + 0,05 M - 240,2 M^{-1}.$$

Трехатомные газы по взаимному расположению атомов в молекулах подразделяются на линейные (типа  $CO_2$ ) и нелинейные (типа  $H_2O$ ).

Линейное цепочечное строение типа  $O = C = O$  характерно для соединений углерода ( $CO_2$ ,  $CS_2$ , COS, HCN, ClCN, BrCN, ICN и др.) и некоторых молекул азота ( $N_2O$ ).

Нелинейные молекулы газов характеризуются определенными валентными углами:  $H_2S$  —  $97^\circ$ ,  $H_2O$  —  $105^\circ$ ,  $NO_2$  —  $140^\circ$ ,  $O_3$  —  $117^\circ$ ,  $SO_2$  —  $122^\circ$ .

Теоретическое значение теплоемкости подобных идеальных газов  $C_p = 4R = 7,95$  кал. Как следует из табл. 11, теплоемкость  $H_2O$  и  $H_2S$  близка к этому значению, тогда как теплоемкость  $NO_2$  и  $SO_2$ , молекулы которых характеризуются большими валентными углами, на 1,28—1,57 кал выше. Молекулы, близкие к прямоугольной конфигурации ( $H_2S$ ,  $H_2O$ ), являются чисто ковалентными, тогда как в молекулах с большими валентными углами ( $NO_2$ ,  $SO_2$ ), по-видимому, более существенна доля ионной связи и, соответственно, большее значение имеет колебательная составляющая теплоемкости. В какой-то мере это подтверждается спектроскопическими данными. В спектрах газов высокие частоты ( $\nu = 1200$ —4000  $см^{-1}$ ) относятся к валентным колебаниям, тогда как деформационные колебания характеризуются более низкими частотами ( $\nu = 500$ —1600  $см^{-1}$ ). С понижением частоты деформационных колебаний изменяется и валентный угол газовых молекул (табл. 12): молекулы с валентным углом, близким к  $90^\circ$  ( $H_2O$  и  $H_2S$ ), характеризуются очень высокими частотами колебаний, в том числе и деформационных, тогда как молекулы с большими валентными углами ( $NO_2$ ) и молекулы линейного строения ( $CO_2$ ,  $N_2O$ ) отличаются сравнительно низкой частотой деформационных колебаний. Энтропия

Т а б л и ц а 12

## Строение и константы молекул трехатомных газов

Молекула	Валентный угол, °	Тип колебаний	Волновое число, см <sup>-1</sup>	Характеристическая температура, θ, град
H <sub>2</sub> O	105	Валентные антисимметричные	3939	5662
		Валентные симметричные	3835	5520
		Деформационные	1647	2371
H <sub>2</sub> S	97	Валентные антисимметричные	2739	3940
		Валентные симметричные	2722	3920
		Деформационные	1215	1748
NO <sub>2</sub>	124	Валентные антисимметричные	1381	1988
		Валентные симметричные	1168	1682
		Деформационные	526	758
SO <sub>2</sub>	140	Валентные антисимметричные	1665	2398
		Валентные симметричные	1358	1955
		Деформационные	757	1090
CO <sub>2</sub>	180	Валентные антисимметричные	2396	3448
		Валентные симметричные	1351	1944
		Деформационные	672	968
N <sub>2</sub> O	180	Валентные антисимметричные	2282	3285
		Валентные симметричные	1300	1870
		Деформационные	596	853
CS <sub>2</sub>	180	Валентные антисимметричные	1552	2232
		Валентные симметричные	672	966
		Деформационные	399	574

трехатомных газов коррелируется с молекулярным весом ( $M$ ):

$$S_{298}^0 = 39,0 + 0,32 M - 6,2 \cdot 10^{-4} M^2.$$

Эта эмпирическая зависимость приближительна. По спектроскопическим данным энтропия определяется как сумма поступательной, вращательной и колебательной составляющих энтропии. Например, энтропия CO<sub>2</sub> складывается из величин  $S_{298}^0 = S_{\text{пост}} + S_{\text{вращ}} + S_{\text{колеб}} = 37,4 + 13,2 + 0,4 = 51,0$  кал. Энтропия H<sub>2</sub>O равняется:  $S_{298}^0 = 34,6 + 10,5 + 0,0 = 45,1$  кал.

## Самородные элементы и металлы

Сводка данных по самородным элементам и металлам приводится в табл. 13, соотношение теплоемкости и энтропии их характеризует диаграмма (см. фиг. 4). Намечается неодинаковая зависимость этих величин для элементов различных подгрупп периодической системы. Особое положение

Таблица 13

Стандартные теплосмкость и энтропия самородных элементов и металлов  
(в кал)

Подгруппа периодической системы элементов	Элемент	$S_{298}^0$	$C_{p_{298}}^0$	Подгруппа периодической системы элементов	Элемент	$S_{298}^0$	$C_{p_{298}}^0$
I-A	Нижние предельные значения	6,70	5,61	III-B	Sc	9,0	6,02
	Li	6,70	5,61		Y	11,0	6,26
	Na	12,24	6,75		As	(13,0)	(6,29)
	K	15,34	7,07		La	13,7	6,58
	Rb	16,6	7,17		Верхние предельные значения	—	7,30
	Cs	19,8	7,42	IV-A	Нижние предельные значения	0,57	1,46
Верхние предельные значения	—	8,34	C (алмаз)		0,57	1,46	
I-B	Нижние предельные значения	7,97	5,96		C (графит)	1,37	2,04
	Cu	7,97	5,86		Si	4,50	4,78
	Ag	10,20	6,10		Ge	7,43	5,58
	Au	11,32	6,17	Sn	10,55	6,16	
Верхние предельные значения	11,32	6,91	Pb	15,49	6,32		
II-A	Нижние предельные значения	2,23	4,14	Верхние предельные значения	15,49	6,37	
	Be	2,28	4,14	IV-B	Ti	7,33	6,00
	Mg	(7,77)	(5,94)		Zr	9,29	6,18
	Ca	(9,95)	(6,28)		Hf	13,1	6,15
	Sr	13,0	6,01	Верхние предельные значения	—	6,34	
	Ba	16,0	6,00	V-B <sub>1</sub>	V	7,05	5,86
Ra	17,0	6,16	Ta		9,9	6,05	
Верхние предельные значения	17,0	6,44	Pa	13,5	6,39		
II-B	Нижние предельные значения	—	—	V-B <sub>2</sub>	Nb	8,3	5,95
	Zn	9,95	6,07	VI-B <sub>1</sub>	W	8,0	5,97
	Cd	12,3	6,19		U	12,03	6,58
V-A	As	8,4	5,89	VI-B <sub>2</sub>	Cr	5,68	5,55
VI-A	Sb	10,92	6,03	Mo	6,83	5,87	
				VII-B	Mn	7,59	6,29
					Tc	8,00	6,20

Таблица 13 (окончание)

Подгруппа периодической системы элементов	Элемент	$S_{298}^0$	$C_p^0$	Подгруппа периодической системы элементов	Элемент	$S_{298}^0$	$C_{p_{298}}^0$	
II-B V-A VI-A	Bi	13,56	6,10	VII-B	Re	8,89	6,09	
	S <sub>мон</sub>	7,78	5,65		Np	14,0	6,31	
	Se	10,14	5,92	VIII-B <sub>1</sub>	Fe	6,49	5,97	
	Te	11,88	6,15		Os	7,8	5,95	
	Po	13,0	6,15		Pu	13,0	6,27	
	Верхние предельные значения	—	6,70	VIII-B <sub>2</sub>	Ru	6,9	5,70	
III-A	B	1,40	2,65	VIII-C <sub>1</sub>	Co	6,83	6,00	
	Al	6,77	5,82		Ir	8,7	5,98	
	Ga	9,77	6,18	VIII-C <sub>2</sub>	Rh	7,6	6,05	
	In	13,82	6,39		VIII-D <sub>1</sub>	Ni	7,14	6,16
	Tl	15,34	6,29	VIII-D <sub>2</sub>		Pt	10,0	6,25
		Верхние предельные значения	—			6,65	VIII-D <sub>3</sub>	Pd

ние занимает подгруппа щелочных металлов (I-A), стандартная теплоемкость и энтропия которых растут в последовательности Li—Na—K—Rb—Cs, подчиняясь уравнению  $C_p^0 = 8,34 - 18,29 \cdot S^{-1}$ . У наиболее щелочного элемента этой подгруппы — цезия — теплоемкость достигает очень высокого значения  $C_{p_{298}}^0 = 7,42$ , но теплоемкость металлов в этой группе зависит от энтропии в большей мере, чем теплоемкость других металлов, и в результате в низкоэнтропийной области у лития ( $C_{p_{298}}^0 = 5,6$ ) она уже ниже, чем у металлов других групп, соответствующих литию по величине энтропии (кобальт —  $C_p^0 = 6,0$ , молибден —  $C_p^0 = 5,9$  и др.). За исключением лития металлы I-A подгруппы отличаются наиболее высокой теплоемкостью, что свидетельствует о почти чисто металлической связи между атомами.

Наименьшая зависимость теплоемкости от энтропии выявляется в ряду металлов подгруппы II-A, в которых энтропия возрастает в последовательности Be—Mg—Ca—Sr—Ba—Ra (с 2,28 у бериллия до 17,0 у радия), но теплоемкость при этом изменяется сравнительно мало:  $C_p^0 = 6,44 - 5,24 \cdot S^{-1}$ . Эта подгруппа объединяет металлы, которые в высокоэнтропийной области характеризуются особенно низкой теплоемкостью, что иллюстрируется сравнением бария ( $S_{298}^0 = 16,0$ ;  $C_{p_{298}}^0 = 6,0$ ) и радия ( $S_{298}^0 = 17,0$ ;  $C_{p_{298}}^0 = 6,1$ ) с соответствующим им по энтропии рубидием ( $S_{298}^0 = 16,6$ ;  $C_{p_{298}}^0 = 7,17$ ). Но вследствие того, что с понижением энтропии теплоемкость металлов подгруппы II-A изменяется сравнительно мало, в низкоэнтропийной области теплоемкость бериллия ( $S_{298}^0 = 2,28$ ;  $C_{p_{298}}^0 = 4,14$ ) становится выше теплоемкости низкоэнтропийных соединений других подгрупп (бора и углерода). К рассматриваемой группе примыкают, практически совпадая с ней, элементы подгрупп II-B, V-A, VI-A, которые объединяются нами в один ряд: S—As—Zn—Se—Sb—Te—Cd—Po—Bi, характеризующийся уравнением  $C_p^0 = 6,70 - 8,17 \cdot S^{-1}$ . Из них особен-

но интересны для минералогии полуметаллы — сера, мышьяк, сурьма, висмут, селен, теллур, устойчивые в самородном состоянии. Как показывают рентгеноструктурные исследования, все они обладают более сложной структурой по сравнению с металлами (Брегг, Кларингбулл, 1967). В мышьяке, сурьме и висмуте каждый атом окружен шестью атомами, причем три из них находятся от первого атома на более близком расстоянии и более прочно с ним связаны, чем три остальных, что характеризуется цифрами межатомных расстояний для: висмута — 3,10 и 3,47 Å, сурьмы — 2,87 и 3,37 Å, мышьяка — 2,51 и 3,15 Å. В этом ряду отчетливо проявляется дифференциация связей между атомами, половина которых частично приобретает ковалентный характер, причем в тем большей мере, чем меньше размер атомов, т. е. в последовательности Bi—Sb—As, что хорошо увязывается с термодинамическими свойствами элементов (см. табл. 13). Еще более четко дифференциация связей между атомами выражается в структуре серы, ромбическая модификация которой состоит из восьмиатомных колец ( $S_8$ ) с расстоянием между атомами 2,04 Å, тогда как расстояние между кольцами равно 3,69 Å. В данном случае имеет место сочетание ковалентных связей между атомами, образующими кольца, со слабой молекулярной связью между кольцами.

Именно гетеродесмичностью соединений, в которых развиваются жесткие ковалентные связи между атомами, объясняется более низкая теплоемкость элементов рассматриваемой группы по сравнению с типичными металлами, что иллюстрируется сравнением серы ( $S^0 = 7,8$ ;  $C_p^0 = 5,65$ ) с магнием ( $S^0 = 7,8$ ;  $C_p^0 = 5,94$ ) и марганцем ( $S^0 = 7,6$ ;  $C_p^0 = 6,29$ ), селена ( $S^0 = 10,2$ ;  $C_p^0 = 5,9$ ) с серебром ( $S^0 = 10,2$ ;  $C_p^0 = 6,10$ ) и платиной ( $S^0 = 10,0$ ;  $C_p^0 = 6,25$ ), кадмия ( $S^0 = 12,3$ ;  $C_p^0 = 6,19$ ) с оловом ( $S^0 = 12,3$ ;  $C_p^0 = 6,45$ ) и натрием ( $S^0 = 12,3$ ;  $C_p^0 = 6,75$ ), висмута ( $S^0 = 13,6$ ;  $C_p^0 = 6,10$ ) с лантаном ( $S^0 = 13,7$ ;  $C_p^0 = 6,58$ ) и др.

Особенно низкую теплоемкость в группе самородных элементов имеют минералы углерода — графит и алмаз. Графит представляет собой типичное ковалентно-молекулярное гетеродесмическое соединение слоистой структуры с расстоянием между слоями 3,40 Å, тогда как атомы, образующие слой, объединяются ковалентной связью с 1,42 Å, еще более жесткой, чем связь между атомами в алмазе (1,54 Å). Сопоставление термодинамических свойств алмаза и графита показывает, в какой мере повышаются теплоемкость и энтропия соединений с возрастанием в них доли молекулярной связи относительно ковалентной. Это влияние менее значительно и ведет к более низкому предельному значению теплоемкости ( $C_p^0 = 2,45$ — $—0,57 \cdot S^{-1}$ ) по сравнению с аналогичным влиянием доли металлической связи, которое прослеживается в ряду элементов C — Si — Ge — Sn — Pb. Теплоемкость их с повышением энтропии возрастает быстрее:  $C_p^0 = 6,37$ — $—5,93 \cdot S^{-1}$ .

Теплоемкость и энтропия элементов хорошо коррелируются со многими их свойствами. Показательна прямая зависимость энтропии от атомного веса элементов, которая характеризуется графиком (см. фиг. 6). Она ограничивается элементами определенных подгрупп периодической системы, но некоторые подгруппы совмещаются. Очень высокая энтропия щелочных металлов (Li — Na — K — Rb — Cs), затем в порядке понижения энтропии (сравниваются элементы при постоянстве атомного веса) следуют элементы подгрупп II-A (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra), III-A (B, Al, Ga, In, Tl), IV-A (C, Si, Ge, Sn, Pb) и др. Особенно низкоэнтропийными являются хром, молибден, рутений, осмий, вольфрам (VI-B, VIII-B подгруппы). Их энтропия почти втрое ниже энтропии щелочных металлов (Rb, Cs), соответствующих по атомному весу.

## Галогениды

И теплоемкость и энтропия галогенидов (табл. 14) возрастают при изменении их анионного состава в последовательности: фтор  $\rightarrow$  хлор  $\rightarrow$   $\rightarrow$  бром  $\rightarrow$  иод, что коррелируется с увеличением ионного радиуса и атомного веса элементов. Химические связи фторидов являются особенно жесткими и прочными. Фториды выделяются среди других галогенидов более высокой термодинамической устойчивостью, возникая в процессах глубинного минералообразования (флюорит, селлаит, виллиомит и др.). В галогенидах щелочных металлов подгруппы I-A теплоемкость и энтропия растут в последовательности: Li—Na—K—Rb—Cs, но еще более высокой энтропией обладают галогениды типа MCl или MF тяжелых металлов других подгрупп, которые имеют в этих соединениях не свойственную им валентность, равную 1. В подобных довольно неустойчивых соединениях достигается предельно высокая теплоемкость: TlCl —  $C_p = 12,17$ , HgF —  $-C_p = 12,01$  и др.

В галогенидах типа MCl<sub>2</sub> и MF<sub>2</sub> нормальные ряды возрастания теплоемкости и энтропии: Be—Mg—Ca—Sr—Ba—Ra осложняются соединениями с металлами других подгрупп: Cu—Fe—Pb—Hg и др. Соотношения их выявляются на графике корреляции энтропии соединений с логарифмом атомного веса металлов (см. фиг. 7). На этом графике сплошными линиями намечена корреляция по металлам одинаковых подгрупп периодической системы. Максимальное приближение к прямолинейной зависимости наблюдается в таких рядах (в порядке понижения энтропии): Fe—Hg; Ca—Mn—Ba; Be—Mg—Cu—Cd—Sn—Pb. При переходе от ряда к ряду наблюдается значительное снижение энтропии галогенидов в последовательности FeCl<sub>2</sub> — MnCl<sub>2</sub> — CuCl<sub>2</sub> или HgCl<sub>2</sub> — PbCl<sub>2</sub>, т. е. при постоянстве или с повышением атомного веса соответствующих металлов.

Сопоставление различных типов галогенидов показывает, что понижение в них отношения металл : галогенид ведет к упрощению структуры с возрастанием атомной теплоемкости: CuCl ( $C_p^{\text{ат}} = 5,80$ ), CuCl<sub>2</sub> ( $C_p^{\text{ат}} = 6,14$ ) и др.

## Сульфиды

В группе сульфидов (табл. 15) соединения типа M<sub>2</sub>S, отличаются высокой теплоемкостью ( $C_p = 6-7$  кал/атом), соответствующей теплоемкости щелочных металлов и галогенидов. Эта особенность бедных серой сульфидов хорошо согласуется с их кристаллохимическим строением (Брегг, Кларингбулл, 1967). Они содержат большое количество слабо связанных электронов, захватывая которые атомы серы приобретают ионный характер. Структура основана на плотнейшей упаковке ионов серы, причем атомы металла занимают полости плотнейшей упаковки, что приводит к формированию большой элементарной ячейки низкой симметрии. Типичным представителем этой группы является акантит, или аргентит (Ag<sub>2</sub>S), — наиболее высокоэнтропийное из известных соединений в группе сульфидов ( $S_{298}^{\text{ат}} = 11,50$ ), хотя можно полагать, что если бы существовало соединение Au<sub>2</sub>S, энтропия его была бы еще более высокой. Она должна возрастать в ряду сульфидов Cu<sub>2</sub>S — Ag<sub>2</sub>S — Au<sub>2</sub>S, т. е. с увеличением ионноатомного радиуса или атомного веса металла (см. фиг. 6).

Наиболее низкой энтропией в группе сульфидов M<sub>2</sub>S должно обладать соединение Li<sub>2</sub>S, энтропия которого, учитывая его крайнее положение в ряду K<sub>2</sub>S — Na<sub>2</sub>S — Li<sub>2</sub>S, может быть оценена приблизительно в 16 кал.

В ряду моносульфидов, типичным представителем которых является сфалерит или вуртцит, атомы серы образуют тетраэдрическое окружение вокруг атомов металла, которые также по тетраэдру окружают атомы серы. По зависимости энтропии от атомного веса металла (см. фиг. 6) намечаются два ряда соединений: BeS—MgS—CaS—FeS—CuS—SrS—SnS—PbS и

Таблица 14

Стандартные теплоемкость и энтропия галогенидов: иодидов, хлоридов, фторидов  
(в кал)

Тип соединения	Формула минерала	$S_{298}^0$		$C_{p_{298}}^0$	
		молекулярная	атомная	молекулярная	атомная
MI	LiI	18,1	9,05	13,0	6,50
	NaI	21,8	10,9	12,98	6,49
	AgI	27,6	13,8	13,00	6,50
	CsI	31,0	15,50	12,40	6,20
	Верхние предельные значения	—	—	13,0	6,5
	Нижние предельные значения	11,9	5,9	11,43	5,71
MCI	NaCl	17,3	8,65	12,14	6,07
	KCl	19,76	9,88	12,31	6,16
	CsCl	23,9	11,95	12,58	6,29
	Верхние предельные значения	24,0	12,0	13,7	6,8
	CuCl	20,8	10,40	11,59	5,80
AgCl	22,96	11,48	12,14	6,07	
TlCl	26,59	13,30	12,17	6,08	
	Верхние предельные значения	—	—	14,25	7,12
	Нижние предельные значения	9,5	4,75	11,06	3,69
MCl <sub>2</sub>	MgCl <sub>2</sub>	21,4	7,13	17,04	5,68
	CuCl <sub>2</sub>	26,50	8,83	18,42	6,14
	FeCl <sub>2</sub>	28,6	9,53	18,25	6,08
	PbCl <sub>2</sub>	32,6	10,87	18,35	6,12
	HgCl <sub>2</sub>	34,5	11,50	18,3	6,10
	Верхние предельные значения	—	—	21,82	7,12
	CaCl <sub>2</sub>	27,2	9,07	17,42	5,81
	MnCl <sub>2</sub>	28,0	9,33	17,44	5,81
	CdCl <sub>2</sub>	28,3	9,43	17,61	5,87
	SnCl <sub>2</sub>	29,3	9,77	17,85	5,95
BaCl <sub>2</sub>	30,00	10,00	18,00	6,00	

Таблица 14 (окончание)

Тип соединения	Формула минерала	$S_{298}^0$		$C_p^0$	
		молекулярная	атомная	молекулярная	атомная
MF	Верхние предельные значения	32,5	10,8	23,64	7,88
	LiF	8,5	4,25	10,69	5,35
	NaF	13,1	6,55	11,0	5,50
	HgF	22,0	11,0	12,01	6,00
	Верхние предельные значения	—	—	12,84	6,42
MF <sub>2</sub>	MgF <sub>2</sub>	13,68	4,56	14,72	4,91
	CaF <sub>2</sub>	16,46	5,49	16,02	5,34
	Верхние предельные значения	—	—	22,42	7,47
MCl <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O	MgCl <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	32,8	5,47	27,55	4,59
	MgCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	43,0	4,78	38,05	4,23
	MgCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	63,1	4,21	57,66	3,84
	MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	87,5	4,17	75,30	3,58

ZnS—HgS. Последний ряд отличается более низкой энтропией: HgS ( $S^0 = 19,5$ ;  $C_p = 12,0$ ) с PbS ( $S^0 = 21,8$ ;  $C_p = 11,83$ ) и ZnS ( $S^0 = 13,8$ ;  $C_p = 11,44$ ) с CuS ( $S^0 = 15,9$ ;  $C_p = 11,43$ ). Теплоемкость моносulfидов изменяется в значительных пределах от BeS с  $C_p \sim 10,5$  и до HgS с  $C_p = 12,0$  кал, что связано с неоднородностью химических связей в этих соединениях. По данным рентгеноструктурного анализа, в их структуре наряду с атомами серы, размещенными изолированно, обнаруживаются S<sub>2</sub>-группы, расстояние между атомами в которых значительно меньше суммы ионных радиусов серы. В структуре ковеллина CuS, например, межатомное расстояние в группах S<sub>2</sub> составляет 2,05 Å.

В группе моносulfидов особое положение занимает пирротин, состав которого широко варьирует в связи с изменением числа атомов железа при постоянстве числа атомов серы. С понижением в пирротине отношения Fe : S структура этого минерала уплотняется вследствие сокращения расстояния между атомами серы. Чем богаче пирротин серой, тем ниже должна быть его атомная теплоемкость.

Дальнейшее усложнение структуры соединений с возрастанием роли ковалентно связанных группировок серы наблюдается в сульфиде типа M<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, которые по возрастанию их энтропии и теплоемкости образуют ряд: аурипигмент (As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) — стибнит (Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) — висмутин (Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>). Структурно они очень близки друг другу, и стибнит, например, построен из цепочек тесно связанных (2,5 Å) атомов Sb и S, тогда как связи между цепочками очень слабые, с наименьшим межатомным расстоянием 3,2 Å. Из других более редких сульфидов этой группы отметим сульфид бора B<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, представляющий собой жестко координированное соединение с низкой теплоемкостью и энтропией ( $S_{B_2S_3} = 13,3$  кал).

Таблица 15  
Стандартные теплоемкость и энтропия сульфидов  
(в кал)

Тип соединения	Формула минерала	$S_{298}^0$		$C_{P_{298}}^0$	
		молекулярная	атомная	молекулярная	атомная
M <sub>2</sub> S	Нижние предельные значения	16,0	5,3	—	—
	Na <sub>2</sub> S	23,5	7,82	20,30	6,77
	K <sub>2</sub> S	26,6	8,87	—	—
	Cu <sub>2</sub> S	28,5	9,50	19,50	6,50
	Pb <sub>2</sub> S	32,0	10,67	—	—
	Ag <sub>2</sub> S	34,5	11,5	18,05	6,02
	Верхние предельные значения	41,1	13,7	—	—
MS	Нижние предельные значения	8,4	4,2	10,54	5,27
	MgS	10,2	5,1	—	—
	CaS	13,5	6,75	11,33	5,66
	ZnS	13,8	6,90	11,44	5,72
	FeS	14,41	7,20	12,07	6,04
	CuS	15,9	7,95	11,43	5,72
	CdS	16,5	8,25	—	—
	SnS	18,4	9,20	11,77	5,88
	MnS	18,7	9,35	11,94	5,97
	HgS	19,5	9,75	12,00	6,00
	PbS	21,8	10,9	11,83	5,92
	Верхние предельные значения	21,0	10,5	12,64	6,32
M <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Нижние предельные значения	31,0	6,2	26,2	5,2
	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	39,1	7,82	27,8	5,56
	In <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	39,1	7,82	28,2	5,64
	Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	47,9	9,58	29,2	5,84
	Верхние предельные значения	47,9	9,6	34,57	11,52
MS <sub>2</sub>	Нижние предельные значения	12,7	4,23	14,84	4,95
	FeS <sub>2</sub>	12,7	4,23	14,84	4,95
	MoS <sub>2</sub>	16,9	5,63	15,22	5,07
	TiS <sub>2</sub>	18,73	6,24	16,23	5,41
	PtS <sub>2</sub>	20,2	6,73	15,99	5,33
	SnS <sub>2</sub>	20,9	6,97	16,76	5,59
	Верхние предельные значения	22,1	7,4	19,73	6,58

Дисульфиды типа  $MS_2$  должны рассматриваться как типичные комплексные соединения, в которых сера образует ковалентно координированные комплексы  $S_2$ . В пирите, например, межатомные связи S—S имеют длину 2,10 Å, а расстояние Fe—S, около 2,26 Å (сумма ионных радиусов элементов  $Fe + S = 0,8 + 1,82 = 2,6$  Å). Судя по теплоемкости минералов, ионный характер связей металла с серой должен изменяться в последовательности Fe—Mo—Pt—Ti—Sn—Pb. По энтропии дисульфиды разделяются на два ряда (см. фиг. 7): 1) высокоэнтропийные соединения с металлами IV группы:  $SiS_2 - TiS_2 - SnS_2$ , 2) более низкоэнтропийные:  $FeS_2 - MoS_2 - WS_2 - PtS_2$ .

В заключение еще раз подчеркнем исключительную неоднородность сульфидов, в которых по мере обогащения их серой, т. е. в последовательности  $M_2S - MS - M_2S_3 - MS_2$ , все большую роль приобретают ковалентные группировки атомов и снижается величина их атомной теплоемкости.

### Оксиды

Оксиды характеризуются в общем относительно низкими значениями энтропии и теплоемкости (табл. 16). Это относится и к оксидам щелочных металлов  $MO_2$ , среди которых только  $CsO_2$  ( $C_p = 18,1$ ) и  $RbO_2$  ( $C_p = 17,7$ ) могут рассматриваться как ионные соединения. При замещении щелочных элементов в последовательности Cs—Rb—K—Na—Li условный эффективный заряд металла быстро падает, составляя в  $Li_2O$  всего  $q_{Li} = 0,3$ . Теплоемкость оксидов тяжелых металлов группы I возрастает при переходе от  $Cu_2O$  к  $Ag_2O$ , что коррелируется с межатомными расстояниями  $Cu - O$ ,  $Ag - O$ , равными соответственно 1,84 и 2,05 Å, и молекулярным весом. Энтропия оксидов  $M_2O$  находится в прямой зависимости от логарифма атомного веса металла группы I-A, но для тяжелых металлов подгруппы I-B ( $Cu_2O - Ag_2O$  и др.) намечается особая зависимость, что наглядно выражено на графике (см. фиг. 8).

Оксиды типа  $MO$  разнообразны по характеру химических связей металла с кислородом, и теплоемкость их варьирует в широких пределах. Особенно низка теплоемкость оксида бериллия, которым характеризуется нижний предел теплоемкости и энтропии в соединениях этого типа ( $C_p = 6,07$ ;  $S = 3,37$ ). Оксид бериллия является соединением с преобладанием ковалентных жестких связей между атомами ( $q_{Be} = 0,4$ ). К нему примыкает периклаз, который, исходя из большой разницы электроотрицательности магния и кислорода, нередко рассматривается как ионное соединение (Григорьев, 1962, стр. 43). Но такое представление о периклазе трудно согласовать с его очень низкими значениями теплоемкости и энтропией ( $C_{p_{298}} = 8,97$ ;  $S_{298}^0 = 6,278$  кал/моль·град), что свойственно соединениям с наполовину ковалентными связями между атомами. Практическое совпадение экспериментальной величины теплоемкости периклаза достигается при условном эффективном заряде магния в периклазе  $q_{Mg} = 1,15$ :

$$C_p = 2,1 \left[ 3N - \sum_1^2 (O - q)_i \right] = 2,1 (3N - 1,7) = 9,0, \text{ что близко с реальными значениями,}$$

получаемыми путем рентгенографических измерений:  $q_{Mg} = 1,2 - 1,3$  (Урусов, 1967),  $q_{Mg} = 1,01$  (Баринский, Нефедов, 1966). Наиболее высокой молярной теплоемкостью ( $C_p = 11,0$ ) обладают оксиды FeO, BaO, PbO. Энтропия оксидов металлов II-A подгруппы (BeO, MgO, CaO, SrO, BaO) находится в прямой зависимости от логарифма их атомного веса (см. фиг. 8), но соединения с металлами других групп выпадают из этой закономерности: оксиды CuO, CdO, SnO, PbO образуют особый ряд соединений более низкой энтропии, тогда как энтропия MnO и FeO значительно выше соответствующих оксидов металлов II-A подгруппы.

Таблица 16

Стандартные теплоемкость и энтропия простых окислов и гидроксидов  
(в кал)

Тип соединения	Формула минерала	$S_{298}^0$		$C_{p_{298}}^0$	
		молекулярная	атомная	молекулярная	атомная
$M_2O$	Нижние предельные значения	9,1	3,0	12,55	4,18
	$Li_2O$	9,1	3,03	12,55	4,18
	$Na_2O$	17,4	5,80	17,0	5,67
	$Cu_2O$	22,44	7,48	16,7	5,57
	$Cs_2O$	23,0	7,67	18,1	6,03
	Верхние предельные значения	—	—	20,32	6,77
MO	Нижние предельные значения	3,37	1,63	6,07	3,03
	$BeO$	3,37	1,69	6,07	3,04
	$MgO$	6,55	3,28	9,03	4,52
	$CaO$	9,5	4,75	10,23	5,12
	$CuO$	10,4	5,20	10,6	5,30
	$SrO$	13,0	6,50	10,76	5,38
	$CdO$	13,1	6,55	10,38	5,19
	$SnO$	13,5	6,75	10,48	5,24
	$FeO$	13,74	6,87	11,50	5,75
	$MnO$	14,30	7,15	10,71	5,36
	$PbO$	16,42	8,21	10,94	5,47
	$BaO$	16,8	8,40	10,82	5,41
		Верхние предельные значения	17,0	8,5	12,01
$M_2O_3$	$Ti_2O_3$	18,83	3,76	23,26	4,65
	$Cr_2O_3$	19,78	3,96	25,00	5,00
	$Fe_2O_3$	21,5	4,30	24,80	4,96
	$Mn_2O_3$	26,40	5,28	25,73	5,15
	$Pb_2O_3$	36,3	7,26	25,74	5,15
		Верхние предельные значения	36,3	7,26	26,63
$M_2O_3$	$Al_2O_3$	12,18	2,44	18,88	3,78
	$B_2O_3$	12,91	2,58	14,98	3,00
	$Ga_2O_3$	20,31	4,06	22,0	4,4
	$In_2O_3$	24,9	4,98	22,0	4,4
	$As_2O_3$	25,6	5,12	22,86	4,57
	$Sb_2O_3$	29,4	5,88	24,23	4,84
	$(K_2O_3)$	(33,5)	(6,7)	(26,0)	(5,2)
	$(Bi_2O_3)$	(36,2)	(7,24)	(27,13)	(5,42)
	Верхние предельные значения	36,2	7,24	27,92	5,53

Таблица 16 (окончание)

Тип соединения	Формула минерала	$S_{298}^0$		$C_{P_{298}}^0$	
		молекулярная	атомная	молекулярная	атомная
$M_2O_3$	Нижние предельные значения	11,5	3,83	12,79	4,26
	$PO_2$	11,5	3,83	12,79	4,26
	$TiO_2$ (анатаз)	11,93	3,98	13,22	4,41
	$TiO_2$ (рутил)	12,04	4,01	13,16	4,39
	$ZrO_2$	12,03	4,01	13,42	4,47
	$RuO_2$	12,5	4,17	13,19	4,40
	$SeO_2$	15,0	5,0	14,40	4,80
	$WO_2$	15,0	5,0	14,35	4,78
	$PaO_2$	17,8	5,93	15,17	5,06
	$PbO_2$	18,3	6,10	15,02	5,01
	$UO_2$	18,63	6,21	15,22	5,07
	$RbO_2$	21,5	7,17	15,71	5,24
	$NaO_2$	27,7	9,23	17,27	5,76
		Верхние предельные значения	—	—	20,45
	Нижние предельные значения	7,60	2,6	8,21	2,73
$MO_2$	$SiO_2$ (кварц)	10,0	3,33	10,62	3,54
	$SiO_2$ (кристобалит)	10,2	3,40	10,56	3,52
	$SiO_2$ (тридимит)	10,4	3,47	10,66	3,55
	$SnO_2$	12,5	4,17	12,67	4,22
	$MnO_2$	12,68	4,23	12,91	4,30
	$GeO_2$	13,21	4,40	12,45	4,15
	$TcO_2$	13,5	4,50	13,07	4,36
	$OsO_2$	14,5	4,83	13,26	4,42
	$ReO_2$	15,0	5,0	13,72	4,57
	$SbO_2$	15,2	5,07	13,71	4,57
	$IrO_2$	15,9	5,30	13,70	4,57
	$PtO_2$	16,5	5,50	13,96	4,65
	$BaO_2$	18,5	6,17	14,20	4,73
	Верхние предельные значения	21,4	7,1	18,41	6,14
$M(OH)_2$	Нижние предельные значения	10,4	2,08	12,65	2,53
	$Mg(OH)_2$	15,09	3,02	18,40	3,68
	$Ca(OH)_2$	19,93	3,99	20,91	4,18
	$Ba(OH)_2$	24,8	4,96	23,43	4,69
	Верхние предельные значения	26,9	5,4	31,25	6,25
$M_2O_3 \cdot nH_2O$	$Al_2O_3 \cdot H_2O$ (diaspor)	16,84	2,10	25,22	3,15
	$Al_2O_3 \cdot H_2O$ (бемит)	23,16	2,89	31,36	3,92
	$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$	33,5	2,39	44,49	3,18
	$V_2O_3 \cdot 3H_2O$	42,46	3,03	38,90	2,78

Еще более сложны взаимоотношения полуторных окислов  $M_2O_3$ . Атомная теплоемкость их ниже, чем окислов предыдущей группы  $MO$ , что видно из сравнения  $FeO$  ( $C_p^{at} = 5,75$ ) и  $Fe_2O_3$  ( $C_p^{at} = 4,96$ ),  $PbO$  ( $C_p^{at} = 5,47$ ) и  $Pb_2O_3$  ( $C_p^{at} = 5,15$ ) и др. Особенно низка теплоемкость полуторного окисла бора ( $C_p = 15$  кал), эффективный заряд которого близок к 1, т. е. значительно ниже заряда алюминия в корунде ( $q_{Al} = 1,5$ ). Особый интерес представляют полуторные окислы щелочных металлов типа  $K_2O_3$  ( $C_p = 26,0$ ;  $S = 33,5$ ), термодинамические свойства которых аномальны. Показательна их исключительно высокая энтропия, не соответствующая небольшому молекулярному весу этих соединений. По энтропии с учетом молекулярного веса соединений намечаются следующие ряды полуторных окислов:  $Al_2O_3 - Ga_2O_3 - In_2O_3$ ;  $Ti_2O_3 - Cr_2O_3 - Fe_2O_3$ ;  $Ba_2O_3 - As_2O_3 - Sb_2O_3 - Bi_2O_3 - Pb_2O_3$ ;  $Mn_2O_3 - Ba_2O_3$ ;  $Li_2O_3 - Na_2O_3 - K_2O_3$ .

Дальнейшее усложнение структуры окислов, ведущее к снижению их атомной теплоемкости, прослеживается при переходе к соединениям типа  $MO_2$ , что очевидно из сопоставления  $Ti_2O_3$  ( $C_p^{at} = 4,65$ ) и  $TiO_2$  ( $C_p^{at} = 4,4$ ),  $Mn_2O_3$  ( $C_p^{at} = 5,15$ ) и  $MnO_2$  ( $C_p^{at} = 4,30$ ),  $Pb_2O_3$  ( $C_p^{at} = 5,15$ ) и  $PbO_2$  ( $C_p^{at} = 5,01$ ) и др. Кварц в этой группе (см. табл. 16) может служить примером наполовину ковалентного соединения с условным эффективным зарядом кремния, вычисленным из теплоемкости,  $q_{Si} = 2,0$ . Близкий к этому заряд определяется по рентгеноспектральным данным:  $q_{Si} = 1,97$  (Баринский, Нефедов, 1966) и термодинамическим расчетам (Лебедев, 1967), но по оценкам В. С. Урусова (1967) заряд кремния в кварце  $q_{Si} = 1,4-1,7$ .

Связи между атомами, близкие к ионным, имеют только окислы щелочных металлов, характеризующиеся особенно высокой теплоемкостью:  $RbO_2$  ( $C_p = 15,71$ ;  $q_{Rb} = 3,24$ ).

Энтропия окислов  $MO_2$  в связи с атомным весом металлов характеризуется графиком (см. фиг. 8), на котором выделяются ряды минералов, перечисленные в порядке возрастания энтропии:  $ZrO_2 - RuO_2 - SnO_2 - OsO_2$ ;  $SiO_2 - TiO_2 - GeO_2 - PbO_2 - UO_2$ ;  $MnO_2 - SeO_2 - BaO_2$ . Еще более высокую энтропию имеют окислы щелочных металлов  $NaO_2$ ,  $RbO_2$  и др.

В заключение подчеркнем аналогию окислов с сульфидами, выражающуюся в том, что понижение в окислах отношения металл : кислород в ряду  $M_2O - MO - M_2O_3 - MO_2$ , как и понижение в сульфидах отношения металл : сера, ведет к усложнению их структуры, возрастанию роли ковалентных связей между атомами и снижению атомной теплоемкости соединений. Эта тенденция противоположна той, что наметилась в галогенидах, в которых с понижением содержания металла связи между атомами становятся более ионными.

### Сложные окислы, шпинели и бораты

Сопоставление термодинамических свойств этих соединений (табл. 17) свидетельствует о последовательном усилении жесткости связей в минералах при замещении трехвалентных металлов (Fe, Mn, Pb и др.) алюминием и алюминия бором, т. е. при переходе от сложных окислов  $M_3O_4$  к шпинелидам  $MAI_2O_4$  и боратам  $MB_2O_4$ . В этой последовательности снижаются как теплоемкость, так и энтропия минералов:  $Fe_3O_4$  ( $C_p = 34,28$ ;  $S = 35,0$ )  $\rightarrow$   $FeAl_2O_4$  ( $C_p = 29,52$ ;  $S = 25,4$ ),  $CaAl_2O_4$  ( $C_p = 30,02$ ;  $S = 27,3$ )  $\rightarrow$   $CaB_2O_4$  ( $C_p = 24,85$ ;  $S = 25,1$ ). Предельно низкие значения теплоемкости и энтропии должны достигаться в борате бериллия типа  $BeB_2O_4$  и могут быть оценены приблизительно по условным эффективным

Таблица 17

Стандартные теплоемкость и энтропия сложных окислов, шпинелидов и боратов  
(в кал)

Тип соединения	Формула минерала	$S_{298}^{\theta}$		$C_{P_{298}}^{\theta}$	
		молекулярная	атомная	молекулярная	атомная
$M_3O_4$	Нижние предельные значения	35,0	5,00	34,28	4,9
	$Fe_3O_4$	35,0	5,00	34,28	4,90
	$Mn_3O_4$	35,5	5,07	33,29	4,76
	$Pb_3O_4$	50,5	7,21	35,14	5,02
	Верхние предельные значения	50,5	7,21	37,08	5,30
$MA_2O_4$	Нижние предельные значения	15,84	2,26	25,18	3,60
	$BeAl_2O_4$	15,84	2,26	25,18	3,60
	$MgAl_2O_4$	19,25	2,75	27,69	3,96
	$FeAl_2O_4$	25,4	3,63	29,52	4,22
	$CaAl_2O_4$	27,3	3,90	30,02	4,29
Верхние предельные значения	34,4	4,90	36,71	5,24	
$MB_2O_4$	$CaB_2O_4$	25,1	3,58	24,85	3,55
$MB_4O_7$	$CaB_4O_7$	32,2	2,68	37,75	3,14
$M_2B_2O_5$	$Ca_2B_2O_5$	34,7	3,86	35,16	3,91
$M_3B_2O_6$	$Ca_3B_2O_6$	43,9	3,99	44,9	4,08

зарядам атомов:  $q_B = 1,0$ ,  $q_{Be} = 0,4$ ,  $C_p = 2,1$  ( $3N - 11,2$ ) = 20,6;  $S \cong 14,5$ . Наиболее высокоэнтропийным соединением рассматриваемой группы представляется сложный окисел свинца  $Pb_3O_4$ .

В ряду шпинелидов нижний предел теплоемкости достигается в алюминате бериллия, и намечается ряд последовательного возрастания теплоемкости и энтропии соединений  $BeAl_2O_4 - MgAl_2O_4 - FeAl_2O_4 - CaAl_2O_4$ , который коррелируется с атомным весом металлов (см. фиг. 8).

Таким образом, в рассмотренных сравнительно простых по составу соединениях — самородных элементах, металлах, галогенидах, сульфидах, окислах — намечается большое разнообразие по структурным особенностям и типам химических связей между атомами. В каждой из рассмотренных минеральных групп имеются переходы от ионных или металлических гомодесмических соединений к гетеродесмическим соединениям, в которых существенна роль ковалентных группировок атомов. Перейдем

к рассмотрению типичных комплексных соединений — сульфатов, карбонатов, титанатов и силикатов, в которых гетеродесмичность является еще более четко проявленной и стабильной.

### Сульфаты, карбонаты и титанаты

Сводка данных по сульфатам приводится в табл. 18. По рентгеноструктурным данным, эффективный заряд серы в сульфатном ионе  $q_s = 2,34$  (Баринский, Нефедов, 1966). Теплоемкость сульфатов одновалентных металлов ( $C_p^{ат} = 4,5-4,7$ ) незначительно изменяется в зависимости от их катионного состава, т. е. ионность связей между атомами достигла в этой группе предельного для сульфатов значения. Сульфаты двухвалентных металлов образуют ряд возрастающей теплоемкости и энтропии:  $Be - (KAl) - Ca - Mn - Cu - Fe - Ba - Pb$ .

Таблица 18  
Стандартные теплоемкость и энтропия сульфатов  
(в кал)

Тип соединения	Формула минерала	$S_{298}^0$		$C_{P298}^0$	
		молекулярная	атомная	молекулярная	атомная
$M_2SO_4$	Нижние предельные значения	22,2	3,17	30,9	4,42
	$Na_2SO_4$	35,71	5,10	31,26	4,47
	$K_2SO_4$	42,00	6,00	31,10	4,44
	$Pb_2SO_4$	44,6	6,37	32,78	4,68
	$Hg_2SO_4$	47,26	6,75	31,54	4,51
	$Ag_2SO_4$	47,8	6,83	31,4	4,49
	Верхние предельные значения	—	—	31,81	4,54
$MSO_4$	Нижние предельные значения	13,2	2,2	20,36	3,4
	$MgSO_4$	21,9	3,65	23,06	3,84
	$0,5 KAl(SO_4)_2$	24,44	4,07	23,07	3,84
	$CaSO_4$	25,5	4,25	23,8	3,97
	$MnSO_4$	26,8	4,47	23,99	4,00
	$CuSO_4$	27,1	4,52	24,1	4,02
	$FeSO_4$	27,6	4,60	24,03	4,00
	$CdSO_4$	29,4	4,90	23,99	4,00
	$BaSO_4$	31,6	5,27	24,32	4,05
	$PbSO_4$	35,51	5,92	24,67	4,11
	Верхние предельные значения	35,51	5,92	27,26	4,54

Экспериментальные данные по сульфату бериллия  $BeSO_4$  (наиболее ковалентному соединению этой группы) отсутствуют, и свойства его можно рассчитать лишь приблизительно:  $C_p = 20,4$ ;  $S = 13,2$ . С переходом к наиболее высокоэнтропийному сульфату двухвалентных металлов —  $PbSO_4$

Таблица 19

Стандартные теплоемкость и энтропия карбонатов и титанатов  
(в кал)

Тип соединения	Формула минерала	$S_{298}^0$		$C_{P_{298}}^0$	
		молекулярная	атомная	молекулярная	атомная
$M_2CO_3$	Нижние предельные значения	21,0	3,50	23,1	3,83
	$Li_2CO_3$	21,6	3,60	23,3	3,88
	$Na_2CO_3$	32,5	5,42	26,41	4,40
	$K_2CO_3$	35,7	5,95	26,97	4,50
	$Ag_2CO_3$	40,0	6,67	(27,6)	(4,60)
	Верхние предельные значения	42,4	7,06	—	—
$MCO_3$	Нижние предельные значения	12,5	2,50	16,8	3,36
	$MgCO_3$	15,7	3,14	18,05	3,61
	$Ca_{0,5}Mg_{0,5}CO_3$	18,54	3,71	18,83	3,76
	$ZnCO_3$	19,7	3,94	19,16	3,83
	$MnCO_3$	20,5	4,10	19,48	3,90
	$CaCO_3$ (арagonит)	21,2	4,24	19,42	3,88
	$CaCO_3$ (кальцит)	22,06	4,41	19,57	3,91
	$FeCO_3$	22,2	4,44	19,63	3,93
	$SrCO_3$	23,2	4,64	20,17	4,03
	$BaCO_3$	26,8	5,36	20,4	4,08
$PbCO_3$	31,3	6,26	20,9	4,18	
	Верхние предельные значения	31,5	6,3	21,0	4,2
$MTiO_3$	Нижние предельные значения	11,5	2,3	—	—
	$MgTiO_3$	17,87	3,57	21,93	4,39
	$CaTiO_3$	22,4	4,48	23,34	4,67
	$FeTiO_3$	25,3	5,06	23,78	4,76
	$BaTiO_3$	25,82	5,16	24,48	4,90
	Верхние предельные значения	27,0	5,4	30,21	6,04

( $C_p = 24,7$ ;  $S = 35,5$ ) теплоемкость сульфата возрастает на  $\sim 4$  кал, а энтропия увеличивается в 2—3 раза. Корреляция теплоемкости сульфатов с атомным весом металлов представлена на фиг. 9.

