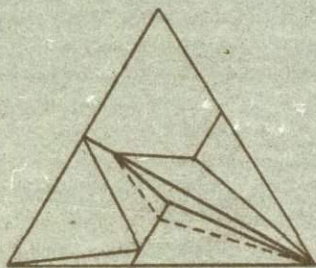


**ОЧЕРКИ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ
ПЕТРОЛОГИИ**



АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ МИНЕРАЛОГИИ

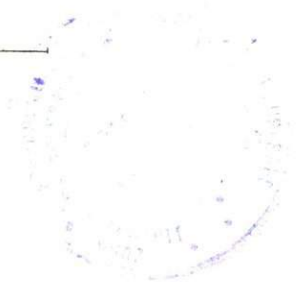
ОЧЕРКИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ ПЕТРОЛОГИИ

Выпуск XII

18458/



ИЗДАТЕЛЬСТВО "НАУКА"
МОСКВА 1984



В сборнике приводятся новые данные по экспериментальным исследованиям в области минералогии, геохимии, эндогенного рудообразования, физико-химических свойств магматических расплавов и гидротермальных растворов, освещающих вопросы теории и эксперимента минеральных равновесий метаморфических комплексов, фазового соответствия в системах с минералами переменного состава.

Ответственные редакторы

В.А. ЖАРИКОВ, В.В. ФЕДЬКИН

ПРЕДИСЛОВИЕ

Очередной XII сборник трудов сотрудников Института экспериментальной минералогии АН СССР содержит новые теоретические и экспериментальные данные, полученные в последнее время в различных областях физико-химической петрологии. В отличие от опубликованных выпусков материалы сборника сгруппированы по тематическому признаку. Статьи сборника освещают несколько актуальных проблем минералогии, петрологии и геохимии.

Первая проблема — генезис кимберлитов. Ей посвящены статьи Л.Л. Перчука, И.Д. Рябчикова и Ю.А. Литвина. Л.Л. Перчук и И.Д. Рябчиков пришли к интересным выводам о скорости подъема кимберлитовых магм из мантии Земли. На основе экспериментального изучения механизма и скорости взаимодействия кимберлитовой магмы из трубки Мир с включениями гранатового лерцолита и алмаза проведена оценка скорости химических реакций и сделано предположение, что кимберлитовая магма может проникать к поверхности Земли вдоль тонких микроскопических трещин вслед за потоком выделяющихся из нее газов со скоростью, достигающей 25 км/ч. В работе Ю.А. Литвина обсуждаются природные и экспериментальные данные, освещающие общие вопросы генезиса кимберлитов. Автор полагает, что кимберлитовая магма образовалась в результате дегазации и флюидно-магматического взаимодействия (на фоне резкого снижения давления и растворимости углекислого флюида) дифференциатов первичной ультрабазитовой магмы с ее неизменными порциями. Проблемы магматизма освещены еще в трех статьях. В работе В.Н. Зырянова, Л.Л. Перчука, выполненной совместно с профессором Ганноверского университета В. Йоханнесом, рассмотрены условия плавления щелочных оливиновых базальтов (при давлениях до 10 кбар). Формам нахождения воды в силикатном расплаве альбитового состава посвящена статья М.Б. Эпельбаума, Э.С. Персикова и И.Г. Жигун. На основе изучения ИК-спектров поглощения водно-альбитовых стекол и воды показано, что в интервале давлений 50–500 МПа в закаленных стеклах присутствует как молекулярная (10–50%), так и диссоциированная вода. При этом доля молекулярной воды растет с ростом общего содержания воды. В работе А.А. Маракушева, Н.И. Безмена, П.К. Скуфына, В.Ф. Смолькина на основе экспериментальных данных по расслоению ультраосновных пород под водно-водородным давлением анализируются процессы развития магматизма никеленосных интрузивов Печенгской структуры на Кольском полуострове. Объясняются причины приуроченности их к горизонту осадочных пород, обогащенных сульфидами.

Несколько статей сборника посвящено важным аспектам физико-химии гидротермальных систем и метасоматизма.

Экспериментальные данные по проницаемости горных пород при высоких температурах и давлении до 2000 бар легли в основу расчета эффективного размера пор гранита, мрамора, доломита (статья В.М. Шмонова, З.Н. Вострокнutowой, В.М. Витовтовой). Расчеты показали, что при температурах до 800°C и давлении до 5 кбар поверхностное взаимодействие будет заметно искажать состав поровых растворов в системе H_2O-CO_2 при размерах пор меньше 2 мкм и включений менее 7,5 мкм. Эти данные имеют большое значение для анализа флюидного режима эндогенных процессов.

В статье Г.П. Зарайского, Е.В. Рядчиковой, Ю.Б. Шаповалова приведены результаты прямого моделирования диффузионной зональности щелочного натриевого метасоматоза в гранодиорите. Опыты проведены в широком диапазоне температур (300–600°C) и кислотности воздействующего раствора (рН от 0,5 до 12,5). В зависимости от этих параметров выявлены закономерности образования различных метасоматитов кислотной и щелочной стадий, определены граничные условия их возможного

развития в природных процессах. Термодинамическому анализу (машинный эксперимент) системы $MgO-SiO_2-H_2O$ посвящена статья В.А. Покровского и И.П. Иванова. Расчеты охватывают область $T = 25-300^\circ C$ при давлении насыщенного пара воды. Определены граничные условия протекания реакций различного типа, исследована специфика фазовых равновесий в зависимости от кислотности растворов. На примере системы $La_2O_3-P_2O_5-H_2O$ разработана методика кинетических исследований при высоких температуре и давлении (статья Р.А. Некрасовой и М.П. Новикова). Показано, что время достижения равновесия зависит от соотношения $La_2O_3-P_2O_5$, количества воды в системе и температуры. Установлено, что скорость реакции в системе контролируется диффузией фосфат-иона из раствора в поровое пространство порошка гидроокиси лантана. В статье В.И. Тихомировой и Т.А. Десятовой приведены данные по изучению окисления галенита в хлоридных растворах. Предложенный авторами метод вольтамперометрических измерений на вращающихся дисковых галенитовых и угольных пастовых электродах позволил оценить характер электроокисления галенита в зависимости от концентрации хлор-иона. В статье Л.Д. Куршаковой сравниваются природные минеральные ассоциации аксинита и продукты синтеза его в экспериментальных условиях. На основе полученных данных выявлены условия стабильности марганцовистого аксинита, который является одним из поисковых признаков скарново-полиметаллических и силикатных железо-марганцевых месторождений.

Завершает сборник серия статей, связанных с проблемами метаморфизма. Итоги экспериментального изучения распределения железа и магния между сосуществующими клинопироксенами и амфиболами приведены в статье Л.П. Плюсниной, К.В. Вана и А.Б. Белоножки. Широкий температурный диапазон проведенного исследования ($550-800^\circ C$) позволил авторам сделать вывод о неидеальном распределении изоморфных компонентов в этой минеральной паре, оценить влияние на нее температуры и вывести на экспериментальной основе новый клинопироксен-амфиболовый геотермометр.

В статье Л.Я. Арановича приведен детальный теоретический анализ известных литературных и собственных экспериментальных данных по равновесиям биотита, граната, кордиерита и других минералов метapelитов. Рассмотрены критерии критической оценки экспериментальных результатов, проведена их термодинамическая обработка и выведен ряд взаимосогласованных геологических термометров, барометров и показателей активности воды.

Таким образом, сборник охватывает широкий круг вопросов экспериментальной минералогии и физической геохимии. Полученные результаты направлены на решение ряда актуальных проблем геологической науки. Однако не все экспериментальные данные могут быть непосредственно использованы для расшифровки природных процессов. Этот объективно существующий разрыв стимулирует поиск новых путей экспериментального решения ключевых задач петрологии, новых аппаратных и методических разработок. С другой стороны, для правильной постановки экспериментальных работ необходимо углубленное и детальное изучение геологических объектов, четкая и конкретная формулировка задач, требующих экспериментального решения и понимания возможности и значения эксперимента. В этом отношении следует всячески приветствовать работы, в которых интерпретация экспериментальных данных осуществляется в тесной совокупности с анализом природных явлений и закономерностей.

Авторы сборника надеются, что приведенный в нем материал будет полезен и интересен не только исследователям, работающим в области теоретической и экспериментальной физической геохимии, но и широкому кругу геологов, минералогов, петрологов, геохимиков, рудников, а также специалистам смежных областей знаний.

В.А. Жариков, В.В. Федыкин

Л.Л. ПЕРЧУК, И.Д. РЯБЧИКОВ

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА
И СКОРОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КИМБЕРЛИТОВОЙ ЖИДКОСТИ
С ВКЛЮЧЕНИЯМИ.
ПОИСК ЛИКВИДУСА И РЕАКЦИИ ПРИ ДАВЛЕНИИ 12,5 КБАР**

Существует множество доказательств мантийной природы кимберлитовых магм и включенных в них гранатовых ультрабазитов, эклогитов и алмазов. Вместе с тем, как отмечалось ранее [7], во многом остается неясным механизм подъема кимберлитовых магм к поверхности Земли и скорости их перемещения. Во многих гипотезах [12, 25, 26] кимберлиты рассматриваются как продукты частичного плавления мантии под воздействием флюида. Недавно была развита концепция [7, 24], согласно которой кимберлитовая магма возникает за счет почти полной переработки пород мантии существенно верлитового или пироксенитового состава калиевыми карбонатно-водными флюидами. Эта переработка включает дезинтеграцию глубинных ультрабазитов и эклогитов, растворение отдельных зерен (флюидизацию) и последующее их выпадение из флюида вблизи поверхности Земли при низких T и P . При этом чем глубже зарождается кимберлитовая магма, тем выше отношение в ней калия к натрию [3, 4, 7]. Эта концепция имеет экспериментальную поддержку [9, 10, 19, 21].

Всеобщность рассмотренного эффекта отчетливо проявляется при петрохимическом анализе глубинных магматических пород самого различного состава. Более того, он может быть откалиброван и использован как индикатор глубин зарождения соответствующих магм [4]. Недавно такая калибровка была проведена для базальтовых расплавов мантийного генезиса, и выведенный "петрохимический" барометр использован для объяснения природы базальтовых серий [8].

Итак, наряду с имеющимися оценками P — T параметров зарождения кимберлитовых магм по минералогическим термометрам и барометрам [4—6, 11, 15], петрохимические характеристики возникших из них пород несут самостоятельную информацию о глубинности появления кимберлитовых магматических очагов за счет притока флюидов ($H_2O + CO_2 + S_2 + \text{др.}$). Таким образом возникают "флюидные магмы".

Было предположено [2, 7], что подобного рода водно-силикатно-карбонатная магма, имея низкую плотность и сравнительно высокую температуру, должна стремительно подниматься к поверхности Земли, прокладывая себе "путь" по схеме газового или флюидного бура. Такое представление базировалось на полевых наблюдениях по взаимоотношению кимберлитового вещества (магмы) с нодулями, дезинтегрированными частицами и алмазами. В подавляющем большинстве случаев это взаимодействие ничтожно [1, 2, 11, 13 и др.]. Не наблюдается также существенного взаимодействия кимберлитового вещества со стенками трубок. Кроме того, подмечена закономерность: в трубках Якутии и Южной Африки количество и качество естественной ограниченности алмазов снижается с глубиной кристаллизации кимберлитовой магмы. А находки обломков кровли, опущенных на глубину трубки на несколько сот метров, свидетельствуют о ничтожной вязкости кимберлитовой магмы—флюида.

Все эти закономерности говорят о том, что кимберлиты действительно являются продуктами быстрого подъема и застытия водно-карбонатно-силикатных жидкостей. И чем быстрее такая жидкость поднимается к поверхности, чем "мгновеннее" она кристаллизуется, тем выше ее алмазоносность и лучше качество алмазов.

В задачу наших экспериментальных исследований входило: 1) определение температуры ликвидуса природного кимберлита (обр. М-1) без добавки в систему каких-

либо дополнительных летучих компонентов; 2) моделирование взаимодействия кимберлитовой магмы с алмазами и ультраосновными нодулями; 3) приближенная оценка скорости подъема кимберлитовых магм к поверхности земной коры. При этом мы учли опыт экспериментального изучения кинетики высокотемпературного разупорядочения пироксенов из ультраосновных ксенолитов [12, 22] и реакции взаимодействия между алмазом и нагретым кимберлитом [17].

В качестве исходных материалов использовали природный кимберлит (обр. М-1) из отвалов трубки Мир и гранатовый энстатит из нодуля, найденного среди пород этой же трубки. Порфирированный среднезернистый кимберлит серого цвета, местами пятнистый (за счет изменения содержания углеродистого вещества), содержит вкрапленники кальцита и флогопита среди основной массы, сложенной этими же минералами, а также серпентином, клино- и ортопироксеном, сфеном; гранат не обнаружен. По петрохимическим характеристикам этот образец близок скорее к среднему кимберлиту Якутии, чем к кимберлиту трубки Мир (табл. 1). Все перечисленные выше минералы достаточно однородны. Силикатные анализы их были выполнены на микрозонде "Camebax" в ИЭМ АН СССР с использованием полупроводникового детектора. Кристаллохимические формулы Cpx^1 , Phl , Ser , Sph , Opx приведены в табл. 2.

Гранатовый энстатит является частью ультраосновного нодуля, сложенного на 80% крупными (до 0,5 см) кристаллами Opx . Остальные минералы — Gr , Cpx , OI , It . Характерны вставки ильменита в ортопироксене, весьма напоминающие структуру распада. Местами в Opx и OI по трещинам развивается Ser . Результаты анализов породы и слагающих ее минералов представлены в табл. 1 и 3 соответственно.

В качестве третьей фазы в эксперименте использовали алмаз из кимберлитовых трубок Южной Африки и Конго. Эксперименты выполняли в аппаратах типа цилиндр-поршень при давлении 12,5 кбар. Это значение выбрано не случайно. Во-первых, при таком давлении наиболее удобно проводить эксперименты с камерами, внутренний диаметр которых равен 0,75 дюйма. Во-вторых, при нем неустойчив парагенезис $Opx + Gr + OI$: вместо граната должна образоваться шпинель. Наконец, выбранное значение давления соответствует самым верхам мантии, у границы Мохо, под континентами. Для решения поставленной задачи необходимо провести опыты на нескольких изобарах. В этой статье излагаются результаты первых исследований, т.е. на изобаре 12,5 кбар.

Температуру в ходе опытов регулировали Pt-Pt₁₀Rh₉₀ термопарами с точностью $\pm 1^\circ$. Измерения производили милливольтметром, точность работы которого составляет $\pm 0,5^\circ$. Использовали трубочки из мягкой керамики, в которые помещали капсулы с исследуемым веществом; капсулы засыпали порошком из мягкой керамики. Весь этот ансамбль загружали в графитовый нагреватель с конической конфигурацией внутренней поверхности [20], который обеспечивал минимальный градиент температуры вдоль капсулы.

Первая экспериментальная задача заключалась в поиске температуры ликвидуса кимберлита обр. М-1. Поэтому изобарическое сечение сделали в интервале температур 900–1450°C. В интервале 900–1100°C использовали серебряно-палладиевые капсулы (Ag₇₀Pd₃₀). При более высоких температурах применяли платиновые. Продолжительность опыта выбирали в зависимости от температуры и состава капсулы, дабы избежать потерю Fe в ее стенку.

Кимберлит измельчали в ступке из карбида вольфрама, а затем истирали до пудры в механическом истирателе в течение 0,5 ч. Этот порошок без каких-либо добавок флюидных компонентов помещали в капсулы диаметром 3 или 1,5 мм и длиной соответственно 15 или 10 мм. Капсулы заваривали и помещали в вертикальном положении в талькопироксен-альсимаговый ансамбль.

Процедуру "piston-out" использовали при создании сверхдавления в аппарате, обычно превышающего заданное на 2–2,5 кбар. Нагрев осуществляли со скоростью 20–30 град/мин после создания давления.

Первые же опыты показали, что осуществить нагрев в обычной ампуле до заданной температуры не удастся: ампула взрывается при 700–800°C, несмотря на то что объем

¹ Приняты следующие условные сокращения: *Cal* — кальцит; *Cpx* — клинопироксен; *Cr* — гранат; *It* — ильменит; *OI* — оливин; *Opx* — ортопироксен; *Phl* — флогопит; *Ser* — серпентин; *Sph* — сфен; *Sp* — шпинель.

Таблица 1

Химические составы (в вес.%) кимберлитов и ультраосновного ксенолита из Якутии

Окислы	Кимберлиты			Ультрабазит (обр. 3428)
	Якутии	трубки Мир	обр. М-1	
SiO ₂	28,27	33,55	29,69	46,48
TiO ₂	2,45	1,29	2,82	0,15
Al ₂ O ₃	3,52	2,94	4,06	1,32
Cr ₂ O ₃	0,12	0,11	He опр.	He опр.
Fe ₂ O ₃	6,02	4,69	6,12	11,62
FeO	3,77	2,97	3,52*	—
MgO	23,06	25,40	19,08	36,62
MnO	0,16	0,10	0,12	0,12
NiO	0,11	0,16	He опр.	He опр.
CaO	13,22	9,18	14,50	1,37
Na ₂ O	0,20	0,13	0,56	0,95
K ₂ O	1,10	0,47	2,64	0,05
H ₂ O*	10,60	8,07	5,59*	He опр.
CO ₂	6,45	8,50	9,69*	"
S ₂	0,18	0,34	He опр.	"
P ₂ O ₅	0,68	0,29	0,60	0,01
Сумма	99,80	98,19	98,99	98,68
Среднее из	1020	198	1	1
Ссылка		[7]		Аналитик М. Сакүяма

*Среднее из четырех определений, проведенных С.К. Кошемчуком.

Таблица 2

Результаты опытов по взаимодействию кимберлитовой жидкости с гранатовым перидотитом и алмазом, проведенных при давлении 12,5 кбар в ампулах 30 X 3 мм

№ опыта	Продолжительность, ч/мин	Стартовый материал, мг		
		обр. М-1	обр. 3428	алмаз
166	5/00	102,53	11,27	Нет
167	1/00	98,76	12,33	"
168	1/10	48,23	6,78	"
169	3/00	69,40	10,93	"
170	2/00	98,79	13,70	1,7 + 2,92*
175	4/30	66,93	10,45	14,53 + 33,86*
179	5/30	70,00	16,74	Нет
180	2/00	74,45	79,69	"

*Первая цифра относится к зерну алмаза, помещенному в перидотит, вторая — в кимберлит.

Примечание. Во всех опытах, кроме оп. 180, $t = 1000^{\circ}\text{C}$, состав капсулы Ag₇₀Pd₃₀, оп. 180 — $t = 1300^{\circ}\text{C}$, Pt-капсула.

кимберлита в ней составляет всего 1/2 или 1/3. При взрыве выделяется ощутимое количество H₂S. Никакое изменение соотношения объемов капсулы и кимберлитового порошка не могло предотвратить взрыв. Сопоставление с упомянутым выше механизмом кимберлитового магматизма в природе по модели "газового бугра" [4] привело к удачному решению задачи, и взрывы при подъеме температуры прекратились. Для этого пережимали ампулу и складывали ее вдвое, создавая тем самым избыточный объем типа закрытой трещины. В этом случае разложение гидросиликатов, карбонатов и

Таблица 3

Результаты микрозондовых анализов (в вес.%) и соотношение катионов в формулах минералов из ксенолита гранатового ультрабазита №3428, включенного в кимберлиты трубки Мир

Оксиды	Гранаты				Ортопироксены			Оливины		Ser (1)*	Ser (2)*
SiO ₂	41,941	42,277	42,585	55,606	57,487	56,919	56,685	41,029	40,543	38,167	38,015
TiO ₂	0,135	0,105	0,124	0,077	0,088	0,101	0,106	0,005	0,000	0,053	0,061
Al ₂ O ₃	23,232	23,412	23,521	2,264	1,870	2,552	2,839	0,011	0,000	2,219	3,851
FeO	11,387	11,566	12,045	7,843	7,787	7,786	7,120	11,978	12,109	6,626	9,189
MnO	0,343	0,396	0,457	0,075	0,158	0,086	0,194	0,086	0,114	0,147	0,087
MgO	18,945	18,835	18,107	32,812	33,908	33,574	31,493	47,392	47,331	33,255	33,870
CaO	4,084	4,050	3,868	0,247	0,196	0,219	1,518	0,087	0,024	0,064	0,019
Na ₂ O	0,022	0,054	0,068	0,098	0,084	0,118	0,633	0,041	0,010	0,016	0,037
K ₂ O	0,000	0,000	0,000	0,010	0,026	0,000	0,013	0,000	0,004	0,045	0,066
Cr ₂ O ₃	0,389	0,482	0,470	0,139	0,120	0,148	0,254	0,010	0,038	0,202	0,122
NiO	0,055	0,040	0,052	0,037	0,061	0,101	0,123	0,432	0,429	0,015	0,025
YO ₂	0,074	0,040	0,040	0,000	0,000	0,020	0,000	0,000	0,000	0,061	0,047
Сумма	100,617	101,26	102,34	99,21	101,79	101,63	100,98	101,07	100,60	80,87	86,38

Соотношение катионов

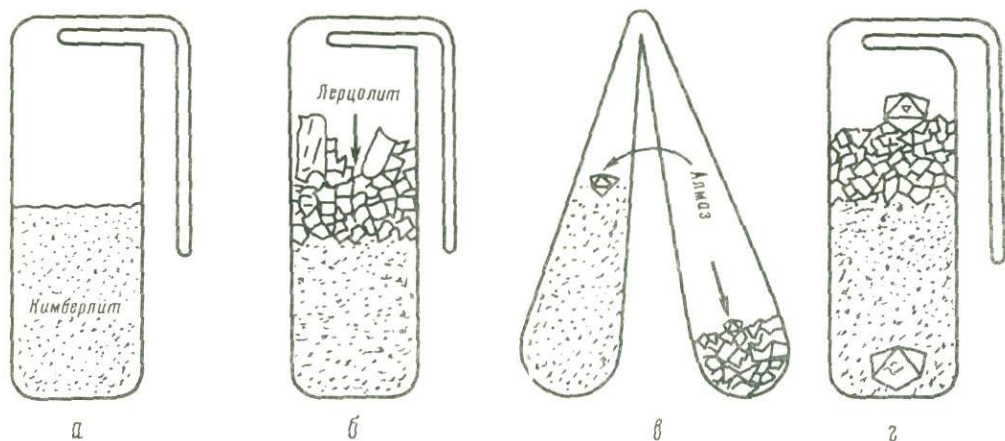
SiO	5,983	5,995	5,986	7,785	7,834	7,772	7,807	6,029	5,995	6,734	6,525
Ti	0,014	0,011	0,013	0,008	0,009	0,010	0,011	0,001	0,000	0,007	0,008
Al	3,907	3,813	3,897	0,374	0,300	0,411	0,461	0,002	0,000	0,461	0,759
Fe	1,360	1,372	1,416	0,818	0,889	0,889	0,820	1,472	1,498	0,978	1,285
Mn	0,041	0,048	0,054	0,008	0,018	0,010	0,023	0,011	0,014	0,022	0,012
Mg	4,029	3,981	4,003	6,848	6,888	6,834	6,466	10,382	10,434	8,746	8,444
Ca	0,624	0,615	0,583	0,037	0,029	0,032	0,224	0,014	0,004	0,012	0,003
Na	0,006	0,015	0,019	0,027	0,022	0,031	0,169	0,012	0,003	0,006	0,012
K	0,000	0,000	0,000	0,002	0,005	0,000	0,002	0,000	0,001	0,010	0,014
Cr	0,044	0,054	0,052	0,015	0,013	0,016	0,028	0,001	0,004	0,028	0,016
Ni	0,006	0,005	0,006	0,004	0,007	0,011	0,014	0,051	0,051	0,002	0,003
Y	0,008	0,004	0,004	0,000	0,000	0,002	0,000	0,000	0,000	0,008	0,006

*Ser (1) — серпентин, развитый в трещинах *Opх*, Ser (2) — оливина.

Таблица 4

Результаты опытов по определению ликвидуса кимберлита обр. М-1 из трубки Мир при давлении 12,5 кбар

№ опыта	Продолжительность, мин	t, °C	Навеска, мг	Капсула		Продукты опыта
				состав	l × d, мм	
171	240	900	20	Ag ₇₀ Pd ₃₀	15 × 1,5	Стекло+кристалл
174	190	950	18	Ag ₇₀ Pd ₃₀	13 × 1,5	То же
179,	330	1000	70	Ag ₇₀ Pd ₃₀	25 × 3,0	Стекло
173	140	1100	18	Ag ₇₀ Pd ₃₀	13 × 1,5	"
176	40	1200	20	Pt	15 × 1,5	"
177	35	1300	20	Pt	15 × 1,5	"
178	22	1400	15	Pt	13 × 1,5	"
172	20	1450	15	Pt	12 × 1,5	"



Формы капсул, использованных в опытах по плавлению кимберлита обр. М-1

сульфидов с бурной дегазацией приводило к утечке флюида через пережим капсулы в этот избыточный объем (см. рисунок, а, б, з). Мы также использовали этот объем, т.е. вторую половину капсулы, для изучения реакций алмаза и гранатового пироксенита с флюидом (см. рисунок, в).

Опыт работы с порошком алсимага показал, что для данного типа эксперимента это недостаточно подходящий материал. Создавая в ходе опыта практически идеальную гидростатическую среду, при закалке он быстро затвердевает, что приводит к разрыву капсулы в девяти случаях из десяти. Этот разрыв никак не влияет на результаты опыта, так как порошок не попадает внутрь ампулы. Однако газы выделяются при закалке и улетучиваются. В противном случае их можно было бы собрать и изучить соотношение главных компонентов флюидной фазы: H_2O , CO_2 , S_2 и H_2 . Вероятно, наилучший результат мог бы быть получен при проведении опытов в газовых сосудах.

Продукты опытов изучали оптически, а наиболее важные из них — на электронном микроскопе "Jeol JXA 733" (автоматическая система).

Опыты по определению температуры ликвидуса кимберлита обр. М-1 провели с различной выдержкой. Как отмечено выше, время их варьировало в зависимости от заданной температуры и материала капсулы. Это показано в табл. 4, где приведены все данные, относящиеся к рассматриваемому типу экспериментов.

Оптический анализ продуктов опытов показал, что кристаллы кимберлитовой породы полностью исчезают в температурном интервале 950 и 1000°С. При 950°С ($P = 12,5$ кбар) небольшие содержания *Phl*, *Gr* (?), пироксенов, *Oi* и *Cal* сохраняются, а иногда возникают вновь за счет разложения гидросиликатов и карбонатов. Правда, *Cal* и *Phl* здесь образуются как закалочные фазы. Результаты микроскопических анализов стекол, полученных в ходе опытов, приведены табл. 6. Стекла неоднородны, что связано с наличием мельчайших закалочных фаз.

Главным результатом этих экспериментов явилось установление очень низких значений температуры ликвидуса кимберлита: она приблизительно на 300°С ниже, чем температура ликвидуса, установленная Д. Эгглером и Р. Вендландом [16] для кимберлита с 10% $H_2O + CO_2$ при давлении 30 кбар. Это различие может быть связано с относительно низкой концентрацией MgO и высокой — CaO в стартовом обр. М-1 по сравнению с кимберлитом, выбранным для экспериментов Д. Эгглером и Р. Вендландом. Известно, что насыщенные кальцием расплавы начинают кристаллизоваться при относительно низких температурах. Это было продемонстрировано на системах $CaO-SiO_2-H_2O-CO_2$ [14] и $CaO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ [18].

Полученные данные по температуре ликвидуса якутского кимберлита обр. М-1 находятся в лучшем согласии с температурным режимом верхней мантии в областях развития кимберлитового магматизма. Так, если продолжить линию ликвидуса обр. М-1 в соответствии с данными Д. Эгглера и Р. Вендланда по $(dP/dT) = const$ при $H_2O : CO_2 = 1$, пересечение ее с "пироксеновой геотермой" окажется при 1400°С и 60 кбар. Оба этих параметра соответствуют наиболее высоким значениям давления и температуры,

Таблица 5

Результаты опытов по взаимодействию кимберлитовой жидкости с гранатовым перидотитом и алмазом, проведенных при давлении 12,5 кбар в ампулах 30 × 3 × 0,1 мм

№ опыта	Продолжительность, мин	Стартовый материал, мг			алмаз
		обр. М-1	обр. 3428	весовое отношение	
166	300	102,53	11,27	9,1	Нет
167	60	98,76	12,33	8,0	"
168	70	48,23	6,78	7,1	"
169	180	69,40	10,93	6,3	"
170	120	98,79	13,70	7,2	1,7+2,92*
175	270	66,93	10,45	6,4	14,53+33,85*
179	330	70,00	16,74	4,2	Нет
180	120	74,45	79,69	0,9	"

* Первая цифра относится к зерну алмаза, помещенному в перидотит, вторая — в кимберлит.

Примечание. Во всех опытах, кроме оп. 180, $t = 1000^\circ\text{C}$, состав капсулы $\text{Ag}_{70}\text{Pd}_{30}$, оп. 180 — $t = 1300^\circ\text{C}$, Pt-капсула.

полученным для включений катаклазированных перидотитов в кимберлитах Лесото [11, 15]. Такой же результат получен для кимберлитов Якутии с использованием несколько иных минералогических термометров и барометров [5, 6]. Эти данные свидетельствуют о том, что выбранный нами для опытов кимберлит обр. М-1, близкий по составу к среднему кимберлиту Якутии (см. табл. 1), достаточно представительен, т.е. он отражает состав кимберлитовых магм этих двух провинций.

Из проведенных экспериментов вытекает одно важное следствие: если насыщенная флюидами кимберлитовая магма поднимается к поверхности в термодинамическом режиме геотермы, из нее не должны выпадать какие-либо кристаллы, а следовательно, и возникать кумуляты (гомогенные включения). Она может взаимодействовать с мантийным материалом, механически дезинтегрируя или химически растворяя его, и внедряться в породы земной коры в жидком, флюидном [4, 9] состоянии. Во всяком случае в условиях нижней части земной коры не должно происходить осаждения заметного количества кристаллов из относительно низкотемпературной жидкости кимберлитового состава ($t \approx 1000^\circ\text{C}$). Это очевидно из результатов оп. 179, который

Таблица 6

Химические составы (в вес.%) стекол — продуктов опытов, проведенных при давлении 12,5 кбар и температуре в интервале 950–1450°С

Окислы	166	167	168	173	174
SiO_2	38,86	37,46	32,96	38,52	38,12
TiO_2	0,71	0,69	1,03	1,45	0,85
Al_2O_3	3,89	1,72	3,76	6,65	6,15
FeO	11,50	9,30	5,19	6,21	7,85
MnO	0,12	0,26	0,16	0,07	0,15
MgO	37,33	28,34	18,31	20,92	28,59
CaO	3,05	12,74	20,78	13,65	2,72
Na_2O	0,05	0,10	0,14	0,12	0,20
K_2O	2,11	0,42	1,81	3,83	5,51
Cr_2O_3	0,11	0,13	0,12	0,10	0,10
NiO	0,00	0,01	0,00	0,00	0,02
YO_2	0,00	0,06	0,07	0,09	0,07
Сумма	97,73	91,23	82,33	91,61	90,33
$t, ^\circ\text{C}$		1000		1100	950

* b — состав стекла, образовавшегося на дне капсулы; e — "экструзия" кимберлитового расплава в избыточный объем капсулы; i — кимберлитовая жидкость, проникшая в ходе опыта в трещинки среди ультрабазитового включения.

выполнялся с двойной целью. В капсулу поместили 70 мг порошка кимберлита обр. М-1 и 17 мг обломков модуля обр. 3428 (см. табл. 1). Опыт продолжался 5,5 ч (см. табл. 5) при 1000°C и 12,5 кбар. В ходе эксперимента капсула находилась в вертикальном положении. После опыта она была разрезана вдоль длинной оси и был изготовлен шлиф. Осажденных кристаллов в придонной части капсулы не обнаружили. Вся масса оказалась однородной, состоящей только из стекла и закалочных кристалликов *Phl* и *Cal* (табл. 6).

Рассмотренным опытом одновременно решалась и вторая проблема: взаимодействие магмы с ксенолитами гранатовых перцолитов, поскольку $t = 1000^{\circ}\text{C}$ и 12,5 кбар – параметры нацело жидкого вещества кимберлитового состава. Подобного рода опыты всегда выполнялись только с капсулами большого размера, которым была придана та или иная форма перед опытом, как это показано на рисунке. Условия опытов приведены в табл. 5. В случае ампулы, пережатой посередине и согнутой вдвое (см. рисунок, в), кимберлитовый расплав в ходе опыта перемещался вверх, к пережиму. Лишь в редких случаях он проникал во вторую ее половину, где находился материал обр. 3428 и (или) алмаз. Флюид, выделяющийся при разложении минералов кимберлита, практически не реагировал с алмазом и ультраосновным включением. На это очень слабое взаимодействие указывают результаты микрозондовых анализов минералов включения из этой части капсулы (сравн. данные по составам минералов после оп. 166 (р) и 168 (р) в табл. 7 с данными табл. 3). В то же время алмаз, помещенный непосредственно в кимберлит, прореагировал с ним достаточно эффективно.

Весьма показателен оп. 170. Он проведен в пережатой ампуле, одну часть которой заполнили кимберлитом; в кимберлит положили одно зерно граната и алмаз весом 1,7 мг; во второй части ампулы находился гранатовый ультрабазит обр. 3428 с двумя зернами алмаза весом 2,92 мг. После опыта кимберлит превратился в стекло с закалочными кристалликами *Phl*, *Cal*, *Ol* и *Срх*. Вместе с тем мелкие зернышки *Ol* можно встретить внутри стекла. Алмаз окружен короной графита, и вес обоих зерен равен 1,02 мг, т.е. он потерял в весе ~40%. Гранат остался свежим, но вес его убавился на 30%. В той части ампулы, где находился перидотит, все минералы остались свежими и не изменили веса. Следовательно, флюид, выделившийся из кимберлита в ходе опыта, не оказывает реакционного влияния на фазовый состав гранатового перцолита и углерода при заданных *T* и *P* в течение 2 ч.

В оп. 166 алмаз участия не принимал, а в остальном опыт провели по рассмотренной выше схеме, но в течение 5 ч. Кимберлит полностью перешел в стекло с мелкими закалочными кристаллами. Во вторую часть ампулы положили перидотитовый материал состава: *Ol* – 70%; *Gr*, *Срх*, *Орх* – по 10%. Гранат после опыта почти полностью исчез,

	176	178	179	180 (b) *	180 (e) *	180 (i) *	177
	33,41	34,28	38,74	40,24	47,96	54,38	33,94
	2,34	2,35	1,16	1,58	0,43	0,68	2,44
	5,12	4,99	2,39	6,29	12,44	13,82	5,07
	3,25	2,71	2,61	5,03	4,65	4,00	3,79
	0,09	0,07	0,05	0,17	0,20	0,07	0,19
	21,44	22,35	13,08	18,73	19,19	3,51	22,70
	15,70	16,47	31,42	13,53	5,40	7,73	15,94
	0,31	0,34	0,50	0,88	0,67	0,34	0,34
	2,80	2,61	0,16	1,40	0,75	1,61	2,76
	0,15	0,14	0,15	0,25	0,24	0,10	0,16
	0,05	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
	0,06	0,00	0,02	0,00	0,03	0,01	0,04
	84,72	86,31	89,81	88,11	91,96	86,25	87,37
	1200	1400			1000		1300

Таблица 7

Химический состав (в вес.%) некоторых фаз из продуктов опытов по реакциям взаимодействия кимберлитовой жидкости (k) с ультраосновным включением (p)

Оксиды	166 (p)			168 (k)	168 (p)		173 (k)		174 (k)	
	Ol	Gr	Cpx	Ol*	Ol	Opх	Ol*	Phl*	Phl	Cal
SiO ₂	40,69	42,46	54,85	39,78	39,32	56,03	40,43	36,76	41,14	0,00
TiO ₂	0,02	0,12	0,40	0,18	0,01	0,09	0,07	1,06	0,38	0,03
Al ₂ O ₃	0,00	23,27	6,56	0,65	0,02	3,31	0,03	16,68	12,36	0,03
FeO	11,44	11,56	3,53	14,12	11,79	7,63	13,82	3,47	5,31	0,20
MnO	0,14	0,38	0,11	0,16	0,12	0,16	0,16	0,12	0,01	0,02
MgO	47,50	19,12	16,33	44,78	45,76	32,93	45,73	23,39	23,99	0,92
CaO	0,03	3,84	15,52	1,23	0,05	0,21	0,56	0,09	0,11	56,85
Na ₂ O	0,00	0,07	2,29	0,01	0,02	0,12	0,00	0,17	0,25	0,03
K ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,27	0,00	0,02	0,01	9,42	10,20	0,11
Cr ₂ O ₃	0,00	0,44	0,38	0,02	0,00	0,14	0,03	0,26	0,20	0,00
NiO	0,33	0,00	0,00	0,07	0,39	0,07	0,03	0,02	0,03	0,00
YO ₂	0,00	0,04	0,00	0,00	0,02	0,03	0,00	0,10	0,01	0,05
t, °C			1000				1100		950	

* Закалочные фазы.

** Материал, примыкающий к кайме Ol (z1) и в 100 мкм от этой каймы (z2).

*** Отдельные мелкие зерна Ol.

а остальной материал оказался весьма измененным: появился Phl, а оливин оказался окаймленным вторичным серпентином (?). Однако центральные части зерен остались практически неизменными (см. табл. 7).

Оп. 168 также проводили в пережатой ампуле, в одной части которой находился кимберлит, а во второй — гранатовый лерцолит со следующим весовым соотношением минералов (в мг): Ol — 2,49; Cpx — 0,71; Opх — 1,89; Cr — 1,69. Кимберлитовый материал в течение 1 ч полностью расплавился, превратившись в стекло с закалочными кристалликами Cal и Phl. С перидотитовым материалом во второй части ампулы ничего не произошло, несмотря на то что в нее проникла "кимберлитовая интрузия" из другой части капсулы: состав фаз оказался практически неизменным (см. табл. 7, 3).

В оп. 175 большой кристалл алмаза правильной формы массой 33,86 мг поместили в кимберлитовый порошок и выдержали в условиях опыта 4,5 ч. После опыта его масса составляла всего 23,4 мг, т.е. кристалл потерял 30% веса. В обоих случаях морфология кристаллов изменилась: ребра сгладились, появились элементы растворения (кавернозная поверхность, на гранях исчезли фигуры роста). Однако графит не был обнаружен после опыта, что свидетельствует об окислении углерода либо об образовании метана. Кусочек гранатового ультрабазита, положенный перед опытом сверху на кимберлитовый порошок, лишь частично прореагировал с расплавом: Gr и Cpx исчезли, а остальные минералы опустились на дно, почти не изменив своего состава.

Важные опыты провели при 1000 и 1300°С. Первый был выполнен с целью оценки взаимодействия кимберлитового расплава с ультраосновным включением при относительно длительной выдержке (см. табл. 5, оп. 179). При вводе опыта в режим давления, т.е. в момент создания сверхдавления, капсула была пережата точно в контакте между кимберлитом и включением. Благодаря этому последнее осталось в верхней части ампулы. Длительность опыта составляла 5,5 ч, в течение этого времени кимберлитовый расплав проник между материалом включения и стенками капсулы. Зерна этого материала оказались дезинтегрированными механически, а Ol и Opх — измененными по трещинкам химически. Гранат полностью исчез. Вростки ильменита в Opх сохранились лишь частично. Все вторичные минералы из стартового материала полностью превратились в оливин и пироксен. В некоторых местах, где кимберлитовый расплав проник в энстатитовую матрицу, можно увидеть тени первичных зерен Ol, Opх и Cpx. Изменение состава в этой промежуточной зоне, возникшей поперек контакта кимберлитового расплава с включением, отражено в табл. 6, 7.

Описанный опыт показывает достаточно четкое взаимодействие кимберлитового расплава с ультраосновным включением, проявившееся за 5,5 ч. Такой тип взаимодейст-

174 (k)		179 (p)				180 (p)			
<i>OI</i>	<i>OI(c)</i>	<i>OI(r)</i>	<i>z1**</i>	<i>z2**</i>	<i>OI***</i>	<i>Opх</i>	<i>Opх</i>	<i>OI(c)</i>	<i>OI(rim)</i>
37,90	40,87	41,43	39,89	40,38	40,37	57,409	56,677	41,711	42,131
0,09	0,00	0,00	0,11	0,58	0,09	0,065	0,055	0,024	0,030
0,16	0,00	0,01	0,19	1,14	0,07	1,711	2,196	0,025	0,057
0,15	12,33	11,54	14,18	8,25	14,28	7,484	7,714	6,724	6,132
0,00	0,10	0,12	0,23	0,10	0,24	0,097	0,104	0,118	0,104
56,01	48,13	48,03	42,66	28,29	45,91	33,641	33,569	51,944	52,513
1,80	0,00	0,02	3,15	16,99	0,48	0,248	0,184	0,036	0,079
0,01	0,00	0,00	0,01	0,07	0,01	0,082	0,070	0,005	0,013
0,01	0,00	0,00	0,00	0,09	0,04	0,023	0,000	0,000	0,006
0,00	0,00	0,00	0,01	0,03	0,02	0,153	0,140	0,107	0,122
0,02	0,45	0,32	0,03	0,11	0,26	0,076	0,110	0,168	0,147
0,00	0,04	0,00	0,02	0,00	0,06	0,047	0,034	0,013	0,013
950			1000					1300	

вия не был описан в кимберлитовых трубках, где обычно встречается гранат. Это значит, что 5,5 ч — слишком большое время (при данных $T-P$ параметрах) и оно не затрачивается в природе на преобразование включений химическим путем.

С учетом результатов этого опыта следующий оп. 180 был выполнен при 1300°С, но за 2 ч. В нем попытались вызвать осаждение кристаллов "нодуля" на дно капсулы. Этого можно было достичь лишь при условии, что кимберлит-лерцолитовое соотношение равно приблизительно 1. Тогда валовой состав системы сместится в поле гарцбургита и часть монокристаллов не прореагирует с кимберлитовым расплавом, изменившим состав при условии растворения в нем части лерцолитового материала.

В капсулу было положено 75 мг кимберлита и 80 мг гранатового лерцолита в виде разрозненных зерен *OI*, *Срх*, *Opх* и *Gr* (см. табл. 5, оп. 180), размер которых варьировал от 0,1 до 3 мм. Наряду с этим в ту же капсулу был помещен большой кристалл (5 × 2,5 мм) ортопироксена. После опыта *Gr* и *Срх* исчезли, как и в других опытах, а некоторые кристаллы *Opх* и *OI* достигли дна капсулы. Большой кристалл *Opх* переместился в середину капсулы, оставив "следы" в кимберлитовом расплаве в виде мелких и хорошо ограненных кристаллов *Opх* и *OI*, ориентированных в направлении движения. Химический состав минералов — продуктов оп. 180 — приведен в табл. 7.

Рассмотренный опыт показал, что кимберлитовая магма при 1300°С полностью реагирует с включенным в нее гранатовым лерцолитом за 2 ч. Реакция прежде всего проявляется в исчезновении *Gr* и *Срх*. Частично она, по-видимому, осуществляется по схеме $Gr + OI \rightarrow Opх + Sp$ (в расплаве), а отчасти за счет карбонатизации клинопироксена и граната в присутствии кимберлитового расплава с образованием *Phl* и *Cal* жидкостей, как это было продемонстрировано предыдущими опытами [23]. Таким образом, в интервале температур 1000–1300°С гранатовые нодулы становятся неустойчивыми в кимберлитовом расплаве в течение 2–3 ч, превращаясь в гарцбургиты. Однако в природных кимберлитах подобного рода включения практически не встречаются, обычно они представлены гранатовыми лерцолитами и эклогитами. Нижний предел их стабильности по давлению составляет около 18 кбар (~50 км), а транспортируются они к поверхности земной коры в весьма свежем виде.

Основываясь на результатах проведенных опытов, можно утверждать, что эта транспортировка на 50 км осуществляется значительно быстрее, чем за 2 ч, так как с понижением давления скорость рассмотренных выше реакций может возрастать. Однако решение этой задачи является предметом последующих исследований. Возможно, что предыдущие [13, 25, 26] оценки скорости подъема кимберлитовых магм к поверхности (50–80 км/ч) окажутся вполне правдоподобными.

Ликвидус природного кимберлита из трубки Мир найден подходом с двух сторон при $\sim 1000^\circ\text{C}$ ($P = 12,5$ кбар).

Выявленная скорость химических реакций между кимберлитовой магмой и ксенолитами Cr-перцолита и алмаза позволила оценить скорость подъема этих магм из мантии к поверхности Земли — не менее чем в 25 км/ч.

Эксперименты пролили свет на механизм интрузии кимберлитовой магмы, которая может проникать к поверхности Земли вдоль очень тонких, микроскопических трещин вслед за потоком выделяющихся из нее газов. Это своего рода экспериментальное подтверждение предложенной ранее модели "газового бура" [4], что выразилось в морфологии кимберлитовых тел. Как известно, трубки характеризуются конической формой, переходящей с глубиной в жилы, мощность которых порой составляет первые сантиметры. Образование крупных конических трубок может быть связано с резким расширением газов вблизи поверхности (особенно в областях развития карстовых известняков) и последующим взрывом.

Сохранность алмазов и ксенолитов гранатовых ультраосновных пород в кимберлитовых трубках — результат быстрого подъема кимберлитовых магм-флюидов к поверхности и практически мгновенной их кристаллизации, происходящей вслед за заполнением камеры магматическим веществом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Екимова Т.Е. Новые данные по минералогии рутиловых эклогитов из кимберлитовых трубок Якутии. — Вестн. МГУ. Сер. 4. Геология, 1979, № 2, с. 85–89.
2. Кухаренко А.А., Титова В.М. Новые данные по растворению кристаллов алмаза. — Учен. зап. ЛГУ, 1957, вып. 8, с. 215–220.
3. Маракушев А.А., Перчук Л.Л. Основные направления эволюции магматизма в развитии земной коры. — В кн.: Кора и верхняя мантия. М.: Наука, 1975, с. 18–34.
4. Перчук Л.Л. Термодинамический режим глубинного петрогенеза. М.: Наука, 1973. 300 с.
5. Перчук Л.Л. Усовершенствование двупироксенового геотермометра для глубинных перидотитов. — Докл. АН СССР, 1977, 233, № 3, с. 456–459.
6. Перчук Л.Л. Пироксеновый барометр и "пироксеновые геотермы". — Докл. АН СССР, 1977, 233, № 6, с. 1196–1199.
7. Перчук Л.Л., Ваганов В.И. Природа кимберлитов Якутии. — В кн.: Проблемы петрологии земной коры и верхней мантии. Новосибирск: Наука, 1978, с. 27–49.
8. Перчук Л.Л., Аранович Л.Я., Косякова Н.А. Термодинамические модели зарождения и эволюции базальтовых магм. — Вестн. МГУ. Сер. 4. Геология, 1982, 4, № 4, с. 3–25.
9. Рябчиков И.Д. Природа кимберлитовых магм. — Геология руд. месторождений, 1980, 6, с. 18–26.
10. Рябчиков И.Д., Бетчер А.Л. Состав водных флюидов, равновесных с флюогитсодержащими мантийными парагенезисами при высоких температурах и давлениях. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1980, № 3, с. 56–62.
11. Соболев Н.В. Глубинные включения в кимберлитах и проблемы состава верхней мантии. Новосибирск: Наука, 1974. 296 с.
12. Уханов А.В., Малышева Т.В. Прогревание ультраосновных ксенолитов в кимберлитовой магме (по данным мессбауровских спектров Fe^{57} в ортопироксенах). — Геохимия, 1975, № 10, с. 1467–1472.
13. Харькив А.Д., Афанасьев В.Л. и др. Признаки каталитического окисления при высокотемпературном воздействии кимберлитового расплава на алмазы. — Докл. АН СССР, 1980, 250, № 4, с. 949–953.
14. Boetcher A.L., Wyllie P.J. The system $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$. III. The melting curve. — Geochim. et cosmochim. acta, 1969, 33, p. 611–632.
15. Boyd F.R. A pyroxene geotherm. — Geochim. et cosmochim. acta, 1973, 12, p. 2533–2546.
16. Egglar D.H., Wendlandt R.F. Phase relations of a kimberlite composition. — Carnegie Inst. Wash. Yb., 1978, 77, p. 751–756.
17. Harris J.W., Vance E.R. Studies of the reaction between diamond and heated kimberlite. — Contribs Miner. and Petrol., 1974, 47, N 4, p. 237–245.
18. Huchkenholz H.G. The grossularite relations in the $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ system: A reinvestigation up to 10 kbar. — Carnegie Inst. Wash. Yb., 1974, 73, p. 411–426.
19. Kushiro I. The liquidus relations in the systems forsterite- $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ -silica and forsterite-nepheline-silica at high pressures. — Carnegie Inst. Wash. Yb., 1965, 64, p. 103–109.
20. Kushiro I. Changes in viscosity and structure of melt of $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ compositions at high pressures. — J. Geophys. Res., 1976, 81, p. 6347–6350.
21. Kushiro I. Changes with pressure of degree of partial melting and K_2O content of liquidus in the system $\text{Mg}_2\text{SiO}_4-\text{KAlSiO}_4-\text{SiO}_2$. — Carnegie Inst. Wash. Yb., 1980, 79, p. 267–271.
22. McCallister R.H., Figner L.W., Ohashi Y. The equilibrium cation distribution in Ca-rich clinopyroxenes. — Carnegie Inst. Wash. Yb., 1975, 74, p. 539–549.
23. Perchuk L.L., Lindsley D.H. Fluid-magma interaction at high pressure-temperature conditions. — Adv. Earth and Planet Sci., 1982, 12, p. 251–259.
24. Perchuk L.L., Vaganov V.I. Petrochemical and thermodynamic evidence of the origin of kimberlites. — Contribs Miner. and Petrol., 1980, 72, p. 219–228.
25. Shaw H.R. The fracture mechanisms of magma transport from the mantle to surface. — In: Physics of magmatic processes. Princeton (N.J.): Univ. press, 1980, p. 201–264.
26. Spera F.J. Aspects of magma transport. — In: Physics of magmatic processes. Princeton (N.J.): Univ. press, 1980, p. 265–323.

О ПРОИСХОЖДЕНИИ КИМБЕРЛИТОВОЙ АССОЦИАЦИИ ПОРОД И МИНЕРАЛОВ

Роль кимберлитов в познании вещества верхней мантии, природы глубинного магматизма, для геотермобарометрических оценок исключительна. Это вместе с промышленным значением кимберлитов как первичного источника алмаза сделало их предметом разнообразных и интенсивных исследований. Определенный интерес диктуется и поисками путей лабораторного воспроизведения природного "синтеза" алмаза. Естественная сложность и соответственно многоплановость процессов формирования кимберлитовой ассоциации пород и минералов породили множество представлений генетического плана, придавших дискуссионный характер проблеме, научная и практическая значимость которой требует дальнейших поисков однозначного решения.

Основой кимберлитов является собственно кимберлитовая основная масса, играющая роль вмещающей, цементирующей среды (матрицы) для ряда других пород и минералов, включенных в нее в виде ксенолитов (нодулей). Важнейшие из них представлены ксенолитами гипербазитов и базитов (дунитами, гарцбургитами, лерцолитами, пироксенитами, эклогитами и др.), а также мегакристами граната, клинопироксена, ортопироксена, оливина и ильменита, являющихся продуктами мантийного происхождения. Если исключить содержащиеся в кимберлитах обломки пород коры, захваченных в ходе эксплозивного внедрения, то можно говорить о характерной, глубинного происхождения, кимберлитовой ассоциации пород и минералов, включающей и собственно кимберлитовую матрицу.

О противоречивости существующих представлений о происхождении кимберлитовой ассоциации пород и минералов можно судить по соотношению оценок природы включенных в кимберлитовую матрицу ксенолитов главных пород — перидотитов и эклогитов. Одни исследователи считают их породами мантии (мантийная гипотеза), другие — продуктами кристаллизационной дифференциации мантийных магм (кумулятивная гипотеза), третьи рассматривают перидотиты как остаточные твердые продукты при частичном плавлении мантийных пород, а эклогиты — как кумуляты, продукты кристаллизации частичных магматических расплавов (реститовая гипотеза). Очень противоречивы также представления о процессах образования кимберлитовой матрицы.

В связи с этим представлялось целесообразным прежде всего выполнить анализ имеющихся фактических данных, полученных как при изучении природных материалов, так и в экспериментальных исследованиях, и выделить наиболее значимые, ключевые для генетических построений факты и связи, а затем на такой фактической основе построить генетическую схему процесса образования кимберлитовой ассоциации пород и минералов.

КИМБЕРЛИТОВАЯ МАТРИЦА

Собственно кимберлит, материал матрицы, представляет собой порфиритовую породу, сложенную в неизменном вторичными процессами виде мелкозернистой $Ol + Carb + Mt \pm Fl$ массой с аксессуарными серпентином, магнетитом, перовскитом и апатитом, содержащей округлые или корродированные фенокристы оливина, флогопита (\pm), магнезиального ильменита, пирропа и хромсодержащего пирропа [31]. Выборка средних химических составов кимберлитовой матрицы из наиболее хорошо изученных провинций представлена в табл. 1 [3]. В соответствии с минералогией главное значение в химическом составе принадлежит MgO и SiO_2 (оливин), CaO и CO_2 (карбонат), подчиненное — K_2O и Al_2O_3 (флогопит), TiO_2 (перовскит, ильменит),

¹ Приняты следующие условные сокращения: *Carb* — карбонат; *Srx* — клинопироксен; *Cs* — цезит; *D* — алмаз; *Di* — диопсид; *En* — энстатит; *Fl* — флогопит; *Fo* — форстерит; *Gr* — гранат; *Gros* — гроссуляр; *Ky* — кианит; *L* — расплав; *Mg-Tsch*, *Ca-Tsch* — молекулы Чермака; *Mt* — магнетит; *Ol* — оливин; *Opx* — ортопироксен; *Pu* — пироп; *Qz* — кварц; *Sp* — шпинель; *Wol* — воластонит.

Таблица 1

Средние химические составы (в мас. %) кимберлитов различных провинций

Окислы	Сибирская			Африканская				Мона- стери
	Далдын- ское поле	Средне-Куо- намское поле	Лучакан- ское по- ле	Южная Африка		Лесото		
				Френк Смит	Дьютойт- Спен	Хабос	Холок	
SiO ₂	27,03	26,13	31,37	30,45	39,00	28,71	31,99	27,98
TiO ₂	1,88	3,20	2,95	2,40	0,95	1,70	1,43	4,22
Al ₂ O ₃	2,94	4,03	4,32	2,81	5,52	2,58	2,41	2,64
Cr ₂ O ₃	0,134	0,10	0,137	Не опр.	Не опр.	0,17	0,22	0,14
Fe ₂ O ₃	5,69	7,51	5,76	9,25	5,51	5,79	6,13	8,15
FeO	1,78	3,56	4,15	2,47	4,35	5,25	2,43	4,25
Σ FeO	6,90	10,32	9,33	10,80	9,31	10,46	7,95	11,58
MnO	0,114	0,185	0,158	0,05	0,05	0,28	0,15	0,18
MgO	24,99	18,34	22,13	23,38	22,65	24,90	29,25	26,17
CaO	13,46	16,24	11,67	9,10	6,30	10,14	8,43	9,16
Na ₂ O	0,11	0,18	0,16	0,14	1,59	0,14	0,05	0,64
K ₂ O	0,45	1,0	1,81	0,47	1,22	1,49	1,22	1,78
P ₂ O ₅	0,44	0,82	0,66	0,88	0,45	0,81	0,97	0,94
S	0,06	0,05	0,11	0,65	Не опр.	0,18	0,07	0,09
CO ₂	10,77	10,73	6,63	4,30	2,04	9,17	5,11	5,83
П.п.п.	9,94	7,74	7,77	9,02	9,72	7,93	9,88	7,73
Сумма	99,788	99,815	99,785	100,33	99,35	99,33	99,70	99,90
SiO ₂ /MgO	1,08	1,42	1,42	1,07	1,72	1,10	1,09	1,07
MgO/Σ FeO	3,62	1,78	2,37	2,03	2,43	2,22	3,68	2,26

P₂O₅ (апатит). По соотношению главных минералов матрицы (оливина, флогопита II и карбонатов) выделяют три разновидности кимберлитов: оливиновые, слюдяные и известковые. Показательно, что оливин кимберлитов более глубоинной, гипабиссальной фации (дайки, силлы) часто гораздо менее серпентинизирован, чем оливин в большинстве кимберлитов фации диатрем. Поскольку содержание флогопита в кимберлитах переменено вплоть до полного отсутствия, в качестве принципиальной генетически значимой основы, очевидно, следует рассматривать оливин и карбонаты. В таком случае чрезвычайно мелкозернистая кимберлитовая матрица является сложной смесью первичных оливина, карбоната и магнетита, содержащей ряд аксессуарных минералов. Важное значение имеет проблема первичности или вторичности как минералов кимберлитовой матрицы, так и компонентов флюида.

Признаки первичности карбонатов и углекислоты

В ранних исследованиях весь карбонат кимберлитов рассматривался как вторичный материал, однако впоследствии на основе петрографических фактов (структурные взаимоотношения ксеноморфных ("ангедральных") зерен кальцита и идиоморфных ("эвгедральных") кристаллов авгита, флогопита, перовскита, магнетита и апатита), геохимических особенностей (обогащение Sr аналогично карбонату карбонатитов, например карбонат трубки Мир содержит 0,4 мас. % SrO) показано, что он является первичным минералом поздней стадии кристаллизации [17, 31]. Также установлено, что в составе первичных карбонатов в кимберлитовой матрице участвуют доломит и кальцит.

В отношении изотопии углерода (¹³C/¹²C) существует близкое сходство для карбонатов кимберлитовой матрицы, карбонатизованных гранулитов из кимберлитов, алмазов и карбонатитов, что дает основания для вывода об общности источника углерода для этих объектов [35], а именно углекислотного глубоинного мантийного флюида,

Сьерра-Леоне	Северо-Американская				Индийская			
	США		Канада		Инота	Мдгжаван	Вайрашур	Латтаверем
	Слоан	Рандольф-2	Бечелор-Лейк	Верхняя Канада				
28,3	32,24	21,13	22,16	32,96	36,32	36,09	37,09	32,25
1,65	1,08	1,80	2,98	2,1	7,48	5,10	1,68	1,62
2,0	3,05	4,28	3,78	3,2	4,38	3,81	6,35	3,80
0,18	0,16	0,15	0,66	0,45	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.
4,40	7,41	9,54	4,79	4,0	4,14	4,77	4,97	6,54
5,68	1,09	1,79	5,32	5,8	6,94	4,45	3,20	1,84
9,64	7,76	10,38	9,63	9,40	10,67	8,74	7,67	7,73
0,17	0,15	0,22	0,17	0,2	0,11	0,14	0,18	0,15
31,0	27,13	20,04	14,58	31,55	16,85	24,71	15,14	28,71
10,50	8,63	18,62	22,24	8,2	6,29	3,50	20,70	8,61
0,02	0,06	0,27	0,33	0,45	0,13	0,20	0,17	0,07
1,85	0,84	0,16	1,52	2,0	1,55	1,14	0,11	0,71
1,40	0,94	1,39	1,32	0,4	2,79	2,31	1,05	0,55
0,10	Не опр.	0,17	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.
8,67	5,20	11,72	14,84	5,05	3,01	0,72	2,89	3,41
3,36	12,39	9,96	5,07	3,55	10,01	13,05	6,24	11,74
99,88	99,97	101,24	99,86	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
0,91	1,19	1,05	1,57	1,04	2,16	1,46	2,46	1,12
3,22	3,50	1,93	1,51	3,36	1,58	2,83	1,97	3,71

и позволяет рассматривать историю углерода в кимберлитовом процессе в этом смысле на единой генетической основе.

В настоящее время более обоснованным выглядит представление о кристаллизации карбонатов матрицы из расплава, а не из плотного газа [17]. Это вытекает из анализа петрографических соотношений кальцита и включенных в него слоповидных агрегатов и игольчатых кристаллов апатита аналогично наблюдаемым в карбонатитах, что подтверждено экспериментом.

Наблюдаемое в структуре кимберлитовой матрицы отчетливое отделение карбонатной и силикатной (флогопитовой) фаз свидетельствует о сепарации магмы на низкотемпературные несмешивающиеся силикатную, богатую калием, и карбонатную, богатую углекислотой, жидкости [17], что наблюдается в эксперименте. Карбонатный расплав вследствие большего объема и подвижности является главной, первичной транспортирующей средой, в высокой степени богатой флюидными компонентами — углекислотой и водой.

Признаки вторичности воды

Исследование изотопных отношений водорода (D/H) и кислорода ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) для водосодержащих минералов кимберлитовой матрицы (флогопита и серпентина), а также для мегакристов флогопита и серпентина (псевдоморфозы по оливину) [35] показало отчетливое обособление мегакристов флогопита (δD от -40 до -70 ‰ к SMOW) от мегакристов серпентина, а также от серпентина и флогопита матрицы (δD от -85 до -105 ‰). Измененный желтый кимберлит трубки Бенфонтейн ($\delta^{18}\text{O}$ около 18 ‰ к SMOW) обособлен как от мегакристов флогопита ($\delta^{18}\text{O}$ от $4,5$ до $8,0$ ‰) и серпентина, так и от матрицы частично измененных кимберлитов ($\delta^{18}\text{O}$ от 0 до $-13,0$ ‰). Это указывает на различные условия развития кимберлитового процесса. Если образование мегакристов флогопита связано с магматогенно-гидротер-

мальным флюидом первичного глубинного происхождения при температурах 600–800° С, а флогопита матрицы — при 500–600° С или ниже, то развитие процесса серпентинизации оливина связывается с взаимодействием кимберлитов с близповерхностным флюидом при температурах 50–200° С, в частности желтый кимберлит трубки Бенфонтейн обязан своим происхождением низкотемпературному взаимодействию с поверхностными водами. Возможно, что первичные изотопные отношения во флогопите матрицы изменились в результате последовательного участия флюидов магматогенного, магматогенно-гидротермального и поверхностного происхождения. В серпентине матрицы изотопически не идентифицируется вода глубинного, магматогенно-гидротермального происхождения. На основе анализа изотопного отношения стронция ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) показано его увеличение в измененных кимберлитах (0,706–0,716) по сравнению со свежими ($\sim 0,704$), сходными по этому признаку с карбонатитами. Наиболее существенное влияние на это изменение оказывают грунтовые воды.