Сводка термодинамических свойств карбонатов и титанатов приводится в табл. 19. Исходя из них, в комплексных ионах  $CO_3^{2-}$  определяется низкий условный эффективный заряд углерода  $q = 1,7-1,8$ . Карбонатные ионы имеют треугольное строение с длиной связи C—O 1,24 Å и расстоянием между атомами кислорода 2,3 Å. При изменении характера связи

кислорода с металлами должен изменяться и эффективный заряд центрального атома — углерода. Как показывает сравнение данных по  $MgCO_3$  и  $BaCO_3$  (см. табл. 3), снижение ковалентности связей  $M-O$  приводит к некоторому повышению заряда углерода, но этот эффект незначителен.

В ряду карбонатов одновалентных металлов теплоемкость варьирует в широких пределах от  $C_p = 23$  у карбоната лития (что приблизительно соответствует нижнему пределу теплоемкости в этой группе соединений) до  $C_p = 27-28$  у карбонатов калия и серебра. Еще более высокой теплоемкостью должны обладать карбонаты рубидия, цезия, золота. Ряд карбонатов двухвалентных металлов начинается с карбоната бериллия, свойства которого определяются приблизительно ( $C_p \sim 17$ ;  $S \sim 12-13$ ). Карбонат свинца характеризует приближение к верхнему пределу значений термодинамических свойств соединений этого ряда ( $C_p = 21,0$ ;  $S = 31,5$ ). Энтропия карбонатов возрастает с увеличением атомного веса металла, что соответствует рядам минералов (см. фиг. 9):  $ZnCO_3 - CdCO_3$ ;  $MgCO_3 - 0,5 CaMgCO_3 - CaCO_3 - (FeCO_3, CoCO_3, MnCO_3) - SrCO_3 - BaCO_3$ ;  $SnCO_3 - PbCO_3$ ;  $Cu_2CO_3 - Ag_2CO_3 - Au_2CO_3$ ;  $Li_2CO_3 - Na_2CO_3 - K_2CO_3 - Rb_2CO_3 - Cs_2CO_3$ . В рассмотренных рядах минералов повышение их теплоемкости ведет к скачкообразному изменению их структуры: карбонаты с высокой теплоемкостью и энтропией относятся к группе арагонита ( $PbCO_3, BaCO_3, SrCO_3$  и  $Cs_2CO_3, Rb_2CO_3, K_2CO_3$ ), карбонаты с более низкой теплоемкостью и энтропией относятся к группе кальцита ( $FeCO_3, MnCO_3, ZnCO_3, Ca_{0,5}Mg_{0,5}CO_3, MgCO_3, BeCO_3$  и  $Na_2CO_3, Li_2CO_3$ ). Каждый атом кислорода в карбонатах группы арагонита связан с тремя атомами кальция, а в карбонатах группы кальцита с двумя атомами кальция (Брегг, Кларингбулл, 1967), чем определяется неодинаковая плотность структуры.

Аналогами карбонатов в некоторых отношениях могут служить титанаты (см. табл. 19). Соотношение термодинамических свойств карбонатов и титанатов рассматривалось выше (см. фиг. 5 и др.).

Хорошая корреляция энтропии титанатов с атомным весом металла намечается в ряду  $MgTiO_3 - CaTiO_3 - BaTiO_3$ , но  $FeTiO_3$ , как следует из диаграммы (см. фиг. 8), выпадает из этого ряда и относится к ряду более высокоэнтропийных соединений.

## Силикаты

К силикатам относится подавляющее большинство породообразующих минералов. Структура и свойства их являлись предметом многочисленных исследований. Основу структуры силикатов составляет скелет кремнекислородных и алюмокремнекислородных тетраэдров с сильными внутренними связями  $Si-O$ , длина которых около  $1,6 \text{ \AA}$ , при расстоянии между атомами кислорода  $2,7 \text{ \AA}$ . Рентгенографические исследования силикатов еще в 1926—1929 гг. привели Брегга к представлениям о наполовину ковалентном характере связи  $Si-O$  и оценке эффективного заряда кремния  $q_{Si} = 2$ , что нашло подтверждение в многочисленных последующих исследованиях (Баринский, Нефедов, 1966). Этот вопрос обстоятельно рассмотрен в статье В. С. Урусова (1967), по расчетам которого связь кремнезема с кислородом является еще более ковалентной и эффективный заряд кремния для разных силикатов и при расчете различными методами (по смещению  $K\alpha_{1,2}$ -дублета и по относительным сдвигам спутника  $K\alpha_4$ ) определяется в пределах  $1,25-1,70$ . В то же время В. С. Урусов отмечает значительное колебание валентного угла  $Si-O-Si$ , который в среднем составляет  $140^\circ$ , но изменяется в пределах  $130-180^\circ$ , что указывает на малую энергию его деформации и согласуется с легкой приспособляемостью кремнекислородных анионов к структурному мотиву из координаци-

онных полиэдров катионов, замеченную Н. В. Беловым (Урусов, 1967, стр. 404). Такую приспособляемость, широкие вариации валентного угла и непостоянство длины связей Si—O трудно объяснить, если исходить из очень жестких связей кремния с кислородом.

Кремнекислородные тетраэдры содержатся в силикатах или изолированно (SiO<sub>4</sub>), или группами в виде двоянных тетраэдров (Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>), колец и цепочек (SiO<sub>3</sub>), лент (Si<sub>4</sub>O<sub>11</sub>), слоев (Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) и каркасов (SiO<sub>2</sub>). Влияние полимеризации на эффективный заряд кремния трудно установить, так как при этом меняется катионный состав силикатов. Например, при переходе от форстерита Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> к энстатиту MgSiO<sub>3</sub> или от ларнита Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> к волластониту CaSiO<sub>3</sub> связи между атомами, в том числе связь Si—O, становятся более жесткими ковалентными. Об этом свидетельствуют снижение атомной теплоемкости минералов: форстерит —  $C_p^{at} = 4,0$  и энстатит —  $C_p^{at} = 3,9$ , ларнит —  $C_p^{at} = 4,4$  и волластонит —  $C_p^{at} = 4,1$ , а также данные их инфракрасной спектроскопии, согласно которой полосы поглощения, приписываемые связи Si—O, как и другие полосы, смещаются при этом переходе в высокочастотную область (частоты в см<sup>-1</sup>): форстерит (1001, 892, 842) (615, 510, 422, 362), энстатит (1104, 1014, 970, 934, 877) (647, 557, 523), ларнит (953, 859, 819) (565, 520, 496, 340), волластонит (1087, 1019, 964, 925, 904) (650, 642, 566, 508).

В обзоре инфракрасных спектров силикатов И. И. Плюсниной (1967) отмечается, что частоты нормальных валентных колебаний закономерно смещаются, когда они переносятся от изолированного иона SiO<sub>4</sub> к связанной группе: частота 894—944 см<sup>-1</sup> (антисимметричное растяжение) перемещается к 1094 см<sup>-1</sup>, частота 770 см<sup>-1</sup> (симметричное растяжение) перемещается к 830 см<sup>-1</sup>.

Однако трудно решить, в какой мере повышение общей ковалентности соединений связано с полимеризацией тетраэдров и в какой мере оно связано с влиянием катионов. В ортосиликатах на один кремний приходится два катиона, а в метасиликатах — один катион, и влияние их на кремнекислородные тетраэдры неодинаково. Если приписать изменение связи Si—O в рассматриваемых четырех минералах влиянию только катионного состава, можно предположить увеличение эффективного заряда кремния в силикатах с повышением в их составе числа катионов (на один кремний) или со снижением ковалентности связи кислород — металл. Это согласуется с данными теплоемкости силикатов (табл. 20). Рассчитаем по этим данным условные эффективные заряды кремния в силикатах различной основности, предположив, что связи металлов с кислородом в них такие же, как в соответствующих окислах (см. табл. 3). Результаты этого приблизительного расчета приведены в табл. 21. Они не обнаруживают зависимости от катионного состава эффективного заряда кремния, который остается близким к 2 в самых разнообразных типах силикатов (необычно низкий заряд кремния в Mn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> и MnSiO<sub>3</sub> — 1,8 и высокий в Pb<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> — 2, 4, возможно, связаны с неточностями в определении теплоемкости этих минералов или соответствующих окислов металлов). Вероятно, вариации эффективного заряда кремния в силикатах невелики.

Вопрос еще более усложняется при вхождении в кислородные тетраэдры алюминия, замещающего кремний. Ковалентность связей (Si, Al) — O при таком замещении должна понижаться, как можно судить по характеру изменения инфракрасных спектров силикатов (Плюснина, 1967), в которых частота валентного колебания (Si, Al) — O линейно падает с возрастанием содержания алюминия в тетраэдрической позиции, существенно смещаются в область низких частот и другие полосы поглощения.

Термодинамически хорошо изучены ортосиликаты типа M<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, которые в табл. 19 и на графиках условно объединены в один ряд. Но по структуре и термодинамическим свойствам они отчетливо подразделяются на

Таблица 20

Стандартные теплоемкость и энтропия силикатов  
(в кал)

Тип соединения	Формула минерала	$S_{298}^0$		$C_{P298}^0$		
		молекулярная	атомная	молекулярная	атомная	
$M_2SiO_4$	Нижние предельные значения	15,4	2,2	22,9	3,2	
	$Be_2SiO_4$	15,37	2,20	22,84	3,26	
	$Mg_2SiO_4$	22,75	3,25	28,18	4,03	
	$CaMgSiO_4$	25,9	3,70	29,61	4,23	
	$Ca_3SSiO_4$	30,5	4,36	30,73	4,39	
	$Zn_2SiO_4$	31,4	4,48	29,48	4,21	
	$Mn_2SiO_4$	31,6	4,51	31,67	4,52	
	$Fe_2SiO_4$	34,7	4,96	31,76	4,54	
	$Pb_2SiO_4$	43,0	6,14	33,97	4,85	
	Верхние предельные значения	43,0	6,14	40,16	5,74	
$MAISiO_4$	$NaAlSiO_4$	29,7	4,25	28,39	4,06	
	$KAlSiO_4$	31,8	4,54	28,63	4,09	
$M_2SiO_3$	$Na_2SiO_3$	27,2	4,53	26,72	4,45	
	$Ag_2SiO_3$	42,4	7,07	30,35	5,06	
$MSiO_3$	Нижние предельные значения	12,0	2,4	18,0	3,6	
	$MgSiO_3$	16,22	3,24	19,62	3,92	
	$0,5 CaMgSi_2O_6$	17,1	3,42	19,9	3,98	
	$CaSiO_3$ (волластонит)	19,60	3,92	20,38	4,08	
	$CaSiO_3$ (псевдоволластонит)	20,90	4,18	20,67	4,13	
	$MnSiO_3$	21,30	4,26	20,66	4,13	
	$PbSiO_3$	26,2	5,24	21,52	4,30	
		Верхние предельные значения	26,2	5,24	21,6	4,3
	$NaAlSi_2O_6$	31,90	3,19	38,23	3,82	

Таблица 20 (окончание)

Тип соединения	Формула минерала	$S_{298}^0$		$C_{P_{298}}^0$	
		молекулярная	атомная	молекулярная	атомная
$MA_2Si_2O_8$	$CaAl_2Si_2O_8$	48,45	4,04	49,48	4,12
$M_3SiO_5$	$Ca_3SiO_5$	40,3	4,48	40,99	4,55
	$Sr_3SiO_5$	49,0	5,44	40,36	4,48
$M_2SiO_5$	$Al_2SiO_5$ (кианит)	20,02	2,50	29,10	3,64
	$Al_2SiO_5$ (андалузит)	22,28	2,78	29,34	3,67
	$Al_2SiO_5$ (силлиманит)	22,97	2,87	29,31	3,66
	$CaTiSiO_5$	30,9	3,86	33,21	4,15
$MA_3Si_3O_8$	$NaAlSi_3O_8$	50,2	3,86	48,97	3,77
	$KAlSi_3O_8$	52,2	4,04	48,62	3,74
$M_2Si_2O_7 \cdot 2H_2O$	$Al_2Si_2O_7 \cdot H_2O$ (диккит)	47,1	2,77	57,24	3,37
	$Al_2Si_2O_7 \cdot H_2O$ (каолинит)	48,5	2,85	58,62	3,45
	$Al_2Si_2O_7 \cdot H_2O$ (галлуазит)	48,6	2,86	58,86	3,46
$MA_3Si_2O_6 \cdot H_2O$	$NaAlSi_2O_6 \cdot H_2O$ (апальцим)	56,0	4,31	50,17	3,86
$M_3Si_4O_{11} \cdot H_2O$	$Mg_3Si_4O_{11} \cdot H_2O$ (талък)	62,33	2,97	76,89	3,66
$MA_3Si_3O_{11} \cdot H_2O$	$KAl_3Si_3O_{11} \cdot H_2O$ (мусковит)	69,0	3,23	76,8	3,66
$M_7Si_8O_{23} \cdot H_2O$	$Ca_2Mg_5Si_8O_{23} \cdot H_2O$ (тремолит)	31,2	3,20	156,7	3,82

Таблица 21

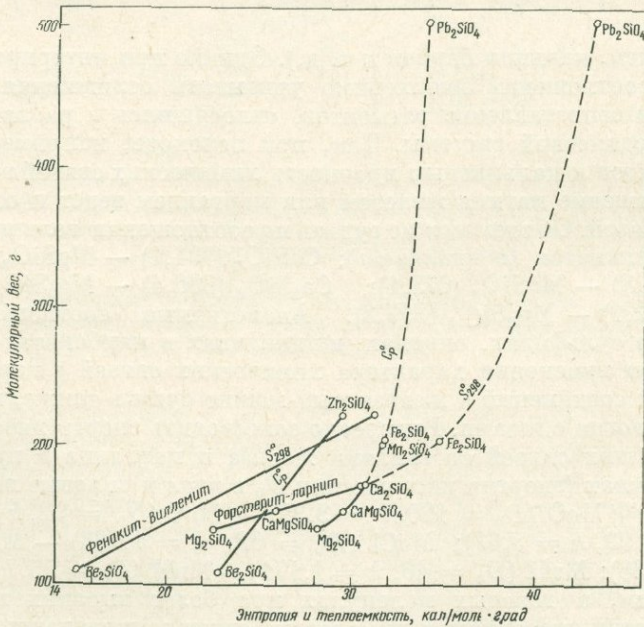
Условные эффективные заряды кремния в силикатах различной основности, рассчитанные по их теплоемкости

Минерал	$C_{P,298}^0$	Заряд катиона $q_M$	Заряд кремния $q_{Si}$	Минерал	$C_{P,298}^0$	Заряд катиона $q_M$	Заряд кремния $q_{Si}$
$Be_2SiO_4$	22,84	0,4	2,1	$MnSiO_3$	20,66	1,6	1,8
$Mg_2SiO_4$	28,18	1,1	2,0	$PbSiO_3$	21,52	1,6	2,0
$Ca_2SiO_4$	30,73	1,4	2,0	$Al_2SiO_5$	29,34	1,5	2,0
$Mn_2SiO_4$	31,67	1,6	1,8	$NaAlSi_3O_8$	48,97	0,8; 1,5	2,0
$Pb_2SiO_4$	33,97	1,6	2,4 (?)	$NaAlSiO_4$	28,39	0,8; 1,5	2,0
$MgSiO_3$	19,62	1,1	2,1	$Na_2SiO_3$	26,72	0,8	2,0
$CaSiO_3$	20,38	1,4	2,0				

два ряда (фиг. 14):

$Be_2SiO_4 - Zn_2SiO_4$  (фенакит-виллемит);  $Mg_2SiO_4 - CaMgSiO_4 -$   
 $- Ca_2SiO_4 - Mn_2SiO_4 - Fe_2SiO_4 - Pb_2SiO_4$ .

Фенакит представляет наиболее ковалентное соединение, структура которого образована связанными между собой тетраэдрами, в центрах которых находятся атомы кремния и бериллия. Каждый кислород  $SiO_4$ -группы принимает участие в образовании двух соседних тетраэдров вокруг атома бериллия. Таким образом, структурные позиции бериллия и кремния одинаковы: каждый металлический атом окружен четырьмя атомами кислорода. Аналогична структура виллемита. Структура форстерита и других силикатов его ряда характеризуется иным расположением атомов: атомы металла (магния и др.) в этой структуре окружены октаэдрической



Фиг. 14. Зависимость стандартных теплоемкости и энтропии ортосиликатов от их молекулярного (формульного) веса. Отчетливо различаются два структурных ряда минералов: фенакит — виллемит и форстерит — ларнит

группой из шести атомов кислорода. Эти два ряда соединений характеризуются различной зависимостью их теплоемкости от энтропии: ортосиликаты со структурой типа фенакита:  $C_p = 35,85 - 200,02 \cdot S^{-1}$ ; ортосиликаты со структурой типа форстерита:  $C_p = 40,47 - 279,67 \cdot S^{-1}$ .

Этими ортосиликатами намечается более низкий предел теплоемкости ортосиликатов, в которых металлы имеют четверную координацию, что позволяет рассматривать их как в общем более ковалентные соединения. Четверная координация бериллия и цинка устанавливается для многих минералов:  $\text{BeO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{BeAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ ,  $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Это в какой-то мере объясняет их низкую теплоемкость.

Для минералогии особенно большое значение имеет изоморфный ряд оливинов (форстерит — фаялит) благодаря их широкому распространению в горных породах. При замещении в этом ряду магния железом значительно возрастает теплоемкость  $C_p = 28,2 - 31,7$  и энтропия  $S = 22,7 - 34,7$  соединений. Такие соотношения типичны для всех рядов железо-магнезиальных минералов, не только силикатов, но также карбонатов, шпинелидов и др., причем они сохраняются при значительном повышении температуры, как можно судить по данным табл. 22. Это влияние замещения магния железом на теплоемкость и энтропию аналогично замещению менее щелочного элемента более щелочным (лития натрием, натрия калием,

Т а б л и ц а 22

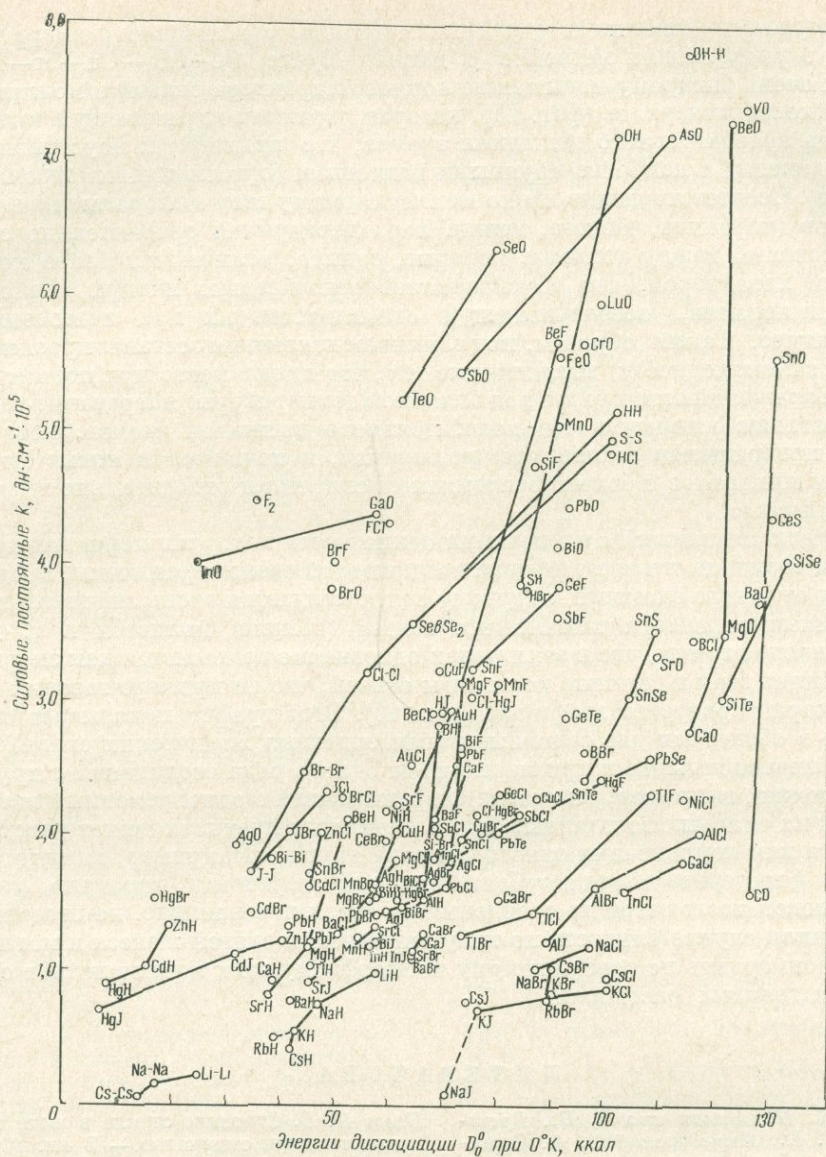
Теплоемкость некоторых ортосиликатов (в кал), в зависимости от температуры (в °К)

Формула	298	400	500	600	700	800	900	1000	1200	1400
$\text{Mg}_2\text{SiO}_4$	28,17	33,10	35,67	37,37	38,65	39,71	40,64	42,27	43,07	44,53
$\text{Ca}_2\text{SiO}_4$	30,73	35,26	37,77	39,53	40,96	42,18	43,30	44,36	46,34	48,24
$\text{Fe}_2\text{SiO}_4$	31,76	36,07	38,51	40,26	41,70	42,95	44,11	45,20	47,28	49,27

магния кальцием, кальция барием и т. д.). Однако при интерпретации намечающихся соотношений необходимо учитывать осложнения, которые возникают при сопоставлении элементов, относящихся к различным подгруппам периодической системы. Так, при переходе, например, от магниевых силикатов к кальциевым прочность химических связей возрастает, тогда как замещение магния железом или марганцем ведет к ослаблению химических связей. Об этом можно судить по соотношению величин энергии атомизации силикатов (в ккал/моль):  $\text{CaSiO}_3$  (704,1) —  $\text{MgSiO}_3$  (696,3) —  $\text{FeSiO}_3$  (678,8) —  $\text{MnSiO}_3$  (673,1);  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  (986,4) —  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  (941,4) —  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  (902,1) —  $\text{Mn}_2\text{SiO}_4$  (897,2). Аналогичные соотношения прослеживаются в сульфидах, окислах, шпинелидах и карбонатах.

О вероятном изменении характера химических связей с переходом от магнезиальных соединений к железистым можно судить также, используя некоторые аналогии с газами. Интересно сопоставить энергетические показатели химических связей со связями железа и марганца в простейших газовых молекулах (энергии диссоциации  $D_0$  в ккал и силовые постоянные  $k$  в  $\text{дин} \cdot \text{см}^{-1} \cdot 10^5$ ):  $\text{MgO}$  ( $D_0 = 120$ ,  $k = 3,39$ ) —  $\text{MnO}$  ( $D_0 = 92$ ,  $k = 5,16$ ) —  $\text{FeO}$  ( $D_0 = 92$ ,  $k = 5,67$ );  $\text{MgCl}$  ( $D_0 = 62$ ,  $k = 1,783$ ) —  $\text{MnCl}$  ( $D_0 = 69$ ,  $k = 1,838$ );  $\text{MgH}$  ( $D_0 = 46$ ,  $k = 1,171$ ) —  $\text{MnH}$  ( $D_0 = 55$ ,  $k = 1,295$ ). По этим данным, в газовых молекулах при более высоких и близких значениях энергии диссоциации химические связи магния характеризуются значительно меньшими силовыми постоянными, т. е. являются менее жесткими по сравнению со связями железа и марганца.

В генетической минералогии железо обычно рассматривается как более кислотный компонент по сравнению с магнием: оно обладает более вы-



Фиг. 15. Диаграмма соотношений энергии диссоциации и силовых постоянных химических связей в газовых молекулах (составлена по сводке, Коттрелл, 1956)

сокой электроотрицательностью ( $X_{Mg} = 1,2$ ;  $X_{Fe} = 1,7$ ) и проявляет менее основные свойства во многих процессах минералообразования, что подчеркивалось в работах Д. С. Коржинского (1959, 1960 и др.), исходившего из общего принципа кислотно-основного взаимодействия компонентов, и на примерах формаций скарновых руд (Жариков, 1960), щелочных интрузивных комплексов (Перчук, 1964), гранитоидов и связанных с ними метасоматитов (Маракушев и др., 1966; Маракушев, Тарарин, 1965), а также в кристаллохимическом аспекте на основе анализа распределения железа и магния между минералами (Ramberg, 1952).

На примере ортосиликатов магния и кальция, с одной стороны, ортосиликата, и железа, с другой, вскрывается большая сложность взаимоотношений минералов так называемых легких металлов с соответствующи-

ми минералами тяжелых или рудных металлов. Увеличение размера катионов в ряду легких металлов (в данном случае Be—Mg—Ca—Sr—Ba) ведет к очень быстрому повышению ионного характера связей и молярной теплоемкости минералов (фиг. 15), которая отражает нарастающую интенсивность колебательного движения атомов, что приводит к неустойчивости соединений с наиболее крупными катионами (ортосиликаты стронция и бария). Соответствующие им по молекулярному весу минералы тяжелых металлов (марганца, железа, свинца) характеризуются сравнительно слабыми связями между атомами, которые, однако, отличаются более ковалентным характером, что обуславливает относительно низкую теплоемкость минералов, обеспечивающую стабильность их при повышенной температуре. Таким образом, под влиянием изменения состава прослеживаются закономерности, аналогичные тем, что имеют место при полиморфных превращениях минералов под влиянием температуры: нагревание ведет к нарастанию интенсивности колебательного движения атомов, которое в зоне превращения становится чрезмерным, и появляются новые модификации минералов с более ковалентными связями и относительно низкой теплоемкостью.

В рядах соединений с элементами одинаковых подгрупп периодической системы возможности изоморфизма компонентов очень ограничены, так как переход от одного элемента к другому сопровождается очень значительным изменением характера химических связей (степени ионности и т. д.). Обусловлено это тем, что в этих рядах однозначно изменяются как энергия диссоциации, так и силовые константы связей, что на примере газовых молекул характеризуется графиком (фиг. 15). Этот график показывает также, что в общем эти две основные характеристики химических связей являются независимыми, и при переходе от одного ряда соединений к другому возможно, например, снижение энергии связей с одновременным возрастанием их силовых постоянных, что в известных пределах может рассматриваться как компенсация одного фактора другим. Например, химические связи в форстерите обладают более высокой энергией и, вероятно, меньшей силовой постоянной по сравнению со связями в фаялите, но несомненно в данном случае близость по типу химических связей железа и магния, как можно судить по совершенному изоморфизму этих компонентов в оливиновых твердых растворах.

## ЛИТЕРАТУРА

- Азаров К. П., Баладина В. В., Гречанова С. Б., Люцдарский В. А. Структура и свойства железосодержащих стекол.— В кн. «Стеклообразное состояние». Изд-во АН СССР, 1960.
- Аппен А. А., Гань Фу-си. Борная и алюмоборная аномалии свойств силикатных стекол.— В кн. «Стеклообразное состояние». Изд-во АН СССР, 1960.
- Бабушкин В. И., Матвеев Г. М., Мчедлов-Петросян О. П. Термодинамика силикатов. Изд-во лит-ры по строительству, 1965.
- Багдыкьянц Г. О., Алексеев А. Г. Электрографическое исследование стеклообразного кремнезема и свинцово-силикатных стекол.— В кн. «Стеклообразное состояние». Изд-во АН СССР, 1960.
- Баринский Р. Л., Нефедов В. И. Рентгеноспектральное определение заряда атомов в молекулах. Изд-во «Наука», 1966.
- Белов Н. В. Структура стекла в свете кристаллохимии силикатов.— В кн. «Стеклообразное состояние». Изд-во АН СССР, 1960.
- Белов Н. В. Кристаллохимия силикатов с крупными катионами. Изд-во АН СССР, 1961.
- Брегг У. Л., Кларингбулл Г. Ф. Структура минералов. Изд-во «Мир», 1967.
- Верятин И. Д., Маширев В. П., Рябцев Н. Г., Тарасов В. И., Rogozкин Б. Д., Коробов И. В. Термодинамические свойства неорганических веществ. Справочник. Атомиздат, 1965.
- Гладков А. В., Тарасов В. В. Исследование полимерного строения неорганических стекол.— В кн. «Стеклообразное состояние». Изд-во АН СССР, 1960.
- Григорьев Д. П. Основы конституции минералов. Госгеолтехиздат, 1962.
- Гурвич Л. В., Хачкуразов Г. А. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Госхимиздат, 1962.

- Драго Р.* Физические методы в неорганической химии. Изд-во «Мир», 1967.
- Дрозин Н. Н.* Определение стандартной энтропии галогенидов щелочных металлов по их собственным колебаниям.— Ж. физ. хим., 1967, 41, № 4.
- Жариков В. А.* Условия образования скарповых руд.— В кн. «Генетические проблемы руд». Гостеолтехиздат, 1960.
- Караетьянц М. Х., Караетьянц М. Л.* Таблицы некоторых термодинамических свойств веществ. Госхимиздат, 1961.
- Коржинский Д. С.* Кислотно-основное взаимодействие компонентов в силикатных расплавах и направление катектических линий.— Докл. АН СССР, 1959, 128, № 2.
- Коржинский Д. С.* Кислотность — щелочность как главнейший фактор магматических и послемагматических процессов.— В кн. «Магматизм и связь с ним полезных ископаемых». Гостеолтехиздат, 1960.
- Коттрелл Т.* Прочность химических связей. ИЛ, 1956.
- Краткий справочник физико-химических величин. Л., изд-во «Химия», 1967.
- Кросс А. Д.* Введение в практическую инфракрасную спектроскопию. ИЛ, 1961.
- Ландия Н. А.* Расчет высокотемпературных теплоемкостей твердых неорганических веществ по стандартной энтропии. Тбилиси, 1962.
- Лебедев В. И.* Энергетические и размерные закономерности изоморфизма в минералах.— В кн. «Проблемы кристаллохимии минералов и эндогенного минералообразования». Л., изд-во «Наука», 1967.
- Летников Ф. А.* Изобарные потенциалы образования минералов (химическое родство) и применение их в геохимии. Изд-во «Недра», 1965.
- Мазурин О. В.* Зависимость электропроводности твердых стекол от состава.— В кн. «Стеклообразное состояние». Изд-во АН СССР, 1960.
- Маракушев А. А.* Влияние температуры на равновесия ортопироксен — клинопироксен и ортопироксен — оливин.— В кн. «Метасоматизм и другие вопросы физико-химической петрологии». Изд-во «Наука», 1968.
- Маракушев А. А., Тарарин И. А.* О минералогических критериях щелочности гранитоидов.— Изв. АН СССР, серия геол., 1965, № 3.
- Маракушев А. А., Тарарин И. А., Залищак Б. Л.* Минеральные фации кислотности — щелочности гранитоидов, бедных кальцием.— В кн. «Минеральные фации гранитоидов и их рудоносность». Изд-во «Наука», 1966.
- Мюллер Р. Л.* О теплоемкости ионно-атомновалентных твердых веществ.— Жур. физ. хим., 1954, 28, вып. 7.
- Мюллер Р. Л.* Химические особенности полимерных стеклообразующих веществ и природа стеклообразования.— В кн. «Стеклообразное состояние». Изд-во АН СССР, 1960.
- Николаев В. А., Доливо-Добровольский В. В.* Основы теории процессов магматизма и метаморфизма. Гостеолтехиздат, 1961.
- Панов Е. Н., Муратов И. Г., Касатов Б. К.* Исследование вариаций температуры  $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -превращения кварца гранитов Северо-Восточного Забайкалья.— Докл. АН СССР, 1967, 175, № 6.
- Перчук Л. Л.* Физико-химическая петрология гранитоидных и щелочных интрузий Центрального Туркестано-Алая. Изд-во «Наука», 1964.
- Перчук Л. Л.* Фазовое соответствие в системе нефелин — щелочной полевой шпат — водный раствор.— В кн. «Метасоматизм и другие вопросы физико-химической петрологии». Изд-во «Наука», 1968.
- Плюскина И. И.* Инфракрасные спектры силикатов. Изд-во МГУ, 1967.
- Поваренных А. С.* К вопросу о размерах эффективных радиусов ионов.— Докл. АН СССР, 1956, 109, № 6.
- Поваренных А. С.* Зависимость твердости минералов от состояния химической связи.— Докл. АН СССР, 1957, 112, № 6.
- Свиенко М., Шлейн Р., Хестер Р.* Структурная неорганическая химия. Изд-во «Мир», 1968.
- Соболев В. С.* Энергия кристаллической решетки и законы распределения ионов в минералах.— Мин. сб. Львовск. геол. об-ва, 1948, № 2.
- Третьяков Ю. Д.* Термодинамика ферритов. Л., изд-во «Химия», 1967.
- Уикс К. Е., Блок Ф. Е.* Термодинамические свойства 65 элементов, их окислов, галогенидов, карбидов и нитридов. Изд-во «Металлургия», 1965.
- Урусов В. С.* Химическая связь в кремнеземе и силикатах.— Геохимия, 1967, № 4.
- Boettcher A. L., Wyllie P. J.* Revision to the calcite-aragonite transition with the location of a triple point between calcite I, calcite II and aragonite.— Nature, 1967, 213, № 5078.
- Giauque W. F., Stout J. W.* The entropy of water and the third law of thermodynamics. The heat capacity of ice from 15 to 273° K.— J. Amer. Chem. Soc., 1936, 58, 1144.
- Gottshal A. J.* Heat of formation of hydroxyl-, fluor- and chlorapatites.— J. S. Afric. Chem. Inst., 1958, 11, N 45.
- Handbook of Physical Constants Clark S. P. (ed.). America, Mem. Geol. Soc. 1966, 97
- Holm I. L., Kleppa O. I.* Thermodynamic properties of aluminum silicates.— J. Phys — Chem., 1966, 70, 1966.
- Kelley K. K.* Entropies of inorganic substances. Revision (1948) of data and methods of calculation. Bull. Bur. Mines. (USA), 1950, N 477.
- Kelley K. K.* High-temperature heat-content, heat-capacity and entropy data for the elements and inorganic compo-

- unds.— Bull. Bur. Mines (USA). Washington, 1960, N 584.
- Kelley K. K., King E. G.* Contributions to the data on theoretical metallurgy. XIV. Entropies of the elements and inorganic compounds.— Bull. Bur. Mines (USA), 1961, N 592.
- King E. G.* Low-temperature heat capacity and entropy at 298,16° K of analcite. J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, N 8.
- King E. G., Weller W. W.* Low-temperature heat capacities and entropies at 298,15° K of diaspore, kaolinite, dickite and hallousite.— Bur. Mines Rept. Invest., 1961, № 5840.
- Kracek F. C.* Melting and transformation temperatures of mineral and allied substances. Contributions to geochemistry.— Bull. Geol. Surv. (USA), 1963, 1144-D.
- Kubaschewski O., Evans E.* Metallurgical thermochemistry. Pergamon Press, 1958.
- Pauling L.* The nature of the chemical bond. 3 ed. Ithaca, 1960.
- Ramberg H.* Chemical bonds and distribution of cations in silicates.— J. Geol. 1952, 60, N 4.
- Rao C. N. R., Rao K. J.* Phase transformation in solids. In «Progress in solid state chemistry», v. 4. Howard Reiss (Ed.). London, Pergamon Press, 1967.
- Robie R. A.* Thermodynamic properties of minerals. U. S. Geol. Surv. Washington, 1962.
- Robie R. A., Stout S. W.* Heat capacity from 12 to 305° K and entropy of talc and tremolite.— J. Phys. Chem., 1963, 67, N 11.
- Rossini F. D., Wagman D. D. et al.* Selected values of chemical thermodynamic properties. Washington, 1952.
- Wagman D. D., Evans W. H., Halow J., Parker V. B., Bailey S. N., Schumm R. H.* Selected values of chemical thermodynamic properties. Pts I and II. Techn. Notes, U. S. Nat. Bur. Standards, 1966, N 270.
- Weller W. W., King E. G.* Low-temperature heat capacity and entropy at 298, 15° K of muscovite.— U. S. Bur. Mines, Rept. Invest., 1963, N 6281.

Л. Н. ОВЧИННИКОВ, Н. Ф. ЧЕЛИЩЕВ

*Институт минералогии, геохимии и кристаллохимии  
редких элементов АН СССР и МГ СССР, Москва*

## О ВЛИЯНИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ НА ХАРАКТЕР РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ МЕЖДУ СОСУЩЕСТВУЮЩИМИ ФАЗАМИ

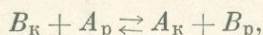
Отчетливо выраженная тенденция к комплексообразованию и полимеризации в растворах электролитов при повышенных температурах и давлениях указывает на весьма важную роль комплексных соединений в природных процессах эндогенного минералообразования. Современные представления о составе минералообразующих растворов позволяют отводить особо важную роль галлоидным комплексам тяжелых и щелочных металлов. Именно в этом направлении и велись основные исследования. Была показана значительная устойчивость при повышенных температурах комплексных соединений типа хлор- и фторметаллатов натрия и калия таких важных рудных компонентов, как Fe, Cu, Pb и др. (Овчинников, Шляпников, 1966), а также ряда редких элементов, таких как бериллий (Беус, 1958), редкие земли (Костерин, 1959) и т. д. Эти данные, а также частично и данные, содержащиеся в специальной химической литературе, послужили основой для оценки роли комплексообразования в процессах переноса и отложения рудных компонентов природными гидротермальными и надкритическими растворами (Овчинников, 1967; Хельгесон, 1967 и др.).

Комплексообразование в гетерогенных системах типа кристалл — раствор может оказывать влияние на характер распределения компонентов между твердой и жидкой (газообразной) фазой, удерживая в растворе компоненты, склонные к комплексообразованию и обедняя ими кристаллические фазы. Кроме того, комплексообразование может значительно влиять на кислотность — щелочность растворов, являющихся одним из важных факторов, определяющих поведение рудных и редких элементов в постмагматических процессах (Коржинский, 1964). Поэтому представляется важным более подробное рассмотрение вопроса о характере распределения компонентов между сосуществующими кристаллическими и жидкими или газообразными фазами в присутствии комплексообразователя.

Очевидно, что присутствие в растворе комплексных анионов может весьма значительно влиять на эффективные концентрации компонентов, а следовательно, и на константы равновесия обменных реакций между твердыми и жидкими фазами. Действительно, в то время, как характер распределения компонентов между сосуществующими кристаллическими фазами зависит только от кристаллохимических свойств этих фаз и внешних параметров системы, константы распределения компонентов между твердыми фазами и жидкостью будут зависеть еще и от эффективных концентраций компонентов в растворе. Поэтому явления комплексообразования могут оказывать значительное влияние на характер концентрации и рассеяния компонентов (в частности, рудных и редких элементов) в процессах минералообразования.

Вопрос о влиянии комплексообразования на характер ионообменных равновесий в последние годы неоднократно обсуждался с позиций оценки констант устойчивости комплексных соединений по данным о зависимости констант равновесия ионообменных реакций от концентрации комплексообразователя (Фомин, 1955; Парамонова, 1957; Тихонова, 1962; Сенявин, Тихонова, 1962 и др.). Имеющееся в этом направлении значительное количество экспериментальных данных, полученных главным образом на органических ионообменниках, может быть использовано для количественной оценки влияния комплексообразования на поведение целого ряда рудных и редких элементов в водных растворах. К сожалению, эти данные ограничиваются низкими температурами и давлениями.

Рассмотрим в общем виде вопрос о зависимости константы равновесия обратимой реакции от концентрации в растворе комплексообразователя. Если имеет место ионообменное равновесие компонентов  $A$  и  $B$ :

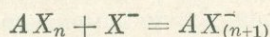
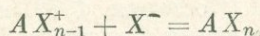


кажущаяся константа этой реакции (при условии, что катионы  $A$  и  $B$  имеют одинаковый заряд) будет равна:

$$D_{A-B} = \frac{[C_A]_K \cdot [C_B]_P}{[C_B]_K \cdot [C_A]_P},$$

где:  $[C_A]_K$  и  $[C_B]_K$  — концентрации компонентов  $A$  и  $B$  в кристаллической фазе;  $[C_A]_P$  и  $[C_B]_P$  — концентрации компонентов  $A$  и  $B$  в растворе.

Пусть катион  $A$ , имеющий заряд  $n$ , образует с анионом  $X^-$  комплексные ионы:



Тогда константы устойчивости соответствующих комплексных ионов запишутся в виде:

$$k_1 = \frac{[A^{n+}] \cdot [X^-]}{[A \cdot X^{(n-1)+}]}, \quad k_n = \frac{[AX_{n-1}^+] \cdot [X^-]}{[AX_n]}, \quad k = \frac{[AX_n] \cdot [X^-]}{[AX_{(n+1)}^-]}.$$

Рассмотрим случай катионного обмена. Комплексные ионы  $AX_{(n+1)}^-$  и выше являются анионами и поэтому не будут участвовать в обмене. Комплексный ион  $AX_n$  не заряжен и также не будет участвовать в обмене. Комплексные ионы типа  $AX^{(n-1)+}$  заряжены положительно. Однако по сравнению с катионом  $A^{n+}$  они будут иметь более низкий заряд, и их константа обмена будет меньше, чем для  $A^{n+}$ . Таким образом, возникновение комплексных ионов будет уменьшать концентрацию в растворе катионов, способных к обмену, хотя общая концентрация компонента  $A$  в растворе останется неизменной.

Действительно, если часть компонента  $A$  будет удерживаться в растворе в виде комплексных ионов, кажущаяся константа равновесия ионообменной реакции  $B_K + A_P \rightleftharpoons A_K + B_P$  в присутствии комплексообразователя будет равна:

$$D'_{A-B} = D_{A-B} \frac{[C'_A]_P}{[C_A]_P},$$

где  $D'_{A-B}$  — константа равновесия ионообменной реакции в присутствии комплексообразователя;  $D_{A-B}$  — константа равновесия ионообменной реакции в некомплексобразующей среде;  $[C'_A]_P$  — концентрация свободных

ионов компонента  $A$  в присутствии комплексообразователя;  $[C_A]_p$  — общая концентрация компонента  $A$  в растворе.

$$[C_A]_p = [C'_A]_p + [C''_A]_p,$$

где  $C''_A$  — концентрация всех комплексных ионов.  
Тогда

$$\frac{[C_A]_p}{[C'_A]_p} = 1 + \frac{C_x}{k_1} + \frac{C_x^2}{k_1 \cdot k_2} + \dots + \frac{C_x^n}{k_1 \cdot k_2 \dots k_n} + \dots,$$

где  $C_x$  — концентрация свободных комплексообразующих анионов;  $k_1, k_2, k_n$  — константы устойчивости комплексных ионов.  
Откуда

$$D'_{A-B} = D_{A-B} \left( 1 + \frac{C_x}{k_1} + \frac{C_x^2}{k_1 \dots k_n} + \dots \right)$$

или

$$\frac{D'_{A-B}}{D_{A-B}} = 1 + \frac{C_x}{k} + \dots + \frac{C_x^n}{k_1 \dots k_n} + \dots$$

Таким образом, отношение  $D'_{A-B}/D_{A-B}$  зависит только от характера комплексообразования в растворе и не зависит от свойств твердой фазы. Это позволяет использовать данные, полученные на различных ионообменных материалах, для оценки влияния комплексообразования на изменение характера распределения компонентов в зависимости от концентрации комплексообразователя и устойчивости образующихся комплексов.

Из условия  $\frac{[C_A]_p}{[C'_A]_p} = 1 + \frac{C_x}{k_1} + \dots + \frac{C_x^n}{k_1 \dots k_n} + \dots > 1$  следует, что в присутствии комплексообразователя будет наблюдаться относительное обеднение кристаллической фазы компонентом  $A$ , образующим комплексные ионы с анионом  $X^-$ , тем большее, чем больше, чем более устойчивы образующиеся комплексы и чем больше концентрация комплексообразователя. Из этого же условия следует, что в присутствии комплексообразователя будет наблюдаться относительное обогащение кристаллической фазы компонентом, не образующим комплексных ионов.

В случае, когда оба компонента образуют комплексные ионы, изменение константы равновесия ионообменной реакции будет определяться относительной устойчивостью комплексов каждого из компонентов. Поэтому различная устойчивость комплексных ионов двух компонентов в растворе будет приводить к изменению их соотношений в кристаллической фазе. При этом будет наблюдаться относительное обогащение кристаллической фазы компонентом, комплексные ионы которого обладают меньшей устойчивостью.

Если  $D_{A-B} > 1$  и компонент  $A$  образует комплексный ион, то  $D'_{A-B}$  возрастает, и отношение  $D'_{A-B}/D_{A-B}$  остается больше 1 и возрастает с возрастанием концентрации комплексообразователя. Если комплексный ион образует компонент  $B$ , то отношение  $D'_{A-B}/D_{A-B}$  становится меньше 1 и уменьшается с возрастанием концентрации комплексообразователя. Если оба компонента образуют с анионом  $X^-$  комплексные ионы, то  $D'_{A-B}$  будет возрастать или уменьшаться, а отношение  $D'_{A-B}/D_{A-B}$  будет больше или меньше 1 в зависимости от относительной устойчивости образующихся комплексов. Пусть  $A$  образует комплексные ионы, более устойчивые, чем  $B$ , тогда относительное изменение константы равновесия  $D'_{A-B}/D_{A-B}$  останется больше 1 и будет возрастать с возрастанием концентрации комплексообразователя. В обратном случае отношение  $D'_{A-B}/D_{A-B}$

останется меньше 1 и будет уменьшаться с увеличением концентрации комплексообразователя.

Те же закономерности будет наблюдаться для предельного коэффициента распределения одного компонента между кристаллической фазой и раствором при достаточно большом разбавлении:

$$K' = K \frac{C_p}{C_p'}$$

откуда

$$\frac{K'}{K} = 1 + \frac{C_x}{k_1} + \dots + \frac{C_x^n}{k_1 \dots k_n} + \dots$$

где  $K'$  — предельный коэффициент распределения в присутствии комплексообразователя;  $K$  — предельный коэффициент распределения в некомплексообразующей среде;  $C_p'$  — концентрация свободных ионов микрокомпонента в присутствии комплексообразователя;  $C_p$  — общая концентрация микрокомпонента в растворе;  $C_x$  — концентрация свободных комплексообразующих анионов;  $k_1, k_2, k_n$  константы устойчивости комплексных ионов.