Сказанное выше привело к важному в генетическом отношении заключению [35], что наблюдаемое в кимберлитах фации диатрем содержание воды (5–10 мас. %, а иногда и больше, например до 20 мас. % в рыхлом кимберлите трубки Сестры [3]) гораздо выше, чем в кимберлитах, первоначально сформированных на глубине. Это подтверждается и очень низким содержанием воды (1,15 мас. %) в гипабиссальном кимберлите силла Бенфонтейн, в котором, как показано [35], главной транспортирующей и внедряющейся средой был карбонатный расплав. Существенно углекислотный характер первичного флюида косвенно подтверждается и сохранностью алмазов, которые легко корродируются средами с высоким содержанием водяного пара. Таким образом, судя по всему, первичный кимберлитовый расплав характеризуется высоким содержанием CO_2 , но относительно низким содержанием H_2O .

МАНТИЙНЫЙ ФЛЮИД В КИМБЕРЛИТОВОМ ПРОЦЕССЕ

Представлению о низком содержании воды не противоречат данные анализа водосодержащего минерала — биотита, обнаруженного в качестве сингенетического включения в алмазе [21]. Высокое содержание фтора и хлора (F — 1,50 мас. %, Cl — 0,1 мас. %) в биотите состава $\text{K}_{0,94}\text{Mg}_{0,90}\text{Fe}_{1,10}\text{Cr}_{0,04}\text{Al}_{1,57}\text{Ti}_{0,22}\text{Si}_{2,70}\text{O}_{10}(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$ является, по мнению автора [4], указанием на достаточно большое значение

Таблица 2

Составы (в об. %) газовых смесей, извлеченных из природных алмазов, содержащих кристаллические включения, при 200° С в вакууме 10^{-8} Торр

Газ	Октаэдрический габитус							
	Африка (Кимберли, Премьер)				Северная Америка (Арканзас)			
	1	2	3	4	5	6	7	8
CO_2	2,0	10,0	9,5	10,1	5,3	7,2	20,0	10,0
CO	45,8	9,4	14,7	0,0	2,1	1,2	5,2	1,9
H_2O	9,6	33,2	17,2	22,5	2,9	76,9	25,6	59,9
H_2	1,8	29,4	43,1	59,0	1,5	5,4	38,9	24,6
CH_4	0,6	8,2	12,9	8,4	0,9	0,9	5,4	3,6
C_2H_2	0,5	0,7						
C_2H_4	0,3	1,2						
CH_3OH								
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	0,05	2,0				0,2	3,2	
1-бутен								
O_2								
N_2	38,4	3,7	2,6		87,1	8,2	1,7	
Ar	0,9	1,2	0,0		0,2			
Объем	1,9	46,0	16,0	18,0	54,0	27,0	7,7	102,0
включе- ний 10^{-3} см ³								

отношения активностей F/H_2O и соответственно низкое парциальное давление воды при его формировании.

Между тем флюидные включения в алмазах [30] характеризуются часто высокими содержаниями воды. В табл. 2 дана сводка имеющихся анализов, они немногочисленны. Данные по газовым включениям в алмазах не скоррелированы с составами твердых включений в тех же кристаллах, не определена парагенетическая принадлежность алмазов. Не сделаны оценки равновесных отношений компонентов флюида для условий кристаллизации алмазов и захвата включений (около 1200–1500° С и 50–80 кбар). Тем не менее отмечена тенденция увеличения содержания воды во флюиде при переходе от октаэдрических к кубическим формам роста кристалла алмаза [4], сопряженная с тенденцией усиления окислительной обстановки. Если принять, что такой переход контролируется понижением температуры, как для синтетического алмаза, то это может служить указанием на увеличение содержания воды в остаточных расплавах в ходе кристаллизационной дифференциации магмы, определяемой понижением температуры. Вопрос, видимо, сложнее, если учесть, что самое высокое содержание воды обнаружено в октаэдрическом кристалле (см. табл. 2, обр.6) — оно составляет 76,9 об. %, а если исключить инертные компоненты (азот и аргон), то оно приближается к 84 об.%; очень много воды в обр. 8, 9 и 11 октаэдрического габитуса. В работе [30] данные анализов флюидов из включений в алмазах для различных провинций усреднены (табл. 3), при этом состав среднего "кимберлитового" флюида моделируется атомными соотношениями, близкими к $H : O : C : N = 5 : 2,5 : 1 : 0,25$.

Высокое содержание воды во включениях в алмазах объясняется [4] ее синтезом в первичном безводном флюиде в результате реакций $2CO + CH_4 = 3C + 2H_2O$ (высокотемпературной) и $CO_2 + CH_2 = 2C + 2H_2O$ (умеренных температур), приводящих к образованию алмаза, причем синтезированная таким образом вода обогащает флюид локально — вокруг растущих кристаллов алмаза. Первичные же флюиды, сопряженные с глубинным (перидотитовым и эклогитовым, по [4]) магматизмом, могли состоять в основном из N_2 , CO_2 (CO) и CH_4 при ограниченной роли H_2O . При этом качественное рассмотрение зависимости состава компонентов флюида от окислительно-восстановительных условий минералообразования (относительного химического потенциала кислорода) позволяет согласовать условия устойчивости металлического железа, присутствующего в виде включений в алмазе, и графита (алмаза) с домини-

Октаэдрический габитус						Кубический габитус			
Северная Америка (Арканзас)			Индия (Панна)			Африка (Конго)		Бразилия	
9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
23,7	29,6	12,5	9,9	18,3	10,0	28,1	20,1	20,1	5,4
2,4	9,4	4,4	2,7	1,5	Сл.	12,9			
45,0	28,0	39,1	10,8	14,0	26,0	46,4	72,5	63,6	85,1
14,0	19,3	32,3	65,3	59,9	58,5	1,0	2,9	1,6	1,6
5,8	4,6	4,8	10,0	5,4	5,5	3,7	2,8	5,8	4,0
5,2		1,6						3,0	0,1
2,1	0,3	1,4				2,5		3,0	0,1
			0,1					2,0	
1,8	8,6	4,0	1,2	0,9	Сл.	1,2	0,1		1,9
	0,2		Сл.	Сл.	"	2,6	1,6	2,4	1,7
4,4	3,4	7,7	9,6	29,0	18,5	0,3		0,4	0,05
						19,1	9,6	4,0	3,5

Таблица 3

Средние составы газов (в об. %), извлеченных из природных алмазов, и их компонентный состав (в ат. %) при 200° С в вакууме 10⁻⁵ Торр для различных провинций

Газ	Африка	Северная Америка	Индия	Африка (кубические)
CO ₂	7,5	15,5	12,7	19,0
CO	21,0	3,8	1,4	3,2
H ₂ O	16,5	39,6	16,9	67,0
H ₂	37,4	19,4	61,3	1,8
CH ₄	6,5	3,7	7,0	4,1
C ₂ H ₄	1,1			0,1
C ₃ H ₆	0,3			0,5
CH ₃ OH		1,0		
C ₂ H ₅ OH	0,5	1,0		1,4
O ₂				0,8
N ₂	0,3	15,9	0,7	2,1
H ₂	0,4			0,2
Компонент				
H	56,3	56,1	73,6	47,5
O	20,9	30,4	17,4	39,9
C	15,4	10,1	8,4	11,2
N	17,2	3,3	0,6	1,3
Ar	0,2	0,1	Сл.	0,1

рующей ролью во флюиде восстановленных компонентов CH₄, H₂ и CO (низкие давления) и CH₄ и CO (высокие давления и температуры).

Таким образом, хотя проблему флюидного режима при образовании кимберлитовой ассоциации пород и минералов нельзя считать решенной, ряд фактов и соображений склоняют к выводу об ограниченном значении воды в первичном мантийном флюиде, важнейшая роль в котором принадлежит CO₂ (CO) и CH₄.

АССОЦИАЦИЯ ПОРОД И МИНЕРАЛОВ МАНТИЙНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

В кимберлитовую матрицу включены фрагменты глубинных пород и минералов: а) мегакристы граната, клинопироксена, ортопироксена, оливина, ильменита; б) перидотиты; в) пироксениты; г) эклогиты; д) ильменитовые гипербазиты; е) карбонатиты; ж) алмаз и графит. Наиболее существен в количественном отношении вклад гипербазитов – в большинстве трубок Южной Африки отношение гипербазитов к эклогитам оценивается как 95 : 5 [5]. Однако в ряде трубок обнаруживается резкое увеличение и даже преобладание эклогитов, например в трубке Робертс Виктор 80% эклогитовых ксенолитов и 20% ультрабазитовых. Распространенность ксенолитов различных пород в кимберлитах (одна из оценок [5]) такова (в об. %): а) перидотит-пироксенитовая ассоциация – дуниты – 0,3, шпинелевые гарцбургиты – 16, шпинелевые лерцолиты – 14, гранатовые гарцбургиты – 18, гранатовые лерцолиты – 14, гранатовые гарцбургиты – 18, гранатовые лерцолиты – 43, пироксениты – 6; б) эклогитовая ассоциация – биминеральные эклогиты – 63, энстатитовые эклогиты – 2, кианитовые эклогиты – 8, корундовые эклогиты – 6, кварцевые эклогиты – 0,6. Оливиновые эклогиты в кимберлитах, как правило, не обнаруживаются. Таким образом, наибольший вклад в перидотит-пироксенитовую ассоциацию вносится гранатовыми лерцолитами, в эклогитовую – биминеральными эклогитами.

Гранатовые лерцолиты

Гранатовые лерцолиты по текстуре, химическому составу и минералогии представлены разновидностями, среди которых наибольший интерес представляют группы зернистых (крупнозернистые текстуры с зернами размером 2–4 мм) и деформированных или катаклазированных (порфирокласты граната и диопсида, энстатита и оливина, достигающие 1 см в поперечнике, включены в основную массу мелкозернистого оливина) [11, 32]. Замечательны различия их химизма: менее распространенные деформированные гранатовые лерцолиты богаче Fe, Al, Ca, Ti, Na, т. е. легкоплавкими компонентами ("базальтовой составляющей"), в отношении которых зернистые истощены в высокой степени. В целом деформированные и зернистые гранатовые лерцолиты являются соответственно высоко- и низкотемпературными образованиями [12, 15].

Ассоциация мегакристов

Ассоциация отдельных минералов—мегакристов (дискретных нодулей) – выделена при изучении кимберлитов Лесото [33]. Мегакристы – это мономинеральные округлые нодули размером более 1 см, обладающие характерной морфологией, окраской, химическим составом. В виде дискретных нодулей обычно встречается гранат, диопсид, энстатит и ильменит; оливин – гораздо реже. Мегакристы замечательны не только своими большими размерами, но и очень ограниченными вариациями состава в глобальном масштабе, более низкими содержаниями Sr, более высокими – Ti и повышенными отношениями Fe/Mg (0,87 для диопсида, 0,77 для граната) по сравнению с гранатовыми лерцолитами. Относительная распространенность дискретных нодулей изменчива для разных трубок, но в общем характерно следующее соотношение: $Gr > Di > En > Ol$, которое отличается от модальных содержаний указанных минералов в зернистых гранатовых лерцолитах, но очень близко к соотношению порфирокластов в наиболее интенсивно деформированных гранатовых лерцолитах. Дискретные нодули являются высокотемпературными образованиями, близкими в этом отношении к деформированным гранатовым лерцолитам, к гранат-ильменитовым гипербазитам и сросткам различных минералов с ильменитом. С ильменитсодержащими породами их роднит и близость химических особенностей.

Эклогиты

Наряду с биминеральными гранат-клинопироксеновыми породами эклогиты представлены энстатитовыми, кианитовыми, корундовыми, кварцевыми разновидностями. Обнаружены и коэсит-санидиновые эклогиты [37]. Отмечено, что слюдяные и известковистые кимберлиты содержат, как правило, больше эклогитовых включений. В кимберлитах установлены не только полностью раскристаллизованные эклогиты, но и эклогиты, содержащие в основной массе вулканическое стекло [7]. Эти породы отличаются повышенным содержанием калия (1–3 мас. % K_2O) в остаточном расплаве, давшем вулканическое стекло.

Ильменитовые гипербазиты

Несмотря на ограниченное распространение, ильменитовые гипербазиты представлены группой разнообразных пород, как безгранатовых, так и гранатсодержащих [1], в том числе ильменит-гранатовыми лерцолитами.

ДАННЫЕ ГЕОТЕРМОБАРОМЕТРИИ

Оценки температур равновесия пород и минералов кимберлитовой ассоциации по составам сосуществующих минералов, основанные на использовании двупироксенового геотермометра, соотношений коэффициентов распределения Fe и Mg в железо-магнезиальных минералах, а также давления – по содержанию Al_2O_3 в ортопироксене, равновесном с гранатом, свидетельствуют о более глубокой позиции деформированных гранатовых лерцолитов (и более высокотемпературной), тогда как зернистые – менее глубокие [11, 12, 14, 15, 29, 32]. Последние образуют достаточно про-

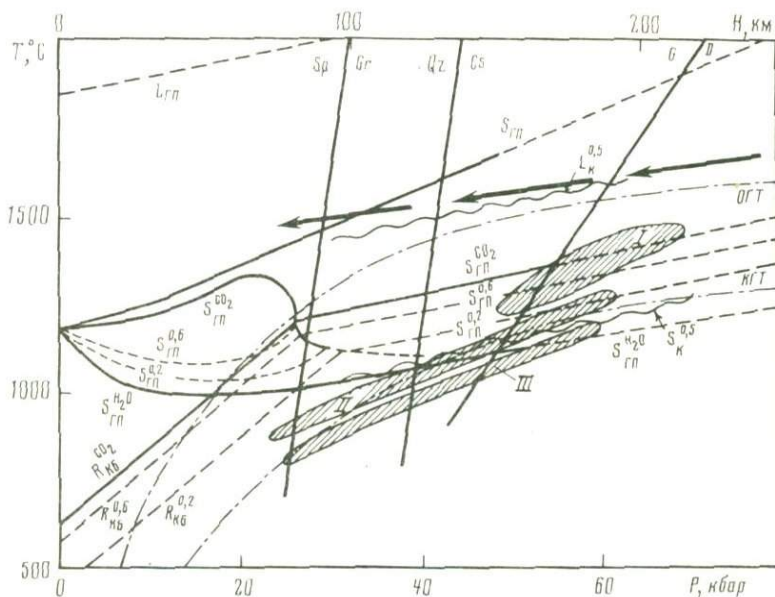


Рис. 1. Диаграмма температура—давление (глубинность), характеризующая условия образования и эволюции первичной мантийной магмы в кимберлитовом процессе

KGT, OGT — соответственно континентальная и океаническая геотермы [16]; $G/D, Qz/Cs, Sp/Gr$ — кривые равновесия графит—алмаз [25], кварц—козсит [10], $Cpx + Sp = Ol + Gr$ [27]; $L_{ГП}, S_{ГП}$ — кривые ликвидуса и солидуса гранатового перидотита без присутствия компонентов флюида [24]; $S_{ГП}^{CO_2}, S_{ГП}^{H_2O}$ — кривые солидуса гранатового перидотита для избытка CO_2 [39] и для избытка H_2O [9]; $S_{ГП}^{0,2}, S_{ГП}^{0,6}$ — кривые солидуса гранатового перидотита для данных мольных содержаний CO_2 в водно-углекислотном флюиде [39]; $R_{KB}^{CO_2}, R_{KB}^{0,6}, R_{KB}^{0,2}$ — реакция карбонатизации с углекислотным и водно-углекислотным флюидами; $L_K^{0,5}, S_K^{0,5}$ — кривые ликвидуса и солидуса кимберлита для 0,5 моль H_2O в водно-углекислотном флюиде [39]; $I-III$ — геотермобарометрические оценки давлений и температур равновесия для дискретных нодулей, деформированных гранатовых перцолитов, гранат-ильменитовых гипербазитов (I), зернистых гранатовых перцолитов (II), эклогитов (III); стрелками показаны изменения физических параметров в центральной зоне восходящей магмы

тяженный P - T тренд, охватывающий значительный интервал давлений и температур, в пределах которого группируются наименее глубинные образцы, а также образцы, промежуточные между ними и деформированными гранатовыми перцолитами. Ильменитсодержащие нодули могут быть приурочены к глубинам между группой промежуточных зернистых гранатовых перцолитов и группой деформированных гранатовых перцолитов [12]. Дискретные минералы, перекрываясь по температурам и давлениям в основном с деформированными гранатовыми перцолитами, относятся тем не менее к наиболее глубинным образованиям кимберлитовой ассоциации пород и минералов. В то же время по оценкам температур и глубин, характеризующих равновесия эклогитов, они должны быть помещены в область наименьших температур для гранатсодержащих пород. Примерные соотношения между температурами и давлениями равновесия различных пород и минералов кимберлитовой ассоциации отражены на рис. 1.

Из сопоставления оценок равновесных температур и давлений могут быть получены по меньшей мере два генетически значимых вывода: 1) породы и минералы кимберлитовой ассоциации располагаются в следующий температурный ряд (при близкой для всех них глубинности): дискретные нодули—мегакристы—деформированные гранатовые перцолиты—гранат-ильменитовые гипербазиты—зернистые гранатовые перцолиты (и вообще все ультрабазиты)—эклогиты; 2) для любой породы характерны значительные интервалы давлений и температур равновесия, свидетельствующие о ее кристаллизации в значительном диапазоне глубин, как указывалось и раньше, а не на отдельных уровнях, фиксируемых, например, расположением промежуточных магматических очагов. Это отвечает представлению о дифференциации расплава в поднимающейся

магматической колонне. Вместе с тем образование изохимических гранатовых и шпинелевых пород может служить отчетливым указанием на то, что магма, из которой они кристаллизуются, должна существовать в значительном интервале глубин (200–50 км), т. е. свидетельством перемещения недифференцированных расплавов на большие расстояния при подъеме магматической колонны. Таким образом, для понимания происхождения кимберлитовой ассоциации пород и минералов необходимо согласованно объяснить отсутствие дифференциации в одной части магматической колонны и ее наличие в другой в значительном интервале давлений (глубин).

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ

Клинопироксены и гранаты ассоциации дискретных нодулей, деформированных и зернистых гранатовых лерцолитов характеризуются отчетливыми соотношениями содержаний Cr и Ti – элементов, обнаруживающих противоположное поведение в отношении распределения минерал/расплав [19]. В целом мегакристы – клинопироксен и гранат – характеризуются повышенными содержаниями TiO_2 и пониженными содержаниями Cr_2O_3 , для деформированных гранатовых лерцолитов повышены содержания как TiO_2 , так и Cr_2O_3 , для зернистых – содержание TiO_2 существенно понижается, тогда как Cr_2O_3 – повышается. Железистость как один из показателей истощенности "базальтовыми компонентами" уменьшается от мегакристов к зернистым гранатовым лерцолитам.

Содержание редкоземельных элементов (РЗЭ) всегда выше в клинопироксенах и гранатах деформированных гранатовых лерцолитов, чем зернистых, и сходно в этом отношении с мегакристами. Мегакристы характеризуются минимальными вариациями содержаний РЗЭ, при этом по содержанию РЗЭ наиболее железистые клинопироксены – мегакристы – близки к ильменит-клинопироксеновым сросткам. Кимберлитовая матрица обогащена РЗЭ. Интересно, что, подобно кимберлитам, обогащены ими известково-железистые лампрофиты (минетта) [29], служащие матрицей для мегакристов, гранатовых лерцолитов, эклогитов и других пород, аналогичных известным для кимберлитов. Кстати, высказано предположение, что в образовании кимберлитов и минетты существенное значение имеет отношение H_2O/CO_2 в родоначальном веществе мантии: в богатом водой образуется минетта, в богатом углекислотой – кимберлиты. Отмечается сродство РЗЭ к кальциту и к углекислотному флюиду [19].

Близкое сходство геохимических характеристик, в частности содержаний и особенностей фракционирования РЗЭ, для клинопироксенов и гранатов ассоциации минералов–мегакристов, с одной стороны, и деформированных гранатовых лерцолитов – с другой, свидетельствует о том, что они должны были находиться в равновесии с расплавами, аналогичными в отношении геохимии РЗЭ [19]. О близости геохимических особенностей расплавов, равновесных с мегакристами, с одной стороны, и гранат-ильменитовыми гипербазитами – с другой, свидетельствуют соответственно геохимические особенности РЗЭ этих минералов и пород. Таким образом, геохимически намечается генетическое родство мегакристов, деформированных гранатовых лерцолитов, гранат-ильменитовых гипербазитов и кимберлитов, которое можно рассматривать как общность характеристик равновесных с ними расплавов. Изотопия Nd указывает на близкую связь деформированных гранатовых лерцолитов с первичной мантией вплоть до тождественности. В то же время зернистые гранатовые лерцолиты с низкими содержаниями РЗЭ в принципе (если основываться на значениях коэффициентов распределения расплав–кристалл) могли быть кумулятами магм, по содержанию РЗЭ отвечающих магмам, равновесным с мегакристами, деформированными гранатовыми лерцолитами, гранат-ильменитовыми гипербазитами, кимберлитами. Таким образом, геохимия редкоземельных элементов минералов и пород кимберлитовой ассоциации намечает различные линии генетической связи, причем эклогиты в этом отношении ближе к зернистым гранатовым лерцолитам.

Петрографическая и геохимическая аналогия пород и минералов кимберлитовой ассоциации для различных провинций указывает на единство петрологических процессов на глубинах мантии.

ВОЗРАСТНЫЕ ОЦЕНКИ

Возраст кимберлитовых трубок однозначно устанавливается на основе возраста прорванных пород коры и относится к палеозою и мезозою. Этим определяется и возраст кимберлитовой матрицы. Возрастные оценки для включенных в виде ксенолитов пород проводятся Rb-Sr методом. При этом методические сложности связаны с возможностями вторичных изменений минерального и химического состава пород (например, процессы келифитизации гранатов, влияние поверхностных вод на $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ отношение и др.). В связи с этим наряду с оценками, относящими кимберлиты и включенные в них перидотиты и эклогиты практически к одному возрасту [38], существуют и такие, которыми устанавливаются возрастные разрывы, например, образование эклогитов относят к докембрийскому времени [8], хотя и с известной осторожностью. Тем не менее идея возрастного разрыва кимберлитов и эклогитов используется в петрологических дискуссиях в качестве достоверно установленного факта.

ИНФОРМАТИВНОСТЬ АЛМАЗОВ

Исследования алмазов позволяют получить сведения, имеющие важное значение для проблемы происхождения кимберлитовой ассоциации пород и минералов. Минеральные включения в алмазах свидетельствуют о росте кристаллов алмаза в той же среде, в которой формируются породы ультрабазитового (гарцбургит-дунитового, лерцолитового, верлитового) и эклогитового (биминеральных, дистеновых, корундовых эклогитов) парагенезисов [6], т.е. о кумулятивной природе зернистых перидотитов и эклогитов, иногда алмазосных. Важнейшее значение имеют исследования включений в алмазах мельчайших капель магмы, в которой они кристаллизовались [20]. Эта магма относится к семейству пикритовых расплавов и близка по составу к расплавам, образующимся при 10–20%-ном частичном плавлении гранатовых лерцолитов. В табл. 4 ее состав (исключая SiO_2) сопоставлен [20] с экспериментально полученными частичными расплавами гранатового лерцолита (данные И. Куширо), а также с расчетными составами таких же расплавов (данные М. О'Хара с сотр.). Как указывалось выше, включения в алмазах несут важную информацию о глубинном флюиде и окислительно-восстановительной обстановке в период формирования кимберлитовой ассоциации пород и минералов, а изотопия углерода указывает на общий источник углерода — глубинный угле-

Таблица 4

Состав силикатного расплава (в мас.%), полученный при обобщенной оценке включений в алмазах в сравнении с составами частичных расплавов гранатовых лерцолитов (по [20])

Окислы	Включение магмы в алмазах	Эксперимент		Расчет	
		обр. JIG 352	обр. 1611	расплав C	расплав D
MgO	20–25	22,5	9,87	30	26
FeO*	11	4,99	10,4	11,5	13,5
Al ₂ O ₃	7,7	10,9	12,3	6	7
TiO ₂	1,1	0,02	1,10		
MnO	0,15	0,14	0,18		
CaO	5,0	9,92	12,0	4,7	6
Na ₂ O	1,2	0,48	1,49	1,2	1,6
K ₂ O	0,65	0,07	0,65		
Mg/(Mg + Fe)**	79	89	63	82	77
Ст.ч.пл.***		20–50	10–25	10–17	8–13

*Все железо в виде FeO.

**В ат.%.

***Степень частичного плавления гранатового лерцолита (интервал).

родсодержащий флюид. Наконец, сам алмаз, а также сосуществующие с ним минералы указывают на термодинамические условия образования кимберлитовой ассоциации пород и минералов, охватывающие широкий диапазон высоких давлений и температур.

УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ КИМБЕРЛИТОВОЙ АССОЦИАЦИИ ПОРОД И МИНЕРАЛОВ

Арена процессов, которые привели к образованию кимберлитовой ассоциации пород и минералов, простирается на глубины континентальной мантии не менее 250 км (см. рис. 1). Эта оценка вытекает из того, что кимберлитовая ассоциация наряду с алмазом, коэситом, гранатом, шпинелью, свидетельствующих о широком интервале давлений, связанных с развитием мантийного магматизма, содержит в алмазах включения гранатов, в составе которых от 15 до 50 мол.% кноррингита. Это указывает на их образование в интервале давлений от 45–50 до 75–80 кбар [28], что адекватно 250 км. Таким образом, принципиальное значение для обсуждаемой проблемы имеют кривые равновесия графит–алмаз [25], кварц–коэсит [10] и реакции, определяющие гранат–шпинелевую границу, также зависящую от давления [27].

Распределение температуры с глубиной под океаническими областями и докембрийскими щитами отражают соответствующие геотермы [16], которые, однако, построены на основе данных по измерению современных тепловых потоков. Современная континентальная геотерма для обсуждения вопросов образования пород и минералов кимберлитовой ассоциации имеет ориентировочное значение. По-видимому, в периоды активизации магматических глубинных процессов распределение температур в континентальной мантии было ближе к современной океанической геотерме. Во всяком случае геотермобарометрия минералов и пород кимберлитовой ассоциации указывает на достаточно высокий уровень температур магматических процессов [11, 12, 14, 15, 32, 33], достигающих 1450°С на уровне 200 км. На рис. 1 показаны положения упомянутых выше кривых равновесия и геотерм.

О ПРИРОДЕ ПОРОД И МИНЕРАЛОВ КИМБЕРЛИТОВОЙ АССОЦИАЦИИ

Анализ результатов исследования пород и минералов кимберлитовой ассоциации позволяет предложить следующую интерпретацию их природы.

Дискретные минералы–мегакристы

Ассоциация дискретных мегакристов характеризуется предельно ограниченными вариациями составов для различных кимберлитовых провинций, монокристалличностью силикатных минералов, наибольшими размерами (от 1 до 15–20 см), повышенными содержаниями редкоземельных элементов и рудного вещества, отсутствием в ассоциации с ними алмазов. Это природный мантийный материал, наиболее глубокий и высокотемпературный и вместе с тем в наименьшей мере истощенный “базальтовой составляющей”. Поэтому представляется вероятным, что дискретные мегакристы граната, диопсида, энстатита, ильменита и оливина представляют собой вещество мантии, затронутое в небольшой степени частичным плавлением, принципиально близкое родоначальному веществу мантии в зоне генерации первичной магмы. На реститивную природу дискретных мегакристов указывалось в [36] исходя из данных по геохимии редкоземельных элементов и результатов исследования изотопных отношений стронция ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$).

Деформированные гранатовые лерцолиты

Деформированные гранатовые лерцолиты, сложенные порфиrowыми (или порфиrowидными) гранатом, диопсидом, оливином и энстатитом, которые погружены в мелкозернистую оливиновую или оливин-энстатитовую массу со следами быстрого течения, “кометными хвостами”, трещиноватостью порфиrowых кристаллов и т.д. [2], характеризуются чертами близкого сходства с минералами ассоциации мегакристов в отношении содержаний петрогенных элементов, геохимии редкоземельных элементов и др. Они рассматриваются как примитивный мантийный материал, потенциальный источник

первичных базитовых магм [26], как (аналогично дискретным нодулям) реститы после фракционного плавления мантии [13, 36]. В частности, развиваются представления, в соответствии с которыми первичные магматические расплавы, находящиеся в равновесии с минералами деформированных гранатовых лерцолитов, обособляются, отделяются от них, перемещаясь в верхние горизонты астеносферы [36]. В отношении температур и давлений равновесий минералов деформированные гранатовые лерцолиты сопоставимы с дискретными минералами. В связи с этим можно предположить, что первичная мантия, сложенная минералами, близкими к наименее истощенным "базальтовыми компонентами" мегакристам, на глубинах 300–350 км испытала частичное плавление, в результате которого образовался первичный расплав, равновесный с оливином, энстатитом, гранатом и диопсидом. Модальный состав родоначальной мантии может быть оценен, с одной стороны, исходя из данных по распространенности мегакристов, а с другой — из модальных отношений минералов деформированных гранатовых лерцолитов, поскольку в этом отношении также намечается близкая аналогия [14].

Таким образом, кажется правомерным предположение, что природа дискретных мегакристов и порфирировых минералов деформированных гранатовых лерцолитов идентична — это реститы родоначального мантийного вещества (гранатового лерцолита), отражающие различные степени частичного плавления. Если мегакристы наиболее близки к минералам "примитивной", неизменной мантии, то порфирировые минералы деформированных гранатовых лерцолитов представляют собой реститовые образования минералов мантии, равновесные с первичной магмой, образовавшейся при частичном плавлении родоначального мантийного гранатового лерцолита, сложенного мегакристами. Мелкозернистая основная оливиновая или оливин-энстатитовая масса деформированных гранатовых лерцолитов — продукт кумулятивной природы, образовавшийся при быстрой кристаллизации первичной ультрабазитовой магмы (ликвидусная фаза — оливин) в процессе потери ею флюидной составляющей, в процессе дегазации или дефлюидизации, следы которого запечатлелись в картинах, обычно описываемых как структуры течения [2]. С этими событиями совпадет появление трещиноватости порфирировых реститовых минералов вследствие декомпрессии, динамического разгрузки, обычно описываемое как следствие деформации, приложения статистических нагрузок. Таким образом, в целом деформированные гранатовые лерцолиты могут рассматриваться как породы сложной, гибридной природы — реститово-кумулятивные образования, информирующие в общем о вещественной природе родоначального вещества мантии, а также об ультрабазитовой природе первичной мантийной магмы.

Ильменитсодержащие породы

Ильменитсодержащие породы и сростки отдельных минералов с ильменитом относятся также к высокотемпературным и наиболее глубинным продуктам мантийных процессов. Химические особенности, черты геохимии редких элементов роднят их с минералами—мегакристами, с одной стороны, и с порфирировыми минералами деформированных гранатовых лерцолитов — с другой. Однако это родство, по сути дела, определяется родством с родоначальной первичной мантией. Можно предположить, что ильменитсодержащие породы — это продукты кристаллизации первичных мантийных расплавов, образовавшихся в результате незначительного частичного плавления первичной мантии, в составе которой присутствует ильменит. Интересно, что ильменитсодержащие породы, как и ассоциация мегакристов, практически не содержат алмазы.

Зернистые ультрабазиты и базиты

Зернистые гранатовые лерцолиты, а также дуниты, гарцбургиты, пироксениты и эклогиты представляют собой породы кумулятивного происхождения, продукты фракционной кристаллизации первичной ультрабазитовой магмы. При этом обычно выделяют серии пород — ультрабазитовую и эклогитовую. Решение проблемы происхождения этих пород так или иначе сводится к рассмотрению альтернативы, являются ли ультрабазитовые и базитовые породы продуктами самостоятельных, генетически не связанных, магматических источников или они — продукты физико-химического непрерывного процесса дифференциации единой магмы (которая отождествляется с первичной) и составляют единую серию пород от перидотитов и пироксенитов с модальным оливином до эклогитов с модальным коэситом.

О связи первичной и кимберлитовой магм

Вопрос о природе первичной магмы в проблеме происхождения кимберлитовой ассоциации пород и минералов в наибольшей степени приобретает важное значение при рассмотрении вопроса о природе кимберлитовой, транспортирующей магмы. В геохимическом отношении (по редкоземельным элементам) устанавливается наиболее близкая связь кимберлитов с минералами—мегакристами, с порфировыми минералами деформированных гранатовых лерцолитов, т.е. с реститовым веществом родоначальной мантии, и с ильменитсодержащими породами, т.е. с продуктами кристаллизации первичных мантийных расплавов. Кажется естественным предположить, что редкоземельные элементы, которыми относительно обогащены гранаты и клинопироксены родоначальной мантии, в процессе частичного плавления обогащают первичную, вероятно, пикритовую магму, а в процессе ее дефлюидизации, в силу их сродства к карбонатам и углекислотному флюиду, наследуются формирующимися при этом карбонатными расплавами.

СХЕМА ГЕНЕТИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ ПОРОД И МИНЕРАЛОВ КИМБЕРЛИТОВОЙ АССОЦИАЦИИ

Изложенная выше гипотеза о природе и генетических взаимоотношениях пород и минералов кимберлитовой ассоциации представлена на рис. 2 в виде схемы генетических связей. Существо ее в том, что в процессе частичного плавления родоначальной ильменитсодержащей гранат-перцолитовой мантии на глубинах 300—250 км (состав минералов близок к наименее истощенным минералам ассоциации мегакристов) образуются первичные частичные расплавы, равновесные с реститами минералов мантии (порфировыми минералами деформированных гранатовых лерцолитов), которые вместе с реститовыми минералами поднимаются выше, в зоны более низкого литостатического давления и более низкой температуры в мантии. При этом подъем сопровождается понижением давления и соответственно увеличением степени плавления реститовых минералов, так как температура в объеме магматического столба практи-

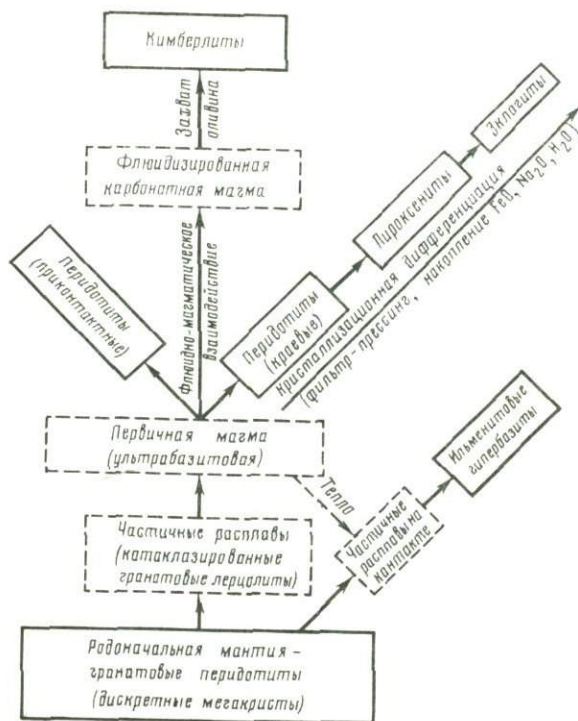


Рис. 2. Схема генетических отношений пород и минералов кимберлитовой ассоциации

чески должна соответствовать первоначальной температуре в зоне частичного плавления. Обособляясь как геологически самостоятельное динамическое тело, первичная ультрабазитовая магма (равновесная с оливином) вступает на более высоких уровнях в контакт с относительно менее высокотемпературной мантией; поднимающаяся магма вызывает в последней процессы частичного плавления и сама при этом испытывает охлаждение в краевых частях. В мантии на контакте генерируются частичные расплавы (очевидно, что степень плавления при этом невелика), дающие ильменитсодержащие породы. В магматической колонне, испытывающей охлаждение на контакте с мантией, степень которого растет с уменьшением глубины, вблизи контакта развиваются процессы кристаллизации, от фракционной до полной в зависимости от температуры. Более подробно эти процессы поясняются рис. 5, а, б. В результате возникает серии зернистых пород кумулятивной природы. Кимберлитовая магма возникает в результате дефлюидизации и в основе своей является карбонатным расплавом. Дефлюидизация первичной ультрабазитовой магмы повышает температуру ее ликвидуса, что приводит к кристаллизации ликвидусных минералов (оливина). Дефлюидизация сопровождается флюидоматическим взаимодействием, важнейшим элементом которого является процесс карбонатизации, т.е. связывания кальция. Можно представить себе, что движение флюидизированного карбонатного расплава "сквозь" кристаллизующийся ультрабазитовый расплав сопровождается механическим захватом ликвидусного оливина, что формирует основу кимберлитовых пород.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

Минеральный состав глубинных ксенолитов в кимберлитах показывает, что фундаментальное значение для проблемы их происхождения имеют фазовые отношения в системах $Ol-Orx-Cpx-Gr(Sp)$ в случае ультрабазитов и $Orx-Cpx-Gr-Cs(Qz)$ в случае эклогитов. Эти системы, сопрягаясь по общей плоскости $Orx-Cpx-Gr$, образуют для гранатсодержащих ассоциаций единую систему $Ol-Cpx-Gr-Cs(Qz)$. Наибольшее значение для проблемы происхождения кимберлитовой ассоциации пород и минералов имеют фазовые отношения минералов и расплавов в интервале давлений по меньшей мере 20–80 кбар.

Упрощенной магнезиальной моделью этой системы является система $Fo-Di-Py-Cs(Qz)$, представляющая собой частный объем в системе $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ (рис. 3). Реальные минералы переменного состава, принадлежащие к кимберлитовой ассоциации, наряду с магнезиальными минералами включают железистые, кальциевые, хромистые, натриевые и др., относительный вклад которых может составлять от единицы до десятков массовых процентов. Экспериментальные данные по исследованию фазовых равновесий при плавлении в таких системах, приближенных к реально наблюдаемым в природных условиях по компонентному составу, немногочисленны и относятся к давлениям до 30 кбар. В основном изучались магнезиальные системы, причем в единичных случаях давление достигало 40 кбар.

Были предприняты также исследования плавления реальных пород, относящихся к кимберлитовой ассоциации, как без присутствия флюидных компонентов, так и с участием воды, водосодержащего и безводного углекислотного флюидов.

Эксперименты с породами, не содержащими флюиды

В качестве родоначального вещества мантии рассматриваются зернистые гранатовые лерцолиты [34], деформированные гранатовые лерцолиты [26], близкая по составу к гранатовым лерцолитам искусственная порода (дунит-базальтовая смесь) — пиролит [5], в связи с чем экспериментально изучались зависимость от давления температур частичного и полного плавления, последовательность кристаллизации и состав образующихся при частичном плавлении расплавов. Температуры солидуса изученных гранатовых лерцолитов очень высоки и достигают при давлениях 60–80 кбар (200–250 км) более 1800–2000°С (см. рис. 1), что значительно превосходит определяемые геотермически температуры в мантии, т.е. не допускают расплавления твердой мантии, состоящей из источников "базальтовой составляющей" гранатовых лерцолитов. Плавление богатого Fe, Ca и Al гранатового лерцолита [23], рассматриваемого в качестве полностью раскристаллизованной первичной мантии, происходит при гораздо более

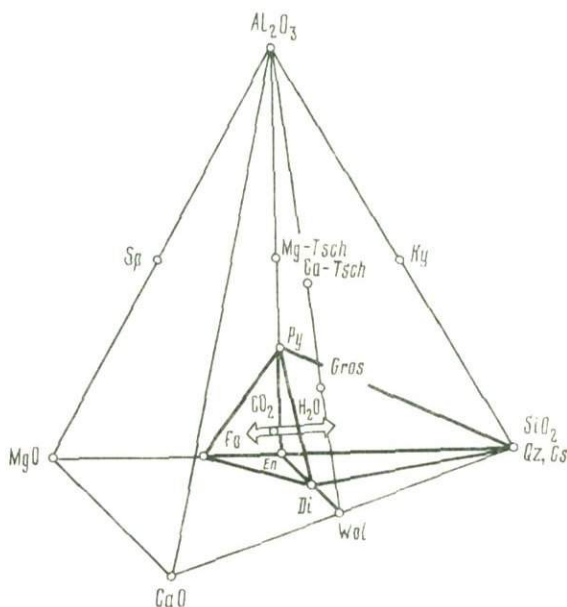


Рис. 3. Положение объема $Fo-Py-Di-SiO_2$ в системе $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$

Фигуративной точкой в объеме $Fo-En-Py-Di$ условно обозначено положение невариантного равновесия $Fo-En-Py-Di-L$; влияние CO_2 и H_2O , показанное стрелками, на кислотность первичного расплава противоположно

низких температурах (температура солидуса при 50 кбар $1550^{\circ}C$), однако и они достаточно высоки в сопоставлении с геотермическими.

Полностью расплавленные гранатовые лерцолиты при высоких давлениях кристаллизуются с понижением температуры в следующем порядке: оливин (+расплав); оливин, ортопироксен (+расплав); оливин, ортопироксен, гранат (+расплав), оливин, ортопироксен, гранат, клинопироксен (+расплав), оливин, ортопироксен, гранат, клинопироксен [23, 24]. Это может рассматриваться как указание на то, что состав расплава, из которого они кристаллизовались, определялся равновесием $Ol + Opx + Gr + Cpx + L$, т.е. что родоначальная мантия, вероятнее всего, представляла собой гранатовый лерцолит, состав которого лежит в пределах тетраэдра ультрабазитовых составов (рис. 3), что первичная магма находилась в равновесии с минералами гранатового лерцолита, что с понижением давления при подъеме магматической колонны ликвидусное поле оливина расширяется при перемещении эвтектики в сторону более кислых составов и это определяет кристаллизацию оливина в качестве ликвидусной фазы. В дальнейшем ход кристаллизации контролируется равновесиями $Ol + Opx + L$, $Ol + Opx + Gr + L$, $Ol + Opx + Gr + Cpx + L$.

Первичный расплав, образующийся при плавлении гранатового лерцолита, может быть близок по характеру пикритовому [34], чему в принципе не противоречит и эксперимент [26], хотя определение состава расплавов, получаемых в экспериментах по плавлению перидотитов, имеет свои методические проблемы.

Тем не менее ликвидусной фазой при кристаллизации пикрита, как показано в эксперименте [22] при давлении 30 кбар, а по-видимому, и выше, является клинопироксен, а не оливин, как это следует ожидать для первичной магмы, не насыщенной кремнеземом, выплавившейся из мантии, содержащей в избытке оливин. В связи с этим, надо полагать, первичная магма по составу отличается от изученного экспериментально пикрита и представлена ультрабазитовым расплавом, состав которого контролируется пятифазовой эвтектикой в системе $Ol-Opx-Gr-Cpx$ при давлении более 50–60 кбар.

Экспериментальные данные по плавлению гранатовых лерцолитов очень хорошо сочетаются с результатами исследований природного вещества в том отношении, что

они предлагают возможную модель образования дунитов, гранатовых гарцбургитов, гранатовых лерцолитов (зернистых разновидностей пород) как кумулятов, формирующихся в ходе кристаллизационной дифференциации первичной ультрабазитовой магмы. Намечается также общее согласие определяемых в эксперименте составов первичных расплавов с составами расплавных включений в алмазах. Однако модель плавления родоначального мантийного гранатового лерцолита без участия флюидов неприемлема не только из-за несоответствия температур плавления гранатовых лерцолитов, определяемых экспериментально, оценкам геотермических температур в континентальной мантии во время образования кимберлитовой ассоциации пород и минералов, но и из-за очевидных фактов участия в этих процессах флюидных компонентов, прежде всего углекислоты и воды.

Эксперименты с породами при избыточном содержании воды

Плавление гранатовых лерцолитов под влиянием избыточного содержания воды характеризуется значительным понижением температур линии солидуса, которые близки к 1200°С на глубинах 250–300 км (см. рис. 1). Температура солидуса зависит от отношений $Mg/(Mg + Fe)$ и CaO/Al_2O_3 в исследуемых породах, понижаясь в общем с ростом железистости и глиноземистости [9]. Расплавы, образующиеся при частичном плавлении водонасыщенных гранатовых лерцолитов, являются андезитовыми, т.е. пересыщенными кремнекислотой, при давлениях порядка 25 кбар и выше [9]. Это связано с изменением характера плавления энстатита от конгруэнтного в безводных условиях до инконгруэнтного при высоком содержании воды. Модель плавления родоначального мантийного гранатового лерцолита при избыточном содержании воды не согласуется с оценками состава первичного флюида, который, как обсуждалось выше, является, по-видимому, преимущественно углекислотным, хотя возможные важные последствия участия воды в глубинных процессах представляют несомненный интерес для обсуждаемой проблемы. Вода выступает, с одной стороны, как фактор понижения температуры плавления мантии, а с другой – как фактор, способствующий преодолению “эклогитового барьера” [34], т.е. переходу от родоначального ультрабазитового мантийного вещества с модалным оливином к базитовым породам с модалным кремнеземом в рамках контролируемого только понижением температуры процесса кристаллизационной дифференциации.

Эксперименты с породами и системами при избыточном содержании углекислоты

Вопросы, связанные с плавлением перидотитов в присутствии избытка углекислоты, рассматривались неоднократно, однако экспериментальных данных, в особенности для давлений выше 20–30 кбар, недостаточно. Тем не менее построена схематическая диаграмма зависимости температуры линии солидуса перидотита от давления для избытка углекислоты [39], воспроизведенная на рис. 1. С ростом давления отмечается увеличение растворимости углекислоты в ультрабазитовых расплавах, причем в узком интервале давлений (22–26 кбар) происходит резкое увеличение растворимости углекислоты от 5–10 до 40 мас.%, сопровождающееся резким понижением температуры плавления перидотита вплоть до точки пересечения линии солидуса с кривой карбонатизации оливина с образованием доломита. Выше этой точки (по давлению) перидотит плавится вместе с доломитом, давая по существу карбонатитовые расплавы. Эти соотношения служат основой для модели карбонатсодержащей родоначальной мантии, хотя природными фактами эта модель обосновывается недостаточно. При частичном плавлении гранатового лерцолита в присутствии избытка углекислоты при высоких давлениях образуются расплавы, не насыщенные кремнеземом. Таким образом, углекислота выступает, с одной стороны, как фактор, способный обеспечить с эффективностью, сопоставимой с воздействием воды, понижение температуры плавления мантийного гранатового лерцолита, а с другой – как фактор, стабилизирующий ультрабазитовую природу первичной мантийной магмы, и в этом смысле ее действие противоположно влиянию воды (см. рис. 3). Присутствие CO_2 , даже в количествах, достаточных для насыщения расплава и создания свободной газовой фазы, не изменяет природу распла-

ва — является ли он насыщенным SiO_2 или ненасыщенным. Модель плавления родоначального мантийного гранатового лерцолита при избыточном содержании углекислоты, хотя и не учитывает существования в мантии таких компонентов флюида, как CH_4 , CO , H_2 и H_2O , может являться важным приближением к природному процессу, в особенности на стадии дифференциации первичной магмы, приводящей в результате к генезису кимберлитовых расплавов.

Исследования процессов плавления мантии с участием восстановленного флюида только начинаются [18], полученные данные свидетельствуют о существенной способности флюида, состоящего из CH_4 и H_2 , понижать температуру плавления мантийных пород и обеспечивать существование ликвидусного поля — оливина в базитах при $P > > 40$ кбар, которое в системах без участия флюидов исчезает выше 26–30 кбар. Эти результаты в принципе хорошо сочетаются с тенденциями, проявляющимися в модели плавления мантийного перидотита с избытком углекислоты, которые, как можно полагать, сохраняются и в случае более сложного флюида, содержащего CO_2 (CO), CH_4 , H_2 и H_2O в концентрационных соотношениях, адекватных существующим в природных условиях.

Эксперименты с породами в присутствии водно-углекислотного флюида

Плавление перидотитов с участием водно-углекислотного флюида с переменным содержанием компонентов [39] обнаруживает связь температуры солидуса с соотношением содержаний CO_2 и H_2O во флюиде (см. рис. 1). При этом первичные расплавы, образующиеся в присутствии флюида, содержащего более 0,6 мол.% CO_2 , являются ненасыщенными кремнеземом, а менее этого количества — пересыщенными, как это отмечено выше для избыточных содержаний CO_2 и H_2O . Отмечено, что флюиды, богатые углекислотой, растворяют в общем меньше силикатного материала, чем богатые водой, и, растворяя заметно меньшие количества SiO_2 , обладают повышенной растворяющей способностью по отношению к щелочам.

В целом модель плавления родоначального мантийного гранатового лерцолита с участием водно-углекислотного флюида (при неслышких содержаниях воды) может служить в качестве достаточно близкого приближения к природному процессу. Она обеспечивает приемлемые значения температур первичного плавления, ультрабазитовую природу первичного расплава, достаточно высокую емкость ультрабазитового расплава для растворения углекислотного флюида при высоких давлениях и ее резкое уменьшение с понижением давления. Вместе с тем в этой модели содержится важный элемент, связанный с возможностью преодоления "эклогитового барьера" при некотором увеличении в водно-углекислотном флюиде содержания воды.

ИЗМЕНЕНИЕ ХИМИЗМА ГРАНАТОВ И КЛИНОПИРОКСЕНОВ В КИМБЕРЛИТОВОМ ПРОЦЕССЕ

Общие химические особенности магмы отражаются в составе минералов, кристаллизующихся из нее. В этом отношении наиболее информативными минералами кимберлитовой ассоциации являются гранаты и клинопироксены. Эти минералы переменного состава, изоморфно емкие в отношении Fe, Ca (гранат), Fe, Na, Al (клинопироксен), т.е. компонентов "базальтовой составляющей" родоначального мантийного гранатового лерцолита, содержатся во всех ключевых парагенезисах кимберлитовой ассоциации пород и минералов. Состав гранатов и клинопироксенов, как представляется, является достаточно надежным индикатором изменения химизма магматических расплавов, прежде всего в отношении железистости и щелочности — факторов, которые могут иметь важное значение в становлении и развитии кимберлитового магматизма, оказывая влияние на нижние температурные пределы существования магматических расплавов и их эволюцию.

На рис. 4 представлены диаграммы, отражающие тенденции изменения железистости (в гранатах и клинопироксенах) и щелочности (в клинопироксенах) для ключевых парагенезисов кимберлитовой ассоциации. Поскольку в данном случае наблюдается удовлетворительная корреляция отношений $\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Mg})$ с массовыми содержаниями FeO в гранатах и клинопироксенах, для сопоставления применены последние величин-

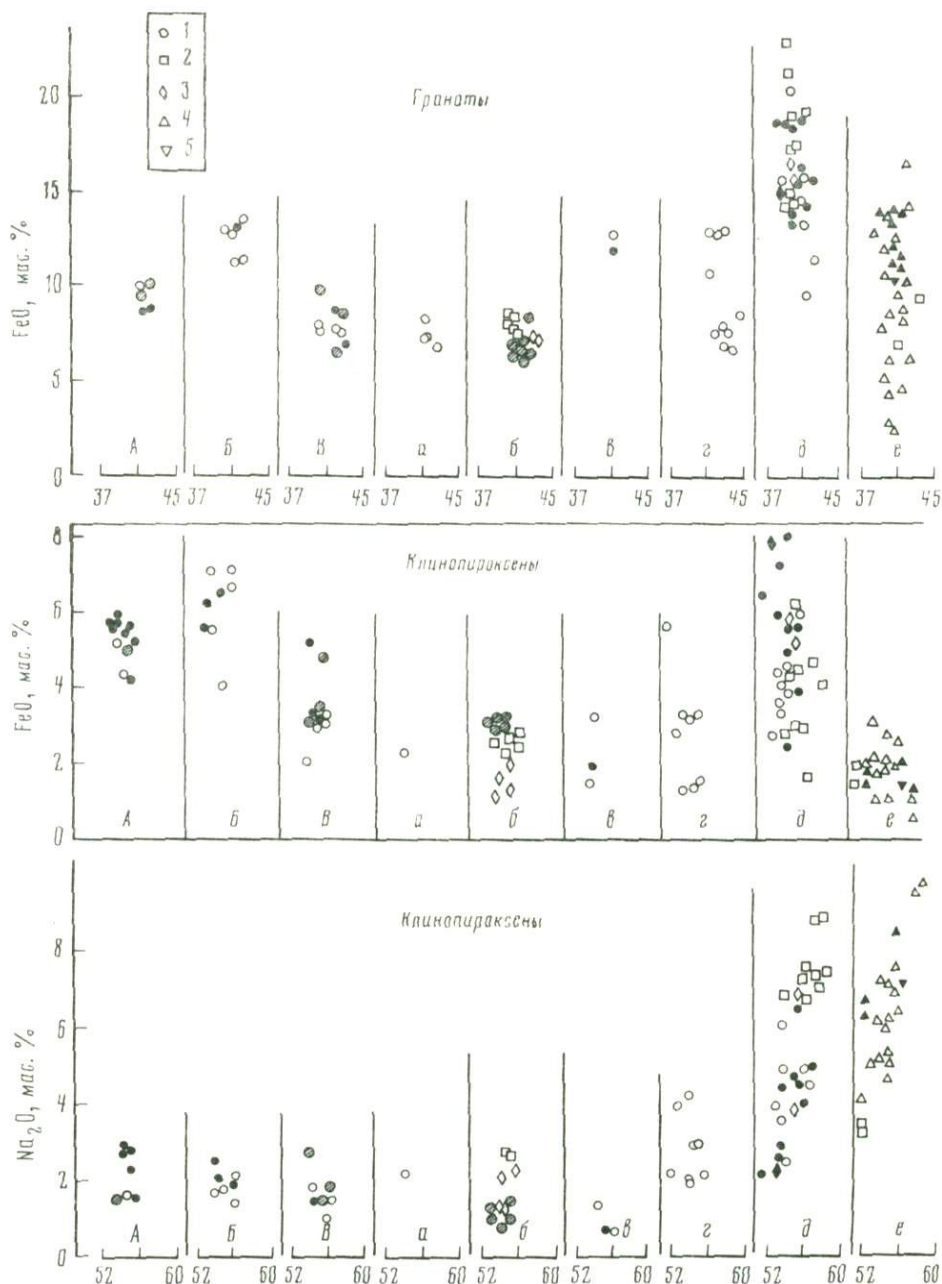


Рис. 4. Содержание FeO и Na₂O в гранатах и клинопироксенах главных типов глубинных пород кимберлитовой ассоциации (породы расположены в порядке понижения температур равновесия)

А — дискретные мегакристы; Б — гранат-ильменитовые гипербазиты; В — катаклазированные гранатовые перцолиты; зернистые ксенолиты; а — гранатовые гарцбургиты, б — гранатовые перцолиты, в — гранатовые пироксениты, г — энстатитовые эклогиты, д — биминеральные эклогиты, е — корундовые, дистеновые, коэзит-сандидиновые эклогиты;

1 — точки содержаний FeO и Na₂O для всех пород за исключением: 2 — алмазных пород, 3 — минералов-включений в алмазах, 4 — дистеновых эклогитов, 5 — коэзит-сандидиновых грюспидгов; светлые, заштрихованные и зачерненные значки — образцы соответственно из СССР, Северной Америки и Южной Африки [1, 2, 6, 12, 14, 15, 32, 33, 37]

ны. Аналогично использованы и массовые содержания Na_2O в клинопироксенах. Хотя порядок расположения пород в целом продиктован гипотезой об их генетических связях (см. рис. 2), объективной основой диаграммы служат геотермометрические оценки температур их равновесия. Породы расположены в ряд, последовательность которого определяется понижением температур их равновесия, принимаемых в данном случае за температуры их образования.

В отношении FeO может быть отмечено сопряженное изменение его содержаний для гранатов и клинопироксенов во всем ряду, причем максимум железистости приурочен к биминеральным эклогитам. Намечается также тенденция роста железистости в ряду зернистых разновидностей пород с резким понижением содержания FeO для корундовых, дистеновых и коэзит-санидиновых эклогитов, тогда как тенденция нарастания щелочности выражена более определенно и охватывает весь ряд зернистых пород.

Если рассматривать ряд зернистых пород от гранатовых гарцбургитов до коэзит-санидиновых эклогитов как последовательно образующиеся продукты кристаллизационной дифференциации первичной ультрабазитовой магмы, то можно говорить о накоплении FeO и Na_2O в остаточных расплавах при последовательном понижении температуры процесса магматической дифференциации.

Представляется уместным подчеркнуть здесь главную идею разрабатываемых в настоящей статье представлений о происхождении кимберлитовой ассоциации пород и минералов — идею о единой первичной магме, образовавшейся в процессе частичного плавления гранат-лещолитовой мантии. Эта магма, таким образом, в процессе кристаллизационной дифференциации должна быть способной обеспечить на фоне понижающейся температуры цепочку кумулянт+остаточный расплав и образовать с помощью такого механизма единую серию пород от перидотитов с модальным оливином до эклогитов с модальным кремнеземом (коэзитом или кварцем). При решении этой проблемы возникают трудности, связанные с эклогитовым барьером, о котором упоминалось выше. Следует отметить, что идея "эклогитового термального барьера" выросла из исследований высокомагнезиальных пород с низким содержанием щелочей. В данном случае имеет место накопление в остаточном расплаве к моменту "прохождения" указанного барьера как железа, так и натрия. Окажутся ли достаточными их содержания для преодоления барьера, как и значения таких пороговых содержаний, может быть установлено, по-видимому, только экспериментально. Не следует забывать, что решающим может оказаться и накопление в остаточном расплаве воды (тенденция, на которую обращено внимание [4]) вплоть до ее содержания в водно-кислотном флюиде, пороговых для преодоления "эклогитового барьера". Скорее всего, однако, может иметь место совместное действие указанных факторов.

СХЕМА ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ КИМБЕРЛИТОВОЙ АССОЦИИ ПОРОД И МИНЕРАЛОВ

Первичная магма

Схематически процесс образования кимберлитовой ассоциации пород и минералов может быть представлен с помощью рис. 5. В зоне частичного плавления мантии первичные ультрабазитовые расплавы, объединяясь и обособляясь, образуют первичную магму как геологически самостоятельное магматическое тело. Родоначальная мантия сложена, по всей вероятности, гранат-лещолитовой породой с участием ильменита, минералогия которой близка наиболее железистым представителям ассоциации дискретных нодулей. Определяющее значение в частичном плавлении мантии принадлежит первичному флюиду, доминирующая роль в компонентном составе которого принадлежит CO (CO_2), CH_4 , H_2 , N_2 при подчиненном содержании H_2O . Более вероятным представляется существование флюида в форме высокотемпературного плотного газа $\text{C}-\text{O}-\text{H}-\text{N}$ с восстановительными свойствами, поступающего в зону частичного плавления из более глубоких уровней Земли, чем в виде каких-либо кристаллических соединений типа, например, карбонатов. На стадии частичного плавления первичная магма представляет собой преимущественно силикатный ультрабазитовый расплав, содержащий в растворенном состоянии первичный флюид, количество кото-

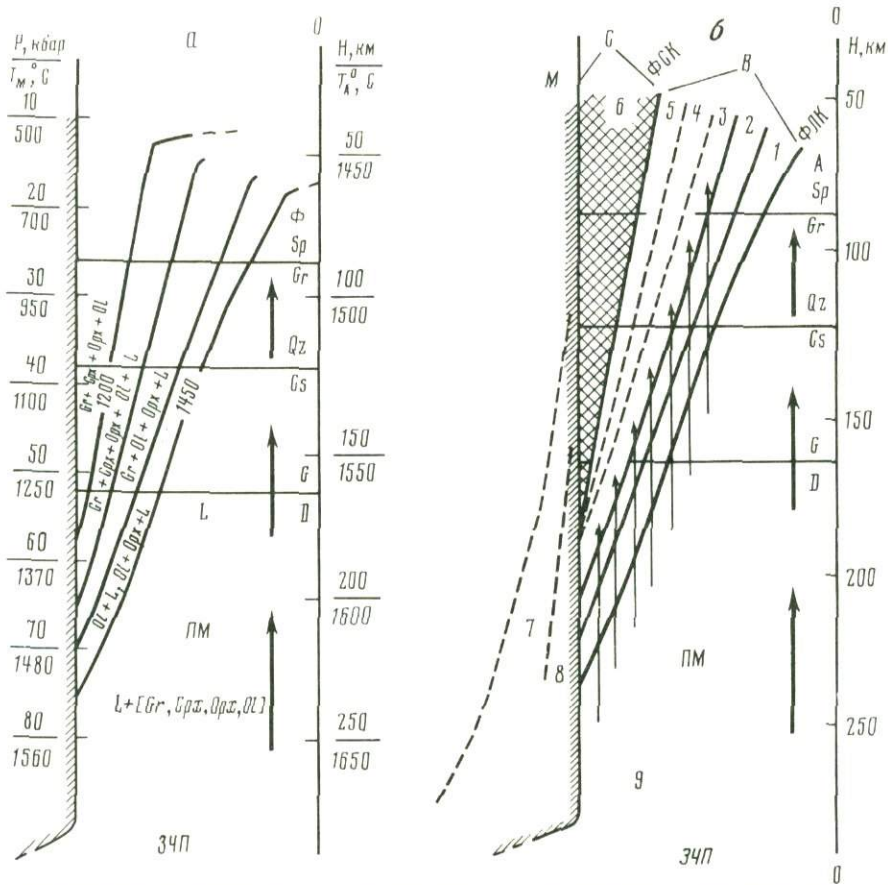


Рис. 5. Схема кристаллизационной дифференциации первичной магмы в восходящей магматической колонне (значения температур — условные)

а — кристаллизация первичной ультрабазитовой магмы; б — кристаллизационная дифференциация в краевой зоне с участием фильтр-прессинга (направление его показывают тонкие стрелки); жирные стрелки — направление движения потока; ЗЧП — зона частичного плавления; ПМ — первичная магма; ФЛК — фронт ликвидусной кристаллизации оливина; ФСК — фронт солидусной кристаллизации; А, В, С — соответственно центральная, краевая и приконтактная зоны; М — мантия, T_M — температура мантии; T_A — температура центральной зоны магматической колонны; 1 — дуниты-гарцбургиты; 2 — гранатые или шпинелевые гарцбургиты; 3 — гранатые или шпинелевые перцолиты; 4 — пироксениты; 5 — эглогиты; 6 — приконтактные гранатые или шпинелевые перцолиты; 7 — дискретные мегакристы; 8 — гранат-ильменитовые гипербазиты; 9 — деформированные гранатые перцолиты

рого, однако, недостаточно, чтобы приписать такой магме кимберлитовую или карбонатитовую природу. Видимо, первичная магма ближе всего по составу к наиболее основным разновидностям пикритов, характеризуется повышенной железистостью и титанистостью и невысокой щелочностью. Степень плавления родоначальной мантии при этом невелика, во всяком случае гранат и пироксен полностью не расплавляются. Состав первичной магмы в принципе контролируется равновесием оливин-ортопироксен-гранат-клинопироксен с учетом влияния флюидных компонентов (для конкретного уровня глубинности), и, обособляясь, первичная магма оставляет в виде рестита все эти минералы, плавление которых может продолжаться через некоторое время под влиянием новых порций флюида. С другой стороны, поднимаясь, магма может нести захваченные реститовые минералы, степень плавления которых будет возрастать с понижением давления, часто вплоть до полного. Возможно, эти реститы формируют порфировидные минералы деформированных гранатых перцолитов.

Фронты кристаллизации

В магматическом канале первичная магма вступает в контакт с твердой мантией, температура которой сверху геотермически понижается (см. рис. 5, а). При этом теплообмен между высокотемпературной магмой и мантией может привести к развитию следующих процессов. В магме на контакте с мантией по мере понижения температуры в краевых частях восходящей магматической колонны – ликвидусной кристаллизации оливина (дуниты), субликвидусной кристаллизации оливина+энстатита (гарцбургиты), оливина+энстатита+граната (гранатовые гарцбургиты), оливина+энстатита+граната+диоксида (гранатовые лерцолиты), субсолидусной кристаллизации гранатовых лерцолитов. В силу возрастания перепада температур между центральной зоной магматической колонны и мантией с уменьшением глубинности формируются фронты кристаллизации – фронт ликвидусной кристаллизации оливина (*ФЛК*) и фронт солидусной кристаллизации гранатового лерцолита (*ФСК*), выделяющие три принципиально значимые зоны в пределах магматической колонны – центральную (*А*), краевую (*В*) и приконтактную (*С*) (см. рис. 5, б). В приконтактной зоне происходит полная кристаллизация первичной магмы, при этом должен образоваться особый тип гранатовых лерцолитов, близкий, возможно, к изученному в [23], – тип солидусных гранатовых лерцолитов. Эти породы образуют твердый слой, который экранирует мантию от первичной магмы и по сути дела является вмещающей породой на этапе развития собственно кимберлитового магматизма. В краевой зоне происходит частичная кристаллизация первичной магмы, при этом положение фронтов частичной кристаллизации определяется в принципе распределением температур в магматическом столбе на данном уровне глубинности, а распределение температур зависит от скоростей процессов теплообмена восходящей магмы и мантии. В краевой зоне, характеризующейся градиентами температуры и давления, первичная магма дифференцируется с образованием зернистых перидотитов, тогда как в центральной зоне она поднимается в наиболее неизменном виде.

Необходимо отметить, что кристаллизация характеристических минералов, определяющих фации глубинности в краевой и приконтактной зонах, – алмаза, графита, коэсита, кварца, граната, шпинели и др. – контролируется соответствующими кривыми равновесия, причем параметры образования гранатовых или шпинелевых пород связаны с влиянием на давление границы превращения примесных элементов, прежде всего хрома.

Фильтр-прессинг

При подъеме первичная магма доставляет к *ФЛК* все новые и новые порции расплава и осуществляет по всей его поверхности постоянное давление, которое в краевой зоне преобразуется в фильтр-прессинг (см. рис. 5, б), обеспечивающий восходящее движение дифференцирующих в ней расплавов, т.е. перемещение остаточных расплавов в общем направлении от *ФЛК* к *ФСК*. В принципе этот процесс аналогичен процессу гравитационной дифференциации и, возможно, частично усиливается последним. Дифференциация осуществляется с накоплением FeO , Na_2O , K_2O , возможно, H_2O в остаточных расплавах и приводит к образованию пироксенитовых и эклогитовых остаточных расплавов и соответствующих пород на периферии краевой зоны у приконтактных перидотитов, сформировавшихся раньше. Последние порции остаточных расплавов обогащены K_2O и TiO_2 , и, вероятно, они представлены стеклами так называемых частично расплавленных эклогитов [7]. Таким образом, формирование базитовых пород от пироксенитов и энстатитовых эклогитов до коэсит-сандиновых гроспидитов происходит в краевой зоне, причем важная роль в дифференциации расплавов принадлежит фильтр-прессингу.

Образование кимберлитовой магмы

Подъем первичной ультрабазитовой магмы, сопровождающийся понижением в ней давления, характеризуется общим понижением ее растворяющей способности по отношению к углекислотному флюиду. Уменьшение растворимости флюида ведет к росту его пересыщения, что вызывает выделение его из первичной магмы в головной

части центральной зоны магматической колонны. Этот процесс, вероятно, начинается на уровне 50–70 км (см. рис. 1). Выделившийся избыточный по растворимости высокотемпературный флюид осуществляет прорыв к поверхности. Обусловленное этим падение давления в магматической колонне распространяется вниз, вызывая резкое увеличение объема выделяющегося флюида и скоростей восходящих потоков флюидизированной системы [5]. В процессе флюидно-магматического взаимодействия выделяющегося существенно углекислотного флюида с ультрабазитовым расплавом развиваются процессы карбонатизации с образованием карбонатного расплава, при этом из магмы как бы экстрагируются кальций, связываемый в виде карбоната, и частично магний. При этом резкий рост магнезиальности силикатного расплава интенсифицирует ликвидусную кристаллизацию оливина, т.е. ФЛК перемещается в глубь центральной зоны, в которой развиваются процессы кристаллизации оливина и других силикатных минералов. Процессы дефлюидизации первичной магмы и флюидно-магматического взаимодействия в ней приводят к ее разделению на силикатный, быстро кристаллизующийся (вероятно, с образованием гранатовых дунит-гарцбургитовых пород) расплав, на карбонатный расплав (в процессе его формирования силикатный расплав обедняется кальцием), на существенно углекислотную плотную флюидную фазу (экстрагирующую щелочные компоненты). В результате создаются условия для возникновения собственно кимберлитовой магматической системы. Основа ее – легкоподвижный флюидизированный карбонатный расплав, формирующийся по мере прохождения волны понижения давления в центральной зоне магматической колонны (после газового прорыва к поверхности) и устремляющийся к поверхности в виде мощных потоков. Представляется возможным допустить, что такие потоки захватывают ликвидусный оливин, кристаллизация которого резко активизируется в силикатном, теряющем кальций и флюидную составляющую расплаве, при этом и образуется флюидизированная кимберлитовая магма, дающая в итоге кимберлитовую матрицу.

Захват глубинных пород и минералов

Флюидизированные потоки кимберлитовой магмы захватывают и транспортируют продукты краевой дифференциации – зернистые ксенолиты всех типов, а также приконтактные перидотиты, которые предохраняют от захвата материал мантии на уровнях, где они сформированы (в частности, в кимберлитах практически не встречаются мегакристы шпинели, распространенные в щелочных базальтах [2]). Из более глубоких зон мантии, не экранированных приконтактными породами, выносятся дискретные минералы – мегакристы и гранат-ильменитовые гипербазиты. Деформированные гранатовые лерцолиты формируются в ходе дефлюидизации магмы и образования кимберлитов, при этом реститовые минералы “цементируются” быстро кристаллизующейся оливиновой (\pm ортопироксен) матрицей. Таким образом, оливин кимберлитовой матрицы и мелкозернистый оливин деформированных гранатовых лерцолитов должны быть идентичны в генетическом отношении. Факты захвата кимберлитовой магмой минералов и пород, глубинность происхождения которых доказываются современными методами исследования, свидетельствуют о том, что фронт понижения давления в магматической колонне и связанные с этим процессы дефлюидизации и кимберлитобразования проникают на уровни, отвечающие глубинам не менее 250 км.

Внедрение кимберлитов

Кимберлитовая магматическая система, включающая и транспортирующая глубинные породы и минералы и оказывающая на них в процессе транспорта (со скоростями порядка 60–80 км/ч) механическое и химическое воздействие, в верхней части канала, как полагают [5], испытывает адиабатическое охлаждение и в результате затвердевания. Поэтому последние стадии внедрения носят, по всей вероятности, характер перемещения газо-твердофазовых масс и являются относительно низкотемпературными. Однако до этого во флюидизированной кимберлитовой магматической системе происходят важные процессы, примером которых является обособление богатых калием силикатных и богатых углекислотой карбонатных расплавов [17].

Таким образом, роль флюида в становлении и развитии кимберлитового магматизма является определяющей. Вместе с тем, надо полагать, именно участие флюида должно придавать внедрению пульсирующий характер, что связано с необходимостью периодического накопления определенных масс газов, обладающих потенциальной энергией, достаточной, для обеспечения очередного эпизода внедрения. Об этом свидетельствует зональность кимберлитовых тел.

ГЛАВНЫЕ ОСОБЕННОСТИ РАЗРАБОТАННЫХ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ

Главным элементом изложенной гипотезы является представление о единственной первичной магме, образующейся за счет вещества мантии на глубинах, соответствующих астеносферному слою. В процессе подъема такая первичная мантийная магма дифференцировалась в периферических частях магматической колонны вследствие теплообмена с мантией, в то время как в центральных частях ее состав и температура практически не изменялись, но изменялось давление. За счет первичной магмы образовались как зернистые разновидности ультрабазитовых и базитовых пород (в ходе кристаллизационной дифференциации), так и кимберлиты (в ходе дефлюидизации и флюидно-магматического взаимодействия). Поскольку кимберлитообразованием охватывается вся магматическая колонна, происходит захват пород и минералов, сформировавшихся в ней, а также пород и минералов мантии, их транспортировка высокоскоростными газовой-твердофазовой-жидкими потоками, охлаждение и консолидация которых в верхних частях магматического аппарата приводят к формированию кимберлитовой ассоциации пород и минералов.

Таким образом, в становлении кимберлитовой ассоциации принципиальное значение имеют следующие этапы: а) от твердого вещества мантии через частичное плавление с участием глубинного флюида к первичной ультрабазитовой магме как геологически самостоятельному магматическому телу; б) от внедрения первичной магмы до становления фронтов кристаллизации в восходящей магматической колонне, образующих центральную, краевую и приконтактную зоны, и развития процессов кристаллизационной (в условиях фильтр-прессинга) дифференциации; в) от начала дефлюидизации первичной магмы в центральной зоне и формирования кимберлитовой магматической системы как геологически самостоятельного магматического тела до формирования кимберлитовой ассоциации пород и минералов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Владимиров Б.М., Волянюк И.П., Пономаренко А.И. Глубинные включения из кимберлитов, базальтов и кимберлитоподобных пород. М.: Наука, 1965. 294 с.
2. Глубинные ксенолиты и верхняя мантия. Новосибирск: Наука, 1975. 271 с.
3. Илупин И.П., Каминский Ф.В., Францесон Е.В. Геохимия кимберлитов. М.: Недра, 1978. 352 с.
4. Маракушев А.А. К проблеме флюидного режима образования алмазоносных пород. — Геология руд. месторождений, 1981, № 4, с. 3—17.
5. Рингвуд А.Е. Состав и петрология верхней мантии. М.: Недра, 1981. 584 с.
6. Соболев Н.В. Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии. Новосибирск: Наука, 1974. 264 с.
7. Спеццус З.В. Форма, природа и условия частичного плавления в ксенолитах из кимберлитовых трубок. — Вестн. МГУ. Сер. 4, Геология, 1980, № 5, с. 101—105.
8. Allsopp N.L., Nicolaysen L.O., Hahr-Weinheimer P. Rb/K and Sr isotopic compositions of minerals in eclogitic and peridotitic rocks. — Earth and Planet. Sci. Lett., 1969, 5, N 2, p. 231—244.
9. Boettcher A.L., Mysen B.O., Modresky P.J. Melting in the mantle phase relationships in natural and synthetic peridotite—H₂O and peridotite—H₂O—CO₂ with application to kimberlite. — In: Physics and chemistry of the Earth. Oxford; New York: Pergamon press, 1975, vol. 9, p. 855—867.
10. Böhler R., Arndt J. Direct determination of the quartz-coesite transition by in situ X-ray measurements. — Contribs Miner. and Petrol., 1974, 48, p. 149—152.
11. Boyd F.R. A pyroxene geotherm. — Geochim. et cosmochim. acta, 1973, 37, p. 2533—2546.
12. Boyd F.R., Danchin R.V. Lherzolites, eclogites and megacrysts from some kimberlites of Angola. — Amer. J. Sci., 1980, 280-A, N 2, p. 528—549.
13. Boyd F.R., Nixon P.H. Origin of the ilmenite-silicate nodules in kimberlites from Lesotho and South Africa. — In: Lesotho kimberlites. Maseru: Lesotho Nat. Develop. Corp., 1973, p. 254—268.
14. Boyd F.R., Nixon P.H. Origin of the ultramafic nodules from some kimberlites of Northern Lesotho and the Monastery Mine, South Africa. — In: Physics and chemistry of the Earth. Oxford; New York: Pergamon press, 1975, vol. 9, p. 431—454.
15. Boyd F.R., Nixon P.H. Ultramafic nodules from the kimberley pipes, South Africa. —

- Geochim. et cosmochim. acta, 1978, **42**, p. 1367–1382.
16. *Clark S.P., Ringwood A.E.* Density distribution and constitution of the mantle. — *Revs Geophys.*, 1964, **2**, p. 35–88.
 17. *Clement C.R.* The emplacement of some diatreme-facies kimberlite. — In: *Physics and chemistry of the Earth*. Oxford; New York: Pergamon press, 1975, vol. 9, p. 51–59.
 18. *Eggler D.H., Baker D.R.* Reduced volatiles in the system C–O–H: Implications to mantle melting, fluid formation, and diamond genesis. — In: *High-pressure research geophysics*. Tokyo, 1982, p. 238–249.
 19. *Ehrenberg S.N.* Rare earth element geochemistry of garnet lherzolite and megacrystalline nodules from minette of the Colorado Plateau province. — *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 1982, **57**, N 1, p. 191–210.
 20. *Fesaq H.W., Bibby D.M., Erasmus C.S.* et al. A comparative trace element study of diamonds from Premier, Finsch and Lagerfontein mines, South Africa. — In: *Physics and chemistry of the Earth*. Oxford; New York: Pergamon press, 1975, vol. 9, p. 817–836.
 21. *Giardini A.A., Hurst V.J., Melton S.E., Stormer J.C.* Biotite as a primary inclusion, in diamond, its nature and significance. — *Amer. Miner.*, 1974, **59**, N 7/8, p. 783–789.
 22. *Green G.H., Ringwood A.E.* The genesis of basaltic magmas. — *Contribs Miner. and Petrol.*, 1967, **15**, N 2, p. 103–190.
 23. *Howells S., Behh C., O'Hara M.J.* Crystallization of some natural eclogites and garnetiferous ultrabasic rocks at high pressure and temperature. — In: *Physics and chemistry of the Earth*. Oxford; New York: Pergamon press, 1975, vol. 9, p. 895–902.
 24. *Ito K., Kennedy G.C.* Melting and phase relations in a natural peridotite to 40 kb. — *Amer. J. Sci.*, 1967, **265**, N 6, p. 519–538.
 25. *Kennedy C.S., Kennedy G.C.* The equilibrium boundary between graphite and diamond. — *J. Geophys. Res.*, 1976, **81**, N 14, p. 2467–2470.
 26. *Kushiro I.* Partial melting of garnet lherzolites from kimberlite at high pressures. — In: *Lesotho kimberlites*. Maseru: Lesotho Nat. Develop. Corp., 1973, p. 294–299.
 27. *MacGregor I.D.* The reaction 4enstatite + spinel = forsterite + pyrope. — *Carnegie Inst. Wash. Yb.*, 1964, **63**, p. 157–160.
 28. *Malinovsky I.Yu., Doroshev A.M.* Evaluation of P–T-conditions of diamond formation with reference to chrombearing garnets stability. — In: *Second Intern. Kimberlite Conf.* New Mexico, 1977, p. 211–213.
 29. *McCallum M.E., Eggler D.H., Burnst L.K.* Kimberlite diatremes in Northern Colorado and Southern Wyoming. — In: *Physics and chemistry of the Earth*. Oxford; New York: Pergamon press, 1975, vol. 9, p. 149–161.
 30. *Melton C.E., Giardini A.A.* The nature and significance of included fluids in three Indian diamonds. — *Amer. Miner.*, 1981, **66**, N 7/8, p. 746–750.
 31. *Mitchell R.H.* Kimberlite and related rocks — a critical reappraisal. — *J. Geol.*, 1970, **78**, N 6, p. 686–704.
 32. *Nixon P.H., Boyd F.R.* Petrogenesis of the granular and sheared ultrabasic nodule suite in kimberlites. — In: *Lesotho kimberlites*. Maseru: Lesotho Nat. Develop. Corp., 1973, p. 48–56.
 33. *Nixon P.H., Boyd F.R.* The discrete nodule association in kimberlites from northern Lesotho. — In: *Lesotho kimberlites*. Maseru: Lesotho Nat. Develop. Corp., 1973, p. 67–75.
 34. *O'Hara M.J., Yoder H.S.* Formation and fractionation of basalt magmas at high pressure. — *Scott. J. Geol.*, 1973, **3**, p. 67–117.
 35. *Sheppard S.M.F., Dawson J.B.* Hydrogen, carbon and oxygen isotope studies of megacryst and matrix minerals from Lesotho and South African kimberlites. — In: *Physics and chemistry of the Earth*. Oxford; New York: Pergamon press, 1975, vol. 9, p. 747–763.
 36. *Shimizu N.* Rare earth elements in garnets and clinopyroxenes from garnet lherzolite nodules in kimberlites. — *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 1975, **25**, p. 26–30.
 37. *Smyth J.R., Hatton C.J.* A coesite-sanidine grosspydrite from the Roberts Victor kimberlite. — *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 1977, **34**, p. 284–290.
 38. *Stracke K.J., Ferguson J., Black L.P.* Structural setting of kimberlites in South-Eastern Australia. — In: *Kimberlites, diatremes and diamonds: Their geology, petrology and geochemistry*. Wash.: Amer. Geophys. Union, 1979, vol. 1, p. 71–91.
 39. *Wyllie P.J.* Kimberlite magmas from the system peridotite–CO₂–H₂O. — In: *Kimberlites, diatremes and diamonds: Their geology, petrology and geochemistry*. Wash.: Amer. Geophys. Union, 1979, vol. 1, p. 319–329.

РАССЛОЕННЫЕ НИКЕЛЕНОСНЫЕ ИНТРУЗИВЫ И ВУЛКАНИЧЕСКИЕ СЕРИИ ПЕЧЕНГИ

В статье излагаются результаты петрологического изучения расслоенных интрузивов Печенги (особенно детально типичного их представителя — никеленосного интрузива Пильгуйярви), которое включало полевые наблюдения, петрохимическое исследование и экспериментальное воспроизведение выявленной расслоенности интрузивов под водно-водородным давлением. Эти интрузивы рассматриваются в статье не изолированно, а в системе общего развития магматизма Печенгской структуры, представляющей собой гигантскую вулканическую депрессию площадью более 2000 км² с мощностью отложений около 11 км, возникшую в протерозое в ходе рифтогенной активизации архейско-нижнепротерозойского кратона, сложно дислоцированный мигматитово-гнейсовый комплекс которого относится к возрасту 2,6–2,8 млрд. лет. Он слагает как бы раму Печенгской депрессии (рис. 1) и представлен гранитизированными и мигматизированными двуслюдяными биотитами и гранат-биотитовыми гнейсами и амфиболитами, которым подчинены толщи магнетитовых кварцитов (кольская серия).

Печенгская серия, к которой приурочены расслоенные базит-гипербазитовые интрузивы с медно-никелевым сульфидным оруденением, относится к карельскому осадочно-вулканогенному комплексу (1,7–1,9 млрд. лет). Им слагается, помимо рассматриваемой Печенгской депрессии (см. рис. 1), также Имандра-Варгузинский грабен и ряд других, более мелких структур в районе гряды Кеулик-Кенирим (между Печенгой и Имандра-Варгузинским грабеном), Усть-Понойский и Снежницкий грабены и др. [1]. Предполагается, что карельский комплекс залегает на более древнем глубоко денудированном основании с большим несогласием, перекрывая различные по стратиграфическому положению свиты кольской серии. В эволюции карельских структур различаются этапы, в течение которых протяженные линейные впадины сменяются изометричными мутьдообразными прогибами, широкими и пологими. В ходе этой структурной эволюции прослеживается изменение характера карельского вулканизма от толеит-базальтового доминирующего его типа к субщелочному трахибазальтовому и трахитовому. Печенгская структура относится к позднему типу карельских структур, представляя собой изометричную в плане депрессию с краями, полого погружающимися к центру, но нарушенную крупным взбросом ее юго-западной части, так что полностью сохранилась только северо-восточная половина структуры (см. рис. 1).

Кольская серия, породы которой обнажаются в обрамлении Печенгской структуры, представлена гнейсами, амфиболитами, мигматитами и гранитами, а также сланцами и менее метаморфизованными образованиями. В составе ее выделяются горизонты железистых (магнетитовых) кварцитов, например Оленегорское железорудное месторождение.

Породы печенгской серии слабо метаморфизованы в локальных зонах и повсеместно подвергнуты зеленокаменному перерождению. Основные эффузивы в ней представлены порфиритами и диабазами, кислые (риолитовые) и субщелочные (трахитовые) породы превращены в порфиры. Однако первичная природа вулканических пород легко устанавливается, и поэтому в настоящей статье используется номенклатура кайнотипных вулканических пород. В этом отношении мы следуем традиции, уже сложившейся для Печенги в отношении метаосадочных пород, номенклатура которых по первичному составу используется в работах А.А. Предовского и других исследователей [10].

В вулканические серии Печенги наряду с толеитовыми базальтами и их дифференциатами — ферробазальтами, ферроандезитами (исландитами) и др. — входят субщелочные базальты, трахибазальты ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ больше 5%) и трахиисландиты ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ больше 7%). В формационном плане в ней намечается отчетливый сдвиг состава от толеит-базальтового к щелочно-базальтовому магматизму с двумя направлениями магматической дифференциации (базальт-исландитовым и базальт-трахи-

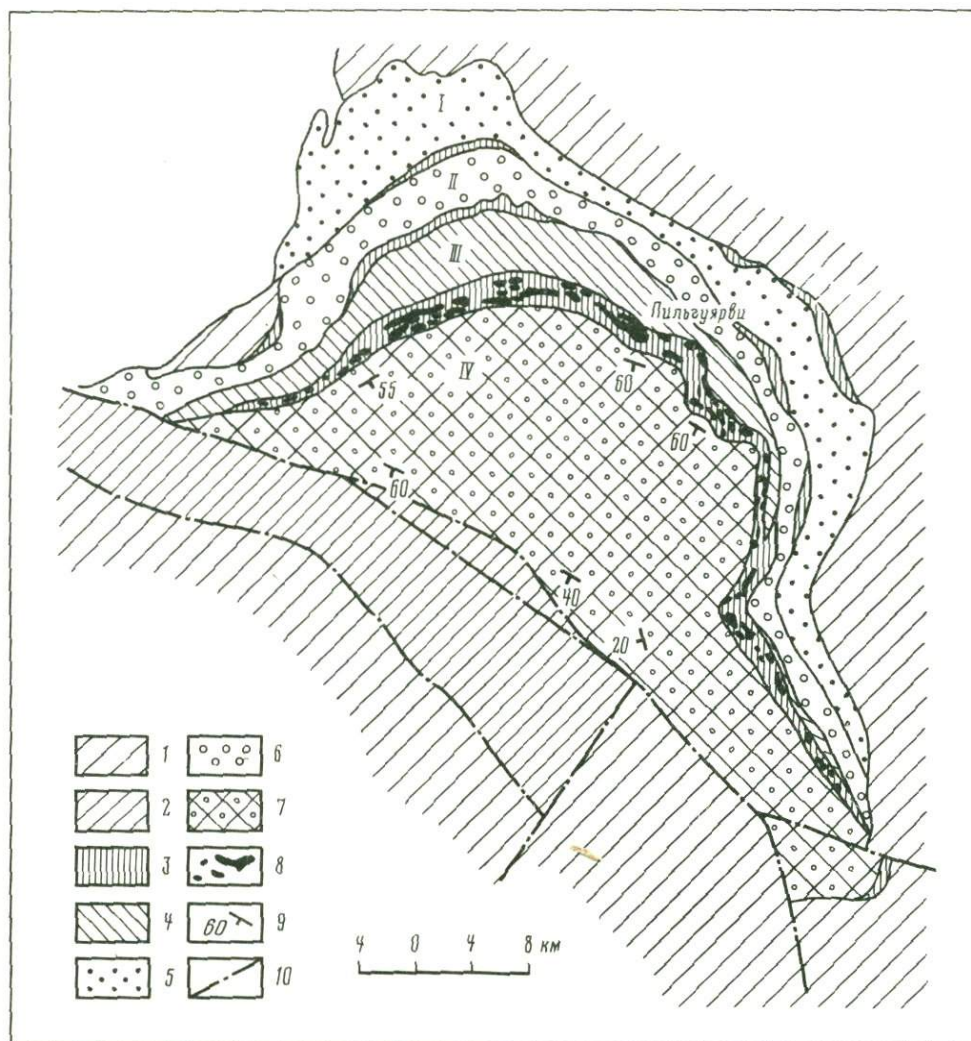


Рис. 1. Схема геологического строения Печенгской структуры, по А.А. Предевскому и др. [10] с изменениями

1 — кольская серия (нижний протерозой, 2,6–2,8 млрд. лет); 2–8 — печенгская серия (верхний протерозой, 1,7–1,9 млрд. лет): 2 — метаморфизованные осадочно-вулканогенные породы (биотит-плагиоклазовые сланцы и гнейсы, филлиты, метадиабазы и др.), 3 — осадочные породы (алевролиты, песчаники, конгломераты, обычно с сульфидами), 4 — пикриты и толеитовые базальты, 5 — пикриты, железистые толеитовые базальты (ферробазальты), исландито-базальты, исландиты (ферроандезиты) и дациты, 6 — пикриты, субщелочные базальты, трахибазальты, трахисландиты, трахидациты и дациты, 7 — пикриты, субщелочные и толеитовые базальты, феррориолиты (контрастная серия), 8 — расслоенные никеленосные интрузивы (Пильгуйярви и др.); 9 — элементы залегания слоистости; 10 — разрывные нарушения; I–IV — стратиграфическая последовательность образования вулканических толщ (снизу вверх)

товым). В истории развития вулканизма Печенгской структуры эти два тренда чередовались, что привело к такой стратиграфической последовательности вулканических серий, разделяющихся пачками осадочных образований (римские цифры на рис. 1): I — исландит-базальтовая, II — трахит-базальтовая, III — базальтовая (недифференцированная), IV — риолит-базальтовая (контрастная). Осадочные толщи, разделяющие эти серии, фиксировали перерывы в вулканизме, причем особенно длительный перерыв был между сериями III и IV. Он привел к накоплению мощной осадочной толщи

аргиллитов, песчаников, граувакков, углеродисто-сульфидных сланцев и др., в которую внедрились многочисленные, большей частью согласные базит-гипербазитовые расслоенные интрузивы, сопровождающиеся медно-никелевым оруденением (Пильгьярви и др., см. рис. 1). Этот интрузивный магматизм закономерно вписывается в общую эволюцию вулканизма Печенгской структуры, параллелизуясь с трахит-базальтовыми вулканическими сериями и отличаясь от них только большей представительностью. В нем представлены как ультраосновные (рудоносные), так и основные дифференциаты, тогда как в вулканические серии ультраосновные дифференциаты не входят. Валовые составы расслоенных интрузивов соответствуют пикритам (и пикритовым порфирирам), с излияния которых обычно начиналось формирование каждой вулканической серии Печенги (см. рис. 1, I—IV).

НИКЕЛЕНОСНЫЕ РАССЛОЕННЫЕ ИНТРУЗИВЫ

Никеленосные расслоенные интрузивы Печенги и связанные с ними месторождения медно-никелевых сульфидных руд описаны в работах многих исследователей [4, 5, 11]. Они приурочены к мощной (до 1 км) толще осадочных и туфогенно-осадочных пород, отложение которой начиналось после интенсивного вулканизма, в результате которого сформировалась довольно однородная базальтовая толща III, подстилающая рудоносную толщу (см. рис. 1). Эта подстилающая толща более чем на 95% сложена однородными базальтами, представленными массивными и шаровыми лавами, лавобрекчиями, туфами и туффитами, которым подчинены покровы пикритов [10]. После отложения этой вулканогенной формации (III) последовал самый длительный в истории развития Печенгской структуры перерыв в вулканической деятельности, в который произошло накопление мощной осадочной толщи, в строении которой А.А. Предовским и др. [10, с. 41—44] различаются пять ритмично-слоистых пачек (снизу вверх):

Мощность, м

Пачка А — терригенная, гравийно-псаммитовая. Сложена грубо-крупнозернистыми субграувакковыми и граувакковыми псаммитами с тонкими прослоями алевролитов и линзами субграувакковых гравелитов и конгломератов	10—100
Пачка Б — терригенная алевропелитовая. Сложена тонко-ритмично-слоистыми граувакковыми алевролитами (серицитовыми) с примесью углеродистого вещества и сульфидов с тонкими мало-мощными прослоями черных углеродистых сланцев	40—200
Пачка В — туфогенно-терригенная. Представлена ритмично-слоистыми граувакковыми метапсаммитами и металевролитами (серицит-хлоритовыми) с примесью основного туфогенного материала, углеродистого вещества, сульфидов и с прослоями черных сланцев и граувакковых конгломератов	250—400
Пачка Г — туфогенная. Сложена ритмично-слоистыми основными магнезиальными алевропелитами (хлоритовыми) с примесью сильно разложившегося материала пикритовых туфов	150—250
Пачка Д — пикритовая туфогенная. Пачку составляют основные магнезиальные и слабо разложившиеся пикритовые туфы с прослоями черных углеродистых сланцев, линзами доломитов и конгломератов с гранитоидной галькой	100—400

Обращает на себя внимание вхождение в эту толщу отложений углеродистых пород с сульфидами, нередко весьма обильными. Сульфидные сланцы являются вмещающими породами ряда расслоенных интрузивов, содержащих медно-никелевое оруденение. К верхам толщи возрастает содержание туфогенного материала, представленного пикритами и пикритовыми порфирирами, что отражает переход к вышележащей толще вулканических пород (см. рис. 1, IV), в составе которой эти породы образуют пластовые тела мощностью от нескольких сантиметров до 10 м, перемежающиеся с базальтами массивного сложения, с их шаровыми покровами, лавобрекчиями и туфами. Все эти породы местами сохраняют свежий облик, местами превращены в зеленые сланцы, амфиболиты. Особенно интенсивно изменены пикритовые порфириры и их туфы, основная масса которых, содержащая вкрапленники авгита, превращена обычно в амфибол-серпентин-хлоритовый агрегат минералов [10]. К осадочной толще приурочены многочисленные интрузивы, внедрившиеся большей частью согласно (секущие тела очень редки) в различные ее горизонты и оказавшие на осадочные породы контактное воздействие. Наиболее крупные расслоенные базит-гипербазитовые интрузивы с богатым сульфидным оруденением (Пильгьярви и др.) приурочены к центральной части рудоносного пояса (см. рис. 1), где они залегают в основании осадочной толщи, например интрузив Пильгьярви (рис. 2), тогда как в верхние ее горизонты

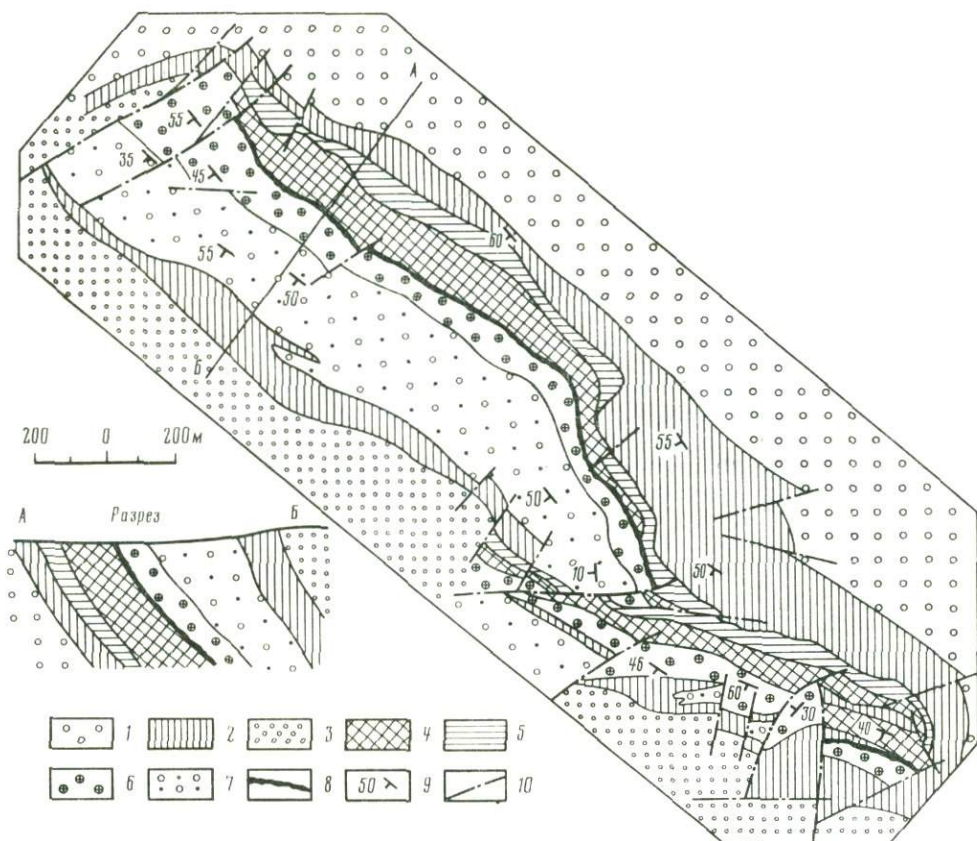


Рис. 2. Схема геологического строения расслоенного массива Пильгуйarvi

1–2 – вмещающие породы: 1 – базальты вулканической толщи III (см. рис. 1), 2 – сульфидоносные углистые алевролиты и песчаники; 3 – габбро и габбро-сиениты массивной текстуры; 4–8 – расслоенный массив Пильгуйarvi: 4 – оливиниты и перидотиты, 5 – рудные сульфидоносные оливиниты, 6 – клинопироксениты и габбро, 7 – лейкократовые габбро и габбро-сиениты, эссекситы, 8 – титаномагнетитовые пироксениты и оливиниты; 9 – элементы залегания слоистости вмещающих пород и расслоенности массива Пильгуйarvi; 10 – разрывные нарушения

внедрились крупные интрузивы слабо дифференцированных габбро, железистых габбро-диоритов и габбро-сиенитов (см. массивные габбро и габбро-сиениты на рис. 2). На флангах этого пояса развиты более мелкие расслоенные интрузивы с бедным оруденением, которые чередуются в разрезах осадочной толщи с габбро-диоритовыми и габбро-сиенитовыми интрузивами. Строение расслоенных рудоносных интрузивов и характерное сочетание их в разрезе осадочной толщи с массивными, довольно однородными габбро и габбро-диоритовыми интрузивами наглядно выражено на рис. 2 на примере массива Пильгуйarvi, который является наиболее крупным расслоенным рудоносным интрузивом Печенгской структуры. Медно-никелевые сульфидные руды (сульфидоносные оливиниты и подчиненные им тела сплошных сульфидных руд), локализованные в виде пласта в основании интрузива Пильгуйarvi, сочетаются в нем с титаномагнетитовыми рудами (титаномагнетитовыми пироксенитами и оливинитами), слои которых тяготеют к верхней его части. На схеме (см. рис. 2) наглядно выражено согласно залегание массива Пильгуйarvi и элементов его расслоенности с вмещающими породами, представленными в лежачем боку массива измененными базальтами (порфиридами, диабазами) вулканогенной толщи III (см. рис. 1), а в кровле – сульфидоносными углистыми алевролитами и песчаниками. Подобные соотношения, типичные для Печенги, свидетельствуют о том, что внедрение массивов и их

расслоение происходили до пликативных деформаций осадочной толщи, по-видимому, еще в ходе формирования согласно перекрывающей ее вулканогенной толщи /V (см. рис. 1). Складчатость и слабый метаморфизм в равной мере охватили как вулканогенные и осадочные породы Печенгской структуры, так и внедренные в них и конформно расслоенные рудоносные интрузивы. Расслоение массивов (местами грубое, иногда очень тонкое ритмичное) закономерно вписывается в общую стратификацию слоистой толщи и в пликативные деформации, осложняющие общее синклинальное строение Печенгской структуры. Расслоенность рудоносных интрузивов Печенги описана во многих работах [4, 5, 11 и др.], и здесь мы подчеркнем только некоторые особенности, характеризующие ее природу. Магматическая природа расслоенности подчеркивается повсеместно наблюдаемыми флюидальными текстурами, согласными с общей расслоенностью массивов и со слоистостью вмещающих пород. "Певичные линейные текстуры течения наблюдаются в габбро и перидотитах параллельно направлению полосчатости" [5, с. 50]. Некоторые несовпадения (до 10–25%) флюидальных текстур с направлением контактов отмечаются как в слоях габбро-пироксенитов, где она выражена трахитоидностью пород, так и в слоях оливинитов и верлитов, в которых плоско-параллельная текстура обусловлена ориентировкой зерен пироксена. Но обычно внутреннее строение слоев согласно с общей расслоенностью массивов. В основании их залегает краевая зона закалки, непосредственно прилегающая к роговикам в подошве интрузивов. Эта зона закалки сложена оливиновыми пироксенитами — массивными, плотными породами со среднезернистой, порфирикриптовой и гипидиоморфнозернистой структурами. Порфирикриптовая структура обусловлена наличием крупных (1–3 мм), соприкасающихся зерен клинопироксена, между которыми расположены более мелкие зерна того же минерала, красновато-коричневого амфибола и оливина размером 0,5–0,8 мм. За исключением оливина матричные минералы подобны таковым пироксенитов, общее их количество превышает 35–40 об.%. При движении вверх по разрезу постепенно увеличивается содержание оливина при постоянстве размера его зерен и оливиновые пироксениты постепенно переходят в пироксенит-верлиты. Одновременно увеличивается размер зерен клинопироксена до 3–5 мм и структура изменяется на порфиропойкилитовую.

Средний минеральный состав пород зоны (в об.%) : оливин — 13; клинопироксен — 70; плагиоклаз — 6; роговая обманка — 5; титаномагнетит — 4,5; шпинель, хромит — 0,5; сульфиды — 0,8; апатит — 0,2. Нормативное содержание плагиоклаза (22,5%) определяет ее пикритовый состав.

Клинопироксен нижней зоны закалки наблюдается в виде игольчатых и игольчато-призматических зерен в пироксенитах и призматических — в оливиновых пироксенитах. Они тесно срastaются между собой по сложноизвилистой границе, иногда образуя войлокоподобный агрегат. Ориентировка зерен клинопироксена обычно беспорядочная. Состав клинопироксена, по данным химического анализа, отвечает титанистому авгиту (ферросилит : энстатит : волластонит = 17 : 40 : 43; $f = 0,30$).

Оливин встречается в виде зерен овальной или овально-дипирамидальной формы с округлыми ребрами. Он расположен между зернами клинопироксена или реже включен в него. Размер зерен оливина изменяется от 0,3 до 0,8 мм. Распределение его неравномерное, часто наблюдаются гломеровидные скопления зерен. Состав оливина, судя по оптическим свойствам ($2V = -88,86^\circ$), отвечает хризолиту (12 и 23% фаялита). По отношению к клинопироксену оливин четко идиоморфен. В редких случаях в оливине наблюдаются слабо резорбированные пойкилитовые включения клинопироксена короткопризматической формы размером 0,1 × 0,2 мм.

Апатит представлен идиоморфными игольчатыми зернами размером 0,1 × 0,2 мм.

Из рудных минералов постоянно присутствуют лейкоксенизированный титаномагнетит и сульфиды. Титаномагнетит находится в виде скелетоподобных, реже идиоморфных уплощенно-таблитчатых зерен размером 0,5–1,0 мм. Располагается он между клинопироксеном или включен в него.

Сульфиды встречаются в слабо измененных разновидностях пород постоянно, но в небольших количествах. На отдельных участках содержание их возрастает до преобладания, и в этом случае пироксениты переходят во вкрапленные, нередко сидеритовые руды.

Выше пироксенитовой зоны закалки залегает слой пироксеновых оливинитов и верлитов, которым подчинены их плагиоклазосодержащие типы. Преобладают верлиты,

для которых характерно сочетание средне- и реже крупнопорфировидной пойкилитовой и гипидиоморфнозернистой структур. Текстура верлитов изменяется от массивной до плоско-параллельной и реже линейной, обусловленной ориентированным расположением порфировых вкрапленников клинопироксена.

Порфировые вкрапленники имеют уплощенно-призматическую форму. Границы их извилистые, изрезанные бухтообразными углублениями. Размеры вкрапленников варьируют от 0,5 до 1,0, реже до 2,0 мм. Одновременно с увеличением размера вкрапленников уменьшается их количество, поэтому верлиты четко отличаются от пироксенит-верлитов по структуре. Вкрапленники содержат пойкилитовые включения оливина, часто в незначительном количестве.

Основная масса сложена дипирамидальными или овальными зернами оливина, а также амфиболом, биотитом и рудными минералами. Размер их не превышает 1 мм. Распределение оливина обычно неравномерное — одни участки обогащены им, другие обеднены. Часто по вкрапленникам наблюдается расположение оливина в виде микрослоек мощностью 0,5–2,0 мм. Количество амфибола обычно невелико, колеблется в пределах нескольких процентов и только на отдельных участках повышается до 10%.

Пироксеновые оливиниты отличаются однородной или порфиропойкилитовой структурой и массивной или директивной текстурой. Размер порфировых вкрапленников колеблется от 1,0 до 2,5 см, количество их невелико — 5–10 на 1 дм². Форма вкрапленников, как и в верлитах, уплощенно-призматическая. Как правило, вкрапленники содержат такое большое количество пойкилитовых включений оливина, что они распадаются на ряд мелких неправильных зерен, почти не соприкасающихся между собой, но одновременно погасающих.

Основная масса сложена хорошо ограненными кристаллами оливина и неправильными зернами клинопироксена, амфибола и рудных минералов. Для пироксеновых оливинитов, расположенных в средней части зоны, характерна линейная текстура, что обусловлено ориентированным расположением удлиненных зерен оливина.

Минеральный состав пироксена оливинитов характеризуется резким преобладанием оливина — от 75 до 87 об.% (в среднем 82,3) — над клинопироксеном, в то время как содержания других минералов близки к таковым верлитов. Оливиниты и верлиты находятся в ритмичном переслаивании. Породы дополнительно подразделяются на безрудные и сульфидоносные. Преобладает интерстиционная сульфидная вкрапленность в слабо измененных (лизардитизированных и частично хризолитизированных) верлитах и пироксеновых оливинитах. Для них характерна ксеноморфная форма, приуроченность к интерстициям между породообразующими минералами. Широко развита также эмульсионноподобная вкрапленность в оливине, шпинелидах, редко в клинопироксене.

Среди сульфидов резко преобладает пирротин, в меньшем количестве встречаются халькопирит, пентландит и пирит. Железистость оливина в слое перидотитов массива Пильгуйрви возрастает с 19 до 33 от лежачего бока к висячему [5].

Акцессорные минералы в ультраосновных породах представлены хром-шпинелью, цирконом, гранатом, апатитом. Шпинель, как и сульфиды, приурочена к интерстициям между зернами оливина. Зерна ее обычно идиоморфны и нередко имеют зональное строение (внутренние их части богаты хромом, а краевые — титаном).

Циркон встречается в виде редких зерен короткостолбчатой, овальной или изометрической формы. Размер зерен не превышает 0,1 мм. Цвет его изменяется от розового до серо-бурого. Полупрозрачен. Содержит включения шпинели.

Гранат отмечается в виде редких изометричных кристаллов. Ребра и грани зерен резорбированы. И.В. Ляжницкая выделяет два типа первично-магматических пиропальмандиновых гранатов: бледно-лиловатый и лиловато-красноватый ($N = 1,740–1,770$); розовато-кремовый, буровато-красный и бледно-розовый ($N = 1,768–1,785$).

Апатит наблюдается в виде редких кристаллов короткопризматической, иногда овальной до изометрической форм.

Выше слоя ультраосновных пород залегают клинопироксениты, перемежающиеся с их оливиновыми разновидностями. Минеральный состав клинопироксенитов сравнительно простой. Помимо главного минерала — клинопироксена, наблюдается примесь оливина, бурого амфибола, титаномангнетита и сульфидов. В отдельных случаях на флангах интрузива отмечаются неправильные участки, содержащие незональный плагиоклаз. Вторичные изменения пироксенитов — слабая амфиболизация клинопироксена.

Оливиновые пироксениты приурочены к нижнему контакту слоя и наблюдаются в виде неправильных полос, линз и участков в пироксенитах. В целом количество оливина в породах по мере удаления от нижнего контакта слоя уменьшается. В породах пироксенитового слоя встречаются следующие акцессорные минералы: циркон, апатит, ильменит, сфен и рутил.

Циркон наблюдается в виде дипирамидально-призматических или короткостолбчатых кристаллов со слабо резорбированными гранями. Размер их менее 0,1 мм. Полупрозрачен. Встречаются рудные включения. По цвету различаются два типа зерен: розоватые и лиловатые. Отмечается зональное распределение окраски.

Апатит встречается в двух генерациях — ранней, представленной голубоватыми зернами пирамидально-призматической до изометрической формы, и поздней — в виде игольчатых, хорошо образованных зерен с желтоватым оттенком.

Ильменит слагает редкие уплощенные таблитчатые или неправильные зерна смолисто-черного цвета. Огранка средняя и плохая. На гранях иногда видны ступеньки роста и углубления, вызванные включениями других минералов. Отмечаются редкие двойники роста.

Для сфена, кроме явно вторичных агрегатов по ильмениту и титаномагнетиту, характерны зерна уплощенной клинообразной или конвертообразной формы со следами резорбции.

Выше пироксенитового слоя залегает мощный слой габбро, переход к которому осуществляется через габбро-пироксенитовую зону. Габбро представляет преобладающую породу в составе интрузива Пильгуйarvi. Это мезократовые, реже мелано- или лейкократовые породы, обычно офитовой структуры, массивной, полосчатой, пятнистой и флюидальной текстуры. Преобладает среднезернистое, реже отмечается мелко- и крупнозернистое габбро. Состав и структурно-текстурные особенности в основных породах тесно взаимосвязаны. Так, более меланократовое габбро, как правило, мелкозернистое, массивное или нечетко трахитоидное. Лейкократовое габбро — крупнозернистое и массивное. Четкая офитовая структура наблюдается в трахитоидных разновидностях, габбровая — в массивных, пойкилоофитовая — в пятнистых и т.д. На контакте с крупными ксенолитами габбро часто имеет мелкозернистое строение.

Минеральный состав габбро сравнительно прост. Главные минералы: плагиоклаз и клинопироксен; второстепенный — титаномагнетит; акцессорные — оливин, амфибол, биотит, ильменит, апатит, рутил, циркон и сульфиды. Разница между габбро различных зон в содержании темноцветных минералов составляет 3–10 об.%. Оливинодержущее габбро встречается в пределах северной ветви вблизи границы с породами промежуточного горизонта. Мощность его не превышает 15 м.

Главный акцессорный минерал в габбро — титаномагнетит. Он представлен хорошо ограненными октаэдрическими зернами размером 0,2–0,4 мм. Количество его колеблется от 3 до 6% в габбро и от 6 до 10% в плагиофироксените. Минерал проявляет четкий идиоморфизм по отношению к клинопироксену и позднему плагиоклазу. По сравнению с ранним плагиоклазом он имеет одинаковую степень идиоморфизма. Внутреннее строение неоднородное, что обусловлено развитием структур распада в виде пластинок ильменита и реже гематита, а также наличием многочисленных включений амфибола, полевого шпата и пироксена. По мере движения вверх по разрезу зон основных пород титаномагнетит сменяется постепенно самостоятельной фазой — титаноильменитом.

Ильменит наблюдается в виде уплощенно-таблитчатых зерен диаметром 0,2–0,4 мм. Пространственно он разобщен с титаномагнетитом. Ильменит проявляет слабый ксеноморфизм по отношению к плагиоклазу и четкий идиоморфизм к другим минералам. Минерал черный, непрозрачный, внутреннее строение однородное. Нормативный его состав, по данным химического анализа, следующий (в %): ильменит — 77; рутил — 13; сфен — 5; гематит — 3; герцинит — 2; общее содержание TiO_2 — 47,63 вес.%. Ильменит по сравнению с титаномагнетитом содержит повышенное количество марганца и пониженное — ванадия.

Апатит развит в габбро повсеместно. Наряду с бочонковидными, короткопризматическими и овальными зернами широко развиты удлиненнопризматические до игольчатых кристаллы голубоватого или желтоватого цвета. Размер их колеблется по удлинению от 0,1 до 0,6 мм, общее количество от 0,05 до 0,3 вес.%. Отмечается увеличение количества апатита вверх по разрезу зон в 1,5–2,0 раза.

Циркон встречается в единичных зернах призматического или короткостолбчатого облика со сглаженными ребрами. Часто содержит включения магнетита и ильменита.

Сфен и рутил обнаружены в виде сростков с вторичными продуктами изменения титаномагнетита и ильменита. Наряду с ними отмечаются редкие самостоятельные зерна уплощенной клино- или конвертообразной формы желтоватого или буровато-коричневого цвета. В сростании с ними отмечаются черные зерна рутила призматической формы.

Разрез массива Пильгуйarvi венчает мощный слой крупнозернистых и пегматоидных лейкократовых габбро, габбро-сиенитов, эссекситов, залегающий непосредственно под верхней зоной закалки. Эти породы сложены клинопироксеном, плагиоклазом, калиевым полевым шпатом, содержат ильменит, титаномагнетит, апатит.

Клинопироксен представлен неправильно-призматическими зернами размером 0,5–2,5 мм в пегматоидном габбро и 0,5–1,5 мм в эссекситах. Границы зерен сложные, обусловленные ксеноморфизмом по отношению к раннему плагиоклазу и взаимным прорастанием с поздним плагиоклазом. Содержит многочисленные пойкилитовые включения незонального плагиоклаза, ильменита, титаномагнетита. Включения ильменита располагаются закономерно, образуя микрографическую структуру.

Внутреннее строение клинопироксена неоднородное, блоковое. Отмечается зональное распределение окраски — усиление сиреневатого оттенка во внешней зоне. Клинопироксен в протолочке дымчато-коричневый, реже бесцветный. Отдельные зерна его имеют зеленоватый оттенок. По трещинкам спайности наблюдаются буроватые пленки. Химический состав (ферросилит:энстатит:волластонит = 23:36:41; $f = 0,30$; $TiO_2 = 1,0–1,2$ вес. %) клинопироксена соответствует титанистому авгиту.

Плагиоклаз является главной составной частью пород. Форма его развития сильно варьирует. Калиевый полевой шпат представлен антипертитовыми вростками во внешней зоне полевошпатовых лейст. Кроме того, он встречается в самостоятельных неправильно-округлых зернах, ксеноморфных по отношению к другим минералам. Количество его, подсчитанное после окрашивания шлифа кобальт-нитритом натрия, колеблется от нескольких до 15 %.

Ильменит наблюдается в количестве 1,0–3,0 об. %. Форма его уплощенно-таблитчатая, боковые грани выражены плохо. Размер зерен варьирует от 0,2 до 0,6 мм.

Титаномагнетит встречается относительно редко и развит в виде скелетоидных зерен размером до 1,5 мм. Тесно сростает с силикатами. Интенсивно лейкоксенизируется с сохранением ильменитовой решетки распада. Таким образом, в породах зоны титаномагнетит почти нацело замещился ильменитом.

Апатит в среднем составляет 0,8 об. %. Распределение апатита крайне неравномерное. Зерна его имеют удлиненно-призматическую или игольчатую форму и голубоватый цвет.

В апикальной части расслоенного массива в виде прерывистой зоны залегают кварцевые диориты, дающие сложные инъекции в пироксениты верхней зоны закалки и во вмещающие роговики. Структура кварцевых диоритов средне- и мелкозернистая, диоритовая, порфиоровидная, криптовая, микропегматитовая, текстура массивная. Размер зерен колеблется от 0,2 до 1,2 мм. Общий облик породы лейкократовый — содержание темноцветных минералов варьирует от 5 до 30 об. %. Главные минералы — плагиоклаз, клинопироксен и калиевый полевой шпат; второстепенные — амфибол и кварц; акцессорные — титаномагнетит, ильменит, апатит, циркон и сульфиды. Нормативный состав кварцевого диорита (в %): плагиоклаз — 47 (44% An); клинопироксен — 28; ортоклаз — 12; ильменит и магнетит — 8; кварц — 5.

Пироксениты верхней контактовой зоны находятся в сложных взаимоотношениях с кварцевыми диоритами. Они наблюдаются на ограниченных участках, где встречаются в виде апофиз и прожилков в роговиках или чередуются с другими породами и тогда приобретают пегматоидное строение и обогащаются плагиоклазом. Структура пироксенитов средне- и мелко-, реже крупнозернистая, текстура массивная. Наряду с клинопироксеном, в них содержится амфибол и плагиоклаз, а также акцессорные минералы — магнетит, биотит, кварц и апатит. Содержание плагиоклаза достигает 20 %. Повышение его содержания наблюдается при переходе к кварцевым диоритам. Пироксенит, как правило, изменен, но в нем сохранились реликты первичных минералов. По составу пироксенит близок к пироксениту нижней зоны закалки.

Таким образом, массив Пильгуйрви выглядит сложно ритмично-расслоенным. В зоне ультраосновных пород этого массива наблюдается от одного до трех, реже до пяти двухчленных ритмов, нижняя часть которых сложена пироксеновыми оливинитами, а верхняя — верлитами. В зонах основных пород количество ритмов варьирует в разных частях интрузива, но не превышает четырех. Наибольшее их количество выявлено в районе максимальной мощности массива. Мощность ритмов в основных породах колеблется от 20 до 50 м. Строение их двухчленное. Нижний член представлен плагио-пироксенитами, верхний — габбро, кроме того, наблюдается чередование полосчатых и трахитоидных габбро. В пределах ритмов отмечается колебание не только содержания, но и размеров, форм, ориентировки и состава минералов. Обращает на себя внимание отсутствие ритмичного чередования перидотитов и габбро, которое наблюдается в некоторых других базит-гипербазитовых массивах [8]. Очевидно, ритмичное расслоение массивов развивалось на фоне общего скрытого (постепенного) расслоения, сопровождавшегося быстрым возрастанием содержания кремния и алюминия снизу вверх и сменой пород в последовательности дуниты (оливиниты) — перидотиты — клинопироксениты — габбро — габбро-сиениты. Соответственно ритмичности в строении массива Пильгуйрви выражается в переслаивании дунитов (оливинитов) и верлитов, верлитов и клинопироксенитов, клинопироксенитов и габбро. Особенно интересны взаимоотношения дунитов (оливинитов) и верлитов, перемежающиеся слои которых контрастно различаются по составу минералов и по их содержанию. По данным В.Ф. Смолькина [11], состав оливина находится в прямой зависимости от содержания его в породе — более железистые разновидности наблюдаются в слоях, обогащенных оливином, и, наоборот, магнезиальные — в слоях, обедненных им. Железистость оливина в ультраосновной зоне Пильгуйрвинского массива варьирует в пределах 19–29 (в среднем 24).

Характерная черта оливина Пильгуйрви — присутствие окиси кальция, содержание которой колеблется в основном от 0,14 до 0,73 вес.% и в среднем составляет (по результатам 13 анализов) 0,30 вес.%. Содержание окиси кальция возрастает с увеличением железистости оливина.

Никель и кобальт присутствуют в оливине постоянно. Количество никеля 0,23–0,27 вес.% в сульфидоносных породах и 0,12–0,23 вес.% — в безрудных. Среднее его содержание соответственно 0,26 и 0,20 вес.%. Отношение никеля к кобальту в оливине Пильгуйрви 4–6, в среднем (по данным 5 анализов) 4,8, что значительно меньше, чем в оливине гипербазитовой (21), дунит-пироксенит-габбровой (12) или перидотит-пироксенит-норитовой (13–18) формаций.

Клинопироксен — сквозной минерал для всех без исключения пород. Поэтому исследование его позволяет установить изменение состава и условий кристаллизации расплава на протяжении всего времени формирования интрузива. К тому же он в наименьшей степени подвержен вторичным изменениям. Содержание, форма и состав клинопироксена весьма разнообразны. Он обогащает краевые фации интрузива и низы промежуточного горизонта, а также наблюдается в повышенном количестве в ряде слоев, расположенных среди габбро. Колебание его содержания, как и оливина, носит ритмичный характер при общей тенденции его уменьшения снизу вверх по разрезу интрузива. Форма его выделения изменяется от порфиоровидной в верлитах до призматической в габбро и короткопризматической в плагио-пироксенитах. Изменение состава клинопироксена по разрезу интрузива закономерно. Общая его тенденция — увеличение количества ферросиликатной молекулы за счет энстатитовой по направлению вверх от верлитов к габбро-сиенитам, но прослеживаются и отклонения от нее. Наблюдается, в частности, увеличение железистости в породах нижней краевой зоны (закалки) и нижнего слоя промежуточного горизонта, где, кроме того, видно резкое увеличение количества волластонитовой молекулы, характерное для быстро кристаллизующегося пироксена. Эта быстрая кристаллизация приурочена к подошве отдельных порций магмы, связываясь с восходящей флюидной миграцией, ведущей к обеднению нижних слоев флюидами и к переохлаждению расплавов. Подобной “промежуточной зоной закалки” фиксируется, по-видимому, расслоение массива первого порядка, которое носило базит-гипербазитовый характер.

Клинопироксены ультраосновной и основной зон массива резко различаются также по содержанию элементов-примесей и особенно по их хромистости. Содержание Cr_2O_3 в клинопироксене оливинитов, верлитов и пироксенитов изменяется в пределах 0,3–0,6%, а в габбро составляет обычно сотые доли процента. Содержание никеля в клино-

пироксене особенно высоко в пироксенитах (около 0,2%), тогда как в других типах пород (в оливинитах, верлитах, габбро) оно не превышает сотых долей процента. Железистость клинопироксена варьирует в пределах 18–40, причем наиболее низкие ее значения (18–26) свойственны ультраосновным породам. Соотношение железистости клинопироксена и оливина характеризуется, например, следующими цифрами: 25,8 (оливин) – 21,2 (клинопироксен).

Минералы группы шпинели являются постоянной примесью пород и медно-никелевых руд массивов Печенги. Они образуют несовершенную серию сложных окислов от титанистого хромита до хром-титанового магнетита и титаномагнетита. Ранние выделения шпинели (идiomорфные зерна в оливине) в перидотитах и оливиновых пироксенитах представлены разновидностями, богатыми хромом:

массив Ортоайви – $\text{Fe}_{0,74}^{2+}\text{Mg}_{0,32}\text{Cr}_{1,16}\text{Fe}_{0,31}^{3+}\text{Al}_{0,36}\text{Ti}_{0,10}\text{O}_4$;

массив Северо-Котсельварский – $\text{Fe}_{0,97}^{2+}\text{Mg}_{0,06}\text{Mn}_{0,06}\text{Cr}_{0,80}\text{Fe}_{0,77}^{3+}\text{Al}_{0,25}\text{Ti}_{0,09}\text{O}_4$.

Вариации содержания хрома определяют зональность кристаллов хром-шпинели: к краям происходит замещение хрома и алюминия трехвалентным железом, а магния – двухвалентным железом. Бедные хромом шпинели образуют идиоморфные кристаллы между зернами оливина в ассоциации с пироксеном и сульфидами, они входят также в состав сульфидных руд.

Наряду с акцессорной хром-шпинелевой минерализацией в перидотитах массива Котсельвара Ю.Н. Нерадовским были обнаружены хром-шпинелевые шпиры, имеющие форму уплощенных линз, размером от десятков сантиметров до нескольких метров. Хром-шпинель в них составляет до 40% и образует идиоморфные кристаллики зонального строения (от ядра к краям): $\text{Fe}_{0,96}^{2+}\text{Mg}_{0,13}\text{Mn}_{0,01}\text{Cr}_{1,21}\text{Fe}_{0,40}^{3+}\text{Al}_{0,27}\text{Ti}_{0,04}\text{O}_4$;

$\text{Fe}_{1,02}^{2+}\text{Mg}_{0,06}\text{Cr}_{0,89}\text{Fe}_{0,63}^{3+}\text{Al}_{0,32}\text{Ti}_{0,08}\text{O}_4$. Подобные шпиры описаны в литературе [3] в ультраосновном (пикритовом) слое в Норильских никеленосных интрузивах в виде каплевидных выделений богатых хромитом пород шаровой или овальной формы размером от 1 см до 1 м, приуроченных к нижним частям интрузивов. Они содержат 20–30% равномерно распределенного тонкокристаллического хромита в грубозернистой плагиоклаз-пироксеновой массе (с оливином или без него) и отделены от вмещающего долерит-пикрита резкой границей. Наблюдаются такие соотношения, когда часть зерна плагиоклаза или пироксена, расположенная в каплевидном обособлении, “включает множество кристалликов хромита, а другая часть его совершенно лишена их” [3, с. 107]. Это структурное свидетельство жидкого (собственно магматического) раздела между долерит-пикритовым (вмещающим) и долерит-хромитовым расплавами, из которых кристаллы пироксена и плагиоклаза могли расти одновременно. Хромит в ликвационных обособлениях представлял избыточную фазу и кристаллизовался в виде мелких идиоморфных кристаллов, которые захватывались позднее растущими более крупными зернами пироксена и плагиоклаза, тогда как во вмещающей пикритовой магме вначале образуются кристаллы оливина, а для зерен акцессорного хромита “устанавливается нарастание их на оливин с подчинением их формы неравностям ограничений оливина” [3, с. 106]. Хромиты этих двух типов различаются не только морфологически, но и по составу. Хромиты шпировидных обособлений очень богаты хромом (36–44% Cr_2O_3) и отличаются более железистым составом, но содержат значительно меньше магнетитового компонента по сравнению с акцессорными хромитами вмещающих долерит-пикритов. Состав последних отражает сильную дифференцированность пикритового слоя: обогащаясь магнетитом, они связаны постепенным переходом с хромистыми магнетитами, типичными для наиболее железистых пикритовых пород. Акцессорные хромиты отличает также бедность хромом (19–26%) и необычная обогащенность титаном (до 17% TiO_2), нарастающая по мере повышения железистости.