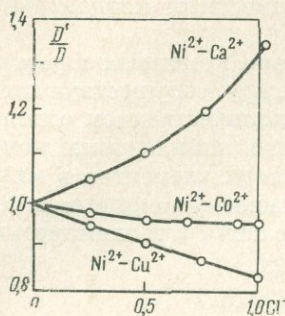
Таким образом, предельный коэффициент распределения уменьшается при добавлении комплексообразователя тем больше, чем стабильнее комплексные ионы и чем больше концентрация комплексообразующих анионов. При этом  $K$  начинает уменьшаться, когда  $C_x$  становится величиной порядка  $k_1$ .

Значительная зависимость констант распределения от комплексообразования в растворе наблюдается для многих ионообменных пар. В качестве примера можно указать на изменение констант ионообменного равновесия Ni—Ca, Ni—Co и Ni—Cu при замене азотнокислой среды на солянокислую (Tremillon, 1965). Эти данные позволяют охарактеризовать относительное изменение констант равновесия  $D'/D$  для ионообменных пар Ni—Ca, Ni—Co и Ni—Cu в зависимости от концентрации иона  $Cl^-$  (фиг. 1).

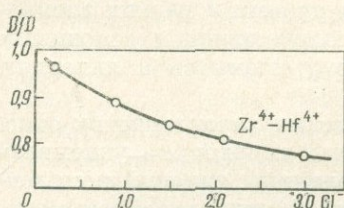
Зависимость относительного изменения константы обмена Ni—Ca от содержания иона  $Cl^-$  в растворе указывает, что образование хлоридных комплексов Ni значительно понижает эффективную концентрацию Ni в растворе и приводит к относительному обогащению твердой фазы Ca. Для относительного изменения констант обмена Ni—Co и Ni—Cu, наоборот, наблюдается более значительное уменьшение эффективной концентрации Co и Cu по сравнению с Ni при добавлении иона  $Cl^-$ . Это указывает на большую относительную устойчивость хлоридных комплексов Co и Cu, которые удерживаются в растворе по сравнению с хлоридными комплексами Ni, относительно обогащающего твердую фазу.

Для оценки относительного изменения константы ионообменного равновесия Zr—Hf с изменением концентрации хлорид-иона воспользуемся данными о зависимости коэффициентов распределения Zr и Hf от концентрации  $Cl^-$  (Маров, Рябчиков, 1962). Полученное расчетным путем относительное изменение константы равновесия Zr—Hf показывает, что с возрастанием концентрации иона  $Cl^-$  наблюдается уменьшение отношения  $D'_{Zr-Hf}/D_{Zr-Hf}$  (фиг. 2). Это указывает на большую устойчивость хлоридных комплексов гафния по сравнению с хлоридными комплексами циркония, что приводит к относительному обогащению раствора гафнием, а твердой фазы цирконием.

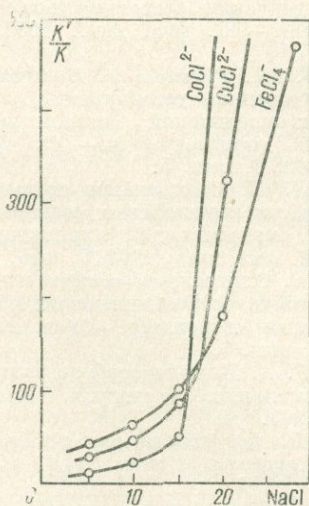
Определенный интерес представляет случай анионного обмена. При этом общие закономерности остаются теми же с той разницей, что активная концентрация компонентов здесь будет не обратно, а прямо пропорциональна концентрации комплексообразователя. Примером влияния концентрации комплексообразователя на анионнообменное равновесие



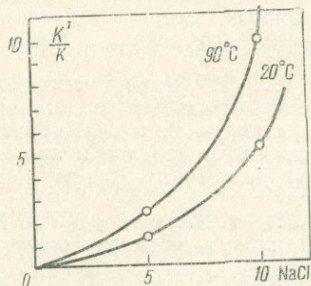
Фиг. 1. Зависимость относительного изменения констант обменного равновесия Ni — Ca, Ni — Cu и Ni — Co от концентрации Cl<sup>-</sup> при замене нитратов хлоридами (в мол./л)



Фиг. 2. Зависимость относительного изменения константы обменного равновесия Zr — Hf от концентрации Cl<sup>-</sup> (в мол./л)



Фиг. 3. Зависимость относительного изменения коэффициентов распределения Fe, Cu и Co от концентрации NaCl (в вес. %)



Фиг. 4. Зависимость относительного изменения коэффициента распределения Fe при увеличении концентрации NaCl (в вес. %) от температуры

могут служить данные Д. С. Шляпникова по адсорбции некоторых металлов на анионите АВ-17 в зависимости от концентрации NaCl в растворе (фиг. 3). Из этих данных видно, что относительное изменение коэффициента распределения  $K'/K$  для железа, меди и кальция резко возрастает с концентрацией в растворе хлористого натрия.

Характерно, что возрастание отношения  $K'/K$  с возрастанием концентрации комплексобразователя для Fe и ряда других металлов более значительно при более высокой температуре (фиг. 4). Это указывает на возрастание устойчивости хлоридных комплексных анионов металлов с возрастанием температуры.

Таким образом, если рудный или редкий элемент участвует в ионообменной реакции как катион, то комплексобразование будет способствовать его накоплению в растворе. Если же он участвует в ионообменной реакции как комплексный анион, то комплексобразование в растворе будет способствовать его переходу в твердую фазу. При этом для комплексных ионов, устойчивость которых возрастает с температурой, этот эффект будет более значительно проявляться в гидротермальных и надкритических условиях.

Вопрос о влиянии комплексобразования на характер распределения компонентов между кристаллическими фазами и растворами рассмотрен для случая ионообменных реакций. Однако выявленные закономерности остаются в силе и для более сложных случаев, таких как кристаллизация из пересыщенных растворов, перекристаллизация и замещение, когда достигается равновесие. Если же к моменту наблюдения равновесие не установилось, можно лишь качественно оценить тенден-

цию изменения характера распределения в зависимости от концентрации комплексообразователя.

Приведенные примеры показывают, что влияние комплексообразования на характер распределения компонентов между сосуществующими твердыми и жидкими (газообразными) фазами в количественном отношении может быть весьма значительно. Образование комплексных ионов может способствовать концентрации рудных и редких элементов в минералообразующих растворах, а различная устойчивость комплексов может являться одним из важных факторов их разделения в геохимических процессах.

### Выводы

1. Возникновение устойчивых комплексных ионов рудных или редких элементов будет приводить при катионообменных реакциях к относительному обогащению ими минералообразующих растворов, а при анионообменных реакциях — кристаллических фаз (минералов). Различная устойчивость комплексных ионов будет способствовать разделению рудных или редких элементов в процессах минералообразования.

2. Как показывают экспериментальные исследования, влияние комплексообразования на характер распределения рудных и редких элементов, а также и петрогенных компонентов в количественном отношении может быть весьма значительным. Особенно это относится к явлениям разделения элементов.

3. При использовании в качестве геохимических характеристик отношений типа  $Ta : Nb, Zr : Hf$  и т. д. в минералах необходимо учитывать возможность значительного влияния на эти величины явлений комплексообразования, связанных с анионной спецификой минералообразующих растворов.

### ЛИТЕРАТУРА

- Беус А. А. Роль комплексных соединений в переносе и концентрации редких элементов в эндогенных растворах. — Геохимия, 1958, № 4.
- Коржинский Д. С. Режим кислотности при постмагматических процессах. — В кн. «Проблемы генезиса руд». Изд-во «Недра», 1964.
- Костерин А. В. О возможных формах переноса редкоземельных элементов гидротермальными растворами. — Геохимия, 1959, № 4.
- Маров И. Н., Рябчиков Д. И. Комплексообразование циркония (IV) и гафния (IV) с хлорид-, нитрат- и оксалат-ионами. — Ж. физ. хим., 1962, 7, вып. 5.
- Овчинников Л. Н. Экспериментальные исследования процессов эндогенного рудообразования. — В кн. «Проблемы кристаллохимии минералов и эндогенного рудообразования» Изд-во «Наука», 1967.
- Овчинников Л. Н., Шляпников Д. С. Перенос металлов в виде комплексных соединений. — В кн. «Исследования природного и технического минералообразования». Изд-во «Наука», 1966.
- Парамонова В. И. Применение ионного обмена к изучению состояния вещества в растворе. — Ж. физ. хим., 1957, 2, вып. 3.
- Сеньявин М. М., Тихонова Л. И. Сравнительная оценка устойчивости комплексных соединений методом ионообменной хроматографии. — Ж. физ. хим., 1962, 7, вып. 5.
- Тихонова Л. И. Определение состава и устойчивости комплексных соединений методом ионообменной хроматографии. — Ж. физ. хим., 1962, 7, вып. 4.
- Фомин В. В. Определение состава и констант устойчивости комплексных ионов при помощи катионитов. — Усп. хим., 1955, 24, вып. 8.
- Хельгесон Г. К. Комплексообразование в гидротермальных растворах. Изд-во «Мир», 1967.
- Tremillon B. Les separations par les resines echangeuses d'ions. Paris, 1965.

ЗАВИСИМОСТЬ ФАЦИЙ ЦЕОЛИТОВ  
ОТ ХИМИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ 

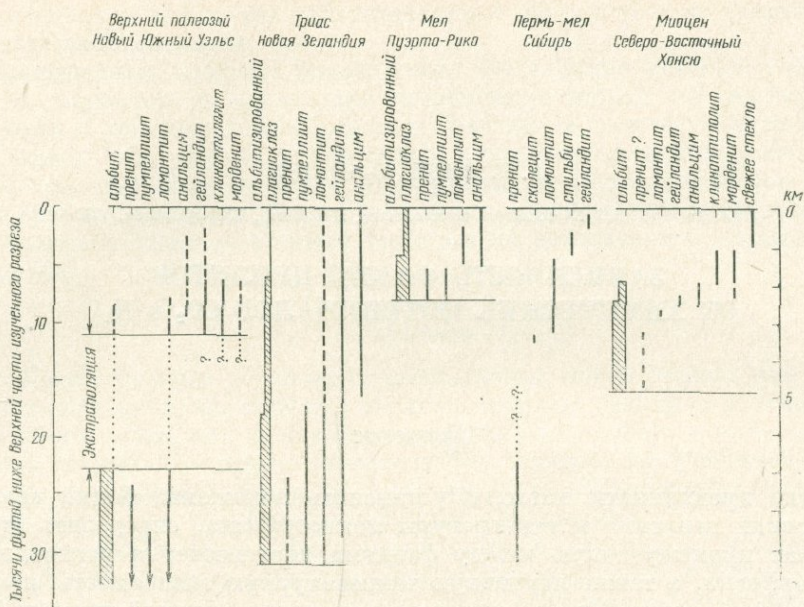
## Введение

Были предприняты попытки установить положение фаций цеолитов в условиях давления и температуры метаморфизма, определить эту фацию как промежуточную между фациями диагенезиса и регионального метаморфизма, а также первичную температурную зависимость, прогрессивную последовательность минералогических изменений внутри фаций цеолитов (Fyfe et al., 1958, стр. 167, 201; Coombs et al., 1959; Coombs, 1960, 1962; Fyfe, Turner, 1966; Winkler, 1967, стр. 153—160). Несколько попыток было предпринято с целью объяснить ассоциации цеолитов в зависимости от химических потенциалов вполне подвижных компонентов (Zen, 1961; Wise, Eugster, 1964; Ivana, 1965; Hess, 1966; Coombs, 1961). Цель этой статьи — распространение этого подхода к системам более сложным, чем те, которые обсуждались до сих пор.

Зен (Zen, 1961) установил, что ломонтит- и гейландитсодержащие ассоциации цеолитовой фации могут быть получены изотермически и изобарически из каолинит-кальцит-кварцевой ассоциации увеличением химического потенциала  $\text{H}_2\text{O}$  относительно химического потенциала  $\text{CO}_2$ , и пришел к выводу, что цеолитовая фация не обязательно промежуточна между фациями диагенезиса и зеленосланцевой. Тем не менее ряд исследователей, например Винклер (Winkler, 1967, стр. 153—160), часто все еще приписывают возрастающую последовательность минералогических изменений главным образом температуре.

Кумз (Coombs, 1960) предположил, что пренит-пумпеллитовая метаграувакковая фация была установлена для регионального метаморфизма, в котором характерной является ассоциация пренита и пумпеллита. Эта фация, как считали, отвечает  $P - T$ -величинам, большим, чем для цеолитовой фации, и заполняет интервал между цеолитовой и зеленосланцевой фациями.

В этой статье мы будем рассматривать цеолитовую и пренит-пумпеллитовую метаграувакковую фации как одну группу, которую для простоты мы будем называть цеолитовой фацией. Мы покажем, что типичные ассоциации включают различные комбинации пренита, пумпеллита, анальцима, лимонтита друг с другом и с альбитом, монтмориллонитом и актинолитом. Они могут образовываться в изотермических и изобарических (общее давление нагрузки) условиях, так что последовательность ассоциаций цеолитовой фации, наблюдаемая в природе, не обязательно должна интерпретироваться в зависимости от температуры и (или) общего давления. Имеющиеся петрографические данные в действительности указывают, что как цеолитовые, так и карбонатсодержащие ассоциации образуются в сходных  $P - T$ -условиях при соответствующем общем составе породы и полностью зависят от активности  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ .



Фиг. 1. Вертикальная зональность цеолитов, альбита, пренита и пумпеллита в разрезах отложения туфогенных осадочных пород (Нау, 1966, стр. 71)

### Прогрессивные минеральные изменения и минеральные ассоциации в цеолитовой фации

Цеолитовые ассоциации и цеолитовые реакции в осадочных породах были широко рассмотрены Хеем (Нау, 1966), и поэтому обширные данные здесь не приводятся. На фиг. 1 (Нау, 1966, стр. 71) показана суммированная наблюдаемая вертикальная зональность цеолитовых минералов, альбита, пренита и пумпеллита в мощных погребенных свитах туфогенных осадочных пород. Подобная последовательность перехода к менее гидратным фазам соблюдается во всех этих случаях. Кумз (Coombs, 1960, стр. 345) и Винклер (Winkler, 1967, стр. 156—157) разделили эту последовательность на следующие глубинные зоны:

Д. Кумз:

*Цеолитовая фация*

1) гейландитовая (клиноптилолитовая) зона

2) ломонтитовая зона

*Пренит-пумпеллитовая метаграувакковая фация*

3) пренит-кварцевая зона

4) актинолит-стильпомелановая ассоциация (первое появление)

*Зеленосланцевая фация*

Г. Винклер:

*Диagenез*

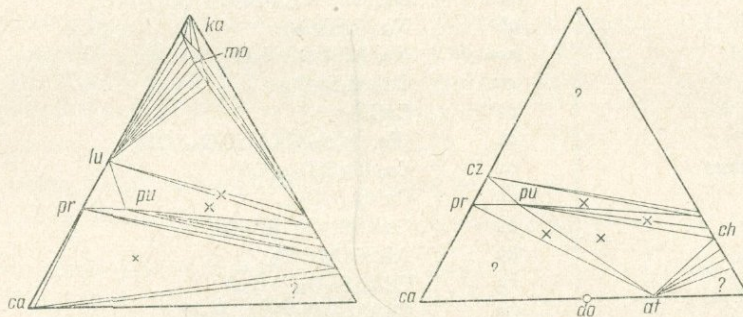
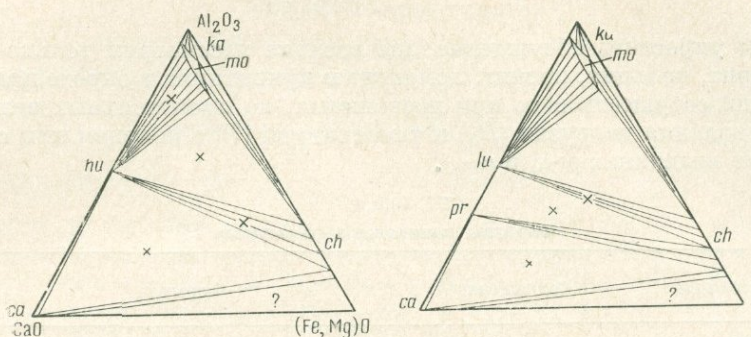
Гейландит (клиноптилолит), анальцим

*Цеолитовая фация* = ломонтит-пренит-кварцевая фация

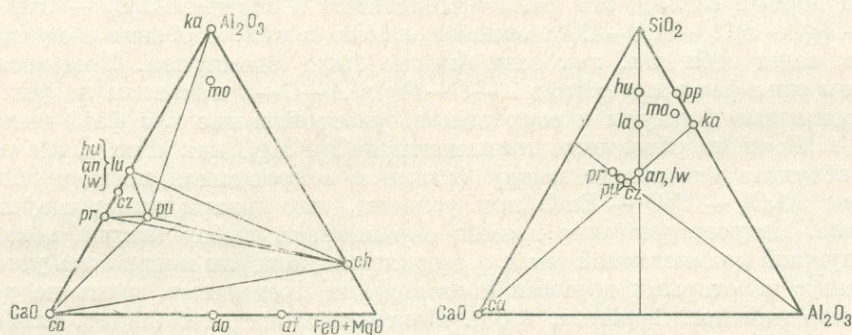
*Пренит-пумпеллит-кварцевая фация*

*Зеленосланцевая фация*

На фиг. 2 (Coombs, 1961) показаны суммированные минеральные ассоциации, наблюдаемые в разрезах отложений Новой Зеландии. Как указано на фиг. 1 и 2, типичной последовательностью является: 1) вулканическое стекло, плагиоклаз, кварц (обломочная ассоциация); 2) гейландит



Фиг. 2. А — С — Fm-диаграммы, пзображающие последовательность наблюдаемых минеральных ассоциаций (X) в породах метаморфизма низкой ступени из Новой Зеландии. Эти ассоциации содержат также кварц, натриевые и калиевые фазы (Coombs, 1961, стр. 207). См. табл. 1 для объяснения символов



Фиг. 3.  $Al_2O_3 - CaO - (Fe, Mg)O$  и  $Al_2O_3 - CaO - SiO_2$  проекции составов минералов, необходимых для данной дискуссии, в соответствии с химическими составами, приведенными в табл. 1

(клиноптилолит); 3) ломонтит; 4) пренит; 5) пумпеллит; 6) актинолит. Монтмориллонит, калиевая белая слюда и хлорит обычны по всей этой последовательности (Нау, 1966), тогда как кальцит, как правило, отсутствует или является второстепенным. Пространственно переход от анальдита к альбиту вообще близко связан с переходом от гейландита к ломонтиту, если полагать, что величины физико-химических параметров, необходимые для этих двух реакций, близки.

$\mu_{\text{H}_2\text{O}} - \mu_{\text{CO}_2}$ -диаграммы

Чтобы упростить обсуждение, мы вначале рассмотрим только каолинит, хлорит, кальцит, пренит, ломонтит и пумпеллиит и определим, могут ли все они сосуществовать при постоянных, но произвольных величинах общего давления нагрузки ( $P_S$ ) и температуры ( $T$ ) с кварцем при соответствующих величинах  $\mu_{\text{CO}_2}$  и  $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$ .

Таблица 1  
Формулы минералов и сокращения

Минерал	Сокращение	Формула
Актинолит	<i>at</i>	$\text{Ca}_2(\text{Fe}, \text{Mg})_5(\text{Si}_8\text{O}_{22})(\text{OH})_2$
Альбит	<i>ab</i>	$\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$
Анальцим	<i>am</i>	$\text{Na}(\text{AlSi}_2\text{O}_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$
Анортит	<i>an</i>	$\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$
Кальцит	<i>ca</i>	$\text{CaCO}_3$
Хлорит	<i>ch</i>	$(\text{Fe}, \text{Mg})_5\text{Al}(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})\text{OH}_8$
Клиноцоизит	<i>cz</i>	$\text{Ca}_2\text{Al}_3(\text{SiO}_4)_3(\text{OH})$
Доломит	<i>do</i>	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$
Гейландит	<i>hu</i>	$\text{CaAl}_2\text{Si}_7\text{O}_{18} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Каолинит	<i>ka</i>	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
Ломонтит	<i>lu</i>	$\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Лавсонит	<i>lw</i>	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Монтмориллонит	<i>mo</i>	$[\text{Ca}_{0,2} \cdot \text{H}_2\text{O}] [\text{Al}_{1,8}(\text{Fe}, \text{Mg})_{0,2}(\text{Al}_{0,2}\text{Si}_{3,8}\text{O}_{10})(\text{OH})_2]$
Калиевая белая слюда	<i>tu</i>	$\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$
Пренит	<i>pr</i>	$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Пумпеллиит	<i>pu</i>	$\text{Ca}_4(\text{Fe}, \text{Mg})(\text{Al}_5\text{Si}_6\text{O}_{23})(\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Пирофиллит	<i>pp</i>	$\text{Al}_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$
Кварц	<i>q</i>	$\text{SiO}_2$

На первый взгляд, эти фазы принадлежат к системе  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{FeO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ ; окисное железо в них, особенно в пумпеллиите, ведет себя так, как если бы оно было алюминием. Химические составы этих фаз в проекциях  $A-C-Fm$  и  $A-C-S$  показаны на фиг. 3, а упрощенные формулы и сокращения, употребленные для фаз, даны в табл. 1. Если мы объединим компоненты  $\text{FeO}$  и  $\text{MgO}$  как « $FmO$ », мы сможем обсудить отношения между фазами в сокращенной псевдотройной системе  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - FmO$  при условии, что кварц присутствует в избытке. Петрографические данные оправдывают выбор кварца в качестве нужной кремнеземной фазы, а соединения, которые могли быть устойчивыми с некоторыми другими полиморфами кремнезема, здесь не рассматриваются (см. Senderov, 1965). Монтмориллонит, гейландит, альбит, анальцим, калийсодержащая слюда и актинолит, которые тоже являются обычными минералами цеолитовой фации, будут рассмотрены в дальнейшем. Для реакции равновесия при постоянных  $P_S$  и  $T$  Зен (Zen, 1961) вывел следующие отношения между вполне подвижными компонентами и их химическими потенциалами:

$$\sum [\Delta n_i \partial \mu]_{P_S, T, \Delta G=0} = 0.$$

Для двух вполне подвижных компонентов,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ , отношение становится:

$$\left[ \frac{\partial \mu_{\text{H}_2\text{O}}}{\partial \mu_{\text{CO}_2}} \right]_{P_S, T, \Delta G=0} = \frac{\Delta n_{\text{CO}_2}}{\Delta n_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

Таблица 2

## Моновариантные реакции и рассчитанные тангенсы углов

Моновариантные реакции на фиг. 4	$\frac{\partial \mu_{\text{H}_2\text{O}}}{\partial \mu_{\text{CO}_2}}$
$(pu, ch, pr) ka + ca + 2q + 2\text{H}_2\text{O} = lu + \text{CO}_2$	+1/2
$(pu, ch, lu) ka + 2ca + q = pr + \text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2$	-2
$(pr, lu) 23 ka + 40 ca + 2ch + 8q = 10 pu + 19 \text{H}_2\text{O} + 40 \text{CO}_2$	-40/19
$(pu, ch, ca) pr + ka + 3q + 5 \text{H}_2\text{O} = 2lu$	0
$(pu, ch, ka) lu + ca = pr + q + 3 \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	-1/3
$(pr, ca) 40 lu + 2ch = 17 ka + 10 pu + 72 q + 99 \text{H}_2\text{O}$	0
$(pr, ka) 23 lu + 17 ca + 2ch = 10 pu + 38 q + 17 \text{CO}_2 + 65 \text{H}_2\text{O}$	-17/65
$(lu, ca) 10 pu + 12 q = 20 pr + 3 ka + 2 ch + \text{H}_2\text{O}$	0
$(lu, ka) 10 pu + 6 ca + 15 q = 23 pr + 2ch + 4 \text{H}_2\text{O} + 6 \text{CO}_2$	-3/2
$(ka, ca) 6 lu + 17 pr + 2ch = 10 pu + 14 \text{H}_2\text{O} + 21 q$	0
Дополнительные моновариантные реакции на фиг. 6	
$25 mo + 19 ca + 4 q + 50 \text{H}_2\text{O} = 24 lu + ch + 19 \text{CO}_2$	+19/50
$10 mo + 11 ca + 7 \text{H}_2\text{O} = 5 lu + 2 pu + 6 q + 11 \text{CO}_2$	+11/7
$10 mo + 16 ca = 5 pr + 2 pu + 11 q + 16 \text{CO}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$	-2
$25 mo + 43 ca = 24 pr + ch + 20 q + 43 \text{CO}_2 + 22 \text{H}_2\text{O}$	-43/22
$115 mo + 169 ca + 5 ch = 48 pu + 164 q + 169 \text{CO}_2 + 82 \text{H}_2\text{O}$	-169/82
$24 ka + 5 ca + ch + 44 q = 25 mo + 5 \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	-5/2
$169 pr + 30 mo + 16 ch + 8 \text{H}_2\text{O} = 86 pu + 153 q$	0
$11 pr + 10 mo + 5 q + 40 \text{H}_2\text{O} = 16 lu + 2 pu$	0
$38 pu + 85 mo + 158 q + 417 \text{H}_2\text{O} = 169 lu + 11 ch$	0
$5 lu + 19 ka + ch + 34 q = 25 mo + 12 \text{H}_2\text{O}$	0
$5 pr + 43 ka + 2 ch + 83 q + \text{H}_2\text{O} = 50 mo$	0
Дополнительные моновариантные реакции на фиг. 7	
$4 ca + ch + 8q = ab + pr + 4 \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	-2
$am + q = ab + \text{H}_2\text{O}$	0
$hu = lu + 3q + 2 \text{H}_2\text{O}$	0
$ca + ka + 5q + 4 \text{H}_2\text{O} = hu + \text{CO}_2$	+1/4
$25 mo + 19 ca + 76 q + 93 \text{H}_2\text{O} = 24 hu + ch + 19 \text{CO}_2$	+19/98

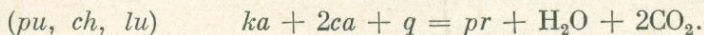
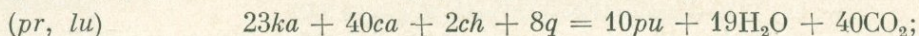
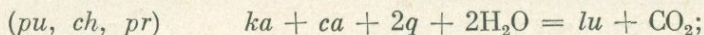
Легко вычислить наклоны моновариантных линий из этого отношения и из уравнения реакций (табл. 2); для фаз постоянного состава наклоны линий постоянны (Niggli, 1954; Korzhinskii, 1959; Zen, 1966<sub>1</sub>).

Вообще для тройной шестифазовой мультисистемы существуют пять типологически различающихся типов закрытой системы  $P - T$  (или  $\mu - \mu$ , или любого другого сочетания двух интенсивных переменных), которые отражают различие во взаимных отношениях фаз. Однако потому, что фазы в присутствующей псевдотройной мультисистеме, как предполагается, должны иметь постоянный состав и наклоны линий, известные для всех реакций, может быть сделан единственный выбор  $\mu - \mu$ -диаграммы. На фиг. 4 показан наш выбор диаграммы, которая содержит четыре из шести возможных нонвариантных точек; дальше мы покажем, что остав-

шиеся две невариантные точки невозможны, так как они вступают в противоречия с петрографическими данными.

Следуя общепринятому методу (Niggli, 1954, стр. 409; Korzhinskii, 1959, стр. 127), мы определим невариантные точки и моновариантные линии методом «отсутствующей фазы».

Топология мультисистемы на диаграмме  $\mu_{\text{CO}_2}$  —  $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$ , содержащей лишь фазы постоянного состава, может быть выведена добавлением новых фаз к обычной ассоциации каолинит — кальцит — хлорит, что дает новые моновариантные линии. Например, добавление новых фаз — ломонтита, пумпеллиита или пренита — приводит соответственно к следующим возможным моновариантным реакциям:

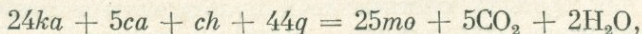


Пересечения моновариантных линий, в свою очередь, определяют невариантные точки: например,  $[pr]$  из двух первых реакций и  $[lu]$  из последних двух. Знание рассчитанных углов моновариантных реакций в новых невариантных точках затем полностью определяет остальные части диаграммы (Korzhinskii, 1959, стр. 130).

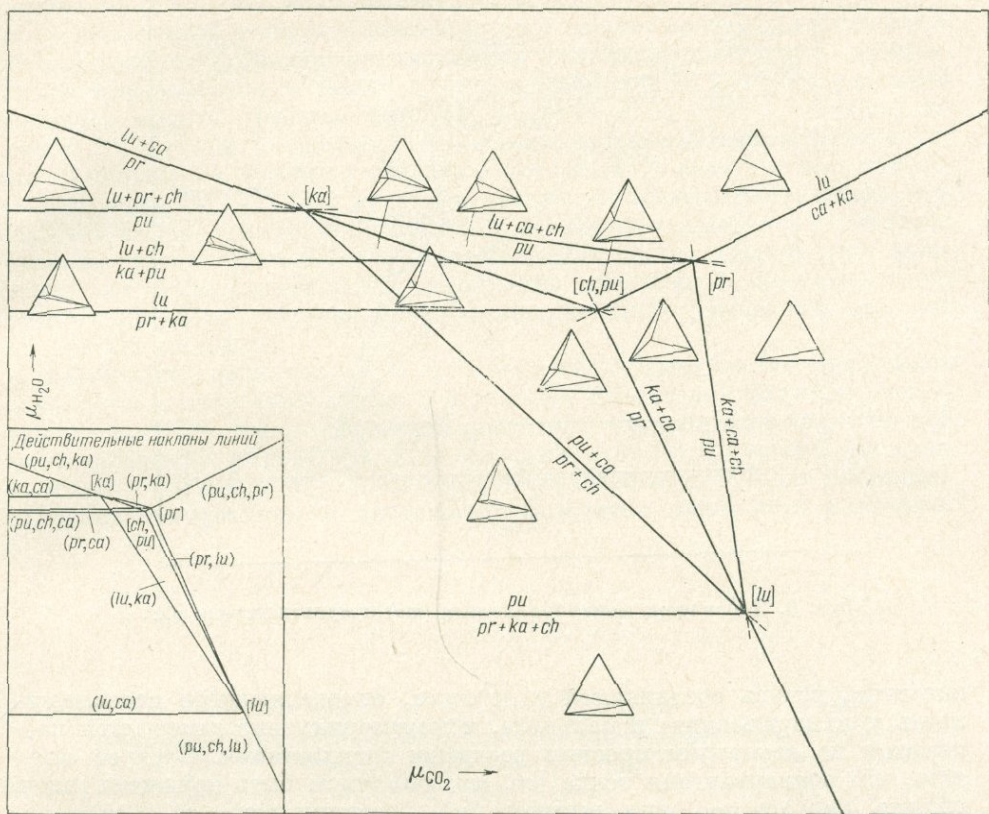
Все ассоциации могут сосуществовать с кварцем, как следует из фиг. 3. Мы предполагаем, что и термодинамически это тоже верно, что подтверждается петрографическими данными. Утверждение Зена (Zen, 1961, стр. 407), что пренит-ломонтитовые ассоциации запрещены в присутствии ассоциации пренит — кальцит — кварц в тех же самых  $\mu_{\text{CO}_2}$  —  $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$ -условиях, вытекало из ошибочного нанесения состава пренита на фиг. 2. Пренит-ломонтитовые ассоциации известны в природе (Coombs, 1961, фиг. 2; Русинов, 1965, стр. 42).

На фиг. 4 построены только четыре из шести возможных невариантных точек в шестифазовой мультисистеме. В невариантной точке  $[ch, pu]$  и  $ch$  опускаются во всех реакциях, и могло случиться, что точки  $[pu]$  и  $[ch]$  совпадали. Однако совпадение относится к стабильной  $[pu]$  и метастабильной  $[ch]$  точкам (Zen, 1967, стр. 886). Поэтому две точки  $[pu]$  и  $[ca]$  могли быть стабильными по отношению к четырем точкам фиг. 4, а оставшиеся пучки должны быть рассмотрены. Полностью пучки показаны на фиг. 5, ее центральная часть соответствует фиг. 4. Остаточные пучки относятся к точкам  $[ca]$  и  $[pu]$ ; настоящие данные не позволяют формально сделать выбор между этими дополняющими друг друга пучками. Но ассоциации пумпеллиит — кальцит — кварц, о которых сообщили Секи (Seki, 1961), а также Браун и Тейер (Brown, Thayer, 1963), определенно указывают, что построение на фиг. 4 представляется верным.

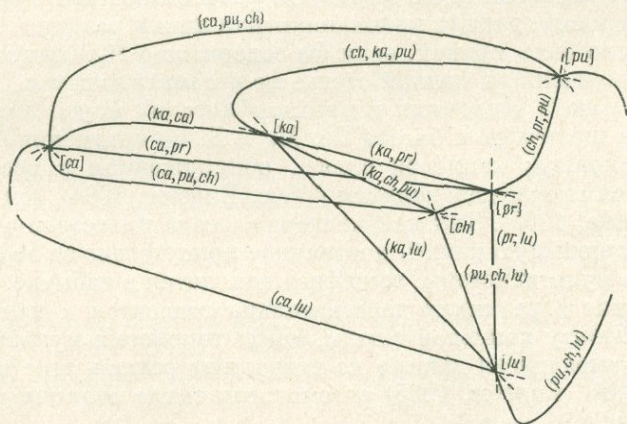
На фиг. 4 каолинит был использован в качестве спроектированной алюмосиликатной фазы. Однако в природных ассоциациях монтмориллонит и калийсодержащие белые слюды (иллит, селадонит, мусковит), очевидно, наиболее обычны для цеолитовой фации. Диаграмма фиг. 6 была видоизменена добавлением монтмориллонитового состава, определенного в табл. 1. Монтмориллонит можно представить реакцией:



которая ограничивает обычную ассоциацию осадочных и метаморфических пород низкой ступени: каолинит — кальцит — хлорит — кварц в сторону высокого значения  $\mu_{\text{CO}_2}$  (см. фиг. 6). Мультисистема теперь имеет  $n + 4 = 7$  фаз, и возможная топология становится значительно более сложной. Однако если и дальше предполагать, что все фазы зафиксированы, добавление другой фазы не воздействует сильно на топологию диаграммы фиг. 4. Реакции, определяющие предел устойчивости каолинита и



Фиг. 4. Фазовые соотношения каолинита (*ka*), хлорита (*ch*), кальцита (*ca*), пренита (*pr*), ломонтита (*lu*) и пумпеллита (*pu*) при наличии кварца и при некоторой произвольной величине температуры и общего давления, как функции химических потенциалов  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Наклоны некоторых линий видоизменены для ясности (эти наклоны правильно показаны на врезке)

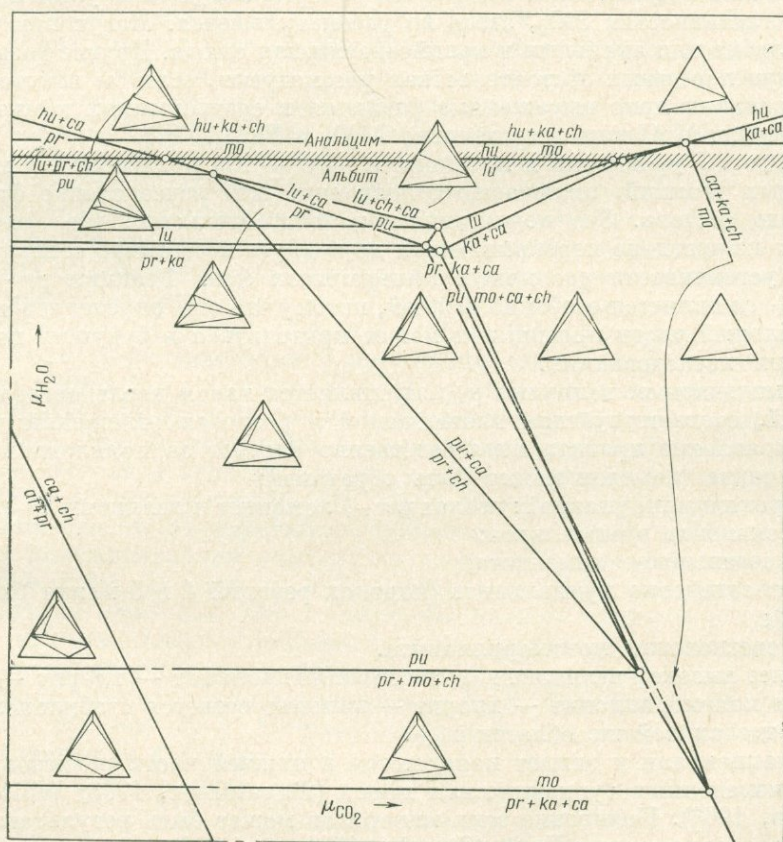


Фиг. 5. Полная схема пучков мультисистемы, приведенной на фиг. 4



терных примера. Эти минералы обычно встречаются в верхней части разрезов отложений, и переход гейландита в ломонтит пространственно близко ассоциируется с переходом анальцита в альбит до появления пумпеллиита. Как показано на фиг. 7, гейландит может быть добавлен в области высокого  $\mu_{H_2O}$  посредством реакции  $hu = lu + 3q + H_2O$ , которая на фиг. 6 вводит три дополнительные невариантные точки. Другой вариант — положение реакции в области более высокого значения  $\mu_{H_2O}$  относительно точки  $[pr, pu]$ , что привносит только две новые невариантные точки. Этот выбор, однако, подразумевает, что переход ломонтита в гейландит будет осуществляться в более нижних частях толщи осадков, чем появление монтмориллонита, и что ассоциация ломонтит + монтмориллонит неустойчива. Это, возможно, неправильно, но чтобы утверждать это, нам не хватает данных.

Рассмотрим реакцию:  $am + q = ab + H_2O$ . Хотя состав природного анальцита в осадочных породах и породах цеолитовой фации непостоянен (Saha, 1959), мы для простоты допустим, что анальцит является стехиометрическим, как в табл. 1, и что компонент  $Na_2O$  системы поглощается анальцитом при  $\mu_{H_2O}$  выше соответствующей величины для гейландит-ломонтитовой реакции и поглощается альбитом ниже этой величины.



Фиг. 7.  $\mu_{CO_2}$  —  $\mu_{H_2O}$ -диаграмма, показывающая возможные кварцсодержащие ассоциации в сложной химической системе  $SiO_2 - Al_2O_3 - CaO - (Fe, Mg, Mn)O - Na_2O - K_2O - H_2O - CO_2$  при некоторой постоянной температуре и давлении нагрузки. Может присутствовать альбит, или анальцит, или калийсодержащая слюда. Альбит-анальцитовый переход схематически показан зоной

Многие из рассмотренных минералов, особенно гейландит, содержат переменные количества натрия, замещающего калий. Следовательно, можно ожидать, что эти реакции скорее соответствуют полосе, чем линии на диаграмме. Однако систематические петрографические находки альбита или анальцима с другими фазами ассоциаций показывают, что вариации состава не имеют важного петрографического значения; поэтому мы представим эти реакции линиями на этой проекции мультисистемы.

Актинолит вообще появляется в более нижней части разрезов отложений, в породах, свободных или почти свободных от цеолитовых минералов. Можно представить актинолит (см. фиг. 7) при чрезвычайно низких величинах  $\mu_{\text{CO}_2}$  и  $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$  посредством реакции типа:  $4ca + ch + 8q = at + pr + 4\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Однако ассоциации актинолит — пумпеллит — пренит и актинолит — пумпеллит — хлорит, о которых сообщал Кумз (Coombs, 1961) и которые показаны на фиг. 2, почти определенно образовались в  $P - T$ -условиях, значительно отличных от условий для других рассмотренных цеолитовых ассоциаций.

Последняя диаграмма  $\mu_{\text{CO}_2} - \mu_{\text{H}_2\text{O}}$  (см. фиг. 7) показывает возможные совместимые ассоциации в сложной химической системе  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - (\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Mn})\text{O} - \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$  при некоторой постоянной температуре и давлении нагрузки. Кварц должен присутствовать во всех соединениях; ассоциации, которые могут быть устойчивы при других активностях  $\text{SiO}_2$ , здесь не рассматриваются. Могут присутствовать альбит или анальцим и калийсодержащая слюда. Другие фазы могли быть при известных обстоятельствах рассмотрены, если бы некоторые из них проявили ярко выраженные различия в соотношениях компонентов  $\text{FeO}$ ,  $\text{MgO}$  и  $\text{MnO}$  или относительно  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

На фиг. 7 уравнения и проекции  $A - C - Fm$  показаны для моновариантных реакций, включающих появление или исчезновение фаз постоянного состава. Это подчеркивает то обстоятельство, что диаграмма состоит из частично перекрывающихся друг друга и частично совпадающих полей устойчивости различных минеральных фаз. Реакция  $pr + ch \rightleftharpoons pu + ca$  является особенно важной, потому что она определяет топологию большей части проекции и может пригодиться в будущих петрологических исследованиях.

С уменьшением величины  $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$  проявляется такая последовательность реакций, соответствующая наблюдаемой в разрезах отложений:

- 1) появление пренита непосредственно следует за появлением монтмориллонита (порядок может быть обратным);
- 2) прохождение реакций: гейландит  $\rightarrow$  ломонтит и анальцим  $\rightarrow$  альбит;
- 3) появление пумпеллита;
- 4) исчезновение ломонтита;
- 5) исчезновение пумпеллита (порядок реакций 4 и 5 может быть обратным);
- 6) исчезновение монтмориллонита.

При более высокой величине  $\mu_{\text{CO}_2}$  ассоциация каолинит — хлорит — кальцит или монтмориллонит — хлорит — кальцит остается стабильной почти в пределах той же области  $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$ .

Стильномелан и эпидот появляются в нижней части разрезов отложений измененных вулканических пород (Sigvaldason, 1963; White, Sigvaldason, 1963). Появление этих минералов может быть результатом повышенного содержания  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Coombs, 1961, стр. 208), однако В. Л. Русинов (1965) полагает, что эпидот на относительно малых глубинах обломочный по происхождению, и приводит петрографические доказательства существования таких обломочных эпидотов из вулканических пород Камчатки. Эти фазы не рассматриваются детально, так как их присутствие, так же как и присутствие актинолита, возможно, связано с более высокой температурой, чем показано на фиг. 7.

## Заключение

На фиг. 7 показано, что ассоциация монтмориллонит (каолинит) — хлорит — кальцит — кварц может сосуществовать с типичными ассоциациями цеолитовой фации в интервале  $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$  при постоянных  $P$  и  $T$ , но при совершенно различных величинах  $\mu_{\text{CO}_2}$  в соответствии с более ранними выводами (Zen, 1961). Возрастающая последовательность минералогических изменений в цеолитовой фации, которая всегда наблюдается и обычно приписывается возрастанию температуры, также соответствует уменьшению величин  $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$  при довольно низких величинах  $\mu_{\text{CO}_2}$ . Это не значит, что воздействие температуры может не приниматься во внимание, но можно предположить, что любая попытка приписать такие наблюдаемые прогрессивные изменения исключительно температуре чревата опасностью.

Цеолитовая фация не является обязательно промежуточной между диagenезом и зеленосланцевой фацией; правильное объяснение появления этой фации и распространения во времени и пространстве должно быть, вероятно, найдено скорее путем стратиграфических и литологических исследований, чем поисками необычных геотермических градиентов. Например, вулканическая граувакка, состоящая из плагиоклаза, хлорита, кварца, стекла и т. д., может вступать в реакцию с добавлением  $\text{H}_2\text{O}$  и образованием минералов цеолитовой фации без вовлечения  $\text{CO}_2$ , тогда как другая порода того же общего состава без летучих, состоящая из ассоциации монтмориллонит — кальцит — хлорит — кварц, может вступать в реакции, приводящие к образованию цеолитовых ассоциаций, только если  $\text{CO}_2$ , выделившаяся при разложении кальцита, уносится из системы. Таким образом, первоначальный минеральный состав и проницаемость породы воздействуют на течение реакции.

Вулканическое стекло могло благоприятствовать метастабильному зарождению цеолитовых силикатов, имеющих каркасную структуру. В связи с этим интересно заметить, что основная масса цеолитово-измененных вулканических стекол имеет дацитовый или андезитовый состав, так что детальная природа стекла и история его последующего охлаждения могут влиять на минеральные ассоциации. Состояние измельчения стекла также может быть важным, потому что большинство цеолитовых пород вулканического происхождения могут возникать скорее из вулканических обломков, чем из массивных вулканических пород. По-видимому, физическое состояние агрегатов могло влиять на структуру стекла так же, как и на общую проницаемость. Кумз (Coombs, 1960) указывает, что некоторые пласты измененных вулканических пород в Новой Зеландии почти мономинеральны (состоят из того или другого цеслита), а прилегающие слои, отделенные глинистыми\* пластами, содержат различные цеолитовые минералы. Это соотношение должно привести к предположению, что осмотическое равновесие и диффузия материалов могут также влиять на образование и природу цеслитовых пластов.

После ознакомления с рукописью Е. Х. Розебум (E. H. Roseboom) и Б. А. Морган (B. A. Morgan) высказали свои замечания, за которые автор приносит благодарность.