В шпировидных обособлениях хромитовых пород содержатся ликвационные каплевидные глобулы сульфидов и сопровождающих их силикатов (пренита, биотита и др.), апатита, карбонатов. Они аналогичны сульфидным каплевидным обособлениям, свойственным пикритовому слою в целом. Однако нахождение их в хромитовых шпирях играет большую роль в определении последовательности ликвационных явлений формирования пикритового слоя, фиксируя сравнительно позднее отщепление в нем сульфидного оруденения (после отделения от долерит-пикритовой магмы богатых хромом расплавов). Отделение сульфидных капель от хромитовых магм происходило

до кристаллизации в них хромита, так как они нередко окаймляются цепочками несколько более крупных хромитовых кристаллов, растущих на хромитовых каплях.

Аналогично и в расслоенных массивах Печенги прослеживается тесная ассоциация сульфидной и хром-шпинелевой минерализации. Сложные зональные образования шпинелидов наблюдаются не только в перидотитах, но и в рудах, где они присутствуют в виде ритмично-зональных кристаллов. При этом внешние зоны кристаллов иногда содержат больше хрома, чем внутренние. По своим особенностям описываемые шпинелиды массивов Печенги отличаются от хромитов промышленных месторождений, связанных с дунитами, и прежде всего более низкими содержаниями хрома, алюминия и магния, высоким содержанием титана, железа и высокой степенью его окисленности.

Титаномагнетит присутствует почти во всех типах пород интрузива Пильгуйярви, причем в ультраосновных породах он богат хромом и связан постепенными переходами с хром-шпинелидами. Пласт титаномагнетитовых пироксенитов входит в общую систему расслоения массива (см. рис. 2) и прослеживается почти на 2 км по простиранию, на 1 км по падению при средней мощности 4,5 м, и содержание титаномагнетита в нем колеблется в пределах 12–65%, составляя в среднем 25%. Весь комплекс пород, перекрывающих этот пласт, отличается от подстилающих пород повышенным содержанием титаномагнетита. Зональность кристаллов широко развита в этом рудном пласте (ядро и внешняя кайма). Ядро сложено собственно шпинелью с хорошо выраженными структурами распада. Оно обладает четкой кристаллографической гранкой. Кайма представлена ильменитом или магнетитом, часто цементирующим несколько зерен в одно целое. Кайма не имеет четких кристаллографических очертаний, часто прерывистая и проявляется в одних случаях идиоморфизм по отношению к клинопироксену, в других — ксеноморфизм. В редких случаях наблюдается обрастание зерен вначале магнетитом, потом ильменитом, но чаще каймы разного состава встречаются раздельно.

Структуры распада титаномагнетита разнообразны по форме и составу. Среди них выделяются эмульсионная, микрорешетчатая и решетчатая, пластинчатая и грубопластинчатая. Эмульсионная структура встречается сравнительно редко и наблюдается в минерале пород, подстилающих рудный пласт. Она характеризуется наличием тончайших вростков или округлых зернышек предположительно ульвошпинели, расположенных параллельно граням октаэдра. Размер их измеряется микрометрами.

Микрорешетчатая и решетчатая структуры широко развиты в минерале рудного пласта. Они характеризуются пересечениями пластинчатых вростков ильменита, ориентированных согласно граням куба. Распределение пластинок неравномерно по количеству. Толщина вростков не превышает 0,01 мм, часто увеличивается от центра зерна к периферии с одновременным ростом расстояния между ними. Отмечается укрупнение и увеличение количества пластинок вдоль микротрещинок, к которым они ориентированы перпендикулярно. Описываемые структуры распада из-за малой толщины пластинок обычно видны только после травления. Пластинчатая структура распада менее распространена. Она характеризуется наличием грубых параллельных пластинок ильменита толщиной около 0,08–0,1 мм.

С титаномагнетитом рудных пластов постоянно ассоциируют первично-магматические сульфиды, представленные главным образом пирротинном. Встречаются также пентландит, халькопирит и пирит. Формы проявления их разнообразны. Это прежде всего неправильные округлые зерна, расположенные вокруг титаномагнетита и сцементированные, в свою очередь, поздним магнетитом, или неправильные прерывистые каймы вокруг титаномагнетита. Наблюдаются также сульфиды, выполняющие микротрещинки совместно с ильменитом, но более поздние по отношению к нему. В некоторых трещинках обнаружен рост сульфидных удлиненных зерен от края трещинки внутрь. Встречаются также сульфиды в виде эмульсионных микровключений, приуроченных к краю пластинок ильменита.

Следует отметить наличие в породах позднего магнетита, связанного с их метаморфическими преобразованиями. Он беден хромом и титаном.

Общее строение интрузива Пильгуйярви, состав его пород и порядок выделения минералов свидетельствуют о формировании его в гипабиссальных условиях. Глубину расположения магматического массива можно рассчитать, исходя из суммарной мощности пород, перекрывающих продуктивную толщу и интрузив, которая составляет 3,5 км. Общее давление на такой глубине около 100 МПа. Исследование Пильгуйярвинского интрузива свидетельствует о четком магматическом контроле сульфидного

медно-никелевого оруденения. Наблюдается приуроченность оруденения к лежащему боку интрузива, распределение сульфидов согласно ритмичной расслоенности ультрабазитов, устанавливается четкая связь между содержанием никеля в породе, вещественным составом ультраосновных образований и количеством в них оливина.

Рудные сульфидные оливиниты (см. рис. 2,5) и сплошные сульфидные руды образуют отчетливо обособленный слой в основании интрузивов, т.е. находятся в такой же геологической позиции, как и богатые хромитом отщепления. Парагенетическая связь сульфидного медно-никелевого и хромитового оруденения не является специфической особенностью только массивов Печенги, прослеживаясь практически во всех ультрамафитовых комплексах, однако количественные соотношения хромитового и сульфидного оруденения в различных типах массивов варьируют в широких пределах.

На хромитовых месторождениях дунит-гарцбургитового типа сульфидное оруденение играет незначительную роль, но пространственно оно связано с хромитовым оруденением. Так, в Кемпирсайском интрузиве на Южном Урале, по данным Н.П. Павлова, в мощном слое однородных гарцбургитов выделяется рудоносный дунит-гарцбургитовый шпиро-полосчатый комплекс с обособлениями сульфидоносных дунитов и телами промышленных хромитовых руд. Ликвационное обособление рудных сульфидных магм от ультраосновной зоны интрузивов на Норильских месторождениях отчетливо фиксируется наличием сульфидных капель в пикритовом слое (текстура типа жидкость в жидкости). Сохранность их обусловлена быстрым охлаждением Норильских интрузивов субвулканического характера, сложенных габбро-долеритами, долерит-пикритами, пикритами. В интрузивах Печенги, которые относятся к более глубинному типу, расслоение прошло полнее и капельные ликвационные текстуры не наблюдаются. К ликвационным текстурам в самих рудах, возможно, относятся шаровые обособления пентландита, заключенные в халькопирит-пирротиновую массу. Однако они могут представлять резорбированные порфиновые выделения этого минерала, как можно полагать по данным В.А. Масленникова, которым были найдены в них реликты кристаллографических очертаний кристаллов пирротина. "Выделения пентландита шаровидной формы (до 2—3 см в поперечнике) среди сплошных сульфидных руд Ниттис-Кумужы впервые отметил И.Н. Чирков (1940). При внимательном рассмотрении сколов и полированных поверхностей сульфидных медно-никелевых руд из разных интрузивов Печенги, содержащих порфиroidные выделения пентландита, у этих зерен нередко обнаруживаются многоугольные очертания. Границы зерен пентландита с пирротинном часто четкие и прямолинейные. При микроскопическом и макроскопическом изучении руд были выявлены следующие формы сечений зерен пентландита: шестиугольные, пятиугольные, а также зерна в виде ромбов и треугольников" [5, с. 218]. Независимо от генетической трактовки этих шаровидных обособлений пентландита наличие их в рудах Печенги свидетельствует о дифференциации рудных расплавов, ведущей к более ранней кристаллизации богатых никелем (пентландитовых) рудных фракций относительно медных (халькопиритовых) руд, которые могут рассматриваться в качестве поздних дифференциатов. С этим связана наиболее важная закономерность локализации сульфидных руд Печенги, халькопирит-пирротин-пентландитовые типы которых локализованы в пределах ультраосновных зон массивов, а пирротин-халькопиритовые типы, представленные, по-видимому, не только магматическими, но и метасоматическими рудопроявлениями, распространяются нередко за пределы массивов во вмещающие породы (фиалиты и др.).

Магматическая расслоенность в рудах Печенги наглядно выражена их полосчатостью. Полосчатость в халькопирит-пирротин-пентландитовых рудах представлена чередованием руд пирротинного состава с рудами, состоящими из халькопирита. Зерна пентландита приурочены главным образом к пирротинным полосам. Своеобразную текстуру, напоминающую трахитоидную текстуру горных пород, можно наблюдать в мелкозернистой руде. В пирротин-пентландитовых рудах полосчатость выражается чередованием полос пирротинного состава с обогащенными порфиroidными (приблизительно изометрическими) кристаллами пентландита, чередованием полос пирротинного состава с обогащенными пентландитом, и присутствием среди пирротина пентландитовых цепочек, составленных из удлинённых (идиоморфных по отношению к пирротину) зерен пентландита.

В общем сульфидные руды Печенги закономерно вписываются в общую систему расслоения нижней ультраосновной зоны массивов, являясь таким же закономерным

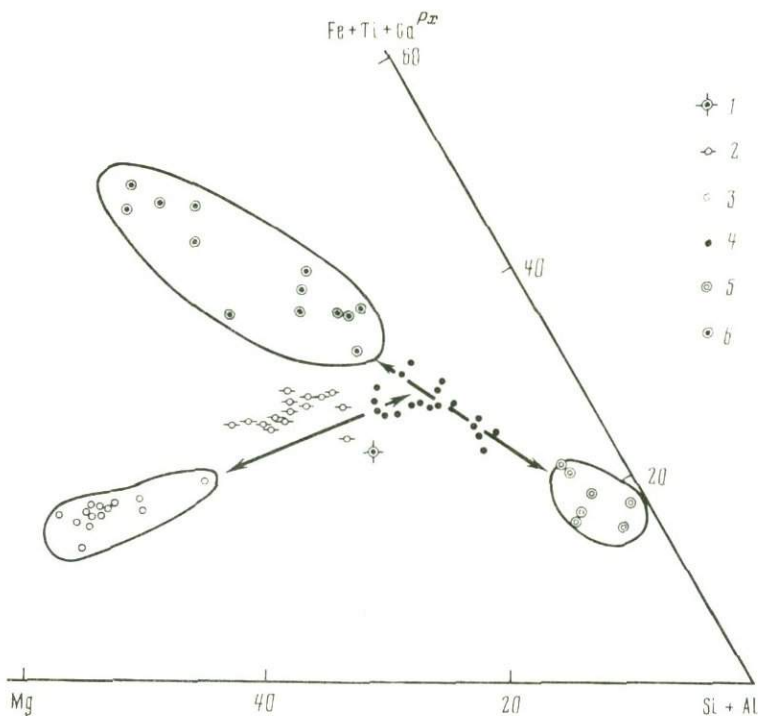


Рис. 3. Петрохимическая диаграмма (атомные отношения) расплоенных интрузивов Печенги [5, 11].
 1 — средневзвешенный состав массива Пильгуйрви; 2 — пироксениты и плагиоклазовые оливиниты; 3 — оливиниты, перидотиты и оливиновые пироксениты и их сульфидоносные типы; 4 — габбро; 5 — лейкократовые габбро; 6 — титаномагнетитовые пироксениты и оливиниты; стрелками намечены два тренда магматического расплоения — базит-гипербазитовый и базитовый лейкократово-меланократовый

элементом ее строения, как титаномагнетитовые руды верхней зоны (см. рис. 2). Однако рудные магмы отличаются насыщенностью флюидами и кристаллизуются после консолидации безрудных пород массивов, давая в них внедрения, а поздние дифференциаты рудных магм и связанные с ними метасоматические проявления пирротин-халькопиритового типа распространяются даже во вмещающие породы.

На диаграмме (рис. 3) приведены главные типы пород расплоенных никеленосных интрузивов Печенги в сопоставлении со средневзвешенным составом массива Пильгуйрви (табл. 1), который довольно близок пироксенитам закалочных зон массива (в подошве и кровле соответственно): $K_{0,07} Na_{0,56} Ca_{3,37} Mg_{7,33} Mn_{0,06} Fe_{3,75}^{2+} Fe_{0,70}^{3+} Cr_{0,06} \cdot Al_{3,04} Ti_{0,55} Si_{14,11} P_{0,05} O_{50}$; $K_{0,01} Na_{0,24} Ca_{4,10} Mg_{6,80} Mn_{0,08} Fe_{4,50}^{2+} Fe_{0,36}^{3+} Al_{3,05} Ti_{0,62} Si_{13,93} \cdot P_{0,07} O_{50}$. Они представляют составы родоначальной магмы, которую можно назвать лейкократовой. При ее контрастной дифференциации (расщеплении) возникли ультраосновная (нижняя) и основная (верхняя) зоны массивов, так что этот главный тренд дифференциации можно назвать базит-гипербазитовым. Однако в этот тренд магматической дифференциации не укладываются титаномагнетитовые и ильменитовые пироксениты и оливиниты, лейкократовые габбро, габбро-сиениты и эссекситы. Их возникновение обусловлено дополнительным (автономным) расщеплением основных расплавов в верхней зоне массивов, образующим особый тренд дифференциации, который по характеру распределения нормативных минералов между породами можно назвать лейкократово-меланократовым (сиалически-фемическим). Эти два тренда магматической дифференциации, показанные на рис. 3 стрелками, в общих чертах отражают строение расплоенного массива Пильгуйрви и других аналогичных ему массивов Печенгской структуры. С первым из них (базит-гипербазитовым) связано сульфидное медно-никелевое оруденение, а со вторым (сиалически-фемическим) — окисное железо-тита-

Т а б л и ц а 1

Результаты представительных анализов пород расслоенного массива Пильгуйрви

Порода	K	Na	Ca	Mg	Mn	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Cr	Al	Ti	Si	P
Нижняя серия												
Оливинит	0,09	0,07	0,66	16,09	0,06	2,86	2,41	0,14	0,96	0,23	12,23	0,03
Верлит	0,12	0,17	1,17	14,15	0,06	2,87	2,38	0,13	1,23	0,26	12,71	0,02
Пироксенит	0,06	0,23	5,52	8,18	0,04	2,60	0,67	0,06	1,30	0,29	14,92	0,02
Габбро	0,19	1,72	3,62	2,73	0,04	3,14	1,06	—	4,82	1,05	14,24	0,04
Верхняя серия												
Титаномагнетитовый оливинит	0,09	0,46	0,46	9,47	0,06	7,57	7,27	0,01	1,28	1,94	7,67	0,04
Титаномагнетитовый пироксенит	0,60	0,35	4,80	5,16	0,05	3,95	1,22	0,02	2,95	1,06	13,54	0,02
Лейкократовое габбро	0,76	2,62	2,45	1,25	0,05	2,80	0,55	—	5,00	0,58	15,88	0,20
Средний пикритовый состав	0,32	1,33	2,75	6,05	0,07	3,00	1,36	0,04	3,76	0,72	13,99	0,05

П р и м е ч а н и е. Здесь и в последующих таблицах результаты анализов — в числах атомов на 50 атомов кислорода.

новое оруденение. Основное внимание в этой статье уделяется базит-гипербазитовому расслоению массивов, которым определились главные черты их строения и промышленная рудоносность.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАССЛОЕННОСТИ МАССИВОВ

По геологическим данным, изложенным выше, можно полагать, что никеленосные массивы Печенгской структуры формировались из первично однородной магмы пикритового состава в условиях умеренной глубинности (3—4 км), соответствующей общему давлению порядка 100 МПа. В этих условиях возникла и их расслоенность, согласная со слоистостью вмещающих осадочных пород. Это определило постановку экспериментальных исследований, целью которых было воспроизведение первичной (базит-гипербазитовой) расслоенности массивов при умеренном флюидном давлении (100 МПа) на расплав пикритового состава, отвечающего средневзвешенному составу интрузива Пильгуйрви (см. табл. 1). Методика и техника эксперимента охарактеризованы в работе [2]. Используемая экспериментальная установка (рис. 4) рассчитана на высокие газовые давления (до 500 МПа) и температуру до 1500°С. Она основана на применении методики Г. Шоу, когда соотношения компонентов во флюидной фазе контролируются аргон-водородной смесью с диффузией водорода через стенку платиновой ампулы.

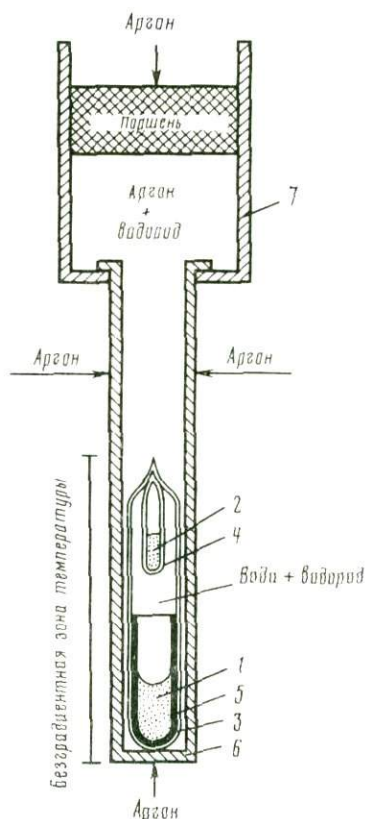
Выбранные соотношения компонентов в водно-водородных флюидах контролируются парциальным давлением водорода аргон-водородной смеси, предварительно полученной в отдельном сосуде при комнатной температуре. Гомогенные стекла пикритового состава приготавливались из окислов в инертной среде в молибденовых тиглях при температурах выше 1400°С.

Во избежание диффузии железа в платину порошок полученного стекла помещался в молибденовый тигель, который загружался в платиновую ампулу диаметром 8—7 мм, высотой 60 мм. Ампула заполнялась водой и заваривалась. Для проверки правильности расчетов в эту же ампулу помещалась платиновая ампула меньшего диаметра (3 мм) с контрольной буферной смесью.

Заряженная ампула вставлялась в вольфрамовый реактор, который заполнялся под давлением аргон-водородной смесью, парциальное давление водорода соответствовало выбранной фугитивности кислорода при заданных температуре и общем давлении. Реактор устанавливался в сосуд высокого газового давления внутри нагревателя таким образом, чтобы ампула со стеклом находилась в безградиентной зоне нагревателя.

Рис. 4. Схема реактора установки высокого газового давления при регулируемом парциальном давлении H_2 (относительно H_2O)

1 — образец однородного стекла (расплавленная порода); 2 — контрольная буферная смесь; 3 — платиновая ампула, $d = 8$ мм; 4 — платиновая ампула, $d = 3$ мм; 5 — молибденовый тигель; 6 — вольфрамовая ампула (реактор), $d = 15$ мм; 7 — разделитель



Внутренний объем реактора отделялся от передающего давления газа (аргона) специальным уравнителем-разделителем конструкции Э.С.Персикова. Поскольку через стенки реактора, изготовленного из вольфрама, при высоких температурах утечка водорода практически отсутствует, разработанная методика позволяет проводить эксперименты в течение необходимого времени. Наши опыты продолжались 1 сут, а затем нагреватель отключался от сети и осуществлялась закалка при скорости падения температуры примерно $200^\circ C$ в 1 мин.

Под водно-водородным давлением $P = 100$ МПа при мольной доле водорода $N_{H_2} = 0.4$ и температуре $T = 1300^\circ C$ исследовался расплав, полученный путем плавления синтетического однородного стекла, состав которого приводится в табл. 2. При выдержке в течение 1 сут в флюидно-силикатном расплаве возникло расслоение на две жидкие фазы, граница между которыми сохранилась при быстрой закалке и затвердевании расплавов (рис. 5; см. табл. 2), причем верхняя зона I основного состава затвердела в виде стекла, а в нижней II ультраосновной зоне расслоения, по-видимому, в ходе закалки выделились в большом количестве изометрические мельчайшие кристаллики оливина, заключенные в стекле. Анализ полученного расслоенного образца в центральной части ампулы вдоль зоны, обозначенной на рис. 5 пунктиром, был выполнен расширенным зондом, результаты его (в вес.%) отражены на графике рис. 5 и даны в табл. 2 в пересчете на стандартную формулу. Хотя в ультраосновной зоне расслоения (II) не удалось избежать кристаллизации оливина (ультраосновные расплавы не дают стекло), мы склонны интерпретировать полученное расслоение как жидкостное (ликвационное), так как переход I—II характеризуется очень резким изменением состава, граница между полученными слоями имеет форму мениска и температура расслоения выше ликвидуса. Соотношение валовых составов основного и ультраосновного слоев в общем хорошо отражает расслоенность массива Пильгуйрви, как показано на петрохимической диаграмме (рис. 6). Обращает на себя внимание также внутренняя расслоенность основной и ультраосновной зон, имеющая ритмический характер и хорошо моделирующая строение массива Пильгуйрви. Ритмичность отражает ликвационную природу полученной расслоенности, возникшую в результате слияния капель, объединяющихся в слои на различных уровнях по высоте ампулы. Гравитационный характер общего расслоения проявился в образовании сиалического основного слоя вверху ампулы (I) и фермического ультраосновного слоя (II) у ее основания. Нижний слой особенно хорошо отражает ритмичность строения ультраосновной зоны массивов, в основании которой залегают пироксениты с содержанием оливина $< 50\%$, вверх по разрезу содержание оливина хотя и резко ритмично колеблется, но возрастает и достигает максимума (85%) на расстоянии 15 м от подошвы, затем понижается до минимума (60%) на расстоянии 22 м, после чего вновь начинает возрастать и достигает второго пологого максимума (85%) в интервале 42—60 м от подошвы интрузива и затем плавно понижается с переходом в вышележащие пироксениты с содержанием оливина 50—60% и менее. Такая же полосчатость в распределении оливина в ультраосновной зоне II получена и в эксперименте. Она наглядно выражена на рис. 5 ритмичными колебаниями содержания MgO в пределах

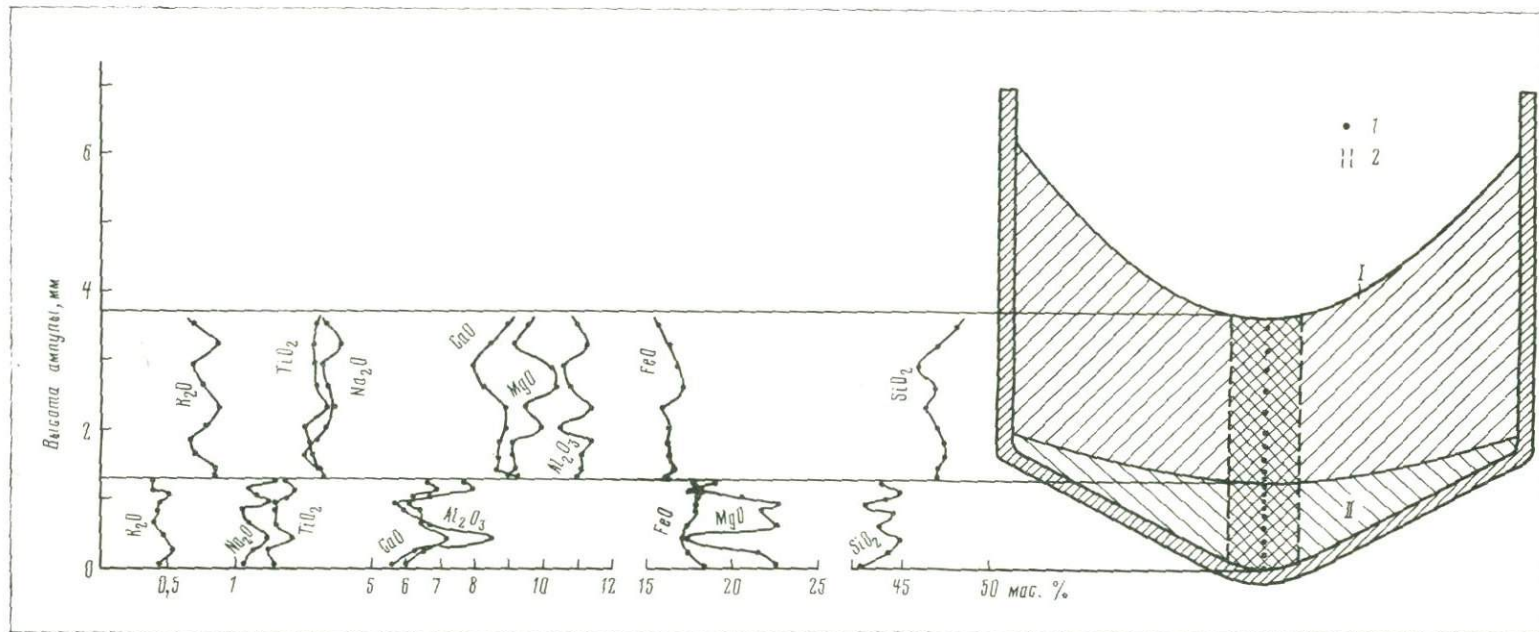


Рис. 5. Результаты экспериментального расслоения расплава, отвечающего средневзвешенному составу массива Пильгуйarvi, под водородно-водным давлением $P = 100$ МПа, $N_{H_2O} = 0,6$ при $T = 1300^\circ$ С (выдержка 1 сут)

I-II – расслоение (I – стекло с пироксеном, II – стекло с оливином); 1 – высота микрозондового определения состава; 2 – ширина сканирования расширенным зондом (100 мкм)

Таблица 2

Результаты экспериментального расслоения расплава, отвечающего среднему составу массива Пильгьярви

Слой в ампуле (см. рис. 5)	K	Na	Ca	Mg	Mn	Fe ²⁺	Al	Ti	Si
Исходный состав	0,32	1,35	2,80	6,16	0,07	4,44	3,83	0,73	14,24
I (базитовый)	0,27	2,10	2,95	4,40	0,05	4,03	3,99	0,77	14,92
	0,35	2,44	2,82	4,23	0,05	4,26	4,16	0,75	14,75
	0,28	2,15	2,70	4,84	0,07	4,46	3,94	0,79	14,62
	0,30	2,20	2,73	4,81	0,06	4,44	3,94	0,78	14,62
	0,35	2,30	2,97	4,39	0,06	4,15	4,20	0,86	14,54
	0,31	2,15	2,99	4,66	0,05	4,29	3,88	0,70	14,78
	0,26	2,03	2,92	4,22	0,05	4,25	4,19	0,75	14,81
	0,28	1,82	2,91	4,24	0,09	4,30	4,08	0,76	14,88
	0,34	2,09	2,88	4,30	0,05	4,33	4,08	0,80	14,74
	0,34	2,18	3,07	4,16	0,09	4,22	4,04	0,85	14,70
II (гипербазитовый)	0,15	1,33	2,27	8,96	0,07	4,72	2,87	0,58	13,90
	0,17	0,85	2,34	8,21	0,07	4,85	2,95	0,64	14,16
	0,21	0,97	2,12	9,69	0,07	4,77	2,49	0,59	13,93
	0,18	1,22	2,07	10,79	0,09	4,79	2,12	0,51	13,68
	0,18	0,71	2,18	10,19	0,07	4,73	2,20	0,51	14,03
	0,16	0,85	2,17	10,62	0,05	4,58	2,47	0,52	13,67
	0,19	1,21	2,42	8,03	0,05	4,54	3,16	0,63	14,13
	0,21	0,91	2,18	10,18	0,04	4,63	2,34	0,47	13,98
	0,18	0,76	2,06	10,86	0,05	4,97	2,12	0,52	13,68

17–22%. Реально эта ритмичность выражена чередованием стекловатых полос с различным содержанием оливина, но она наследует первичную неоднородность расплава, как можно судить по аналогии ее с полностью стекловатой верхней зоной (см. рис. 5, I), которая также имеет ритмичное строение. В ней показательны ритмичные вариации содержания Al_2O_3 , MgO , CaO , отражающие полосчатое распределение нормативных плагиоклаза и клинопироксена.

Проведенный эксперимент, моделирующий первичное расслоение никеленосных интрузивов Печенги, приводит к выводу о жидкостном (ликвационном) докристаллизационном характере этого расслоения. На его основании можно сформулировать представление о генезисе расслоенности никеленосных массивов Печенги при температуре выше ликвидуса или на некоторой стадии раскристаллизованности массивов. Жидкостная (ликвационная) природа первичного базит-гипербазитового расслоения массивов хорошо объясняет многие особенности их строения – концентрацию нормативных сульфидов и хромита в нижней зоне, а титаномагнетита и ильменита – в верхней, последующую автономную дифференциацию ультраосновной и основной зон и обособление в них рудных магм соответствующих типов. Это объясняет специфику рудоносности массивов, которую другие модели дифференциации Печенгских интрузивов (кумулятивная и многократных внедрений магмы) не в состоянии объяснить. Базит-гипербазитовое расслоение, определяющее главные черты строения этих интрузивов, сопоставляются на диаграмме (рис. 7) с трендами аналогичной дифференциации интрузивов норильского типа [9] со сходным характером оруденения (интрузив Талнах) и с расслоением дунит-гарцбургитовых (офиолитовых) интрузивов (массив Папуа), в которых на первый план выступает хромитовое оруденение, а сульфидное оруденение практически отсутствует. Хромитоносные интрузивы офиолитовых формаций отличаются от никеленосных по более магнизальному валовому составу и по контрастности базит-гипербазитового расщепления (см. рис. 7; табл. 3). В их составе выделяются слои крайне магнизальных, бедных кальцием пород (дунитов, гарцбургитов), концентрирующих хром в ходе обособления соответствующих расплавов, тогда как сера и связанные с ней металлы тяготеют больше к более железистым оливиновым и оливин-пироксеновым породам [7, 8]. Это наглядно выражено в массивах, где хромитовый и сульфидный типы оруденения совмещаются.

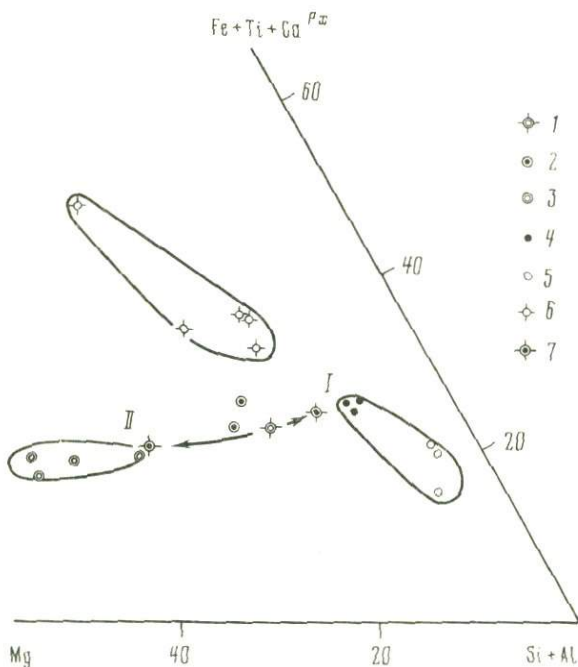


Рис. 6. Петрохимическая диаграмма массива Пильгуйрви с результатами экспериментального расщепления его средневзвешенного состава

1 — средневзвешенный состав; 2 — пироксениты; 3 — оливиниты и перидотиты; 4 — габбро; 5 — лейкократовые габбро; 6 — титаномагнетитовые пироксениты и оливиниты; 7 — средние составы зон, полученных при экспериментальном расщеплении (I, II — см. рис. 5)

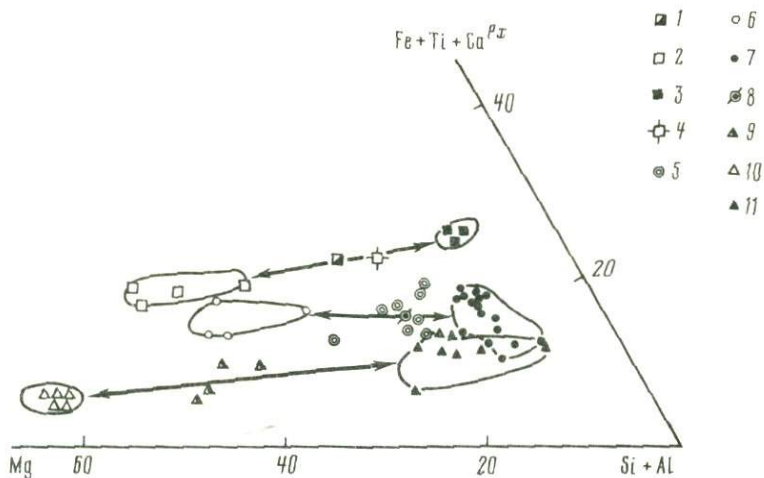


Рис. 7. Петрохимическая диаграмма никеленосных (Пильгуйрви, Талнах) и хромитоносного (Папуа) расщепленных базит-гипербазитовых интрузивов

1-4 — интрузив Пильгуйрви: 1 — пироксениты, 2 — перидотиты, 3 — эссекситовое габбро, 4 — средневзвешенный состав; 5-8 — Хараелахская ветвь Талнахского интрузива (Норильский район) [6]: 5 — оливиновые габбро-долериты, 6 — пикриты, 7 — габбро и диориты (в том числе такситовые разновидности), 8 — средневзвешенный состав; 9-11 — интрузив Папуа (Новая Гвинея) [13]: 9 — пироксениты, 10 — дуниты и гарцбургиты, 11 — габбро и троктолиты; стрелками намечены предполагаемые направления магматического расщепления

Таблица 3

Сопоставление валовых составов никеленосных интрузивов (Пильгуйрви и Талнахского) и хромитоносного интрузива Папуа и продуктов их начального расщепления (анализы типичных пород)

Состав и расщепление	K	Na	Ca	Mg	Mn	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Cr	Al	Ti	Si	P
Массив Пильгуйрви [11]												
1	0,32	1,33	2,75	6,05	0,07	3,00	1,36	0,04	3,76	0,72	13,99	0,05
2	0,12	0,17	1,17	14,15	0,06	2,87	2,38	0,13	1,23	0,26	12,71	0,02
3	0,19	1,72	3,62	2,73	0,04	3,14	1,06	—	4,82	1,05	14,24	0,04
Массив Талнах [6]												
1	0,29	0,98	3,33	6,00	0,05	2,25	0,89	—	5,15	0,16	14,14	0,02
2	0,05	0,29	2,02	13,11	0,06	2,81	1,09	0,01	3,40	0,07	12,44	0,01
3	0,31	1,44	3,49	3,60	0,04	2,14	0,77	—	5,71	0,15	14,88	0,02
Массив Папуа [13]												
1	—	0,28	3,60	9,08	0,03	1,03	0,35	0,03	4,68	0,01	14,25	—
2	—	0,01	0,01	21,79	0,03	1,32	0,37	0,08	0,01	—	13,06	—
3	—	0,36	4,76	4,96	0,03	0,94	0,34	0,01	6,20	0,02	14,63	—

Примечание. 1 — валовые составы массивов; 2—3 — продукты их расщепления на ультраосновную (2) и основную (3) части.

В расслоенных массивах, таких как Бушвелд и Великая Дайка (Южная Африка), сульфидное оруденение, богатое платиной, как и хромиты, приурочено к нижним зонам ультрамафитов, но обособлено от хромитов в верхних горизонтах этих зон (Риф Меренского в Бушвелде, платиноносные пироксениты в Великой Дайке).

В интрузивах Печенги (Пильгуйрви) и Норильска (Талнах) рассматриваемое базит-гипербазитовое расслоение значительно менее контрастно по сравнению с хромитоносными массивами и ведет к образованию оливин-пироксеновых пород (Печенга) или долерит-пикритов и пикритов (Норильск) с повышенным содержанием железа и кальция. Такие условия магматического расщепления особенно благоприятны для концентрации в ультраосновной зоне сульфидного оруденения, тогда как хром здесь играет подчиненную роль.

Как отмечалось [7, 8], хромито- и никеленосные интрузивы принципиально различаются по щелочности: дунит-гарцбургитовые офиолитовые хромитоносные массивы входят в формацию пород нормальной щелочности, а дунит (оливинит)-верлитовые, пироксенитовые типы принадлежат к формации субщелочных образований. Этим определяются различия пород по содержанию щелочных металлов (см. табл. 3) и по положению их на диаграмме (рис. 8). На этой диаграмме разделительной линией намечаются

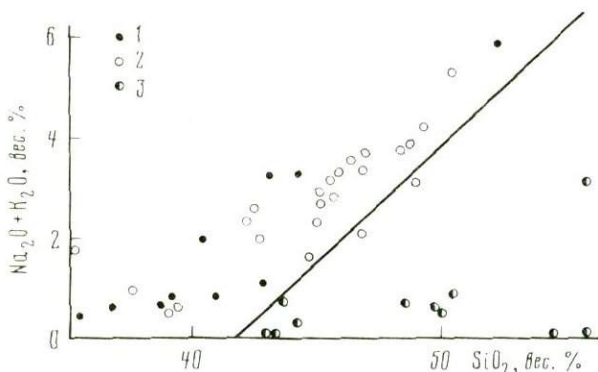


Рис. 8. Диаграмма щелочность—кремнекислотность расслоенных массивов различного типа

1—2 — никеленосные интрузивы: 1 — Пильгуйрви, 2 — Талнах [6]; 3 — хромитоносный интрузив Папуа [13]

поля пород повышенной щелочности (верхнее левое поле), к которому относятся породы никеленосных интрузивов (Пильгуйрви, Талнах), и пород нормальной щелочности (хромитоносный массив Папуа). Особенно контрастно это разделение в верхних зонах интрузивов, где в никеленосных комплексах локализованы породы со средним и кислым плагиоклазом и с калиевым полевым шпатом (диориты, сиенито-диориты, эссекситы), а в хромитоносных интрузивах высокая основность плагиоклаза сохраняется до верхних зон расслоения, и кислые плагиоклазы и калиевый полевой шпат появляются только в кислых породах апикальных частей интрузивов (гранофировые граниты и др.).

Диаграммы щелочность—кремнекислотность отражают принципиальные особенности магматических серий пород, составляющих расслоенные интрузивы различного типа. Они удобны также для сопоставления их с сериями вулканических горных пород, к которому и перейдем.

ВУЛКАНИЧЕСКИЕ СЕРИИ В СОПОСТАВЛЕНИИ С РАССЛОЕННЫМИ ИНТРУЗИВАМИ

На диаграммах щелочность—кремнекислотность вулканические породы нормальной щелочности, которые параллелизуются с расслоенными хромитоносными интрузивами, представлены серией толеитовых базальтов и исландитов, а породы повышенной щелочности (аналоги никеленосных интрузивов) — субщелочными (щелочными) базальтами, трахибазальтами и трахитами. В развитии Печенгской структуры прослеживается чередование базальт-исландитового (нормальной щелочности) и базальт-трахитового (субщелочного) вулканизма (рис. 9, 10). В это чередование закономерно вписываются и расслоенные интрузивы Печенги, относящиеся, как отмечалось (см. рис. 8), к субщелочному типу. В целом вырисовывается такая последовательность развития магматизма (по толщам I—IV, см. рис. 1, снизу вверх): I — толеитовые базальты, ферробазальты, исландиты; II — субщелочные (щелочные) базальты, трахибазальты, трахидацинты; III — толеитовые базальты, III—IV — расслоенные никеленосные интрузивы и субщелочные базальты толщи IV; IV — толеитовые базальты и риолиты. Вулканические толщи разделяются пачками осадочных пород, фиксирующих перерывы в развитии вулканизма, в которые происходила смена его характера с толеит-базальтового (толщи I и III) на щелочно-базальтовый. Поэтому серии пород повышенной щелочности (вулканические и интрузивные) фиксируют этапы консолидации Печенгской структуры, а возобновление магматизма нормальной щелочности (толеит-базальтового) связывается с этапами ее активизации. В этом смысле осадочные толщи Печенги геотектонически объединяются с субщелочными вулканическими сериями. Здесь особый интерес представляет толща осадочных пород, вмещающая расслоенные никеленосные интрузивы, которые составляют с субщелочными вулканическими породами IV толщи вулканоплутонический комплекс. Пикриты, с которых начинается формирование вулканической серии IV, как и других серий Печенгской структуры (табл. 4), близки к средне-взвешенному составу массива Пильгуйрви (см. рис. 9). Расслоенные никеленосные интрузивы можно рассматривать, по-видимому, в качестве аналогов тех очагов глубокой дифференциации магмы, с которыми связывалось в Печенгской структуре развитие вулканизма субщелочного типа. Сопоставление петрохимических диаграмм по расслоенным интрузивам (см. рис. 3 и 6) и по вулканическим сериям (см. рис. 9) показывает, что вулканизм охватывает только начальные, недифференцированные расплавы (пикриты) и лейкократовые дифференциаты верхних частей магматических очагов, тогда как ультрамафитовые дифференциаты, которым подчинены в расслоенных интрузивах рудные образования (сульфидные, титаномагнетитовые), в вулканических сериях Печенги не представлены. Однако теоретически вполне допустимо вовлечение в вулканизм более глубоких частей очагов магматической дифференциации. Оно должно приводить к излиянию ультрамафитовых (перидотит-пироксенитовых) лав, дающих начало коматиитам, которым могут быть подчинены рудные (сульфидные и др.) вулканические образования, как в сульфидном никелевом месторождении Камбал в Австралии.

Магматический комплекс Печенги по его формационной принадлежности относится к толеит-базальтовому (базальт-исландитовому) типу, связанному с геотектоническими структурами рифтовой природы на зрелых стадиях из развития, которым свойствен щелочной (базальт-трахитовый) уклон. Признаками подобных формаций являются

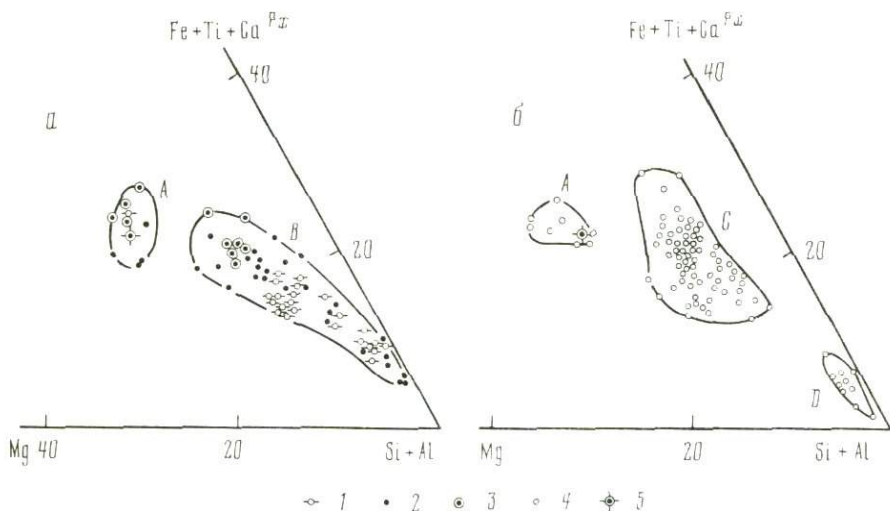


Рис. 9. Петрохимическая диаграмма вулканических серий Печенги (I—IV — рис. 1)

1 — исландито-базальтовая (I); 2 — трахибазальтовая (II); 3 — базальтовая (III); 4 — базальт-риолитовая (IV); 5 — средний состав массива Пильгуйarvi; а — подрудные толщи (I—III); б — надрудная толща (IV); поля составов: А — пикриты, В — толеитовые базальты, исландиты и трахибазальты (непрерывные серии), С — субщелочные и толеитовые базальты, D — риолиты

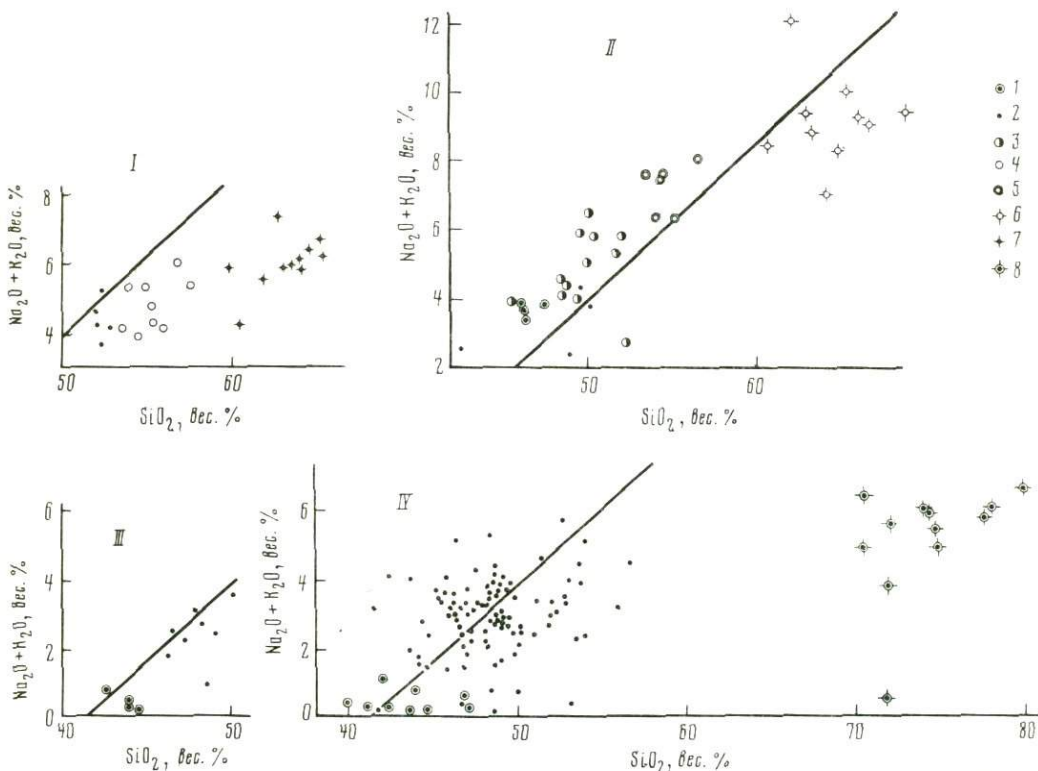


Рис. 10. Петрохимические диаграммы щелочность—кремнекислотность вулканических пород Печенгской структуры

I—IV — стратиграфическая последовательность образования вулканических толщ (см. рис. 1); 1 — пикриты; 2 — базальты и долериты; 3 — субщелочные базальты и трахибазальты; 4 — исландито-базальты; 5 — трахиандезиты; 6 — трахидациты; 7 — дациты; 8 — риолиты

Таблица 4

Средние составы пород вулканических серий Печенги (I-IV, см. рис. 1)

Порода (в скобках — число анализов)	K	Na	Ca	Mg	Mn	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Al	Ti	Si	P
Серия I											
Пикрит (1)	0,17	0,92	3,60	6,05	0,05	3,48	1,11	3,63	0,68	13,90	—
Толеитовый базальт (6)	0,31	1,99	3,02	2,63	0,04	1,85	0,74	5,27	0,19	15,90	0,04
Ферробазальт (2)	0,32	1,63	2,54	3,67	0,05	2,58	1,73	4,43	0,52	14,94	—
Исландито-базальт (27)	0,51	1,96	2,41	2,07	0,04	1,81	0,84	4,95	0,22	16,61	0,04
Исландит (ферроандезит) (9)	0,71	1,89	2,10	1,16	0,03	1,45	0,83	4,45	0,25	17,70	0,06
Ферродациит (7)	0,86	2,09	0,83	0,76	0,02	1,29	0,60	4,44	0,22	18,74	0,05
Серия II											
Пикрит (3)	0,31	1,75	2,62	6,28	0,05	1,97	1,60	3,50	0,42	14,70	0,07
Толеитовый базальт (7)	0,43	1,92	2,47	2,46	0,05	1,84	1,52	5,11	0,45	15,57	—
Ферробазальт (7)	0,40	2,06	1,47	2,34	0,01	2,75	1,88	5,02	0,49	15,34	0,08
Трахибазальт (13)	0,52	2,70	1,85	2,43	0,05	1,60	1,91	4,87	0,40	15,75	—
Трахиисландит (12)	0,67	3,36	0,88	1,22	0,04	1,11	1,62	5,26	0,35	16,74	0,09
Трахидациит (12)	0,93	3,20	0,37	0,35	0,02	0,72	1,08	4,85	0,20	18,54	0,05
Серия III											
Пикрит (3)	0,06	0,16	4,28	5,91	0,06	3,10	0,89	2,92	0,60	14,73	0,06
Толеитовый базальт (35)	0,11	1,49	3,66	2,97	0,05	2,52	0,89	4,94	0,33	15,26	0,03
Серия IV											
Пикрит (10)	0,05	0,19	3,75	7,03	0,05	3,12	0,89	2,94	0,57	14,43	0,07
Толеитовый базальт (52)	0,15	1,20	3,24	3,07	0,05	2,62	0,90	4,54	0,35	15,70	0,04
Ферробазальт (13)	0,21	1,70	2,46	2,69	0,05	3,33	1,39	4,84	0,51	15,04	0,03
Субщелочной базальт (40)	0,18	1,87	2,90	3,00	0,05	3,14	0,89	4,98	0,42	15,06	0,04
Феррориолит (6)	0,74	2,10	0,32	0,35	0,02	0,96	0,19	3,55	0,09	20,57	—

Таблица 5

Сопоставление типичных пород исландитовых серий с породами аналогичной формации Исландии и с породами андезитовых формаций (Каскадные горы и Санторини)

Порода	K	Na	Ca	Mg	Mn	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Al	Ti	Si	P
Печенга											
Пикрит	0,13	0,61	2,86	9,84	0,04	2,39	1,18	2,84	0,40	13,83	—
Толеитовый базальт	0,27	1,20	3,57	3,52	0,05	2,48	0,55	5,17	0,23	15,27	0,02
Ферробазальт	0,11	1,59	3,37	2,34	0,07	2,85	1,20	4,16	0,52	15,67	0,05
Исландито-базальт ¹	0,43	1,94	2,24	1,61	0,05	2,09	0,56	4,60	0,33	17,14	0,04
Исландит	0,77	2,16	1,21	0,59	0,03	1,13	0,77	4,66	0,22	18,40	0,06
Риолит	0,40	2,82	0,14	0,10	0,01	0,13	0,13	3,43	—	21,26	0,07
Исландия [15]											
Пикрит	0,07	0,86	2,41	9,34	0,05	2,40	0,85	3,33	0,39	14,04	0,08
Толеитовый базальт	0,11	1,53	3,43	3,61	0,05	2,28	0,82	5,90	0,43	14,36	0,05
Ферробазальт	0,24	1,66	3,11	2,30	0,07	3,26	0,89	4,74	0,86	14,95	0,10
Исландито-базальт	0,68	2,18	2,04	1,24	0,07	1,73	1,00	4,73	0,46	16,72	0,20
Исландит	0,90	2,45	1,15	0,35	0,05	0,81	1,09	4,62	0,17	18,50	0,02
Риолит	1,30	1,26	0,19	0,12	0,01	0,24	0,24	3,98	0,03	20,88	—
Санторини [14]											
Базальт	0,26	1,66	3,48	2,77	0,03	1,41	0,56	6,37	0,18	15,27	0,02
Андезито-базальт	0,52	2,08	2,42	1,77	0,02	1,17	0,61	6,02	0,17	16,51	—
Андезит	0,70	2,12	2,03	1,29	0,02	1,03	0,52	5,96	0,19	17,02	0,02
Дацит	0,79	2,56	1,24	0,71	0,02	0,56	0,70	5,47	0,13	18,08	0,05
Риодацит	1,14	2,70	0,78	0,29	0,02	0,44	0,52	5,13	0,15	18,86	0,02
Каскадные горы [12]											
Базальт	0,24	1,76	3,22	2,96	0,04	1,76	0,55	6,33	0,33	14,96	0,05
Андезито-базальт	0,46	2,00	2,33	1,93	0,03	1,07	0,52	6,08	0,17	16,52	0,04
Андезит	0,66	2,24	1,71	1,22	0,02	0,80	0,40	5,72	0,15	17,60	0,05
Дацит	1,06	2,40	0,80	0,38	0,01	0,44	0,23	4,97	0,08	19,32	0,02
Риолит	1,43	2,10	0,39	0,14	0,01	0,39	0,12	4,54	0,05	20,10	0,01

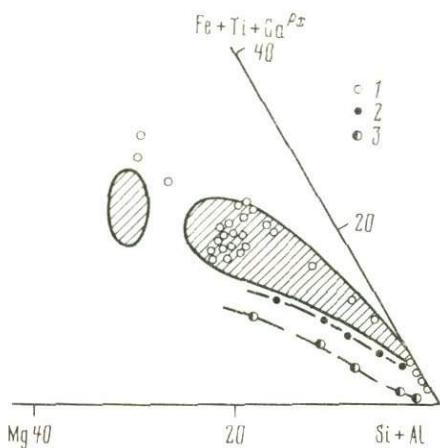
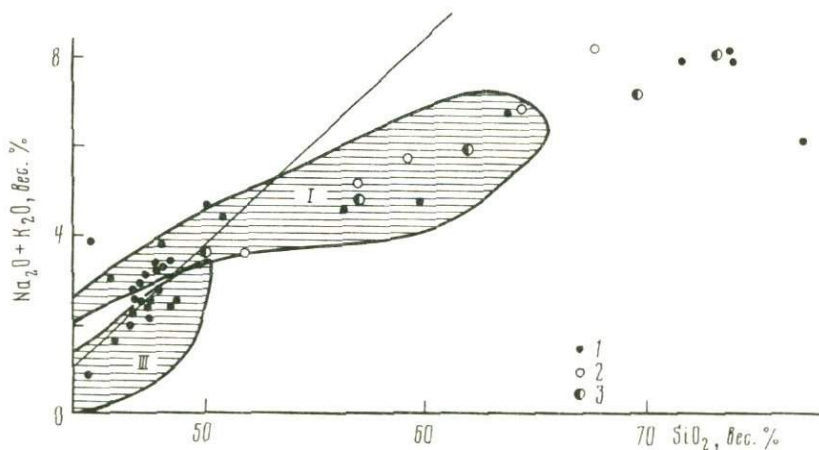


Рис. 11. Петрохимическая диаграмма пород базальт-исландитовых и базальт-андезитовых вулканических серий

1 — третичные лавы Исландии: пикрит—базальт—ферробазальт—ферроандезит (исландит)—риолит [15]; 2—3 — серии базальт—андезит—дацит—риолит 2 — о-в Санторини, Акротири Тира, Греция [14], 3 — Каскадные горы, США [12]; заштрихованные площади — вулканические породы Печенги (см. рис. 9, а).

Рис. 12. Петрохимическая диаграмма щелочность—кремнекислотность базальт-исландитовых и базальт-андезитовых вулканических серий

Заштрихованные поля отвечают базальт-исландитовым вулканическим сериям Печенги (толщи I, III — см. рис. 1); 1 — Исландия; 2 — о-в Санторини; 3 — Каскадные горы



инициальные излияния недифференцированных пикритовых магм, эволюция базальтов в область ферробазальтовых составов, крайне богатых железом и титаном, развитие ферроандезитов (исландитов), железистых дацитов, риолитов, исландито-трахитов и трахитов. Все эти признаки очень ярко представлены в вулканических и плутонических комплексах Печенги (см. табл. 1, 4; рис. 3, 8—10). Однако эта формационная позиция Печенгской структуры постулируется в настоящей работе впервые. Традиционно эта структура относилась к андезито-базальтовому типу. Поэтому целесообразно привести дополнительную аргументацию сделанного вывода. В табл. 5 и на петрохимических диаграммах (рис. 11, 12) приводятся данные по породам нормальной щелочности классических формаций различных типов — базальт-исландитового, связанного с рифтовой структурой о-ва Исландия [15], и базальт-андезитового, связанного со складчатыми поясами островной дуги (о-в Санторини, Греция [14]) и Каскадных гор (США) [12]. На диаграмме (см. рис. 11) видно принципиальное различие пород базальт-исландитовой и базальт-андезитовой серий по железистости и соотношению мафических и сиалических компонентов. На этой диаграмме штриховкой выделены области составов вулканических пород Печенги (по подрудным сериям I—III). Диаграмма однозначно определяет принадлежность их к базальт-исландитовой серии вулканических пород. От базальт-андезитовых пород их отличает более меланократовый состав базальтов, наличие ферробазальтов, очень богатых железом ($FeO + Fe_2O_3$ — 15—20%) и титаном (TiO_2 — 2—4%), распространение пикритов и их туфов, хотя и несколько более магнезиальных по сравнению с пикритами Исландии (см. рис. 11). На диаграмме щелочность—кремнекислотность (см. рис. 12) базальт-исландитовые (толеит-базальтовые) и

базальт-андезитовые серии практически неразличимы, представляя ряды пород нормальной щелочности. В этом смысле все они могут быть названы щелочноземельными сериями (базальт-исландитовыми и базальт-андезитовыми), которые противопоставляются по кремний-щелочному отношению субщелочным и щелочным (базальт-трахитовым) сериям горных пород, также довольно широко представленным в магматических комплексах Печенги (см. рис. 8, 10).

Магматизм Печенгской структуры представлен, таким образом, дифференциатами пикритовой магмы нормальной и повышенной щелочности, которые перемежались во времени. Дифференциаты нормальной щелочности представлены в Печенгской структуре только в вулканической фации. Исходя из петрохимических сопоставлений, можно полагать, что аналогами очагов их глубинной дифференциации являются хромитоносные дунит-гарцбургитовые комплексы. Дифференциаты повышенной щелочности здесь представлены в вулканической и плутонической фациях. Это базальт-трахитовые вулканические серии, возникающие в ходе расслоения глубинных очагов, аналогами которых могут служить никеленосные интрузивы типа Пильгуйрви. Вулканические серии нормальной щелочности (толеит-базальтовые) отражают тектонически активные (рифтовые) периоды структур активизации древних платформ, с которыми они связаны, а субщелочные серии (трахит-базальтовые) — определенные стадии консолидации этих структур. В соответствующем развитии глубинных ультрамафитовых комплексов это коррелируется со сменой хромитового оруденения сульфидным (никелевым, медным).

ЛИТЕРАТУРА

1. Батиева И.Д., Белопилецкий А.П., Бельков И.В. Вулканыты раннего докембрия Кольского полуострова. Л.: Наука, 1980. 160 с.
2. Безмен Н.И., Сук Н.И. Базит-гипербазитовое расслоение (эксперимент). — Геология и разведка, 1983, № 6, с. 43–52.
3. Генкин А.Д., Дистлер В.В., Лапутина И.П. Хромитовая минерализация дифференцированных трапповых интрузий и условия ее образования. — В кн.: Условия образования магматических рудных месторождений. М.: Наука, 1979, с. 105–127.
4. Горбунов Г.И. О закономерностях размещения сульфидных медно-никелевых месторождений в Печенгском районе (Кольский полуостров). — Геология руд. месторождений, 1959, № 1, с. 56–70.
5. Елисеев Н.А., Горбунов Г.И., Елисеев Э.Н. и др. Ультраосновные и основные интрузии Печенги. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1961. 346 с.
6. Золотухин В.В., Рябов В.В., Васильев Ю.Р., Шатков В.А. Петрология Талнахской рудоносной дифференцированной трапповой интрузии. Новосибирск: Наука, 1975. 435 с.
7. Маракушев А.А. Петрогенезис и рудообразование (геохимические аспекты). М.: Наука, 1979. 262 с.
8. Маракушев А.А. Проблема генезиса расслоенных интрузивов. — В кн.: Контактные процессы и оруденение в габбро-перидотитовых интрузиях. М.: Наука, 1979, с. 5–29.
9. Маракушев А.А., Феноменов А.Н., Емельяненко П.Ф. и др. Генезис расслоенных интрузивов норильского типа. — Вестн. МГУ. Сер. 4. Геология, 1982, № 1, с. 3–19.
10. Пресловский А.А., Федотов Ж.А., Ахмедов А.М. Геохимия печенгского комплекса. Л.: Наука, 1974. 139 с.
11. Смолькин В.Ф. О формационной принадлежности интрузивов печенгского никеленосного комплекса. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1977, № 6, с. 60–67.
12. Carmichael J.S.E. The petrology of Thingmuli, a tertiary volcano in Eastern Iceland. — J. Petrol., 1964, 5, N 3, p. 435–460.
13. Jaques A.L., Chappell B.W. Petrology and trace element geochemistry of the Papua ultramafic belt. — Contribs Miner. and Petrol., 1980, 75, p. 55–70.
14. Nicholls I.A. Petrology of Santorini volcano, Cyclades, Greece. — J. Petrol., 1971, 12, N 1, p. 67–119.
15. Wood D.A. Major and trace element variations in the tertiary lavas of Eastern Iceland and their significance with respect to the Iceland geochemical anomaly. — J. Petrol., 1978, 19, N 3, p. 393–437.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛАВЛЕНИЯ ЩЕЛОЧНОГО ОЛИВИНОВОГО БАЗАЛЬТА В СУХИХ УСЛОВИЯХ ПРИ ДАВЛЕНИИ ДО 10 КБАР

Происхождение и эволюция базальтовых магм являются одной из сложных и интересных проблем магматической петрологии. Многочисленные полевые наблюдения и данные физико-химического эксперимента внесли большой вклад в изучение этой проблемы, но до настоящего времени остаются дискуссионными вопросы появления базальтовых серий и их дальнейшего развития. Ранее отмечалось [3], что базальтовые серии, предложенные Х. Күно, являются частными для одного определенного региона и что в природе может существовать бесконечное множество подобных серий. В связи с этим положением представляется интересным экспериментальное изучение различных по составу базальтов для создания теоретической модели базальтового расплава, с помощью которой могут быть описаны условия образования базальтовых расплавов любого состава, встречающегося в природе. Для создания такой модели необходимо изучение ликвидусов базальтовых расплавов в широком диапазоне давлений как при участии флюида, так и в сухих условиях.

Меньше всего экспериментальных данных при низком давлении имеется по плавлению щелочного базальта. В сухих условиях температура ликвидуса щелочного базальта была определена Г.С. Йодером и К.Э. Тилли [2] при 1 атм, Д.Х. Гринном и А.Э. Рингвудом [1] при 9 кбар и одновременно при 1 атм и 10 кбар Е. Такахаси [12]. Из этих данных наиболее интересны последние, так как они позволяют провести линию ликвидуса между двумя экспериментальными точками. Однако представляет

Таблица 1

Химические (в вес.%) и нормативные минеральные составы щелочных оливиновых базальтов, изученных экспериментально

Компоненты	TF-38*	A-90*	20	GR	KRB
SiO ₂	44,31	49,73	46,53	45,39	47,47
TiO ₂	1,58	2,10	2,28	2,52	2,43
Al ₂ O ₃	13,89	15,82	14,31	14,69	17,15
Fe ₂ O ₃	2,49	2,28	3,16	1,87	2,26
FeO	7,98	7,29	9,81	12,42	7,22
MnO	0,17	0,16	0,18	0,18	0,15
MgO	13,78	6,41	9,54	10,37	8,76
CaO	10,52	9,30	10,32	9,14	8,03
Na ₂ O	2,49	3,45	2,85	2,62	3,67
K ₂ O	0,73	1,34	0,84	0,78	1,69
H ₂ O	0,98	—	0,08	—	0,83
P ₂ O ₅	0,17	—	0,28	0,02	0,66
Сумма	99,09	99,05	100,24	100,00	100,32
X _{Mg}	0,533	0,354	0,385	0,381	0,424
Or**	3,89	7,79	5,28	4,50	10,04
Ab	11,53	29,36	20,04	18,00	24,94
Ne	5,11	—	2,20	2,20	3,40
An	24,75	23,64	23,63	26,20	25,46
Сpx	21,17	18,26	20,89	15,70	8,22
Ol	24,62	12,33	18,48	25,80	18,47
Ilm	3,03	3,94	4,41	4,80	4,64
Mt	3,70	3,24	4,53	2,90	3,29
Ap	0,34	—	0,67	—	1,54

*Обр. TF-38 и A-90 проанализированы рентгенофлуоресцентным методом в Токийском университете.

**Нормы по Ниггли.

интерес получить линии ликвидуса в том же интервале давлений для щелочных базальтов различного состава.

С этой целью были предприняты исследования плавления щелочных базальтов обр. TF-38 и А-90, отличающихся по химическому и нормативно-минеральному составу от щелочных базальтов, изученных ранее (табл. 1).

МЕТОДИКА И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Экспериментальное изучение плавления базальта обр. TF-38 проводилось авторами независимо в Минералогическом институте Ганноверского университета (В.Н. Зырянов, В. Йоханнес) и в Токийском университете (Л.П. Перчук), а базальт обр. А-90 был изучен Л.Л. Перчуком в Токийском университете.

В Минералогическом институте Ганноверского университета были проведены опыты при 1 атм в печи с атмосферой аргона, при давлении 3 кбар в газовых бомбах с внутренним нагревом и при 8 кбар в установках типа цилиндр—поршень. Эксперименты при давлении 1 кбар в газовых бомбах были выполнены в Минералого-петрографическом институте Кильского университета благодаря любезности и содействию проф. Ф. Зайферта, а опыты при 0,5 и 5 кбар в газовых бомбах — в ИЭМ АН СССР. В Токийском университете эксперименты при 1 атм проводились при контролируемом давлении кислорода, при давлении 5 кбар в газовых бомбах с внутренним нагревом и при давлениях 10 кбар и выше в установке типа цилиндр—поршень. Конструкции использованных установок высокого давления и методики работ на них описаны в [7, 9].

В качестве исходных материалов использованы два образца оливиновых щелочных базальтов. Обр. TF-38 из лавового потока с о-ва Флориана (Галапагосские острова), любезно предоставленный нам Т.И. Фроловой, представляет собой темную породу с вкрапленниками оливина и ориентировкой пор по течению лавы. На основании микроскопического изучения и расчета нормативного состава этот базальт соответствует щелочному оливиновому типу. Вкрапленники представлены оливином ($Fe_{2,32}$), плагиоклазом ($Al_{6,5}$) и клинопироксеном. В оливинах наблюдаются включения шпинели, а плагиоклаз окружен каемками альбита или анортотклаза. Основная масса сложена мелкими зернами оливина, магнетита, клинопироксена, небольшим количеством интерстиционного стекла и имеет гиалопилитовую или интересральную структуру. Ниже приведены формулы минералов и состав стекла (в %) из базальта обр. TF-38, полученные с помощью анализа на микрозонде "Camebax":

оливин — $(Mg_{1,70} Fe_{0,26} Mn_{0,01})_{1,97} Si_{0,97} O_4$;

клинопироксен — $(Ca_{0,84} Fe_{0,16}) (Mg_{0,69} Fe_{0,16} Ti_{0,07} Na_{0,03} Al_{0,01})_{0,96} (Si_{1,77} Al_{0,23})_2 O_6$;

плагиоклаз — $(Ca_{0,69} Na_{0,26} K_{0,01} Fe_{0,02} Mg_{0,02})_{0,99} (Al_{1,69} Si_{0,28})_{1,97} Si_2 O_8$;

щелочной полевой шпат — $(K_{0,41} Na_{0,56} Ca_{0,03})_{1,00} Al_{1,00} (Si_{2,39} Al_{0,08} Ca_{0,19} Fe_{0,19} Mn_{0,01} \cdot Ti_{0,02} Mg_{0,09})_{2,92} O_8$;

шпинель — $(Mg_{0,86} Fe_{0,67})_{1,53} (Cr_{0,75} Al_{1,61})_{2,36} Ti_{0,02} Mn_{0,01} Na_{0,30} O_4$;

стекло — SiO_2 — 50,1; TiO_2 — 2,4; Al_2O_3 — 14,1; $(Fe_2O_3 + FeO)$ — 9,9; MnO — 0,1;

MgO — 3,9; CaO — 12,9; Na_2O — 1,9; K_2O — 4,1; Cr_2O_3 — 0,2; Σ — 90,9.

Обр. А-90 из кайнозойских базальтовых покровов Витимского нагорья (Восточное Забайкалье), переданный нам Е.Д. Андреевой, отобран из керн скважины с глубины 18 м. Это базальт с вкрапленниками оливина, клинопироксена, полевого шпата и основной массой, сложенной плагиоклазом, клинопироксеном, кальцитом, ильменитом и стеклом. Вкрапленники оливина иногда окаймлены клинопироксеном с мелкими вросками магнетита, щелочной полевой шпат представлен криптопертитом. Стекло по составу близко к полевому шпату, но в отдельных участках сильно карбонатизировано.

Из образцов обоих базальтов приготавливалось стекло плавлением в корундовых тиглях и лодочках при $T \geq 1300^\circ C$ в атмосфере аргона. В стекле, полученном при температуре около $1300^\circ C$, наблюдались единичные кристаллы шпинели типа хромпитота, а при более высокой температуре стекло было полностью гомогенным, бу-

тылочно-зеленого цвета. Стекло и базальт измельчались до размера частиц ~ 10 мкм и использовались в опытах для осуществления подхода к равновесию с двух сторон. Параметры существования равновесного ликвидуса определялись по появлению первых кристаллов в стекле или исчезновению последних в базальте.

Одной из методических проблем эксперимента при изучении железосодержащих силикатных расплавов является выбор материала ампулы. Известно, что диффузия железа из расплава в платину существенно изменяет состав исходного базальта и соответственно его термодинамические характеристики. Экспериментальное изучение этой проблемы одним из авторов [8] показало, что потеря железа является функцией температуры, фугитивности кислорода, продолжительности опыта и содержания железа в расплаве. Для предотвращения потерь железа в опытах на установке типа цилиндр—поршень использовались ампулы из сплава $Pt_{90}Au_{10}$. Потери железа в этих ампулах в краткосрочных опытах оказались незначительны.

Приготовление базальтовых стекол в тиглях и лодочках из корунда высокой чистоты при сохранении в них стехиометрии исходного базальта навело на мысль об использовании этого материала в виде ампул для опытов при атмосферном давлении и в газовых бомбах с внутренним нагревом. Взаимодействие базальтового расплава со стенкой тигля очень слабое, в прозрачных шлифах под микроскопом в корунде наблюдается реакционная зона шириной не более 0,1 мм. С помощью микрозонда ARL в Минералогическом институте Рурского университета (аналитик П. Беккер) было исследовано распределение компонентов в поперечном срезе корундовой ампулы с базальтовым стеклом. Качественная запись содержаний Si, Al, Na, Fe в стекле показала постоянные концентрации двух последних элементов, небольшое снижение содержания Si и повышение Al у стенки ампулы. Количественные определения содержаний Si, Ti, Al, Fe, Mg, Ca, Na, K были проведены в 19 точках по профилю, пересекающему тот же срез ампулы со стеклом. Сравнение средних содержаний элементов, проведенное статистически с помощью t -критерия, показало наличие значимых различий концентраций Si и Al в зоне, составляющей менее 7% площади сечения у стенки ампулы. Содержания всех элементов вне пределов этой зоны были признаны равными с 95%-ной вероятностью. Таким образом, при проведении экспериментов в ампулах диаметром 3 мм только зона стекла толщиной 0,2 мм у стенки ампулы будет несколько отличаться по содержанию Si и Al, что легко учитывать при изучении материала в прозрачных шлифах. Приведенные данные свидетельствуют о перспективности использования корундовых ампул для изучения сухих железосодержащих силикатных расплавов при атмосферном давлении и в газовых бомбах с внутренним нагревом.

Корундовые ампулы изготавливались нами из трубки диаметром 4 мм с толщиной стенки 1 мм. Дно ампулы заваривали дуговой сваркой между двумя угольными электродами, а верхнее отверстие закрывали притертыми пробками, изготовленными из корундового стержня соответствующего диаметра, обеспечивающими удержание сплава в ампуле в горизонтальном положении.

Эксперименты при атмосферном давлении проводили в горизонтальной печи с трубчатым нагревателем из SiC длиной 800 мм. Внутри нагревателя помещали корундовую трубку с внутренним диаметром 35 мм. Безградиентная зона в печи длиной около 80 мм расположена в средней части корундовой трубы. Температуру в печи регулировали автоматически с помощью транзисторного регулятора. Для поддержания в печи инертной атмосферы с одной стороны трубы в нее с помощью пиррофилитовой пробки вводили трубку, по которой поступал очищенный аргон при постоянном давлении 1,5 атм. Противоположную сторону трубы закрывали высокотемпературной минеральной ватой. После опыта ампулы закаливали в жидком азоте или в воде. Время закалки не превышало 15–20 с.

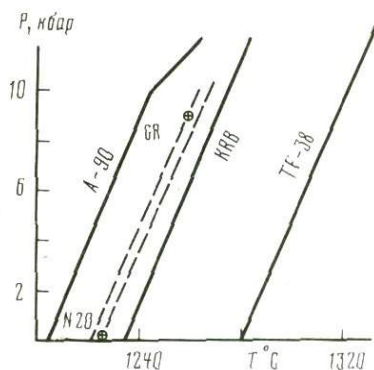
Опыты при атмосферном давлении в Токийском университете проводили в трубчатых печах методом "петли" при контролируемой атмосфере кислорода, соответствующей буферу между Fe—FeO и FeO—Fe₃O₄. Летучесть кислорода задавали автоматически дозатором смеси CO₂ и H₂. Метод "петли" заключается в следующем. Маленький обломок породы или стекла обвязывается петлей из платиновой проволоки диаметром 0,02 мм и помещается в печь при заданных T и $f(O_2)$. После плавления образец удерживается в петле за счет поверхностного натяжения. Ограниченный контакт с

платиной практически предотвращает потери железа. Закалка при незначительном объеме образца происходит очень быстро, при извлечении образца из печи.

Эксперименты при давлениях 0, 5, 1, 3 и 5 кбар проводили в газовых бомбах с внутренним нагревом. Часть опытов была выполнена на установке, разработанной и изготовленной под руководством В. Йоханнеса в Минералого-петрографическом институте Ганноверского университета, позволяющей работать при 1500°C и 15 кбар. Отдельные опыты проводили в газовых бомбах в Минералогическом институте Кильского университета и в ИЭМ АН СССР. Необходимо отметить, что в газовые бомбы одновременно помещали ампулы из корунда и сплава $\text{Pt}_{90}\text{Au}_{10}$. Анализ продуктов эксперимента не обнаружил влияния материала ампулы на фазовые отношения в области ликвидуса, что свидетельствует о возможности использования сплава $\text{Pt}_{90}\text{Au}_{10}$ при изучении сухих железосодержащих силикатных расплавов.

Рис. 1. Проекция ликвидусов щелочных базальтов, изученных экспериментально (1) и проведенных по величине dT/dP (2)

1 — А-90, TF-38 — эта работа; KRB — по [12]; 2 — № 20 — по [2]; GR — по [1]



В Токийском университете также проводили опыты при давлении 5 кбар в газовых сосудах. Образец в графитовой ампуле помещали в заваренную без летучих платиновую трубку. Эту трубку вкладывали в никелевый контейнер, наполненный водой и смесью железа в заданных пропорциях. Никелевый контейнер после заварки в пламени ацетилена помещали в газовую бомбу.

Эксперименты при давлении 8 кбар проводили в Минералогическом институте Ганноверского университета на установках типа цилиндр—поршень, описанных ранее [7]. Эти установки, позволяющие работать при давлениях до 30 кбар, были отлажены для опытов при температуре не выше 800°C . Эксперименты по изучению сухого ликвидуса базальта потребовали замены в оснастке камеры высокого давления некоторых материалов. Вместо NaCl в качестве среды, передающей давление, был применен BN , вокруг графитового нагревателя необходимо было поместить трубку из пирексового стекла, и наконец, для удержания термопары в камере при высокой температуре были использованы трубки из мягкой керамики, любезно предоставленной нам доктором Г. Бреем. После введения перечисленных изменений была достигнута стабильная работа установок. Опыты проводили в ампулах из сплава $\text{Pt}_{90}\text{Au}_{10}$, обеспечивающих меньшие потери железа по сравнению с ампулами из чистой платины.

Эксперименты при давлении ≥ 10 кбар в Токийском университете проводили в аппаратах типа цилиндр—поршень в камерах диаметром 0,5 и 0,75 дюйма. Использовали ячейки, оснащенные мягкой керамикой, графитом, пирексом и тальком. Двухконусная конструкция графитового нагревателя [9] в ансамблях 0,75 дюйма обеспечивала снижение градиента температуры в рабочей зоне до 5°C . Точность регулирования температуры составляла $\pm 1^{\circ}\text{C}$, давления — ± 200 кбар. Летучесть кислорода в графитовой капсуле с исследованным образцом соответствовала значениям f_{O_2} между буферами Fe—FeO и $\text{FeO—Fe}_2\text{O}_3$ при каждой заданной температуре. В опытах использовали герметизированные серебряно-палладиевые ампулы ($\text{Ag}_{70}\text{Pd}_{30}$) диаметром 2 и 3 мм.

Анализ продуктов эксперимента проводили под микроскопом в иммерсионных препаратах и прозрачных шлифах. Последние изготовляли из поперечных срезов ампул вместе со стеклом или породой. Этот метод предпочтительнее изучения вещества в иммерсионных препаратах, поскольку он позволяет наблюдать характер распреде-

Таблица 2

Результаты экспериментов по плавлению щелочного оливинового базальта

№ опыта	t, С	Материал ампулы	Время опыта, ч	Фаза	Стекло : кристаллы в продуктах опыта, %
1	2	3	4	5	6
Обр. TF-38					
$P = 1$ атм					
7R	1175	Al_2O_3	2	$Ol + Cpx + Pl + Gl$	60 : 40
8R	1225	Al_2O_3	2	$Ol + Sp + Gl$	70 : 30
9R	1250	Al_2O_3	2	$Ol + Sp + Gl$	50 : 50
14G	1250	Al_2O_3	2	$Ol + Sp + Gl$	75 : 25
T3R	1252	Pt-петля	1	$Ol + Sp + Gl$	80 : 20
16G	1260	Al_2O_3	2	$Ol + Sp + Gl$	80 : 20
10R	1260	Al_2O_3	3	$Ol + Sp + Gl$	80 : 20
T4G	1265	Pt-петля	1	$Ol + Sp + Gl$	85a15
11R	1270	Al_2O_3	2,5	$Ol + Sp + Gl$	80 : 20
26R	1272	Al_2O_3	6	$Ol + Sp + Gl$	85 : 15
42R	1270	Al_2O_3	25	$Ol + Sp + Gl$	90 : 10
42G	1270	Al_2O_3	25	$Ol + Sp + Gl$	95 : 5
12R	1280	Al_2O_3	2	$Ol + Sp + Gl$	2-3 кристалла
34R	1280	Al_2O_3	5	$Ol + Sp + Gl$	1-2 кристалла
346	1280	Al_2O_3	5	$Sp + Gl$	Ед. кристаллы
T8G	1283	Pt-петля	8	$Ol + Sp + Gl$	2-3 кристалла
27R	1290	$Pt_{90}Au_{10}$	5	$Sp + Gl$	Ед. кристаллы
27G	1290	$Pt_{90}Au_{10}$	5	$Sp + Gl$	"
4R	1300	Al_2O_3	1	Gl	100 : 0
19R	1300	Al_2O_3	0,5	$Sp + Gl$	Ед. кристаллы
T0R	1300	Pt-петля	1	Gl	100 : 0
$P = 0,5$ кбар					
47R	1240	Pt, Al_2O_3	7	$Ol + Cpx + Pl + Sp + Gl$	5 : 95
47G	1240	Pt	7	$Ol + Cpx + Sp + Gl$	10 : 90
47/1R	1280	Pt, Al_2O_3	7	$Ol + Sp + Gl$	97 : 3
$P = 1$ кбар					
30G	1280	$Pt_{90}Au_{10}$	3	$Ol + Sp + Gl$	
30R	1280	$Pt_{90}Au_{10}$	3	$Ol + Gl$	
31G	1290	$Pt_{90}Au_{10}$	3	Gl	100 : 0
31R	1290	$Pt_{90}Au_{10}$	3	$Sp + Gl$	Ед. кристаллы
32G	1300	$Pt_{90}Au_{10}$	3	Gl	100 : 0
32R	1300	$Pt_{90}Au_{10}$	3	Gl	100 : 0
$P = 3$ кбар					
45R	1260	$Pt_{90}Au_{10}$	3	$Ol + Cpx + Pl + Gl$	60 : 40
45G	1260	$Pt_{90}Au_{10}$	3	$Ol + Cpx + Pl + Gl$	55 : 45
44R	1280	$Pt_{90}Au_{10}$	3	$Ol + Gl$	80 : 20
44G	1280	$Pt_{90}Au_{10}$	3	$Ol + Gl$	85 : 15
$P = 8$ кбар					
41R	1280	$Pt_{90}Au_{10}$	1	$Ol + Sp + Gl$	80 : 20
41G	1280	$Pt_{90}Au_{10}$	1	$Ol + Sp + Gl$	85 : 15
33R	1300	$Pt_{90}Au_{10}$	4,5	$Ol + Sp + Gl$	95 : 15

Таблица 2 (окончание)

1	2	3	4	5	6
$P = 8$ кбар					
41R	1310	Pt _{9,0} Au _{1,0}	1	OI + GI	99 : 1
41G	1315	Pt _{9,0} Au _{1,0}	1	GI	100 : 0
$P = 10$ кбар					
T7G	1295	Ag _{7,0} Pd _{3,0}	1,5	OI + GI	90 : 10
T15G	1305	Ag _{7,0} Pd _{3,0}	2	OI + GI	80 : 20
T18R	1315	Ag _{7,0} Pd _{3,0}	1	OI + Sp + GI	70 : 30
T12G	1320	Ag _{7,0} Pd _{3,0}	1	OI + GI	Ед. кристаллы
T19G	1320	Ag _{7,0} Pd _{3,0}	1	OI + GI	"
T10R	1325	Ag _{7,0} Pd _{3,0}	1,5	GI	100 : 0
Обр. А-90					
$P = 1$ атм					
T2G	1195	Pt-петля	1	OI + GI	60 : 40
T9G	1205	То же	1	OI + GI	99 : 10
T62	1210	"	1	GI	100 : 0
T5R	1260	"	8	GI	100 : 0
$P = 10$ кбар					
T13R	1225	Ag _{7,0} Pd _{3,0}	1	OI + Sp + GI	90 : 10
T14R	1235	Ag _{7,0} Pd _{3,0}	1	OI + Sp + GI	95 : 5
T16G	1240	Ag _{7,0} Pd _{3,0}	1	OI + GI	99 : 1
T11R	1245	Ag _{7,0} Pd _{3,0}	1	OI + GI	99 : 1
T17R	1250	Ag _{7,0} Pd _{3,0}	1	GI	100 : 0

Примечание. R — исходный материал—порода; G — исходный материал—стекло; OI — оливин; Sp — моноклинный пироксен; Pl — плагиоклаз; GI — стекло; Sp — шпинель.

ления кристаллов в стекле и делать заключения об их природе. В случае появления закалочных фаз они имеют дендритоподобную, игольчатую или скелетную форму, располагаются в центре ампулы и отсутствуют у стенок. Нахождение оплавленных кристаллов может свидетельствовать о недостаточной продолжительности опыта. Кроме того, появление первых единичных кристаллов гораздо надежнее может быть установлено в шлифе, чем в иммерсионном препарате. В случае присутствия в продуктах опыта кристаллических фаз проводили рентгеновский анализ вещества в камере Гинье при Fe-излучении. Съемку осуществляли в полностью автоматическом режиме с экспозицией 2—3 ч. В качестве внутреннего стандарта использовали металлический кремний. Чувствительность метода очень высока, при нахождении в шлифе трех-четырех мелких кристаллов оливина на снимках в камере Гинье наблюдались отчетливые линии этого минерала. Результаты опытов представлены в табл. 2 и на рис. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

На основании проведенных экспериментов на $T-P$ диаграмме были проведены линии ликвидуса для обр. А-90 и TF-38. Они оказались параллельны друг другу и линии ликвидуса базальта KRB [12] в диапазоне давлений 1 атм—10 кбар. Первой силикатной фазой на ликвидусе базальтов обр. А-90, TF-38 и KRB при этих условиях был оливин. Одинаковый наклон на $T-P$ диаграмме трех линий ликвидуса различных по составу щелочных базальтов (см. рис. 1) характеризуется величиной $\partial T/\partial P = 4$ град/кбар. Используя эту производную, можно провести аналогичные линии через точки ликвидуса щелочных базальтов № 20 и GR, изученных экспериментально Г.С. Йодером и К.Э. Тилли [2] при 1 атм и Д.Х. Грином и А.Э. Рингвудом [1] при 9 кбар. Посколь-

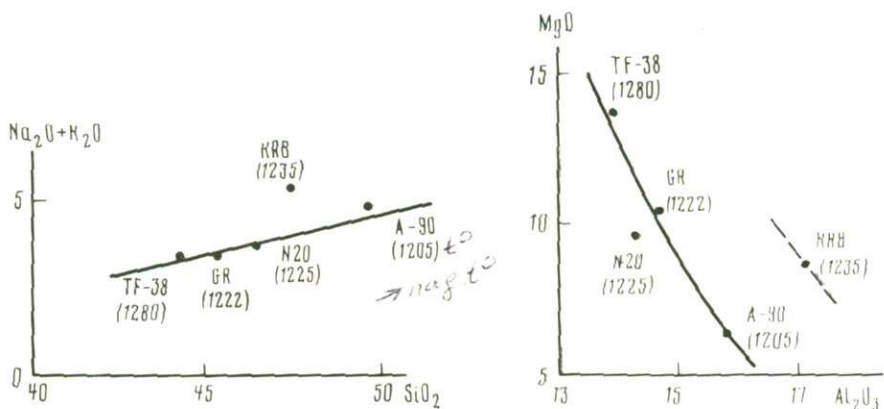


Рис. 2. Зависимость температуры ликвидуса щелочного базальта от содержания SiO_2 и $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$
Условные обозначения те же, что и на рис. 1

Рис. 3. Зависимость температуры ликвидуса щелочного базальта от магнезиальности и глиноземистости породы
Условные обозначения те же, что и на рис. 1

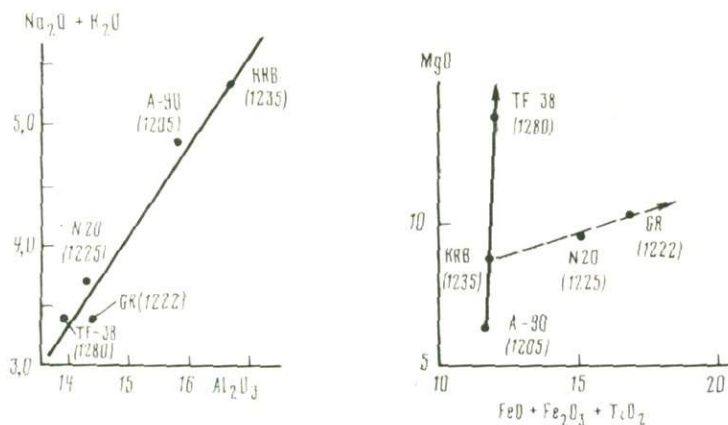


Рис. 4. Зависимость температуры ликвидуса щелочного базальта от щелочности и глиноземистости породы
Условные обозначения те же, что и на рис. 1

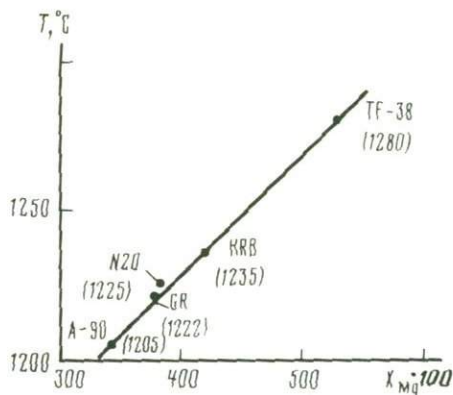
Рис. 5. Зависимость температуры ликвидуса щелочного базальта от магнезиальности и суммы $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$
Условные обозначения те же, что и на рис. 1

ку раньше барическая зависимость ликвидуса щелочного базальта была не известна, при построении линии ликвидуса в диапазоне 1 атм—10 кбар эти точки соединили прямой линией. Ошибка в наклоне этой линии получалась незначительной лишь вследствие близких составов базальтов обр. 20 и GR. Производная $\partial T/\partial P$ для различных по составу базальтовых пород, изученных экспериментально, характеризуется величинами 4,4 град/кбар для оливинового толеита [1], 5 град/кбар для высокомагнезиального оливинового базальта [5], 3,8 град/кбар для толеитового базальта [6] и 0 град/кбар для пикрита [1]. Знание величин $\partial T/\partial P$ позволяет внести барический член в уравнение для оценки температуры сухого ликвидуса базальтовых пород, предложенное ранее [4].

Рассмотрим причины различного положения линий ликвидуса щелочного базальта на $T-P$ диаграмме, зная их составы и температуры ликвидуса при 1 атм, полученные

экспериментально или по зависимости $\partial T/\partial P$ (обр. GR, 20). На диаграмме $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})-\text{SiO}_2$ (рис. 2) точки изученных базальтов образуют тренд, характеризующийся снижением температуры с увеличением щелочности и кремнекислотности породы. Положение точки обр. KRB несколько в стороне от линии, на которой лежат все остальные базальты, объясняется высокой глиноземистостью этой породы. Снижению температуры ликвидуса щелочного базальта соответствует уменьшение магнезиальности и увеличение глиноземистости породы (рис. 3). Здесь, так же как и в предыдущем случае, обр. KRB высокоглиноземистого базальта расположен в стороне от линии, соединяющей все остальные точки базальтов. Наиболее резкое отклонение от зависимости снижения температуры ликвидуса с ростом глиноземистости и щелочности наблюдается для обр. KRB на диаграмме в координатах $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})-\text{Al}_2\text{O}_3$ (рис. 4). Из приведенных выше диаграмм лишь первая (см. рис. 2) является наиболее подходящей

Рис. 6. Температурная зависимость $X_{\text{Mg}} = \text{MgO} : (\text{MgO} + \text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2)$
Условные обозначения те же, что и на рис. 1



для объяснения влияния состава базальта на температуру ликвидуса. Однако заметное отклонение точки обр. KRB не позволяет считать ее универсальной. Более перспективным оказалось рассмотрение положения точек изученных щелочных базальтов в координатах $\text{MgO}-(\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2)$ (рис. 5). Здесь четко наблюдается снижение температуры ликвидуса при уменьшении магнезиальности породы и практически постоянной или слабо снижающейся сумме окислов железа и титана. Аналогичный эффект вызывает резкое увеличение железистости и титанистости при небольшом возрастании магнезиальности породы. На диаграмме в этих координатах затушевывается влияние повышенной глиноземистости и щелочности породы. Противоположное влияние магнезиальности и железистости пород характерно для дифференцирующихся серий при образовании контрастных формаций типа липарито-базальтовой, габбро-сиенитовой и т.п. Исходя из более общего характера влияния окислов железа, титана и магния на температуру ликвидуса щелочного базальта, была использована величина $X_{\text{Mg}} = \text{MgO} : (\text{MgO} + \text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2)$. Зависимость температуры ликвидуса от этой величины, показанная на рис. 6, может быть выражена линейным уравнением $t_{\text{liq}}^0 = 1068 + 398,62 X_{\text{Mg}}$ с коэффициентом корреляции $r = 0,994$. Не придавая общего значения найденной зависимости, ее можно распространить на щелочные базальты с оливином, выделяющимся на ликвидусе в качестве первой силикатной фазы в диапазоне от 1 атм до 10 кбар. Температурная зависимость X_{Mg} для базальтовых пород представляет интерес для предварительных оценок условий генерации сухих базальтовых расплавов на глубинах не более 30 км.

ЛИТЕРАТУРА

1. Грин Х.Д., Рингвуд А.Э. Происхождение базальтовых магм. — В кн.: Петрология верхней мантии. М.: Мир, 1968, с. 132—227.
2. Йодер Г.С., Тилли К.Э. Происхождение базальтовых магм. М.: Мир, 1965. 248 с.
3. Перчук Л.Л. Термодинамический режим глубинного петрогенеза. М.: Наука, 1973. 318 с.
4. Перчук Л.Л., Ваганов В.И. Температурный режим кристаллизации и дифференциации основных и ультраосновных магм. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1978, вып. VII, с. 142—174.

5. *Cohen H., Ito K., Kennedy G.* Melting and phase relations in anhydrous basalt to 40 kilobars. — Amer. J. Sci., 1967, **265**, N 6, p. 519.
6. *Elton D., Scarfe C.M.* High-pressure phase equilibria of a high-magnesia basalt: Implication for the origin of mid-ocean ridge basalts. — Carnegie Inst. Wash. Yb., 1980, **79**, p. 271—276.
7. *Johannes W.* Eine vereinfachte Piston-Zylinder-Apparatur hoher Genauigkeit. — Neues Jb. Miner. Monatsh., 1973, S. 337—351.
8. *Johannes W., Bode B.* Loss of iron to the Pt-container in melting experiments with basalts and a method to reduce it. — Contribs Miner. and Petrol., 1978, **67**, p. 221—225.
9. *Kushiro I.* Changes in viscosity and structure of melt of $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ compositions of high pressure. — J. Geophys. Res., 1976, **81**, p. 6347—6350.
10. *Kushiro I., Kuno H.* Origin of primary basalt magmas and classification of basaltic rocks. — J. Petrol., 1963, **4**, p. 75—89.
11. *O'Hara M.J.* Primary magmas and the origin of basalts. — Scott. J. Geol., 1965, **1**, p. 19—40.
12. *Takahashi E.* Melting relations of an alkali-olivine basalt to 30 kbar, and their bearing on origin of alkali basalt magmas. — Carnegie Inst. Wash. Yb., 1980, **79**, p. 271—276.

УДК 546.212; 535.343.9

М.Б. ЭПЕЛЬБАУМ, Э.С. ПЕРСИКОВ, И.Г. ЖИГУН

О СООТНОШЕНИИ РАЗЛИЧНЫХ ФОРМ ВОДЫ В ВОДНО-АЛЬБИТОВОМ СТЕКЛЕ

Для понимания роли воды в магматическом процессе не последнее значение имеет выявление ее структурного положения в расплавах. Из данных по влиянию растворенной воды на различные свойства силикатных расплавов следует, что растворение ее в расплавах является химическим процессом. Об этом свидетельствует понижение температуры плавления минералов и их смесей, сильное понижение вязкости расплавов, характер изменения растворимости воды и вязкости расплавов при изменении состава расплавов и др. [1,12]. В то же время большинство авторов считают, что не вся вода вступает в химическую реакцию с расплавом, а часть ее содержится в молекулярной форме [5—7,10]. Создалась парадоксальная ситуация, когда накопился ряд фактов, указывающих на наличие в расплаве двух форм воды — молекулярной и связанной (дериwатогрaммы, ИК-спектры, разный характер растворимости в зависимости от фугитивности H_2O и т. д.), и в то же время это важнейшее утверждение не находит дальнейшего развития и использования в практике исследований. Причиной этого, по нашему убеждению, является то, что до сих пор нет метода, позволяющего количественно определить ту и другую воду в расплаве.

В качестве примеров можно упомянуть ряд задач, где количественное определение форм воды могло бы иметь решающее значение. В первую очередь это анализ объемного эффекта растворения воды и влияния давления на растворимость. Зная соотношение форм воды, следовало бы перейти к изучению этого влияния с учетом эффекта для каждой формы воды индивидуально. В [12, 13] показано, что цеолитная (молекулярная) вода в перлитах и гидроксильная вода в переплавленном перлите имеют существенно разные парциальные объемы (~ 5 и $\sim 10,5 \text{ см}^3$). При этих расчетах предполагалось, что вся "магматическая" вода — гидроксильная. Если это не так, то следовало бы предпринять шаги для вычленения молекулярной воды магматического этапа и интересно было бы найти истинные парциальные объемы молекулярной и связанной воды в магматическом расплаве.

Отметим, что рассчитываемый по экспериментальным данным [13] объемный эффект от перехода $\text{Al}_4\text{—Al}_6$ благодаря разрушению водой мостиков Si—O—Al составляет лишь около половины величины, ожидаемой по материалам изучения сухих систем. Возможно, это происходит из-за участия воды в других реакциях. Однако объяснение подобного эффекта, может быть, кроется в том, что лишь часть воды растворяется путем химического взаимодействия.

Другая группа фактов, где выяснение форм воды могло бы прояснить механизм явления, относится к проблеме влияния давления на вязкость магматических систем. Известно, что с ростом давления вязкость водно-альбитового расплава снижается, причем более резко, чем сухого альбитового расплава [11], например, изменение давления

с 50 на 400 МПа ($X_{H_2O} = \text{const}$) снижает вязкость на 60% (при 1200° С от 64 560 до 22 380 Пз). В сухом расплаве (при 1400° С) аналогичное изменение давления снижает вязкость с 177 800 до 109 600 Пз, т. е. примерно на 40%. Таков же характер влияния давления на базальтовые и андезитовые расплавы. Видим, что барический коэффициент вязкости водосодержащих расплавов постоянного состава существенно выше, чем для сухих (соответственно $12 \cdot 10^{-4}$ и $4 \cdot 10^{-4}$ МПа⁻¹). Очевидно, дополнительное понижение вязкости вызвано структурными изменениями в расплаве. В [11] мы предполагаем, что это связано с переходом части молекулярной воды в связанное состояние.

Относительно соотношения молекулярной и гидроксильной воды в литературе можно встретить различные и при том взаимоисключающие мнения. Так, в работе Г.П. Орловой [7] на основании анализа вариационных диаграмм утверждается, что в щелочноалюмосиликатных расплавах 70% воды (пропорционально возрастающей с давлением) находится в молекулярной форме и 30% — в гидроксильной (200–400 МПа, 1280° С). В работе [10] на основании особенностей изменения вязкости водно-гранитного расплава, кинетики термической дегидратации и результатов ИК-спектроскопии закаленных водно-гранитных стекол высказано предположение о двух механизмах растворения воды в гранитных расплавах при высоких давлениях: химическом и физическом и соответственно о двух формах существования H₂O в них — молекулярной (H₂O) и диссоциированной (OH⁻), а также о смене механизма растворения при $P_{H_2O} = 100\text{--}150$ МПа. К.У. Бернэм в работе [1] отмечает, что характер растворимости воды меняется с давлением, и на основе термодинамической обработки данных по растворимости воды в альбитовом расплаве и его плотности делает вывод, что при сравнительно умеренных давлениях растворение воды (до ~6,4 вес.%) связано с разрывом мостиковых связей и образованием гидроксиллов, а при более высоких давлениях вода растворяется в молекулярной форме. Один из авторов этой статьи в [12] на основе близости зависимости растворимости от фугитивности H₂O к квадратичной считает возможным пренебрегать содержанием молекулярной воды в расплавах.

Все изложенное убеждает в необходимости разработки методики измерения содержания молекулярной и связанной воды в расплавах (стеклах).

Если методы, основанные на изучении зависимостей типа состав—физическое свойство, являются косвенными и не дают однозначного ответа на вопрос о форме растворенной воды, то методы молекулярной спектроскопии, казалось бы, в этом плане более перспективны. К сожалению, ИК-спектроскопии силикатных расплавов под давлением не существует, и исследованию подвергаются лишь закаленные расплавы — стекла [8, 9]. Как правило, рассматриваются спектры в области 400–5000 см⁻¹. В области валентных колебаний O—H наблюдается широкая сложная полоса. Здесь трудно разделить вклады связанной и молекулярной воды. В области 900–1100 см⁻¹ проявляются связи Si—O—H (~1050) и Al—O—H (~950 см⁻¹), однако они налагаются на колебания других групп атомов, и в этой области выявить колебания гидроксиллов довольно трудно, не говоря уже об их количественной обработке.

Тем не менее качественное сравнение спектров различных водосодержащих стекол, как уже упоминалось, позволяет прийти к выводу [7, 9] о существовании в расплавах (стеклах) как молекулярной (по деформационной полосе 1640 см⁻¹), так и гидроксильной (по области валентных колебаний) воды, при этом по характеру изменения интенсивности полос в [9] был сделан вывод, что с ростом давления увеличивается доля молекулярной воды.

Следует отметить, что методические трудности связаны еще и с приготовлением образца. При использовании таблеток из KBr всегда остается опасение, что часть воды в спектре обусловлена гигроскопичностью материала таблетки, а работа с фторированным маслом и другими подобными веществами имеет свои известные недостатки.

В области обертонов и составных колебаний, насколько нам известно, модели магматических расплавов — алюмосиликатные стекла с высоким содержанием воды — не изучались. Правда, в работах [8, 9] приводятся спектры стекол, где полоса в области 4400–4500 см⁻¹ идентифицируется как составное валентное + деформационное колебание групп R—O—H (связанной воды).

Заметим, что спектры воды и гидроксила в ближней ИК-области имеют определенную специфику, из которой в нашем случае возникает ряд преимуществ. Так, в [3]

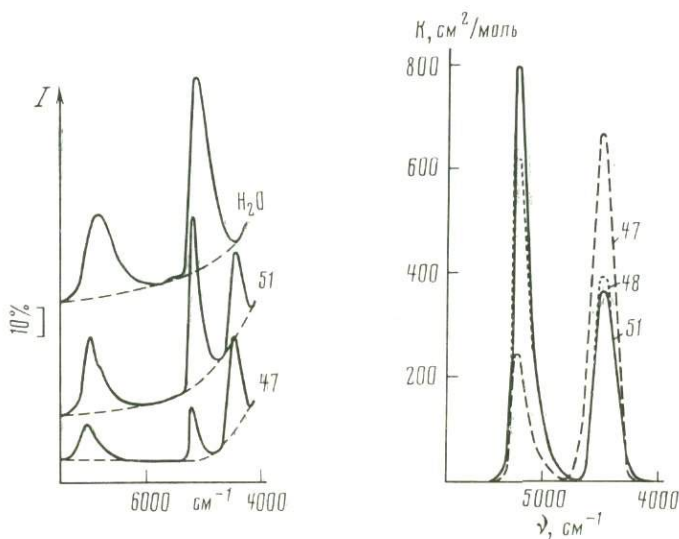


Рис. 1. Спектры воды и образцов водно-альбитового стекла в ближней инфракрасной области

Рис. 2. Изменение кажущихся молярных коэффициентов экстинкции молекулярной и связанной воды в спектрах стекол с различным суммарным ее содержанием

отмечается, что в ближней ИК-области спектра полосы поглощения находятся на большем расстоянии и меньше накладываются друг на друга. Поглощение в ближней области значительно менее интенсивно, что позволяет использовать образцы (или кюветы) большой толщины. Последнее дает возможность более точно определить толщину анализируемого слоя и в результате повысить точность анализа. Если же говорить конкретно об образцах водно-силикатных стекол, то, как показывает наш опыт, образец в этом случае может быть представлен пластиной толщиной 1–3 мм (при измерении толщины с точностью до 0,001 мм). При этом пластина оказывается оптически прозрачной, колебания других групп алюмокремнекислородного каркаса в этой области не наблюдаются. Использование пластин вместо порошков избавляет нас от таблеток из КВг и практически сводит на нет помехи от адсорбции воды поверхностью образца. Все это создает предпосылки для работы в указанной области.

На первом этапе мы ставили сравнительно узкую задачу — в принципе выяснить возможность выделения характеристических полос в области $> 4000 \text{ см}^{-1}$, по которым можно было бы разделять и количественно определять связанную (гидроксильную) и молекулярную воду. В качестве объекта был взят альбитовый расплав, наиболее простой и интересный для нас как модель гранита. Система альбит–вода неоднократно изучалась, в частности сведения о ней содержатся в работах [6, 1, 12].

Касаясь техники и методики приготовления образцов для спектральных исследований, надо указать на определенные трудности приготовления гомогенного расплава с разным содержанием воды. Они связаны с высокой вязкостью альбита и сравнительно низким коэффициентом диффузии в нем воды. Был применен прием, описанный нами в [4]. Эксперимент ставился следующим образом. По определенному режиму в аппарате высокого давления синтезировалось альбитовое стекло с тем или иным содержанием воды. Режим подбирался таким образом, что в момент расплавления порошком альбита захватывалось требуемое количество воды, последнее подбиралось по P - V - T соотношениям и межзерновому объему навески. После синтеза и изобарической закалки общее количество воды в стекле определялось методом потери веса при прокаливании и с помощью хроматографического газоанализатора типа СНН. Верхняя часть штабика — обогащенная водой диффузионная зона — при этом отрезалась и не учитывалась. Из нижней части штабика, однородной по содержанию воды, изготавливалась плоскопараллельная пластинка необходимой толщины, которая и использовалась при спектральном анализе. Некоторые образцы готовились методом дозированной смеси, где

Таблица 1

Основные характеристики полос, наблюдаемых в спектрах воды и водно-альбитового стекла в ближней ИК-области

Вещество	№ полосы	Положение максимума поглощения, см^{-1}	Полуширина полосы, см^{-1}	Примечание
Вода	1	6780 ± 20	530 ± 10	Полоса несимметричная, плечо со стороны низких частот
	2	5120 ± 20	290 ± 10	То же
Водно-альбитовое стекло	1	6960 ± 20	307 ± 40	Полоса сложная, четко выражен второй пик в районе 6760 см^{-1}
	2	5176 ± 20	132 ± 10	Полоса несимметричная, плечо со стороны низких частот
	3	4440 ± 20	217 ± 10	Полоса несимметричная, плечо со стороны меньших частот

к порошку альбита добавлялось количество воды, меньшее, чем значение ее растворимости при $P_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{общ}}$ и T опыта. В результате практически вся вода растворялась в пробе. Говоря о методике получения образцов и о их качестве, надо отметить наличие в них пузырьков. Так как пузырьки образуются и тогда, когда вводится количество воды, значительно меньшее, чем $X_{\text{H}_2\text{O}}$ насыщения при давлении опыта, то ясно, что это пузырьки не воды, а остаточного воздуха, захваченного порошком альбита при его расплавлении. Пузырьки приводят к дополнительному рассеянию света, что может давать ошибки при количественной обработке спектров. Поэтому из множества приготовленных отбирались лишь наиболее чистые образцы, где количество пузырьков сведено к минимуму.

Спектры снимались на приборе ИКС-14. В качестве эталона, используемого для градуировки шкалы (призма Ф-1), был применен хлороформ. Спектры чистой воды (бидистиллята) и ряда образцов снимались в диапазоне от 4000 до 7000 см^{-1} . Первое, на что надо обратить внимание, это сравнение спектров чистой воды и спектров стекол (рис. 1, табл. 1). В табл. 1 приведены усредненные значения положения и характеристики отдельных полос в этих спектрах. Это результаты обработки четырех спектров воды, снятых в кюветках разной толщины (от $0,065$ до $0,2 \text{ мм}$), и 11 спектров стекол, содержащих разное количество воды. Из приведенных данных следует, что удается получить спектры стекол, по качеству, интенсивности линий вполне сопоставимые со спектрами чистой воды. С другой стороны, видим явное различие между спектрами. Появилась дополнительная полоса при 4440 см^{-1} , явно не принадлежащая молекулярной воде. Выше уже говорилось, что в работах [8, 9] она рассматривается как составная полоса гидроксильной группы. Две другие полосы поглощения близки по частотным характеристикам соответствующим полосам воды, однако тоже отличаются от них: более узкие, но в то же время, как и полосы воды, они несимметричны и имеют, очевидно, сложное строение.

Обратимся к интерпретации полос. Полосы 6780 см^{-1} в спектре воды и 6960 см^{-1} в спектре стекла соответствуют удвоенной частоте (первый обертоном) валентных колебаний. Ширина этой полосы, по-видимому, обусловлена ее сложностью. Полосы 5120 см^{-1} в спектре воды и 5176 см^{-1} в стеклах являются составными и соответствуют $\nu_3 + \nu_2$. Третья полоса в спектрах водосодержащего альбита (4440 см^{-1}), как мы предполагаем, соответствует составной частоте колебаний группы R—O—H (здесь R — Si, Al) $\nu_3 + \nu_x$, где ν_x — деформационное колебание группы R—O—H. Если предположить, что $\nu_x = 1050 \text{ см}^{-1}$ (Si—O—H) или 950 см^{-1} (Al—O—H), то составная полоса должна располагаться в районе 4530 – 4430 см^{-1} . Полученные нами значения частоты максимального поглощения воды несколько ниже значений $2\nu_3$ и $2\nu_1$ и значений, приведенных в работах Юхневича и Карякина (см. сводку в [3]). Последние приводят соответственно для $\nu_3 + \nu_2$ частоты 5154 и 5235 см^{-1} , а для $2\nu_3$ — 6896 – 7194 см^{-1} .

Таблица 2

Характеристика образцов, с которых сняты спектры, и результаты расчета по ним содержания молекулярной воды и интегрального коэффициента экстинкции (поглощения) полосы 4440 см^{-1} гидроксильной воды

№ спектра	Параметры синтеза стекла		Общее содержание воды, вес. %	Толщина образца, см	Интегральная оптическая плотность $\int D d\nu, \text{ см}^{-1}$
	$P, \text{ МПа}$	$T, \text{ }^\circ\text{C}$			
47	50	1100	1,50	0,302	26,62
48	200	1100	4,43	0,154	103,74
51	500	1100	5,37	0,130	92,61

В то же время полоса $\nu_3 + \nu_2$ хорошо совпала с вычисленным значением и приводимым в [3]. Что касается соответствующих полос № 1 и 2 в спектрах водосодержащих стекол, то они смещены по сравнению с чистой водой в сторону больших частот, что, вероятно, связано с ослаблением водородных связей. Положение полосы гидроксила хорошо описывается суммой деформационного и валентного колебаний Si (Al)–O–H группы, совпадает с положением этой полосы, указанным в работе [8], и близко к значению 4540 см^{-1} , приводимому в [9] для спектра гранита и в [14] для геля кремнекислоты. Таким образом, в ближней ИК-области в спектрах водно-альбитовых стекол хорошо разделяются две составные (валентное плюс деформационное колебания) полосы, принадлежащие колебаниям молекулярной (свободной) и гидроксильной (химически связанной) воды. Это представляется важным методическим моментом, ранее не использовавшимся в спектральных исследованиях магматических систем и дающим основу для дальнейшей работы.

На рис. 2 приведен способ обработки спектров трех стекол, полученных при разных давлениях. По оси ординат отложена оптическая плотность, отнесенная к единице толщины образца и единице общей концентрации воды (K – кажущийся молярный коэффициент экстинкции). Видим, что с ростом давления и общего содержания воды (табл. 2) возрастает доля молекулярной воды за счет сокращения гидроксильной. На основе приведенных спектров мы сделали попытку количественных расчетов. Их целью было оценить содержание в образцах стекол той и другой воды. Авторы отдают себе отчет в том, что неточности определения общего содержания воды ($\pm (0,1-0,15)$ вес. %), влияние некоторого количества воздушных пузырьков в образцах, приводящее к рассеянию света, и некоторые другие погрешности методики, как, например, отсутствие учета отражения поверхности образца, могут привести к ощутимым ошибкам. Но даже такой ориентировочный расчет, как будет показано далее, дает определенный результат и позволяет сделать интересные выводы. Исходными предположениями, принятыми при этом, были следующие. 1. Полоса поглощения 5170 см^{-1} обусловлена колебаниями молекулярной воды, а полоса 4440 см^{-1} – связанной. 2. Интегральный коэффициент экстинкции воды при частотах полосы 5120 см^{-1} , рассчитываемый из спектров дистиллированной воды, является постоянной величиной и может быть отнесен и к воде, растворенной в силикатном расплаве. Это позволяет определить содержание молекулярной воды, а по разности с общим содержанием – и количество связанной, гидроксильной воды. Предположение о постоянстве коэффициента экстинкции полосы $\nu_3 + \nu_2$, несмотря на ее сложность и возможное изменение соотношения компонентов в воде и в изучаемых стеклах, вполне логично, если учесть результаты работы [2], где на основе изучения спектров $\nu_3 + \nu_2$ D_2O авторы пришли к выводу, что интегральный коэффициент поглощения для всех типов молекул D_2O в пределах ошибки опытов одинаков. Очевидно, этот вывод может быть перенесен и на H_2O .

Для определения интегрального коэффициента экстинкции полосы 5120 см^{-1} воды были сняты ее спектры в кюветах разной толщины – 0,2, 0,12, 0,065 мм. Найдена средняя величина интегрального коэффициента экстинкции $K_{5120} = 29,5 \cdot 10^4 \text{ см}^2/\text{моль}$.

Содержание молекулярной воды (C _{H₂O}) ₂ , моль		C _{H₂O} (мол.) C _{H₂O} (общ.)	Содержание гидроксильной воды, вес. %	Интегральная оптическая плотность (D ₀₁), см ⁻¹	Коэффициент поглощения K ₄₄₄₀
моль/см ³	вес. %				
0,000298	0,23	0,127	1,27	82,84	16,6 · 10 ⁴
0,002280	1,75	0,460	2,68	69,85	13,0 · 10 ⁴
0,002410	1,85	0,345	3,52	65,60	11,0 · 10 ⁴
Среднее					13,5 · 10 ⁴
Среднеарифметическое отклонение					2 · 10 ⁴

· см⁻¹. Среднеквадратичное отклонение этой величины, найденной по спектрам, снятым в кюветах разной толщины, составляет менее 4%. Результаты расчета приведены в табл. 2. Из них следует, что количество молекулярной воды в исследованных стеклах достаточно велико (от десятых долей до почти 2 вес.%) и составляет от 15 до почти 50 отн.% общего содержания воды в альбитовом стекле.

В качестве возможного критерия правильности сделанных оценок можно принять в этом случае постоянство вычисляемого интегрального коэффициента экстинкции полосы 4440 см⁻¹. Расчет (см. табл. 2) показал довольно близкие значения. Среднее отклонение составляет ± 15%, что указывает на принципиальную возможность определения по выбранным характеристическим полосам содержания воды, находящейся в стекле в разных формах.

Таким образом, с учетом методических преимуществ работы в ближней ИК-области приведенные материалы позволяют более обоснованно, чем ранее в работах [8, 9], сделать вывод о том, что в расплавах (стеклах) силикатов и алюмосиликатов содержится вода в двух формах. Выбранные характеристические полосы имеют сравнительно близкие молярные коэффициенты экстинкции, хорошо разрешаются в спектрах, практически не имеют помех, что обуславливает принципиальную возможность количественных расчетов форм содержащейся в расплавах воды. Очевидно, для дальнейшей работы необходимо преодолеть лишь образование воздушных пузырей в образцах при синтезе, что в принципе возможно, например, при заваривании ампул в парах воды и т. п.

Другим важным выводом является изменение соотношения молекулярной и гидроксильной воды в стеклах (расплавах), увеличение доли молекулярной воды с ростом ее общего содержания. Это наблюдение позволяет утверждать, что все упомянутые точки зрения на формы воды [3, 7, 12] в расплаве неверны. Изменение соотношения между сосуществующими формами воды в расплаве в пользу молекулярной с ростом давления (и, следовательно, X_{H₂O}) утверждалось ранее на основе качественного рассмотрения спектров [9]. Вероятно, из-за отсутствия количественных определений этот вывод не получил должного развития. Пользуясь выявленной в этой работе возможностью, авторы предполагают в будущем изучить зависимость содержания обеих форм воды от давления, температуры и состава расплава.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бернэм К.У. Система NaAlSi₃O₈—H₂O — термодинамическая модель водных магм. — В кн.: Эксперимент в минералогии и петрографии. М.: Наука, 1975, с. 35—40.
2. Бондаренко Г.В., Горбатый Ю.Е. Анализ контура полосы поглощения ν₂ + ν₃ в спектрах жидкой D₂O при температурах от 20 до 350° С. — Журн. структур. химии, 1976, 17, № 6, с. 1036—1043.
3. Вечкасов И.А., Кручинин Н.А., Поляков А.И., Резинкин В.Ф. Приборы и методы анализа в ближней инфракрасной области. М.: Химия, 1977. 280 с.
4. Данилова С.Г., Эпельбаум М.Б., Ступакова Г.Д. Методика измерения коэффициента диффузии воды в магматических расплавах при высоких давлениях и температурах. — В кн.: Очерки физико-химической

- петрологии. М.: Наука, 1975, вып. 5, с. 9–15.
5. Жариков В.А. Режим компонентов в расплавах и магматическое замещение. — В кн.: Проблемы петрологии и генетической минералогии. М.: Наука, 1969, с. 62–79.
 6. Кадик А.А., Лебедев Е.Б., Хитаров Н.И. Вода в магматических расплавах. М.: Наука, 1972. 267 с.
 7. Орлова Г.П. Вода в силикатных расплавах как важный фактор глубинного магматизма: Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. М.: ИГЕМ АН СССР, 1967. 16 с.
 8. Орлова Г.П., Рудницкая Е.С. О взаимодействии воды с силикатным расплавом под давлением. — В кн.: Стеклообразное состояние. М.; Л.: Наука, 1965, с. 284–286.
 9. Персиков Э.С. Экспериментальное исследование растворимости воды в гранитном расплаве и кинетика равновесий гранитный расплав–вода при высоких давлениях. — Геология и геофизика, 1972, № 9, с. 3–9.
 10. Персиков Э.С. Экспериментальное исследование вязкости водонасыщенного гранитного расплава при высоких температурах и давлениях: Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. Новосибирск: ИГиГ АН СССР, 1972. 16 с.
 11. Персиков Э.С., Эпельбаум М.Б. Влияние давления на вязкость водосодержащих магматических расплавов. — Докл. АН СССР, 1979, 245, № 5, с. 1198–1200.
 12. Эпельбаум М.Б. Силикатные расплавы с летучими компонентами. М.: Наука, 1980. 255 с.
 13. Эпельбаум М.Б., Сапова Т.П., Варшав Б.Г. Влияние воды на координацию иона Al в водосодержащих алюмосиликатных стеклах (перлитах). — Изв. АН СССР. Неорг. материалы, 1975, № 8, с. 1496–1500.
 14. Elliott C.R., Newns G.R. Near Infrared Absorption Spectra of Silica: OH Overtones. — Appl. Spectrosc., 1971, 25, N 3, p. 378–379.

УДК 552.12 + 541.183

В.М. ШМОНОВ, З.Н. ВОСТРОКНУТОВА, В.М. ВИТОВТОВА

О ВОЗМОЖНОМ ВЛИЯНИИ АДсорбЦИИ НА КОНЦЕНТРАЦИЮ ФЛЮИДА В ПОРАХ И ГАЗОВО-ЖИДКИХ ВКЛЮЧЕНИЯХ

При использовании экспериментальных данных по фазовым равновесиям для реконструкции палеоусловий формирования минеральных ассоциаций предполагается равенство концентраций компонентов в природном флюиде и эксперименте. Пространственными границами природного флюида являются грани минералов, которые под воздействием геостатических нагрузок могут образовывать микро- и мезопоры. В таком случае поровый флюид будет полностью или частично представлять собой сорбированную фазу. В силу различного взаимодействия компонентов раствора с поверхностью минералов (рис. 1) молярная доля i компонента в порах (\bar{X}_i) должна отличаться

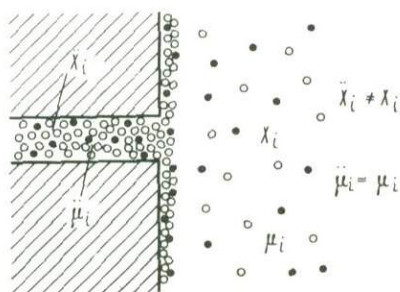


Рис. 1. Схема распределения компонентов в поровом пространстве и свободном объеме

ся от молярной доли того же компонента в свободном объеме (X_i), причем химические потенциалы его и в порах, и в свободном объеме будут равны ($\bar{\mu}_i = \mu_i$). Как следствие одним и тем же P - T параметрам равновесия гипотетической реакции будут соответствовать два состава раствора.

При использовании методов термобарогеохимии для оценки флюидного режима при минералообразовании предполагается идентичность состава газовой-жидких включений и флюида. Для некоторого соотношения поверхности и объема вакуоли состав захваченной порции флюида вместе с сорбированной фазой может отличаться от состава флюида, участвовавшего в реакции.

В настоящей работе мы попытались оценить возможные пределы размеров пор и вакуолей, в которых влияние поверхностного взаимодействия может привести к значительным расхождениям между составами флюида в порах и в свободном объеме при температурах 400–800° С и давлениях 100–5000 бар. В качестве модели горной породы с малыми размерами пор и флюида для расчета были выбраны цеолит NaX (диаметр каналов 12,3 Å, объем пор 0,302 см³/г) и смесь вода–двуокись углерода.

РАЗМЕРЫ ПОР ГОРНЫХ ПОРОД

На основании молекулярно-кинетической теории установлено [19], что при изотермическом течении газа сквозь совокупность параллельных капилляров в виде цилиндрических трубок одинакового сечения радиус канала определяется уравнением

$$r = \frac{4}{3} \pi \eta \bar{v} \frac{K^0}{B},$$

где $\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$ – средняя тепловая скорость движения молекул газа при T К; R –

газовая постоянная; M – молекулярный вес газа; η – вязкость газа; K^0 – истинная проницаемость; B – постоянная проскальзывания. Наблюдения под микроскопом полированных шлифов кристаллических горных пород приводит к убеждению, что поры, образованные минералами, представляют собой в основном щели. Для плоскопараллельных каналов [1] полуширина щели может быть определена уравнением

$$\delta_S = \pi \eta \bar{v} \frac{K^0}{B}. \quad (1)$$

Для оценки ширины щели необходимы данные о проницаемости образцов и постоянная проскальзывания.

Определение проницаемости горных пород проводилось с цилиндрическими образцами диаметром 9,6 мм и длиной 20–40 мм на установке с независимой регулировкой давления на каркас породы и флюид [11]. Давление в автоклаве (P_3) передавалось на образец через тонкостенную медную трубку и две боковые шайбы с капиллярами, один из которых соединен с вольметром при атмосферном давлении, а по другому подавался аргон под давлением ($P_ф$) от 10 до 120 бар. Давление в автоклаве измерялось манометром СВ-2500 (кл. 1; ± 25 бар); давление фильтрации – манометром модели 1226 (кл. 0,16; $\pm 0,2$ бар). Эффективное давление на каркас породы ($P_г$) определялось как разность между давлением в автоклаве и средним давлением фильтрующегося газа ($P_ф/2$). Температура создавалась электропечью и измерялась хромель-алюмелевыми термомпарами в комплекте с потенциометром КСП-4 с суммарной ошибкой $\pm 3^\circ$ С. На установке были измерены объемные потоки газа и рассчитаны проницаемости для гранитов, гранодиоритов, диоритов, известняков, мраморов и доломитов при давлениях на каркас породы до 2000 бар и температурах от 20 до 600° С [5]. Расчет проницаемости выполнялся по уравнению [7]

$$K_T = \frac{\eta Q l}{S (P_1 - P_2)},$$

где Q – объемный поток газа, приведенный к стандартным условиям, см³/с; η – вязкость газа при среднем давлении фильтрации, сПз; l – длина фильтра, см; S – площадь сечения образца, см²; $P_1 - P_2$ – разность между давлением на входе и выходе фильтра, численно равная $P_ф$, бар. Погрешность определения K_T составляет 5–14%.