## ЛИТЕРАТУРА

- Русинов В. Л. О находках пренита и кластическом характере эпидота в породах некоторых областей современного гидротермального метаморфизма.— Изв. АН СССР, серия геол., 1965, № 2.
- Brown E. C. Thayer T. P. Low grade mineral facies in Upper Triassic and Lower Jurassic rocks of the Aldrich Mountains, Oregon.— J. Sediment. Petrol., 1963, 33, 411—425.
- Coombs D. S. Lower grade mineral facies in New Zealand.— Proc. 21st Internat. Geol. Congr. Copenhagen, 1960. Sect. 13, 1960, 339—351.
- Coombs D. S. Some recent work on the

- lower grades of metamorphism: *Austral J. Sci.*, 1961, 24, 203—215.
- Coombs D. S., Ellis A. J., Fyfe W. S., Taylor A. M.* The zeolite facies, with comments on the interpretation of hydrothermal synthesis.—*Geochim. et cosmochim. acta*, 1959, 17, 53—107.
- Fyfe W. S., Turner F. J.* Reappraisal of the metamorphic facies concept.—*Contribs. Mineral. Petrol.*, 1966, 12, 354—364.
- Fyfe W. S., Turner F. J., Verhoogen J.* Metamorphic reactions and metamorphic facies.—*Geol. Soc. America Mem.*, 1958, 73.
- Hay R. L.* Zeolites and zeolitic reactions in sedimentary rocks.—*Geol. Soc. America Spec.*, Paper, 1966, 85.
- Hess P. C.* Phase equilibria of some minerals in the  $K_2O = Na_2O - Al_2O_3 - SiO_2$  system at 25° C and 1 atmosphere.—*Amer. J. Sci.*, 1966, 264, 289—309.
- Jvanov I. P.* A study of mineral formation in open system  $H_2O - Na_2O - SiO_2 - Al_2O_3$ .—In: *Geochemistry International*, v. 2. 1965, 886—895.
- Korzhinskii D. S.* Physicochemical basis of the analyses of the paragenesis of minerals.—*N. Y. Consultants Bureau, Inc.*, 1959.
- Niggli P.* Rocks and mineral deposits. W. H. Freeman and Co. San Francisco, 1954.
- Saha P.* Geochemical and x-ray investigation of natural and synthetic analcites.—*Amer. Mineralogist*, 1959, 44, 30—313.
- Seki Y.* Pumpellyite in low-grade metamorphism.—*J. Petrol.*, 1961, 2, 407—423.
- Senderov E. E.* Features of the conditions of zeolite formation.—*Geochemistry International*, 1965, 2, 1143—1155.
- Sigvaldason G. E.* Epidote and related minerals in two deep geothermal drill holes. Reykjavik and Hveragerdi. Iceland.—*U. S. Geol. Surv. Profess. Paper*, 1963, 450-E.
- Velde B.* Phengite micas: Synthesis, stability and natural occurrences.—*Amer. J. Sci.*, 1965, 263, 886—913.
- White D. E., Sigvaldason G. E.* Epidote in hot-spring systems and depths of formation of propylitic epidote in epithermal ore deposits.—*U. S. Geol. Surv. Profess. Paper*, 1963, 450-E.
- Winkler H. G. F.* Petrogenesis of metamorphic rocks.—2nd ed. Springer-Verlag. N. Y., 1967.
- Wise W. S., Eugster H. P.* Celadonite, Synthesis, thermal stability, and occurrence.—*Amer. Mineralogist*, 1964, 49, 1031—1083.
- Zen E-an.* The zeolite facies: An interpretation.—*Amer. J. Sci.*, 1961, 259, 401—409.
- Zen E-an.* Construction of pressure-temperature diagrams for multicomponent systems after the method of Schreinemakers — a geometric approach.—*Bull. U. S. Geol. Surv. (USA)*, 1966, 1, № 1225.
- Zen E-an.* Some topological relations of p-T diagrams for multisystems of  $n + 3$  phases. I. General theory: unary and binary systems.—*Amer. J. Sci.*, 1966, 264, 401—427.
- Zen E-an.* Some topological relationships in multisystems of  $n + 3$  phases. II. Unary and binary metastable sequences.—*Amer. J. Sci.*, 1967, 265, 871—897.

ПАРАГЕНЕЗИС РОМБИЧЕСКОГО ПИРОКСЕНА С ГРАНАТОМ  
В МЕТАМОРФИЧЕСКИХ ПОРОДАХ

Исследование равновесий минералов переменного состава в зависимости от физико-химических условий — одно из важнейших направлений современной петрологии. И очень показательно, что ранние работы Д. С. Коржинского (1936<sup>1</sup>, 1945) даже в этих вопросах, тогда еще совсем не разработанных, стояли на современном научном уровне. В частности, в них впервые была предпринята попытка наметить взаимосвязь между составами сосуществующих биотита и гиперстена, а также скаполита и плагиоклаза в зависимости от термодинамических и геохимических условий метаморфизма. В дальнейшем такой подход оказался плодотворным. Появилась возможность приблизиться к количественной оценке температуры при метаморфизме на основе распределения компонентов между сосуществующими минералами. В этом отношении весьма интересным оказалось равновесие гранат — гиперстен.

Ассоциация гиперстена с гранатом широко распространена в высокотемпературных кристаллических сланцах и гнейсах, а также в разнообразных по составу и происхождению эклогитовых породах. Интересно выявить соотношения составов гиперстена и граната в конкретных типах парагенезисов в зависимости от температуры и давления. Это дало бы возможность наметить некоторые минеральные фации гиперстен-гранатовых пород и подойти к количественной оценке  $T - P$ -границ этих фаций. Попытаемся решить эту задачу лишь в первом приближении, основываясь на закономерностях распределения железа и магния между сосуществующими минералами.

## Распределение железа и магния между гиперстеном и гранатом

Распределение железа и магния принято описывать в виде гипотетической обменной реакции между конечными членами твердых растворов<sup>1</sup>:

$$Gr_{Fe} + Gln_{Mg} = Gln_{Fe} + Gr_{Mg}. \quad (1)$$

Коэффициент распределения выражается для этой пары минералов так:

$$K_D^{Mg} = \frac{X_{Mg}^{Gr} (1 - X_{Mg}^{Gln})}{X_{Mg}^{Gln} (1 - X_{Mg}^{Gr})} = \exp\left(\frac{\Delta F}{RT}\right). \quad (2)$$

<sup>1</sup> Здесь и далее следующие обозначения минералов: *Ab* — альбит; *Альм* — алмаз; *Амф* — амфибол; *Ап* — апортит; *Ап* — апатит; *Би* — биотит; *Гем* — гематит; *Гип* — гиперстен; *Гр* — гранат; *Ди* — диопсид; *Ил* — ильменит; *Ка* — кальцит; *Кв* — кварц; *Ки* — кианит; *Кор* — кордиерит; *Кд* — корунд; *Мт* — магнетит; *Му* — мусковит; *Ол* — оливин; *Пи* — пироксен (моноклинный); *Пир* — пироп; *Пл* — плагиоклаз; *Пш* — полевошпат; *Ро* — роговая обманка; *Ру* — рутил; *Сап* — сапфирин; *Сил* — силлиманит; *Сф* — сфен; *Фо* — форстерит; *Шп* — шпидель; *Эп* — энстатит; *Эп* — эпидот.

Таблица 1

Составы сосуществующих ромбических пироксенов и гранатов из метаморфических пород

№ п/п	№ образца	Mg:(Mg + Fe + Mn)		$X_D^{Mg}$	$X_{Ca}^{Гр}$	$X_{Mn}^{Гр}$	$X_{Al}^{Гун}$
		Гр	Гун				
<i>I. Бедные кальцием гнейсы и сланцы</i>							
I-1	—	0,517	0,775	0,311	0,038	0,011	0,100
I-2	C-337/3	0,368	0,587	0,410	0,092	0,007	0,005
I-3	228/8	0,264	0,515	0,338	0,039	0,024	0,049
I-4	24-32	0,393	0,577	0,471	0,086	0,018	0,050
I-5	23-30	0,454	0,610	0,532	0,049	0,014	0,092
I-6	Ch-113	0,315	0,509	0,444	0,063	0,015	0,046
I-7	3	0,314	0,524	0,416	0,034	0,006	0,032
I-8	—	0,454	0,655	0,438	0,053	0,010	0,089
I-9	62-Б-2	0,076	0,272	0,220	0,072	0,103	0,036
I-10	416	0,048	0,148	0,290	0,053	0,011	—
I-11	Б-54/4	0,147	0,391	0,268	0,146	0,019	0,05
I-12	4/1	0,320	0,550	0,385	0,012	—	0,035
I-13	Б-41	0,376	0,547	0,499	0,060	0,003	0,083
I-14	1150/2	0,566	0,721	0,505	0,032	0,004	0,141

*II. Основные гранулиты, чарнокиты и амфиболиты*

II-1	G-8	0,370	0,707	0,243	0,144	0,024	0,029
II-2	32С	0,320	0,552	0,382	0,173	0,017	0,059
II-3	Л-60-87	0,274	0,442	0,476	0,226	0,012	0,009
II-4	45	0,265	0,491	0,374	0,197	0,033	0,016
II-5	Ф-14	0,397	0,634	0,380	0,133	0,012	0,032
II-6	S-347	0,151	0,429	0,237	0,195	0,036	0,021
II-7	X-646	0,314	0,643	0,254	0,187	0,027	0,051
II-8	—	0,418	0,550	0,588	0,233	0,019	0,030
II-9	X-819	0,544	0,821	0,260	0,145	0,008	0,076
II-10	1167/2	0,042	0,168	0,217	0,189	0,254	—
II-11	Ch-199	0,179	0,416	0,306	0,205	0,030	0,025
II-12	V-2	0,063	0,257	0,194	0,205	0,062	0,017
II-13	16	0,151	0,386	0,283	0,125	0,073	0,025
II-14	133a	0,279	0,591	0,268	0,208	0,040	0,046

*III. Эглоиты и гранатовые пироксениты*

III-1	10270	0,641	0,817	0,400	0,120	0,009	—
III-2	10316	0,723	0,880	0,356	0,120	0,009	—
III-3	Сл-63	0,828	0,927	0,453	0,128	0,008	0,027
III-4	AM-17	0,651	0,783	0,517	0,155	0,006	0,022
III-5	66118	0,725	0,828	0,547	0,138	0,009	0,068
III-6	M-114	0,852	0,945	0,335	0,106	0,005	0,018
III-7	A-12	0,490	0,759	0,305	0,199	0,023	0,055
III-8	—	0,821	0,941	0,288	0,154	0,006	0,008

Здесь  $X_{Mg}$  — мольная доля магниевого компонента в соответствующем твердом растворе, причем  $X_{Mg} = 1 - X_{Fe}$ .  $\Delta F$  — изменение свободной энергии в ходе реакции (1) при температуре  $T^\circ K$ :

$$\Delta F = F_{Gr}^{Fe} + F_{Gln}^{Mg} - F_{Gln}^{Fe} - F_{Gr}^{Mg}, \quad (3)$$

где  $F_{Gr}^{Fe}$  и  $F_{Gr}^{Mg}$  — парциальные молярные энергии железистого и магниевого компонентов в гранате;  $F_{Gln}^{Fe}$  и  $F_{Gln}^{Mg}$  — такие же функции для гиперстена.

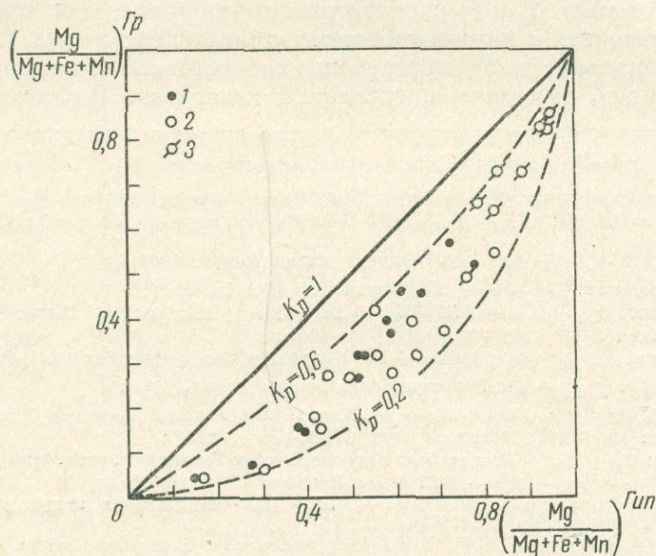
Задача, поставленная выше, значительно упростится, если окажется, что при постоянных  $T$  и  $P$  распределение приближается к идеальному. Это можно проверить с помощью данных, приведенных в табл. 1. В ней помещены магнезиальности сосуществующих гиперстена и граната из кристаллических сланцев, чарнокитов, гнейсов и эклогитов. Их сопоставление

*Минеральный состав гиперстен-гранатовых пород*

- I = 1 — сапфириновый гнейс:  $Kop + Sap + Bu^*$ ; Италия (Barker, 1964);  
 I = 2 — кристаллосланец:  $Pl + Ks + Bu + Kop$ ; Якутия, юг Чарской глыбы (Кориковский, 1967);  
 I = 3 — гнейс:  $Pl + Ks + Pш + Bu$ ; Якутия, Алдан (Кицул, 1966<sub>1,2</sub>);  
 I = 4, I = 5, — гранулит:  $Pl + Ks + Bu$ ; Лапландия (Eskola, 1952);  
 I = 6 — эндербит:  $Pl_{0,3} + Bu + Pш + Ks + Пи + Мт + Ил$ ; Мадрас, Индия (Howie, Subramaniam, 1957);  
 I = 7 — гранулит:  $Pl_{0,16} + Kop + Bu + Ks$ ; Киурувеси, Финляндия (Savolahti, 1966);  
 I = 8 — маньякит:  $Pl_{0,6} + Bu$ ; Волотара, Мадагаскар (Lacroix, 1914);  
 I = 9 — эвлизит:  $Pl + Ol + Bu + Ks + An$ ; Ханкайский массив, Приморье (Мишкин, 1965);  
 I = 10 — эвлизит:  $Ks + Мт$ ; Кольский п-ов (Бондаренко, 1964);  
 I = 11 — сланец:  $Ks + Bu + Мт$ ; гольцы Бурпала, хребет Удокан (см. табл. 2);  
 I = 12 — гнейс:  $Ks + Bu + Kop + Pш + Pl$ ; Побужье (Костюк, 1955);  
 I = 13 — кварцит:  $Ks + Sil + Bu + Kop + Pш + Pl + Мт$ ; Алданский щит, р. Бугорыкта, Южная Якутия (Кулиш, 1964);  
 I = 14 — гнейс:  $Kop + Sap + Sil + Bu$ ; Анабарский массив; Восточная Сибирь (Лутц, Копа: нова, 1968).
- II = 1 — порода:  $Amf + Пи + Мт + An$ ; Инвернесс-Шир, Шотландия (O'Naga, 1960);  
 II = 2 — гранулит:  $Пи + Amf + Ks + Pl_{0,4} + (Kop)$ ; Лаахерское оз. (Brauns, 1912);  
 II = 3 — кристаллический сланец:  $Amf + Pl_{0,48} + Пи$ ; Анабарский массив (Лутц, 1964);  
 II = 4 — гнейс:  $Amf + Pl + Пи + Ks$ ; Алдан (Другова, 1960);  
 II = 5 — чарнокитизированный гранатовый амфиболит:  $Amf + Пи + Bu + Pl_{0,71}$ ; Холодниканские гольцы, Якутия (материалы Е. А. Кулиша; Перчук, 1967<sub>1</sub>);  
 II = 6 — чарнокит:  $Pl_{0,32} + Amf + Пи + Bu + Pш + Ks$ ; Уганда, Африка (Howie, Subramaniam, 1957; Groves, 1935);  
 II = 7 — гнейс:  $Pl + Пи + Amf + Bu + Мт$ ; Скури, Шотландия (O'Naga, 1964);  
 II = 8 — гранулит:  $Pl_{0,49} + Пи + Pш + Ks + Ил$ ; Хартмансдорф, Саксония (Philipsborn, 1930);  
 II = 9 — перидотитовый гнейс:  $Pl + Pш + Пи$ ; Скури, Шотландия (O'Naga, 1961);  
 II = 10 — эвлизит:  $Amf + Bu + Pш + Ks + Ил + An$ ; Медвежья гора, штат Нью-Йорк (Dodd, 1963);  
 II = 11 — норит:  $Pl_{0,65=0,70} + Пи + Amf + Bu + Pш + Мт$ ; Мадрас, Индия (Howie, Subramaniam, 1957);
- IV = 12 — чарнокитовый гранулит:  $Pl_{0,25=0,28} + Пи + Amf + Pш + Ил + Мт$ ; Варберг, Швеция (Howie, Subramaniam, 1967);  
 II = 13 — гранулит:  $Pl_{0,75} + Amf + Ks + Ил$ ; Новый Южный Уэльс, Австралия (Binns, 1965);  
 II = 14 — метасоматит из гранулитовой фации:  $Pl_{0,48}$ ; Кольский п-ов (Бондаренко, 1964).
- III = 1 — вебстерит:  $Пи + Amf$ ; Шотландия (O'Naga, Мерсу, 1963);  
 III = 2 — гранатовый перидотит:  $Amf + Пи$  (O'Naga, Мерсу, 1963);  
 III = 3 — эклогит (включение в кимберлите):  $Pl + Pш + Ol + Пи$ ; трубка «Слюдянка», Якутия (Лутц, 1965);  
 III = 4 — эклогит (включение в кимберлите):  $Pl_{0,40} + Пи$ ; трубка «Аэромагнитная», Якутия (Лутц, 1965);  
 III = 5 — эклогит (включение в базальте):  $Пи + Pш + Bu$ ; Оаху, Гавайи (Йодер, Тилли, 1965);  
 III = 6 — гранатовый пироксенит (включение в кимберлите):  $Пи + Ol$ ; трубка «Мир», Якутия (Лутц, 1964);  
 III = 7 — гранатовый пироксенит:  $Пи + Amf$ ; Сев. Квебек, Канада (Kranck, 1961);  
 III = 8 — гранатовый лерцолит:  $Пи + Bu + Ol + (Серп)$ ; Южная Чехия (Соболев, 1964).

\* Здесь и в дальнейшем во всех парагенезисах присутствуют  $Gln$  +  $Gr$ .

проведено на диаграмме фиг. 1, где видно, что действительно можно пренебречь отклонениями от закона Нернста и рассматривать распределение Fe и Mg между  $G_{in}$  и  $G_p$  как идеальное. Точки составов сосуществующих фаз располагаются на фиг. 1 достаточно закономерно вдоль соответствующих линий, где  $K_D^{Mg}$  колеблется от 0,2 до 0,6. Такие вариации коэффициента распределения могут быть обусловлены несколькими факторами: 1) изменением составов гиперстена и граната в отношении их кальциевости, глиноземистости, марганцовистости и т. п.; 2) влиянием температуры и давления. Проверим зависимость  $K_D^{Mg}$  от этих факторов.



Фиг. 1. Соотношение магниальностей сосуществующих ромбических пироксенов и гранатов из бедных кальцием метаморфических пород (1), основных кристаллических сланцев (2) и эклогитов (3)

*Влияние составов минералов.* В табл. 1 наряду с магниальностями сосуществующих минералов приведены кальциевости и марганцовистости гранатов, а также глиноземистости гиперстенов.

Кретц (Kretz, 1961), впервые исследовавший распределение компонентов между  $G_{in}$  и  $G_p$ , показал, что с ростом кальциевости и марганцовистости граната  $K_D^{Mg}$  резко изменяется. В его распоряжении были химические анализы шести минеральных пар (парагенезисы I = 4, I = 5, I = 6, II = 6, II = 11, II = 12), и эти закономерности выявились достаточно четко. Особенно велико влияние  $X_{Mn}^{Gp}$  на  $K_D^{Mg}$ . Однако когда число данных возросло в 5 раз, то мы уже не нашли столь четких корреляций. На фиг. 2 видно, что кальциевость граната в общем случае не оказывает закономерного влияния на  $K_D^{Mg}$ . В какой-то мере  $K_D^{Mg}$  снижается с ростом марганцовистости. Однако о закономерности говорить уже трудно.

Следует оговориться, что все рассмотренные зависимости могут быть справедливы лишь при условии постоянства температуры и давления. Кретц (Kretz, 1961) предположил, что для отмеченных выше шести образцов это условие соблюдается. Он считал, что в пределах 100° и 1000 атм температура и давление не могут оказать заметного влияния на коэффициент распределения магния. В связи с этим нам предстоит определить степень этого влияния, используя выведенные ранее биотит-гранатовый (Перчук, 1967<sub>2</sub>) и амфибол-гранатовый (Перчук, 1967<sub>1</sub>) термометры. Кроме того, для приближенной оценки влияния давления можно использовать равновесие клинопироксен—гранат (Перчук, 1967<sub>3</sub>). Лишь

Таблица 2

Результаты химических анализов и кристаллохимические формулы минералов, существующих в парагенезисе I-11 (обр. Б-54/4, материалы С. П. Кориковского)

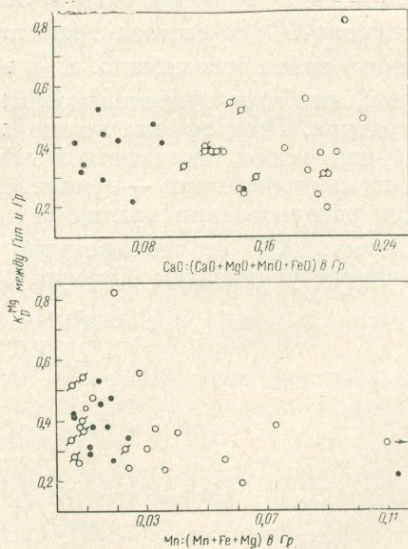
Окислы	Химический состав			Формулы			
	Бу	Гр	Гун	Катионы	Бу	Гр	Гун
SiO <sub>2</sub>	36,00	39,28	49,98	Si	2,789	3,104	0,980
TiO <sub>2</sub>	3,52	0,06	0,10	Al <sup>IV</sup>	1,211	—	0,020
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,92	20,59	1,69	Al <sup>VI</sup>	0,242	1,917	0,019
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,53	2,09	2,94	Ti	0,205	0,004	0,001
FeO	20,51	28,87	31,71	Fe <sup>3+</sup>	0,089	0,124	0,043
MgO	9,85	3,04	12,50	Fe <sup>2+</sup>	1,326	1,905	0,519
MnO	—	0,70	0,38	Mg	1,137	0,358	0,365
CaO	0,56	4,89	1,01	Mn	0,000	0,047	0,006
Na <sub>2</sub> O	0,20	—	0,05	Ca	0,046	0,414	0,021
K <sub>2</sub> O	8,03	—	0,056	Na	0,030	—	0,002
Li <sub>2</sub> O	0,012	—	—	K	0,793	—	0,001
Rb <sub>2</sub> O	0,066	—	—	F	0,061	—	—
H <sub>2</sub> O	2,91	—	—	(O, OH)	11,939	12,000	3,000
F	0,22	—	—				
Сумма	99,25	99,52	100,41				

после такого анализа можно вновь вернуться к оценке влияния составов гиперстена и граната на равновесное распределение между ними магния и железа.

*Влияние температуры и давления.* В табл. 3 приведены парагенезисы и соответствующие им  $T - P$ -условия равновесий на основе данных по минералогической термометрии и барометрии.

Фиг. 2. Степень влияния кальциевости и марганцевости граната на коэффициент распределения магния при произвольных температуре и давлении

Условные обозначения те же, что и на фиг. 1



На фиг. 3 видна отчетливая зависимость коэффициента распределения магния как от температуры, так и от давления. Чем выше значение этих параметров, тем больше магний перераспределяется из гиперстена в гранат. Следует отметить, что в первом варианте диаграммы (Перчук, 1967<sub>3,4</sub>)

Таблица 3

Термодинамические условия равновесий гиперстен-гранатовых пород по данным минералогической термо- и барометрии

№ парагенезиса	$K_D^{Mg}$	$X_{Mg}^{Bu}$	$X_{Mg}^{Am\phi}$	$X_{Mg}^{Pu}$	$T, ^\circ C$	$P, \kappa бар$
I-1	0,312	0,774	—	—	725	—
I-2	0,410	0,669	—	—	700	—
I-3	0,338	0,508	—	—	690	—
I-7	0,415	0,661	—	—	650	—
I-11	0,268	0,445	—	—	640	—
I-12	0,385	0,527	—	—	720	—
I-13	0,499	0,562	—	—	750	—
II-1	0,243	—	0,695	0,759	635	6,7
II-3	0,476	—	0,454	—	770	—
II-4	0,374	—	0,438	—	775	—
II-5	0,380	—	0,601	0,660	700	10,7
II-6	0,237	—	0,388	0,540	650	5,5
II-8	0,588	—	—	0,625	(780)*	11,6
III-1	0,400	—	0,818	0,888	760	6,5
III-2	0,354	—	0,884	0,919	730	6,5
III-7	0,305	—	0,822	0,858	615	8,2

\* В скобках указана средняя температура, приближенно определенная по распределению Са между Пу и Гр (Перчук, 1967а).

влияние давления было оценено верно. Но степень этого влияния была недооценена. И, как следствие, наметилась обратная температурная зависимость  $K_D^{Mg}$ . В дальнейшем (Перчук, 1968<sub>1</sub>), когда число данных увеличилось, было установлено, что  $K_D^{Mg}$  возрастает с ростом  $T$  и  $P$ .

На фиг. 4 приведены диаграммы, аналогичные таковым на фиг. 2. Но здесь использованы лишь те парагенезисы, для которых имеются данные по  $T - P$ -условиям равновесий. Очевидно, что какой-либо четкой зависимости  $K_D^{Mg}$  от состава граната при каждой данной температуре (и давлении) найти невозможно.  $K_D^{Mg}$  возрастает лишь с ростом  $T$  и  $P$ .

Итак, наиболее существенное влияние на  $K_D^{Mg}$  оказывают давление и температура. Этот эффект можно попытаться использовать для вывода  $T - P$ -диаграммы, аналогичной той, которая была рассчитана для равновесия клинопироксен — гранат (Перчук, 1967<sub>3</sub>).

При распределении магния между  $Гип$  и  $Гр$ , близком к идеальному, зависимость  $K_D^{Mg}$  от температуры и давления может быть выражена простейшим уравнением (Перчук, 1968<sub>1</sub>):

$$d \ln K_D^{Mg} = d \ln \frac{X_{Mg}^{Гр} (1 - X_{Mg}^{Гун})}{(1 - X_{Mg}^{Гр}) X_{Mg}^{Гун}} = \frac{\Delta V^0 dP}{RT} - \frac{\Delta H^0 dT}{RT^2}, \quad (4)$$

где

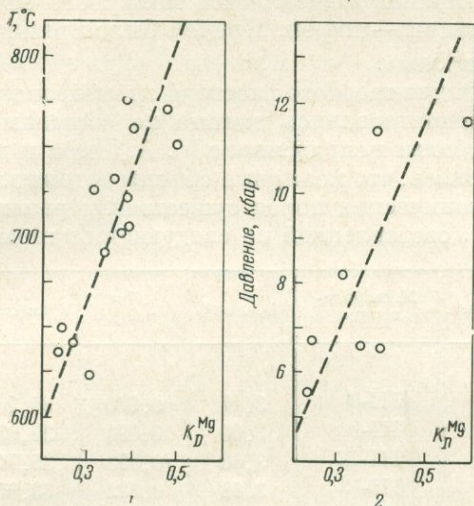
$$\Delta V^0 = V_{Fe}^{0Гр} + V_{Mg}^{0Гун} - V_{Fe}^{0Гун} - V_{Mg}^{0Гр}; \quad (5)$$

$$\Delta H^0 = H_{Fe}^{Гр} + H_{Mg}^{Гун} - H_{Fe}^{Гун} - V_{Mg}^{0Гр}; \quad (6)$$

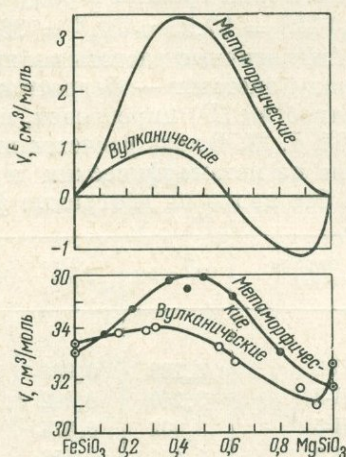
$$\Delta H^0 = \Delta F^0 + T \Delta S^0; \quad (7)$$

$$\Delta S^0 = S_{Fe}^{Гр} + S_{Mg}^{Гун} - S_{Fe}^{Гун} - S_{Mg}^{0Гр}. \quad (8)$$

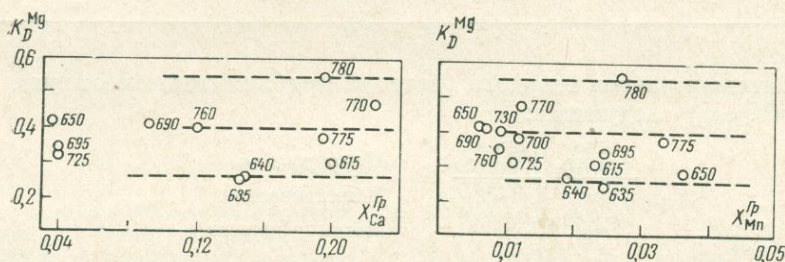
На фиг. 3 пунктиром проведены средние корреляционные зависимости  $K_D^{Mg}$  от  $T$  и  $P$ . Их можно использовать для приближенного расчета  $\Delta V^0$  и



Фиг. 3. Зависимость коэффициента распределения магния в парагенезисе гранат — гиперстен от температуры (1) и давления (2)



Фиг. 5. Концентрационные зависимости полного полярного объема ( $V$ ) и интегрального избыточного объема ( $V^E$ ) для ортошироксенов из вулканических и метаморфических пород



Фиг. 4. Графическая оценка степени влияния кальциевости и марганцовистости граната на коэффициент распределения магния при разных температурах (в °С).

$\Delta H^\circ$ . Корреляция на диаграмме 1 (см. фиг. 3) соответствует некоторому среднему значению давления в  $\sim 8,2$  кбар. При таком давлении легко вычислить значения приращения  $\Delta S^\circ$  и  $\Delta H^\circ$  для обменной реакции (1). Они оказались равными  $6,4$  кал/моль·град и  $8387,2$  кал/моль, соответственно.

Корреляция на диаграмме 2 (см. фиг. 3) соответствует среднему значению температуры  $\sim 730^\circ\text{C}$ . Отсюда легко вычислить приближенный объемный эффект реакции (1) по формуле:

$$\Delta V_-^0 = \frac{RT(\ln K_D'' - \ln K_D')}{P'' - P'} \approx 14,6 \text{ см}^3/\text{моль},$$

где  $R = 82229 \text{ см}^3 \cdot \text{атм}/\text{моль} \cdot \text{град}$ .

Такой большой объемный эффект невозможно получить по данным волюмометрических исследований гиперстена и граната при комнатной температуре и атмосферном давлении. Ранее (Перчук, 1968<sub>1,2</sub>) приводились

приближенные кривые концентрационных зависимостей молярного объема смешения граната в ряду алмадин — пироп. Причем было принято, что  $V_{Mg}^{oGr} = 37,55$  и  $V_{Fe}^{oGr} = 38,77$  см<sup>3</sup>/моль.

Аналогичные расчеты мы провели для твердого раствора ортопироксена в ряду энстатит — ферросилит. Использовались данные по составам и плотностям ( $D$ ) пироксенов, приведенные в справочнике У. А. Дири и др. (1965, т. 2). В ходе расчетов выяснилось, что молярные объемы ортопироксенов из метаморфических и вулканических пород существенно различны. Это видно на диаграмме фиг. 5, составленной по следующим данным:

№ парагениза	$D, \text{г/см}^3$	$X_{Mg}^{Gln}$	$V, \text{см}^3/\text{моль}$	№ парагениза	$D, \text{г/см}^3$	$X_{Mg}^{Gln}$	$V, \text{см}^3/\text{моль}$
II-1	3,209	0,994	32,5	III-6	3,47	0,610	35,20
II-2	3,249	0,942	31,1	III-8	3,60	0,490	35,93
II-5	3,302	0,874	31,6	III-12	3,68	0,353	35,76
II-9	3,431	0,658	32,7	III-13	3,68	0,322	33,95
II-12	3,510	0,614	32,58	III-14	3,78	0,275	33,32
II-14	3,530	0,557	33,31	III-15	3,78	0,224	34,72
II-17	3,60	0,436	33,42	III-16	3,84	0,164	33,74
III-2	3,31	0,796	33,06	III-18	3,88	0,117	33,62

Примечание. Первый номер (II и III) соответствует номеру таблицы в справочнике, а второй — номеру анализа в этой таблице (в табл. II справочника приведены составы ортопироксенов из магматических пород, а в табл. III — из метаморфических; Дир и др. 1965, т. 2, стр. 23—29).

У конечных членов твердого раствора приближенные молярные объемы (в см<sup>3</sup>/моль) следующие:

$V_{FeSiO_3}^{oGln}$	$V_{MgSiO_3}^{oGln}$	Природа $Gln$	
33,3	32,5		Магматическая
33,0	31,6		Метаморфическая

Все приведенные выше данные по молярным объемам  $Gln$  и  $Gr$  дают возможность вычислить по формуле (5) объемный эффект обменной реакции (1). В метаморфических породах он равен:

$$\Delta V^{\circ} = 38,77 + 32,5 - 33,3 - 37,5 = 0,42 \text{ см}^3/\text{моль},$$

а в магматических:

$$\Delta V^{\circ} = 38,77 + 31,6 - 33,0 - 37,55 = -0,18 \text{ см}^3/\text{моль}.$$

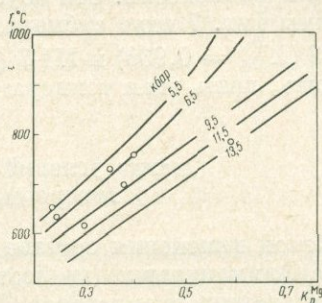
Такие значения ничтожны и практически не могут определить сколько-нибудь заметного влияния давления на  $K_D^{Mg}$ , на что и обратил внимание Кретц (Kretz, 1964).

Таким образом, как и в случае равновесия  $Pl - Gr$ , мы вновь столкнулись с резким расхождением между экспериментальными данными и теоретическими расчетами. Причину этого расхождения пока установить не удалось. Возможно, что  $\Delta V^{\circ}$  так зависит от  $T$  и  $P$ , что при высоких значениях этих параметров его величина возрастает в десятки раз. Не исключена также возможность, что существенный вклад в величину объемного эффекта вносят избыточные объемы гиперстена и граната.

Неточности в оценке объемного и теплового эффектов обменной реакции (1) не позволяют производить расчет  $T - P$ -зависимости  $K_D^{Mg}$  по формуле (4). Поэтому мы ограничились выводом весьма приближенных

изобар на диаграмме фиг. 6 на основе данных табл. 3. На диаграмме видно, что при любой постоянной температуре точкам с более высоким значением  $K_D^{Mg}$  в общем случае соответствует и более высокое давление. Разумеется, число исходных данных еще далеко не достаточно для точного вывода изобар. Поэтому их положение на диаграмме фиг. 6 скорее

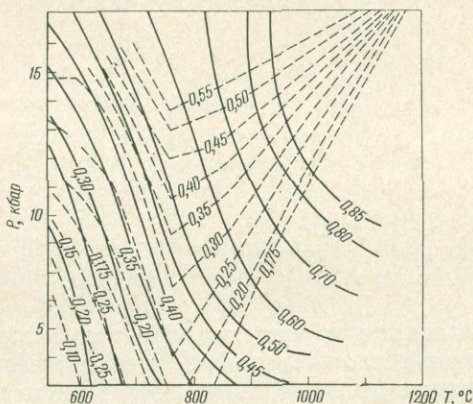
Фиг. 6. Приближенные изобары зависимости коэффициента распределения магния от температуры в парагенезисе ромбический пироксен — гранат (изобара 9,5 — средняя между значениями давления 8,2 и 11,4 *кбар*; изобара 11,5 — между 11,4 и 11,6 *кбар* (см. табл. 3; изобара 13,5 — экстраполяция)



иллюстрирует общую закономерность, чем дает количественную оценку температурной изобарической зависимости  $K_D^{Mg}$ .

Поскольку оценка давлений производилась с помощью гранат-клинопироксенового «барометра», то есть смысл сопоставить изолинии  $K_D^{Mg}$  для обеих минеральных пар ( $Gr + Gln$  и  $Gr + Plu$ ) на  $T - P$ -диаграмме. Это произведено на фиг. 7. Она удобна в том отношении, что дает возможность считывать приближенные значения  $T$  и  $P$ , если известны составы минералов в парагенезисе  $Gr + Gln + Plu$ . Например, в эклогите

Фиг. 7. Приближенная зависимость коэффициента распределения магния в равновесиях ортопироксен — гранат (сплошные линии) и клинопироксен — гранат (пунктирные линии, Перчук, 1967<sub>3</sub>) от температуры и давления



из кимберлитовой трубки (см. табл. 1, парагенезис III-4) сосуществуют:  $Gr_{0,651} + Gln_{0,783} + Plu_{0,848}$ . В равновесии  $Gr + Gln$   $K_D^{Mg} = 0,516$ , а в паре  $Gr + Plu$   $K_D^{Mg} = 0,33$ . Точке пересечения изолиний этих значений соответствуют координаты:  $T = 810^\circ C$ ,  $P = 9$  *кбар*. Ранее для этого парагенезиса только по равновесию  $Gr + Plu$  было определено:  $810^\circ C$  и  $8,7$  *кбар* (Перчук, 1967<sub>3</sub>).

Приведем еще один пример. В парагенезисе II-8 сосуществуют:  $Gr_{0,418} + Gln_{0,550} + Plu_{0,625} + Psh + Ks + Il$ . Это один из наиболее глубоких гранулитовых парагенезисов. Именно поэтому интересно сопоставить цифры  $T$  и  $P$  по частным равновесиям, для которых легко вычислить следующие значения  $K_D^{Mg}$ .

$$Gln - Gr : 0,588;$$

$$Plu - Gr : 0,426.$$

На диаграмме фиг. 7 находим:  $T \approx 810^\circ$  и  $P \approx 12$  кбар. Близкие к этим цифры ( $900^\circ$  и  $13,6$  кбар) были определены ранее (Перчук, 1967<sub>3</sub>, стр. 61) на основе экспериментальных данных Грина и Рингвуда (Green, Ringwood, 1967), Куширо и Йодера (Kushiro, Yoder, 1966).

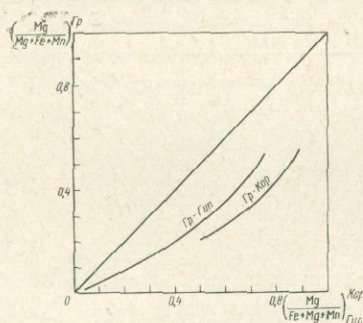
В некоторых случаях невозможно определить приближенные значения  $T$ - и  $P$ -равновесий. Это обусловлено тем, что изолинии в левой части диаграммы фиг. 7 идут субпараллельно. Так, например, для парагенезисов III-3 ( $X_{Mg}^{Plu} = 0,936$ ) и III-7 ( $X_{Mg}^{Plu} = 0,858$ ) равновесное давление можно оценить, лишь зная температуру.

### нализ условий минеральных равновесий в гиперстен-гранатовых породах

Диапазон изменения состава гиперстен-гранатовых пород весьма широк: от силлиманитовых гнейсов до двуокисенных основных кристаллических сланцев и эклогитов. Поэтому рассмотрим некоторые парагенезисы *Гип* и *Гр* в этих двух, наиболее общих группах горных пород.

#### Бедные кальцием гнейсы и сланцы

Эти породы с *Гип* + *Гр* относятся к наиболее высоким ступеням метаморфизма. Из водусодержащих минералов в них присутствует только биотит. Поэтому анализ минеральных парагенезисов целесообразен лишь в координатах диаграммы  $T - P$ . Это легко можно было бы сделать при наличии термодинамических констант минералов, в частности энтропий их



Фиг. 8. Распределение магния в равновесиях *Гип* — *Гр* и *Гр* — *Кор* при температуре  $725^\circ\text{C}$  в глубинных метаморфических породах

образования из окислов. Но таких данных нет. Поэтому остается одна возможность: исследовать расположение моновариантных линий на  $T - P$ -диаграмме формально, посредством правила Скрейнмакенса. А затем попытаться проградировать некоторые из этих линий с помощью геотермобарометрических данных (см. табл. 3).

Итак, в кварцсодержащих бедных кальцием породах высоких ступеней метаморфизма возможна следующая максимально полиминеральная ассоциация: *Ке* + *ПШ* + *Сил(Ки)* + *Гр* + *Гип* + *Кор* + *Би*. При подвижном поведении воды в ходе метаморфизма (Коржинский, 1936<sub>1-2</sub>, 1940, 1945, 1957) эта семиминеральная ассоциация сложена пятью главнейшими инертными породообразующими окислами:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ . Окис марганца входит в  $\text{Fe} - \text{Mg}$ -минералы как примесь. Очень низки обычно содержания  $\text{CaO}$  или  $\text{Na}_2\text{O}$ . В случае их повышенных концентраций в породах возникает плагиоклаз. Магнезиальность минералов колеблется в весьма широких пределах, что, в частности, иллюстрируется диаграммой фиг. 8. Распишем матрицу минералов с учетом меняющейся их магнезиальности (табл. 4).

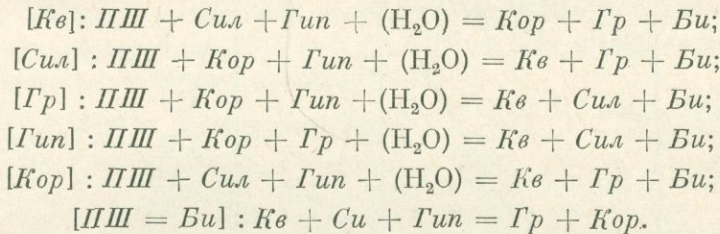
Разумеется, в ходе метаморфизма, особенно при высоких  $T$  и  $P$ , составы минералов изменяются не только в отношении магнезиальности.

Таблица 4

## Матрица составов минералов

Минерал	SiO <sub>2</sub>	$\frac{1}{2}$ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO	$\frac{1}{2}$ K <sub>2</sub> O	$\frac{1}{2}$ H <sub>2</sub> O
<i>Кв</i>	1	0	0	0	0	0
<i>Сил</i>	1	2	0	0	0	0
<i>ПШ</i>	3	1	0	0	1	0
<i>Гр</i>	3	2	3-r	r	0	0
<i>Гун</i>	1	0	1-m	m	0	0
<i>Кор</i>	5	4	2-n	n	0	0
<i>Бу</i>	5+0,5 a	4-a	5+(0,5) a-t	t	2	4

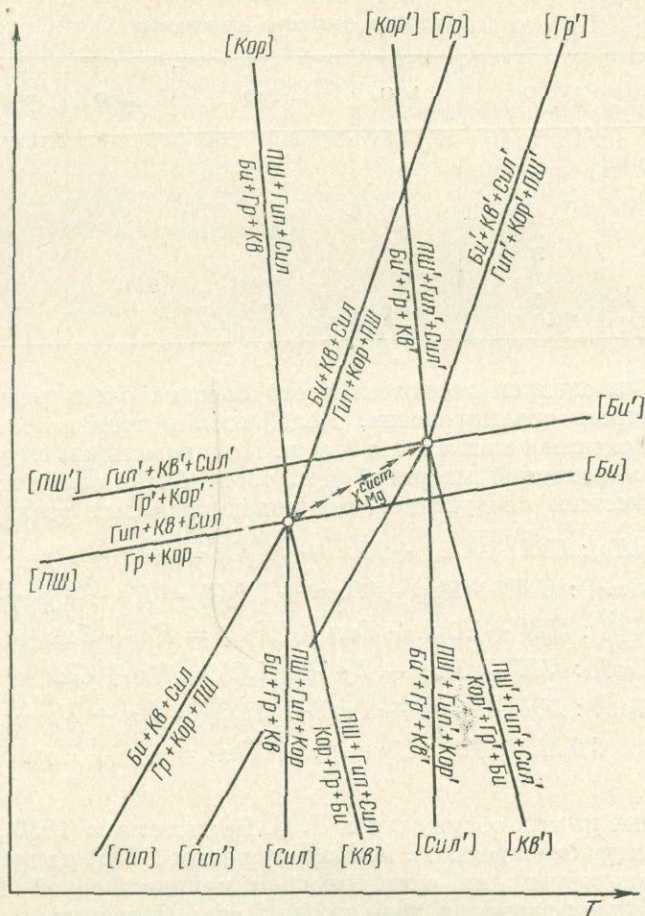
Наряду с изменением глиноземистости биотита очень резко изменяется глиноземистость ортопироксена. Колеблется и титанистость минералов, степень окисления в них железа и т. п. Но в идеальном случае их химизм описывается исходной матрицей (см. табл. 4). В соответствии с ней в системе возможны следующие семь моновариантных реакций:



Некоторые из них обсуждались Д. С. Коржинским (1936<sub>2</sub>, 1945). Позднее они были рассмотрены А. А. Маракушевым (1965) на диаграмме  $P_s - \mu_{H_2O}$  и в дальнейшем на схематической количественной  $T = P$ -основе при парциальном давлении воды около 1 кбар (Маракушев, 1968).

В табл. 3 видно, что диапазон температуры равновесий в гиперстен-гранатовых гнейсах составляет 640—775°C. Диапазон давлений 5—11,5 кбар, т. е. эти равновесия действительно возможны лишь при весьма высоких значениях  $T$  и  $P$ . Не исключена возможность, что верхний предел по температуре возрастёт до 900°C. Кроме того, при снижении  $T$  возрастает химический потенциал воды, а следовательно, и ее парциальное давление. При выводе  $T - P$ -диаграммы минеральных фаций метаморфических пород это обстоятельство необходимо учитывать. Необходимо также учесть изменение валовой магнезиальности пород, их глиноземистости и т. п. Очевидно, что на плоскостной диаграмме «температура — давление на твердые фазы» возможно лишь схематическое изображение границ минеральных фаций. Однако прежде рассмотрим формальную сторону вопроса.

Формальный графический анализ системы иллюстрируется диаграммой фиг. 9. Расположение моновариантных линий здесь находится в соответствии с правилом Скрейнемакера. Для каждой инвариантной точки состав системы задан. Однако следует учитывать, что с изменением  $T$  и  $P$  будет происходить некоторое перераспределение изоморфных компонентов, особенно железа и магния. Направленность этого перераспределения должна подчиняться правилу, согласно которому возрастание  $T$  и  $P$  приводит к перераспределению Mg из водосодержащих минералов в безводные, а Fe — в обратном направлении (Перчук, 1967<sub>4</sub>, 1968<sub>1</sub>). Следствием этого явится некоторое закономерное изменение величины производной  $(dP/dT)_{P_{H_2O}}$  для каждой реакции. Но учесть это при формальном анализе



Фиг. 9. Схема возможного расположения моновариантных линий на  $T - P$ -диаграмме в инвариантной точке:  $Гип + Гр + Кв + Сил$  ( $Ки$ ) +  $Бу + Пш + Кор$ . Стрелками показано направление смещения этой точки с возрастанием магнезиальности системы. Состав минералов задан в каждой инвариантной ассоциации,  $P_{H_2O} = \text{const}$ .

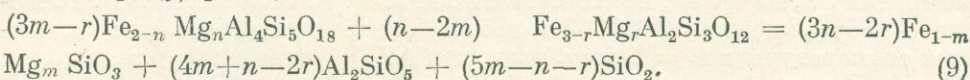
невозможно, и потому на диаграмме фиг. 9 проведены лишь прямые линии моновариантных равновесий.

Реакция  $[Сил]$  имеет весьма незначительный объемный эффект по сравнению с энтропийным (Маракушев, 1965). Следовательно, на  $T - P$ -диаграмме соответствующая моновариантная линия должна быть весьма крутой. Этой реакцией, по существу намечается граница устойчивости биотит-гранат-кварцевых гнейсов в зависимости от температуры. Максимальные температуры (около  $770^\circ\text{C}$ ) зарегистрированы (Перчук, 1968<sub>2</sub>) для этого равновесия в породах южного обрамления Алданского щита (Судовиков и др., 1965), а также в архейских комплексах Адирондака, Анабарского массива и в Финляндии. Эти комплексы имеют хотя и большую, но все же разную глубинность. При одинаковом верхнем по  $T$  пределе устойчивости парагенезиса  $Бу + Сил + Кв$  действительно можно заключить, что наклон линии  $[Сил]$  должен быть очень крутым.