Проницаемость одного и того же образца, определенная по газу, всегда несколько выше жидкостной проницаемости. Л. Клинкаенбергом [17] установлено, что это связано с проскальзыванием газа по стенкам пор. Для определения жидкостной проницаемости по газу им предложено проводить несколько измерений при различных давлениях, так чтобы устанавливалась четкая зависимость $K_T = f(1/P)$. Экстраполяция зависимости газовой проницаемости до $1/P = 0$ отсекает на оси K жидкостную (истинную)

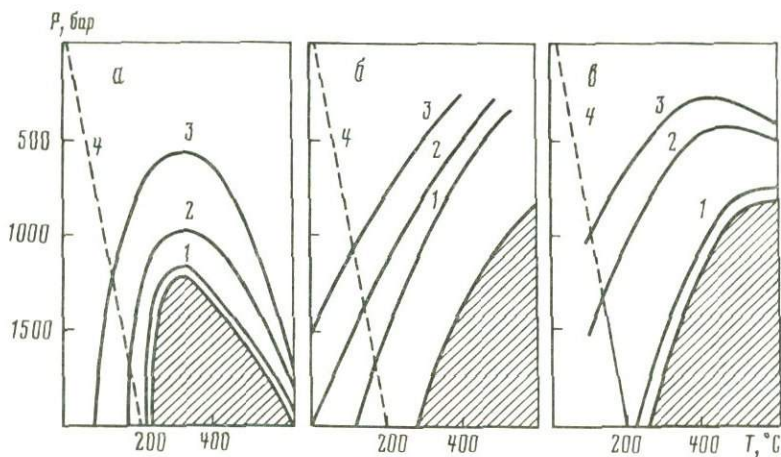


Рис. 2. Линии равных эффективных диаметров пор горных пород
 а — гранит; б — мрамор; в — доломит; диаметр пор, А: 1 — 25, 2 — 250, 3 — 2500; 4 — нормальный термоградиент; заштрихована область закрытой пористости

проницаемость. Такая обработка экспериментальных данных была выполнена для всех образцов, и в дальнейшем именно эти величины использовались для расчетов и построений. Экспериментально установлено [5], что при высоких температурах и давлениях существуют области, где горные породы становятся непроницаемыми. Непроницаемый образец считался в том случае, если в течение 1 сут при постоянных условиях эксперимента поток газа отсутствовал при чувствительности вольюметра $0,001 \text{ см}^3$.

Константа B была получена непосредственно из экспериментальных данных и в каждом конкретном случае определялась как $\Delta K/\Delta(1/P)$.

По имеющимся данным и уравнению (1) были рассчитаны эффективные размеры ширины пор исследованных образцов. На рис. 2 в координатах P_S-T приведены линии равных эффективных размеров пор 2500, 250 и 25 \AA . Отсутствие проницаемости не означает, что истинные размеры пор равны нулю, поэтому заштрихованная область соответствует закрытой пористости с $2\delta_S$ меньше 25 \AA . По данным [14], полностью поры могут быть ликвидированы при давлениях 20–30 кбар.

Пунктиром показан нормальный термоградиент земной коры. Уже на глубинах, соответствующих напряжениям 1500 кг/см^2 , размеры пор гранитов, мраморов и доломитов могут составлять 2500 \AA и меньше; в условиях контактового метаморфизма такие размеры пор возможны при $P_S = 500$ бар.

АДСОРБЦИЯ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Теория адсорбционного равновесия, развитая Б.П. Берингом и В.В. Серпинским [2, 3], описывает адсорбцию в микропорах с помощью термодинамики вакансионных растворов. В рамках этой теории [8] получено уравнение изотермы адсорбции в виде

$$f = \frac{1}{K} \frac{\theta}{1-\theta} \exp \left\{ \ln \gamma + \int_0^{\ln \gamma} \frac{\theta}{1-\theta} d \ln \gamma \right\}, \quad (2)$$

где f — фугитивность вещества в газовой фазе; K — константа, зависящая от температуры и природы адсорбента и адсорбата; θ — коэффициент заполнения порового пространства; γ — коэффициент летучести вещества в сорбированной фазе. Для расчета адсорбции по данному уравнению требуется установить зависимость между θ и γ и определить константу K из экспериментальных данных для различных температур.

Константа K определяется выражением $K = K_H/a_m$, где K_H — константа Генри; a_m — предельная величина адсорбции (максимально плотная упаковка молекул адсорбированного газа). Для определения K_H использовали экспериментальные данные по адсорбции воды при температурах от 20 до 270° C и давлениях 10^{-4} –50 мм.рт.ст.

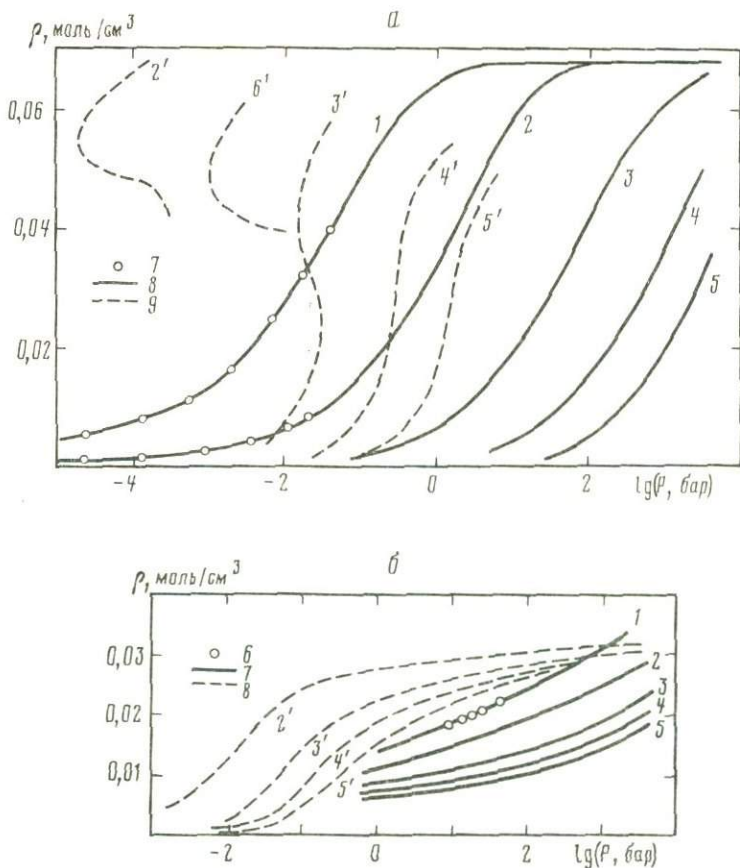


Рис. 3. Плотность сорбированной фазы в зависимости от давления
 а — вода; температура ($^{\circ}\text{C}$): 1 — 100, 2 — 200, 3 — 400, 4 — 600, 5 — 800, 2' — 200, 3' — 400, 4' — 600, 5' — 800, 6' — 300, 7 — данные [15]; 8 — расчет по изостерам; 9 — расчет по уравнению (2); б — двуокись углерода; температура ($^{\circ}\text{C}$): 1 — 100, 2 — 200, 3 — 400, 4 — 600, 5 — 800, 2' — 200, 3' — 400, 4' — 600, 5' — 800; 6 — интерполированные данные [6]; 7 — расчет по изостерам; 8 — расчет по уравнению (2)

[15] и двуокиси углерода ($T = 0-150^{\circ}\text{C}$, $P = 0,191-61,6$ атм) на цеолите NaX [6]. Если к изотермам адсорбции провести касательную при $P = 0$, то ее пересечение с горизонталью a_m даст величину P_m , а отношение $a_m/P_m = K_H$. Экспериментально установлено, что зависимость $\lg K_H$ от обратной температуры линейна. Это правило было использовано при определении K_H для более высоких температур, а затем при расчете K для уравнения (2).

Значения константы K могут быть определены непосредственно из экспериментальных данных, если известна зависимость $\theta = f(\ln \gamma)$. Уравнение (2) неоднократно с успехом использовалось для представления экспериментальных данных до нескольких сот атмосфер (например, [10]). Так как нас интересует область давлений выше 1000 бар, где существует неидеальный вакансионный раствор, мы решили использовать зависимость θ от γ , полученную из $P-V-T$ данных для чистой воды и углекислоты [4, 13, 11, 12]. При этом предполагалось, что θ — по смыслу плотность ρ ; ρ , в свою очередь, есть функция давления P , каждому значению P соответствует свое значение коэффициента летучести γ . Изотермы адсорбции, полученные при расчете по уравнению (2) для температур 100–800 $^{\circ}\text{C}$ и давлений до 5000 бар, показаны на рис. 3 пунктиром. Линии имеют S-образный вид; изостеры, построенные по ним, линейны, как и в экспериментах, но обращает на себя внимание значительное несовпадение экспериментальных данных и расчета. При одной и той же величине адсорбции давления различают-

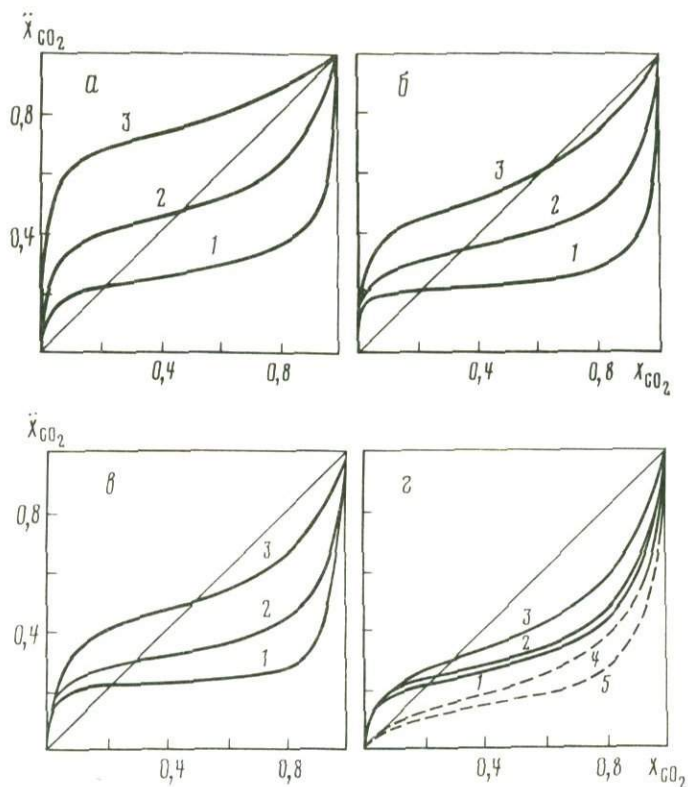


Рис. 4. Изотермы составов смеси $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ на цеолите (\bar{X}_{CO_2}) в зависимости от состава сосуществующего флюида в свободном объеме (X_{CO_2})
 а — 100 бар; б — 500 бар; в — 1000 бар; г — 5000 бар; 1 — 400°C ; 2 — 600°C ; 3 — 800°C ; 4 — политерма Mg-кордиерита-А [16]; 5 — политерма Mg-кордиерита-В [16]

ся на 2–4 порядка. Причиной такого несоответствия, вероятно, явилась непригодность зависимости θ от γ .

Значительное расхождение изотерм адсорбции при высоких температурах и давлениях правило линейности изостер в координатах $\lg P-1/T$. Изостеры, приведенные в работах [6, 15], были экстраполированы в область высоких температур и давлений. Изотермы, построенные по ним, приведены на рис. 3 сплошными линиями. В дальнейшем эти изотермы были использованы для расчета составов смеси на цеолите.

При расчете состава смеси мы исходили из предположения, что величина адсорбции каждого компонента есть функция его парциального давления в свободном объеме. Для выбранных значений парциальных давлений определяли молярные плотности воды и углекислоты сорбированной фазы и свободного объема. Молярную долю определяли как отношение молярной плотности углекислоты к сумме молярных плотностей H_2O и CO_2 . На рис. 4 показаны зависимости состава смеси на цеолите от X_{CO_2} в свободном объеме для различных температур и давлений. На рис. 4, г приведены данные [16] по взаимодействию смеси $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ с Mg-кордиеритом. Распределения воды и углекислоты на цеолите и кордиерите качественно хорошо согласуются между собой.

При полимолекулярной адсорбции сорбированная фаза напоминает по своим свойствам жидкость. Функция распределения плотности от расстояния до поверхности показана на рис. 5 [9]. Принято считать, что толщина такой жидкоподобной пленки составляет 3 молекулярных слоя, хотя некоторые рассматривают 4 и более слоя [18]. Так как нас интересует надкритическая область существования растворов ($T \geq 400^\circ\text{C}$, P до 5 кбар), мы сделали допущение, что толщина сорбированной пленки воды и CO_2 равна $12,5\text{\AA}$, т. е. 3–4 молекулярным слоям. Тогда пора размером 25\AA будет полностью

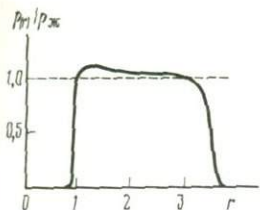
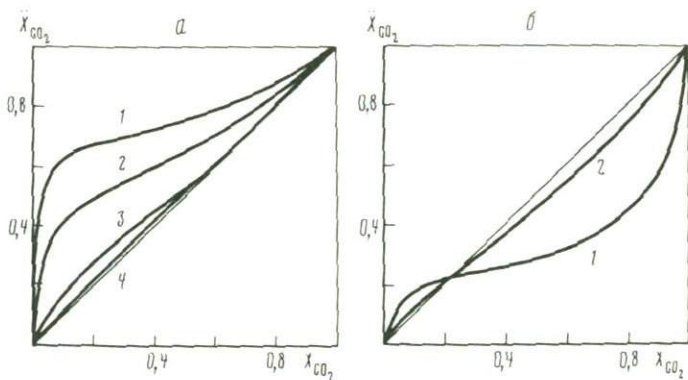


Рис. 5. Зависимость приведенной плотности от относительного расстояния до поверхности [9]

Рис. 6. Изотермы составов смеси $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ на цеолите (\dot{X}_{CO_2}) в зависимости от состава сосуществующего флюида в свободном объеме (X_{CO_2}) для разных размеров пор
 а — 100 бар, 400° С; б — 5000 бар, 400° С; ширина щели, А: 1 — 25, 2 — 250, 3 — 2500, 4 — 25 000



состоять из сорбированной фазы. По мере увеличения расстояния между границами поры валовой состав флюида в порах будет стремиться к составу флюида в свободном объеме. При расчете валового состава флюида мы считали, что плотность в пределах адсорбированного слоя постоянна; вне пределов слоя она соответствует парциальной плотности компонента в свободном объеме. Результаты расчетов в виде зависимостей \dot{X}_{CO_2} от X_{CO_2} для щелевидных пор бесконечной протяженности при $2\delta_s$, равных 25, 250, 2500 и 25000 Å, показаны на рис. 6. Изменение конфигурации пор будет приводить к изменению соотношений между объемом сорбированной фазы и свободным пространством поры. Простым расчетом установлено, что в цилиндрических порах зависимость $\dot{X}_{\text{CO}_2}-X_{\text{CO}_2}$ будет выполняться при размерах диаметра, в 2 раза больших размера ширины щели; для замкнутых полостей сферической формы — при диаметрах в 3 раза больших ширины щели.

ИНТЕРПРЕТАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследования минеральных равновесий по традиционным методикам проводятся с синтезированным или природным материалом, измельченным до определенной величины. Независимо от того, какова пористость реагирующей навески, полагается, что в реакции участвовал раствор исходной концентрации.

Если сделать допущение, что поры горных пород способны взаимодействовать с флюидом подобно цеолиту, то зависимость между составом флюида в порах и свободном объеме (см. рис. 4, 6) нужно интерпретировать следующим образом. Пусть равновесие в эксперименте достигнуто при $P = 1$ кбар и $T = 400^\circ \text{C}$ с составом флюида в ампуле $X_{\text{CO}_2} = 0,9$. Тогда следует считать, что в поровом пространстве навески в момент реакции состав флюида был равен $X_{\text{CO}_2} = 0,35$, если размер пор 25 Å. При параметрах эксперимента 1 кбар, 800° С и $X_{\text{CO}_2} = 0,05$ концентрация в порах — $X_{\text{CO}_2} = 0,3$ (при $2\delta_s = 25 \text{ Å}$). Если размеры пор будут больше 25 Å, то разница между валовым составом флюида в порах и составом флюида в ампуле будет меньше. При давлениях 100 бар она не будет превышать 0,5% при $2\delta_s = 25\ 000 \text{ Å}$ (2,5 мкм); при $P = 5$ кбар — 2500 Å. Если при тех же $P-T$ параметрах опыта в минералах образуются газово-жидкие включения, то аналогичное несоответствие между составом флюида включений и раствора, участвовавшего в реакции, будет наблюдаться в вакуолях цилиндрической формы диаметром 50 Å, а сферической формы — 75 Å.

Таким образом, при интерпретации экспериментальных данных по фазовым равновесиям при температурах 400–800° С и давлениях 100–5000 бар необходимо корректировать состав сложного флюида при предполагаемых размерах пор породы меньше 2 мкм при давлениях 100–500 бар и 2–0,2 мкм при $P = 500\text{--}5000$ бар. Поверхностное взаимодействие может привести к несоответствию составов газово-жидких включений и исходного раствора при размерах включений менее ~7,5 мкм.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Балашов В.Н., Зарайский Г.П.* Экспериментальное и теоретическое исследование процесса разуплотнения горных пород при нагревании. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1982, вып. 10, с. 69—109.
2. *Беринг Б.П., Серпинский В.В.* Теория адсорбционного равновесия, основанная на термодинамике вакансионных растворов. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1974, № 11, с. 2427—2440.
3. *Беринг Б.П., Серпинский В.В.* Дальнейшее развитие осмотической теории адсорбционного равновесия. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1978, № 8, с. 1732—1739.
4. *Булах А.Г., Булах К.Г.* Физико-химические свойства минералов и компонентов гидротермальных растворов. Л.: Недра, 1978. 168 с.
5. *Витовтова В.М., Шмонов В.М.* Проницаемость горных пород при давлениях до 2000 кг/см² и температурах до 600° С. — Докл. АН СССР, 1982, 266, № 5, с. 1244—1248.
6. *Жуков В.В.* Адсорбция двуокиси углерода на цеолитах NaX: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: ИФХ АН СССР, 1971. 121 с.
7. *Пэк А.А.* О динамике ювенильных растворов. М.: Наука, 1968. 148 с.
8. *Серпинский В.В., Якубов Т.С.* Современное состояние осмотической теории адсорбции. — В кн.: Адсорбция в микропорах. М.: Наука, 1983, с. 46—55.
9. *Стил У.* Уравнение состояния адсорбированного вещества. — В кн.: Межфазовая граница газ—твердое тело. М.: Мир, 1970, с. 260—315.
10. *Фомкин А.А., Селиверстова И.И., Серпинский В.В., Беринг Б.П.* Физическая адсорбция газов на цеолитах в широком интервале температур и давлений. — В кн.: Адсорбенты, их получение, свойства и применение. Л.: Наука, 1978, с. 109—112.
11. *Шмонов В.М., Чернышов В.М.* Установка с неравным давлением на флюид и на твердые фазы. — В кн.: Проблемы эксперимента в твердофазовой и гидротермальной аппаратуре высокого давления. М.: Наука, 1982, с. 124—128.
12. *Шмулович К.И., Шмонов В.М.* Таблицы термодинамических свойств газов и жидкостей: Двуокись углерода. М.: Стандартгиз, 1978. Вып. 3. 168 с.
13. *Burnham C.W., Holloway J.R., Davis N.F.* Thermodynamic properties of water to 1000° C and 10 000 bars. — Geol. Soc. Amer. Spec. Pap., 1969, 132, p. 96.
14. *Brace W.F.* Permeability from Resistivity and Pore Shape. — J. Geoph. Res., 1977, 82, N 23, p. 3343—3349.
15. *Dubinín M.M., Kadlec O., Zukal A.* Adsorption of water on NaX zeolite. — Collect. Czechoslov. Chem. Commun., 1966, 31, p. 406—414.
16. *Johannes W., Schreyer W.* Experimental introduction of CO₂ and H₂O into Mg-cordierite. — Amer. J. Sci., 1981, 281, N 3, p. 299—317.
17. *Klinkenberg L.J.* The permeability of porous media to liquids and gases. 1941. 153 p. (Amer. Petrol. Inst. Drill. and Product. Pract.; Vol. 200).
18. *Megen W., Snook I.K.* Physical adsorption of gases at high pressure: The critical region. — Mol. Phys., 1982, 45, N 3, p. 629—639.
19. *Scott D.S., Dullien F.A.L.* The flow of rarefied gases. — Amer. Inst. Chem. Eng. J., 1962, 8, N 3, p. 293—297.

УДК 553.22:550.89

Г.П. ЗАРАЙСКИЙ, Е.В. РЯДЧИКОВА, Ю.Б. ШАПОВАЛОВ

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ НАТРИЕВОГО МЕТАСОМАТОЗА ГРАНОДИОРИТА

Термин "натриевый метасоматоз" мы используем в собирательном смысле для обозначения различных метасоматических процессов, сопровождающихся образованием Na-содержащих минералов, таких как альбит, парагонит, нефелин, канкринит, содалит, анальцит, натролит, эгирин, рибекит, другие щелочные пироксены и амфиболы. Натриевый метасоматоз часто характеризуется щелочной спецификой, причем фации максимальной щелочности связаны с магматизмом щелочной и щелочно-ультраосновной магматических формаций (фенитизация, нефелинизация, содалитизация, канкринитизация, эгиринизация и др.). Однако наиболее широко распространенный процесс натриевого метасоматоза — альбитизация, очевидно, может протекать не только в щелочных, но и в нейтральных и даже в кислых условиях. Альбит и парагонит являются характерными минералами метасоматических колонок кислотного выщелачивания, входят в состав минеральных парагенезисов передовых, средних, а иногда и тыловых зон кварц-полевошпатовых метасоматитов, грейзенов, пропилитов, березитов, кварц-

серпичитовых, кварц-турмалиновых метасоматитов и других типичных производных кислотного метасоматоза.

Нами предпринята попытка экспериментального исследования натриевого метасоматоза с помощью прямого физического (аналогового) моделирования в широком диапазоне изменения кислотности—щелочности среды и температуры. Цель работы состояла в экспериментальном воспроизведении широкого спектра натриевых метасоматитов, сопоставлении их с природными, установлении параметров образования и границы перехода от щелочного метасоматоза к кислотному в условиях единой натриевой специфики растворов.

Экспериментальные работы по воспроизведению натриевого метасоматоза довольно многочисленны [22, 2, 47, 2, 18, 5, 48, 1, 19, 3, 31]. Однако они не позволяют ответить на поставленные вопросы, так как задачи, решавшиеся исследователями, были различные, исходные породы, растворы и методики — весьма разнообразны, а результаты не всегда приложимы к природным процессам.

Методика эксперимента. Эксперименты проводили по методу непосредственного моделирования диффузионной метасоматической зональности, развиваемому нами в течение ряда лет [18—20 и др.].

Исходной породой во всех опытах служил гранодиорит (Средняя Азия, месторождение Майхура), измельченный в порошок крупностью менее 0,1 мм и запрессованный в открытую платиновую пробирку диаметром 5 мм и длиной 50 мм. Минеральный состав (в об.%)¹: *Кв* — 23,5; *Пл* — 45,9; *Кпш* — 15,0; *Бу* — 9,0; *Амф* — 4,6. В небольшом количестве (суммарно около 2%) присутствуют вторичные и акцессорные минералы: хлорит, мусковит, цоизит, пренит, апатит, сфен. Химический состав породы и отдельных минералов приведен в табл. 2.

Опыты проводили в автоклавах объемом 300 см³. Для предохранения от загрязнения тяжелыми металлами пробирки помещали в герметично закрытые "плавающие" вкладыши из титанового сплава ВТ-8 объемом 150 см³, куда заливали воздействующий раствор в соответствии с коэффициентом заполнения для данных *T—P* условий. Объем раствора примерно в 100 раз превышал объем твердой фазы в пробирке, что обеспечивало определенную буферную емкость системы по составу раствора, по крайней мере в отношении NaCl, концентрация которого во всех опытах была 1,0*м*. Для задания необходимого значения pH раствор 1,0*м* NaCl подкисляли добавлением HCl или подщелачивали NaOH. Отношения [NaCl]/[HCl] и [NaCl]/[NaOH] в разных опытах изменяли в пределах от 10⁵ до 10, что позволило охватить диапазон pH от 1,1 до 12,8. Несколько опытов проведено с кислородным буфером Ni/NiO, который помещали во вкладыш в перфорированной никелевой капсуле. Заметных различий в строении колонок и составе минералов в опытах с буфером и без него не было. Все опыты проведены при постоянном давлении $P_{H_2O} = 100 \pm 5$ МПа в температурном интервале 300—600°С. Точность задания, измерения и поддержания температуры составляла $\pm 5^\circ$ С.

После опыта пробирку разрезали без нарушения целостности столбика набивки, полученную зональную колонку изучали микроскопически под биноклем и в иммерсии. Из всех зон колонки брали пробы на рентгенофазовый (порошковый метод) и микрорентгеноспектральный химический (микрозонд) анализы. Анализ на микрорентгенофазовом анализаторе "Сателит" проводили с помощью кремний-литиевого полупроводникового детектора (ППД) при ускоряющем напряжении 15 кВ. Количественный расчет вели по методу ZAF. Точность определения составляла 5 отн.%. Важное преимущество анализа на ППД состоит в одновременности получения данных в одной точке по всем элементам, что особенно существенно при анализе мелкозернистого агрегата зерен различного состава, типичного для продуктов метасоматического замещения.

Результаты экспериментов. Условия опытов приведены в табл. 1. В двух последних столбцах таблицы указаны также минеральные парагенезисы тыловых зон колонок, непосредственно контактировавших с исходным раствором через открытое отверстие

¹ Приняты следующие условные обозначения минералов: *Аб* — альбит; *Амф* — амфибол ряда актинолита и роговой обманки; *Анд* — андалузит, *х-Анд* — х-андалузит; *Анц* — анальцит; *Бу* — биотит; *Дс* — диаспор; *Кв* — кварц; *Кл* — каолинит; *Клс* — кальсит; *Кпш* — калиевый полевой шпат; *Кр* — корунд; *Мс* — мусковит; *Неф* — нефелин; *Пл* — плагиоклаз; *Прг* — парагонит; *Прн* — пренит; *Прф* — пирофиллит; *Сод* — содалит; *Сфн* — сфен; *Хл* — хлорит; *Цзт* — цоизит; *Щам* — щелочной амфибол; *Эг* — эгирин; *Эг-Гед* — эгирин-геденбергит; *Эп* — эпидот.

Таблица 1

Условия проведения и результаты опытов по натриевому метасоматозу гранодиорита ($P_{\text{общ}} = 100 \text{ МПа}$)

№ опыта (колонки)	$T, ^\circ\text{C}$	Состав и концентрация раствора, моль/л			рН раствора		$\lg \frac{[\text{NaCl}]}{[\text{HCl}]}$ $\lg \frac{[\text{NaCl}]}{[\text{NaOH}]}$	Длительность опыта, ч	Минералы тыловых зон колонок	
		NaCl	HCl	NaOH	до опыта	после опыта			устойчивые	реликтовые
38	300	—	10^{-1}	—	1,11	2,65	—	338	<i>Кл, Хл</i>	<i>Кв</i>
504	300	1,0	10^{-2}	—	2,20	3,09	2,00	355	<i>Кл, Хл</i>	<i>Кв, (Пл)</i>
43	300	1,0	$5 \cdot 10^{-3}$	—	2,50	6,00	2,30	336	<i>Кл, Хл</i>	<i>Пл, Амф</i>
14*	300	1,0	10^{-3}	—	3,20	6,10	3,00	334	<i>Кл, Хл</i>	<i>Пл, Амф, (Кпш)</i>
15*	300	1,0	10^{-3}	—	3,20	5,60	3,00	767	<i>Кл, Хл</i>	<i>Пл, Амф, (Кпш)</i>
20	300	1,0	$1,5 \cdot 10^{-4}$	—	4,02	5,65	3,82	338	<i>Прг, Хл</i>	<i>Пл, Амф, (Кпш)</i>
64	300	1,0	$3 \cdot 10^{-5}$	—	4,73	—	4,52	336	<i>Аб, Хл, Цзт</i>	<i>Пл, Амф, Кпш</i>
36	300	1,0	—	—	7,00	7,50	—	336	<i>Аб, Амф, Хл, Цзт</i>	<i>Пл, Бу</i>
42	300	1,0	—	$2 \cdot 10^{-4}$	10,10	7,45	3,45	336	<i>Аб, Щам, Хл, Цзт</i>	<i>Пл, Амф, Бу</i>
53	300	1,0	—	$5 \cdot 10^{-4}$	10,50	9,35	3,30	332	<i>Аб, Щам, Хл, Цзт</i>	<i>Пл, Амф, Бу</i>
57	300	1,0	—	10^{-3}	10,80	9,15	3,00	335	<i>Анц, Щам, Хл, Цзт</i>	<i>Пл, Амф, Бу</i>
61	300	1,0	—	$5 \cdot 10^{-3}$	11,50	11,18	2,30	331	<i>Анц, Эг, Щам</i>	<i>Пл, Амф, (Бу)</i>
505	300	1,0	—	10^{-2}	11,80	11,26	2,00	353	<i>Анц, Эг, Щам</i>	<i>(Пл, Амф, Бу)</i>
56	300	1,0	—	10^{-1}	12,79	12,55	1,00	335	<i>Анц, Эг, Щам</i>	<i>Пл, Амф, Бу</i>
52	320	1,0	—	10^{-1}	12,79	11,87	1,00	332	<i>Анц, Эг, Щам</i>	<i>(Пл, Амф)</i>
58	330	1,0	—	$2 \cdot 10^{-2}$	12,10	11,40	1,70	333	<i>Анц, Эг, Щам</i>	<i>Амф, (Пл, Бу)</i>
509	350	—	$3 \cdot 10^{-1}$	—	0,67	0,80	—	334	<i>Прф</i>	<i>Кв</i>
45	350	1,0	—	—	7,00	5,80	—	336	<i>Аб, Амф, Хл, Цзт</i>	<i>Пл</i>
27	350	1,0	—	10^{-2}	11,80	6,65	2,00	336	<i>Анц, Эг, Щам</i>	<i>Амф, (Пл, Бу)</i>
65	360	1,0	$3 \cdot 10^{-4}$	—	3,72	6,35	3,52	326	<i>Аб, Хл, Цзт</i>	<i>(Пл, Амф)</i>
59	360	1,0	—	$3 \cdot 10^{-3}$	11,28	6,75	2,52	333	<i>Аб, Эг, Щам</i>	<i>Пл, Амф, (Бу)</i>
51	360	1,0	—	10^{-2}	11,80	8,20	2,00	332	<i>Аб, Эг, Щам</i>	<i>Пл, Амф, (Бу)</i>
48	370	1,0	—	$5 \cdot 10^{-4}$	10,28	5,60	3,30	394	<i>Аб, Щам, Хл, Цзт</i>	<i>Пл, Амф, (Бу)</i>
34	380	1,0	—	10^{-2}	11,80	8,90	2,00	768	<i>Аб, Эг, Щам</i>	<i>Пл, Амф, (Бу)</i>
37	400	—	10^{-1}	—	1,11	2,95	—	336	<i>Прф</i>	<i>Кв</i>
33	400	1,0	10^{-2}	—	2,20	5,80	2,00	768	<i>Прф, Хл</i>	<i>Пл, (Амф, Бу)</i>
25	400	1,0	10^{-3}	—	3,20	8,95	3,00	336	<i>Прг, Хл</i>	<i>Пл, (Амф, Бу)</i>
32	400	1,0	10^{-4}	—	4,20	4,65	4,00	336	<i>Аб, Щам, Эп, Хл</i>	<i>Пл, Амф</i>
35	400	1,0	—	—	7,00	6,22	—	336	<i>Аб, Щам, Эг, Хл</i>	<i>Пл, Амф</i>
68	400	1,0	—	10^{-5}	8,80	6,05	5,00	336	<i>Аб, Щам, Хл, Цзт</i>	<i>Пл, Амф, Бу</i>
41	400	1,0	—	$5 \cdot 10^{-4}$	10,50	6,00	3,30	332	<i>Аб, Эг, Щам</i>	<i>Пл, Амф, (Бу)</i>
26	400	1,0	—	10^{-3}	10,80	5,95	3,00	336	<i>Аб, Эг, Щам</i>	<i>Пл, Амф, (Бу)</i>
17	400	1,0	—	10^{-2}	11,80	10,03	2,00	336	<i>Аб, Эг, Щам</i>	<i>Пл, Амф, (Бу)</i>
69	400	1,0	—	$3 \cdot 10^{-2}$	12,28	12,18	1,52	336	<i>Сод, Эг, Щам</i>	<i>(Амф, Бу)</i>
60	400	1,0	—	$5 \cdot 10^{-2}$	12,49	12,40	1,30	331	<i>Сод, Эг, Щам</i>	<i>(Амф, Бу)</i>
29	400	1,0	—	10^{-1}	12,79	12,05	1,00	336	<i>Сод, Эг, Щам</i>	<i>(Амф)</i>
63	450	1,0	10^{-3}	—	3,20	4,87	3,00	408	<i>Аб, Хл, Цзт</i>	<i>Пл, Амф, (Бу)</i>
28	450	1,0	—	10^{-2}	11,80	6,05	2,00	336	<i>Аб, Эг, Щам</i>	<i>Пл, Амф, (Бу)</i>
30	480	1,0	—	10^{-2}	11,80	6,00	2,00	336	<i>Сод, Эг, Щам</i>	<i>Пл, Амф, (Бу)</i>
6	500	—	10^{-1}	—	1,11	1,70	—	346	<i>х-Анд</i>	<i>Нет</i>
66	500	1,0	10^{-1}	—	1,11	1,80	1,00	336	<i>х-Анд</i>	<i>„</i>
62	500	1,0	$2 \cdot 10^{-2}$	—	1,90	2,66	1,70	331	<i>х-Анд, Хл</i>	<i>Прг, Пл</i>

Таблица 1 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
501	500	1,0	10^{-2}	—	2,20	3,66	2,00	352	<i>x-Анд, Хл</i>	<i>Прг, Пл, (Амф)</i>
507*	500	1,0	$3 \cdot 10^{-3}$	—	2,72	5,48	2,52	384	<i>Прг, Хл</i>	<i>Пл, (Амф)</i>
13*	500	1,0	10^{-3}	—	3,20	5,92	3,00	332	<i>Аб, Амф, Хл, Цзт</i>	<i>Пл, (Бу)</i>
508*	500	1,0	$3 \cdot 10^{-4}$	—	3,72	Не изм.	3,52	336	<i>Аб, Амф, Хл, Цзт</i>	<i>Пл, Бу</i>
8	500	1,0	10^{-4}	—	4,20	6,72	4,00	336	<i>Аб, Амф, Хл, Цзт</i>	<i>Пл, Бу</i>
16*	500	1,0	10^{-4}	—	4,20	5,56	4,00	766	<i>Аб, Амф, Хл, Цзт</i>	<i>Пл, Бу</i>
7	500	1,0	—	—	7,00	6,40	—	343	<i>Аб, Щам, Хл, Цзт</i>	<i>Пл, Бу, Амф</i>
39	500	1,0	—	10^{-6}	7,81	4,75	6,00	336	<i>Аб, Щам, Хл, Цзт</i>	<i>Пл, Бу</i>
9	500	1,0	—	10^{-4}	9,80	6,86	4,00	336	<i>Аб, Щам, Хл, Цзт</i>	<i>Пл, Амф, (Бу)</i>
19	500	1,0	—	$2 \cdot 10^{-4}$	10,10	5,37	3,70	335	<i>Аб, Щам, Хл, Цзт</i>	<i>Пл, Амф, (Бу)</i>
40	500	1,0	—	$5 \cdot 10^{-4}$	10,50	5,65	3,30	334	<i>Аб, Эг, Щам</i>	<i>Пл, Амф, (Бу)</i>
12	500	1,0	—	10^{-3}	10,80	7,00	3,00	786	<i>Аб, Эг, Щам</i>	<i>Пл, Амф, (Бу)</i>
22	500	1,0	—	$5 \cdot 10^{-3}$	11,50	7,40	2,30	384	<i>Аб, Эг, Щам</i>	<i>Пл, Амф, (Бу)</i>
44	500	1,0	—	$5 \cdot 10^{-3}$	11,50	7,16	2,30	360	<i>Сод, Аб, Эг, Щам</i>	<i>Пл, Амф</i>
502	500	1,0	—	10^{-2}	11,80	6,33	2,00	350	<i>Сод, Эг, Щам</i>	<i>Пл, Амф</i>
67	500	1,0	—	10^{-1}	12,79	12,30	1,00	336	<i>Сод, Эг, Щам</i>	<i>Пл, Амф</i>
47	600	1,0	—	$3 \cdot 10^{-4}$	10,28	Не изм.	3,52	230	<i>Аб, Щам, Цзт</i>	<i>Пл, (Амф)</i>
54	600	1,0	—	$3 \cdot 10^{-4}$	10,28	3,20	3,52	160	<i>Аб, Щам, Хл, Цзт</i>	<i>Пл</i>
50	600	1,0	—	$6 \cdot 10^{-4}$	10,58	5,95	3,22	168	<i>Сод, Щам, Эг</i>	<i>Пл</i>
55	600	1,0	—	$6 \cdot 10^{-4}$	10,58	3,10	3,22	160	<i>Сод, Щам</i>	<i>Пл</i>
49	600	1,0	—	10^{-2}	11,80	6,50	2,00	168	<i>Сод, Эг, Щам</i>	<i>Пл, (Амф)</i>
21	500	10^{-1}	—	10^{-3}	10,80	7,25	2,00	333	<i>Неф, Щам, Эг</i>	<i>Пл, Амф</i>
24	500	10^{-2}	—	10^{-3}	10,80	4,80	1,00	346	<i>Аб, Щам, Эг</i>	<i>Пл, Амф, Бу</i>
5	500	—	—	10^{-1}	12,85	12,30	—	346	<i>Аб, Эг, Щам</i>	<i>Пл, Амф, Кпш</i>

*Опыты с кислородным буфером Ni/NiO.

пробирки. Как можно видеть, взаимодействие с раствором приводило к существенному изменению минерального состава гранодиорита. В табл. 1 выделены устойчивые и реликтовые минералы тыловых зон в конкретных условиях каждого эксперимента. Такое разделение проведено по данным иммерсионной микроскопии и определений на микрозонде. Оно может быть сделано достаточно уверенно на основании наблюдений за признаками роста или исчезновения минеральных индивидов: появлением новообразованных кристаллов, возникновением огранки, нарастанием кайм, замещением с периферии и по спайности, разложением с замещением тонкозернистым агрегатом, растворением, корродированием и т.п. Минералы, присутствующие в очень небольшом количестве (несколько процентов), заключены в скобки.

Степень изменения породы, как правило, усиливается с повышением температуры и с увеличением кислотной или щелочной агрессивности раствора.

СТРОЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ КОЛОНОК

На рис. 1 изображено строение основных типов экспериментальных колонок, полученных при температуре 300°C , в зависимости от pH исходного раствора. Стрелки показывают, с какой стороны в пробирку поступал раствор и исходное значение pH этого раствора, измеренное при комнатной температуре. Во всех опытах в закрытом конце пробирки сохранялся неизменный гранодиорит. Хорошо видно, что глубина обработки породы в пробирке наименьшая в нейтральном растворе $1,0M$ NaCl (оп. 36) и заметно возрастает с повышением как кислотности, так и щелочности раствора.

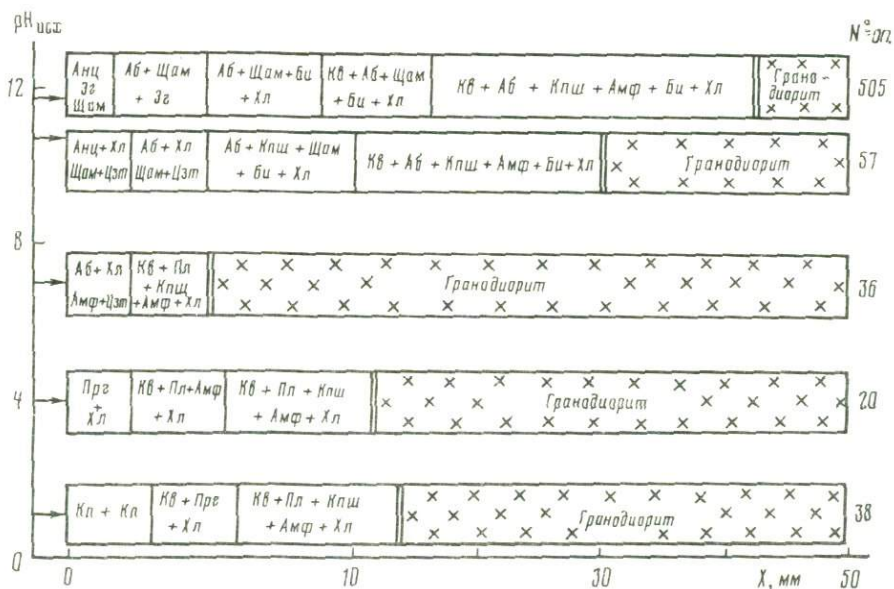


Рис. 1. Строение экспериментальных колонок натриевого метасоматоза гранодиорита при $T = 300$ °С в зависимости от исходного значения рН воздействующего раствора. Для удобства изображения масштаб тыловой части колонок увеличен в 2 раза; номера опытов — см. табл. 1

Строение всех колонок зональное, однако зональность различима невооруженным глазом только в опытах с сильнокислыми или сильнощелочными растворами. Так, например, в оп. 38 тыловая зона $Кл + Хл$ имеет совершенно белый цвет и резкую границу со следующей зеленовато-белой зоной, сложенной ассоциацией $Кв + Прг + Хл$, граница между парагонитовой зоной и зоной с полевыми шпатами также отчетливо выражена благодаря появлению амфибола и смене окраски на более темную серо-зеленую. Реликтовых минералов в этой колонке очень мало: в тыловой зоне, кроме $Кл$ и $Хл$, присутствует немного кварца со следами растворения, зона $Кв + Прг + Хл$ не содержит никаких других минералов, а в следующей зоне, помимо фаз, указанных на схеме, появляются редкие корродированные чешуйки биотита, явно реликтовые. В щелочных растворах темноцветные минералы присутствуют даже в самой тыловой зоне, поэтому колонка имеет однородную серо-зеленую окраску. Здесь структурно выделяется лишь анальцимовая зона (оп. 57, 505), имеющая равномерную кристаллически-зернистую структуру и резкую границу со следующей порошкообразной зоной.

Минералы исходного гранодиорита неустойчивы в условиях опытов. Обычно первым из них исчезает калиевый полевой шпат, полностью альбитизирующий уже в средних зонах колонок. При этом сохраняется неправильная оскользящая форма его первичных зерен. Остальные минералы ведут себя по-разному в зависимости от условий кислотности—щелочности среды. В опытах с кислыми растворами кварц остается даже в самой тыловой части колонки, хотя и обнаруживает признаки растворения. Амфибол, плагиоклаз и биотит полностью исчезают из тыловых зон и последовательно появляются по мере приближения к неизмененному гранодиориту, причем биотит наименее устойчив. При воздействии щелочных растворов происходит интенсивное и полное исчезновение кварца до глубины ~10 мм от открытого конца пробирки. Реликты исходного амфибола, биотита и плагиоклаза остаются даже в тыловых зонах, хотя все эти минералы определено неустойчивы: количество их уменьшается, а по сохранившимся зернам развиваются новообразованные щелочной амфибол, эгирин, альбит, анальцим. В нейтральном растворе 1,0 M NaCl (оп. 36) процесс преобразования гранита выражен относительно слабее, хотя и здесь в тыловой зоне совершенно отсутствуют кварц и калиевый полевой шпат, но сохраняются амфибол и хлорит, близкие по составу к исходным, частично альбитизированный и цоизитизированный плагиоклаз.

По составу новообразованных фаз экспериментальные колонки обнаруживают

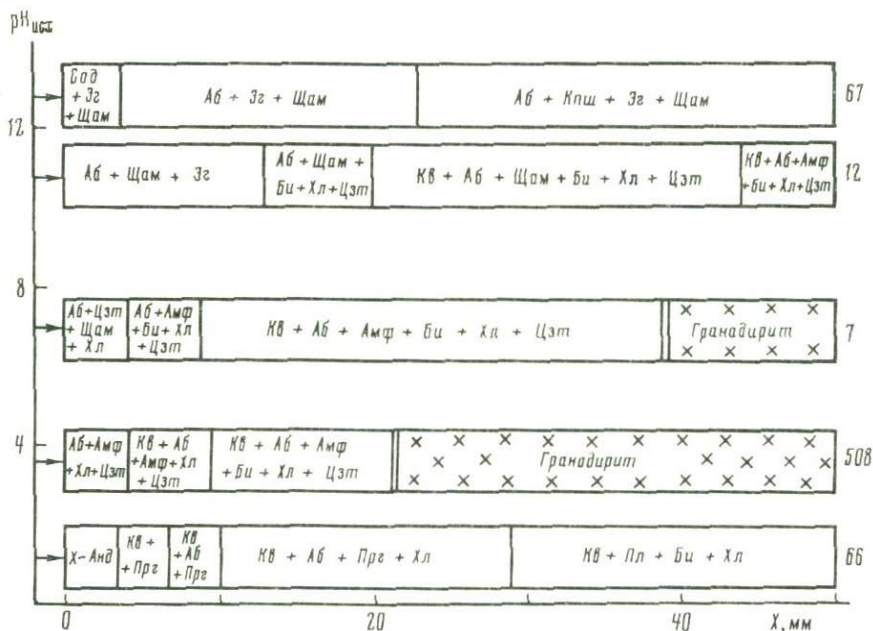


Рис. 2. Строение экспериментальных колонок натриевого метасоматоза гранодиорита при $T = 500^{\circ}\text{C}$ в зависимости от исходного значения рН воздействующего раствора

сильную зависимость от рН воздействующего раствора. В наиболее кислых условиях в тыловой зоне развиваются каолинит и хлорит, замещающие все первичные минералы гранодиорита. По мере приближения к нейтральным растворам каолинит сменяется парагонитом, а затем альбитом, хлорит при этом сохраняется, появляется цоизит, остается неизменным амфибол исходного гранодиорита. Дальнейшее увеличение щелочности приводит к возникновению щелочного амфибола, эгирина и анальцита.

С повышением температуры основные черты зонального строения экспериментальных колонок претерпевают незначительные изменения в близонейтральной области и более существенные — в кислых и щелочных условиях.

При температуре 500°C преобразование гранодиорита происходит более интенсивно, чем при 300°C , в большинстве опытов исходная порода изменена до дна пробирки (рис. 2). Примечательно, что в этих условиях воздействие нейтрального раствора $1,0\text{M NaCl}$ приводит к образованию щелочного амфибола (оп. 7). Несколько большую устойчивость приобретает биотит, хотя в самых тыловых парагенезисах всех колонок он нестабилен. В экспериментах с растворами высокой кислотности (оп. 6, 66) тыловая зона сложена мономинеральным х-андалузитом без реликтов каких-либо других минералов. Глубже по колонке х-Анд сменяется парагонитом, появляется кварц, затем последовательно альбит и хлорит. Сходно изменяется и состав тыловых зон соседних колонок по мере уменьшения кислотности раствора (см. табл. 1): в оп. 507 тыловая зона имеет состав $Прг + Хл$, в оп. 13, 508 и др. вместо парагонита появляется альбит. Такое подобие, несомненно, свидетельствует о постепенной нейтрализации кислого агрессивного раствора по мере проникновения его в глубь колонки и о достижении в зонах колонки состояния, близкого к локальному равновесию. Нейтральные и слабощелочные натриевые растворы при $T = 500^{\circ}\text{C}$ приводят к образованию альбита и щелочного амфибола в парагенезисе с хлоритом и цоизитом (оп. 7, 39, 9). С повышением щелочности появляется эгирин, а хлорит и цоизит исчезают (оп. 40, 12, 22). Наконец, в условиях высокой щелочности становится неустойчивым альбит, замещающийся содалитом (оп. 44, 502, 67). Щелочной амфибол и эгирин при этом сохраняются.

Состав новообразованных минералов, определенный на микрозонде, приведен в табл. 2, где в колонке 4 указано, по какому исходному минералу развивается новообразованный, если сохраняются реликты. Состав минералов, содержащих воду, пересчитан на теоретическую сумму безводной части, а всех остальных — приведен к 100%. В начале таблицы помещены результаты валового химического анализа гранодиорита и анализов исходных породообразующих минералов. На рис. 3 представлены зарисовки некоторых проанализированных зерен под микроскопом микрозонда и показано расположение точек анализов с номерами, соответствующими табл. 2.

х-Андалузит возникает в тыловых зонах колонок при $T = 500^\circ\text{C}$ в опытах с отношением $m \text{NaCl}/m \text{HCl}$ ниже 300. Он образует звездчатые или решетчатые сростания призматических кристалликов размерами 1×10 мкм. В условиях максимальной кислотности (оп. 6, 66) образуется мономинеральная тыловая зона, в которой *х-Анд* замещает все минералы гранодиорита с сохранением иногда только контуров зерен. В других случаях остаются реликты парагонита и альбитизированного плагиоклаза (оп. 62, 501). По оптическим свойствам и рентгеновским данным минерал близок к *х-Анд*, впервые подробно описанному С. Арамаки и Р. Роем [50]. Главные линии на рентгенограмме: 5,62 (100); 3,97 (92); 3,34 (76); 2,800 (100); 2,577 (27); 2,226 (48); 2,178 (24); 1,554 (24) (оп. 66). Однако по составу фаза оказалась существенно более глиноземистой, чем природный андалузит (см. табл. 2, оп. 6, 62, 501). Примеси Na, K, Ca, Ti, Fe незначительны, очевидно, связаны с неполным замещением. В табл. 2 анализы приведены к 100%. Если судить по дефициту исходной суммы, что очень приблизительно, минерал может содержать 5–6 мас.% воды. В таком случае его формула близка к $\text{SiO}_2 \cdot 2,5 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Сходство *х-андалузита* по величине отношения $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ с мультитом впервые установлено Г.Т. Остапенко и др. [38].

Андалузит образуется в некоторых опытах наряду с *х-Анд*, уступая ему количественно. Его состав и свойства аналогичны природному (см. табл. 2, оп. 6, ан. 11). Очевидно, *х-Анд* — метастабильная фаза, возникающая в силу кинетической предпочтительности.

Пирофиллит появляется в тыловых зонах вместо *х-Анд* в опытах с такой же кислотностью, но более низкой температурой. Он образует полные псевдоморфозы по чешуям биотита и мелкочешуйчатые агрегаты по другим минералам. Обычно содержит примеси Ti, Fe, Mg, Ca, Na, K до 0,2–0,5%. Более высокие содержания TiO_2 связаны с вростками рутила. Отношение $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 1 : 3,86$ несколько выше стехиометрического.

Каолинит сменяет пирофиллит в тыловых зонах колонок при 300°C . Он хорошо диагностируется оптически и по рентгеновским данным (оп. 381: 7,13 (88); 4,45 (92); 4,34 (60); 4,16 (38); 3,57 (100); 2,55 (50); 2,493 (45); 2,337 (33); 2,280 (60); 1,976; 1,657 (38); 1,487 (38). Определить состав каолинита на микрозонде не удалось из-за плохой полировки и тонких сростаний с хлоритом в агрегатных псевдоморфозах по другим минералам.

Парагонит совместно с хлоритом слагает тыловые зоны колонок, образованных в условиях умеренной кислотности, а также присутствует в средних зонах колонок, формирующихся при воздействии более кислых растворов. Обычно он кристаллизуется в виде чешуек размером около 0,02 мм, агрегат которых замещает полевые шпаты и биотит. Чешуйки парагонита чистые, хорошо индивидуализированные, выделяются яркими интерференционными окрасками. На рентгенограммах выражены типичные для парагонита рефлексы (оп. 66, средние зоны): 9,57 (27); 4,80 (22); 4,439 (66); 4,391 (66); 3,197 (100); 2,531 (53); 2,414 (17); 2,370 (11); 2,100 (12); 1,918 (18); 1,482 (35). Однако единственный анализ индивидуальный чешуйки (оп. 20, ан. 7) обнаружил присутствие CaO примерно в таком же мольном количестве, как и Na_2O .

Альбит — один из наиболее распространенных минералов колонок. Он образуется во всем исследованном диапазоне температур в интервале значений pH исходного раствора от 3 до 12. Альбит замещает *Кпш* и *Пл*, часто развивается по *Би*, реже по *Амф*. В свою очередь, альбит замещается в кислой области парагонитом, а в щелочной — анальцитом или содалитом. Наряду с псевдоморфозами и каймами вокруг зерен полевых шпатов он образует мелкие самостоятельные кристаллики с хорошей огранкой. На треугольной диаграмме составов (рис. 4) все анализы альбита из тыловых зон колонок (см. табл. 2) располагаются вблизи теоретического состава минерала. Некоторое отклонение от стехиометрии в сторону обогащения глиноземом по отношению к

Химический состав минералов тыловых зон экспериментальных колонок

№ опыта	№ анализа	Минералы		SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Cl	Сумма
		новообразованные	исходные											
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Минералы исходного гранодиорита														
Валовой состав породы				65,90	0,72	15,60	3,66	—	2,20	4,00	3,78	3,50	—	99,36
—		<i>Пл</i>		61,79	0,0	24,02	0,0	—	0,0	5,85	7,73	0,12	—	99,51
—		<i>Клш</i>		64,11	0,0	18,71	0,0	—	0,0	0,10	0,44	15,39	—	98,74
—		<i>Амф</i>		52,61	0,35	4,18	14,73	—	14,53	11,57	0,28	0,35	—	99,08
—		<i>Би</i>		39,04	2,44	16,45	19,80	—	11,92	0,06	0,0	9,31	—	99,46
Минералы тыловых зон экспериментальных колонок														
509	1	<i>Прф</i>	Нет	64,8	0,5	28,5	0,3	—	0,3	0,2	0,2	0,2	—	95,0
509	11	<i>Прф</i>	<i>Би</i>	62,2	3,4	27,9	0,5	—	0,4	0,3	0,2	0,2	—	95,1
6	3	<i>х-Анд</i>	—	19,0	0,0	81,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0
6	14	<i>х-Анд</i>	—	19,8	0,0	79,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,5	0,0	0,0	100,0
6	17	<i>х-Анд</i>	—	18,8	0,0	80,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,6	0,0	0,5	100,0
6	26	<i>х-Анд</i>	—	18,8	0,0	79,8	0,0	0,0	0,0	0,1	0,8	0,0	0,4	99,9
6	11	<i>Анд</i>	—	35,3	0,2	64,0	0,0	0,0	0,0	0,3	0,0	0,1	0,2	100,1
6	19	<i>Анд</i>	—	35,3	0,3	64,0	0,0	0,0	0,0	0,2	0,0	0,0	0,1	99,9
33	14	<i>Хл</i>	<i>Би</i>	30,3	0,7	16,2	23,2	0,4	14,4	0,2	0,0	1,7	0,0	87,1
62	8	<i>Хл</i>	<i>Би</i>	32,5	0,2	19,4	9,6	0,4	24,5	0,2	0,0	0,1	0,1	87,0
62	9	<i>х-Анд</i>	—	18,7	0,3	80,7	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	100,1
501	5	<i>х-Анд</i>	<i>Би</i>	20,3	0,8	73,6	0,0	0,9	0,0	1,6	1,9	0,8	0,0	99,9
501	8	<i>Хл</i>	<i>Би</i>	35,5	0,0	14,9	14,0	0,2	20,5	0,5	1,0	0,4	0,0	87,0
20	7	<i>Прг</i>	<i>Пл</i>	44,6	0,0	41,9	0,6	0,0	0,0	5,0	3,8	0,0	0,0	95,9
20	10	<i>Хл</i>	—	26,0	0,0	21,1	25,5	0,4	13,9	0,1	0,0	0,0	0,0	87,0
20	17	<i>Хл</i>	<i>Би</i>	27,2	0,2	19,7	24,7	0,4	14,7	0,1	0,0	0,0	0,0	87,0
20	4	<i>Прг+Хл</i>	<i>Би</i>	40,5	0,4	43,3	3,3	0,5	2,5	1,2	3,9	0,3	0,1	96,0
64	10	—	<i>Клш</i>	63,1	0,5	19,4	0,1	0,0	0,0	1,1	1,7	13,9	0,1	99,9
64	15	<i>Аб</i>	<i>Клш</i>	66,7	0,0	20,8	0,0	0,0	0,0	1,1	10,9	0,5	0,0	100,0
64	23	<i>Хл</i>	<i>Би</i>	26,5	0,3	17,3	25,7	1,0	14,6	1,2	0,0	0,6	0,1	87,0
64	3	<i>Хл+Аб</i>	<i>Би</i>	42,7	2,4	15,7	23,5	0,3	10,8	0,0	4,1	0,6	0,0	100,1
64	4	<i>Прн</i>	<i>Пл</i>	43,6	0,2	23,1	0,7	0,0	0,0	28,5	0,0	0,0	0,0	96,1
65	6	<i>Цзт</i>	<i>Пл</i>	37,8	0,0	33,6	0,8	0,2	0,0	25,4	0,0	0,0	0,1	97,9
65	7	<i>Аб+Цзт</i>	<i>Пл</i>	55,9	0,0	24,9	1,5	0,0	0,0	10,1	7,5	0,0	0,1	100,0
65	8	<i>Аб</i>	<i>Пл</i>	66,0	0,0	21,7	0,0	0,0	0,0	1,4	10,7	0,2	0,0	100,0

Таблица 2 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Минералы тыловых зон экспериментальных колонок														
65	10	Хл	Би	25,0	0,1	19,6	27,0	0,3	15,0	0,0	0,0	0,0	0,0	87,0
65	11	Хл	Би	26,3	0,0	18,6	24,0	0,9	17,1	0,0	0,0	0,0	0,0	86,9
65	27	Хл+Аб	Би	38,0	1,7	16,3	20,0	0,4	10,8	0,1	3,6	2,0	0,1	93,0
65	34	Хл	Би	24,2	1,6	15,4	23,2	2,1	17,8	2,4	0,0	0,2	0,2	87,1
36	12	Аб	Пл	67,2	0,0	20,5	0,0	0,0	0,0	1,3	10,9	0,0	0,0	99,9
36	7	Цэт	Пл	38,2	0,2	33,9	0,2	0,0	0,0	25,4	0,0	0,0	0,1	98,0
36	8	Цэт+Аб	Пл	45,9	0,0	30,6	0,3	0,0	0,0	19,1	2,9	0,0	0,3	99,1
36	3	Хл	Би	27,3	0,0	16,4	28,2	0,4	14,4	0,0	0,0	0,1	0,2	87,0
36	1	—	Амф	53,6	0,3	0,0	16,5	0,4	13,7	13,3	0,0	0,2	0,0	98,0
36	2	Амф	Амф	54,5	0,2	0,0	16,4	0,5	13,6	12,5	0,0	0,3	0,1	98,1
32	15	Аб	—	66,6	0,0	21,3	0,0	0,0	0,0	1,7	10,4	0,0	0,0	100,0
13	5	Аб	—	68,9	0,3	18,9	0,3	0,0	0,0	0,0	11,3	0,2	0,0	99,9
13	12	—	Амф	51,4	1,0	2,3	16,8	0,8	13,1	12,0	0,0	0,5	0,1	98,0
13	11	Амф	Амф	51,4	0,9	1,6	17,2	0,7	13,6	12,2	0,0	0,4	0,1	98,1
16	40	—	Би	38,3	2,9	14,0	16,8	1,6	11,8	1,3	0,0	9,3	—	96,0
16	41	Хл+Би	Би	43,9	1,5	15,0	8,3	1,0	16,7	1,3	0,0	4,3	—	92,0
16	42	Аб	Би	65,4	0,3	19,4	1,3	0,4	0,0	2,0	10,8	0,3	—	99,9
45	10	Прн	Пл	44,0	0,0	23,8	0,2	0,0	0,0	27,0	1,0	0,0	0,1	96,1
45	7	Аб+Прн	Пл	53,1	0,2	22,3	0,0	0,0	0,0	16,9	5,5	0,0	0,1	98,1
45	3	Амф	Амф	51,3	0,6	4,4	15,9	0,3	13,1	11,4	0,5	0,5	0,1	98,1
45	15	Хл+Би	Би	34,5	1,4	14,9	23,2	0,3	11,6	0,0	0,6	4,3	1,2	92,0
42	24	Аб	Нет	67,9	0,0	19,3	0,0	0,2	0,0	0,6	11,8	0,1	0,1	100,0
48	5	Аб	"	67,5	0,0	20,5	0,0	0,0	0,0	0,7	11,3	0,0	0,0	100,0
48	2	Щам+Хл+Аб	Би	40,4	2,2	16,7	15,1	0,2	14,9	0,1	4,1	0,6	1,0	95,1
48	12	Щам+Хл+Аб	Би	39,5	2,9	16,4	16,2	0,0	12,9	0,1	6,1	0,1	0,8	95,0
35	7	Аб	Пл	65,1	0,1	21,1	0,0	0,1	0,0	2,0	11,3	0,1	0,1	99,9
35	14	Аб	Нет	68,7	0,0	19,3	0,1	0,0	0,0	0,1	11,8	0,0	0,0	100,0
35	3	Щам	Амф	52,4	0,4	2,5	16,6	0,8	8,5	13,4	3,2	0,1	0,1	98,0
35	1	Сфн	Сфн	30,2	39,2	2,0	0,6	0,0	0,0	27,9	0,0	0,1	0,0	100,0
39	5	Щам	Амф	56,1	0,6	5,5	11,2	0,5	12,4	10,0	1,5	0,2	0,0	98,0
47	2	Щам	Амф	56,4	1,7	1,7	12,1	0,4	14,4	6,9	4,0	0,3	0,1	98,0
19	7	Щам+Хл	Би	38,7	3,4	15,7	19,1	0,2	10,8	0,0	5,4	1,5	0,2	95,0
51	1	Аб	Нет	68,1	0,3	19,1	0,0	0,0	0,0	0,9	10,8	0,7	0,0	99,0
51	3	Щам	Би	39,1	2,1	15,7	21,3	0,1	11,1	0,0	6,4	2,2	0,0	98,0
51	6	Щам	Би	40,2	2,9	15,9	21,2	0,3	9,9	0,2	4,6	2,7	0,0	97,9
51	9	Эг-Гед	Амф	54,4	1,2	5,4	12,9	0,4	3,7	18,0	3,9	0,0	0,1	100,0

41	4	Эг-Гед	Амф	51,7	2,1	0,6	15,9	2,0	7,7	16,0	4,0	0,0	0,0	100,0
41	9	Щам+Бу	Бу	40,1	2,5	15,6	21,7	0,4	11,0	0,2	4,4	2,0	0,1	98,0
41	11	Щам	Бу	52,8	1,2	5,6	7,8	0,0	17,4	8,9	3,0	0,8	0,5	98,0
41	13	Щам	Бу	43,3	1,8	11,7	17,9	0,3	15,3	0,3	5,8	1,2	0,4	98,0
40	16	—	Амф	55,5	0,6	0,0	15,8	0,7	13,0	12,1	0,0	0,2	0,1	98,0
40	17	Щам	Амф	55,3	0,7	0,0	20,8	2,7	9,0	5,7	3,1	0,1	0,6	98,0
12	3	—	Амф	54,4	0,3	2,7	14,2	0,5	13,1	12,5	0,3	0,0	0,0	98,0
12	10	Щам	Амф	50,6	1,0	6,5	19,5	0,3	7,9	8,4	3,8	0,0	0,1	98,1
12	13	Эг-Гед	Амф	55,5	1,3	3,0	16,4	0,6	9,0	8,2	5,7	0,1	0,1	99,9
12	9	Аб	Амф	68,3	0,3	19,4	0,3	0,0	0,0	0,2	11,2	0,1	0,1	99,9
22	43	Щам	Амф	49,3	0,9	8,2	9,4	1,2	16,3	7,8	4,6	0,3	—	98,0
44	5	Эг	Нет	54,4	1,3	0,0	19,4	0,6	3,6	8,7	11,5	0,2	0,3	100,0
57	4	Анци	"	55,1	0,0	22,7	0,2	0,0	0,0	0,2	13,8	0,0	0,0	92,0
57	6	Анци	"	55,0	0,0	23,5	0,0	0,0	0,0	0,3	13,2	0,0	0,0	92,0
57	9	Хл+Щам	Бу	35,7	0,3	17,1	21,8	0,7	14,5	0,5	1,8	2,4	0,2	92,0
57	1	Плн	Пл	44,0	0,0	24,0	0,2	0,1	0,0	25,6	2,0	0,0	0,0	95,9
61	1	Анци	Бу	56,2	0,2	21,8	0,6	0,0	0,0	0,1	13,0	0,1	0,0	92,0
61	7	Эг-Гед	Амф	52,4	1,5	1,2	17,3	1,1	6,4	12,6	7,3	0,0	0,2	100,0
56	11	Эг	Амф	54,7	2,8	0,9	22,2	0,3	3,5	5,1	10,5	0,1	0,0	100,0
52	9	Эг	Амф	56,2	1,8	2,4	17,4	0,5	6,0	7,2	8,4	0,0	0,1	100,0
52	10	Анци	Пл	54,8	0,0	23,0	0,3	0,0	0,0	0,6	13,2	0,0	0,0	91,9
27	8	Анци	Пл	56,5	0,0	22,3	0,2	0,0	0,0	0,3	12,6	0,2	0,0	92,1
27	9	Анци	Пл	58,5	0,0	22,0	0,0	0,0	0,0	0,3	11,2	0,0	0,0	92,0
29	8	Сод	Нет	38,0	0,3	32,8	0,0	0,1	0,0	0,0	21,8	0,0	7,0	100,0
29	14	Эг	Амф	55,3	4,0	0,4	20,2	0,7	5,0	4,1	10,4	0,0	—	100,1
502	2	Сод	Нет	34,6	0,0	31,7	0,0	0,0	0,0	0,1	26,6	0,0	7,0	100,0
502	10	Щам	Бу	39,6	2,4	15,6	20,0	0,7	10,9	0,3	6,8	1,6	0,1	98,0
502	12	Сод	Нет	35,2	0,0	31,7	0,0	0,0	0,0	0,0	26,3	0,0	6,8	100,0
55	1	Сод	Пл	37,0	0,4	30,2	0,0	0,0	0,0	0,4	25,3	0,0	6,7	100,0
55	2	Сод	Пл	36,8	0,0	30,8	0,0	0,0	0,0	0,0	25,7	0,0	6,8	100,1
55	7	Щам+Кр (?)	Бу	41,2	2,8	16,8	19,9	0,0	10,4	0,0	6,1	0,8	0,0	98,0
55	12	Кр	Бу	0,0	0,2	97,6	0,2	0,0	0,7	0,5	0,7	0,0	0,0	99,9
55	17	Щам+Кр (?)	Бу	39,3	2,7	18,7	16,3	0,2	12,8	0,3	6,8	0,8	0,1	98,0
49	1	Сод+Пл	Пл	35,3	0,0	28,0	0,4	0,0	0,0	7,7	22,4	0,2	6,0	100,0
49	3	Сод	Пл	37,0	0,0	29,4	0,3	0,0	0,0	0,0	27,1	0,0	6,2	100,0
49	4	Сод	Нет	37,2	0,2	29,7	0,2	0,0	0,0	0,0	26,3	0,0	6,3	99,9
49	8	Эг-Гед	Амф	53,8	0,6	0,0	19,0	0,4	5,2	14,5	6,2	0,2	0,1	100,0
49	7	—	Амф	54,2	1,1	0,0	17,4	0,8	11,5	12,1	0,0	0,7	0,2	98,0
5	8	Эг	—	54,1	6,0	0,1	23,0	0,6	2,1	2,4	11,7	0,0	0,0	100,0
5	23	Эг	Амф	54,0	5,8	0,3	25,3	0,6	1,0	1,3	11,7	0,0	0,0	100,0



Рис. 3. Характер развития новообразованных минералов и расположение точек анализа состава на микрозонде. Зарисовка под микроскопом

кремнезему наблюдается в наиболее кислых условиях (оп. 64, 65, 32). В нейтральной и щелочной среде образуется альбит с составом, наиболее близким к теоретическому. Так, например, альбит из тыловой зоны оп. 35 (ан. 14) имеет формулу $(\text{Na}_{1,00}\text{Ca}_{0,01})_{1,01} \cdot \text{Al}_{0,99}\text{Si}_{3,00}\text{O}_{8,00}$. В других случаях обычно присутствие примесей CaO (0,1–2,0 мас.%) и K_2O (0,1–0,7 мас.%).

Анальцит появляется в тыловых зонах колонок в области температур ниже 400°C при воздействии щелочных растворов с исходным значением pH выше $10 \left(\lg \frac{m \text{ NaCl}}{m \text{ NaOH}} < 3,3 \right)$. Иногда он присутствует в средних зонах колонок, тыловая часть которых сложена содалитом (оп. 29). Анальцит образует прозрачные округло-многогранные кристаллы размером 0,05–0,1 мм, слагающие от 50 до 80% зоны. Минерал полностью изотропный, имеет показатель преломления 1,485 (оп. 58). В центральной части зерен часто видны мутные скопления мельчайших иголок щелочного амфибола и эгирина, реже хлоритизированного биотита и альбита. Все проанализированные зерна анальцима

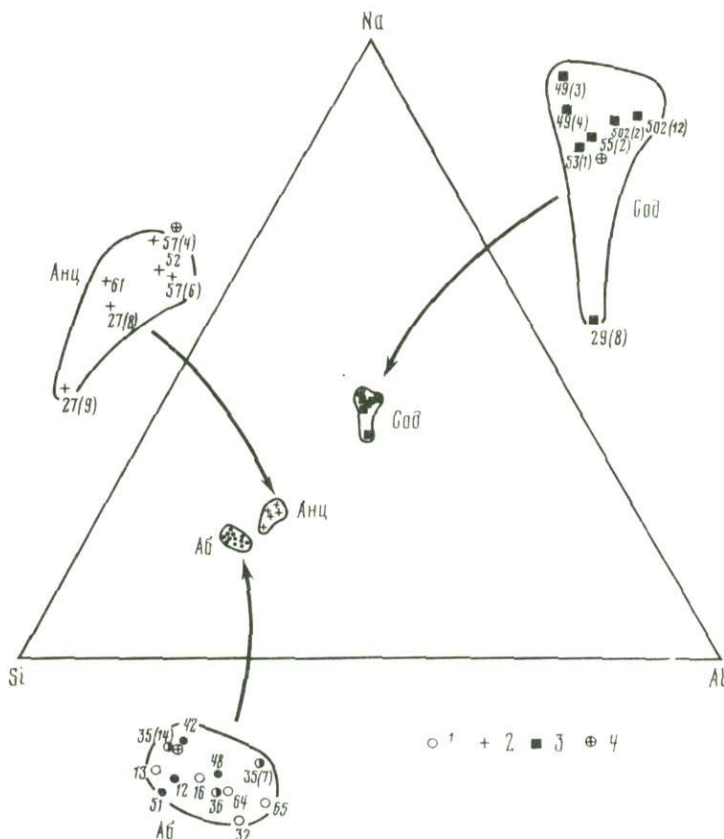


Рис. 4. Сопоставление составов новообразованных альбита, анальцима, содалита (в ат. %) 1 — альбит; 2 — анальцим; 3 — содалит; 4 — теоретические составы этих минералов; светлые, наполовину светлые и залитые значки — опыты соответственно в кислых, нейтральных и щелочных растворах; цифры — номера опытов и анализов (см. табл. 2)

имеют некоторый избыток SiO_2 по сравнению со стехиометрией $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, что, по-видимому, указывает на вхождение 5–20 мол.% альбитового минерала (см. рис. 4). Например, анальцим из оп. 52 имеет состав $(\text{Na}_{0,96}\text{Ca}_{0,02})_{0,98}\text{Al}_{1,00}\text{Si}_{2,05}\text{O}_{6,15} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. В одном случае (оп. 27, ан. 9) обнаружено более существенное отклонение — до 44%: $(\text{Na}_{0,91}\text{Ca}_{0,01})_{0,92}\text{Al}_{1,08}\text{Si}_{2,44}\text{O}_{6,97} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Этот анализ относится к краевой части крупного зерна анальцима (см. рис. 3). Примесь CaO и K_2O не превышает 0,01–0,02 форм. ед. Однозначной зависимости изменения состава анальцима от условий экспериментов не обнаружено. Рентгенограмма во всех случаях типична для этого минерала, наиболее интенсивные линии (оп. 58): 5,57 (70); 4,83 (13); 3,42 (100); 2,92 (80); 2,684 (18); 2,501 (17); 1,965 (10); 1,739 (28); 1,357 (9); 1,228 (7). Определение состава по положению рефлекса 639, $d = 1,228 \text{ \AA}$ [65] дает отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4,1$, которое близко к стехиометрическому и хорошо совпадает с данными микрозонда.

Содалит, как и анальцим, образуется при воздействии щелочных растворов, но при более высокой температуре и в общем случае в более щелочных условиях. В наших опытах он развивается по гранодиориту в температурном диапазоне 400–600°С при воздействии растворов 1M NaCl с добавлением NaOH в количестве не ниже соответственно $3 \cdot 10^{-2}$ и $6 \cdot 10^{-4} m$. Кристаллы содалита обычно более крупные, чем у анальцима (0,1–0,3 мм), и не всегда хорошо огранены. Они почти всегда содержат обильные, очень мелкие включения щелочного амфибола и эгирина, иногда образующие субпараллельные игольчатые и волокнистые прорастания. В тыловых зонах колонок содалит количественно резко преобладает. Его крупные кристаллы граничат друг с другом

и включают остальные минералы с образованием своеобразной пойкилитовой структуры.

Состав содалита отклоняется от стехиометрического в сторону некоторого обогащения натрием (см. рис. 3). В качестве примера приведем формулу содалита из оп. 502, ан. 2, полученную путем пересчета на 20 катионов: $(\text{Na}_{8,21}\text{Ca}_{0,02})_{8,23}\text{Al}_{5,95}\text{Si}_{5,83}\text{O}_{23,65} \cdot (\text{Cl}_{1,89}\text{OH}_{0,11})_{2,00}$. Единственным исключением является анализ из оп. 29, ан. 8, обнаруживающий дефицит натрия в 0,89 форм. ед.

Все проанализированные содалиты существенно хлористые, отношение $\text{Cl}/(\text{Cl} + \text{OH}) \cdot 100$ составляет от 85 до 100%. Устанавливающаяся обратная корреляция между избытком натрия и содержанием хлора позволяет предполагать, что избыточный натрий входит в содалит в форме NaOH . В отличие от альбита и анальцима в содалите не обнаружен калий, а эпизодическая примесь CaO не превышает 0,4 вес.%. По данным химического анализа после опыта (оп. 67), в растворе, находившемся в контакте с содалитовой зоной, концентрация натрия составляет 1,11 м, калия — $1,5 \cdot 10^{-2}$ м, а кальция — 10^{-4} м.

Содалит изотропный, по показателю преломления ($n = 1,483$) неотличим от анальцима. По рентгеновским данным обнаруживается возрастание некоторых межплоскостных расстояний с увеличением содержания натрия. Так, например, главные линии на рентгенограмме содалита из оп. 29 (дефицит натрия): 6,24 (33); 3,62 (100); 2,562 (22); 2,361 (38); 2,090 (80); 1,569 (9); 1,441 (22), а из оп. 49 (избыток натрия): 6,30 (95); 3,62 (100); 2,558 (23); 2,370 (14); 2,089 (45); 1,570 (21); 1,480 (11).

Хлорит так же обычен в экспериментальных колонках, как и альбит, встречается во всех зонах. В тыловой части колонок хлорит распространяется шире альбита в кислую область, ассоциируя с парагонитом, каолинитом, пирофиллитом, х-андалузитом, но он исчезает несколько раньше альбита с повышением щелочности, отсутствует в парагенезисах альбита с эгирином. Устанавливается некоторое сужение поля развития хлорита с повышением температуры, однако ограничения по температуре не обнаружено вплоть до 500°C . В условиях наших экспериментов хлорит предпочтительно образуется при воздействии нейтральных и слабокислых растворов и хуже при воздействии щелочных. Отмечается некоторое возрастание количества новообразованного хлорита с понижением температуры, хотя его общее содержание в зонах колонок всегда невелико (не более 10–15%). Чаще всего хлорит замещает биотит, реже развивается по амфиболу и плагиоклазу. Полные псевдоморфозы хлорита по биотиту с сохранением формы биотитовых чешуй образуются в кислых растворах. Железистость хлорита закономерно возрастает с понижением температуры и кислотности растворов (рис. 5). При 500°C в ассоциации с х-андалузитом (оп. 62, ан. 8) образуется маложелезистый диабантит, близкий к пеннину, имеющий железистость $\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Mg}) \cdot 100 = 18\%$: $(\text{Mg}_{3,64}\text{Ca}_{0,02} \cdot \text{Fe}_{0,80}\text{Mn}_{0,03}\text{Al}_{1,51})_{6,00}(\text{Si}_{3,24}\text{Al}_{0,76})_{4,00}\text{O}_{10}(\text{O}_{0,74}\text{OH}_{7,26})_{8,00}$. Хлорит из ассоциации с парагонитом (оп. 20, ан. 17), образованный при 300°C , отвечает по составу железистому пикнохлориту, $f = 48\%$: $(\text{Mg}_{2,35}\text{Ca}_{0,01}\text{Fe}_{2,21}\text{Mn}_{0,04}\text{Al}_{1,39})_{6,00}(\text{Si}_{2,91}\text{Al}_{1,09})_{4,00}\text{O}_{10}(\text{O}_{0,30} \cdot \text{OH}_{7,70})_{8,00}$. В нейтральных растворах при 300°C (оп. 36, ан. 3) развивается типичный брусвигит с $f = 53\%$: $(\text{Mg}_{2,33}\text{Fe}_{2,56}\text{Mn}_{0,04}\text{Al}_{1,07})_{6,00}(\text{Si}_{2,97}\text{Al}_{1,03})_{4,00}\text{O}_{10}(\text{OH})_8$. К сожалению, не удалось определить состав хлорита из опытов со щелочными растворами из-за его мелких размеров и тесных сростаний со щелочным амфиболом в агрегатных псевдоморфозах по биотиту. Замещения хлоритом амфибола или плагиоклаза в этих условиях не наблюдалось.

Цоизит (клиноцоизит?) выделяется в виде тонкозернистого землистого агрегата в контуре зерен альбитизированного плагиоклаза. При большом увеличении удается различить отдельные короткопризматические индивиды размером 0,001–0,005 мм, нередко ориентированные вдоль спайности плагиоклаза. На рентгенограммах цоизит не идентифицируется из-за малого количества и совпадения главных рефлексов с отражениями плагиоклаза, амфибола и других минералов. В единственном анализе (оп. 65, ан. 6) обнаруживается небольшой недостаток кремния и низкая железистость, составляющая всего 2%: $\text{Ca}_{2,06}(\text{Al}_{2,94}\text{Fe}_{0,05}\text{Mn}_{0,01})_{3,00}(\text{Si}_{2,87}\text{Al}_{0,06})_{2,93}(\text{O}_{11,78}\text{OH}_{0,22})_{12}\text{OH}$. Возможно, в других случаях железистость несколько выше (оп. 65, ан. 7), однако достоверные эпидоты не обнаружены. Количество цоизита в зонах колонок не превышает 5–10%.

Амфибол повсеместно присутствует в колонках, образованных в слабокислых, нейтральных и щелочных растворах, однако исчезает из тыловых зон раньше хлорита и

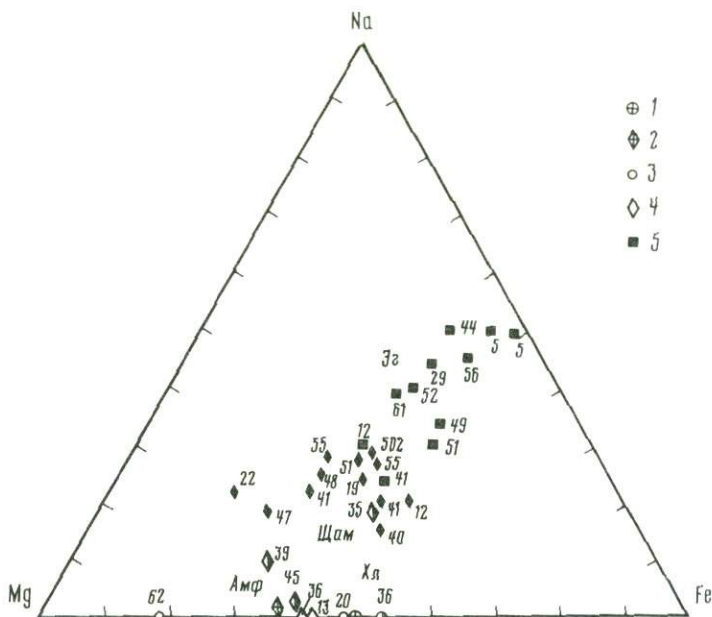


Рис. 5. Сопоставление составов исходных и новообразованных железо-магнезиальных минералов (в ат.%)

1 — биотит исходного гранодиорита; 2 — амфибол исходного гранодиорита; 3—5 — новообразованные: 3 — хлорит, 4 — амфибол, 5 — эггирин; остальные условные обозначения см. рис. 4

альбита при возрастании кислотности. В условиях экспериментов не обнаружено тенденции к исчезновению амфибола с понижением или повышением температуры в диапазоне 300—600°С, но установлено закономерное изменение состава при изменении кислотности—щелочности воздействующего раствора.

В слабокислых и нейтральных средах сохраняется исходный амфибол гранодиорита, почти не изменяющий своего состава и оптических свойств. Под микроскопом не видно никаких признаков его замещения или растворения. Призматические кристаллы амфибола имеют светлую желто-зеленую окраску, слабый плеохроизм, $n_x = 1,665$, $\Delta = 0,020 - 0,022$, положительное удлинение $Ng \Lambda c = 15^\circ$. По свойствам и составу, определенному на микрозонде (см. табл. 2), исходный амфибол и амфибол из оп. 13 (ан. 11), 36 (ан. 2), 45 (ан. 3) соответствуют актинолитовой роговой обманке [68]. Пересчет последнего анализа дает формулу $(Ca_{1,76} Na_{0,14} K_{0,09})_{1,99} (Fe_{1,36} Mg_{2,82} Mn_{0,04} Fe_{0,56} Ti_{0,06} Al_{0,16})_{5,00} (Si_{7,41} \cdot Al_{0,59})_{8,00} O_{22} (OH)_2$. Здесь и в других случаях часть Fe отнесена к трехвалентному для компенсации заряда анионов. При повышении кислотности раствора исходный амфибол иногда замещается хлоритом, но чаще растворяется, корродируется, расщепляясь на торцах или округляясь.

В нейтральных растворах NaCl при температурах 400°С и выше, а также во всей области щелочных растворов исходный амфибол неустойчив и замещается щелочным амфиболом. Замещение начинается с торцов зерен и под микроскопом проявляется в возникновении кайм волокнистого амфибола, имеющего, как и исходный, положительное удлинение, но несколько больший угол угасания $Ng \Lambda c = 20 - 25^\circ$. Окраска светло-зеленая, иногда наблюдается плеохроизм в светлых сине-зеленых тонах. Показатель преломления намного ниже, чем у исходного амфибола ($n_x = 1,65 - 1,66$). Редко образуются полные псевдоморфозы щелочного амфибола, обычно только каймы шириной 0,01—0,05 мм, а в центре сохраняется ядро амфибола исходного состава. Граница почти всегда резкая, но неровная, иногда подчеркивается темной изотропной зонкой размером 0,001—0,002 мм. На рентгенограммах присутствие щелочного амфибола регистрируется по проявлению характерных отражений 8,45; 3,14; 2,70 Å. Остальные рефлексы выражены слабо.

По составу новообразованный амфибол относится к группе натрий-кальциевых

амфиболов с невысоким содержанием глинозема и переменной железистостью ($f = 24 - 58\%$). Чаще всего он соответствует винчиту (например, оп. 47, ан. 2): $(Ca_{1,03}Na_{1,08} \cdot K_{0,05})_{2,16} (Fe_{0,75}^{2+}Mg_{3,01}Mn_{0,05}Fe_{0,69}^{3+}Al_{0,18}Ti_{0,18})_{4,84} (Si_{7,90}Al_{0,10})_{8,0}O_{22} (OH)_2$, в других случаях близок к эдениту (оп. 35, ан. 3): $(Ca_{2,01}Na_{0,90}K_{0,02})_{3,00} (Fe_{2,01}Mg_{1,83} \cdot Mn_{0,10}Ti_{0,04}Al_{0,02})_{5,00} (Si_{7,59}Al_{0,41})_{8,00}O_{22} (O_{0,55}OH_{1,45})_{2,00}$. Наиболее глиноземистые разновидности образуются в растворах высокой щелочности и соответствуют катафориту (оп. 22, ан. 43): $(Ca_{1,17}Na_{1,25}K_{0,05})_{2,47} (Mg_{3,40}Fe_{0,11}^{2+}Mn_{0,14}Fe_{0,99}^{3+}Al_{0,26}Ti_{0,10})_{5,00} (Si_{6,91} \cdot Al_{1,09})_{8,00}O_{22} (OH)_2$. Титанистость выше, чем у исходного амфибола, и возрастает с увеличением щелочности, достигая 0,18 форм. ед.

Иной облик и состав имеет щелочной амфибол, развивающийся по биотиту. Как правило, это агрегат очень мелких иголочек, испещряющих чешуи биотита по всему объему. При этом наряду со щелочным амфиболом в тонком агрегате, замещающем биотит, присутствуют зернышки альбита, чешуйки хлорита, а в более щелочных условиях — приматические кристаллы эгирина. Частично сохраняются и реликтовые участки биотита. Амфибол имеет малый угол угасания, положительное удлинение $Ng \wedge c = 5 - 10^\circ$. По составу он во всех случаях близок к глаукофану—кросситу. Амфибол почти не содержит кальция, отличается выдержанной высокой глиноземистостью, несколько повышающейся с температурой (оп. 55, ан. 7, 17). Пересчет обнаруживает избыток катионов группы Y и недостаток зарядов суммы катионов, из-за чего часть железа или даже все железо приходится считать трехвалентным. Вероятно, это связано с недостатком кремнезема в биотитовом субстрате. В качестве типичной формулы можно привести пересчет анализа щелочного амфибола из оп. 51, ан. 3: $(Na_{1,84}K_{0,55})_{2,39} (Mg_{2,45} \cdot Fe_{0,79}^{2+}Mn_{0,01}Fe_{1,59}^{3+}Al_{0,54}Ti_{0,23})_{5,61} (Si_{5,80}Al_{2,20})_{8,00}O_{22} (OH)_2$. Железистость амфибола образованного по биотиту, близка к 50% ($f = 41 - 52$), характерно повышенное содержание титана (0,23–0,37 форм. ед.).

На треугольной диаграмме составов в координатах Fe—Na—Mg (см. рис. 5) щелочные амфиболы тыловых зон экспериментальных колоннок занимают довольно широкое поле, размещаясь в нем без строгой закономерности. Все же улавливается общая тенденция возрастания содержания натрия с увеличением щелочности раствора и температуры. Железистость новообразованных амфиболов в целом несколько выше, чем у исходной актинолитовой роговой обманки, но не выше, чем у биотита исходного гранодиорита. Глиноземистость и титанистость заметно возрастают с увеличением щелочности растворов, а содержание кальция и кремния уменьшается.

Эгирин образуется при воздействии растворов повышенной щелочности с исходным значением $pH > 10$ и $lg (NaCl/NaOH) < 3,5$. Как правило, он развивается по зернам исходного амфибола, образуя характерные каймы замещения с торцов и по периферии (см. рис. 3). Обычная ширина эгириновой каймы 0,01–0,05 мм на торцах и 0,005–0,01 мм на боковых ограничениях зерен. Граница с амфиболом всегда очень резкая, часто прямолинейная, реже с заливами по спайности. Новообразованные кристаллы эгирина всегда ориентированы удлинением по спайности и на торцах оканчиваются пирамидками, образуя щетки. Присутствуют также самостоятельные кристаллики эгирина, имеющие размеры 0,003 × 0,01 мм и сигарообразную форму. Под микроскопом эгирин имеет светло-зеленую окраску, более крупные кристаллы иногда плеохроируют от желто-зеленого по Ng' до зелено-голубого по Np' . Он легко отличается от амфибола по отрицательному удлинению, более высокому показателю преломления ($n_p = 1,720 - 1,755$) и высокому двупреломлению. Угасание обычно прямое или очень близкое к прямому ($Np \wedge c = 0 - 4^\circ$).

В меньшем количестве эгирин развивается по биотиту, что наблюдается преимущественно в условиях высокой щелочности. Здесь он образует редкие мелкие кристаллики среди агрегата иголочек щелочного амфибола, зерен альбита, содалита или анальцима. Форма кристаллов короткостолбчатая, иногда близкая к изометричной.

Эгирин в экспериментальных колонках всегда находится в ассоциации со щелочным амфиболом, несколько преобладая в тыловых зонах и уступаая амфиболу количественно в средней части колонки. Как и амфибол, эгирин плохо регистрируется на рентгенограммах, его слабые рефлексы перекрываются отражениями других минералов, главным образом реликтового плагиоклаза.

По данным локального анализа на микрозонде, в составе эгирина всегда обнаруживается существенная примесь геденбергитовой и диопсидовой составляющих (10–

70 мол.%), уменьшающаяся с возрастанием щелочности раствора. Например, эгирин-геденберит из оп. 41, ан. 4, образовавшийся в условиях сравнительно низкой щелочности $\left(\lg \frac{m \text{ NaCl}}{m \text{ NaOH}} = 3,3 \right)$, имеет формулу $(\text{Ca}_{0,65} \text{Na}_{0,30})_{0,95} (\text{Mg}_{0,44} \text{Fe}_{0,27}^{2+} \text{Mn}_{0,06} \text{Fe}_{0,23}^{3+} \cdot \text{Ti}_{0,06})_{1,06} (\text{Si}_{1,96} \text{Al}_{0,03})_{1,99} \text{O}_{6,00}$. При воздействии растворов высокой щелочности в тыловых зонах образуются эгирины с содержанием 75–85% акмитовой молекулы, обладающие также высокой титанистостью (оп. 29, ан. 14): $(\text{Na}_{0,75} \text{Ca}_{0,16})_{0,91} (\text{Mg}_{0,28} \cdot \text{Fe}_{0,19}^{2+} \text{Mn}_{0,02} \text{Fe}_{0,43}^{3+} \text{Al}_{0,02} \text{Ti}_{0,11})_{1,05} \text{Si}_{2,04} \text{O}_{6,00}$. Максимальное содержание TiO_2 (5,8–6,0 вес.%) установлено в эгиринах оп. 5, ан. 8, проведенного в чистом 0,1*m* NaOH (без NaCl) с исходным значением pH 12,85: $(\text{Na}_{0,85} \text{Ca}_{0,10})_{0,95} (\text{Mg}_{0,11} \text{Fe}_{0,26}^{2+} \text{Mn}_{0,02} \text{Fe}_{0,46}^{3+} \cdot \text{Ti}_{0,17})_{1,02} (\text{Si}_{2,02} \text{Al}_{0,01})_{2,03} \text{O}_{6,00}$. Очевидно, при этих условиях титан поступал в раствор из материала вкладыша (сплав ВТ-8), о чем свидетельствует также появление порошкообразного налета кристалликов закалочного рутила на внутренней поверхности вкладыша в опытах с крайне щелочными растворами. Пересчеты анализов показывают, что титан закономерно входит в формулу эгирина и, по-видимому, локализуется в позиции M_1 . В сосуществующих щелочных амфиболах максимальное содержание TiO_2 не превышает 2,5–3,0 мас.%.

Железистость эгиринов изменяется в широких пределах – от 50 до 93% – и в целом обнаруживает закономерное возрастание с повышением щелочности растворов (см. рис. 5). Аналогичным образом изменяется натриевость эгирина.

Кроме охарактеризованных минералов, в экспериментальных колонках встречаются пренит, гематит, магнетит, рутил, сфен, апатит. Суммарное их содержание обычно не превышает 1–2%, из-за чего эти минералы отнесены к примесным и не включены в схемы строения колонок.

Апатит, сфен, рутил в основном унаследованы от исходного гранодиорита и сохраняют устойчивость в широком диапазоне изменения параметров экспериментов. Гематит и магнетит относятся к новообразованным минералам, обнаруживающим определенные закономерности появления. Мелкие (0,005–0,02 мм) гексагональные пластинки красно-бурого гематита выделяются по биотиту при 300°С в опытах с нейтральными растворами (оп. 36) и в диапазоне 300–400°С в условиях умеренной щелочности (оп. 42, 53, 57, 61, 34, 17). Мелкие черные кристаллики магнетита отмечаются примерно в этих же условиях щелочности, но при более высоких температурах 500–600°С (оп. 7, 19, 12, 22, 47, 50). В сильнощелочных растворах ($\text{pH}_{\text{исх}} > 11,5 - 12,0$) и во всей области кислых условий гематит и магнетит отсутствуют. По-видимому, в первом случае это связано с развитием высокожелезистого акмита, а во втором – с высокой растворимостью железа. В некоторых опытах с кислыми растворами отмечались закалочные охристые налеты гидроокислов железа (оп. 66, 64, 32, 25 и др.). Пренит обнаружен в тыловых зонах колонок 64, 45, 57, образованных в умеренно кислых и умеренно щелочных растворах при температурах ниже 400°С. Эпизодичность встречаемости и облик зерен позволяют полагать, что он унаследован от исходной породы. Не ясно, насколько отмеченные точки могут характеризовать поле устойчивости пренита в условиях экспериментов.

УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ОСНОВНЫХ ТИПОВ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ КОЛОНОК НАТРИЕВОГО МЕТАСОМАТОЗА

На рис. 6 в координатах температура–состав исходного раствора нанесены точки опытов и поля развития устойчивых парагенезисов тыловых зон экспериментальных колонок (см. табл. 1). Шкала абсцисс проградирована также в единицах pH исходного раствора, диаграмма при этом остается идентичной. Интересно, что попытка использовать для этой цели конечное значение pH закалочного раствора приводит к искажению картины, так как величина pH после опыта не обнаруживает однозначной корреляции с исходным составом раствора. Из табл. 1 видно, что только у сильнокислых и сильнощелочных растворов исходное и конечное значения pH близки, тогда как в широкой промежуточной области pH после опыта непропорционально, смещается в сторону нейтрального значения на 1–3 ед. в опытах до 400°С и на 1–5 ед. при более высоких температурах. При этом расположение экспериментальных точек, а иногда и их последовательность нарушаются. По-видимому, в силу нестабильного поведения закалочных хлоридных растворов многокомпонентного состава в околонеutralной области (4,5–

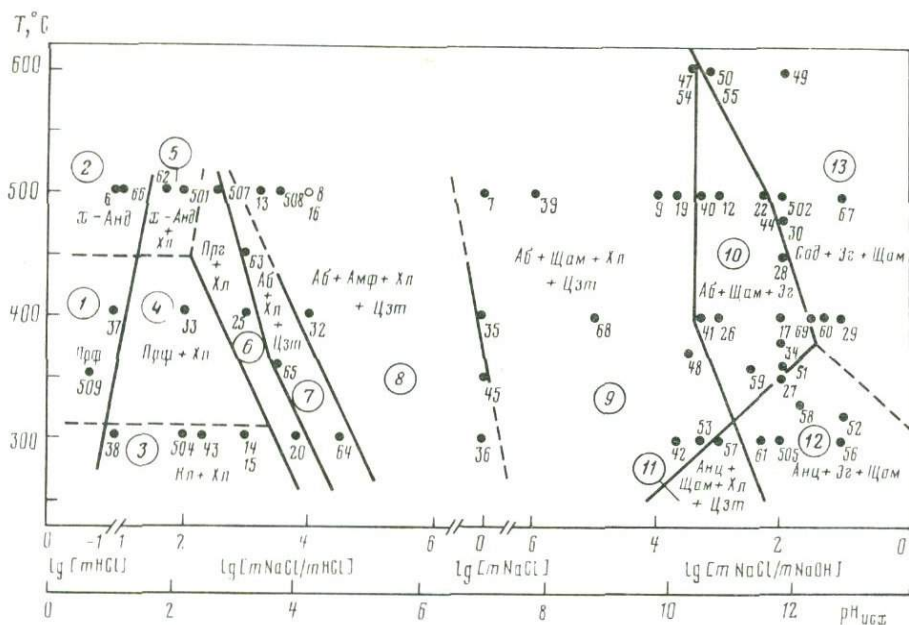


Рис. 6. Условия образования минеральных парагенезисов тыловых зон колонок натриевого метасоматоза гранодиорита в зависимости от температуры, состава и pH исходного раствора ($P = 100$ МПа, концентрация $\text{NaCl} = 1,0\text{м}$). Пунктиром проведены границы, недостаточно обеспеченные экспериментальными точками; 1–13 – номера полей с соответствующими парагенезисами

7,5 ед. pH) использовать измеренные конечные значения pH нельзя. Существенное изменение pH после опыта свидетельствует о том, что емкости раствора в этих случаях было недостаточно для поддержания заданного уровня кислотности—щелочности в течение эксперимента, и система, строго говоря, не может рассматриваться как открытая. Вместе с тем построение диаграммы в координатах состава или pH исходного раствора (см. рис. 6) вполне правомерно, оно отражает экспериментальный факт возникновения колонок определенного типа при воздействии растворов означенного состава с указанным исходным значением pH. Линиями на диаграмме разграничены поля развития обозначенных минеральных парагенезисов в тыловых зонах экспериментальных колонок. Всего выделяется 13 таких полей, соответствующих 13 типам экспериментальных колонок. Представление о строении колонок в целом может дать сравнение диаграммы рис. 6 с рис. 1 и 2, характеризующими ее два изотермических сечения в отношении главных типов метасоматической зональности.

Граничные линии на диаграмме рис. 6 соответствуют реакциям, приводящим к смене минеральных парагенезисов тыловых зон. Очевидно, представленная диаграмма не может быть отнесена к одной определенной системе, поскольку ее поля содержат различное число фаз и, следовательно, число инертных компонентов системы при этом изменяется. Максимальным числом фаз (четыре) обладают поля в центральной части диаграммы, соответствующие близнеитральному составу раствора. С повышением кислотности четырехфазовые поля последовательно сменяются трех-, двух- и однофазовыми. Последние характеризуют условия максимальной подвижности компонентов исходного гранодиорита (кроме глинозема). Повышение щелочности приводит к появлению лишь трехфазовых полей (инертными остаются Al, Fe, Mg). В пределах всей диаграммы неустойчив кварц, что связано с изначальной ненасыщенностью раствора кремнеземом.

В условиях высокой кислотности фемические компоненты гранодиорита переходят в раствор, кальций и калий замещаются натрием и компонентный состав тыловых зон может быть описан системой $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$. Расположение полей в левой, "кислотной", части диаграммы обнаруживает хорошее соответствие с известными диаграммами фазовых равновесий в указанной системе [63, 83, 75]. Так, например,

положение поля парагонита почти полностью совпадает с экспериментальными данными Дж. Хемли и др. [63, 72]. Выполненных экспериментов не хватает для точного проведения границ между полями *x-Анд*, *Прф* и *Кл* (такая задача не ставилась), однако расположение точек не противоречит известным данным по условиям стабильности этих минералов [24, 7, 43].

Поля 1 и 2 диаграммы рис. 6 соответствуют условиям крайнего кислотного метасоматоза, когда из породы вынесены все компоненты, кроме глинозема и некоторой части кремнезема, а тыловая зона сложена только одним пиррофиллитом или *x-андалузитом* (система $Al_2O_3-SiO_2-H_2O$). С уменьшением кислотной агрессивности раствора появляется хлорит, ассоциирующий с *Кл*, *Прф* или *x-Анд* в зависимости от температурных условий (поля 3–5). Поле парагонитовых метасоматитов (6) расположено в области умеренной кислотности растворов, имеет узкую конфигурацию и прослеживается по температуре в пределах всего изученного интервала от 300 до 500°С, смещаясь с температурой в сторону увеличения кислотности. Вся центральная часть диаграммы, охватывающая широкий диапазон кислотности–щелочности (от $pH_{исх}$ 2,6–4,2 до 10,6–12,3), характеризует область стабильности альбита. Здесь выделяется несколько полей и соответственно типов колоннок по характеру парагенезисов тыловых зон. Примечательно, что граница между парагенезисами “кислотного” и “щелочного” метасоматоза проходит примерно в центральной части области стабильности альбита и соответствует нейтральному раствору 1,0*m* NaCl. Наиболее чувствительным минералом-индикатором условий кислотности–щелочности среды оказывается амфибол. Исходная актинолитовая роговая обманка гранодиорита сохраняет устойчивость в слабокислых и нейтральных растворах (поле 8). При значениях pH ниже 4 амфибол исчезает, и здесь из темноцветных минералов с альбитом ассоциирует хлорит (поле 7). Повышение щелочности натриевого раствора приводит к замещению актинолитового амфибола щелочным типа винчита или эденита (поле 9).

Нашими экспериментами установлено, что воздействие нейтрального раствора 1,0*m* NaCl при 300 и 350°С не приводит к изменению состава исходного амфибола, а при 400 и 500°С вызывает его замещение щелочным амфиболом. Таким образом, один и тот же раствор по характеру воздействия на породу проявляется как нейтральный или слабокислый при относительно низких температурах и как щелочной – при более высоких.

Поле 10 соответствует наиболее щелочному парагенезису альбита со щелочным амфиболом и эгирином. Дальнейшее увеличение щелочности раствора приводит к появлению вместо альбита фельдшпатоидов – содалита при относительно высоких температурах (поле 13) и анальцима – при более низких (поле 12). Во всей этой области максимальной высокой щелочности устойчивыми остаются щелочной амфибол типа глаукофан-кроссита и эгирин. Довольно густая сеть экспериментальных точек в правой части диаграммы позволила провести достаточно однозначное разграничение полей. Следует отметить высокую надежность результатов в экспериментах с растворами высокой щелочности и узость интервалов неопределенности. Так, например, различие возникающих устойчивых парагенезисов хорошо фиксируется при разнице температур всего в 10°С (оп. 27 и 51) или изменении концентрации NaOH на $5 \cdot 10^{-4}$ *m* (оп. 19 и 40, 53 и 57). Неизученным осталось положение границы между содалитом и анальцимом (поля 13 и 12).

В наших опытах из-за нежелательности загрязнения веществом буфера не задавалась и не контролировалась фугитивность кислорода, играющая важную роль для равновесий минералов с переменной валентностью железа (*Би*, *Щам*, *Эг*). Границы полей, фиксирующиеся по смене темноцветных минералов, должны смещаться в зависимости от изменения этого параметра. Уровень фугитивности кислорода в условиях экспериментов может быть оценен лишь приблизительно. В щелочной области при температурах ниже 400°С он соответствовал условиям стабильности гематита (присутствие *Гем* в оп. 36, 42, 61, 34, 17 и др.), а выше 400°С – магнетита (оп. 7, 19, 22, 50 и др.). В экспериментах с кислыми растворами фугитивность кислорода, по-видимому, была близка к уровню буфера Ni/NiO, так как несколько контрольных опытов, проведенных с этим буфером (оп. 13, 14, 15, 507, 508), дали результаты, идентичные опытам без буфера.

РАСЧЕТ СОСТАВА И pH РАСТВОРА В УСЛОВИЯХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В процессе опыта компоненты породы выносились из пробирки в раствор, а компоненты раствора, преимущественно Na, отчасти Cl и H₂O, связывались в минералах породы. Высокая концентрация NaCl во всех опытах (1,0*m*) и большой объем раствора, превышавший в 100 раз объем породы в пробирке, обеспечивали несущественное изменение исходной концентрации натрия и хлора в растворе в течение опыта. В табл. 3 приведены результаты химического анализа растворов после опытов, проведенных в крайне кислых (оп. 66) и крайне щелочных (оп. 67, 55) условиях. Очевидно, они могут характеризовать вероятный диапазон изменения концентрации компонентов в растворе. Кремнезем определялся микровесовым методом, Ti, Fe и Al — колориметрически, Ca и Mg — атомно-абсорбционным методом, Na и K — методом фотометрии пламени (аналитики Г.М. Ахмеджанова, Л.Е. Постнова). Растворимость кремнезема в кислом растворе почти точно совпала с растворимостью α-кварца в воде при $P = 100$ МПа, $T = 500^\circ\text{C}$ [81], а в щелочных условиях оказалась в несколько раз ниже, что, возможно, связано с методическими погрешностями при отборе проб или анализе (потеря части кремнезема за счет осаждения). Концентрация титана и алюминия крайне низкая во всех случаях, а железа, магния и кальция — почти в 100 раз выше в кислых растворах, чем в щелочных. Калий переходил в раствор примерно в одинаковом количестве как в кислых условиях (кислотное выщелачивание), так и в щелочных (вытеснение натрия). В целом суммарная концентрация вынесенных в раствор компонентов породы не превышала 0,005–0,008*m*. Поэтому в первом приближении можно пренебречь этими второстепенными составляющими раствора и ограничиться исходной системой HCl–NaOH–NaCl–H₂O, включающей семь частиц, концентрации и активности которых следует определить: Na^+ , H^+ , Cl^- , OH^- , NaCl^0 , HCl^0 , NaOH^0 .

Для решения этой задачи имеется семь уравнений: четыре уравнения диссоциации NaCl, HCl, NaOH, H₂O, два уравнения баланса масс по ΣNa и ΣCl и одно уравнение электронейтральности $[\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-]$. Методом подстановок систему из семи уравнений сводили к двум уравнениям третьей и четвертой степеней, которые затем решали на мини-ЭВМ итерационным методом. Коэффициенты активности ионов и степень диссоциации рассчитывали также итерационным методом. Значения коэффициентов *A* и *B* в уравнении Дебая–Хюккеля при T – P условиях экспериментов брали по [59]. Параметр $\frac{a}{\rho}$ был принят равным $4,5 \cdot 10^{-8}$ см. Используемые значения констант диссоциации NaCl, HCl, NaOH, H₂O приведены в табл. 4. Для NaCl константа диссоциации рассчитана из данных Г. Хелгесона и др. [60] по свободной энергии образования базисных ионов в водном растворе. Значения K_{HCl} и K_{NaOH} взяты из работы Дж. Монтойя и Дж. Хемли [72], основывавшихся в своих расчетах на экспериментальных данных Е. Франка и А. Квиста, В. Маршалла по электропроводности. Мы предпочли их более поздним результатам Дж. Франца и Р. Поппа [58] по диссоциации HCl, полученным методом равновесий, в целях общей согласованности системы констант. Использовались также значения $K_{\text{H}_2\text{O}}$, рассчитанные В. Маршаллом и Е. Франком [70], принятые в качестве международного стандарта.

Для пересчета экспериментальной диаграммы в координаты активности и pH при T – P условиях экспериментов с диаграммы рис. 6 по координатам всех граничных кривых снимали значения состава исходного раствора через 50°C в интервале от 300 до 600°C . Эти значения использовали в расчетах в качестве исходных данных для материального баланса по $\Sigma[\text{Na}]$ и $\Sigma[\text{Cl}]$.

В табл. 5 приведены результаты расчета pH и концентрации частиц водного раствора в системе NaCl–HCl–NaOH–H₂O при T – P условиях экспериментов для двух кривых, ограничивающих площадь развития альбитовых метасоматитов в кислой (граница с *Prz*) и в щелочной (с *Anz* и *Sod*) областях. На рис. 7 представлена вся пересчитанная диаграмма в координатах T – $\text{pH}_{T,P}$. Сравнение с экспериментальной диаграммой рис. 6 обнаруживает существенную трансформацию, выражающуюся прежде всего в сужении расчетного диапазона pH при T – P условиях экспериментов по сравнению с диапазоном изменения pH исходного раствора, измеренного при комнатной температуре и атмосферном давлении. Максимальное сокращение испытали поля центральной части диаграммы (поля 8, 9). Область развития альбитовых метасоматитов оказалась ограниченной диапазоном $\text{pH}_{T,P}$ от 4,6 до 8,5, тогда как по данным измерения при нормальных

Таблица 3

Результаты химического анализа растворов после опытов (в г-атом/л)

Компоненты	Оп. 66	Оп. 67	Оп. 55
Si	$4,3 \cdot 10^{-2}$	$0,95 \cdot 10^{-2}$	$0,81 \cdot 10^{-2}$
Ti	$4,0 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	Не обн.
Al	Не обн.	Не обн.	..
Fe	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$
Ca	$0,82 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$
Mg	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	Не обн.
K	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$
Na	0,96	1,11	0,98

Примечание. Оп. 66 — $T = 500^\circ \text{C}$, раствор $1 \text{ м NaCl} + 0,1 \text{ м HCl}$; оп. 67 — $T = 500^\circ \text{C}$, раствор $1 \text{ м NaCl} + 0,1 \text{ м NaOH}$; оп. 55 — $T = 600^\circ \text{C}$, раствор $1 \text{ м NaCl} + 6 \cdot 10^{-4} \text{ NaOH}$.

Таблица 4

Значения констант диссоциации ($\lg K_D$) NaCl, HCl, NaOH, H_2O , использовавшиеся в расчетах ($P = 100 \text{ МПа}$, шкала концентрации — моляльная)

$T, ^\circ \text{C}$	NaCl (расчет по [60])	HCl [72]	NaOH [72]	H_2O [70]
300	0,45	-0,8	-0,4	-10,50
350	-0,04	-1,4*	-0,8*	-10,54
400	-0,60	-2,0	-1,2	-10,77
450	-1,27	-2,7*	-1,7*	-11,19
500	-2,05	-3,5	-2,2	-11,81
550	-2,95	-4,3*	-2,8**	-12,59
600	-3,67	-5,1	-3,5**	-13,40

* Графическая интерполяция.

** Графическая экстраполяция.

Таблица 5

Результаты расчета концентрации частиц и pH раствора при T - P условиях экспериментов для границ области развития альбитовых метасоматитов

Границы области Аб-метасоматитов	$T, ^\circ \text{C}$	-lgm							pH
		Na^+	Cl^-	H^+	OH^-	NaCl^0	HCl^0	NaOH^0	
С Прг-метасоматитами	300	0,029	0,029	4,353	5,460	1,193	4,269	5,775	4,70
	350	0,064	0,064	4,224	5,538	0,866	3,668	5,638	4,61
	400	0,137	0,137	4,232	5,646	0,567	3,262	5,475	4,68
	450	0,281	0,281	4,345	5,818	0,321	2,955	5,457	4,86
	500	0,523	0,522	3,438	6,186	0,155	2,646	5,670	5,04
С Анц- и Сод-метасоматитами	300	0,029	0,029	6,487	3,326	1,193	6,403	3,642	6,83
	350	0,062	0,061	7,387	2,375	0,864	6,870	2,434	7,78
	400	0,133	0,139	7,883	1,994	0,563	7,534	1,820	8,33
	450	0,280	0,282	7,704	2,458	0,320	6,315	2,096	8,22
	500	0,521	0,523	7,764	2,885	0,155	5,947	2,367	8,34
	600	1,420	1,420	7,991	4,470	0,017	5,250	3,326	8,46

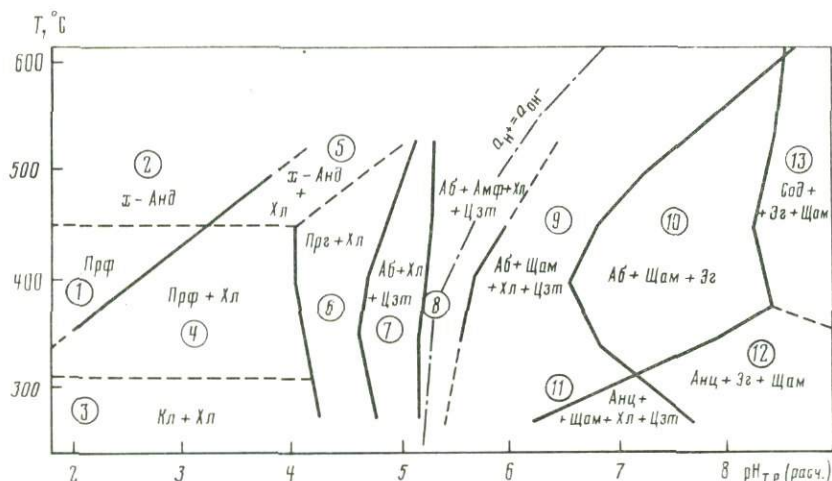


Рис. 7. Диаграмма условий образования минеральных парагенезисов тыловых зон колонок натриевого метасоматоза в координатах T — $pH_{T,P}$, полученная путем пересчета экспериментальных данных. Штрих-пунктиром показано смещение нейтрального значения pH ($a_{H^+} = a_{OH^-}$) с температурой ($P_{H_2O} = 100$ МПа, концентрация $NaCl = 1,0m$)

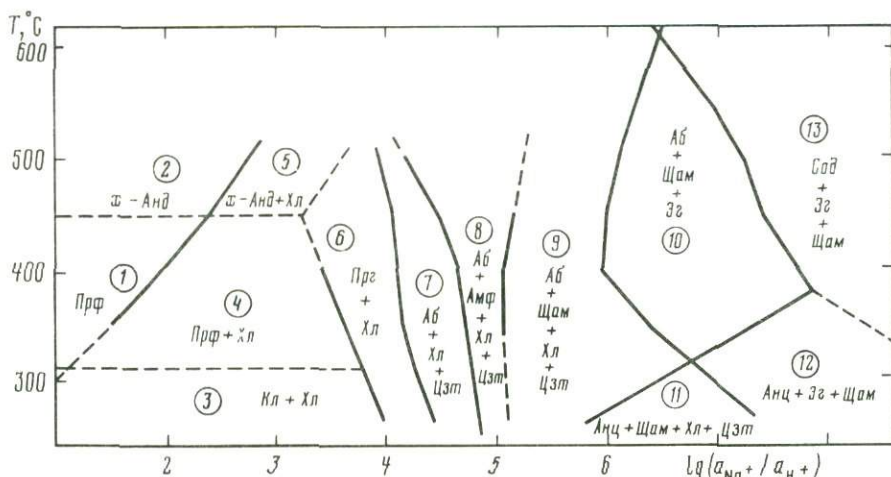


Рис. 8. Диаграмма условия образования минеральных парагенезисов тыловых зон колонок натриевого метасоматоза в координатах T — $lg(a_{Na^+}/a_{H^+})$, полученная путем пересчета экспериментальных данных ($P_{H_2O} = 100$ МПа, концентрация $NaCl = 1,0m$)

условиях этот интервал составлял от 2,6 до 12,3, что, конечно, маловероятно в природной обстановке. Граница появления парагенезисов щелочного метасоматоза, разделяющая поля 8 и 9, несколько сместилась в щелочную область и приобрела положение, параллельное линии нейтрального значения $pH_{T,P}$ ($a_{H^+} = a_{OH^-}$).

Подобные закономерности проявлены и на диаграмме T — $lg(a_{Na^+}/a_{H^+})$, полученной методом пересчета экспериментальной диаграммы рис. 6 (рис. 8). Из-за неодинакового изменения констант диссоциации с температурой оси абсцисс диаграмм рис. 7 и 8, естественно, не могут быть совмещены, как это имело место на диаграмме рис. 6.

Граничные линии на диаграммах рис. 6—8 отражают равновесные соотношения между минеральными ассоциациями соседних полей, однако не являются моновариантными линиями, поскольку их положение зависит и от других неучтенных параметров, в первую очередь таких, как активность кремнезема, глинозема, а для темноцветных мине-

ралов также железа, магния, кислорода и др. Таким образом, полученные графики характеризуют некое сечение многомерной объемной диаграммы, координаты которого по остальным параметрам хотя и не известны, но тем не менее также заданы условиями эксперимента, поскольку являются функциями температуры, давления, состава породы, раствора, условий их взаимодействия и др.

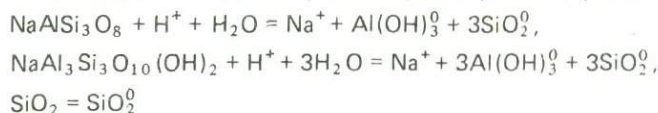
**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ МИНЕРАЛЬНЫХ РАВНОВЕСИЙ
В СИСТЕМЕ $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Na}_2\text{O--HCl--H}_2\text{O}$
И СОПОСТАВЛЕНИЕ С РЕЗУЛЬТАТАМИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ**

Недостаточность термодинамических констант некоторых минералов и частиц водного раствора в области высоких температур не позволяет провести расчет равновесного состава тыловых зон экспериментальных колонок в сложной системе гранодиорит–воздействующий хлоридный раствор. Система может быть упрощена за счет исключения темноцветных минералов и сведена к составу $\text{Na}_2\text{O--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--HCl--H}_2\text{O}$, характеризующему лейкократовую часть общей системы. Такое разделение имеет определенные основания, поскольку сумма $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O}$ составляет 85 мас.% исходного гранодиорита, а в тыловых зонах экспериментальных колонок, полученных в кислых условиях, достигает даже 95–100 мас.%. Большинство граничных линий экспериментальной диаграммы рис. 6 характеризует условия замещения одних лейкократовых минералов другими без участия в реакциях темноцветных. Можно полагать, что минеральные равновесия в подсистеме $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Na}_2\text{O}$ –хлоридный раствор должны определять принципиальные закономерности смены минеральных парагенезисов в зонах экспериментальных колонок натриевого метасоматоза гранодиорита.

Рассмотрим равновесия с участием минеральных фаз *Анд*, *Прф*, *Кл*, *Прг*, *Аб*, *Анц*, *Сод*, *Неф*, *Кв*, *Дс*, *Кр*. Именно этими минералами (за исключением четырех последних) сложено от 70 до 100% объема тыловых зон экспериментальных колонок. При постоянном давлении ($P_{\text{H}_2\text{O}} = 100$ МПа) и постоянной концентрации NaCl (1,0 м) фазовые соотношения в системе будут определяться температурой и химическими потенциалами H^+ , Na^+ , SiO_2^0 и $\text{Al}(\text{OH})_3^0$ в водном растворе. Нейтральная форма гидросокомплекса алюминия выбрана с целью удовлетворения как кислым, так и щелочным условиям, хотя для расчетов выбор формы принципиального значения не имеет. Число переменных может быть сокращено до 4 за счет введения приведенной координаты $\mu_{\text{Na}^+} - \mu_{\text{H}^+}$, удобной для последующего сопоставления с экспериментальными диаграммами благодаря подобию.

Наиболее общим методом построения качественных топологических схем диаграмм состояния является "метод мультисистем" [30], незаменимый при полном отсутствии или ограниченности количественных данных. Однако интересующая нас система частично исследована экспериментально [63, 23, 72, 75] и проанализирована топологически [23], почти для всех минералов имеются термодинамические константы. Это позволило избежать процедуры предварительного перебора всех стабильных и метастабильных вариантов и сразу перейти к построению трехмерной топологической диаграммы в координатах химических потенциалов $\mu_{\text{SiO}_2^0} - \mu_{\text{Al}(\text{OH})_3^0} - (\mu_{\text{Na}^+} - \mu_{\text{H}^+})$. Затем по термодинамическим данным вычисляли координаты вершин поверхности химических потенциалов в условиях постоянного давления ($P_{\text{H}_2\text{O}} = 100$ МПа) для различных температур через 50°C в диапазоне от 200 до 600°C. Вершины поверхности представляют равновесные трехминеральные ассоциации *Анд–Прг–Кв*, *Аб–Прг–Кв*, *Аб–Сод–Кр* и т.д. (всего 28 с учетом изменения топологии с температурой). На T – μ диаграммах этим ассоциациям будут соответствовать моновариантные линии, пересечения которых дадут невариантные точки, отвечающие пучкам мультисистемы.

Процедура расчета была следующая. Для всех минералов системы записывали реакции конгруэнтного растворения в воде с образованием выбравших частиц водного раствора (для содалита также NaCl^0). Так, например, для равновесной трехминеральной ассоциации *Аб–Прг–Кв* реакции растворения выражали следующим образом:



и соответственно

$$\Delta G_{Ab}^0 + \Delta G_{H_2O}^0 = \mu_{Na^+} - \mu_{H^+} + \mu_{Al(OH)_3^0} + 3\mu_{SiO_2^0},$$

$$\Delta G_{Prz}^0 + 3\Delta G_{H_2O}^0 = \mu_{Na^+} - \mu_{H^+} + 3\mu_{Al(OH)_3^0} + 3\mu_{SiO_2^0},$$

$$\Delta G_{Kв}^0 = \mu_{SiO_2^0}.$$

Решая систему уравнений, получали выражения для искоемых равновесных значений химических потенциалов:

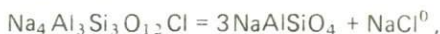
$$\mu_{Al(OH)_3^0} = \frac{1}{2}(\Delta G_{Prz}^0 + 2\Delta G_{H_2O}^0 - \Delta G_{Ab}^0),$$

$$\mu_{SiO_2^0} = \Delta G_{Kв}^0,$$

$$\mu_{Na^+} - \mu_{H^+} = \frac{3}{2}\Delta G_{Ab}^0 - \frac{1}{2}\Delta G_{Prz}^0 - 3\Delta G_{Kв}^0,$$

где ΔG^0 — стандартная мольная свободная энергия образования при интересующих температуре и давлении. В расчетах использовали значения “кажущейся” ΔG_a^0 , которые вычисляли по согласованным термодинамическим константам и уравнениям Г. Хелгесона и др. [61]. Эта функция удобна, поскольку имеет единую начальную точку отсчета $T = 298,15$ К и позволяет сравнивать результаты, полученные для разных температур.

Для содалита справочные данные отсутствуют. Свободную энергию образования содалита определяли по его равновесию с нефелином, экспериментально изученному в температурном интервале 500–700°C Т. Велманом [82], а при 400 и 500°C — И.П. Ивановым [23]:



$$\Delta G_{Cод}^0 = 3\Delta G_{Неф}^0 + \Delta G_{NaCl^0}^0 + RT \lg a_{NaCl^0}.$$

Значения равновесной концентрации $NaCl$ по данным [23, 82] пересчитывали на концентрацию нейтральной частицы $NaCl^0$ при P – T условиях экспериментов с использованием термодинамических констант частиц водного раствора ($NaCl^0$, Na^+ , Cl^-), рекомендованных Г. Хелгесоном и др. [60] в качестве базисных. Коэффициент активности $NaCl^0$ принимали равным 1. По трем значениям $\Delta G_{Cод}^0$, определенным таким образом при 400, 500, 600°C и $P = 100$ МПа, рассчитаны термодинамические свойства содалита: $\Delta G_{f,298,15}^0 = 6331,0$ кДж/моль; $S_{f,298,15}^0 = 607,1$ Дж/(моль · град); $a = 229,0$ Дж/моль. Коэффициенты b и c в уравнении теплоемкости приняты равными 0.

Равновесные активности $a_{SiO_2^0}$ и a_{Na^+}/a_{H^+} определяли из найденных величин химических потенциалов: $\ln a_j = (\mu_j - \Delta G_j^0)/RT$. Как и для твердых фаз, в расчетах использовали “кажущиеся” значения стандартной мольной свободной энергии образования SiO_2^0 и Na^+ , по данным [60]. В соответствии с общепринятой стандартизацией величину $\Delta G_{H^+}^0$ считали равной 0. Активность $Al(OH)_3^0$ рассчитать не удалось из-за отсутствия термодинамических данных для этой частицы в области высоких температур.