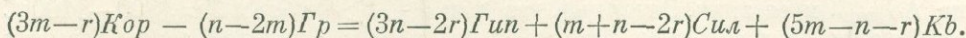
Относительно круглыми должны быть наклоны и остальные линий, за исключением равновесия  $[Бу = Пш]$ . Оно вырожденное и, казалось, имеет значение лишь для пород, бедных калием. Однако им строго определяется граница устойчивости кордиерита в гранатсодержащих поро-

дах, что очень важно именно при анализе рассматриваемой группы парагенезисов.

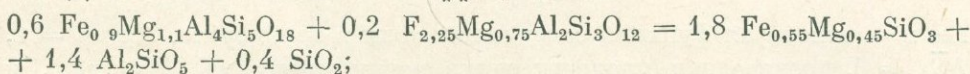
При произвольной магнезиальности минералов область устойчивости кордиерита описывается простейшей реакцией:  $(\text{Fe}, \text{Mg})_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18} = 2\text{Al}_2\text{SiO}_5 + \text{SiO}_2 + 2(\text{Fe}, \text{Mg})\text{SiO}_3$ , т. е.  $Kop = 2Cил + Kв + 2Гип$ . Объемный эффект этой реакции отрицательный, причем довольно значительный ( $\sim 43 \text{ см}^3/\text{моль}$ ). Ранее предполагалось, что ее энтропийный эффект положительный, и на  $T - P$ -схеме минеральных фаций бедных кальцием пород соответствующая моновариантная линия имела отрицательный наклон (Перчук, 1968<sub>2</sub>). С учетом переменной магнезиальности минералов (см. матрицу) реакция [Бу = III] запишется так:



т. е.



Сопряженное изменение магнезиальностей сосуществующих  $Гр$ ,  $Гип$  и  $Кор$  иллюстрировалось на фиг. 8 (область высоких  $T$  и  $P$ ). Объемный эффект этой реакции достаточно велик, но он не превосходит величину  $\sim 44 \text{ см}^3$ . Например, при  $X_{\text{Mg}}^{Kop} = 0,55$ ,  $X_{\text{Mg}}^{Гип} = 0,45$  и  $X_{\text{Mg}}^{Гр} = 0,25$  реакция (9) запишется с такими коэффициентами:

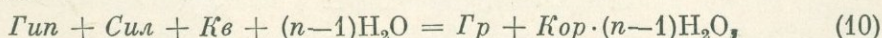


$$\Delta V^* = 0,4 \cdot 22,7 + 1,4 \cdot 49 + 1,8 \cdot 36 - 0,2 \cdot 116,7 - 0,6 \cdot 232,6 \approx -20 \text{ см}^3.$$

Отрицательный объемный эффект реакции (9) означает, что ее правая сторона более плотная, т. е. ассоциация  $Гип + Cил + Kв$  возникает с ростом давления. Это было рассчитано А. А. Маракушевым (1965), но он предположил, что и энтропийный эффект реакции (9) отрицательный, что дало положительный наклон линии равновесия на  $T - P$ -диаграмме.

Ранее было показано (Перчук, 1968<sub>1</sub>), что кордиерит в равновесии с другими  $\text{Fe} - \text{Mg}$ -минералами ведет себя как водосодержащий минерал, и потому с ростом температуры магний из него перераспределяется в любой сосуществующий с ним безводный минерал. Кроме того, общеизвестно, что в кордиерите всегда входит вода, часто в весьма больших количествах (до 3 вес. %; Дир и др., 1965). Шрейер и Йодер (Schreyer, Yoder, 1959) изучили зависимость содержания воды в кордиерите от  $T$  и  $P_{\text{H}_2\text{O}}$ . Как и следовало ожидать, с ростом  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  и снижением  $T$  концентрация ее в  $Кор$  возрастает. По предположению Дира и др. (1965), молекулярная вода вместе со щелочными металлами располагается в структуре кордиерита в крупных каналах, параллельных оси  $z$ . Кроме того, значительная доля воды в кордиерите, вероятно, приходится на продукты его вторичного изменения — слюду и хлорит («пинит»).

Учитывая все эти особенности кордиерита, можно предположить, что с понижением температуры реакция [III = Бу] будет осуществляться по схеме:



тогда как при относительно более высокой  $T$  и  $P_s \gg P_{\text{H}_2\text{O}}$  число « $n$ »  $\geq 1$  приближается к 1. В реакции (10) левая сторона более высокотемпературная. Следовательно, энтропийный эффект этой реакции должен быть

\* В значения молекулярных объемов минералов включены избыточные функции (объемы смешения  $Кор$ ,  $Гип$  и  $Гр$ ).

сравнительно небольшим, но положительным. Это видно на экспериментальной диаграмме Шрейера и Йодера (Schreyer, Yoder, 1959) при  $P_{H_2O} \approx 11$  кбар и  $T \approx 950-1000^\circ\text{C}$ . Линия реакции: магнезиальный кордиерит = 2 глиноземистый энстатит + кварц + 2 силлиманит на диаграмме установлена этими авторами в очень узкой области  $T$  и  $P_{H_2O}$ . Естественно, она не точна. Но с ее помощью можно оценить энтропию водосодержащего ( $\sim 2$  вес. %  $H_2O$ ) кордиерита. При  $(\partial P/\partial T) \approx -4$  и  $\Delta V \approx -43,3$  см<sup>3</sup>/моль его энтропия равна около 85 э. е., поскольку  $\Delta S$  этой реакции составляет всего +4,2 э. е.

При расчете были использованы значения молекулярных объемов и энтропий  $\Delta n$ ,  $Kv$  и  $Сил$ , приведенные в книге В. А. Николаева и В. В. Долово-Добровольского (1964). Эти данные справедливы лишь для комнатной температуры и  $P = 1$  атм, тогда как  $\Delta S_{реакц}$  определено для высоких  $T$  и  $P$ . Поэтому энтропия кордиерита при этих параметрах должна значительно отличаться от вычисленной. Но для нашей цели важна величина  $\Delta S_{реакц}$  и ее знак. Очевидно, что при  $P_{H_2O} > 9$  кбар и  $T \approx 900-1100^\circ\text{C}$  он будет положительным. При  $P_{H_2O}$ , близком к 0 твердофазовая реакция (9) должна обладать отрицательным энтропийным эффектом, как и все известные реакции минеральных превращений без участия воды. Таким образом, при  $P_{H_2O} \neq \text{const}$

$$\frac{\partial P_S}{\partial T} = \frac{(n-1) \Delta \bar{S}_9 - \partial S_9^{TB}}{-\Delta V_9}; \quad \Delta \bar{S}_9 > \Delta S_9^{TB},$$

где  $n$  — некоторая функция содержания воды в кордиерите. При  $n = 1$ ,  $\Delta \bar{S}_9 = 0$ , производная проходит через точку минимума ( $P = \text{min}$ ), и кривая на  $T - P$ -диаграмме имеет положительный наклон, а при  $n > 1$  — отрицательный. Поскольку  $n$  есть функция  $T$  (Schreyer, Yoder, 1959), то смена знака производной возможна при изменении температуры (даже в закрытой системе и при  $P_{H_2O} = \text{const}$ ).

Учитывая эти особенности равновесия [ $III = Бу$ ], предпринята попытка наметить положение моновариантной кривой с точкой минимума на количественной  $T - P$ -основе. При этом было учтено следующее обстоятельство. В парагенезисе  $I = 13$  (см. табл. 3) сосуществуют  $^1 Gr + Gun + Kcp + III + M_{34} + Mt + Kv + Бу$ . Кварциты слагают одну из наиболее глубоких частей Алданского щита — низы иенгрской серии (верхне-алданский комплекс). Биотит, гранат и ортопироксен имеют такие кристаллохимические формулы:

	Бу	Gr	Gun
Si	2,889	3,130	0,897
Al <sup>IV</sup>	1,111	—	0,103
Al <sup>VI</sup>	0,169	1,854	0,062
Ti	0,277	0,018	0,003
Fe <sup>3+</sup>	0,367	0,147	0,047
Fe <sup>2+</sup>	0,745	1,520	0,365
Mg	1,439	1,009	0,501
Mn	0,002	0,007	—
Ca	0,022	0,163	0,011
Na	0,039	—	0,003
K	0,769	—	0,003
(O, OH)	12,000	12,000	3,000
$X_{Mg}$	0,564	0,376	0,547

<sup>1</sup> Е. А. Кулишом (1964) описан обр. 1-13 (Б-41) и приведены химические анализы  $Gr$ ,  $Бу$  и  $Mt$ . Позднее Е. А. Кулиш выделил из того же образца гиперстен; результаты химического анализа  $Gun$  он любезно предоставил в наше распоряжение.



Это дало возможность снять с ординаты диаграммы значения равновесных давлений. Наиболее высокое давление ( $\sim 13,5$  кбар) отмечается для образца (см. табл. 1, I-7) гранулита из района Киурувеси, в Финляндии (Savolahti, 1966). Такое значение  $P$  пока трудно объяснить. Но глубинные комплексы известны в Скандинавии<sup>1</sup>. Саволахти проанализировал не только сосуществующие *Гр*, *Гип* и *Би*, но и кордиерит. Вот кристаллохимические формулы этих минералов:

	<i>Би</i>	<i>Гр</i>	<i>Гип</i>	<i>Кор</i>
Si	2,760	3,006	0,902	4,968
Al <sup>IV</sup>	1,240	—	0,09	1,032
Al <sup>VI</sup>	0,408	1,929	0,032	2,902
Ti	—	—	0,007	—
Fe <sup>3+</sup>	0,119	0,240	0,086	0,063
Fe <sup>2+</sup>	0,761	1,701	0,352	0,425
Mg	1,708	0,916	0,490	1,537
Mn	0,002	0,024	0,002	0,003
Ca	0,005	0,010	0,013	0,026
Na	0,143	—	—	0,140
K	0,806	—	—	0,015
(O, OH)	12,00	12,000	3,000	18,000

Наименьшее давление — 5 кбар ( $T = 720^\circ\text{C}$ ) — установлено для сапфиринового гнейса из района Вал Кодера, в Италии (Barker, 1964). Гранулиты здесь недосыщены кремнеземом и распространены такие ассоциации: 1) *Би* + *Кор* + *Гр* + *Гип* + *Сап*; 2) *Би* + *Кор* + *Сил* + *Сап* и 3) *Би* + *Кор* + *ПШ* + *Сил*; встречается плеонаст. В первой из них проанализированы все сосуществующие минералы. Вот их кристаллохимические формулы:

	<i>Гр</i>	<i>Кор</i>	<i>Гип</i>	<i>Би</i>	<i>Сап</i>
Si	3,065	4,973	0,899	2,882	0,898
Al <sup>IV</sup>	—	1,027	0,101	1,118	0,102
Al <sup>VI</sup>	1,898	2,927	0,096	0,379	4,148
Ti	0,009	0,007	0,003	0,136	0,004
Fe <sup>3+</sup>	0,073	0,067	0,032	0,146	0,051
Fe <sup>2+</sup>	1,264	0,215	0,160	0,410	0,285
Mg	1,466	1,730	0,673	1,923	1,630
Mn	0,033	0,010	0,002	0,002	0,004
Ca	0,112	0,021	0,006	0,023	0,007
Na	0,027	0,044	0,010	0,058	0,029
K	0,009	0,015	0,017	0,828	0,010
(O, OH)	12,000	18,000	3,000	12,000	10,000

Величина давления здесь получена как будто заниженная. Но, к сожалению, я не располагаю данными по стратиграфии докембрия Южных Альп, чтобы в какой-то мере можно было обсудить полученную цифру. Однако отсутствие в парагенезисе *Гип* и *Сил* указывает на то, что при формировании этой породы давление было значительно ниже 10 кбар. Для сравнения можно рассмотреть  $T - P$ -условия равновесия в сапфирин-силлиманитовом гнейсе из Анабарского массива (Лутц, Копанева,

<sup>1</sup> Самый глубинный комплекс Скандинавии эродирован в Лапландии, где Эскола (Eskola, 1952) обнаружил парагенезис *Гип* + *Сил* + *Кв*. Недавно аналогичный парагенезис (*Гип* + *Сил* + *Кв* + *Би*<sub>0,66</sub> + *Гр*<sub>0,44</sub> + *Кор* + *ПШ*;  $T = 750^\circ\text{C}$ ) описан в гранулитах центральной части Кольского п-ова Л. П. Бондаренко и В. Б. Дагелайским (1968).

1968). В табл. 1 находим  $K_{D(Gp-Gun)}^{Mg} = 0,505$ . В сосуществующем биотите  $X_{Mg} = 0,777$ . Следовательно,  $K_{D(Gp-Bu)}^{Mg} = 2,6$ ;  $T = 750^{\circ}C$ ,  $P = 11,8$  кбар. Эти параметры примерно соответствуют невариантной точке на фиг. 10.

Не вполне ясны данные по  $T - P$ -условиям минеральных равновесий в Украинском кристаллическом массиве. В обр. I = 12, отобранном В. П. Костюком (1955) в гнейсах Винницкого района (Южный Буг), отмечается интересный парагенезис:  $Bi + Kor + Gr + Pl + Psh + Kfs + Sil$ . По биотит-гранатовому термометру здесь установлено  $720^{\circ}C$ . В образце 4/1а, отобранном В. П. Костюком в 5—7 см от обр. 4/1, силлиманит отсутствует, но появляется гиперстен. При той же температуре  $K_D^{Mg}$  между  $Gln$  и  $Gr$  составляет 0,31, что дает по диаграмме фиг. 7 давление около 8,5 кбар. В литературе нет указаний на находки парагенезиса  $Gln + Sil + Kfs$  в Украинском кристаллическом массиве. Но если такая ассоциация будет здесь обнаружена, то потребуются более детальные исследования составов сосуществующих Fe — Mg-минералов, особенно сосуществующих  $Gln$  и  $Gr$ .

Интересные результаты намечаются по закономерностям  $T - P$ -условий минеральных равновесий в бедных кальцием метаморфических породах Алданского щита и его южного обрамления. Как известно, начало петрологическому исследованию этих пород было положено работами Д. С. Коржинского (1936<sub>2</sub>, 1945), который и по сей день не утратил своего научного и прикладного значения. Им впервые были описаны гранулиты Алданской плиты и проведен их парагенетический анализ. Были намечены термодинамические и геохимические условия метаморфизма в этом регионе. В дальнейшем работами многочисленных геологов были подтверждены основные выводы Д. С. Коржинского и собран огромный фактический материал, позволяющий более строго подойти к оценкам распределения температуры и давления в породах Алданского щита. Для этой цели можно использовать химические анализы сосуществующих минералов из обр. I-2, I-3, I-11 и I-13. Можно также привлечь данные А. А. Маракушева (1965) по составам сосуществующих  $Pl$  и  $Gr$  из основных кристаллических сланцев междуречья Сутама и Гонама, а также анализы Г. М. Друговой (1960). Кроме того, имеются химические анализы минералов из чарнокитизированного гранатового амфиболита. Эти данные Е. А. Кулиш любезно предоставил в мое распоряжение. Анализы  $Bi$ ,  $Amf$  и  $Gr$  приводились ранее (Перчук, 1967<sub>1</sub>, 1968<sub>2</sub>). Химические составы и кристаллохимические формулы  $Gln$  и  $Gr$  из того же образца приведены в табл. 5.

С помощью обеих пар минералов —  $Pl + Gr$  и  $Gln + Gr$  — на диаграмме фиг. 7 определяется почти одинаковая цифра давления 9,5 — 10 кбар. Температура равновесия по биотит-гранатовому термометру  $700^{\circ}C$ . Важные анализы сосуществующих  $Amf$ ,  $Gr$  и  $Gln$  приводятся в интересной статье Г. М. Друговой (1960), посвященной характеристике гранулитов Алданского щита. В табл. 6 приведены магнезиальности минералов, по которым определено:  $T = 775^{\circ}C$ ,  $P = 10,3$  кбар.

Все необходимые для приближенного решения поставленной задачи данные приведены в табл. 6. На их основе были построены совмещенные изотермы и изобары для южной части Алданского щита. На схеме фиг. 11 видно, что сутамский комплекс действительно наиболее глубокий и наиболее высокотемпературный. Правда, цифры давления здесь не очень точны (см. табл. 6), ибо для определения температуры использовался коэффициент распределения  $Ca$  между  $Pl$  и  $Gr$ . Тем не менее получены наиболее высокие для этого района значения:  $T = 810—820^{\circ}C$ ;  $P = 10—14$  кбар. В среднем можно принять 12 кбар. Именно при этих параметрах в сутамском комплексе пород появляется гиперстен-силлиманитовый парагенезис.

Таблица 5

Результаты химических анализов (в вес. %) и формулы пироксенов, существующих в чарноките из Холодниканских гольцов, Якутия (материалы Е. А. Кулиша)

Окислы	Пи	Гип	Катионы	Пи	Гип
SiO <sub>2</sub>	47,72	51,26	Si	1,811	0,957
TiO <sub>2</sub>	1,52	0,05	Al <sup>IV</sup>	0,189	0,043
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,12	2,84	Al <sup>VI</sup>	0,005	0,019
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,96	2,55	Ti	0,043	—
FeO	8,43	19,46	Fe <sup>3+</sup>	0,084	0,036
MgO	13,40	21,48	Fe <sup>2+</sup>	0,267	0,303
MnO	0,11	0,38	Mg	0,757	0,597
CaO	19,28	1,34	Mn	0,004	0,006
Na <sub>2</sub> O	1,38	0,15	Ca	0,783	0,027
K <sub>2</sub> O	1,10	0,07	Na	0,101	0,005
Сумма	100,02	99,58	K	0,053	0,002
X <sub>Mg</sub>	0,680	0,634	O	6,000	3,000

К западу и северу от этого района значения *T* и *P* постепенно снижаются, причем изменение этих параметров приводит к смене минеральных парагенезисов, что иллюстрируется фазовыми диаграммами на фиг. 12. Соблюдение принципа минеральных фаций свидетельствует о справедливости схемы на фиг. 11, хотя абсолютные значения *T* и *P*, а также их распределение в этом регионе требует еще существенного уточнения.

На фиг. 11 видно, что изотермы и изобары вытянуты с запада на восток, подчеркивая как бы мульдообразное строение данной структуры. Судя по тому, что наиболее высокие значения *T* и *P* приурочены к центральной ее части, можно предположить в целом геантиклинальный ее характер. Во всяком случае предложенные диаграммы в дальнейшем дадут возможность с термодинамической стороны осветить геологическую историю развития одного из древнейших метаморфических комплексов земного шара — Алданского щита.

На диаграмме фиг. 10 моновариантная линия  $Kor + Gr = Sil + Kc + Gип$  пересекает границу фазового перехода  $Sil = Ki$  при  $\sim 12$  кбар и  $\sim 760^\circ C$ . Следовательно, поле устойчивости парагенезиса  $Gип + Ki + Kc$  распространяется на параметры 12—14 кбар и  $700—850^\circ C$ . Породы, содержащие кианит-гиперстеновый парагенезис, должны быть наиболее глубинными. Пока строго доказанных находок такого парагенезиса нет. Правда, Хиетанен (Hietanen, 1967), ссылаясь на работы Шейманна, указывает, что в Саксонском кристаллическом массиве имеется парагенезис  $Gип + Ki$ . Устойчивость здесь гиперстена с кианитом вполне вероятна, поскольку гранат-клинопироксеновое равновесие фиксирует для эклогитовых прослоев в гранулитах Саксонии 13,6 кбар (Перчук, 1967<sub>3</sub>). При таком давлении температура равновесия кианитовых гранулитов должна составить  $700—800^\circ C$  (см. фиг. 10).

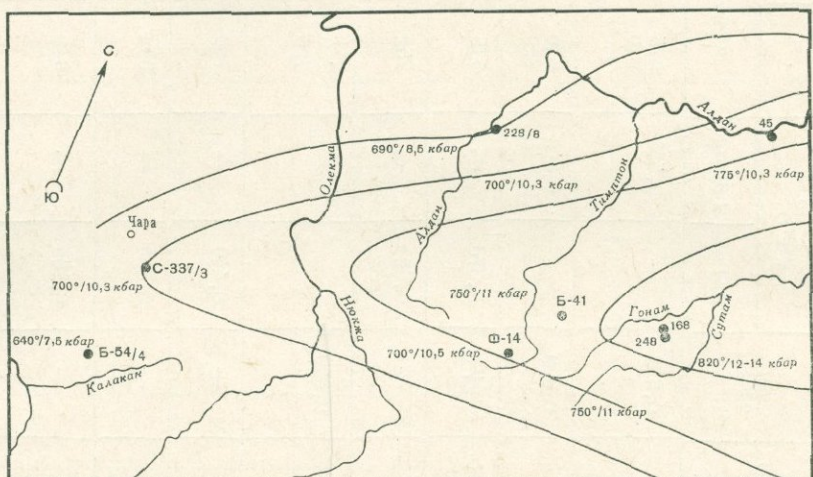
#### Основные кристаллические сланцы и эклогиты

Проблема *T* — *P*-условий равновесий в этих породах была недавно обсуждена в специальной работе (Перчук, 1967<sub>3</sub>). Здесь мы кратко остановимся лишь на наиболее высокотемпературных фациях этих пород, где устойчив парагенезис гиперстена с гранатом.

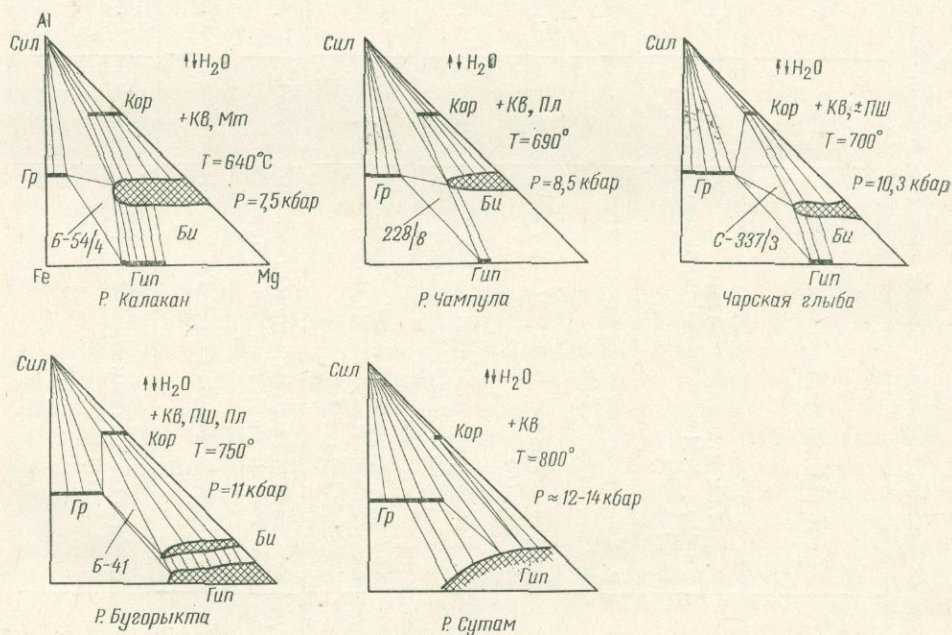
Таблица 6

## Характеристика образцов горных пород из метаморфических комплексов Алданского щита и Становой зоны

Возраст	№ в табл. 1	Авторский номер	Место отбора образца и парагенезис	$X_{Mg}^{Bi}$	$X_{Mg}^{Gr}$	$X_{Mg}^{Gln}$	$X_{Mg}^{Amf}$	$X_{Mg}^{Pu}$	$K_D^{Mg}$		T, °C	P, кбар
									Gr—Gln	Gr—Pu		
Архей	—	168	Р. Сутам; кристаллосланец: <i>Pu + Gr + Amf + Mt</i> (Маракушев, 1965)	—	0,482	—		0,632	—	0,538	675 810	17 14
	—	248	Р. Сутам; кристаллосланец: <i>Pu + Gr + Pl<sub>50</sub> + Mt</i>	—	0,324	—		0,609	—	0,303	670 820	14 9,5
	II-4	45	Р. Алдан; гнейс: <i>Amf + Pl + Gln + Gr + Pu</i>		0,265	0,491	0,437	+	0,373	—	775	10,3
	I-13	Б-41	Р. Бугорькта; кварцит: <i>Kop + Gr + Bi + Gln + ПШ + Pl + Ke + Mt</i>	0,562	0,376	0,547		—	0,493	—	750	11
	II-5	Ф-14	Холодниканские гольцы; чарнокит: <i>Bi + Gln + Gr + ПШ + Amf + Pu + Pl<sub>71</sub> + Ke</i>	0,680 0,680	0,397 0,397	0,634	0,693	0,660		0,310	700 700	9,8 11,4
	I-2	С-337/3	Юг Чарской глыбы; кристаллосланец: <i>Gln + Bi + Gr + Ke + Kop</i>	0,669	0,368	0,587		—	0,410	—	700	10,3
	I-3	228/8	Р. Чампула; гнейс: <i>Gln + Gr + Bi + Pl + Ke</i>	0,508	0,264	0,515		—	0,338	—	690	8,5
Нижний протерозой	I-11	В-54/4	Р. Калакан; сланец: <i>Bi + Gln + Gr + Ke + Mt</i>	0,445	0,147	0,391		—	0,266	—	640	7,5

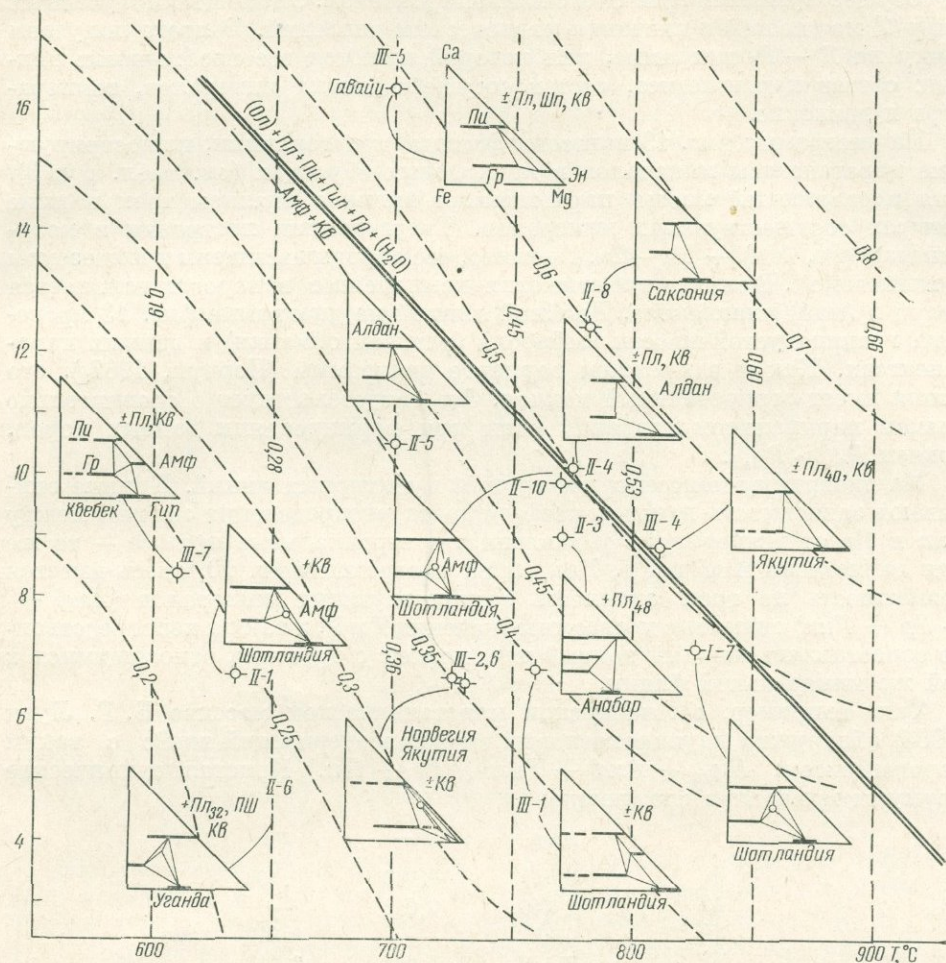


Фиг. 11. Совмещение изолинии температуры и давления при метаморфизме гиперстен-гранат-биотитовых пород в южной части Алданского щита. Кружки и цифры возле них — номера образцов в табл. 5. Там же приведены исходные значения  $T^{\circ}$ ,  $C$  и  $P$ , кбар



Фиг. 12. Главнейшие минеральные фации в породах южной части Алданского щита и его обрамления (соответствуют точкам, нанесенным на фиг. 11)

$P$ , кбар



Фиг. 13.  $T - P$ -схема двух главнейших минеральных фаций в основных кристаллических сланцах и эклогитах. Пунктиром нанесены изоглинии коэффициентов распределения магния между гранатом и амфиболом (вертикальные линии) и гранатом и гиперстерном (кривые). Вода и окись натрия подвижны. Пояснения в тексте

В общем случае ассоциации гиперстен-гранатовых пород можно разбить на две условные минеральные фации: 1) роговообманковых и 2) безамфиболовых гнейсов и эклогитов. К числу первых должны быть отнесены парагенезисы пород гранулитовой фации, формирующиеся в условиях широкого диапазона температуры. Но поле устойчивости в них роговой обманки сокращается с ростом давления, что было показано на схематической диаграмме в упомянутой выше работе. И, наоборот, поле устойчивости гиперстен-гранатового парагенезиса с ростом  $T$  и  $P$  должно расширяться. Во всяком случае для равновесий:  $Di + Pl_{gr} = An + Шп + Эн$ ;  $Gr + Fo = Шп + Эн$ ;  $Pl + Gr + Kfs = Pl_{Na} + Gln$  и др. устанавливается положительный наклон моновариантных линий на  $T - P$ -диаграмме (Kushiro, Yoder, 1966; Green, Ringwood, 1967).

Попытаемся определить приближенную границу выделенных двух минеральных фаций, используя цифры температуры и давления на основе диаграммы фиг. 7. Некоторая часть необходимых данных приведена в табл. 3. Еще несколько очень приближенных значений температуры можно получить по температурной зависимости распределения кальция меж-

ду сосуществующими гранатом и клинопироксеном. С помощью полученных цифр  $T$  можно найти значения равновесных давлений. В итоге получаем точку на  $T - P$ -диаграмме, для которой имеются все необходимые данные: состав парагенезиса, состав сосуществующих минералов, температура и давление.

На диаграмму фиг. 13 нанесены фазовые треугольники, иллюстрирующие парагенезисы минералов в конкретных образцах (см. табл. 1 и 3). Для подавляющей массы парагенезисов имеются анализы трех и даже четырех сосуществующих минералов. Треугольники построены в координатах (Fe, Mn) — Mg—Ca. Принято, что породы насыщены кремнеземом и глиноземом. В случае избытка этих компонентов в породах появляется кварц и (или) плагиоклаз. Двойной линией на диаграмме фиг. 13 проведена граница устойчивости амфибола (роговой обманки) в данных парагенезисах. Как и в прежнем варианте диаграммы (Перчук, 1967<sub>3</sub>), эта линия имеет отрицательный наклон. Это свидетельствует о сравнительно низком парциальном давлении воды при формировании данных пород, причем  $P_s \gg P_{H_2O}$ .

На диаграмму нанесены две группы пунктирных линий. Кривые описывают зависимость данного коэффициента распределения магния между  $Гип$  и  $Гр$  от температуры и давления, а вертикальные прямые — то же для равновесия  $Амф$  и  $Гр$ . Как и на диаграмме фиг. 10, здесь имеется возможность по трем анализам сосуществующих минералов ( $Амф + Гр + Гип$ ) снимать с диаграммы значения  $T$  и  $P$ , а также непосредственно сопоставлять каждый данный парагенезис с другими, относящимися к той же минеральной фации.

Так, например, в Анабарском кристаллическом массиве Б. Г. Лутц (1964) обнаружил двупироксеновый амфиболсодержащий гнейс с таким парагенезисом:  $Пл_{48} + Амф + Гип + Гр + Пи$ . Кристаллохимические формулы минералов следующие:

	<i>Амф</i>	<i>Гип</i>	<i>Гр</i>
Si	6,554	0,960	3,163
Al <sup>IV</sup>	1,446	0,018	—
Al <sup>VI</sup>	0,821	—	0,912
Ti	0,139	0,014	0,219
Fe <sup>3+</sup>	0,475	0,034	0,084
Fe <sup>2+</sup>	1,726	0,471	1,433
Mg	1,826	0,405	0,583
Mn	0,013	0,005	0,025
Ca	1,809	0,092	0,595
Na	0,481	—	—
K	0,206	—	—
O	22,434	3,000	12,000
ОН	1,566		
<hr/>			
$X_{Mg}$	0,452	0,440	0,274

Коэффициент распределения магния в паре  $Амф - Гр$  равен:

$$\left( \frac{X_{Mg}}{1 - X_{Mg}} \right)^{Гр} \times \left( \frac{1 - X_{Mg}}{X_{Mg}} \right)^{Амф} = 0,457.$$

Для равновесия  $Гр - Гип$   $K_D^{Mg} = 0,476$ . Наносим по этим данным точку на диаграмму фиг. 13 и находим:  $T = 770^\circ C$ ,  $P = 9$  кбар. Парагенезис принадлежит минеральной фации амфиболовых гранат-гиперстеновых пород и по глубине метаморфизма сравним с породами Квебека (8,4 кбар) и Алданского щита (10,2 кбар).

На диаграмме фиг. 13 видно, что амфиболовые гнейсы и вебстериты Шотландии, а также эклогиты Норвегии в общем случае принадлежат одной фации глубинности (6,5 — 7 *кбар*), но различаются температурами метаморфизма (диапазон 635—825° С). Лишь для одного образца (II-10) установлено:  $T = 770^\circ$ ,  $P \approx 9,8$  *кбар*. О'Хара (O'Hara, 1960; O'Hara, Meryu, 1963) отмечает, что метаморфизм в районе Скури и в близлежащих районах (графство Инвернесс-Шир) протекал регрессивно — от  $T - P$ -условий гранулитовой фации до амфиболитовой. Нижним пределом амфиболитовой фации по температуре (635° С) в графстве Инвернесс-Шир можно считать гранат-двупироксеновые породы с малоглиноземистыми амфиболом, пироксенами и гранатом, содержащим около 15 кальциевого компонента: кристаллохимические формулы минералов из этих пород:

	Амф	Пи	Гр	Гип
Si	6,383	1,935	2,949	0,984
Al <sup>IV</sup>	1,617	0,065	0,051	0,016
Al <sup>VI</sup>	0,353	0,090	1,959	0,035
Ti	0,129	0,005	0,006	0,003
Fe <sup>3+</sup>	0,218	0,066	0,119	0,004
Fe <sup>2+</sup>	1,156	0,165	1,455	0,264
Mg	3,132	0,738	0,962	0,656
Mn	0,011	0,003	0,063	0,003
Ca	1,659	0,816	0,415	0,009
Na	0,771	0,128	—	0,003
K	0,157	—	—	—
O	21,461	6,000	12,000	3,000
ОН	2,539	—	—	—
<hr/>				
$X_{Mg}$	0,693	0,759	0,370	0,707

Наиболее высокое давление ( $\sim 16,5$  *кбар*) намечается для эклогитового включения в базальтах вулкана Оаху, на Гавайских о-вах (Йодер, Тилли, 1965). В этом случае мы уверенно можем говорить о том, что обр. III-5 вынесен из мантии, ибо мощность коры в этом районе около 15 *км*.

### Заключение

В этой работе была предпринята попытка с помощью закономерностей распределения магния между минералами наметить главнейшие минеральные фации гиперстен-гранатовых пород в  $T - P$ -координатах. И хотя зависимость  $K_D^{Mg}$  от этих параметров в равновесии  $Гр - Гип$  еще не удастся точно разградуировать, полученные приближенные результаты позволяют надеяться на перспективность дальнейших исследований в этом направлении. Особенно мало изученной остается эта зависимость при температурах выше 750—800°С, где отсутствуют парагенезисы с водосодержащими минералами. Цифры температуры в этих случаях очень не точны, и, как следствие, мы не получаем удовлетворительной информации о давлении. Пока не найден эффективный подход к определению температуры для таких пород, проблема минеральных фаций для этой области  $T - P$  остается открытой. В частности, как будто неудовлетворительные данные получаются для включений эклогитовых пород в кимберлитах. Так, например, эклогит из трубки «Слюдянка» (Лутц, 1965), по нашим диаграммам, достиг равновесия между минералами при  $T = 770^\circ$  С и при давлении 6—7 *кбар*. Вместе с тем в породе присутствуют пшипель и оливин, что как будто говорит о мантийном происхождении этого образца. В другом образце (III-4) из трубки «Аэромагнитная» в Якутии получены

параметры равновесия:  $T = 810^{\circ}\text{C}$ ,  $P \approx 9$  кбар. Разумеется, сейчас нельзя судить о реальных  $T - P$ -условиях равновесий в подобного рода образованиях. Возможно, что и эти цифры справедливы. Но они все же вызывают сомнения, и это нельзя оставлять без внимания.

Дальнейшее уточнение и усовершенствование предложенного «геотермометра» должно базироваться как на систематических исследованиях полиминеральных образцов (с парагенезисами  $Pu + Gup + Gr + Amf$ ,  $Pu + Gup + Gr + Bi$  или  $Bi + Gr + Gup$ ), так и на целенаправленных экспериментальных исследованиях.

При создании этой работы большую ценность представляли химические анализы сосуществующих минералов из обр. Б-54/4, Ф-14 и Б-41, переданные мне Е. А. Кулишом и С. П. Кориюковским, за что я им очень признателен.

## ЛИТЕРАТУРА

- Бондаренко Л. П. Гранулиты и чарнокиты центральной части Кольского полуострова. — В кн. «Чарнокиты. Докл. сов. геологов на XXII сессии МГК». Изд-во «Наука», 1964.
- Бондаренко Л. П., Дагалайский В. Б. Геология и метаморфизм пород архея Центральной части Кольского полуострова. Изд-во «Наука», 1968.
- Дир У. А., Хауи Р. А., Зусман Дж. Порообразующие минералы. Т. 1—3. Изд-во «Мир», 1965.
- Другова Г. М. К характеристике гранулитовой фации Алдана. — Труды Лаб. геол. докембрия АН СССР, 1960, вып. 9.
- Йодер Г. С., Тилли К. Э. Происхождение базальтовых магм. Изд-во «Мир», 1965.
- Каденский А. А. Магнетитовое оруденение в Сутамском районе. — В кн. «Железные руды Южной Якутии», Изд-во АН СССР, 1960.
- Кицул В. И. Химический состав и физические свойства гранатов из метаморфических пород иенгрской серии и унгринского комплекса Алданского щита. — В кн. «Геология и петрология докембрия Алданского щита». Изд-во «Наука», 1966.
- Кицул В. И. Оптические свойства и химический состав пироксенов из метаморфических пород иенгрской серии Алданского щита. — В кн. «Геология и петрология докембрия Алданского щита». Изд-во «Наука», 1966.
- Кицул В. И. Химические анализы биотитов из метаморфических пород иенгрской серии и унгринского комплекса Алданского щита. — В кн. «Геология и петрология докембрия Алданского щита». Изд-во «Наука», 1966.
- Коржинский Д. С. Парагенетический анализ кварцосодержащих, бедных кальцием кристаллических сланцев архейского комплекса Южного Прибайкалья. — Записки Всес. мин. об-ва, 1936, 65, № 2.
- Коржинский Д. С. Петрология архейского комплекса Алданской плиты (пересечение по р. Тимптон). — Труды ЦНИГРИ, 1936, 86.
- Коржинский Д. С. Факторы минеральных равновесий и минералогические фации глубинности. — Труды Ин-та геол. наук АН СССР, 1940, вып. 12.
- Коржинский Д. С. Закономерности ассоциаций минералов в породах архея Восточной Сибири. — Труды Ин-та геол. наук АН СССР, 1945, 61.
- Коржинский Д. С. Физико-химические основы анализа парагенезисов минералов. Изд-во АН СССР, 1957.
- Кориюковский С. П. Метаморфизм, гранитизация и поствагматические процессы в докембрии Удокано-Становой зоны. Изд-во «Наука», 1967.
- Костюк В. П. Парагенетический анализ кристаллических пород Подолыи в районе г. Винница. Киев, Изд-во АН УССР, 1955.
- Кулиш Е. А. Кварциты архея в южной части Алданского щита. Магадан, 1964.
- Лутц Б. Г. Петрология гранулитовой фации Анабарского массива. Изд-во «Наука», 1964.
- Лутц Б. Г. Реакции эклогитизации в глубоководных породах. — Геология рудных месторождений, 1965, № 5.
- Лутц Б. Г., Копанева Л. Н. Пиропсапфириновая порода Анабарского массива и условия ее метаморфизма. — Докл. АН СССР, 1968, 179, № 5.
- Маракушев А. А. Проблемы минеральных фаций метаморфических и метасоматических горных пород. Изд-во «Наука», 1965.
- Маракушев А. А. Термодинамика метаморфической гидратации минералов. Изд-во «Наука», 1968.
- Маракушев А. А., Кудрявцев В. А. Парагенезис гипертена с силлиманитом и его петрологическое значение. — Докл. АН СССР, 1965, 164, № 1.
- Мишкин М. А. Петрология докембрийских метаморфических комплексов Ханкайского массива Приморья. Автореф. канд. дисс. Владивосток, 1965.
- Николаев В. А., Долово-Добровольский В. В. Основы теории процессов магматизма и метаморфизма. Госгеолтехиздат. 1961.

- Перчук Л. Л.* Анализ термодинамических условий минеральных равновесий в амфибол-гранатовых породах.— Изв. АН СССР, серия геол., 1967<sub>1</sub>, № 3.
- Перчук Л. Л.* Биотит-гранатовый геотермометр.— Докл. АН СССР, 1967<sub>2</sub>, 177, № 2.
- Перчук Л. Л.* Пироксен-гранатовое равновесие и фации глубинности эклогитов.— Изв. АН СССР, серия геол., 1967<sub>3</sub>, № 11.
- Перчук Л. Л.* Равновесие породообразующих минералов. Автореф. докт. дисс. М., ИГЕМ АН СССР, 1967<sub>4</sub>.
- Перчук Л. Л.* Влияние температуры и давления на равновесия природных железо-магнетитовых минералов.— Изв. АН СССР, серия геол. 1968<sub>1</sub>, № 12.
- Перчук Л. Л.* Равновесие биотита с гранатом в метаморфических породах.— В кн. «Теоретические и экспериментальные исследования минеральных равновесий». Изд-во «Наука», 1968<sub>2</sub>.
- Соболев Н. В.* Парагенетические типы гранатов. Изд-во «Наука», 1964.
- Судовиков Н. Г., Глебовицкий В. А., Другова Г. М. и др.* Геология и петрология южного обрамления Алданского щита. Изд-во «Наука», 1965.
- Althaus E.* The triple point andalusite-sillimanite-kyanite. An experimental and petrologic study.— *Contribs. Mineral. Petrol.*, 1967, 16, N 1.
- Barker F.* Sapphirine-bearing rock, Val Codera, Italy.— *Amer. Mineralogist*, 1964, 49, N 1—2.
- Binns R. A.* The mineralogy of metamorphosed basic rocks from the Williams Complex, Broken Hill district, New South Wales. Part II. Pyroxenes, garnets, plagioclases, and opaque oxides.— *Mineral. Mag.*, 1965, 35, N 272.
- Brauns A.* Die chemische Zusammensetzung granatführender kristalliner Schiefer, Cordieritgesteine und Sanidinite aus dem Laacher Seegebiet.— *Neues Jahrb. Mineral.*, 1912, 34.
- Dodd R. T.* Garnet-pyroxene gneisses at Bear Mountain, New York.— *Amer. Mineralogist*, 1963, 48, N 7—8.
- Eskola P.* On the granulites of Lapland.— *Amer. J. Sci.*, 1952, Bowen vol., pt 1.
- Green D. H., Ringwood A. E.* An experimental investigation of the gabbro to eclogite transformation and its petrological applications.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 1967, 31, N 5.
- Groves A. W.* On the charnockite series of Uganda.— *Quart. J. Geol. Soc. London*, 1935, 91, 150.
- Hietanen A.* On the facies series in various types of metamorphism.— *J. Geol.*, 1967, 75, N 2.
- Howie R. A., Subramaniam A. P.* The paragenesis of garnet in charnockite, enderbite and related granulites.— *Mineral. Mag.* 1957, 31, 565—586.
- Kranck S. H.* A study of phase equilibria in a metamorphic iron formation.— *J. Petrol.*, 1961, 2, N 2.
- Kretz F.* Some applications of thermodynamics to coexisting minerals of variable compositions. Examples: orthopyroxene-clinopyroxene and orthopyroxene-garnet.— *J. Geol.*, 1961, 69, N 4.
- Kushiro I., Yoder H. S.* Anorthite-forsterite and anorthite-enstatite reactions and their bearing on the basalt-eclogite transformations.— *J. Petrol.*, 1966, 7, N 3.
- Lacroix A.* Sur un nouveau type pétrographique (manjakite).— *Bull. Soc. franç. minéral.*, 1914, 37, N 3.
- O'Hara M. J.* A garnet-hornblende-pyroxene rocks from Glenelg, Inverness-shire.— *Geol. Mag.*, 1960, 97, N 2.
- O'Hara M. J.* Zoned ultrabasic and basic gneiss masses in the early Lewisian metamorphic complex at Scourie, Sutherland.— *J. Petrol.*, 1961, 2, N 2.
- O'Hara J. M., Mercy E. L. P.* Petrology and petrogenesis of some garnetiferous peridotites.— *Trans. Roy. Soc. Edinburgh*, 1963, 65, N 12.
- Philipsborn H. V.* Die Mineralkomponenten des Pyroxengranulits von Hartmannsdorf.— *Chem. Erde*, 1930, 5.
- Savolahti A.* On rocks containing garnet, hypersthene, cordierite and gedrite in the Kiuruvesi region, Finland. Part 1. Juurikkajärvi.— *Bull. Commiss. géol. Finlande*, 1966, N 222.
- Schreyer N., Yoder H. S.* Cordierite-water system.— *Annual Rept. Dir. Geophys. Lab. Carnegie Inst. Washington. Year Book*, 1959, 58.

И. Д. РЯБЧИКОВ

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

## РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ АКТИВНОСТЕЙ ОКИСНЫХ КОМПОНЕНТОВ ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ ИЗВЕРЖЕННЫХ ГОРНЫХ ПОРОД

Развивая теорию метасоматических процессов, Д. С. Коржинский показал, что на контакте пород различного химизма происходит выравнивание не концентраций, а химических потенциалов вполне подвижных компонентов. Соотношения между химическими потенциалами компонентов и их относительными количествами имеют в природных системах весьма сложный характер: в ряде случаев при переходе от породы с более низким содержанием того или иного компонента к породе с более высоким его содержанием химический потенциал данного компонента не возрастает, а падает. Вычисление абсолютных значений химических потенциалов невозможно, но для относительного сравнения их можно пользоваться величинами термодинамических активностей. Разработка методов оценки активностей порообразующих компонентов на основе имеющихся термохимических и экспериментальных данных является задачей настоящей статьи.

### Определение понятия «активность» и метод расчета активностей для многофазных систем

Активность компонента определяется из следующего выражения:

$$a_i = e^{\frac{\mu_i^0 - \mu_i}{RT}}, \quad (1)$$

где  $\mu_i$  — химический потенциал компонента  $i$  в данной системе;  $\mu_i^0$  — химический потенциал компонента  $i$  в стандартном состоянии при тех же температуре и давлении, что и рассматриваемая система;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $T$  — абсолютная температура.

В случае однозначного выбора стандартного состояния активности всех компонентов, как и их химические потенциалы, выравниваются в различных частях равновесной системы, в том числе и в различных фазах. В данной работе в качестве стандартного состояния каждого компонента будут приниматься чистые кристаллы этих компонентов.

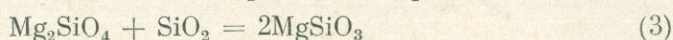
При рассмотрении фаз переменного состава удобно ввести понятие коэффициента активности, характеризующего отклонение рассматриваемого раствора от идеального. Коэффициент активности компонента  $i$  ( $f_i$ ) определяется из следующего выражения

$$f_i = a_i/N_i, \quad (2)$$

где  $N_i$  — мольная доля компонента  $i$ .

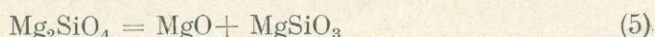
При расчете активностей окисных компонентов в многофазной окисной системе с твердыми растворами вначале мы должны определить ак-

тивности конечных членов твердых растворов в каждой из фаз переменного состава, а затем, используя константы равновесий с участием этих конечных членов и окисных компонентов, определить активности последних. Например, в равновесной системе, состоящей из твердых растворов оливина  $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$  и ромбического пироксена  $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_3$ , можно, зная зависимость активностей компонентов  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{MgSiO}_3$  и  $\text{FeSiO}_3$  от состава, вычислить их значения для конкретной системы, а затем с помощью уравнивания константы равновесия реакций

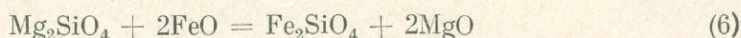


$$K_3 = \frac{2^2 a_{\text{MgSiO}_3}}{a_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4} \cdot a_{\text{SiO}_2}} = e^{-\frac{\Delta G_3^0}{RT}} \quad (4)$$

и вычисления стандартной свободной энергии реакции (3)  $\Delta G_3^0$  из табулированных термохимических данных рассчитать  $a_{\text{SiO}_2}$ . Затем с помощью констант равновесия реакций



и



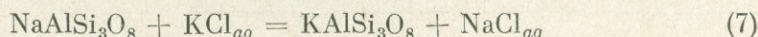
можно рассчитать  $a_{\text{MgO}}$  и  $a_{\text{FeO}}$ .

Эта схема расчета и будет принята в дальнейшем при оценке активностей окисных компонентов в различных типах изверженных горных пород, причем вначале мы определим из имеющихся в литературе экспериментальных данных зависимости активностей миналов ряда породобразующих минералов от их состава.

### Расчет активностей конечных членов изоморфных серий

В качестве исходных данных для расчета активностей компонентов  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  и  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  в щелочных полевых шпатах были использованы результаты экспериментов по изучению ионообменного равновесия в системе  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8 - \text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{KCl} - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$  при повышенных температурах и давлениях (Wyart, Sabatier, 1956; Orville, 1963; Iiyama, 1966).

Для термодинамической обработки указанных данных мы можем записать концентрационное отношение реакции



в следующем виде:

$$RT \ln \frac{N_{\text{K}}^{Afs} \cdot N_{\text{NaCl}}^{aq}}{N_{\text{Na}}^{Afs} \cdot N_{\text{KCl}}^{aq}} = \Delta G_7^* = \Delta G_7^0 + RT \ln \frac{f_{\text{Na}}^{Afs} \cdot f_{\text{KCl}}^{aq}}{f_{\text{K}}^{Afs} \cdot f_{\text{NaCl}}^{aq}}, \quad (8)$$

где  $N_{\text{K}}^{Afs}$  и  $N_{\text{Na}}^{Afs}$  — мольная доля компонентов  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  и  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  в щелочном полевоом шпате;  $N_{aq}$  — мольная доля компонентов водного раствора;  $f^{Afs}$  — коэффициент активности компонентов щелочных полевых шпатов;  $f^{aq}$  — коэффициент активности компонентов водного раствора;  $\Delta G_7^0$  — изменение свободной энергии Гиббса при обмене одного грамм-иона  $\text{K}^+$  и  $\text{Na}^+$  в ходе реакции (7) между чистыми кристаллами  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  и  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  и разбавленными водными растворами  $\text{KCl}$  и  $\text{NaCl}$ .

\* В качестве стандартного состояния для компонентов принимается бесконечно разбавленный водный раствор.

Как следует из данных Орвилля (Orville, 1963), изменение общей концентрации хлоридов щелочей в водном растворе, равновесном со смешанными кристаллами  $(K, Na)AlSi_3O_8$ , не влияет на величину концентрационного отношения реакции (7), если состав кристаллов не меняется. Поскольку в этом случае вследствие постоянства состава твердой фазы отношение  $f_{Na}^{Afs}/f_K^{Afs}$  остается фиксированным, то из уравнения (8) следует, что величина  $f_{KCl}^{aq}/f_{NaCl}^{aq}$  также не зависит от изменения суммарной концентрации солей в растворе при постоянстве  $N_{NaCl}^{aq}/N_{KCl}^{aq}$ . Если это остается верным вплоть до бесконечно разбавленного раствора (что весьма вероятно), то отношение  $f_{KCl}^{aq}/f_{NaCl}^{aq}$  равно единице для всех значений  $N_{NaCl}^{aq}/N_{KCl}^{aq}$ , поскольку в бесконечно разбавленном растворе  $f_{KCl}^{aq} = 1$  и  $f_{NaCl}^{aq} = 1$  по определению (см. примечание). Вследствие этого уравнение (8) может быть переписано следующим образом

$$RT \ln \frac{N_K^{Afs} \cdot N_{NaCl}^{aq}}{N_{Na}^{Afs} \cdot N_{KCl}^{aq}} = \Delta G_7 = \Delta G_7^0 + RT \ln \frac{f_{Na}^{Afs}}{f_K^{Afs}}. \quad (9)$$

Дифференцируя уравнение (9) по  $N_K^{Afs}$  при постоянных  $P$  и  $T$ , получаем

$$\frac{d\Delta G}{dN_K^{Afs}} = RT \frac{d \ln f_{Na}^{Afs}}{dN_K^{Afs}} - RT \frac{d \ln f_K^{Afs}}{dN_K^{Afs}}. \quad (10)$$

Используя уравнение Гиббса — Дюгема

$$N_K^{Afs} \frac{d \ln f_K^{Afs}}{dN_K^{Afs}} + N_{Na}^{Afs} \frac{d \ln f_{Na}^{Afs}}{dN_K^{Afs}} = 0,$$

мы можем выразить  $d \ln f_{Na}^{Afs}$  через  $d \ln f_K^{Afs}$ :

$$\frac{d \ln f_{Na}^{Afs}}{dN_K^{Afs}} = - \frac{N_K^{Afs}}{N_{Na}^{Afs}} \cdot \frac{d \ln f_K^{Afs}}{dN_K^{Afs}}.$$

Подставляя это выражение в уравнение (10), разделяя переменные и интегрируя, получаем

$$RT \ln f_K^{Afs} = - \int_0^{N_{Na}^{Afs}} N_{Na}^{Afs} d\Delta G_7. \quad (11)$$

Аналогичным образом выводится уравнение

$$RT \ln f_{Na}^{Afs} = - \int_0^{N_K^{Afs}} N_K^{Afs} d\Delta G_7. \quad (12)$$

Рассчитывая величины

$$\Delta G_7 = RT \ln \frac{N_K^{Afs} \cdot N_{NaCl}^{aq}}{N_{Na}^{Afs} \cdot N_{KCl}^{aq}}$$

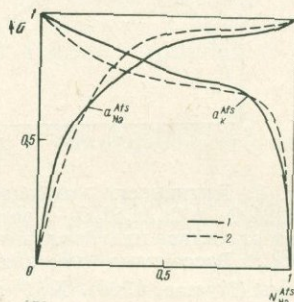
из экспериментальных данных Ииямы (Iiyama, 1966) для  $700^\circ\text{C}$  и производя графическое интегрирование согласно уравнениям (11) и (12), мы получили зависимости активностей  $KAlSi_3O_8$  и  $NaAlSi_3O_8$  от состава смешанных кристаллов щелочных полевых шпатов (фиг. 1). На этот же график нанесены аналогичные функции, вычисленные нами ранее (Рябчиков, 1965; Perchuk, Ryabchikov, 1968) таким же методом из экспериментальных данных Орвилля (Orville, 1963). Хорошее совпадение величин активно-

стей, вычисленных на основании экспериментальных данных Орвилля и Иймы, свидетельствует о верности предположений, лежащих в основе использованного нами расчетного метода. Следует учесть, что опыты этих авторов были проведены при разных давлениях и суммарных концентрациях хлоридов в растворе и с использованием аппаратуры различного типа.

Для расчета активностей компонентов плагиоклазов были использованы экспериментальные данные Иймы по составам равновесно сосуществующих плагиоклазов и щелочных полевых шпатов в системе  $\text{CaAl}_2\text{-}$

Фиг. 1. Активности ( $a$ ) компонентов  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  и  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  при  $700^\circ\text{C}$  в зависимости от состава щелочных полевых шпатов

$N_{\text{Na}}^{A+5}$  — мольная доля Na в полевом шпате; 1 — рассчитано по данным Иймы (Iiyama, 1966); 2 — рассчитано по данным Орвилля (Orville, 1963)



$\text{Si}_2\text{O}_8 - \text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{KAlSi}_3\text{O}_8$  (Iiyama, 1966). Поскольку активности одного и того же компонента равны в фазах, находящихся в равновесии, величины активностей  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  и  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  в плагиоклазах вычислялись с помощью графика (см. фиг. 1) с учетом составов щелочных полевых шпатов, входящих в двухфазовую ассоциацию.

Коэффициенты активности альбитового и ортоклазового компонентов в плагиоклазах рассчитывались затем по формулам типа уравнения (2), а коэффициент активности анортитового компонента определялся по формуле, получающейся в результате интегрирования уравнения Гибса — Дюгема:

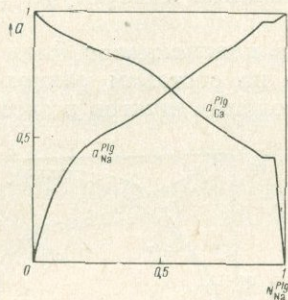
$$\lg f_{\text{Ca}}^{\text{Plg}} = - \int \frac{N_{\text{K}}^{\text{Plg}}}{N_{\text{Ca}}^{\text{Plg}}} d \lg f_{\text{K}}^{\text{Plg}} - \int \frac{N_{\text{Na}}^{\text{Plg}}}{N_{\text{Ca}}^{\text{Plg}}} d \lg f_{\text{Na}}^{\text{Plg}}. \quad (13)$$

Полученные таким образом результаты экстраполировались к граничной системе  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  при предположении, что замена в твердом растворе плагиоклазов небольших количеств  $\text{K}^+$  на  $\text{Na}^+$  не влияет на коэффициенты активности всех компонентов, или, иными словами, что плагиоклазы являются идеальными разбавленными растворами в отношении ортоклазового компонента. Результаты таких вычислений для  $700^\circ\text{C}$  показаны на фиг. 2 и 3.

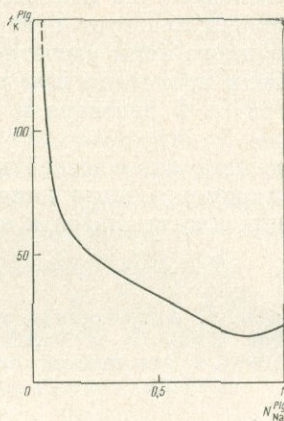
Активности компонентов нефелинового твердого раствора в системе  $\text{NaAlSiO}_4 - \text{KAlSiO}_4$  были рассчитаны таким же методом, как и активности смешанных кристаллов  $(\text{K}, \text{Na})\text{AlSi}_3\text{O}_8$ , с использованием экспериментальных данных Деброн (Debron, 1965) по системе  $\text{KAlSiO}_4 - \text{NaAlSiO}_4 - \text{KCl} - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ . Поскольку в системе  $\text{KAlSiO}_4 - \text{NaAlSiO}_4$  при  $700^\circ\text{C}$  имеется область распада твердых растворов, интегрирование с помощью уравнений типа (11) и (12) велось вначале до границ двухфазной области:

$$RT \ln f_{\text{K}}^{\text{NeII}} = - \int_0^{N_{\text{Na}}^{\text{NeII}}} N_{\text{Na}}^{\text{Ne}} d\Delta G, \quad (14)$$

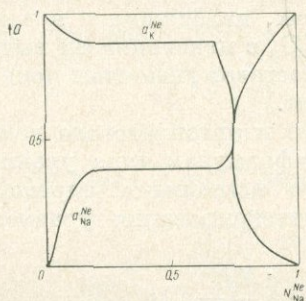
$$RT \ln f_{\text{Na}}^{\text{NeI}} = \int_0^{N_{\text{K}}^{\text{NeI}}} N_{\text{K}}^{\text{Ne}} d\Delta G, \quad (15)$$



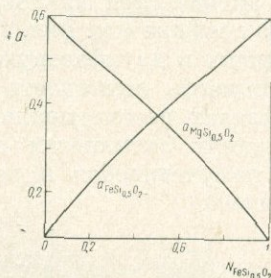
Фиг. 2. Активности компонентов  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  и  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  в зависимости от состава плагиоклазов при  $700^\circ\text{C}$ . Рассчитано по данным Ииямы (Ийяма, 1966).  $N_{\text{Na}}^{\text{Plg}}$  доля Na в плагиоклазе



Фиг. 3. Коэффициенты активности микропримеси  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  при  $700^\circ\text{C}$  в плагиоклазах в зависимости от их состава



Фиг. 4. Активности компонентов  $\text{NaAlSiO}_4$  и  $\text{KAlSiO}_4$  в зависимости от состава нефелинов при  $700^\circ\text{C}$ . Рассчитано по данным Деброн (Debron, 1965)



Фиг. 5. Активности компонентов  $\text{MgSi}_{0.5}\text{O}_2$  и  $\text{FeSi}_{0.5}\text{O}_2$  в зависимости от состава оливинов при  $1150-1200^\circ\text{C}$  по данным Нафцигера и Муана (Nafziger, Muan, 1967)

где индексы I и II относятся к границам области распада твердых растворов. Затем расчет ведется по уравнениям:

$$f_{\text{K}}^{\text{NeI}} = f_{\text{K}}^{\text{NeII}} \frac{N_{\text{K}}^{\text{NeII}}}{N_{\text{K}}^{\text{NeI}}}, \quad (16)$$

$$f_{\text{Na}}^{\text{NeII}} = f_{\text{Na}}^{\text{NeI}} \frac{N_{\text{Na}}^{\text{NeI}}}{N_{\text{Na}}^{\text{NeII}}}, \quad (17)$$

после чего интегрирование продолжается в следующих пределах:

$$RT \ln f_{\text{K}}^{\text{Ne}} = RT \ln f_{\text{K}}^{\text{NeI}} - \int_{N_{\text{Na}}^{\text{NeI}}}^{N_{\text{Na}}^{\text{Ne}}} N_{\text{Na}}^{\text{Ne}} d\Delta G, \quad (18)$$

$$RT \ln f_{\text{Na}}^{\text{Ne}} = RT \ln f_{\text{Na}}^{\text{NeII}} - \int_{N_{\text{K}}^{\text{NeII}}}^{N_{\text{K}}^{\text{Ne}}} N_{\text{K}}^{\text{Ne}} d\Delta G, \quad (19)$$

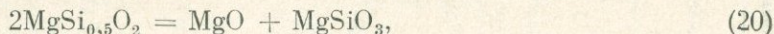
Результаты расчетов с использованием этих уравнений приведены на фиг. 4.

Активности миналов оливинов и ромбических пироксенов в системе  $MgO - FeO - SiO_2$  определены экспериментально Нафцигером и Муаном (Nafziger, Muam, 1967). Результаты, полученные этими авторами для твердых растворов  $(Mg, Fe)_2 SiO_4$ , воспроизведены на фиг. 5. Пироксены состава  $(Mg, Fe)SiO_3$ , по данным Нафцигера и Муана, являются совершенными растворами, т. е. активности миналов  $MgSiO_3$  и  $FeSiO_3$  равны их мольным долям во всем интервале концентраций. Есть все основания полагать, что это остается верным и для твердых растворов серии диопсид — геденбергит, тем более, что это предположение согласуется с выводами Кретца (Kretz, 1961), полученными в результате анализа природных парагенезисов.

#### Активности окисных комплектов в оливиновом толеите

В качестве примера основной изверженной породы, для которой мы произвели оценку активностей всех главных петрогенных окислов, был использован минеральный парагенезис оливинового толеита из массива Бельхельви обр. ВН-6 в Шотландии (Wadsworth et al., 1966). Состав оливина из этого парагенезиса отвечает  $Fo_{83}$ , откуда с помощью графика на фиг. 5 и приближенного соотношения  $RT \ln f_i \approx \text{const}$  находим:  $a_{MgSi_{0,5}O_2} = 0,83$ ;  $a_{FeSi_{0,5}O_2} = 0,17$ ; состав ромбического пироксена отвечает  $En_{82,5}$ , откуда, принимая во внимание идеальность смешанных кристаллов  $FeSiO_3 - MgSiO_3$  (см. предыдущий раздел),  $a_{MgSiO_3} = 0,825$ ;  $a_{FeSiO_3} = 0,175$ ; состав моноклинного пироксена<sup>1</sup> отвечает  $D_{0,855}$ , откуда  $a_{CaMgSi_2O_6} = 0,855$ ;  $a_{CaFeSi_2O_6} = 0,145$ ; состав плагиоклаза отвечает  $An_{75,4} Ab_{23,7} Or_{0,9}$ , откуда для  $700^\circ C$  с помощью графиков на фиг. 2 и 3 вычисляем:  $a_{Ca}^{Pig} = 0,86$ ;  $a_{Na}^{Pig} = 0,38$ ;  $a_K^{Pig} = 0,43$ .

Активность  $MgO$  находим из константы равновесия реакции



для которой  $\Delta G_{20}^{0(9730^\circ K)} = 6,52 \text{ ккал/моль}$ , откуда (см. стр. 292):

$$a_{MgO} = \frac{a_{MgSi_{0,5}O_2}^2 \cdot 0,034}{a_{MgSiO_3}} = 3 \cdot 10^{-2}.$$

При расчете стандартной свободной энергии реакции (20), а также всех последующих реакций мы пользовались термодимическими величинами, опубликованными в справочнике (Robie, 1966). Вычисления велись по уравнению

$$\Delta G^{0(T)} = \Delta H^{0(298^\circ K)} - T \Delta S^{0(298^\circ K)}, \quad (21)$$

так как более точные расчеты с учетом температурных зависимостей теплоемкостей веществ, участвующих в реакции, для твердофазных реакций с участием силикатов проводить нецелесообразно, поскольку ошибка за счет допущения  $\Delta C_p^0 = 0$  значительно перекрывается для подобных реакций ошибками в значениях теплот образования минералов. Это было убедительно показано Гаррелсом и Крайстом (Garrels, Christ, 1965).

<sup>1</sup> Поскольку состав моноклинного пироксена ( $C_p$ ) для обр. ВН-6 в работе Уодсуорта и др. не приведен, мы рассчитали его, учитывая состав ромбического пироксена  $Op$  и принимая во внимание, что для обр. ВН-6 и ВН-8 из того же интрузива отношение

отношение  $\frac{Mg^{Op} \cdot Fe^{Cp}}{Fe^{Op} \cdot Mg^{Cp}}$  близко к 0,8.

Результаты оценок величин активностей окисных компонентов в различных типах изверженных горных пород

№ п/п	Равновесие	$\Delta G^0$ (973° К), ккал/моль	Аналитическое выражение для $a_{MeO}$	Величина активности при 700° С		
				в оливиновом толеите	в граните	в нефелиновом сиените
1	$2MgSi_{0,5}O_2 = MgO + MgSiO_3$	6,52	$a_{MgO} = \frac{a_{MgSi_{0,5}O_2}^2 \cdot 0,034}{a_{MgSiO_3}}$	$a_{MgO} = 3 \cdot 10^{-2}$		
2	$2MgSi_{0,5}O_2 + SiO_2 = 2MgSiO_3$	-2,08	$a_{SiO_2} = \frac{a_{MgSiO_3}^2 \cdot 0,3}{a_{MgSi_{0,5}O_2}^2}$	$a_{SiO_2} = 3 \cdot 10^{-1}$		
3	$MgSiO_3 + CaO + SiO_2 = CaMgSi_2O_6$	-26,45	$a_{CaO} = \frac{a_{CaMgSi_2O_6} \cdot 10^{-8}}{a_{SiO_2} \cdot a_{MgSiO_3}}$	$a_{CaO} = 4 \cdot 10^{-8}$		
4	$CaAl_2Si_2O_8 + Na_2O + 4SiO_2 = 2NaAlSi_3O_8 + CaO$	-54,4	$a_{Na_2O} = \frac{(a_{Na}^{plg})^2 \cdot a_{CaO} \cdot 6 \cdot 10^{-13}}{a_{Ca}^{plg} \cdot a_{SiO_2}^4}$	$a_{Na_2O} = 5 \cdot 10^{-17}$	$a_{Na_2O} < 2 \cdot 10^{-17}$	$a_{Na_2O} < 10^{-14}$
5	$2KAlSi_3O_8 + Na_2O = 2NaAlSi_3O_8 + K_2O$	28,74	$a_{K_2O} = \frac{3 \cdot 10^{-7} a_{Na_2O} (a_K^{plg})^2}{(a_{Na}^{plg})^2}$	$a_{K_2O} = 2 \cdot 10^{-23}$		
6	$CaAl_2Si_2O_8 = CaO + Al_2O_3 + 2SiO_2$	28,65	$a_{Al_2O_3} = \frac{4 \cdot 10^{-7} \cdot 1_{Ca}^{plg}}{a_{CaO} \cdot a_{SiO_2}^2}$	$a_{Al_2O_3} = 0,9$		
7	$FeSi_{0,5}O_2 + MgO = MgSi_{0,5}O_2 + FeO$	-5,04	$a_{FeO} = \frac{a_{FeSi_{0,5}O_2} \cdot a_{MgO} \cdot 13,5}{a_{MgSi_{0,5}O_2}}$	$a_{FeO} = 10^{-1}$		
8	$FeSiO_3 + MgO = MgSiO_3 + FeO$	-2,64	$a_{FeO} = \frac{a_{FeSiO_3} \cdot a_{MgO} \cdot 4}{a_{MgSiO_3}}$	$a_{FeO} = 2 \cdot 10^{-2}$		

Величина активности при 700° С

№ п/п	Равновесие	$\Delta G^0(973^\circ \text{ К}),$ ккал/моль	Аналитическое выражение для $a_{\text{MeO}}$	Величина активности при 700° С		
				в оливиновом толеите	в граните	в нефелиновом слюдите
9	$\text{CaSiO}_3 = \text{CaO} + \text{SiO}_2$	21,5	$a_{\text{CaO}} = \frac{1,5 \cdot 10^{-5}}{a_{\text{SiO}_2}}$		$a_{\text{CaO}} < 1,5 \cdot 10^{-5}$	$a_{\text{CaO}} < 5 \cdot 10^{-5}$
10	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 = \text{Al}_2\text{SiO}_5 + \text{CaO} + \text{SiO}_2$	27,45	$a_{\text{CaO}} = \frac{3 \cdot 10^{-7} a_{\text{Ca}}^{\text{plg}}}{a_{\text{SiO}_2}}$		$a_{\text{CaO}} > 10^{-7}$	
11	$\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 = \text{Na}_2\text{O} + 2\text{SiO}_2$	62,7	$a_{\text{Na}_2\text{O}} = \frac{8 \cdot 10^{-15}}{a_{\text{SiO}_2}^2}$		$a_{\text{Na}_2\text{O}} < 8 \cdot 10^{-15}$	$a_{\text{Na}_2\text{O}} < 10^{-13}$
12	$\text{K}_2\text{SiO}_3 = \text{K}_2\text{O} + \text{SiO}_2$	62,1	$a_{\text{K}_2\text{O}} = \frac{10^{-14}}{a_{\text{SiO}_2}}$		$a_{\text{K}_2\text{O}} < 10^{-14}$	$a_{\text{K}_2\text{O}} < 4 \cdot 10^{-14}$
13	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + \text{K}_2\text{O} + 4\text{SiO}_2 =$ $= 2\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + \text{CaO}$	-63,14	$a_{\text{K}_2\text{O}} = \frac{(a_{\text{K}}^{\text{Afs}})^2 a_{\text{CaO}} \cdot 2 \cdot 10^{-19}}{a_{\text{CaO}}^{\text{plg}} \cdot a_{\text{SiO}_2}^4}$		$a_{\text{K}_2\text{O}} < 5 \cdot 10^{-24}$	$a_{\text{K}_2\text{O}} < 3 \cdot 10^{-21}$
14	$2\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 = \text{Al}_2\text{SiO}_5 + \text{Na}_2\text{O} +$ $+ 5\text{SiO}_2$	81,57	$a_{\text{Na}_2\text{O}} = \frac{5 \cdot 10^{-19} (a_{\text{Na}}^{\text{Afs}})^2}{a_{\text{SiO}_2}^5}$		$a_{\text{Na}_2\text{O}} > 4 \cdot 10^{-19}$	
15	$2\text{KAlSi}_3\text{O}_8 = \text{Al}_2\text{SiO}_5 + \text{K}_2\text{O} + 5\text{SiO}_2$	110,3	$a_{\text{K}_2\text{O}} = \frac{2 \cdot 10^{-25} (a_{\text{K}}^{\text{Afs}})^2}{a_{\text{SiO}_2}^5}$		$a_{\text{K}_2\text{O}} > 10^{-25}$	
16	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 = \text{Al}_2\text{SiO}_5$	-1,49	$a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{0,46}{a_{\text{SiO}_2}}$		$a_{\text{Al}_2\text{O}_3} > 0,46$	

№ п/п	Равновесие	$\Delta G^0(973^\circ \text{ К}),$ ккал/моль	Аналитическое выражение для $a_{\text{MeO}}$	Величина активности при $700^\circ \text{ С}$		
				в оливининовом толеите	в граните	в нефелиновом сиените
17	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 = \text{CaSiO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$	7,46	$a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{2 \cdot 10^{-2} (a_{\text{Ca}}^{plg})^2}{a_{\text{SiO}_2}}$		$a_{\text{Al}_2\text{O}_3} > 9 \cdot 10^{-3}$	$a_{\text{Al}_2\text{O}_3} > 3 \cdot 10^{-2}$
18	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 = \text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 + \text{Al}_2\text{O}_3 + 4\text{SiO}_2$	20,35	$a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{3 \cdot 10^{-5} (a_{\text{Na}}^{Afs})^2}{a_{\text{SiO}_2}^4}$		$a_{\text{Al}_2\text{O}_3} > 2 \cdot 10^{-5}$	$a_{\text{Al}_2\text{O}_3} > 4 \cdot 10^{-3}$
19	$2\text{KAlSi}_3\text{O}_8 = \text{K}_2\text{SiO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + 5\text{SiO}_2$	49,65	$a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{7 \cdot 10^{-12} (a_{\text{K}}^{Afs})^2}{a_{\text{SiO}_2}^5}$		$a_{\text{Al}_2\text{O}_3} > 4 \cdot 10^{-12}$	$a_{\text{Al}_2\text{O}_3} > 2 \cdot 10^{-9}$
20	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 = \text{NaAlSiO}_4 + 2\text{SiO}_2$	5,7	$a_{\text{SiO}_2} = \sqrt{\frac{a_{\text{Na}}^{Afs} \cdot 5 \cdot 10^{-2}}{a_{\text{Na}}^{Ne}}}$			$a_{\text{SiO}_2} = 0,3$
21	$2\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 = \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O} + 6\text{SiO}_2$	83	$a_{\text{Na}_2\text{O}} = \frac{2 \cdot 10^{-19} (a_{\text{Na}}^{Afs})^2}{a_{\text{SiO}_2}^6}$			$a_{\text{Na}_2\text{O}} > 4 \cdot 10^{-16}$
22	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 = \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + 2\text{SiO}_2$	28,65	$a_{\text{CaO}} = \frac{3 \cdot 10^{-7} \cdot a_{\text{Ca}}^{plg}}{a_{\text{SiO}_2}^2}$			$a_{\text{CaO}} > 10^{-6}$
23	$2\text{KAlSi}_3\text{O}_8 = \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{O} + 6\text{SiO}_2$	111,8	$a_{\text{K}_2\text{O}} > \frac{8,3 \cdot 10^{-26} (a_{\text{K}}^{Afs})^2}{a_{\text{SiO}_2}^6}$			$a_{\text{K}_2\text{O}} > 10^{-22}$
24	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 = \text{NaAlO}_2 + 3\text{SiO}_2$	19	$a_{\text{NaAlO}_2} = \frac{5 \cdot 10^{-5} \cdot a_{\text{Na}}^{Afs}}{a_{\text{SiO}_2}^3}$	$a_{\text{NaAlO}_2} = 9 \cdot 10^{-4}$	$a_{\text{NaAlO}_2} = 5 \cdot 10^{-5}$	$a_{\text{NaAlO}_2} = 2 \cdot 10^{-3}$

Активности остальных порообразующих окислов находим из рассмотрения констант равновесия реакций, данные для которых приведены в таблице (п. 2—8).

Точность подобных расчетов, конечно, не очень высока, но даже если предположить, что в отдельных случаях  $\Delta G^0$  реакций определено с ошибкой 20 ккал/моль (а возможность подобных ошибок не исключена, см.: Sommerfeld, 1967), то ошибка в определении абсолютных значений активностей составит приблизительно четыре порядка, что значительно меньше разброса значений активностей различных окислов. Это обстоятельство оправдывает целесообразность проведения описанных выше расчетов. Для сравнения активностей различных окислов одного минерального парагенезиса или одного окисла в различных породах точность подобных расчетов должна быть выше вследствие однотипности используемых реакций. В этих случаях можно, по-видимому, говорить об относительной погрешности в пределах одного — двух порядков.

### • Пределы активностей окисных компонентов в гранитах и нефелиновых сиенитах

Экспериментальные данные о термодинамических свойствах темноцветных минералов кислых и щелочных пород, к сожалению, в настоящее время отсутствуют. Это не позволяет рассчитать активности всех окисных компонентов в указанных породах. Можно, однако, с помощью описываемого ниже метода оценить пределы активностей компонентов силикатных минералов изверженных пород кислого и щелочного состава.

С этой целью оценим вначале активности минералов полевых шпатов гранитоидов. Средний состав плагиоклазов из гранитов и гранит-пегматитов отвечает  $An_{12,3}Ab_{81,1}Or_{6,6}$  (Чирвинский, 1953), откуда с помощью графика (см. фиг. 2) находим:  $a_{Na}^{Pl} = 0,88$ . Согласно диаграмме Ийямы (Ийяма, 1966), в равновесии с плагиоклазом такого состава при  $700^\circ C$  должен находиться щелочной полевой шпат  $Ab_{49}Or_{51}$ , откуда  $a_K^{Als} = 0,78$  (см. фиг. 1).

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

Поскольку в гранитоидах не встречается волластонит, верхний предел активности  $CaO$  определяется величиной  $a_{CaO}$  в парагенезисе волластонит + кварц. Эта величина рассчитывается с помощью константы равновесия реакции, приведенной в таблице (п. 9). Нижний предел  $a_{CaO}$  определяется из рассмотрения реакции 10 (см. таблицу), поскольку при более низких значениях  $a_{CaO}$  в ассоциации, содержащей плагиоклаз и кварц, должен появиться один из силикатов алюминия (кианит или силлиманит при  $700^\circ C$ ). При расчете по уравнению константы равновесия реакции 10 (см. таблицу)<sup>1</sup> использовалась приведенная выше величина активности анортитового минерала (0,88). Таким образом, расчеты, приведенные в п. 9 и 10 таблицы, показывают, что активность окиси кальция в гранитоидах должна лежать в следующем интервале:  $10^{-7} < a_{CaO} < 1,5 \cdot 10^{-5}$ .

Так как в гранитоидах (и вообще в природных горных породах) никогда не встречаются простые силикаты щелочей, верхние пределы активностей окислов щелочей можно было бы определить из рассмотрения реакций 11 и 12 (см. таблицу). Однако, принимая во внимание верхний предел  $a_{CaO}$ , вычисленный согласно уравнению константы равновесия 9 (см. таблицу) и зависимости между  $a_{CaO}$ ,  $a_{Na_2O}$  и  $a_{K_2O}$ , вытекающие из констант реакций и 4 и 13 (см. таблицу), можно найти более строгие ограничения для верх-

<sup>1</sup> Теплоты образования силикатов алюминия заимствованы из работы Холма и Клеппы (Holm, Kleppa, 1966).

них пределов активностей окислов щелочей. Нижние пределы  $a_{\text{Na}_2\text{O}}$  и  $a_{\text{K}_2\text{O}}$  находим из рассмотрения реакций 14 и 15, аналогичных реакции 10. Таким образом, значения активностей окислов щелочей в граните должны лежать в следующих интервалах:  $4 \cdot 10^{-19} < a_{\text{Na}_2\text{O}} < 2 \cdot 10^{-17}$ ;  $10^{-25} < a_{\text{K}_2\text{O}} < 5 \cdot 10^{-24}$ . Поскольку в гранитоидах силикаты алюминия, как правило, отсутствуют, верхний предел активности глинозема можно оценить, исходя из уравнения константы равновесия 16 (см. таблицу). Нижний предел этой величины можно найти, рассматривая реакции 17, 18 и 19 (см. таблицу). Как видно, наиболее строгое ограничение вытекает из константы равновесия реакции 17. Отсюда для активности глинозема в гранитах при  $700^\circ\text{C}$  устанавливаются следующие пределы:  $9 \cdot 10^{-3} < a_{\text{Al}_2\text{O}_3} < 5 \cdot 10^{-1}$ .

Для оценки пределов активностей компонентов нефелиновых сиенитов, как и для гранитов, были использованы средние составы полевых шпатов из сводки Н. П. Чирвинского (1953):  $An_{8,3}Ab_{83,1}Or_{8,6}$  и  $An_{4,6}Ab_{48,6}Or_{46,8}$ . Согласно диаграммам равновесий в системах  $(\text{Na}, \text{K})\text{AlSi}_3\text{O}_8 - (\text{Na}, \text{K})\text{Cl} \cdot aq$  (Iiyama, 1966) и  $(\text{Na}, \text{K})\text{AlSi}_3\text{O}_8 - (\text{Na}, \text{K})\text{Cl} \cdot aq$  (Debron, 1965) при  $700^\circ\text{C}$  в равновесии с щелочным полевым шпатом приведенного выше состава должен находиться нефелиновый твердый раствор состава  $Ne_{75}Ks_{25}$ . Отсюда с помощью графика фиг. 1, 2 и 4 можно получить следующие значения активностей компонентов полевых шпатов и нефелина:  $a^{Plg} = 0,38$ ;  $a_{\text{Na}}^{Als} = a_{\text{Na}}^{Plg} = 0,89$ ;  $a_{\text{K}}^{Als} = 0,77$ ;  $a_{\text{Na}}^{Ne} = 0,60$ ;  $a_{\text{K}}^{Ne} = 0,32$ . Теперь, используя значения  $a_{\text{Na}}^{Als}$  и  $a_{\text{Na}}^{Ne}$ , можно оценить активность кремнезема в нефелиновых сиенитах из рассмотрения равновесия 20 (см. таблицу). Дальнейшие расчеты предельных значений  $a_{\text{CaO}}$ ,  $a_{\text{Na}_2\text{O}}$ ,  $a_{\text{K}_2\text{O}}$ ,  $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  проводятся так же, как и для гранита, с помощью констант равновесий 4, 9, 11, 12, 13, 17, 18 и 19 (см. таблицу) с учетом  $a_{\text{SiO}_2} = 0,3$ , но поскольку силикаты алюминия неустойчивы в присутствии нефелина и вместо них в равновесии с последним может находиться корунд (Schairer, Bowen, 1947), в качестве верхнего предела  $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  принимается 1, а вместо реакций 10, 14, 15 рассматриваются константы равновесий 21, 22 и 23 (см. таблицу). Учитывая результаты подобных расчетов, находим следующие пределы активностей окисных компонентов нефелиновых сиенитов при  $700^\circ\text{C}$ :  $a_{\text{SiO}_2} = 0,3$ ;  $10^{-6} < a_{\text{CaO}} < 5 \cdot 10^{-5}$ ;  $4 \cdot 10^{-16} < a_{\text{Na}_2\text{O}} < 10^{-14}$ ;  $10^{-22} < a_{\text{K}_2\text{O}} < 3 \cdot 10^{-21}$ ;  $3 \cdot 10^{-2} < a_{\text{Al}_2\text{O}_3} < 1$ .

### Обсуждение результатов

И. А. Евтюхина, Л. Н. Когарко, Л. Л. Куни, В. И. Малкин и Л. Н. Рудченко (1967) рассчитали на основании полученных ими экспериментальных данных по измерениям ЭДС в силикатных расплавах системы  $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  активность окиси натрия при  $730^\circ\text{C}$  в упрощенном граните (эвтектика альбит — тридимит,  $a_{\text{Na}_2\text{O}} = 9 \cdot 10^{-15}$ ) и в упрощенном нефелиновом сиените (эвтектика альбит — нефелин  $a_{\text{Na}_2\text{O}} = 4 \cdot 10^{-13}$ ). Сопоставление этих величин с вычисленными в настоящей работе пределами  $a_{\text{Na}_2\text{O}}$  при  $700^\circ\text{C}$  в гранитах (*гр*) и нефелиновых сиенитах (*н. с.*) ( $4 \cdot 10^{-19} < a_{\text{Na}_2\text{O}}^{gp} < 2 \cdot 10^{-17}$  и  $4 \cdot 10^{-16} < a_{\text{Na}_2\text{O}}^{H.C} < 10^{-14}$ ) показывает, что расхождение между абсолютными значениями интересующих нас величин достигает трех-четырёх порядков. При этом следует учесть, что данные И. А. Евтюхиной и др. (1967) относятся к жидкой фазе, а мы оценивали активности для ассоциаций кристаллических минералов. Кроме того, наблюдающиеся расхождения могут быть связаны с принципиально различными экспериментальными данными, лежащими в основе расчетов и вычислений, проведенных в цитированной выше работе. В то же время можно отметить, что относительное возрастание  $a_{\text{Na}_2\text{O}}$  при переходе от гранитов к нефелиновым сиенитам согласуется в обоих случаях

в пределах одного-двух порядков. Это подтверждает применимость использованного нами расчетного метода для относительного сравнения активностей в различных типах пород.

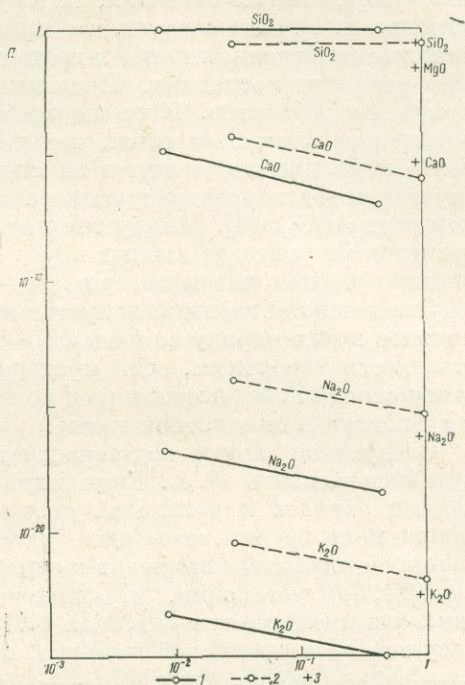
Результаты приведенных выше расчетов активностей окисных компонентов в оливиновом толеите, граните и нефелиновом сиените суммированы на графике фиг. 6. Из этого графика видно, что минимальным значениям  $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  в гранитах и нефелиновых сиенитах отвечают максимальные значения  $a_{\text{CaO}}$ ,  $a_{\text{Na}_2\text{O}}$  и  $a_{\text{K}_2\text{O}}$  и наоборот.

Максимальные значения  $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  и соответственно минимальные величины  $a_{\text{CaO}}$ ,  $a_{\text{Na}_2\text{O}}$  и  $a_{\text{K}_2\text{O}}$ , по-видимому, в отдельных случаях реализуются в природных гранитах, так как они отвечают, согласно реакциям 10, 14—16 (см. таблицу), появлению силикатов алюминия в ассоциации с кварцем и полевыми шпатами, а кианит и силлиманит описаны среди акцессорных минералов некоторых гранитоидов (Ляхович, 1967). Верхний предел активностей CaO, Na<sub>2</sub>O и K<sub>2</sub>O и соответственно нижний предел  $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  отвечают, согласно реакциям 4, 9, 13 и 17 (см. таблицу), появлению в ассоциации минералов гранита волластонита. Эти значения активностей в неизмененных гранитоидах, по-видимому, не реализуются, так как волластонит в них не встречается. Возможно, приближение к этим значениям активностей окисных компонентов осуществляется в скарнированных участках гранитоидов.

Наиболее низкие значения  $a_{\text{CaO}}$ ,  $a_{\text{Na}_2\text{O}}$  и  $a_{\text{K}_2\text{O}}$  и максимальное значение  $a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1$ , отвечающие правым концам пунктирных прямых на графике фиг. 5, характерны, по-видимому, для нефелиновых сиенитов плюмазитового ряда, в которых иногда присутствует корунд.

Что касается верхних пределов  $a_{\text{Na}_2\text{O}}$  и  $a_{\text{K}_2\text{O}}$  и нижнего предела  $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ , рассчитанных нами для нефелиновых сиенитов, то эти величины характеризуют только нефелиновые сиениты, содержание плагиоклаза, а в агпаитовых нефелиновых сиенитах, отличающихся резким пересыщением щелочами по отношению к алюминию и отсутствием плагиоклаза, активности щелочей могут, вероятно, принимать еще более высокие, а активность глинозема еще более низкие значения, чем это показано на фиг. 6.

Д. С. Коржинским (1936) установлено, что в подавляющем большинстве случаев наиболее подвижными компонентами в ходе метасоматических процессов являются K<sub>2</sub>O и Na<sub>2</sub>O. Это объясняется, по-видимому, участием в эндогенных процессах растворов сильных электролитов, в первую очередь хлоридов, обменные реакции которых с силикатными породами приводят при высоких температурах к преимущественному вхождению в раствор солей калия и натрия. Это подтверждается экспериментальными данными Бернхэма и Андерсона (цит. по Clark, 1966) и Ийямы, Виара и Сабатье (Iiyama et al., 1963). Из графика, приведенного на фиг. 6, видно, что активности окислов щелочей в оливиновом толеите несколько ниже,



Фиг. 6. Рассчитанные значения активностей окисных компонентов гранита (1), нефелинового сиенита (2) и оливинового толеита (3) при 700° С в зависимости от  $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ .

чем в нефелиновых сиенитах, но близки к верхним пределам  $a_{\text{Na}_2\text{O}}$  и  $a_{\text{K}_2\text{O}}$  в гранитах. Отсюда следует, что при вполне подвижном поведении щелочей на контакте основных пород и гранитоидов должны возникать подщелоченные разности последних. Подобные соотношения описаны для многих природных объектов. В то же время следует отметить, что при вполне подвижном поведении одних только щелочей появление сиенитов и тем более нефелиновых сиенитов за счет гранитов невозможно, так как эти группы пород характеризуются различными отношениями инертных компонентов  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ . Между тем появление сиенитов и даже нефелиновых сиенитов на контакте кислых пород с основными или ультраосновными отмечалось целым рядом авторов.

Это можно объяснить, допустив либо десиликацию кислых пород, либо привнос в них наряду со щелочами и глинозема. Последний случай представляется вероятным, если предполагать миграцию компонентов к контакту основных и кислых пород не в водном растворе, а в виде диффузионного потока в силикатной магне.

Следующие данные подтверждают это предположение. Предварительные эксперименты И. А. Евтюхиной и др. (1967) показали, что переносчиками зарядов в расплавах системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  являются не только ионы натрия, но и ионы алюминия, причем увеличение содержания двуокиси алюминия приводит к снижению чисел переноса натрия. Т. Ферланд (1966) установил, что понижение точки плавления кристаллических фаз кремнезема в системах  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8-\text{SiO}_2$  и  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8-\text{SiO}_2$  согласуется со структурной моделью, предполагающей замену в трехмерном каркасе тетраэдров  $\text{SiO}_4^{4-}$  на тетраэдры  $\text{AlO}_4^{5-}$  с одновременной компенсацией зарядов ионами щелочей. Данные Рейнольдс (Reynolds, 1936), изучавшей взаимодействие ксенолитов кварцитов с базальтовой магмой, показывают, что стекловатая фаза, появляющаяся на контакте кварцитов и основных пород, обогащается в первую очередь щелочами и алюминием. Все эти факты позволяют высказать предположение, что диффузионный поток щелочей в люмосиликатном расплаве может явиться причиной сопряженного потока алюминия. Поэтому для качественной оценки направления процессов с участием силикатной магмы на контакте кислых и основных пород можно воспользоваться расчетами активностей условных компонентов  $\text{NaAlO}_2$  и  $\text{KAlO}_2$ , объединяющих как щелочи, так и алюминий в четверной координации. Воспользуемся для этого константной равновесия 24 (см. таблицу). С учетом приведенных выше величин  $a_{\text{SiO}_2}$  и активности  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  в различных типах изверженных пород получаем: для оливинового толеита  $a_{\text{NaAlO}_2} = 9 \cdot 10^{-4}$ , а для гранита  $a_{\text{NaAlO}_2} = 5 \cdot 10^{-5}$  и для нефелинового сиенита  $a_{\text{NaAlO}_2} = 2 \cdot 10^{-3}$ . Эти расчеты, как и все предыдущие вычисления, относятся к ассоциациям кристаллических фаз, однако в первом приближении они могут характеризовать активности компонентов котектических и эвтектических расплавов, к которым приближается большинство природных магм, так как эти жидкости должны находиться в равновесии с соответствующими твердыми фазами при температурах, близких к солидусу. Так как  $a_{\text{NaAlO}_2}$  для оливинового толеита заметно выше, чем для гранита, и близка к значению  $a_{\text{NaAlO}_2}$  для нефелинового сиенита, то можно сделать вывод, что при сопряженной миграции Na и Al на контакте недосыщенных основных и кислых пород могут возникать породы сиенитового и нефелид-сиенитового состава. Соответствующие примеры для природных объектов можно найти в работах В. А. Жарикова (1960), Б. И. Омеляненко (1959, 1960), Л. Л. Перчука (1964), О. А. Богатикова (1966) и др.

Полученные нами данные позволяют также объяснить парадоксальное на первый взгляд явление, на которое Д. С. Коржинский многократно обращал внимание петрографов. Трансмагматические растворы, возникающие в подкорковых областях и первоначально находящиеся в равно-

веси с породами основного и ультраосновного состава, попадая в силикатные породы производят гранитизацию, т. е. вызывают фиксацию щелочей. Это как будто находится в противоречии с гораздо более низкими содержаниями щелочей в породах мантии по сравнению с земной корой. Однако приведенные выше расчеты, согласно которым в недосыщенных кремнекислотой основных породах активности щелочей несколько выше, чем в гранитоидах, и во всяком случае выше, чем в бедных кальцием метаморфических породах, подтверждают возможную связь явлений региональной гранитизации с инфильтрацией растворов, приходящих из мантии.

Для более детального анализа подобных процессов, кроме влияния химизма пород на активности компонентов, необходимо учесть смещение равновесий раствора с минералами в условиях градиента температур и давлений.

Настоящая работа выполнена в Лаборатории физико-химического эксперимента при высоких давлениях и температурах ИГЕМ АН СССР.

## ЛИТЕРАТУРА

- Богатиков О. А. Петрология и металлогения габбро-спенитовых комплексов Алтае-Саянской области. Изд-во «Наука», 1966.
- Евтюхина И. А., Козарко Л. П., Кулин Л. Л., Малкин В. И., Рудченко Л. Н. Кислотно-основные свойства некоторых алюмосиликатных расплавов — упрощенных аналогов горных пород. — Докл. АН СССР, 1967, 175, № 6.
- Жариков В. А. Магматическое замещение карбонатных толщ. — В кн. «Гранитоиднейсы». Киев, Изд-во АН УССР, 1960.
- Коржинский Д. С. Подвижность и инертность элементов при метасоматозе. — Изв. АН СССР, серия геол. 1936, № 1.
- Коржинский Д. С. Очерк метасоматических процессов. — В кн. «Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях». Изд-во АН СССР, 1953.
- Коржинский Д. С. Кислотность — щелочность как главный фактор магматических и послемагматических процессов. — В кн. «Магматизм и связь с ним полезных ископаемых». Госгеолтехиздат, 1960.
- Ляхович В. В. Акцессорные минералы в гранитоидах Советского Союза. Изд-во «Наука», 1967.
- Омельяненко Б. И. Возможные пути формирования щелочных магм в геосинклинальных областях (на примере Туркестано-Алая). — Изв. АН СССР, серия геол., 1959, № 12.
- Омельяненко Б. И. Роль процессов ассимиляции и контаминации в формировании щелочного массива Ходжа-Ачкан (Средняя Азия). — Труды ИГЕМ АН СССР, 1960, вып. 27.
- Перчук Л. Л. Физико-химическая петрология гранитоидных и щелочных интрузий Центрального Туркестано-Алая. Изд-во «Наука», 1964.
- Рябчиков И. Д. Новая диаграмма для двухполюсшпатового геологического термометра, построенная при помощи термодинамической обработки экспериментальных данных. — Докл. АН СССР, 1965, 165, № 3.
- Ферланд Т. Термодинамические свойства расплавленных солевых систем. — В кн. «Строение расплавленных солей». Изд-во «Мир», 1966.
- Чирвинский П. Н. Средний химический состав главных минералов изверженных, метаморфических и осадочных пород. Изд-во Харьковск. ун-та, 1953.
- Clark S. P. Solubilities. In: «Handbook of physical constants». — Mem. Geol. Soc. America, 1966, 97.
- Debron G. Contribution à l'étude des reactions d'échange des ions alcalins et alcalino-terreux dans les feldspathoïdes. — Bull. Soc. franc. Mineral. et cristallogr., 1965, 58, 69—96.
- Garrels R. M., Christ Ch. L. Solutions, minerals, and equilibria. N. Y., Harpers a. Row, 1965.
- Holm J. L., Kleppa O. J. The thermodynamic properties of the Al-silicates. — Amer. Mineralogist, 1966, 51, N 11—12.
- Iiyama J. T. Contribution a l'étude des equilibres sub-solidus du systeme ternaire orthose-albite-anorthite a l'aide des réactions d'échange d'ions Na-K au contact d'une solution hydrothermale. — Soc. franc. mineral. et cristallogr., 1966, 89, N 4.
- Iiyama J. T., Wyart J., Sabatier G. Équilibre des feldspaths alcalina et des plagioclases à 500, 600, 700 et 800° C sous une pression d'eau de 1000 bars. — C. r. Acad. sci. Paris, 1963, 256, N 24.
- Kretz R. Some application of thermodynamics to coexisting minerals of variable composition. Examples: orthopyroxene-clinopyroxene and orthopyroxene-garnet. — J. Geol., 1964, 69, N 4.

- Nafziger R. H., Muan A.* Equilibrium phase compositions and thermodynamic properties of olivines and pyroxenes in the system  $MgO - \langle FeO \rangle - SiO_2$ .— *Amer. Mineralogist*, 1967, 52, N 9/10.
- Orville P. M.* Alkali ion exchange between vapour and feldspar phase.— *Amer. J. Sci.*, 1963, 261, 201—237.
- Perchuk L. L., Ryabchikov I. D.* Mineral equilibria in the system nepheline-alkali feldspar-plagioclase and their petrological significance.— *J. Petrol.*, 1968, 9, N 1.
- Reynolds D. L.* Demonstration in petrogenesis from Kirolan Bay, Colonsay. The transfusion of quartzite.— *Mineral. Mag.*, 1936, 24.
- Robie R. A.* Thermodynamic properties of minerals. In: «Handbook of physical constants».— *Mem. Geol. Soc. America*, 1966, 97.
- Schairer J. F., Bowen N. L.* The system  $Na_2O - Al_2O_3 - SiO_2$ .— *Amer. J. Sci.*, 1947, 245, 196.
- Sommerfeld R. A.* A critical evaluation of the heats of formation of zoisite, muscovite, anorthite and orthoclase.— *J. Geol.*, 1967, 75, N 4.
- Wadsworth W. J., Stewart F. H., Rothstein A. T. V.* Cryptic layering in the Belhelvie intrusion, Aberdeenshire.— *Scot. J. Geol.*, 1966, 2, pt 1.
- Wyart J., Sabatier G.* Mobilité des ions alcalins et alcalino-terreux dans les feldspaths.— *Bull. Soc. franç. mineral. et cristallogr.*, 1956, 79, N 7/9.

Х. П. ЭЙГСТЕР

Университет Дж. Гопкинса, Балтимор, штат Мэриленд, США

## УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ДОКЕМБРИЙСКИХ ЖЕЛЕЗИСТЫХ ФОРМАЦИЙ

### Введение

Полосчатые железистые образования характерны для докембрийских площадей древних щитов во всем мире. Они отличаются характерными признаками от всех подобных осадков более поздних эпох. В них слои роговика перемежаются со слоями железистых минералов, главным образом гематита, магнетита, сидерита и гриналита или их метаморфических эквивалентов. Обычно эти слои имеют мощность 0,5—1 см, и каждый содержит еще более тонкие прослойки. Они фактически свободны от обломков и обычно бедны глиноземом, щелочными землями и щелочами. Относительно их происхождения накопилась обширная литература как вследствие их экономической значимости, так потому, что они представляют интересную геохимическую проблему. Великолепные недавние сводки принадлежат Джеймсу (James, 1966) и Говетту (Govett, 1966).

Создание модели осадконакопления в этом случае затруднительно; представляется, что только в докембрийский период имел место интенсивный процесс химического разделения и изменения состава пород. На мой взгляд, ни одна модель, которая уже была предложена, не объясняет все главные черты таких месторождений. Большинство гипотез исходит из сезонных изменений в ограниченных озерных или морских залежах, а некоторые из них столь «современны», что нас удивляет, почему не найдены четвертичные полосчатые железистые формации. Другие считают, что атмосфера и состав морей в докембрийский период резко отличались от современных. В этой статье мне хотелось бы обсудить предварительные идеи, которые могут прояснить спорные моменты, в особенности в связи с осаждением кремнезема.

Образование залежей роговиков всегда было трудной проблемой, в какой-то мере из-за отсутствия современных неорганических осадков кремнезема. Джеймс (James, 1966) решает эту проблему просто: кремнезем усваивается морскими организмами в ходе их сезонного роста. Такая точка зрения может быть верна для некоторых роговиков позднего докембрия, но ее трудно, по-видимому, подкрепить более древними примерами. Возможна и другая точка зрения. Я беру на себя смелость утверждать, что воды многих докембрийских озер были скорее карбонатно-бикарбонатно-натровыми, чем хлоридно-натровыми. Именно в таких средах наблюдается мощное осадконакопление кремнезема. Существует ряд причин, в силу которых щелочные воды были более типичны в докембрии, чем в последующие геологические эпохи.

### Роговики как продукты изменения магаднита и кенианта

Кремнезем очень редко осаждается из вод, не связанных с геотермами. Воды океана, озер и рек обычно содержат от 0,1 до 20 ppm SiO<sub>2</sub> (Krauskopf, 1959; Livingstone, 1963; Davis, 1964), в то время как растворимость аморфного кремнезема при 25°С лежит в пределах 110—140 ppm

(Morey et al., 1964). Хорошо документированный случай осаждения кремнезема был описан Петерсоном и фон дер Бошем (Peterson, Bosch 1965) в Австралии. Отложения представлены тонкими корками, вероятно, местного происхождения. Недавняя находка магадиита указывает на механизм химического осаждения слоистых роговиковых пластов. Магадиит  $\text{NaSi}_7\text{O}_{13}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  был обнаружен в оз. Магади, Кения (Eugster, 1967) в Алкали Вэлли, Орегон, и в графстве Тринити, Калифорния (Eugster et al., 1967). В Магади он образует пласт мощностью до 60 см в озерных отложениях плейстоцена (Baker, 1958). Он присутствует в каждой пачке пластов, и можно предполагать, что он распространен по всей площади (около 120 км<sup>2</sup>). Залежь состоит из отдельных прослоев мощностью 1—2 мм. Главные примеси — кальцит и органическое вещество. Магадиит — минерал со слоистой структурой, с большим межплоскостным расстоянием (15,4 Å) и химическим составом, необычным для природного силиката. Химические составы трех природных магадиитов приведены в табл. 1, а рентгеновский — в табл. 2. Магадиит при нагревании до 110°С, видимо, теряет воду, но его рентгенограмма остается неизменной. При обработке кислотами pH меньше 6 из него выщелачивается натрий, и он переходит в новую фазу  $6\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{SH})$  с другими рентгеновскими свойствами. Если (SH) взаимодействует с  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  или растворами NaOH, магадиит легко изменяется (см. табл. 1), и его состав очень близок к составу первоначального магадиита. Обмен типа  $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+$  хотя и сопровождается перестройкой структуры, но, он видимо, обратим. Магадиит синтезирован Маккулохом (McCulloch, 1952) и Иллером (Iler, 1964) из натрово-силикатных растворов при 110°С.

В ряде мест слой магадиита в оз. Магади содержит крепкие обособленные конкреции длиной до 10 см. Ядро этих конкреций представляет собой ленточный роговик, а роговик, в свою очередь, окружен кенияитом

Таблица 1  
Химические составы (в вес. %) магадиита, кенияита и гидрата кремнезема

Оксиды	1	2	3	4	5	6	7
SiO <sub>2</sub>	77,62	77,78	76,73	78,0	78,79	83,50	92,70
TiO <sub>2</sub>	0,06	—	0,01	—	0,03	0,02	0,04
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,79	0,20	0,18	—	0,50	0,22	0,52
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,55	0,12	0,06	—	0,12	0,09	0,34
MnO	0,01	<0,01	—	—	<0,01	Сл.	<0,01
MgO	0,26	0,44	1,55	—	0,5	0,04	0,10
CaO	0,14	0,12	0,31	—	0,14	0,11	0,16
Na <sub>2</sub> O	5,55	5,74	5,82	5,9	5,55	3,96	0,20
K <sub>2</sub> O	0,35	0,10	0,12	—	0,16	0,04	0,22
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	5,28	5,96	4,59	16,1	5,20	4,90	4,74
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	9,32	9,46	9,39		5,65	7,10	0,86

Мольные доли

Na	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	0,024
Si	7,216	6,982	6,799	6,818	7,350	10,873	6,000
OH	3,275	3,572	2,714	4,694	3,225	4,257	2,046
H <sub>2</sub> O	2,890	2,832	2,775		2,992	3,083	0,186

1—5—магадиит: 1 — оз. Магади, 2 — Орегон, 3 — Калифорния, 4 — синтезированный, 5 — измененный, 6 — кенияит, Магади; 7 — SH.

1, 5, 6, 7 — по Эйгстеру (Eugster, 1967); 2, 3 — по Эйгстеру и др. (Eugster et al., 1967); 4 — по Маккулоху (McCulloch, 1952).

Таблица 2

Рентгенограммы (только сильные отражения) и параметры элементарных ячеек магадита, кеннаита и  $6\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Полные рентгенограммы см. Eugster, 1967. Параметры ячеек по McAtee et al. (in prep.)

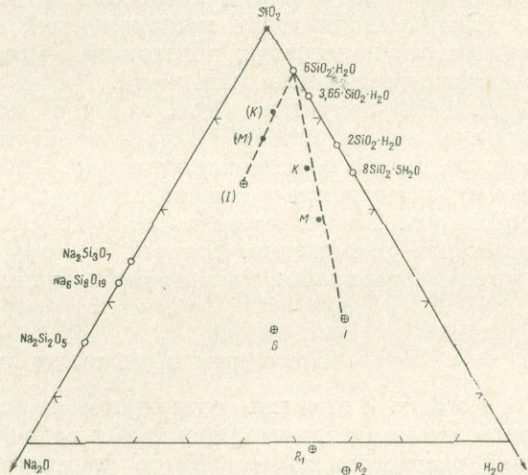
Магадит		Кеннаит		$6\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$		Магадит		Кеннаит		$6\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	
<i>d</i> , Å	<i>I</i>	<i>d</i> , Å	<i>I</i>	<i>d</i> , Å	<i>I</i>	<i>d</i> , Å	<i>I</i>	<i>d</i> , Å	<i>I</i>	<i>d</i> , Å	<i>I</i>
15,41	100	19,68	100	13,61	100	3,30	35	3,43	85	3,57	30
5,18	19	9,93	50	7,33	35	3,20	10	3,32	45	3,43	70
5,01	16	5,44	12	6,86	45	3,15	50	3,20	55	3,26	10
4,46	18	4,97	35	6,13	12	$a_0 = 14,42 \text{ \AA}$		$a_0 = 15,59 \text{ \AA}$			
3,63	10	4,69	28	4,70	25	$b_0 = 6,88 \text{ \AA}$		$b_0 = 7,27 \text{ \AA}$			
3,54	12	3,64	20	4,12	35	$c_0 = 15,87 \text{ \AA}$		$c_0 = 19,78 \text{ \AA}$			
3,44	80	3,52	22	3,66	30	$\beta = 84^\circ 44'$		$\beta = 84^\circ 6'$			

$\text{NaSi}_{11}\text{O}_{20} \cdot 5(\text{OH})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , другим слоистым натриевым силикатом со свойствами, похожими на свойства магадита (см. табл. 1 и 2). Кеннаит тоже теряет натрий под воздействием кислот.

Составы магадита, кеннаита, SH и других синтетических фаз в системе  $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$  нанесены на фиг. 1. Маккулох (McCulloch, 1952) и Илер (Iler, 1964) также синтезировали фазу состава  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 8\text{SiO}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

Фиг. 1. Минеральные фазы (черные кружки) и синтетические смеси (светлые кружки) в системе  $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$  (в вес. %)

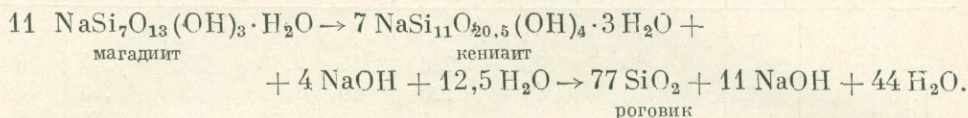
К, М — кеннаит и магадит при  $25^\circ\text{C}$ ; (К), (М) — те же минералы при  $110^\circ\text{C}$ ; I —  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 8\text{SiO}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ; (I) —  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 8\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; B —  $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 13\text{SiO}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ ; R<sub>1</sub> —  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ; R<sub>2</sub> —  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



(или  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 8\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  при  $110^\circ\text{C}$ ) и нашли, что натрий может быть удален при обработке кислотами. Идя этим путем, Илер получил фазу приблизительного состава  $3,65\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Бэкер с сотрудниками (Baker et al., 1950) описал соединение состава  $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 13\text{SiO}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ . Роу с сотрудниками (Rowe et al., 1967) исследовал фазовые соотношения между  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  и гидратами  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ . Джемисон (Jamieson, 1967) и П. П. Будников и М. А. Матвеев (1956) привели данные для  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ , Лебо и Водтцке (Liebau, 1964; Wodtcke, Liebau, 1965) — для  $2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Открытием соединения  $2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  мы, очевидно, обязаны Лотермосеру (Lottermoser, 1908), а Шварц и Меннер (Schwarz, Menner, 1924) получили его из  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  обработкой кислотой. Способность к обмену  $\text{Na}^+$  на  $\text{H}_3\text{O}^+$  широко распространена среди этих натриевых филлосиликатов. Вэй и Колт (Wey, Kalt, 1967) наблюдали сходное поведение для калиевых силикатов. Пабст (Pabst, 1958)

получил смесь состава  $8\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  кислотной обработкой гиллеспита  $\text{BaFeSi}_4\text{O}_{10}$ .

Залегание роговиковых включений, обрамленных кениаитом в магадитовых пластах, указывает, что натрий может быть удален не только кислотами, но также грунтовыми водами. Очевидно, магадит устойчив лишь в водах с высоким рН, из которых он выпадает. Если его последовательно подвергать воздействию более разбавленных вод, он превратится в роговик по следующим схематическим реакциям:



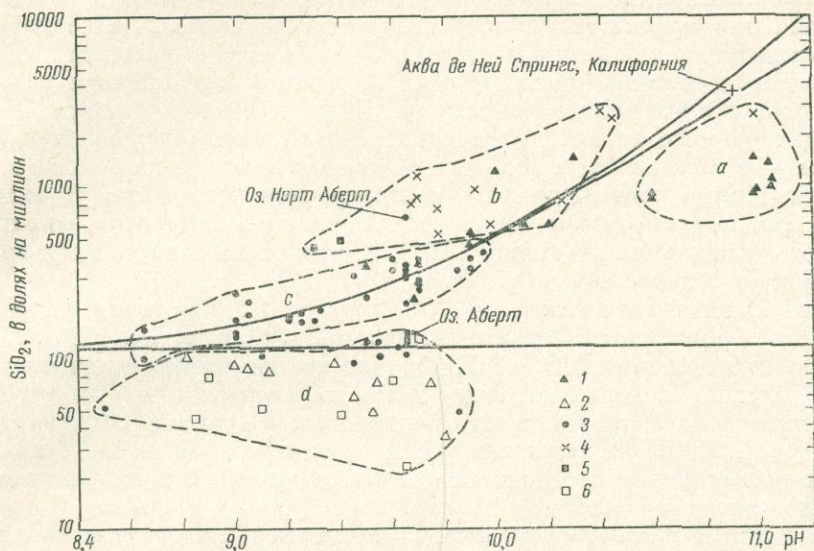
Эту точку зрения подтверждают наблюдения, сделанные Хэем (Hay, 1968) в отложениях оз. Олдуэй Джордж. Хэй считает, что богатые и характерно очерченные роговиковые включения, найденные в некоторых горизонтах, должны образовываться из магадита.

Если это верно, то магадит и кениаит не сохранились бы в более древних месторождениях, и магадитовые залежи, такие как на оз. Магади, превратились бы в залежи полосчатого роговика. Это превращение слишком медленно для осуществления в лаборатории при величинах рН 7 и больше. Но оно может быть завершено в течение плейстоцена. Кинетика будет зависеть, конечно, от количества и состава просвечивающихся вод. Единственная возможная промежуточная фаза — это кениаит, потому что кристаллические гидраты кремнезема, такие как  $6\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , вероятно, устойчивы только в кислотной среде.

Если магадитовые месторождения определенно являются предшественниками полосчатых роговиковых месторождений, будет важно понять механизм осаждения магадита. Иллер (Iler, 1964) и Маккулох (Macculloch, 1952) получили смесь, которая может превратиться в магадит, за две-три недели при  $100^\circ\text{C}$  из концентрированных натриево-кремнеземистых растворов подходящего состава. Природный магадит преимущественно осаждается при комнатной температуре из менее концентрированных растворов. Тем не менее такие воды должны иметь необычно высокое содержание кремнезема. Джоунс с сотрудниками (Jones et al., 1967) обсудили содержания кремнезема в таких щелочных соляных растворах.

### Кремнезем в щелочных соляных растворах

На фиг. 2 показано содержание кремнезема и величины рН щелочных рассолов для ряда изолированных водоемов в США и Африке. Возрастающая растворимость аморфного кремнезема при высоких величинах рН была обоснована Мори с сотрудниками (Morey et al., 1964), Лагерстромом и Ингри (Langerstrom, 1959; Ingri, 1959). Солидусы на фиг. 2 были вычислены из равновесных постоянных Лагерстрома для  $25^\circ\text{C}$ . Горизонтальная линия относится к  $\text{Si}(\text{OH})_4$ , а другие две кривые — к  $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$  и  $\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$  (соответственно нижняя и верхняя). Очевидно, возрастающая растворимость обусловлена полимеризацией при высоком рН. Соляные растворы, содержащие от 6 до 35% растворенных твердых веществ, показанные на фиг. 2, относятся к четырем площадям: оз. Магади, Кения; водоем оз. Аберт и Алкали Вэлли, Орегон; Дип Спрингс Вэлли, Калифорния. Соответственно выделяются четыре группы: а) концентрированные растворы с соляными отложениями, преимущественно  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; б) растворы открытых прудов и озер; в) растворы промежуточной концентрации, содержащие соляные илы, богатые силикатами; д) проточные растворы ручьев, рек и более разбавленные промежуточные воды. Очевидно,



Фиг. 2. Кремнезем в растворе в зависимости от рН. Три сплошные линии (сольдусы) соответствуют: нижняя — соединению  $\text{Si}(\text{OH})_4$ , средняя  $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$  и верхняя —  $\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$  а, в, с и d — см. объяснения в тексте

Регионы: 1—2 оз. Магади, Кения (1 — воды озера, 2 — источники); 3 — бассейн оз. Аберт, Орегон; 4 — Алкали Вэлли, Орегон; 5—6 — Дин Спрингс Вэлли, Калифорния (5 — закрытые водоемы, 6 — озера и водосборные бассейны) по Джоунсу и др. (Jones et al., 1967)

содержание кремнезема в этих соляных растворах намного выше, чем в других негеотермальных водах, наивысшая измеренная величина 2700 ppm. Это соответствует роговиковому слою мощностью около 1,5 мм на 1 м соляного раствора. Следовательно, из щелочных соляных растворов могут откладываться значительные количества кремния.

Содержание кремнезема в этих соляных растворах, вероятно, обусловлено концентрацией в результате испарения.  $\text{Na}^+$  и  $\text{Co}_3^{2-}$  преобладают в этих водах, и испарение обязательно ведет к возрастанию рН. Фактор испарения, по крайней мере 10 000, необходим для получения концентрированных соляных растворов из нормальных разбавленных вод источников в областях распространения гранитов, таких, как описанные Фетом и сотрудниками (Feth et al., 1964) в Сьерра-Неваде (Калифорнийский батолит). Гаррельс и Маккензи (Garrels, MacKenzie, 1967) показали, что испарение таких вод должно привести к соляным растворам с высоким рН. Среднее содержание кремнезема кратковременных потоков Сьерры-Невады (Feth et al., 1964) составляет 16,4 ppm. Лишь очень небольшая часть этого первоначального содержания кремнезема должна остаться в воде в течение концентрационных циклов. Следовательно, конечные содержания кремнезема регулируются растворимостью кремнезема скорее, чем начальными содержаниями. На фиг. 2 показано, что многие из щелочных соляных растворов близки к насыщению аморфным кремнеземом, тогда как проточные воды (группа d) отчетливо недосыщены аморфным кремнеземом и пересыщены кварцем. Некоторые из наиболее щелочных соляных растворов слабо недосыщены аморфным кремнеземом, возможно, потому, что очень высокие величины рН были достигнуты в результате фракциональной кристаллизации троны и конечного расщепления в  $\text{HCO}_3^-$ , а не за счет концентрации в результате одного испарения (группа a). Открытые водоемные соляные растворы (группа в) близки или чуть выше на-

сыщения в отношении аморфного кремнезема. Зарождение кристаллов кремнезема или силикатов, по-видимому, идет медленнее, чем испарение в некоторых случаях. Соляные растворы в контакте с соляными илами, содержащие богатые силикаты (группа *c*), расположены вблизи насыщения в отношении аморфного кремнезема. Более высокие величины  $\text{SiO}_2$  — в образцах донного осадка вблизи поверхности вода (ил); более низкие величины — в межзерновых соляных растворах в осадке на большей глубине. Эти данные подтверждают, что внутреннее равновесие устанавливается в отношении аморфного поверхностного слоя силикатов, как предполагалось Волластом (Wollast, 1967). Последующая перекристаллизация понижает содержание кремнезема  $\text{SiO}_2$ .

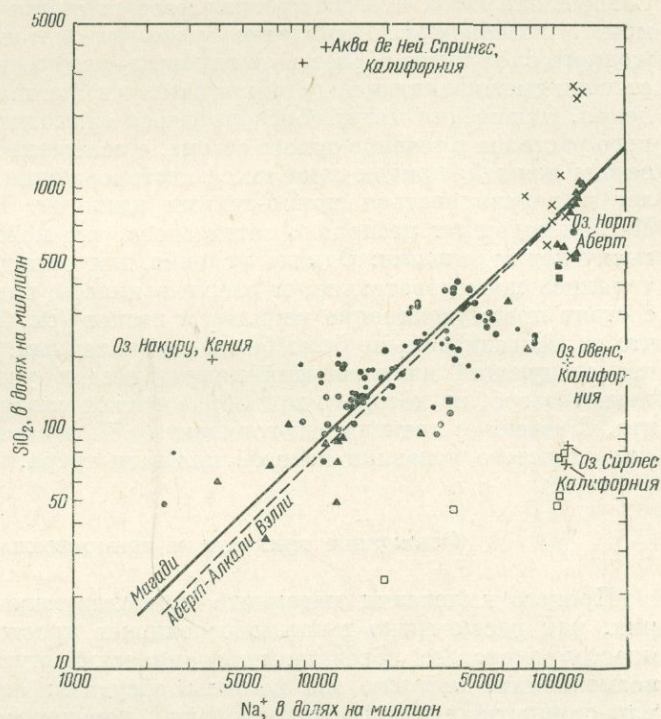
Точка, обозначенная «Аква де Ней Спрингс, Калифорния», на фиг. 2 из источника, описанного Фетом и сотрудниками (Feth et al., 1960), также имеет высокие величины  $\text{SiO}_2$  и рН. Однако это не натриево-карбонатный соляной раствор, и, вероятно, содержание кремнезема в нем не обусловлено концентрацией в результате испарения. Барнес с сотрудниками (Barnes et al., 1967) изучили щелочные источники (рН до 11,7), предположительно связанные с серпентинизацией, но содержания кремнезема в них очень низки ( $\sim 5$  ppm).

Если соляные растворы (см. фиг. 2) действительно достигли своих содержаний кремнезема концентрацией в результате испарения, то другие составляющие должны также показывать соответствующее увеличение. На фиг. 3 показана зависимость содержания натрия от кремнезема, а на фиг. 4 — связь общего содержания  $\text{CO}_2$  с кремнеземом. Большинство точек расположено вблизи прямой линии с наклоном около  $45^\circ$ , как вычислено путем простой регрессии. Анализ был выполнен отдельно для данных оз. Магади и долины Аберт-Алкали с очень малой разницей в результатах (см. фиг. 3). Наибольший разброс отмечается для наименьших концентраций. Эти воды — в основном проточные источники, они не подвергались испарению. Диаграмма фиг. 3 указывает, что натриевое обогащение не превышает 130 000 ppm, соответствуя насыщению в отношении троны в этих водах. Среднее содержание кремнезема тогда достигло бы почти 1000 ppm. Значительное обогащение сверх этой величины (до 2700 ppm), вероятно, зависит от фракциональной кристаллизации троны. Данные по другим озерам со сходными содержаниями натрия, такие, как Оуэнс и Сирлес, Калифорния, приведены на фиг. 3. Содержание кремнезема в них намного ниже; они содержат много сульфата и хлорида в доавлении к карбонату и бикарбонату, и не достигают высоких величин рН, необходимых для сохранения больших количеств кремнезема в растворе.

Концентрация путем испарения, кажется, объясняет данные, представленные на фиг. 2, 3 и 4. Следовательно, мы можем ожидать, что все натриевые карбонатные соляные растворы, которые были образованы в результате испарения, будут иметь высокие содержания кремнезема. Это будет верно, если даже первоначальные воды содержали необычно мало кремнезема, так как конечные содержания кремнезема регулируются преимущественно растворимостью аморфного  $\text{SiO}_2$ . Количество кремнезема, отложенного в таких соляных растворах, существенно. Отмеченная зависимость рН от содержания кремнезема этих соляных растворов обеспечивает очень простой механизм, посредством которого кремнезем может быть осажден. Так как рН является прямой функцией концентрации, простое разбавление более свежими водами может вести к пересыщению в отношении кремнезема. Необходимо, однако, чтобы не случилось внезапного смешивания более свежих вод и соляных растворов, из-за чего рН и содержание кремнезема понизятся одновременно, просто изменив цикл концентрации. Из-за различий в удельном весе более вероятно, что стратифицированное озеро образуется с устойчивой поверхностью между эпилимнием и гиполимнием (epilimnion and hypolimnion). Возможно, что

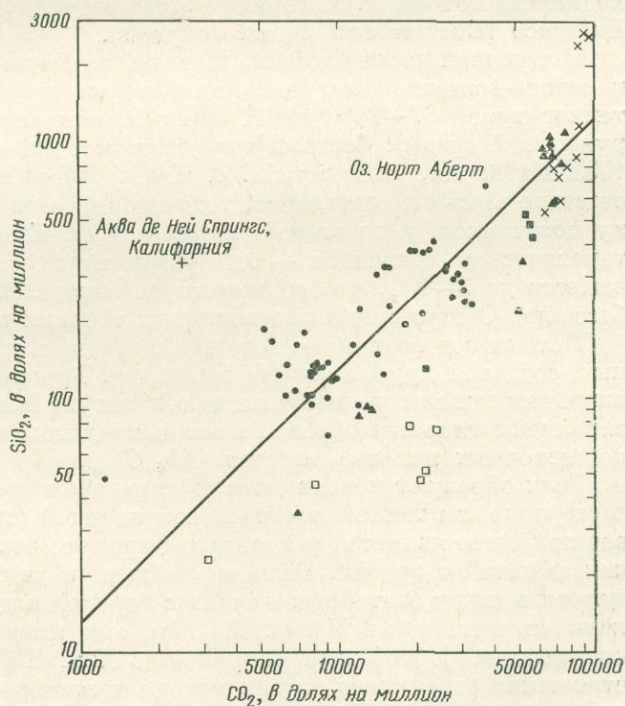
Фиг. 3. Зависимость концентраций  $\text{SiO}_2$  от содержания  $\text{Na}^+$  в щелочных солевых растворах из Кении, Орегона и Калифорнии. Пунктирная линия была рассчитана для Аберт-Алкали Вэлли  $\nabla$  и сплошная — для Магади. Малые точки соответствуют образцам, для которых не определены pH и  $\text{CO}_2$  (Jones et al., 1967)

Обозначения те же, что и на фиг. 2



Фиг. 4. Зависимость содержания кремнезема от  $\text{CO}_2$  для щелочных солевых растворов, по Джоунсу и сотр. (Jones et al., 1967)

Обозначения те же, что и на фиг. 2



рядом с этой поверхностью начнется осаждение кремнезема, может быть, в результате понижения рН, обусловленного биогенно полученным  $\text{CO}_2$ . Совершенно ясно, что осажденная фаза является не аморфным кремнеземом, а *магадитом*. Выпадение будет широкоозерным, а мощность отложенного слоя будет зависеть от глубины нахождения соляного раствора, степени смешивания между эпилимнием и гиполимнием и кинетики осаждения. Отложения могут образовываться ежегодно, с аккумуляцией соляного раствора в течение сухого сезона, а осаждение магадита — в течение сезона дождей, причем одно такое месторождение может развиваться ряд лет и регулироваться мокро-сухими циклами. Пласт магадита в оз. Магади содержит несколько сотен слоев, что может явиться результатом тысяч лет отложения. Однако условия для осаждения магадита не повторялись последовательно, и озерные пласты над горизонтом магадита состоят преимущественно из илов и песков (см. Baker, 1958), указывая, что оз. Магади раньше было более разбавленным. Мы можем утверждать, что следующей пльвиальный период создал устойчивое стратифицированное озеро, из которого мог образоваться следующий горизонт магадита. С течением времени эти горизонты были затем превращены в пласты слоистого роговика на всей площади озера.

### Осаждение силиката и кремнеземных гелей

Процесс выделения магадита и последующего выщелачивания натрия, как рассмотрено выше, обеспечивает простой механизм получения пластов слоистого роговика неорганическим путем. Существует другая возможность, которую мы должны обсудить: осаждение кремнеземных или силикатных гелей и последующая перекристаллизация. Опять-таки, натриевые карбонатные озера, и в особенности оз. Магади, являются подходящими моделями. Материалы этого раздела взяты из статьи Эйгстера и Джоунса (Eugster and Jones, in press).

В северной части бассейна Магади, особенно на севере Малого Магади и северо-восточной лагуны, выходит ряд щелочных горячих потоков с температурой 67—85°C и рН около 9 (измеренного при температуре окружающей среды). Составы трех этих источников, проанализированные в 1932 и 1966 гг., даны в табл. 3. Что касается всех компонентов, то соответствие здесь замечательное, хотя иногда можно определить только группу источников, а не отдельные источники. Единственная очевидная систематическая тенденция — это увеличение общего количества твердых веществ до 3—9%, что соответствует определенному количеству солей в бассейне. Общая сумма растворенных твердых веществ около 30 000 ppm.

Потоки вод возникают в толще щелочных трахитовых лав или вблизи них, создавая крутые откосы бассейнов. Горячие воды текут через аллювиальные каналы по направлению к лагуне Малого Магади. Эти каналы заполнены главным образом илом и трахитовым песком, преимущественно щелочных полевых шпатов ( $\text{Ab}_{60}\text{Or}_{40}$ ).

Гели образуют поверхностные отложения мощностью до 5 см, которые часто покрыты тонкой водорослевой пленкой (см. фиг. 2). Это водорослевое покрытие является результатом прямого осаждения гелей и действует как защита от эрозии. Гели не найдены в движущихся водах, но образуются в почти застойных прудах с горячей водой на берегах впадающих каналов, или, как в Малом Магади, они могут временами распространяться и на берег озера шириной до 30 м. Вблизи некоторых потоков отложение ограничено устьем потока и площадью, непосредственно примыкающей к нему. На высокой почве гели могут быть покрыты выветрившейся корой натриевых карбонатно-бикарбонатных минералов. Консистенция гелей отличается от консистенции мягкого, растворенного в воде

Таблица 3

Результаты анализов термальных вод на территории оз. Магади. Места отбора проб 1966 г. см. на фиг. 1, а проб 1932 г.—у Бейкера (Baker, 1958)

Компоненты	Обр. 48, 1966г. ≈ обр. S = =21 1932 г.		Обр. 62, 1966г. ≈ обр. S = =19, 1932		Обр. 14, 1966г. ≈ обр. S = =20, 1932	
Li	1,0	—	1,0	—	1,2	—
Na	12,800	11,576	11,100	11,042	12,600	12,203
K	199	—	199	—	239	—
Ca	0,0	—	0,0	—	0,0	—
Mg	0,0	—	0,0	—	0,0	—
Al	0,79(0,70)*	—	0,36(0,41)	—	0,71(0,41)	—
SiO <sub>2</sub>	92	—	90	—	91	—
HCO <sub>3</sub>	15,800	14,998	12,400	12,311	15,600	14,926
CO <sub>3</sub>	3,220	2,757	3,710	3,368	3,540	3,340
SO <sub>4</sub>	155	149	176	162	147	169
F	156	127	144	127	162	149
Cl	6,020	5,532	5,240	5,108	5,950	5,793
Br	115	—	158	—	70	—
PO <sub>4</sub>	9,2	—	10	—	11	—
B	8,8	—	8,3	—	8,8	—
Сумма твердого вещества, <i>ppm</i>	30 500	27 630	26 600	25 690	30 400	29 130
T, °C	70,5	67	82,5	81,5	81	81
pH	8,98	—	9,13	—	9,05	—
Аналитик	С. Рейтиг	Дж. Сте- ванс	С. Рейтиг	Дж. Сте- ванс	С. Рейтиг	Дж. Сте- ванс

\* Весовой анализ; содержания Al, данные в скобках, определены флюорометрически Д. Д. Дональдсоном.

желатина, и они очень сходны по структуре с веществом из Гавай, описанным Петерсоном (Patterson, 1964). Гели обычно содержат значительные количества органического материала, так же, как обломочного песка и ила затвердевшего аллювиального осадка, на котором они отложены. Состав гелей, очищенных различными путями, приведен в табл. 4.

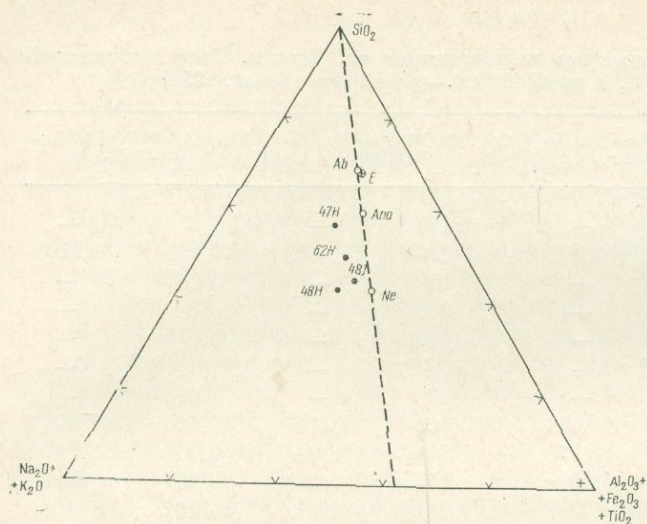
Таблица 4

Результаты химических анализов очищенных гелей, площадь Магади

Окислы	M47H	M48J	M48H	M62H	Окислы	M47H	M48J	M48H	M62H
	SiO <sub>2</sub>	15,60	15,24	35,01		43,35	Na <sub>2</sub> O	4,55	7,06
TiO <sub>2</sub>	0,30	0,50	0,72	0,70	K <sub>2</sub> O	1,47	1,33	3,29	3,67
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,28	6,97	18,94	17,65	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	(43,93)	—	—	2,10
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	—	—	—	H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	8,07	14,56	3,34	1,90
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,79	4,45	5,70	6,23	П. п. п., 900 °C	61,63	45,94	2,34	(2,28)
MgO	0,47	1,13	1,25	1,14	Сумма	98,73	99,21	94,95	96,75
CaO	0,57	1,73	4,24	2,85					

Аналитик О. фон Кнорринг.

Обработка проб; M47H — разделение в тяжелых жидкостях и высушивание при 110 °C; M48H, M62H — разделение в тяжелых жидкостях и прокалывание при 600 °C; M48J — фракция <2 μ обработана 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и высушена при 60 °C.



Фиг. 5. Безводные смеси (в вес. %) четырех гелей: М47Н, М48Н, М48J и М62Н (см. табл. 4)

Ab — альбит; Ana — анальцит; Ne — нефелин; E — щелочной трахит по Бейкеру (Baker, 1958). Объяснения в тексте

Высокая потеря при прокаливании обр. М47Н и М48J показывает, что в этих образцах все еще присутствует много органического материала. Главными составляющими всех этих гелей являются кремнезем, алюминий и сода. Результаты анализов, пересчитанные на безводное вещество, приводятся в табл. 5. Включен анализ щелочного трахита из района Магади,

Таблица 5

Пересчитанные безводные составы очищенных гелей района оз. Магади, Кения. Включен анализ трахита (E) по Бейкеру (Baker, 1968) образца, отобранного в 1 км западнее северного конца Малого Магади

Окислы	М47Н	М48I	М48Н	М62Н	Е
SiO <sub>2</sub>	53,74	40,14	39,22	46,74	63,81
TiO <sub>2</sub>	1,03	1,29	,81	,75	0,69
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,30	18,00	21,22	19,03	14,34
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	—	—	—	—
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,61	11,50	6,38	6,72	6,39
FeO	—	—	—	—	—
MgO	1,62	2,92	1,40	1,23	0,57
CaO	1,96	4,47	4,75	3,07	0,40
Na <sub>2</sub> O	15,67	18,24	22,54	18,50	5,67
KO <sub>2</sub>	5,06	3,44	3,69	3,96	5,12
Сумма	99,99	100,00	100,01	100,01	99,66 (H <sub>2</sub> O—2,67%)

ближайшего к месторождению гелей. Анализы нанесены на диаграмму (Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O) — (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + TiO<sub>2</sub>) — SiO<sub>2</sub> (фиг. 5). В безводных гелях эти компоненты составляют 90—95%. Их составы лежат на натриевой стороне кремнезем-альбит-анальцимовой конноды; спроектированные из щелочного угла, они падают в интервал между нефелином и безводным составом анальцима. Анализ обр. 47Н показывает, что он содержит обломочный материал, часть которого может быть распознана оптическими и рентгеновскими методами.

Гели могут образоваться двумя способами: выделение из вод источника при охлаждении или взаимодействие вод источников с богатыми поле-

вым шпатом трахитовыми обломками. Все наблюдения, накопленные до сих пор, указывают на этот последний механизм. Наиболее показательными являются данные по содержанию кремнезема и алюминия, так как прямое осаждение гелей при охлаждении потребовало бы пересыщения в отношении к обоим компонентам. Содержания аморфного кремнезема ниже уровня насыщения и много ниже содержаний для типичных соляных растворов в оз. Магади; анализы алюминия флюорометрическими и гравиметрическими методами дают величины меньше 1 ppm. Поэтому кремнезем и алюминий, содержащиеся в гелях, возможно, образуются в результате разложения трахитовых обломков. Большая часть натрия привносится водами источника, хотя остальное его количество, а также весь калий должны извлекаться из трахитового материала. Главное различие между трахитовым составом и составом чистейших гелей — содержание кремнезема, что указывает на значительную эволюцию  $\text{SiO}_2$  в процессе превращения. Этот процесс может быть представлен в упрощенной форме: трахитовые обломки +  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в воде  $\rightarrow$  гель +  $\text{SiO}_2$  в озере. Если мы допустим, что весь алюминий, присутствующий в трахитовых обломках, остается в геле, мы сможем вывести баланс превращения (см. табл. 6).

Таблица 6

Баланс перехода 100 г трахита. Пересчитано из анализов Бейкера (Baker, 1958) в безводный гель

Оксиды	Трахит	Гель безводный		Наличие в источнике (+) или потеря при стоке (-)	
		M48J	M48H	48J	48H
$\text{SiO}_2$	66,94	33,54	27,80	-33,40	-39,14
$\text{Al}_2\text{O}_3$	15,04	15,04	15,04	---	---
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	6,70	9,61	4,52	+2,91	-2,18
$\text{Na}_2\text{O}$	5,95	15,24	15,98	+9,29	+10,03
$\text{K}_2\text{O}$	5,37	2,87	2,61	-2,50	-2,76
Сумма	100,00	76,30	65,95	-23,70	-34,06

Составы обр. M48H и M48J были пересчитаны в предположении, что перенос алюминия в процессе растворения трахита незначителен.

Реакция 100 г трахитовых обломков с водами потока дает 65—75 г безводного геля и высвобождает около 35 г  $\text{SiO}_2$  в озерные соляные растворы. В процессе этого более 9 г  $\text{Na}_2\text{O}$  поставляются водами потока. Предполагается, что основная масса железа остается в геле (табл. 6).

Трудно определить время, требуемое для образования гелей, но оно должно быть довольно малым. Скопления геля были найдены только на поверхности аллювия, а выработки глубиной от 3 до 6 футов не обнаруживали более старых отложений геля. Поэтому большинство отложений, возможно, сезонны и защищены недостаточно для того, чтобы сохраняться во время наводнений в дождливые сезоны. Горячие потоки повсеместно распространены в бассейне Магади, но отложения геля образуются только на севере Малого Магади и в северо-восточной лагуне; возможно, это связано с температурой, поскольку потоки из какого-либо другого места бассейна значительно прохладнее (33—48°C) и это может препятствовать аккумуляции гелей.

Если допустим, что отложения гелей смываются в озеро во время наводнения и что новые гели возникают на тех же площадях, то может образоваться значительное скопление геля. Этот материал может включаться в озерные пласты и фактически будет кристаллизоваться в цеолиты, осо-

бенно в анальцим. Залежи анальцима такого типа в окружающих породах были описаны Бредли (Bradley, 1929), Хеем (Hay, 1966) и Гудвином и Сурдамом (Goodwin, Surdam, 1967). Некоторые из них, несомненно, были образованы при взаимодействии щелочных соляных растворов с туффогенными залежами, в то время как другие могут раскристаллизоваться из студенистых материалов.

Гели оз. Магади — натриево-алюминиево-силикатные гели, потому что воды источников взаимодействуют преимущественно со щелочными полевыми шпатами. Мы можем утверждать, что те же воды источников произвели бы натриево-силикатные гели, если бы они реагировали с породами, богатыми кремнеземом. Последующее выщелачивание более разбавленными водами могло образовать кремнеземные гели, переходящие затем в роговики. Мы думаем, что некоторые плейстоценовые роговиковые грушпы пород бассейна Магади (см. Baker, 1958) образовались из таких пластических натриево-силикатных гелей. Они обнажаются вдоль хорошо выраженных линий сброса и образуют складки, которые поразительно похожи на складки водорослевых покрытий, защищающих гели. Обособления трещин усыхания и солевых кристаллов (главным образом гейлюсита) обычны, так же, как другие черты, указывающие на первоначально пластическое состояние. Так как чистые кремнеземные гели обычно фарфоровидны, мы определяем мягкие натриевые силикатные гели как предшественники роговиков. Насколько широко распространенным может быть этот способ образования роговика, еще не установлено.

### Происхождение щелочных озер

Оба механизма, которые мы рассмотрели для неорганического образования роговиковых отложений, зависят от присутствия щелочных соляных растворов. В настоящее время такие соляные растворы не особенно широко распространены. В Северной Америке наиболее известны щелочные воды района Большого Бассейна Орегона, Невады и Калифорнии, например, озера Оуэнс, Сирлес (см. Eugster, Smith, 1965) и Дип Спрингс (Jones et al., 1967). Наиболее фаунистически изученный объект — озеро Госнут в эоценовой формации Грин Ривер (см. Bradley, 1963). Большинство озер в Истери Велли в Африке также этого типа (см. J. F. Talling, I. B. Talling, 1965). Тем не менее если щелочные озера не были бы более распространенными в течение некоторого периода геологического прошлого, магадитовые, кенияитовые и силикатные гели имели бы только местное значение. Существует ряд убедительных причин для предположения, что соляные озера на ранних этапах истории Земли, когда немногие карбонатные породы и морские осадки были обнажены, были преимущественно натриево-карбонатно-бикарбонатного типа и, следовательно, состояли из щелочных соляных растворов.

Подтверждение этой мысли содержится в работе Гаррельса и Маккензи (Garrels, MacKenzie, 1967). Используя данные Фета и др. (Feth et al., 1964) для изучения вод источников из группы вулканических пород (Сьерра-Невада), они рассчитали изменение состава этих вод в процессе испарения (фиг. 6, табл. 7). Вода не находится в равновесии с атмосферой, что видно из высоких содержаний  $\text{HCO}_3^-$  и низких величин рН. Поэтому сначала восстанавливается равновесие с атмосферой ( $p_{\text{CO}_2} = 10^{-3,5}$  атм). Последующее испарение ведет к осаждению кальцита и позднее сепиолита. Насыщение гипсом никогда не достигается из-за низкого содержания сульфата. Осаждение кремнеземного геля (см. фиг. 6), вероятно, нереально. Как мы указали, содержание кремнезема поднимется с увеличением рН, пока не достигается при некоторой, еще не известной точке насыщение в отношении магадита. Даже с таким малым коэффи-

Таблица 7

Средний состав термальных вод в Сьерра-Неваде до и после 1000-кратного увеличения концентрации в равновесии с атмосферой (кальцит, сепиолит и осажденный силикатный гель, по Garrels, MacKenzie, 1967)

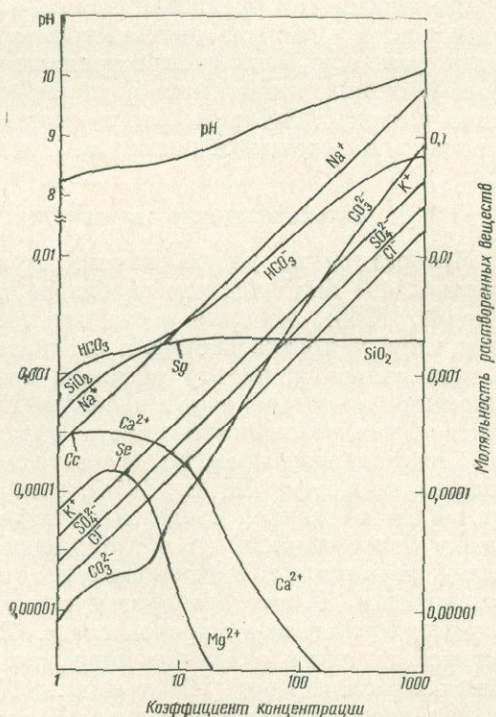
Компоненты	Вода Сьерры		Компоненты	Вода Сьерры	
	ppm	ppm·1000		ppm	ppm·1000
SiO <sub>2</sub>	24,6	120	SO <sub>4</sub> <sup>2+</sup>	2,38	2400
Ca <sup>2+</sup>	10,4	0	Cl <sup>-</sup>	1,06	560
Mg <sup>2+</sup>	1,70	0	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	—	4500
Na <sup>+</sup>	5,95	5950	pH	6,8	10,02
K <sup>+</sup>	1,57	1570			
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	54,6	4250			

диентом концентрации, как 1000, насыщение достигается при pH 10,0. Вычисленный состав этого щелочного соляного раствора с полным содержанием растворенных твердых веществ 20 000 ppm также показан в табл. 7. Это, очевидно, натриевый карбонатно-бикарбонатный соляной раствор, который достиг бы насыщения тройной повышением концентрации в 15—20 раз.

Если этот анализ верен, все воды из изверженных или вулканических групп пород, подобных Сьерра-Неваде (которые состоят в основном из

Фиг. 6. Расчетные кривые эвапоризации типичных термальных вод Сьерра-Невады при постоянной температуре в равновесии с атмосферным CO<sub>2</sub>, по Гаррелсу и Маккензи (Garrels, Mackenzie, 1967)

Гели: Cc — насыщенный кальцитом; Se — насыщенный сепиолитом; Sg — насыщенный кремнеземом



гранитов, кварцевых монзонитов и кварцевых диоритов), дадут щелочные соляные растворы, если они начинают испаряться в равновесии с атмосферой. Почему же тогда щелочные соляные растворы не так обычны? Существует три причины. Большинство вмещающих водных резервуаров в настоящее время сложены породами, которые состоят из существенных

количеств сульфата или хлорида кальция. Кальций (и магnezия) могут быть добавлены при эрозии известняковых площадей, при сульфатном окислении обнаженных сульфидных месторождений, а хлорит — из серий морских осадков. Этого достаточно для того, чтобы солевые растворы в замкнутом испаряющемся бассейне были обогащены хлоридом натрия и (или) сульфатом, из-за чего они не достигнут высоких величин рН, необходимых для кремнеземного насыщения. Они будут осаждать существенные величины кальцита, доломита и гипса в течение раннего цикла испарения, тогда как впоследствии может осаждаться глауберит и мирабилит-тенардит. Галит является конечным продуктом в любом случае.

Что же нужно для того, чтобы образовать щелочные соляные растворы? Необходим пустынный климат и водный резервуар, сложенный исключительно из кислых и промежуточных изверженных и (или) вулканических пород с низким содержанием сульфида. Типичными примерами были бы: часть Большого Бассейна на западе США и часть Восточного рифтового пояса в Африке, там, где встречаются щелочные озера. Из-за продолжающегося накопления морских осадков эти условия могли создаваться чаще в течение более ранних периодов геологической истории, особенно во время докембрия. Следовательно, неорганическое образование отложений роговика способом, описанным в этой статье, возможно в добиологический период докембрия и в некоторой степени в докембрийский период в целом. Полосчатые железистые формации, возможно, распространены в добиологической эре (Govett, 1966), и они начинают распространяться после возникновения жизни. Мы не знаем, однако, когда появились первые кремнеорганические остатки, и, возможно, большинство роговиков докембрийских железистых формаций могли образоваться неорганически.

Мы знаем, что кремнезем может осаждаться из щелочных соляных растворов, и у нас есть достаточные основания считать, что щелочные соляные растворы были распространены в докембрии. Полосчатые железистые формации встречаются в докембрии и ограничены докембрием. Логично поэтому допустить, что щелочные соляные растворы играли важную роль в отложении полосчатых железистых формаций.

### Происхождение железистых полосчатых формаций

Литература по докембрийским железистым формациям обширна. К счастью, она была недавно обобщена Джеймсом (James, 1966) и Говеттом (Govett, 1966), которые составили списки главных месторождений во всем мире и кратко обсудили основные теории происхождения. Джеймс высказывается в пользу морской среды, подчеркивая ограниченность бассейной краевыми частями больших устойчивых земных массивов. Он считает, что роговиковые пласты образуются при деятельности организмов, выделяющих кремний. Говетт (Govett, 1966), основываясь не на предположении Хоуфа (Hough, 1958), считает, что лимнологические процессы протекают в озерной среде, и указывает на фундаментальные различия между более старыми ( $> 1,7$  миллиардов лет) и более молодыми железистыми формациями. Роговиковые пласты, по его мнению, образуются неорганически. Говетт базируется частично на том, что железо не может концентрироваться в морской среде. В прямом противоречии с этим находится недавнее открытие аморфных богатых железом осадков в глубинах Красного моря (Miller et al., 1966), хотя это месторождение может быть в своем роде единственным. Вероятно, наиболее трудным аспектом для любой модели является ограничение ленточных железистых формаций докембрием. Различия в атмосферном составе (более высокое содержание  $\text{CO}_2$ ), длительная устойчивость континентальных массивов, отсутствие широко распространенных органических соединений — вот некоторые отличия, если считать, что основные процессы остались неизменными.

Если докембрийские континентальные массивы состояли преимущественно из изверженных и вулканических пород, то разумно допустить, что воды изолированных бассейнов, независимо от того, принадлежали они внутренним озерам или первичным океанам, были скорее натриевые карбонатно-бикарбонатного, чем натриево-хлоридного типа. Щелочность таких вод была бы тогда прямой функцией испарения или притока. Характер чередования климатических периодов (мокрые и сухие) мог обусловить полосчатость железистых формаций (Sakamoto, 1950). Кремнезем концентрировался в соляных растворах в процессе цикла испарения, тогда как все железо осаждалось. Мокрые периоды, может быть, связанные с наводнениями больше, чем с годовыми изменениями, вызывают уменьшение рН и осаждение тонких прослоек маггидита. Железо, привнесенное потоком, может также осаждаться, как доказано, рассеянными минералами железа во многих пластах роговиков. Высокий режим рН, прерванный случайными потоками, может поддерживаться в течение нескольких сотен лет, в течение которых временные маггидитовые (в некоторых случаях возможные натриевый силикатный гель) скопления могут достигать мощности нескольких сантиметров. Переход к более гумидным условиям прерывает осаждение силиката и кладет начало железистому циклу. Железо осаждается вследствие изменений Eh (см. Govett, 1966). Некоторые силикаты могут также осаждаться в течение этого периода при условии, что изменения рН достаточны для такого осаждения, но никакое обширное осаждение кремнезема не могло бы иметь места, пока не начнется следующий цикл испарения.

Предложенный механизм хорошо объясняет полосчатость железистых формаций и дает весьма удовлетворительную химическую модель для накопления и осаждения железа и кремнезема. Более того, он объясняет ограничение этих формаций ранним и средним докембрием из-за возрастания роли осадочных пород водных резервуаров. Это не требует радикально различных атмосферных составов, исключительной стабильности массивов суши, присутствия организмов, выделяющих кремнезем, и некоторых других рассматривавшихся причин. Условия в окружающей среде, возможно, соответствовали большим внутренним озерам настоящего времени, чем к морским бассейнам, даже если мы примем во внимание первичные океаны. Модель не объясняет некоторых специальных свойств полосчатых железистых формаций, таких, как недостаток обломочных компонентов, низкое содержание алюминия и т. д. Щелочные соляные растворы займут самый низкий бассейн во всем водном резервуаре, и разумно допустить, что следы обломочного материала будут улавливаться в более высоких бассейнах. Подобное расположение, например, наблюдается в оз. Сирлес (см. Smith, Pratt, 1957). Содержание алюминия низко, возможно, потому, что первоначальные воды потока имеют низкое содержание алюминия. Гаррельс и Маккензи (Garrels, MacKenzie, 1967) показали, что состав источников Сьерры-Невады можно хорошо объяснить как результат выветривания плагиоклаза до каолинита; при этом натрий и кремнезем освобождаются, в то время как большая часть алюминия остается в глинистых минералах. Доказательством этого является тот факт, что проточные и озерные соляные растворы оз. Магади имеют содержания алюминия меньше 1 ppm (см. табл. 3).

Минералы пластов, богатых железом, будут или окислами (гидроокислами, карбонатами), или силикатами. Богатые кремнеземом пласты будут представлены маггидитовыми или натриевыми силикатными гелями, которые вследствие последующего выщелачивания превратятся в роговиковые пласты.

Полосчатые железистые формации перекрываются обломочным материалом, указывающим, что водоемы оставались изолированными только в период осаждения железа и кремнезема.

Правильность этой модели требует проверки и, я уверен, уточнения, прежде чем она будет должным образом оценена. Однако хорошим аргументом в пользу данной гипотезы является описание полосчатых железистых формаций Западной Австралии, которые содержат обильный рибекит (Mason, 1967, устное сообщение). Богатые кремнеземом отложения этой формации претерпели диагенетические и метаморфические изменения без предварительного превращения магадиита в роговик. Рибекит образовался как продукт реакции между магадиитом и богатыми железом пластами. Таким образом, кажущийся очень странным химизм натриево-железисто-кремнеземного месторождения объясняется очень просто.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Будников П. П., Матвеев М. А. Синтез трисиликата натрия в кристаллическом состоянии и изучение его свойств.— Докл. АН СССР, 1956, **107**, № 4.
- Baker B. H. Geology of the Magadi area. Rept.— Geol. Surv. Kenya, 1958, N 42.
- Baker C. L., Jue L. R., Wills J. H. The system  $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$  at 50, 70 and 90°.— J. Amer. Chem. Soc., 1950, **72**, 5369.
- Barnes I., LaMarche V. C., Himmelberg G. Geochemical evidence of present-day serpentinization.— Science, 1967, **156**, 830.
- Bradley W. H. The occurrence and origin of analcite and meerschaum beds in the Green River formation of Utah, Colorado and Wyoming.— U. S. Geol. Surv. Profess. Paper, 1929, 158-A.
- Bradley W. H. Paleolimnology.— In: «Limnology in North-America». Frey (ed.). Univ. Wisconsin Press, 1963.
- Davis S. N. Silica in streams and ground water.— Amer. J. Sci., 1964, **262**, 870.
- Eugster H. P. Sea water: its history.— In: «Encyclopedia of Oceanography». Fairbridge (ed.). N. Y. Reinhold Co., 1966.
- Eugster H. P. Hydrous sodium silicates from Lake Magadi, Kenya: precursors of bedded chert.— Science, 1967, **157**, 1177.
- Eugster H. P., Jones B. F. Gels of sodium-aluminium-silicate composition from Lake Magadi, Kenya.— Science (in press).
- Eugster H. P., Smith G. I. Mineral equilibria in the Searles Lake evaporites.— J. Petrol., 1965, **6**, 473.
- Eugster H. P., Jones B. F., Sheppard R. A. New hydrous sodium silicates from Kenya, Oregon and California: possible precursors of chert.— Geol. Soc. America. Annual Meeting Program, 1967, p. 60.
- Feth J. H., Roberson C. E., Polzer W. L. Sources of mineral constituents in water from granitic rocks, Sierra Nevada, California and Nevada.— U. S. Geol. Surv. Water Supply Paper, 1964, 1535-1.
- Feth J. H., Rogers S. M., Roberson C. E. Aqua de Ney, California, a spring of unique chemical character.— Geochim. et cosmochim. acta, 1960, **22**, 75.
- Garrels R. M., MacKenzie F. T. Origin of the chemical composition of some springs and lakes. In: «Advances in Chemistry», Ser. 67 «Equilibrium concepts in natural water systems.» Amer. Chem. Soc., 1967, p. 222—242.
- Goodwin J. H., Surdam R. C. Zeolitization of tuffaceous rocks of the Green River formation, Wyoming.— Science, 1967, **157**, 307.
- Govett G. J. S. Origin of banded iron formations.— Bull. Geol. Soc. America, 1966, **77**, 1191.
- Hay R. L. Zeolites and zeolitic reactions in sedimentary rocks.— U. S. Geol. Soc. Spec. Paper, 1966, 85.
- Hay R. L. Chert and its sodium-silicate precursors in sodium-carbonate lakes of East Africa, 1968 (in preparation).
- Hough J. L. Fresh-water environment of deposition of Precambrian banded iron formations.— J. Sediment Petrol., 1958, **28**, 414.
- Iler R. K. Ion exchange properties of a crystalline hydrated silica.— J. Colloid. Sci., 1964, **19**, 648.
- Ingri N. Silicate in NaCl medium.— Acta chem. scand., 1959, **13**, 758.
- James H. L. Chemistry of the iron-rich sedimentary rocks.— U. S. Geol. Surv. Profess Paper, 1966, 440-W.
- Jamieson P. B. Crystal structure of  $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ : a new type of silicate sheet.— Nature, 1967, **214**, 794.
- Jones B. F., Rettig S. L., Eugster H. P. Silica in alkaline Brines.— Science, 1967, **158**, 1310.
- Krauskopf K. B. The geochemistry of silica in sedimentary environments.— In: «Silica in Sediments». Soc. Econ.; Paleontol. an Mineral, Special Publ., 1959, 7.
- Langerström G. Silicate ions in  $\text{NaClO}_4$  medium.— Acta chem. scand. 1959, **13**, 722.
- Liebau F. Über Kristallstrukturen zweier Phyllo kieselsäuren,  $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ .— Z. Kristallogr., 1964, **120**, 427.
- Livingstone D. A. Data of geochemistry.— U. S. Geol. Surv. Profess Paper, 1963, 440-G.

- Lottermoser A.* Über das Ausfrieren von Hydrosolen.— Ber. Dtsch. Chem. Ges., 1908, 41, 3976.
- McAtee J. L., House R., Eugster H. P.* Magadiite from California (in preparation).
- McCulloch L.* A new highly silicious soda-silica compound.— J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 2453.
- Miller A. R., Densmore C. D., Degens E. T. et al.* Hot brines and recent iron deposits in deeps of the Red Sea.— Geochim. et cosmochim. acta, 1966, 30, 341.
- Milton C., Eugster H. P.* Mineral assemblages in the Green River formation. In: «Researches in Geochemistry». Abelson (Ed.). N. Y. Wiley, 1959.
- Morey G. W., Fournier R. O., Rowe J. J.* The solubility of amorphous silica at 25° C — J. Geophys. Res., 1964, 69, 1995.
- Pabst A.* The structure of leached gillespite, a sheet silicate.— Amer. min., 1958, 43, 970.
- Patterson S. H.* Halloysitic underclay and amorphous inorganic matter in Hawaii». Clays and Clay Minerals», Proc. 12th Conf. Atlanta. Pergamon Press, 1964.
- Peterson M. N. A., Bosch C. C. von der.* Chert: modern, inorganic deposition in a carbonate-precipitating locality.— Science, 1965, 149, 1501.
- Rowe J. J., Fournier R. O., Morey G. W.* The system water-sodium oxide-silicon dioxide at 200, 250 and 300°.— J. Inorgan. Chem. 1967, 6, 1183.
- Sakamoto T.* The origin of the pre-Cambrian banded iron ores.— Amer. J. Sci., 1950, 248, 449.
- Schwarz R., Menner E.* Zur Kenntnis der Kieselsäuren (1).— Ber. Dtsch. Chem. Ges., 1924, 57, 1477.
- Smith G. I., Pratt W. P.* Core logs from Owens, China, Searles, and Panamint basins, California.— Bull. U. S. Geol. Surv., 1957, N 1045-A.
- Talling J. F., Talling I. B.* The chemical composition of African lake waters.— Internat. Rev. Ges. Hydrobiol., 1965, 50, 421.
- Wey R., Kalt A.* Synthèse d'une silice hydratée cristallisée.— C. r. Acad. sci. Paris, 1967, 265, 1437.
- Wodtke F., Liebau F.* Über die Darstellung zweier Modifikationen der Phyllo-kieselsäure  $H_2Si_2O_5$ .— Z — Anorg. und Allg. Chem., 1965, 335, 178.
- Wollast R.* Kinetics of the alteration of K-feldspar in buffered solutions at low temperature.— Geochim. et cosmochim. acta, 1965, 31, 635.

## СОДЕРЖАНИЕ

<i>Ш. Банно, Й. Матсуи.</i>	
Упорядочение силикатных твердых растворов при внутрикристаллическом обменном равновесии . . . . .	5
<i>Ж. Виар, Г. Сабатье.</i>	
Явление переноса в тектосиликатах . . . . .	12
<i>М. Н. Годлевский, Л. К. Степанов</i>	
Дифференциация базальтоидных интрузий в зависимости от подвижности FeO и SiO <sub>2</sub> . . . . .	22
<i>Д. Х. Грин.</i>	
Минералогия двух норвежских эклогитов . . . . .	37
<i>В. В. Доливо-Добровольский.</i>	
Система Na <sub>2</sub> O — Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> — Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = SiO <sub>2</sub> и подвижность щелочей при магматических явлениях . . . . .	45
<i>А. В. Зотов, В. Л. Русинов.</i>	
Влияние кинетических факторов на условия образования пирита и марказита . . . . .	54
<i>В. Н. Зырянов.</i>	
Распределение натрия и калия при монокристалльном синтезе нефелина и щелочного полевого шпата в 1M водных растворах соды и поташа . . . . .	62
<i>И. П. Иванов, В. А. Жариков, М. А. Глаголева, В. В. Федькин, В. Ф. Гусынин</i>	
Зависимость минеральных равновесий в системе K <sub>2</sub> O = Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = SiO <sub>2</sub> от температуры и концентраций KCl и HCl в растворе . . . . .	70
<i>Х. Кано, Й. Курода.</i>	
Метаморфизм плато Абакума со специальным рассмотрением сосуществования андалузита, кианита и силлиманита . . . . .	95
<i>С. П. Кориковский.</i>	
Влияние глубинности на соотношения метаморфических зон в насыщенных K <sub>2</sub> O метапелитовых сланцах и роговиках . . . . .	106
<i>В. И. Коваленко, С. Б. Брандт.</i>	
Кинетический анализ парагенезисов биметасоматических микроклинитов . . . . .	142
<i>Й. Курода, С. Шимода.</i>	
Предварительное изучение ковалентно-ионной модели структуры оливина . . . . .	150
<i>Д. Х. Линдсли.</i>	
Соотношение давления, температуры и фугетивности кислорода в системе FeO = SiO <sub>2</sub> . . . . .	162
<i>А. А. Маракушев.</i>	
Теплоемкость, энтропия и химическая связь в минералах . . . . .	172
<i>Л. Н. Овчинников, Н. Ф. Челищев.</i>	
О влиянии комплексобразования на характер распределения компонентов между сосуществующими фазами . . . . .	243

<i>А. Л. Олби, Е-ан Зен.</i> Зависимость фаций цеолитов от химических потенциалов $\text{CO}_2$ и $\text{H}_2\text{O}$ . . .	249
<i>Л. Л. Перчук.</i> Парагенезис ромбического пироксена с гранатом в метаморфических породах . . . . .	261
<i>И. Д. Рябчиков.</i> Расчет термодинамических активностей окисных компонентов для различных типов изверженных горных пород . . . . .	286
<i>Х. П. Эйгстер.</i> Условия образования докембрийских железистых формаций . . . .	301

## CONTENTS

<i>Sh. Banno, Y. Matsui.</i> Ordering of silicate solid solution by intracrystalline exchange equilibrium	5
<i>J. Wyart, G. Sabatier.</i> Les phénomènes de transport dans les tectosilicates . . . . .	12
<i>M. N. Godlevskii, L. K. Stepanov.</i> Differentiation of basaltoid magmas in dependence on mobility of FeO and SiO <sub>2</sub> components . . . . .	22
<i>D. H. Green.</i> Mineralogy of two Norwegian eclogites . . . . .	37
<i>V. V. Dolivo-Dobrovolskii.</i> The system Na <sub>2</sub> O = Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = SiO <sub>2</sub> and mobility of alkalis at magmatic processes . . . . .	45
<i>A. V. Zotov, V. L. Rusinov.</i> Influence of kinetic factors on conditions of formation of pyrite and marcasite	54
<i>V. N. Zyryanov.</i> The distribution of Na and K during monocystal syntheses of nepheline and alkali feldspars in soda and potash 1M solutions . . . . .	62
<i>I. P. Ivanov, V. A. Zharikov, M. A. Glagoleva, V. V. Phed'kin, V. Ph. Gushynin.</i> The dependence of mineral equilibria in the K <sub>2</sub> O = Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = SiO <sub>2</sub> system on temperature and concentration of KCl and HCl in solutions . . . . .	70
<i>H. Kano, Y. Kuroda.</i> Metamorphism of the Abucuma plateau with special regard to the co-existence of andalusite, kyanite and sillimanite . . . . .	95
<i>S. P. Korikovskiy.</i> The influence of depth on the relations of metamorphic zones in metapelitic schists and hornfelses saturated with K <sub>2</sub> O . . . . .	106
<i>V. I. Kovalenko, S. B. Brandt.</i> Kinetic analysis of mineral parageneses of bimetasomatic microclinc rocks . . . . .	142
<i>Y. Kuroda, S. Shimoda.</i> Preliminary study of covalent ionic model in the structure of olivine	150
<i>D. H. Lindsley.</i> Pressure-temperature-oxygen fugacity relation in the system FeO = SiO <sub>2</sub>	162
<i>A. A. Marakushev.</i> Heat capacity, entropy and chemical bonds in minerals . . . . .	172
<i>L. N. Ovchinnikov, N. Ph. Chelishchev.</i> On the influence of formation of chemical complexes on distribution of components between co-existing phases . . . . .	243

(A. L. Albee, Zen E-an. Dependence of the zeolitic facies on the chemical potentials of CO <sub>2</sub> and H <sub>2</sub> O	249
L. L. Perchuk. Paragenesis of rhombic pyroxene with garnet in the metamorphic rocks . .	261
I. D. Ryabchikov. Calculation of thermodynamic activity of oxides for different types of igneous rocks . . . . .	286
H. P. Eugster. Inorganic chert and the depositional environment of Precambrian iron formations . . . . .	301

УДК 549.0 : 552.113

**Упорядочение силикатных твердых растворов при внутрикристаллическом обменном равновесии.** Ш. Банно, И. Матсуи. В кн. «Очерки физико-химической петрологии», т. I. М., Изд-во «Наука», 1969 г.

Подводятся итоги исследований в области распределения железа и магния между под решетками в пироксенах (пикноит и гиперстен) и амфиболах (кумминтонит). Выводится общая формула зависимости коэффициента распределения от состава подрешеток. Намечается кристаллохимический подход к этой проблеме. Предлагается для неупорядоченных кристаллов с неравномерно распределенными изоморфными компонентами по подрешеткам термин «внутрикристаллические обменные твердые растворы». Библ. 20 назв.

УДК 549.0 : 552.113

**Явление переноса в тектосиликатах.** Ж. В и а р, Г. С а б а т ь е. В кн. «Очерки физико-химической петрологии», т. I. М., Изд-во «Наука», 1969 г.

Приводятся результаты экспериментального исследования электропроводности полевых шпатов (ортотлаза, альбита и анортита, фельдшпатов (нефелина и кальсилита) и обсидианов при высоких температуре и давлении. Опыты производились как в безводных условиях, так и в присутствии гидротермального раствора. Определены коэффициенты автодиффузии калия, натрия и кислорода в перечисленных минералах при температурах 400—900° С и давлении 1000 атм. Доказано, что щелочи диффундируют с неизмеримо большими скоростями, чем Са, Si, Al и О. Это соотношение скоростей еще больше возрастает в присутствии флюида. Вместе с тем абсолютные скорости диффузии в сухих твердых фазах столь малы, что ими не может быть объяснен перенос элементов в земной коре без участия гидротермальных растворов. Табл. 4. Библ. 15 назв. Илл. 8.

УДК 549.0 : 552.113

**Дифференциация базальтоидных интрузий в зависимости от подвижности FeO и SiO<sub>2</sub>.** М. Н. Годлевский, Л. К. Степанов. В кн. «Очерки физико-химической петрологии», т. I. М., Изд-во «Наука», 1969 г.

Проведено сравнительное изучение различно дифференцированных интрузий базальтовой магмы с помощью парагенетических диаграмм  $\mu\text{SiO}_2 - \mu\text{Fe}_2\text{O}_3$ , которые были построены на основе реально наблюдаемых в интрузиях равновесных парагенезисов породообразующих минералов; при этом были использованы как исследования авторов, так и многочисленные литературные материалы.

Точки экстремумов на кривых моновариантных равновесий были получены с помощью решения соответствующих уравнений. Для построения полной диаграммы были предварительно рассмотрены две частные диаграммы, характеризующие противоположно дифференцированные массивы — интрузию г. Черной (норильский тип) и Аламджахскую интрузию (скаергардский тип). Основную роль в ходе дифференциации следует отнести изменениям  $\mu\text{SiO}_2$  и  $\mu\text{FeO}$ . Эти окислы становятся подвижными внутри расплава. Для интрузий норильского типа можно проследить две ветви кристаллизации. Первая ветвь отвечает ходу процесса с отсадкой магнетитового оливина в начальных стадиях и с образованием пикритового слоя. Этот процесс идет при понижении  $\mu\text{SiO}_2$  и  $\mu\text{FeO}$ . Вторая линия отвечает пути кристаллизации базальных зон интрузий, где отсутствует влияние аккумуляции оливина. Основное отличие заключается в том, что процесс идет с уменьшением  $\mu\text{FeO}$  и увеличением  $\mu\text{SiO}_2$ . При полном развитии процесса последовательность образования фемических минералов отвечает реакционному ряду Боуэна, с той, однако, разницей, что кроме реакционных соотношений здесь наблюдается и совместная кристаллизация. Формирование интрузий скаергардского типа развивается по диаметрально противоположному направлению, а именно при возрастании  $\mu\text{SiO}_2$  и  $\mu\text{FeO}$ . Поле устойчивости оливина по мере хода кристаллизации непрерывно возрастает, а состав оливина становится все более железистым. Направление кристаллизации интрузии Даврос характеризуется постоянством  $\mu\text{FeO}$  и сильным уменьшением  $\mu\text{SiO}_2$ . Табл. 3. Библ. 33 назв. Илл. 5.

УДК 549.0 : 552.113

**Минералогия двух норвежских эклогитов.** Д. Х. Г р и н. В кн. «Очерки физико-химической петрологии», т. I. М., Изд-во «Наука», 1969 г.

Приводятся парагенезисы и химические составы пород и сосуществующих пироксенов и гранатов из гранулитовых эклогитов Норвегии, описанных Эсколой. Эклогит с парагенезисом гранат (Гр) + клинопироксен (Пи) + эгстатит (Эн) отличается менее кальциевым Гр, чем в парагенезисе Гр + Пи (без Эн). Различно и содержание жадеитового компонента в клинопироксенах. Коэффициенты распределения магния ( $K^{\text{Мд}}$ ) между Гр и Пи близки в обоих образцах, но сравнительно низкие (до 0,2). Предполагается влияние хромистости минералов на  $K^{\text{Мд}}$ . Производится сопоставление с парагенезисами пород, полученных экспериментально при высоких Т и Р из базальтов. Делается вывод, что эклогиты Норвегии возникли при 600—700° С и давлении около 10 кб. Табл. 3. Библ. 20 назв. Илл. 2.

УДК 549.0 : 552.113

**Система Na<sub>2</sub>O — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — SiO<sub>2</sub> и подвижность щелочей при магматических явлениях.** В. В. Д о л ь в о - Д о б р о в о л ь с к и й. В кн. «Очерки физико-химической петрологии», т. I. М., Изд-во «Наука», 1969 г.

Дается объяснение многим особенностям минерального состава магматических пород, исходя из принципа подвижности щелочей при магматических явлениях Д. С. Коржинского. Показано, в частности, что многие ассоциации минералов, обычные в магматических породах, устойчивы в относительно узких пределах значений химического потенциала Na<sub>2</sub>O (нефелин + альбит + эгирин, альбит + эгирин + кварц и др.). Табл. 2. Библ. 12 назв. Илл. 6.

УДК 549.0 : 552.113

**Влияние кинетических факторов на условия образования пирита и марказита.** А. В. З о т о в, В. Л. Р у с и н о в. В кн. «Очерки физико-химической петрологии», т. I. М., Изд-во «Наука», 1969 г.

Пирит и марказит представляют собой модификации дисульфида железа, причем пирит является стабильной, а марказит — метастабильной фазой как при стандартной, так и при высокой температуре. Некоторые природные соотношения и результаты экспериментов сви-

детельствуют о том, что реакция образования пирита из раствора проходит через промежуточную стадию образования марказита, который затем превращается в пирит. При незначительной скорости реакции существует большая вероятность сохранения промежуточного продукта — марказита, а при большой скорости такая вероятность мала. Кроме того, при высокой скорости реакции увеличивается возможность образования пирита, минуя марказит. Таким образом, возрастание скорости реакции благоприятствует преимущественному образованию пирита. Скорость же образования дисульфида железа из ионов  $Fe^{2+}$  и  $S_2^{2-}$ , согласно произведенным расчетам, согласующимся с наблюдениями на сольфатных полях активных вулканов и экспериментальными данными, находится в обратной зависимости от кислотности раствора и в прямой — от парциального давления кислорода (в определенных пределах). Повышение температуры способствует значительному возрастанию скорости реакции и, следовательно, преимущественному образованию пирита. Библ. 17 назв. Илл. 7.

УДК 549.0 : 552.113

**Распределение натрия и калия при монокристалльном синтезе нефелина и щелочного полевого шпата в 1M водных растворах соды и поташа.** В. П. Зырянов. В кн. «Очерки физико-химической петрологии», т. I. М., Изд-во «Наука», 1969 г.

Приводятся результаты экспериментального исследования распределения щелочей между фазами в системах  $(K, Na) AlSi_3O_8 - (K, Na)_2CO_3$  водн. и  $(K, Na) AlSiO_4 - (K, Na)_2 \cdot CO_3$  водн. при температуре 400, 500 и 600° С и при давлении  $\sim 1000$  атм. Опыт производился как в равновесных условиях (ампульный метод), так и в стационарных (градиент температуры). В обоих случаях получены изотермы распределения. Установлено закономерное отклонение равновесного распределения от стационарного. С ростом температуры наблюдается уменьшение этого отклонения. Результаты опытов обсуждаются в связи с усовершенствованием нефелин-полевошпатового термометра Перчука и в связи с проблемой монокристалльного синтеза минералов переменного состава. Табл. 6. Библ. 9 назв. Илл. 6.

УДК 549.0 : 552.113

**Зависимость минеральных равновесий в системе  $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2$  от температуры и концентрации KCl и HCl в растворе.** И. П. Иванов, В. А. Жариков, М. А. Глаголева, В. В. Федькин, В. Ф. Гусынин. В кн. «Очерки физико-химической петрологии», т. I. М., Изд-во «Наука», 1969 г.

Экспериментально проверялась прогнозная диаграмма состояния мультисистемы, включающей кварц, калиевый полевой шпат, циркофиллит, мусковит, андалузит, мундит и корунд при температурах от 400 до 750° С, давлении 1000 кг/см<sup>2</sup> и заданном отношении KCl/HCl в водном растворе. Оконтурены поля устойчивости циркофиллита, андалузита, мусковита и калиевого полевого шпата. Первые две фазы устойчивы при  $MKCl/MHCl < 10,0$ . Мусковит устойчив при  $MKCl/MHCl = 1,0$  и выше. Поле калиевого полевого шпата при высоких температурах глубоко входит в поле андалузита по реакции  $3K^+ + 0,5 Me + K^+ = 1,5 K_{пл} + H^+$  и захватывает высокотемпературную часть поля мусковита.

Рассмотрен метод перехода от концентрации KCl и HCl в исходном растворе к активностям ионов калия и водорода по данным Франка, что позволило от экспериментальной диаграммы в координатах  $Ig T - Ig \frac{MKCl}{MHCl}$  перейти к диаграмме в координатах  $Ig T - Ig \frac{aK^+}{aH^+}$ . Сделана попытка проверить последнюю диаграмму с помощью термодинамических расчетов. Установлено, что значения  $Ig \frac{MKCl}{MHCl}$  существенно отличаются от значения  $Ig \frac{aK^+}{aH^+}$ , поэтому вывод Хемли о том, что величина отношения  $Ig \frac{MKCl}{MHCl}$  может быть принята за константу равновесия реакций при высоких температурах и давлениях в системе, не отвечает действительности. Табл. 5. Библ. 15 назв. Илл. 5.

УДК 549.0 : 552.113

**Метаморфизм плато Абакума со специальным рассмотрением сосуществования андалузита, кианита и силлиманита.** Х. Кано, И. Курода. В кн. «Очерки физико-химической петрологии», т. I. М., Изд-во «Наука», 1969 г.

В статье обсуждаются находки в метаморфических породах ставролита и кианита, показывающие необоснованность отнесения Миаширо зоны Абакума к андалузит-силлиманитовому типу. Убедительно показывается более позднее развитие андалузита по отношению к кианиту. Устанавливаются такие последовательности превращений: кионит → андалузит, андалузит и кианит → мусковит, мусковит → силлиманит, биотит → силлиманит (фибrolит). Проблематичным является превращение андалузит и кианит → силлиманит. Все три модификации  $Al_2 SiO_5$  иногда наблюдаются в одном шлифе. Табл. 1. Библ. 35 назв. Илл. 9.

УДК 549.0 : 552.113

**Влияние глубинности на соотношения метаморфических зон в насыщенных  $K_2O$  метапелитовых сланцах и роговиках.** С. П. Кориловский. В кн. «Очерки физико-химической петрологии», т. I. М., Изд-во «Наука», 1969 г.

С уменьшением глубинности метаморфизма поле ставролитовой субфации метаморфизма постепенно выклинивается в связи с неустойчивостью как особо железистых, так и особо магнетитовых ставролитов. В бесставролитовой фации глубинности вместо ставролита образуются хлоритовид + хлорит + андалузит, гранат + хлорит + андалузит или биотит + гранат + андалузит. В малоглубинных породах становится возможным парагенезис андалузит + ортоклаз и гранат + кордиерит + ортоклаз + андалузит, резко сужается поле биотит-силлиманит (андалузит)-ортоклазовой субфации и расширяется температурное поле гранат-кордиерит-ортоклазовой субфации. В гипабиссальных роговиках температурный интервал устойчивости кордиерита достигает зеленосланцевых филлитов, и возникает кордиерит-хлоритовидный парагенезис, тогда как биотит-андалузит-мусковитовая ассоциация не возникает. В особо глубинных сланцах ставролитовая субфация ограничена более низкотемпературными условиями, но одновременно образуется парагенезис кианит + ортоклаз, железистость кордиерита не превышает 15%, а железистость граната понижается до 50%. Табл. 1. Библ. 68 назв. Илл. 10.

УДК 549.0 : 552.113

**Кинетический анализ парагенезисов биметасоматических микроклинитов.** В. И. К о в а л е н к о, С. Б. Б р а н д т. В кн. «Очерки физико-химической петрологии», т. I, М., Изд-во «Наука», 1969 г.

Рассмотрено биметасоматическое взаимодействие щелочных гранитов и вмещающих их габбро с точки зрения тепло-и массопереноса. Образование зон контактовых микроклинитов возможно только с участием поровых растворов, резко понижающих частотный фактор диффузии ( $D_0$ ). Сложная картина изменения концентраций инертных компонентов управляется законом Даркена. Коэффициенты активности их являются монотонно убывающими функциями концентраций, терпящими разрыв на границе двух метасоматических зон. Табл. 2. Библ. 9 назв. Илл. 6.

УДК 549.0 : 552.113

**Предварительное изучение ковалентной  $\rightleftharpoons$  ионной модели структуры оливина.** Й. К у р о д а, С. Ш и м о д а. В кн. «Очерки физико-химической петрологии», т. I, М., Изд-во «Наука», 1969 г.

Излагаются результаты детального рентгеноструктурного, рентгенографического, спектроскопического и оптического изучения оливина, обладающего отчетливой спайностью по (010), (001) и (100), который кристаллизовался предположительно при высоком давлении. Делается вывод о повышении в оливине степени ковалентности химической связи Mg—O в определенных позициях под влиянием давления. Табл. 2. Библ. 24 назв. Илл. 8.

УДК 549.0 : 552.113.

**Соотношение давления, температуры и фугитивности кислорода в системе FeO—SiO<sub>2</sub>.** Д. Х. Л и н д с л и. В кн. «Очерки физико-химической петрологии», т. I, М., Изд-во «Наука», 1969 г.

Рассматриваются фазовые взаимоотношения в системе Fe—O—SiO<sub>2</sub> с помощью различных сечений диаграммы  $P—T = f_{O_2}$ . Подчеркивается устойчивость при обычных условиях ассоциации фаялита с кварцем, тридимитом или кристобалитом, тогда как образование ферросилита требует давления не ниже 10—15 *кбар*. Табл. 1. Библ. 22 назв. Илл. 9.

УДК 549.0 : 552.113

**Теплоемкость, энтропия и химическая связь в минералах.** А. А. М а р а к у ш е в. В кн. «Очерки физико-химической петрологии», т. I, М., Изд-во «Наука», 1969 г.

Рассматриваются зависимости стандартных теплоемкости и энтропии минералов от их состава, структуры и характера химических связей между атомами.

Предлагаются новые методы расчета термодинамических свойств минералов. На ряде примеров показано, что соотношение  $\Delta S/\Delta C_p$  реакций полиморфных превращений и других реакций между минералами является мерой их обратимости. При  $\Delta S/\Delta C_p$ , близком к нулю, реакции легко обратимы ( $\alpha$ -кварц =  $\beta$ -кварц,  $\alpha$ -нефелин- $\beta$ -нефелин-унгеллин и др.), но с повышением этого отношения необратимость (заторможенность) реакций возрастает, и повышается значение метастабильного минералообразования (нальцит-арагонит, кванит-андалузит-силлиманит и др.). Табл. 22. Библ. 62 назв. Илл. 15.

УДК 549.0 : 552.113

**О влиянии комплексобразования на характер распределения компонентов между сосуществующими фазами.** Л. Н. О в ч и н н и к о в, Н. Ф. Ч е л и щ е в. В кн. «Очерки физико-химической петрологии», т. I, М., Изд-во «Наука», 1969 г.

Возникновение устойчивых комплексных ионов рудных или редких элементов приводит к катионно-обменным реакциям и относительному обогащению этими элементами минералообразующих растворов, а при анионно-обменных реакциях — минералов. При использовании в качестве геохимических характеристик отношений типа Ta: Nb, Zr: Gf и т. д. в минералах необходимо учитывать возможность значительного влияния на эти величины явлений комплексобразования, связанных с анионной спецификой гидротермальных растворов. Библ. 12 назв. Илл. 4.

УДК 49.0 : 552.113

**Зависимость фаций цеолитов от химических потенциалов CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O.** А. Л. О л б и, Е - а н З е н. В кн. «Очерки физико-химической петрологии», т. I, М., Изд-во «Наука», 1969 г.

Подчеркивается большое значение концепции вполне подвижных компонентов Д. С. Коржинского в познании геохимических условий метаморфизма. С помощью диаграмм химических потенциалов H<sub>2</sub>O и CO<sub>2</sub> выводятся наблюдаемые соотношения парагенезисов цеолитов с минералами зеленосланцевой фации и фации диагенеза. Делается вывод о том, что петролитовую фацию необязательно рассматривать в качестве промежуточной по условиям  $P—T$  между зеленосланцевой фацией и фацией диагенеза. Образование парагенезисов цеолитов может быть обусловлено геохимическими особенностями. Поэтому в изучении их большое внимание должно уделяться исследованию стратиграфии и литологии, а не поискам необычных геотермических градиентов. Табл. 2. Библ. 24 назв. Илл. 7.

УДК 549.0 : 552.113

**Парагенезис ромбического пироксена с гранатом в метаморфических породах.** Л. Л. П е р ч у к. В кн. «Очерки физико-химической петрологии», т. I, М., Изд-во «Наука», 1969 г.

Производится анализ распределения Mg и Fe между гранатом и ортопироксеном в зависимости от составов этих минералов, температуры  $T$  и давления  $P$ . Устанавливается существенная зависимость коэффициента распределения  $K_D^{Mg}$  от  $T$  и  $P$  в случае выполнения закона Нернста. Состав фаз не оказывает заметного влияния на  $K_D^{Mg}$ . С использованием амфибол-гранатового термометра, а также клинопироксен-гранатового барометра, предложенных автором ранее, выводится количественная  $T—P$ -диаграмма с изолиниями  $K_D^{Mg}$  для равнове-

сия гранат-ортопироксен. С помощью этой диаграммы производится анализ термодинамических условий минеральных равновесий в гиперстен-гранатовых породах. Намечаются границы минеральных фаций на  $T - P$ -диаграммах для бедных и богатых кальцием метаморфических пород, содержащих гиперстен и гранат. Устанавливается, что их метаморфизм в целом протекал в диапазоне температур  $900-620^{\circ}\text{C}$  и при давлениях  $5-13 \text{ кбар}$ . Табл. 6. Библ. 53 назв. Илл. 13.

УДК 549.0 : 552.113

**Расчет термодинамических активностей окисных компонентов для различных типов изверженных горных пород.** И. Д. Рябчиков. В кн. «Очерки физико-химической петрологии», т. I. М., Изд-во «Наука», 1969 г.

Посредством термодинамической обработки экспериментальных данных, заимствованных из литературы, рассчитаны активности миналов щелочных полевых шпатов, плагиоклазов и нефелинов при  $700^{\circ}\text{C}$ . На основании полученных результатов и опубликованных для ряда породообразующих силикатов стандартных термодинамических величин оценены пределы активностей окисных компонентов в гранитах, нефелиновых сенитах и основных породах. Активности щелочей в недосыщенных кремнеземом основных породах несколько выше, чем в гранитах. Отсюда делается вывод, что при вполне подвижном поведении щелочей растворы, приходящие из мантии, могут быть источником гранитизации сиала. Библ. 29 назв. Илл. 6.

УДК 549.0 : 552.113

**Условия образования докембрийских железистых формаций.** Х. П. Эйгстер. В кн. «Очерки физико-химической петрологии», т. I. М., Изд-во «Наука», 1969 г.

На основании исследования плейстоценовых щелочных магадитовых отложений оз. Магади в Восточной Африке выдвигаются новые представления о генезисе железорудных кремнистых формаций. Предполагается участие в их образовании натровых карбонатно-бикарбонатных солевых растворов с рН до 11, в которых может концентрироваться в результате процессов испарения до  $2700 \text{ ppm SiO}_2$ . Наблюдаемая пережесткость кремнистых и железистых слоев в железорудных отложениях объясняется чередованием засушливых и влажных климатических циклов, длящихся сотни и тысячи лет. Кремнезем (магадит —  $\text{NaSi}_2\text{O}_7 \cdot (\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) накапливается в растворах в засушливый цикл преимущественного осаждения железа, а железо накапливается в растворах в засушливые периоды преимущественного осаждения из растворов кремнезема. Значение щелочных поверхностных растворов было велико в докембрии благодаря преимущественному развитию изверженных пород и подчиненной роли осадочных. Табл. 7. Библ. 46 назв. Илл. 6.

**Очерки физико-химической петрологии, т. I**

*Утверждено к печати  
Институтом физики твердого тела*

Редактор *С. П. Кориковский*  
Технический редактор *В. В. Тарасова*

Сдано в набор 4/VII 1969 г.

Подписано к печати 29/VIII 1969 г.

Формат 70×108<sup>1/16</sup> Бумага № 1 Усл. печ. л. 28,7—вкл.

Уч.-изд. л. 25,3 Тираж 1500 экз. Т-10575  
Тип. зак. 2582 Цена 2 р. 71 к.

Издательство «Наука».

Москва К-62, Подосенский пер., 21

---

2-я типография издательства «Наука».

Москва Г-99, Шубинский пер., 10

17244



TRAVELER'S BANK