На рис. 9 представлена расчетная фазовая диаграмма системы Na_2O – Al_2O_3 – SiO_2 – HCl – H_2O в координатах T – $\lg(a_{Na^+}/a_{H^+})$. Внешне она имеет малое сходство с экспериментальной диаграммой рис. 8, построенной в тех же координатах. Однако совпадения и не должно быть, причем не только из-за более сложного состава экспериментальной системы. Как указывалось, кривые диаграммы рис. 9 являются проекциями линий моновариантных равновесий, тогда как кривые диаграммы рис. 8 характеризуют проекцию некоторого частного сечения четырехмерной диаграммы на плоскость T – $\lg(a_{Na^+}/a_{H^+})$ при заданных значениях остальных параметров, определяющих условия экспериментов. Поэтому положение кривых на диаграмме рис. 8 зависит не только от температуры и $\lg(a_{Na^+}/a_{H^+})$, но и от активности SiO_2^0 и $Al(OH)_3^0$. Так как моновариантные линии ограничивают максимально широкую (разрешенную) область стабильности данной фазы, поля развития минералов на диаграмме рис. 8 не должны выходить за пределы соответствующих моновариантных линий диаграммы рис. 9, но могут ограничиваться более узкой областью распространения в зависимости от конкретных условий. Сопоставление рис. 8 и 9 обнаруживает, что этому требованию с удовлетворительной точностью отвечают *х-Анд*, *Кл*, *Прз*, *Аб*, *Анц*, *Сод*. В некотором про-

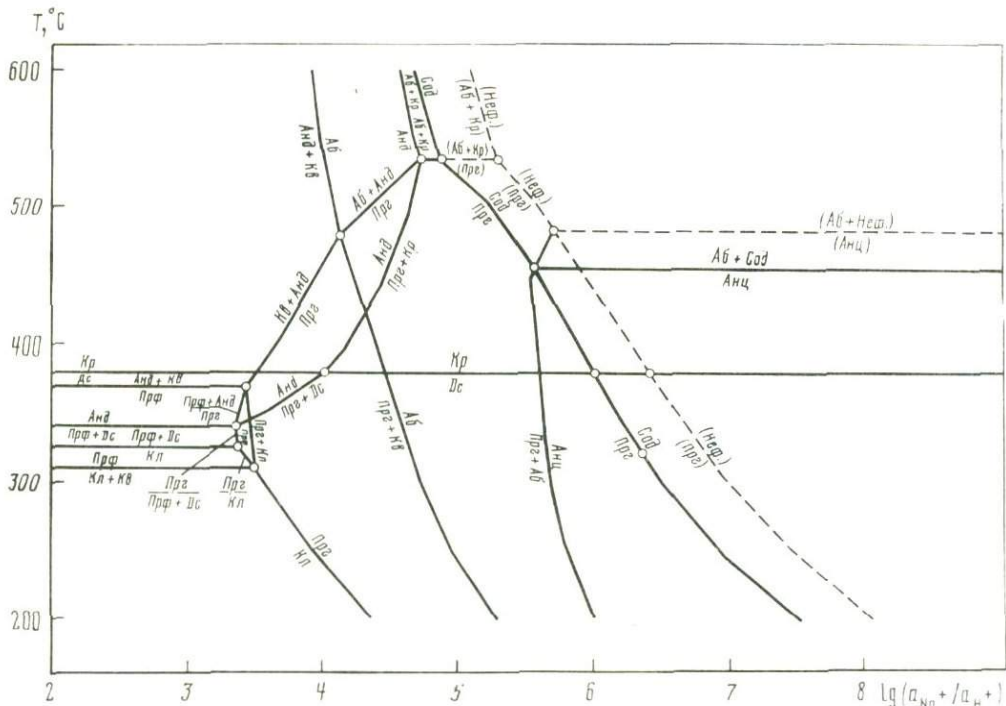


Рис. 9. Расчетная диаграмма минеральных равновесий в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$ при $P_{\text{H}_2\text{O}} = 100$ МПа и концентрации $\text{NaCl} = 1,0\text{м}$. Пунктирными линиями показаны равновесия с участием нефелина, реализующиеся при более низкой концентрации NaCl

творечии находится образование пирофиллита при 400°C , тогда как по расчету верхний предел его стабильности при $P_{\text{H}_2\text{O}} = 100$ МПа — около 370°C . Это может быть связано с тем, что $x\text{-Ancl}$, имеющий, как было показано, состав, существенно отличный от андалузита, должен иметь и иные термодинамические свойства, чем использовавшиеся в расчетах. Аналогичное несоответствие обнаруживается и по данным других исследователей, в разное время изучавших экспериментально равновесие пирофиллита с x -андалузитом или с андалузитом, но в присутствии новообразующегося x -андалузита [54, 23, 17, 7, 43 и др.] .

Сопоставление полей экспериментальной диаграммы рис. 8 с дивариантными полями расчетных диаграмм позволяет оценить активность SiO_2^0 и $\text{Al}(\text{OH})_3^0$ в условиях экспериментов. Для этого удобно воспользоваться диаграммами активности в координатах $\lg a_{\text{SiO}_2} - \lg(a_{\text{Na}^+}/a_{\text{H}^+})$ и $\lg a_{\text{Al}(\text{OH})_3} - \lg(a_{\text{Na}^+}/a_{\text{H}^+})$ (рис. 10, 11) .

Из-за недостаточности термодинамических данных на рис. 11 по ординате вместо $\lg a_{\text{Al}(\text{OH})_3}^0$ отложено значение $\mu_{\text{Al}(\text{OH})_3}$, принципиальная конфигурация диаграммы от этого не меняется. По экспериментальной диаграмме рис. 8 графически определяли координаты граничных линий по оси $\lg(a_{\text{Na}^+}/a_{\text{H}^+})$ для $T = 300, 400, 500$ и 600°C , затем по полученным значениям находили положение соответствующих точек на моновариантных линиях диаграмм активности и отвечающие этим точкам величины $a_{\text{SiO}_2}^0$ и $a_{\text{Al}(\text{OH})_3}^0$ (см. рис. 10, 11). Можно видеть, что эти значения наиболее высоки в кислой области, где они близки к уровню насыщения по кварцу или корунду (диаспору). По мере возрастания щелочности они закономерно уменьшаются, причем кривая изменения $\lg a_{\text{SiO}_2}^0$ обнаруживает четкий излом при переходе из поля Prf в поле Ab . Действительно, реликтовый кварц присутствует в тыловых зонах колонок, образованных в кислых растворах, однако никаких следов кварца нет в тыловой части колонок, полученных при воздействии нейтральных и тем более щелочных растворов (см. табл. 1).

Таким образом, диаграмма рис. 8, построенная по данным экспериментального мо-

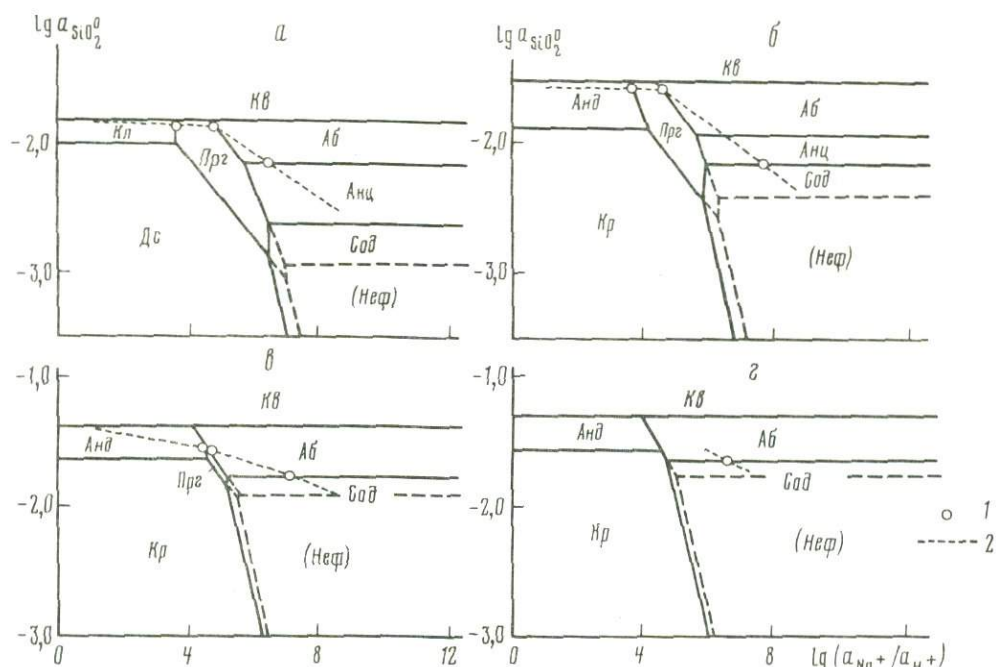


Рис. 10. Расчетные диаграммы фазовых соотношений в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$ в координатах $\lg a_{\text{SiO}_2} - \lg (a_{\text{Na}^+}/a_{\text{H}^+})$ при $P_{\text{H}_2\text{O}} = 100$ МПа для $T = 300$ (а), 400 (б), 500 (в), 600°C (г)

1 — положение граничных линий экспериментальной диаграммы рис. 8; 2 — путь изменения равновесного значения $\lg a_{\text{SiO}_2}$ в тыловых зонах экспериментальных колонок в соответствии с расположением полей на диаграмме рис. 8

делирования метасоматической зональности с использованием в качестве исходного материала реальной горной породы (гранодиорита), обнаруживает хорошее соответствие с расчетной диаграммой минеральных равновесий в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$, полученной по термодинамическим данным, согласованным с результатами наиболее корректных экспериментов в области изучения минеральных равновесий.

Отдельно следует обсудить условия стабильности анальцима. По экспериментальным данным разных авторов, верхняя температура границы устойчивости анальцима при $P = 100$ МПа устанавливается достаточно надежно в пределах $515-550^\circ\text{C}$ [85, 77, 69, 64, 13, 52, 74, 56, 65].

Расчет по использованным термодинамическим константам дает более низкие значения (см. рис. 9): около 480°C в чисто водной системе ($\text{Анц} = \text{Аб} + \text{Неф} + \text{H}_2\text{O}$) и около 460°C при $1,0m$ концентрации NaCl ($\text{Анц} = \text{Аб} + \text{Сод} + \text{H}_2\text{O}$). Однако в наших экспериментах анальцим оказывается еще более низкотемпературным минералом, его устойчивость в экспериментальных колонках ограничивается температурой порядка 370°C (см. рис. 6). Достаточная густота экспериментальных точек на изотерме 400°C и геометрия экспериментальной диаграммы на этом участке, по-видимому, исключает вероятность пропуска анальцимового поля при 400°C . Вместе с тем анализ расчетных диаграмм активности (см. рис. 10, 11) показывает, что при любых соотношениях $\lg a_{\text{SiO}_2}$, $\lg a_{\text{Al}(\text{OH})_3}$ и $\lg (a_{\text{Na}^+} - a_{\text{H}^+})$ переход от поля Аб в поле Сод при 400 и 450°C возможен только через поле Анц. Причина расхождения, по-видимому, объясняется переменностью состава анальцима, который, как было показано П. Саха [76], может образовывать твердый раствор в диапазоне состава от альбита до натролита. Все экспериментаторы, обратившие внимание на состав равновесного анальцима, отмечают, что анальцим, полученный при температуре выше $400-450^\circ\text{C}$, всегда в той или иной мере обогащен нефелиновым компонентом по отношению к стехиометрическому составу $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [69, 64, 13, 65]. Наиболее полно этот вопрос изучен К. Кимом и Б. Берли [64, 65]. По их данным, синтетический анальцим при $P =$

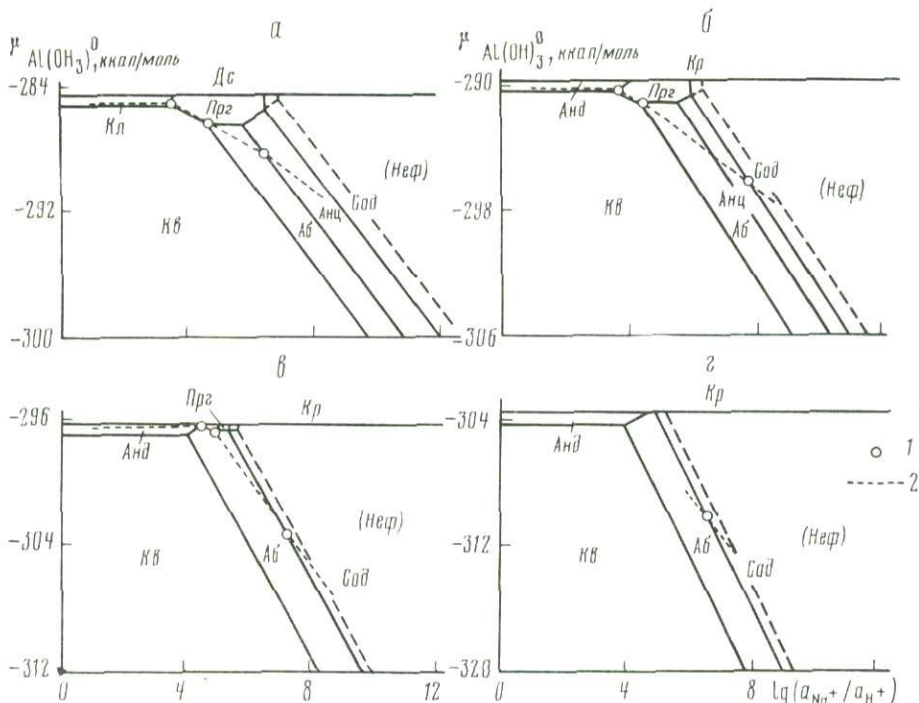


Рис. 11. Расчетные диаграммы фазовых соотношений в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$ в координатах $\mu_{\text{Al(OH)}_3^0} - \lg(a_{\text{Na}^+}/a_{\text{H}^+})$ при $P_{\text{H}_2\text{O}} = 100$ МПа для $T = 300$ (а), 400 (б), 500 (в), 600°C (г)

1 — положение граничных линий экспериментальной диаграммы рис. 8; 2 — путь изменения равновесного значения $\mu_{\text{Al(OH)}_3^0}$ в тыловых зонах экспериментальных колонок в соответствии с последовательностью полей на диаграмме рис. 8

$= 200$ МПа может изменять состав безводной части от $\text{Ab}_{10,5}\text{Heф}_{-5}$ до $\text{Ab}_{4,1}\text{Heф}_{5,9}$ (в мас.%). При этом максимальной температурой дегидратации (600°C) обладает состав $\text{Ab}_{5,6}\text{Heф}_{4,4}$. По обе стороны от этого своеобразного пика верхний температурный предел стабильности твердого раствора анальцима снижается до 400°C для анальцима, максимально обогащенного нефелиновой составляющей, и до 305°C при составах, наиболее богатых кремнеземом, близких к водосодержащему альбиту. Стехиометрический анальцим $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ab}_{6,5}\text{Heф}_{3,5}$, в мас.%) имеет при $P = 200$ МПа температуру дегидратации около 405°C . К сожалению, авторы не приводят данных по дегидратации анальцима этого состава при $P = 100$ МПа, но, судя по зависимости от давления, температура должна быть на $30-50^\circ\text{C}$ ниже, что хорошо совпадает с нашими данными. Как было показано выше, анальцим в наших опытах близок к стехиометрическому или несколько обогащен альбитовой составляющей, но никогда не обнаруживает избытка глинозема (см. рис. 4). Аналогичными составами характеризуются и природные анальцимы [14, 45]. Очевидно, в наших экспериментах, как и в природных условиях, не реализуется возможность образования обедненного кремнеземом анальцима из-за достаточно высокого уровня активности SiO_2^0 .

Нефелин неустойчив в условиях экспериментов из-за высокой концентрации NaCl . Вместо него присутствует содалит. Это полностью согласуется с результатами расчетов. Несмотря на тщательные поиски, нам не удалось обнаружить никаких признаков нефелина в зонах экспериментальных колонок во всем диапазоне изменения температуры и состава раствора при заданной постоянной $1,0m$ концентрации NaCl . Однако понижение концентрации NaCl до $0,1m$ позволило получить колонку с хорошей нефелиновой тыловой зоной мощностью $0,25$ мм (см. табл. 1, оп. 21).

Отсутствие расчетных данных и топологического анализа для более сложной системы, включающей все основные компоненты гранодиорита, не позволяет провести подобное сопоставление для железо-магнезиальных минералов и эпидота. Вместе с

тем полученные данные по условиям образования этих минералов в тыловых зонах колонок представляют несомненный интерес и некоторые соотношения выявляют впервые. Они требуют дальнейшего подробного анализа. Здесь мы ограничимся лишь замечанием, что, как и в случае лейкократовой части системы, полученные результаты по условиям стабильности хлорита, актинолитовых и щелочных амфиболов, эгирин, клиноцоизита, отчасти пренита и биотита находятся в хорошем соответствии с известными экспериментальными данными по равновесным соотношениям этих минералов [84, 66, 55, 67, 78, 71, 79, 80, 51, 34].

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экспериментально полученные колонки натриевого метасоматоза охватывают широкий интервал температуры (300–600°C) и кислотности–щелочности действующего раствора ($pH = 0,7–12,8$). По-видимому, большая часть метасоматических процессов укладывается в этот диапазон условий. Результаты экспериментов в первую очередь приложимы к процессам чисто натриевого метасоматоза в породах гранитоидного состава, так как в этом случае имеет место наиболее полное согласование модели и объекта. Однако в определенной мере они могут быть использованы и при рассмотрении физико-химических условий кислотного и щелочного метасоматоза в целом. С целью придания большей общности в качестве исходной породы был выбран не чистый гранит, а гранодиорит, более богатый фемическими компонентами и кальцием.

Анализ строения экспериментальных метасоматических колонок и диаграмм (см. рис. 1, 2, 6–8) обнаруживает определенное сходство экспериментальных метасоматитов с природными. Сопоставление удобно провести в соответствии с последовательностью расположения полей на экспериментальной диаграмме (см. рис. 6–8).

Грейзены, вторичные кварциты, аргиллизиты. Метасоматические колонки крайней левой части диаграммы (поля 1–5) могут быть параллелизованы с продуктами наиболее интенсивного кислотного метасоматоза, такими как грейзены, андалузитовые, пиррофиллитовые и каолиновые фации вторичных кварцитов, гидротермальные и сольфатарные аргиллизиты [29]. Природные минеральные парагенезисы этих метасоматитов более разнообразны, что, очевидно, в первую очередь связано с более сложным анионным составом раствора, в котором, кроме хлора, присутствуют фтор (топаз, зунит, флюорит), бор (турмалин, джумортьерит), сера (алунит, ангидрит, пирит) и др. Вариации катионного состава раствора для фаций крайне кислотного метасоматоза имеют меньшее значение, поскольку в этих условиях только ограниченная часть катионов фиксируется в минералах. Наиболее существенно должно сказываться присутствие калия, которое может привести к образованию мусковита (серицита), если отношение $mKCl/mHCl$ превысит 15–20 при 350–500°C или 60 при 300°C [20]. Поскольку мусковит и серицит весьма обычные минералы грейзенов, вторичных кварцитов и аргиллизитов, можно заключить, что природные растворы, производящие кислотный метасоматоз, содержат калий в концентрациях, достаточных для превышения указанных выше отношений. За исключением появления калиевых слюд фации максимальной кислотности, развивающиеся в результате действия преимущественно калиевых или чисто натриевых растворов, не должны сильно различаться. Для образования парагонита требуется более высокое отношение a_{NaCl^0}/a_{HCl^0} по сравнению с отношением a_{KCl^0}/a_{HCl^0} , необходимым для образования мусковита. Поэтому при воздействии натриевых растворов лишённые слюд парагенезисы (с *Кл*, *Прф* или *Анд*) могут проявляться в условиях относительно меньшей кислотности, чем в присутствии растворов, содержащих калий.

В случае воздействия натриевых растворов с *Кл*, *Прф* и *Анд* может ассоциировать хлорит (поля 3–5), если, конечно, растворы не являются ультракислыми (поля 1, 2). По составу этот хлорит высокоглиноземистый (см. табл. 2), и можно предполагать, что в калиевых растворах он будет замещаться серицитом.

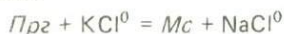
Насыщение раствора кремнеземом должно привести к появлению кварца. Именно такие условия типичны для природных процессов кислотного выщелачивания. Мы преднамеренно использовали раствор, не насыщенный кремнеземом, с целью единообразия условий эксперимента в кислой и щелочной областях, поскольку такие минералы, как содалит и анальцит, не могут сосуществовать с кварцем в пределах ис-

следовавшего температурного диапазона. Диаграммы активности (см. рис. 10) показывают, что $a_{\text{SiO}_2^0}$ в кислых растворах была весьма близка к насыщению и повышение ее до уровня насыщения привело бы только к появлению кварца, но не повлияло бы на другие соотношения.

Переход от аргиллизитов (поле 3) к пиррофиллитовым фациям вторичных кварцитов (поля 1, 4) и от пиррофиллитовых фаций к андалузитовым грейzenам и вторичным кварцитам (поля 2, 5) обусловлен изменением температуры, поэтому эти метасоматиты могут служить геотермометрами, фиксирующими возможный температурный диапазон образования. Следует иметь в виду, что в присутствии кварца верхний температурный предел стабильности каолинита несколько понижается, а пиррофиллита — существенно повышается [23, 7, 24, 20]. Однако положение границы между *Прф* и *Анд* не может считаться твердо установленным, так как, по-видимому, экспериментаторы в большинстве случаев имели дело с *x-Анд*. В наших экспериментах возникали как *Анд*, так и *x-Анд* (см. табл. 2) и процесс протекал в условиях, близких к кварцевому насыщению, так как реликты кварца иногда сохранялись в тыловых зонах колонок (см. табл. 1).

Уровень кислотности раствора, необходимый для формирования рассматриваемой группы метасоматитов, сильно зависит от концентрации NaCl. Для растворов 1 м концентрации величина pH, измеренная при нормальных условиях, не должна превышать 3,5 в опытах при 300°C и должна быть менее 2 при 450–500°C (см. рис. 6). Это довольно низкие значения. Однако реальная концентрация водородных ионов при *P-T* условиях опытов не так высока. Пересчет показывает, что действительное значение pH при 100 МПа и 300–450°C должно быть не выше 4, а при 500°C — не превышает 4,7 (см. рис. 7). Если же активность Na^+ в растворе в 10 раз ниже ($a_{\text{Na}^+} = 0,1$), предельная величина pH возрастает на 1 и почти достигает уровня нейтральных значений при *P-T* условиях процесса. И, наоборот, высокая солевая нагрузка порядка 10–60% по NaCl-эквиваленту, устанавливаемая во многих современных работах по газожидким включениям на грейзеновых, медно-порфировых и других месторождениях [40, 49, 53], требует признания участия гидротермальных растворов высокой кислотности с $\text{pH}_{T,P} < 3$, которые при охлаждении до 25°C должны стать ультракислыми ($\text{pH} < 1-2$).

Парагонитовые метасоматиты, соответствующие полю 6, крайне редко встречаются в качестве продуктов околорудного изменения пород [8], хотя вхождение парагонитового минала в мусковит в количестве 2–3 мол.% довольно типично для метасоматических ореолов многих рудных месторождений [12]. В то же время парагонит является обычным минералом некоторых кристаллических сланцев, где он находится в парагенезисах с кианитом, ставролитом, мусковитом, хлоритоидом, хлоритом, иногда турмалином [57]. Как следует из диаграммы рис. 9, парагонит имеет широкое поле стабильности, и редкость парагонитовых метасоматитов в природе требует объяснения. Можно полагать, что это связано с необходимостью значительного превышения концентрации натрия над калием в растворе для образования парагонита вместо мусковита, как было показано в ряде экспериментальных работ [63, 42, 72, 83]. Аналогичная закономерность устанавливается и для других натриевых и калиевых алюмосиликатов. В табл. 6 приведены расчетные равновесные значения $a_{\text{NaCl}^0}/a_{\text{KCl}^0}$ для ассоциаций *Прг* + *Мс*, *Аб* + *Кпш*, *Неф* + *Клс*. Реакции записывали по схеме



и равновесные соотношения выражали через константу равновесия

$$\lg \frac{a_{\text{NaCl}^0}}{a_{\text{KCl}^0}} = \frac{\Delta G_{\text{Прг}}^0 - \Delta G_{\text{Мс}}^0 + (\Delta G_{\text{KCl}^0}^0 - \Delta G_{\text{NaCl}^0}^0)}{2,3026RT}$$

В расчетах использовали значения свободной энергии минералов из справочника [61], а разность $(\Delta G_{\text{KCl}^0}^0 - \Delta G_{\text{NaCl}^0}^0)$ определяли по данным работы [73]. Результаты расчета показывают, что слуды по сравнению с полевыми шпатами и фельдшпатоидами имеют наиболее высокие равновесные значения $a_{\text{NaCl}^0}/a_{\text{KCl}^0}$, достигающие 52,1 при 300°C и 14,3 при 550°C. Очевидно, несмотря на обычное существенное преобладание натрия над калием в гидротермальных растворах, достаточное для появления альби-

Таблица 6

Равновесные соотношения $a_{\text{NaCl}}/a_{\text{KCl}}$ в растворе для минеральных ассоциаций $\text{Prz} + \text{Mc}$, $\text{Ab} + \text{Kпш}$, $\text{Неф} + \text{Клс}$ при $P_{\text{H}_2\text{O}} = 100 \text{ МПа}$

Равновесная ассоциация	Температура, °С					
	300	350	400	450	500	550
<i>Prz + Mc</i>	52,1	36,7	27,4	21,3	17,2	14,3
<i>Ab + Kпш</i>	13,0	9,9	8,0	6,8	5,9	5,3
<i>Неф + Клс</i>	12,0	8,9	6,9	5,6	4,6	3,9

та, такие высокие соотношения, которые требуются для парагонита, все же достигаются редко, и поэтому обычной светлой слюдой околорудных метасоматитов является мусковит, а не парагонит.

Вторым фактором, ограничивающим встречаемость парагонита, является высокий уровень активности кремнезема. Поле стабильности парагонита захватывает нейтральную и частично щелочную области, распространяясь вплоть до содалита и нефелина (см. рис. 9). Однако в наших экспериментах развитие парагонита ограничивалось узким полем *б* (см. рис. 8), расположенным в области умеренной кислотности, дальнейшее уменьшение которой приводило к замещению парагонита альбитом. Анализ диаграмм активности (см. рис. 10, 11) показывает, что это связано с высокой активностью кремнезема при умеренной активности (химическом потенциале) глинозема. Для природных метасоматитов, содержащих свободный кварц, такие соотношения должны быть еще более типичны.

Альбитовые метасоматиты, не содержащие щелочных темноцветных и фельдшпатов. В эту группу попадает целый ряд широко распространенных метасоматитов, образующихся в самых различных геологических условиях. К ним относятся продукты ранней альбитизации гранитов [29], альбит-слюдистые метасоматиты "апогранитов" [9, 28], кварц-альбитовые (кварц-полевошпатовые) метасоматиты скарных месторождений [16], альбитовые пропилиты [29, 44], низкотемпературные альбитовые метасоматиты (эйситы) [37] и другие, менее изученные образования.

Для полной характеристики условий формирования разнообразных метасоматитов этой группы, конечно, недостаточно экспериментов в чисто натриевых растворах. Обычное присутствие в качестве породообразующих минералов калиевых, литиевых слюд и флюорита в "апогранитах", эпидота, кальцита и пирита в пропилитах, карбонатов и гематита в эйситах указывает, что состав растворов был более сложным и различным в каждом из этих случаев. Вместе с тем можно утверждать, что общей особенностью растворов, вызывающих названные изменения, является их ясно выраженная натриевая специфика, однозначно устанавливающаяся по замещению плагиоклаза и калиевого полевого шпата альбитом. Натрий должен существенно преобладать над калием, и с понижением температуры степень этого преобладания должна возрастать (см. рис. 6). На наших диаграммах метасоматитам этой группы отвечают поля *7* и *8*, минеральные парагенезисы которых наиболее точно соответствуют альбитовым пропилитам и продуктам зеленокаменного метаморфизма вулканогенных пород, что, по-видимому, свидетельствует о наиболее простом, преимущественно натриевом составе и близкитральной характере растворов, вызывающих подобные преобразования.

Важным результатом проведенных исследований явилось разграничение условий кислотного и щелочного метасоматоза. В геологической литературе этому вопросу уделяется большое внимание, однако четкие критерии отсутствуют, и одни и те же процессы разными исследователями иногда довольно произвольно трактуются как "щелочные" или "кислотные". Очевидно, непосредственным показателем кислотности—щелочности среды метасоматического минералообразования является pH действующего раствора, равновесного с минеральным парагенезисом тыловой зоны метасоматической колонки. К сожалению, по геологическим данным о величине pH можно судить только косвенно. Эксперимент позволяет получить прямой ответ на поставленный вопрос. Как отмечалось выше, альбит, хлорит и цоизит не могут быть использованы для оценки pH, поскольку они одинаково легко образуются при воздействии как щелочных, так и кислых растворов. В частности, все три минерала обнаруживают сов-

местную устойчивость в широком диапазоне изменения рН — от 3,5 до 10 по данным измерения при нормальных условиях или от 4,5 до 8 по результатам расчета для условий эксперимента ($T = 300\text{--}600^\circ\text{C}$, $P = 100$ МПа). Наиболее чувствительным минералогическим индикатором рН оказывается амфибол. На диаграмме рис. 7 линия нейтрального значения $pH_{T,P}$ проходит почти по оси узкого поля стабильности актинолитовой роговой обманки, присутствующей в составе четырехминерального парагенезиса $Ab + Amf + Xl + Cz$. Это поле (8) имеет незначительную ширину — от 0,3 до 1,0 ед. рН. Небольшое отклонение в кислую область приводит к исчезновению актинолита и появлению парагенезиса $Ab + Xl + Cz$, а в щелочную — к образованию щелочного амфибола. Повышение активности кальция до уровня, обычного для природных растворов, должно способствовать некоторому расширению поля актинолита, но не может сильно изменить установленные соотношения.

Не вполне ясен нижний температурный предел устойчивости актинолитового амфибола. Присутствие амфибола иногда рассматривается как доказательство сравнительно высокой температуры процесса. Однако в наших экспериментах никаких признаков разложения или замещения актинолита вплоть до 300°C не наблюдалось. По данным П. Шифмана и Д. Лио [78], тремолит в ассоциации с цоизитом, хлоритом и кварцем ($\pm Ab$) сохраняет устойчивость при температуре ниже 300°C ($P = 100$ МПа). Очевидно, амфибол актинолит-тремолитового ряда при натриевом метасоматозе является скорее показателем состава и кислотности—щелочности раствора, чем температуры, хотя с понижением последней ширина его поля по оси рН сильно сужается (см. рис. 7).

Несмотря на большое разнообразие, все метасоматиты рассматриваемой группы должны характеризоваться довольно узким диапазоном рН, соответствующим положению полей 7 и 8. Конкретное значение пределов образования по рН будет варьировать в зависимости от концентрации NaCl во флюиде. Влияние на положение граничных линий других неучтенных параметров (a_{RO} , f_{O_2} и др.) должно иметь второстепенное значение. Если принять, что концентрация NaCl 1,0 моль/кг H_2O типична для растворов, вызывающих альбитизацию, то из этого следует, что метасоматиты рассматриваемой группы образуются в близонейтральных и слабокислых условиях. Однако более вероятно, что солевая нагрузка не во всех случаях одинакова, как неодинакова и кислотность. Можно предполагать, что для альбит-слюдистого метасоматоза в "апогранитах" и для кварц-альбитовых метасоматитов характерны условия несколько повышенной кислотности, а процессы ранней альбитизации гранитов (без развития слюд) и низкотемпературного образования эйцитов протекают в условиях относительно повышенной щелочности. Это как будто бы подтверждается поведением кремнезема, который обнаруживает тенденцию к накоплению в первом случае и к выносу во втором. По-видимому, наиболее широкую область занимает пропилитизация, среди проявлений которой встречаются как кислотные (с серицитом), так и относительно щелочные (с актинолитом и ломонитом) фации [44].

Щелочные альбитовые метасоматиты соответствуют полям 9 и 10 экспериментальных диаграмм (см. рис. 6—8). Отличительная особенность минеральных парагенезисов этих полей — присутствие совместно с альбитом щелочного амфибола или щелочного амфибола и эгирина. Такие парагенезисы весьма типичны для щелочного натриевого метасоматоза гранитоидных пород.

Наиболее ярким примером могут служить ураноносные альбититы докембрийских гранито-гнейсовых комплексов [6, 33, 26], характеризующиеся четко выраженной формационной самостоятельностью и хорошо проявленной латеральной и вертикальной зональностью. Внутренние зоны метасоматических колонок ураноносных альбититов, развивающихся по гранитам, гнейсам или мигматитам, имеют эгирин-рибекит-альбитовый состав, отвечающий полю 10 на наших диаграммах. В средних и внешних зонах колонок последовательно исчезают эгирин и щелочной амфибол, появляются эпидот, хлорит, иногда амфибол актинолитового ряда. Этой типовой колонке альбититов близко соответствует экспериментальная зональность, формирующаяся в результате воздействия на гранодиорит довольно щелочных растворов, имеющих при нормальных условиях $pH = 10,5\text{--}11,8$ (см. рис. 2, оп. 12). На диаграмме рис. 7, пересчитанной для условий опытов, полю 10 отвечают значения $pH_{T,P} = 6,6\text{--}8,5$, т. е. существенно более низкие. Эти граничные значения должны возрастать с уменьшением концентрации NaCl (по сравнению с 1,0 м NaCl в эксперименте) и понижаться в усло-

виях воздействия более концентрированных растворов (см. рис. 8). Для образования эгирин-рибекитовых альбититов наиболее благоприятен температурный интервал 350–450° С, так как ниже и выше по температуре их поле сужается, а затем замыкается. Примечательно, что последовательность зон (от внутренних к внешним) природных и экспериментальных колонок хорошо согласуется с последовательностью расположения полей 10–9–8 в порядке уменьшения щелочности раствора. Это позволяет примерно оценить изменение щелочной агрессивности раствора по зонам колонки, связанное с его постепенной нейтрализацией по мере проникновения в породу. В.И. Казанский и др. [26] выделяют самостоятельный тип хлорит-эпидотовых альбититов, который обычно проявляется в пространственной связи с эгирин-рибекитовым, но отличается отсутствием щелочных темноцветных. Как показывают наши экспериментальные данные, развитие хлорит-эпидотовых альбититов должно быть связано с воздействием существенно менее щелочных растворов, возможно, даже нейтральных или слабокислых, если концентрация NaCl в них была близка к 1,0 м (см. рис. 7, поля 8, 7). Однако в случае воздействия более разбавленных растворов (0,1 м NaCl и ниже) они могли быть щелочными. Влиянием температуры трудно объяснить смену во времени или в пространстве эгирин-рибекитовых альбититов хлорит-эпидотовыми, но она может быть связана с изменением состава или pH раствора.

В отличие от экспериментальных колонок в средних и передовых зонах природных альбититов всегда присутствует калиевый полевой шпат. Это означает, что растворы содержали наряду с натрием калий. Учитывая, что в тыловых зонах калиевого полевого шпата нет, можно, пользуясь данными табл. 6, примерно оценить величину отношения $a_{\text{NaCl}}^0/a_{\text{KCl}}^0$ в природных растворах. Она должна быть выше 5,9 при 500° С и превышать 9,9 при 350° С. Соответственно чем больше степень превышения, тем большую мощность при прочих равных условиях будет иметь тыловая бескалийшпатовая зона альбититов.

Щелочной натриевый метасоматоз не менее широко проявлен в сложно построенных толщах докембрийских железистых кварцитов [39, 15, 2, 33]. Пространственно-временная близость и сходство закономерностей позволяют предполагать генетическую общность обоих процессов. В гематит-магнетитовых кварцитах, куммингтонитовых и слюдяных сланцах в результате щелочного метасоматоза возникают зональные натриевые метасоматиты с эгирином, щелочным амфиболом, альбитом. Привнос натрия, вынос кремнезема, развитие щелочных темноцветных указывают на щелочную специфику процесса. Однако к этому случаю наши экспериментальные данные имеют ограниченное приложение из-за иного состава исходных пород. В частности, высокое содержание окисного железа должно благоприятствовать образованию эгирина и рибекита, которые могут формироваться в условиях меньшей щелочности, в результате чего поля 9 и 10 сдвинутся влево. Возможно, при достаточно высокой концентрации NaCl эгирин-рибекитовые метасоматиты могут возникнуть по гематит-магнетитовым кварцитам при воздействии обычных нейтральных растворов.

По-видимому, к полям 9 и 10 могут быть отнесены альбитизированные, рибекитизированные и эгиринизированные граниты палеозойского и более позднего возраста с тантало-ниобиевым и редкоземельным оруденением. Некоторые исследователи считают эти породы щелочными гранитами, но другие приводят убедительные доказательства их образования по биотитовым гранитам в результате натриевого метасоматоза [9, 35, 21, 25]. Наряду с альбитизацией проявлена микроклинизация. По составу фемических минералов выделяются рибекитовые, эгирин-рибекитовые, астрофиллит-рибекитовые и биотит-рибекитовые фации. Уверенное отнесение этих образований к метасоматическим затрудняется неотчетливым проявлением зональности и обычным отсутствием стремления к мономинеральности. Можно полагать, что состав воздействовавших растворов менее резко отличался от равновесного с гранитом, чем в случае образования альбититов. Об этом свидетельствует присутствие наряду с альбитом микроклина и кварца, а вместе с рибекитом — биотита. По минеральному составу и рудной специализации к эгирин-рибекитовым "апогранитам" очень близки кварц-альбит-микроклиновые метасоматиты, приуроченные к разломам докембрийского фундамента [11, 32]. Эти породы также характеризуются многоминеральностью, содержат рибекит, эгирин, биотит, не обладают четкой метасоматической зональностью, но в отличие от фанерозойских "апогранитов" обнаруживают более ясное метасоматическое происхождение, развиваясь по гнейсам, мигматитам, кристаллическим сланцам.

Сопоставление с экспериментальными данными позволяет предполагать, что по сравнению с альбититами метасоматиты, близкие по составу к щелочным гранитам, образуются в условиях меньшей щелочности при участии растворов, насыщенных или близких к насыщению кремнеземом и характеризующихся более низким отношением $a_{\text{NaCl}}/a_{\text{KCl}}$, близким к равновесному с ассоциацией $\text{Ab} + \text{Kfs}$ (см. табл. 6). Из щелочных темноцветных для этих метасоматитов более типичен щелочной амфибол, чем эгирин, поэтому их следует относить скорее к полю 9, чем к полю 10 экспериментальных диаграмм, хотя в этом случае прямое сопоставление не вполне правомерно из-за отсутствия калия и кремнезема в исходном растворе при экспериментах. Процесс преобразования биотитовых гранитов в рибекит-альбитовые и рибекит-калишпата-альбитовые метасоматиты более подробно изучен нами ранее в условиях воздействия натриевых, калий-натриевых и калиевых растворов [19].

К группе щелочных альбитовых метасоматитов следует также отнести проявления альбитизации, связанные с щелочным магматизмом. В массивах щелочно-полевошпатовых и нефелиновых сиенитов альбитизация распространена не менее широко, чем в гранитоидах [36, 41, 21, 33, 27]. Тыловые зоны метасоматических колонок обычно сложены эгирин-альбитовыми или даже мономинеральными альбитовыми породами, а в промежуточных и передовых присутствуют щелочной амфибол, микроклин, нефелин (в нефелиновых сиенитах) [36, 41]. В некоторых случаях процесс приводит к образованию существенно эгириновых осевых зон, симметрично окаймленных эгирин-альбитовыми [27]. Развитие эгирина вообще очень характерно для апсиенитовых альбитовых метасоматитов, что позволяет отнести их к полю 10.

Натриевые метасоматиты с фельдшпатоидами имеют ограниченное распространение в природе. Как правило, они связаны с интрузиями не насыщенными кремнеземом нефелиновых сиенитов или ультраосновных щелочных пород [46, 10, 33]. Систематика этих метасоматических образований совершенно не разработана. Для многих из них дискуссионным остается даже вопрос о метасоматической или первично-магматической природе. Вместе с тем обычность присутствия постмагматического содалита, канкринита, анальцима, нефелина, щелочных пироксенов и амфиболов в щелочных сиенитах и ультраосновных щелочных породах никем не отрицается. Спорным остается масштаб явлений, возможность образования метасоматическим путем больших объемов пород, содержащих эти минералы.

В наших экспериментах содалит и анальцим развивались по гранодиориту при воздействии щелочных растворов с отношением NaCl/NaOH ниже 2000. При нормальных условиях эти растворы имели $\text{pH} > 10,4$. Пересчет для условий экспериментов дает более низкие значения pH , но подтверждает щелочной характер растворов. В присутствии 1,0 м NaCl для образования содалита необходимо, чтобы $\text{pH}_{\text{T.P}}$ был выше 8,2, а для анальцима — выше 6,8 при 300° С и выше 8,0 при 360° С (см. рис. 7). Очевидно, уровень столь высокой щелочности не достигается при постмагматических процессах, связанных с гранитоидным, базальтоидным и другим магматизмом, и поэтому содалитовые метасоматиты, соответствующие полю 13, в этих условиях не образуются. Они появляются только в специфической обстановке максимальной щелочности и низкой активности кремнезема, характерной для нефелиновых сиенитов и ультраосновных щелочных пород. В аналогичной ситуации должны формироваться и более низкотемпературные анальцимовые метасоматиты с эгирином и щелочным амфиболом (поле 12), которые также отсутствуют среди обычных продуктов метасоматического преобразования пород, связанных с гранитоидным магматизмом.

Однако, как показывают результаты экспериментов, с понижением температуры поле анальцимовых метасоматитов (11) быстро расширяется в сторону менее щелочных растворов и при температуре ниже 300° С приближается к нейтральной области. Этим объясняется обычность появления метаморфического и метасоматического анальцима в лавах, туфах и вулканогенно-осадочных толщах [45].

Термодинамический расчет показывает, что возможность образования анальцима из нейтральных и тем более кислых растворов все же маловероятна, так как поле его стабильности при $P = 100$ МПа ограничивается значениями $\lg(a_{\text{Na}^+}/a_{\text{H}^+})$, равными 5,7 (300° С) и 6,0 (200° С) (см. рис. 9). Соответствующие нейтральные значения pH для этих условий равны 5,25 и 5,43 [70]. Следовательно, необходимо повышение a_{Na^+} примерно в 3 раза по сравнению с активностью, задаваемой раствором NaCl 1,0 м концентрации, чтобы анальцим мог кристаллизоваться из нейтральных растворов.

По данным Дж. Хемли [62], ассоциация анальцима с кварцем при 100 МПа устойчива ниже 150° С. По-видимому, этим объясняется отсутствие анальцимовых метасоматитов в гранитоидах, так как гидротермальные постмагматические процессы при этих температурах обычно заканчиваются.

Наши эксперименты подтверждают данные И.П. Иванова [23] и Т. Велмана [82] о неустойчивости нефелина в растворах 1,0*m* NaCl во всем исследованном температурном диапазоне (300–600° С) при *P* = 100 МПа. Следовательно, метасоматическая нефелинизация возможна только в случае воздействия менее концентрированных растворов: ниже 0,3*m* NaCl при 400° С и менее 0,15*m* при 600° С. Иначе вместо нефелина образуется содалит.

Проведенное сравнение экспериментальных данных с природными позволяет примерно оценить размах изменения кислотности—щелочности гидротермальных флюидов при метасоматических процессах. Если принять в качестве реальной концентрации 1,0*m* NaCl, то он составит около 6 ед. рН: от 2,5 для андалузитовых вторичных кварцитов до 8,5 для содалитовых метасоматитов при *P–T* условиях процесса. Изменение концентрации NaCl не должно сильно изменить величину диапазона, так как при этом оба предела сдвигаются в одну сторону.

В заключение следует подчеркнуть, что хорошее согласование результатов наших моделирующих экспериментов с данными традиционных методов исследования минеральных равновесий и термодинамическими расчетами показывает, что при корректном подходе прямое моделирование в сложных системах может быть достаточно строгим и может отражать соотношения, весьма близкие к равновесным. Надеемся также, что нам в какой-то мере удалось продемонстрировать некоторые преимущества использованного метода в отношении возможностей геологической интерпретации экспериментальных результатов.

Авторы благодарят В.Н. Балашова за помощь в расчетах и полезное обсуждение.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Абрамов В.А., Анфилогов В.Н., Коваленко В.И.* и др. Взаимодействие гранита с водными растворами Na₂SiO₃ при высоких температурах и давлениях. — В кн.: Тр. VIII Совещания по экспериментальной и технической минералогии и петрографии. М.: Наука, 1971, с. 213–219.
2. *Александров И.В.* Натровый метасоматоз в Криворожье. — В кн.: Геохимия щелочного метасоматоза. М.: Изд-во АН СССР, 1963, с. 71–151.
3. *Анфилогов В.Н., Глюк Д.С., Труфанова Л.Г.* Фазовые отношения в системе гранит—H₂O—NaF при давлении паров воды 1000 кг/см². — Геохимия, 1973, № 1, с. 44–48.
4. *Балицкий В.С., Комова В.В.* О взаимодействии щелочных натриевых кремнеземсодержащих растворов с различными породами и минералами при высоких температурах и давлениях. — Докл. АН СССР, 1968, 179, № 6, с. 1444–1447.
5. *Барсуков В.Л., Клишова А.П.* Экспериментальное моделирование постмагматических процессов изменения гранитов. — Геохимия, 1969, с № 4, с. 404–411.
6. *Белевцев Я.Н., Коваль В.Б.* Генетическая схема урановых месторождений, связанных с натровым метасоматизмом в кристаллических породах щитов. — Геол. журн., 1968, 28, № 3, с. 3–17.
7. *Беллевская О.Н.* Изучение реакций гидролиза в системе KCl—HCl—Al₂O₃—SiO₂—H₂O: Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. Черногоровка: ИЭМ АН СССР. 1978. 22 с.
8. *Бергер В.И., Дьяконов Ю.С., Мамонов С.В., Розина Е.Л.* Смешанносплошный парагонит-монтмориллонит из золото-сурьмяных месторождений Яно-Кольимского пояса. — Докл. АН СССР, 1977, 234, № 5.
9. *Беус А.А., Северов Э.А., Ситнин А.А., Субботин К.Д.* Альбитизированные и грейзенизированные граниты (апограниты). М.: Изд-во АН СССР, 1962. 196 с.
10. *Герзимиовский В.И.* Геохимия Илимаяусакского щелочного массива. М.: Наука, 1969. 174 с.
11. *Гунзбург А.И., Кудрин В.С., Архангельская В.В.* Метасоматические породы состава щелочных гранитов — новый возможный источник криолита. — Разведка и охрана недр, 1970, № 5, с. 5–8.
12. *Грабежев А.И., Покровский П.В., Вилисов В.А.* и др. Натрий в калишпатах и мусковитах из метасоматических колонн гидротермальных месторождений Урала (по данным рентгеновского микроанализа). — Геохимия, 1974, № 4, с. 1179–1184.
13. *Гусынин В.Ф.* Верхний предел устойчивости анальцима. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1970, вып. 4, с. 23–28.
14. *Дир У.А., Хауи Р.А., Зусман Ю.* Породообразующие минералы. Т. 4. М.: Мир, 1966. 432 с.
15. *Егисеев Н.А., Никольский А.П., Кушев В.Г.* Метасоматиты Криворожского рудного пояса М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1961. 204 с.
16. *Жариков В.А.* Кварцево-полевошпатовые метасоматиты в скарновых месторождениях. — Докл. АН СССР, 1961, 138, № 3, с. 671–673.
17. *Жариков В.А., Иванов И.П., Фонарев В.И.* Фазовые равновесия в системе K₂O—Al₂O₃—SiO₂—H₂O. М.: Наука, 1972. 160 с.
18. *Зарайский Г.П.* Экспериментальное модели-

- рование диффузионной зональности при щелочном метасоматозе. — Докл. АН СССР, 1969, 184, № 6, с. 1409—1412.
19. Зарайский Г.П., Зырянов В.Н. Экспериментальное исследование щелочного метасоматоза гранитов. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1973, вып. 3, с. 119—156.
 20. Зарайский Г.П., Шаповалов Ю.Б., Белаяская О.Н. Экспериментальное исследование кислотного метасоматоза. М.: Наука, 1981, 218 с.
 21. Зырянов В.Н. Петрология метасоматически измененных гранитоидов и щелочных пород Чингизской зоны. М.: Наука, 1969, 160 с.
 22. Иванов И.П. Опыт экспериментального моделирования альбитизации слюдяных сланцев в гидротермальных условиях. — Бюл. науч.-техн. информации, 1961, № 2 (30), с. 64—66.
 23. Иванов И.П. Проблемы экспериментального изучения минеральных равновесий метаморфических и метасоматических процессов. М.: ФИХФ АН СССР, 1970, 248 с.
 24. Иванов И.П., Белаяская О.Н., Потехин В.Ю. Уточненная диаграмма равновесий гидролиза и гидратации в открытой мульти-системе $KCl-HCl-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ при $P = 1000 \text{ кг/см}^2$. — Докл. АН СССР, 1974, 219, № 3, с. 715—717.
 25. Иванова Т.А. Роль процессов метасоматоза в формировании щелочных гранитоидов (Центральное Забайкалье). — В кн.: Минералогеохимические и генетические особенности редкометалльных аптогранитов. М.: Наука, 1969, с. 30—50.
 26. Казанский В.И., Омельяненко Б.И., Прохоров К.В. О вертикальной зональности ураноносных натриевых метасоматитов. — В кн.: Метасоматизм и рудообразование. М.: Наука, 1974, с. 92—100.
 27. Кирнарский Ю.М., Кондаков Ю.С., Савицкий А.В. Эгирин-альбитовые метасоматиты Ловозерского массива и его обрамления. — Докл. АН СССР, 1982, 186, № 5, с. 1183—1186.
 28. Коваль Л.В. Петрология и геохимия альбитизированных гранитов. Новосибирск: Наука, 1975, 258 с.
 29. Коржинский Д.С. Очерк метасоматических процессов. — В кн.: Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях. М.: Изд-во АН СССР, 1953, с. 332—452.
 30. Коржинский Д.С. Теоретические основы анализа парагенезисов минералов. М.: Наука, 1973, 288 с.
 31. Котов Н.В., Rogozin M.P., Шинкарев Н.Ф., Домнина М.И. Экспериментальный Na-карбонатный метасоматоз в субсолидусной части гаплогранитной системы под давлением. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1977, ч. 106, вып. 5, с. 581—593.
 32. Кудрин В.С. Редкометалльные щелочные кварц-альбит-микроклиновые метасоматиты (квальмиты) зон регионального метаморфизма. — В кн.: Метасоматизм и оруденение. М.: Наука, 1978, с. 183—194.
 33. Кушев В.Г. Щелочные метасоматиты докембрия. Л.: Недра, 1972, 190 с.
 34. Лихойдов Г.Г. Устойчивость ассоциации эгирин+кварц+гематит по экспериментальным данным. — Докл. АН СССР, 1978, 242, № 3, с. 704—706.
 35. Минеев Д.А. Геохимия аптогранитов и редкометалльных метасоматитов Северо-Западного Тарбагатая. М.: Наука, 1968, 212 с.
 36. Омельяненко Б.И. Инфильтрационная метасоматическая зональность в постмагматических образованиях щелочных интрузий верховьев р.Ходжа-Ачкан. — В кн.: Физико-химические проблемы формирования горных пород и руд. М.: Изд-во АН СССР, 1961, т. 1, с. 524—542.
 37. Омельяненко Б.И., Лисицина Г.А., Наумов С.С. О формационной самостоятельности низкотемпературных натриевых метасоматитов (эйситов). — В кн.: Метасоматизм и рудообразование. М.: Наука, 1974, с. 160—171.
 38. Остапенко Г.Т., Горогоцкая Л.И., Степченко С.Б. и др. О природе х-андалузита. — Минерал. журн., 1982, 4, № 2, с. 3—13.
 39. Павленко А.С. Особенности метасоматоза в одном из районов Северного Кавказа. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1959, № 1, с. 81—101.
 40. Паулюн Н.Н. Термобарогеохимические исследования на Акчатауском месторождении (Центральный Казахстан). — Докл. АН СССР, 1980, 254, № 1, с. 185—186.
 41. Перчук Л.Л. Физико-химическая петрология гранитоидных и щелочных интрузий Центрального Туркестано-Алая. М.: Наука, 243 с.
 42. Попов А.А. Экспериментальные данные по гидротермальной серицитизации: Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. М.: ГЕОХИ АН СССР, 1969, 27 с.
 43. Редькин А.Ф. Экспериментальное и термодинамическое изучение реакций, контролирующих условия образования околорудных березитов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: ГЕОХИ АН СССР, 28 с.
 44. Русинов В.Л. Геологические и физико-химические закономерности пропилитизации. М.: Наука, 1972, 204 с.
 45. Сендеров Э.Э., Хитаров Н.И. Цеолиты, их синтез и условия образования в природе. М.: Наука, 1970, 284 с.
 46. Тихоненкова Р.П., Осокин Е.Д. Главнейшие формирования метасоматических пород контактных зон массивов нефелиновых сиенитов и их редкометалльная минерализация. — В кн.: Метасоматические изменения боковых пород и их роль в рудообразовании. М.: Недра, 1966, с. 155—162.
 47. Тугаринов А.И., Наумов В.Б., Чжань Ень. Экспериментальное воспроизведение щелочно-карбонатного метасоматоза. — Геохимия, 1963, № 6, с. 570—580.
 48. Царовский И.Д., Шпигун А.А. Искусственная нефелинизация альбита и возможные петрогенетические выводы. — Геохимия, 1970, № 12, с. 1411—1422.
 49. Ahmad S.N., Rose A.W. Fluid inclusions in porphyry and skarn ore at Santa Rita, New Mexico. — Econ. Geol., 1980, 75, N 2, p. 229—250.
 50. Aramaki S., Roy R. A new polymorph of Al_2SiO_5 and further studies in the system $Al_2O_3-SiO_2-H_2O$. — Amer. Miner., 1963, 48, N 11/12, p. 1322—1348.
 51. Bailey D.K. The stability of acmite in the presence of H_2O . — Amer. J. Sci., 1969, 267-A, p. 1—16.
 52. Barker D.S. Phase relations in the system $NaAlSi_3O_8-SiO_2-NaCl-H_2O$ at 400—800°C

- and 1 kilobar, and petrologic implications. — *J. Geol.*, 1976, **84**, N 1, p. 97–106.
53. *Bloom M.S.* Chemistry of inclusion fluids: Stockwork molybdenum deposits from Questa, New Mexico, and Hudson Bay Mountain and Endako, British Columbia. — *Econ. Geol.*, 1981, **76**, N 7, p. 1906–1920.
54. *Carr R., Fyfe W.* Synthesis fields, of some aluminium silicates. — *Geochim. et cosmochim. acta*, 1960, **21**, N 1/2, p. 99–109.
55. *Charles R.W.* The phase equilibria of intermediate compositions on the pseudobinary $\text{Na}_2\text{CaMg}_5\text{Si}_4\text{O}_{22}(\text{OH})_2 - \text{Na}_2\text{CaFe}_2\text{Si}_4\text{O}_{22}(\text{OH})_2$. — *Amer. J. Sci.*, 1977, **277**, N 5, p. 594–625.
56. *Edgar A.D.* Subsolidus phase relations in the system $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{KAlSi}_2\text{O}_6$ at 1 kb $P_{\text{H}_2\text{O}}$ and their bearing on the origin of pseudo-leucites and analcime in igneous rocks. — *Neues Jb. Miner. Monatsh.*, 1978, H. 5, S. 210–222.
57. *Eugster H.P., Yoder H.S.* Stability and occurrence of paragonite. — *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 1954, **65**, N 12, pt 2, p. 1248–1249.
58. *Frantz I.D., Popp R.K.* Mineral – solution equilibria. I. An experimental study of complexing and thermodynamic properties of aqueous MgCl_2 in the system $\text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{HCl}$. — *Geochim. et cosmochim. acta*, 1979, **43**, N 8, p. 1223–1239.
59. *Helgeson H.C., Kirkham D.H.* Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures. II. Debye-Hückel parameters for activity coefficients and relative partial molal properties. — *Amer. J. Sci.*, 1974, **274**, p. 1199–1261.
60. *Helgeson H.S., Kirkham D.H., Flowers G.C.* Theoretical prediction of the thermodynamic behaviour of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures. IV. Calculation of activity coefficients, osmotic coefficients, and apparent molal and standard and relative partial molal properties to 600° C and 5 kb. — *Amer. J. Sci.*, 1981, **281**, N 10, p. 1249–1516.
61. *Helgeson H.C., Delany J.M., Nesbitt H.W., Bird D.K.* Summary and critique of the thermodynamic properties of rock-forming minerals. 1978. 229 p. (*Amer. J. Sci.*; Vol. 278-A).
62. *Hemley J.J.* Stability limit of analcime – quartz at 1000 bars total pressure. — *Geol. Soc. Amer. Spec. Pap.*, 1966, N 87, p. 78.
63. *Hemley J.J., Jones W.R.* Chemical aspects of hydrothermal alteration with emphasis on hydrogen metasomatism. — *Econ. Geol.*, 1964, **59**, N 4, p. 538–569.
64. *Kim K.-T., Burley B.J.* Phase equilibria in the system $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{NaAlSi}_2\text{O}_6 - \text{H}_2\text{O}$ with special emphasis on the stability of analcime. — *Canad. J. Earth Sci.*, 1971, **8**, N 3, p. 311–337.
65. *Kim K.-T., Burley B.J.* A further study of analcime solid solutions in the system $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{NaAlSi}_2\text{O}_6 - \text{H}_2\text{O}$, with particular note of an analcime phase transformation. — *Miner. Mag.*, 1980, **43**, N 4, p. 1035–1045.
66. *Klein C.* Two amphibole assemblages in the system actinolite–hornblende–glaucofane. — *Amer. Miner.*, 1969, **54**, N 1, p. 113–118.
67. *Koslowski T., Hinrichsen T.L.* Synthesis, properties and upper thermal stability of glaucofane-riebeckite mixed crystal. — *Neues Jb. Miner. Monatsh.*, 1979, H. 8.
68. *Leake B.E.* Nomenclature of amphiboles. — *Canad. Miner.*, 1978, **16**, pt 4, p. 501–520.
69. *Lion J.G.* Analsime equilibria. — *Lithos*, 1971, **4**, N 4, p. 389–402.
70. *Marshall W.L., Frank E.U.* Ion product of water substance, 0–1000° C, 1–10000 bars: New international formulation and its basing-ground. — *J. Phys. and Chem. Ref. Data*, 1981, **10**, N 2, p. 295–304.
71. *McOnie A.W., Fawcett J.J., James R.S.* The stability of intermediate chlorites of the clinochlor-daphnite series at 2 kbar $P_{\text{H}_2\text{O}}$. — *Amer. Miner.*, 1975, **60**, N 11/12, p. 1047–1052.
72. *Montoya J.W., Hewley J.J.* Activity relations and stabilities in alkali feldspar and mica alteration reactions. — *Econ. Geol.*, 1975, **70**, N 3, p. 577–583.
73. *Pascal M.-L., Roux J.* Propriétés thermodynamiques des solutions (Na, K) $\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$ entre 400 et 800° C, 1–2 kb: Une revue des équilibres d'échange avec les silicates sodi-potassiques. — *Geochim. et cosmochim. acta*, 1982, **46**, N 3, p. 331–332.
74. *Pertsowsky R.* Etude du système $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$. — *Bull. Soc. franç. miner. et cristallogr.*, 1976, **99**, p. 251–253.
75. *Popp K.K., Frantz J.D.* Mineral-solution equilibria. III. The system $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{HCl}$. — *Geochim. et cosmochim. acta*, 1980, **44**, N 7, p. 1029–1037.
76. *Saha P.* Geochemical and X-ray investigation of natural and synthetic analcites. — *Amer. Miner.*, 1959, **44**, N 3/4, p. 300–313.
77. *Sand L.B., Roy R., Osborn E.F.* Stability relations of some minerals in the $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ system. — *Econ. Geol.*, 1957, **52**, N 2, p. 169–179.
78. *Schiffman P., Lion J.G.* Synthesis and stability relations of Mg-Al pumpellyite $\text{Ca}_4\text{Al}_5\text{MgSi}_4\text{O}_{21}(\text{OH})_7$. — *J. Petrol.*, 1980, **21**, N 3, p. 441–474.
79. *Strens R.G.J.* Stability and relation of the Al-Fe epidotes. — *Miner. Mag.*, 1965, **35**, N 271, p. 464–475.
80. *Strens R.G.J.* Reconnaissance of the prehnite stability field. — *Miner. Mag.*, 1968, **36**, N 282, p. 864–867.
81. *Walther J.V., Helgeson H.C.* Calculation of the thermodynamic properties of aqueous silica and the solubility of quartz and its polymorphs of high pressures and temperatures. — *Amer. J. Sci.*, 1977, **277**, N 10, p. 1315–1351.
82. *Wellman T.R.* The stability of sodalite in a synthetic syenite plus aqueous chloride fluid system. — *J. Petrol.*, 1970, **11**, N 1, p. 49–71.
83. *Wintsch R.P.* Solid-fluid equilibria in the system $\text{KAlSi}_3\text{O}_8 - \text{NaAlSi}_2\text{O}_6 - \text{Al}_2\text{SiO}_5 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{HCl}$. — *J. Petrol.*, 1975, **16**, pt 1, p. 57–79.
84. *Wones D.R., Eugster H.P.* Stability of biotite: Experiment theory and application. — *Amer. Miner.*, 1965, **50**, N 9, p. 1228–1272.
85. *Yoder H.S., jun.* The jadeite problem. — *Amer. J. Sci.*, 1950, **248**, N 4, p. 225–248, 312–334.

ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ МОДЕЛЬНЫХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ СИСТЕМ. II. СИСТЕМА MgO—SiO₂—H₂O

ВВЕДЕНИЕ

В настоящей статье продолжено изучение фазовых диаграмм состояния (ФДС) модельных гидротермальных систем, представляющих геологический интерес, начатое в [9]. Термином "фазовая диаграмма состояния", как и ранее [9], обозначается совокупность двухмерных фазовых диаграмм T - P , T - X , P - X , μ'_i - T , μ'_i - P , μ'_i - μ'_j , μ'_{H_2O} - X^1 , которая в принципе дает полное описание фазовых соотношений в системе². В работе приводится сводка термодинамических свойств веществ и рассмотрена ФДС опорной для петрологии системы MgO—SiO₂—H₂O. Основное внимание уделено равновесиям с участием жидкой воды (25—300°C, давление насыщенного пара). В этом случае давление как фактор состояния не играет заметной роли, поэтому диаграммы с координатой P не рассматриваются как малоинформативные. Большинство фазовых диаграмм рассчитано на ЭВМ по программному комплексу СЕЛЕКТОР—БЭСМ-6 [5] в ВЦ ОИХФ АН СССР.

ИСХОДНЫЕ ДАННЫЕ

Термодинамические свойства веществ, использованные при построении ФДС системы MgO—SiO₂—H₂O, вычислены в настоящей работе по литературным данным. В качестве опорных приняты значения стандартных термодинамических величин веществ H₂ (г), O₂ (г), H₂O (г), H₂O (ж), OH⁻ (р-р), Si (к), α -SiO₂ (к) (кварц), Mg (к), рекомендованные CODATA [18]. Уравнения высокотемпературной теплоемкости этих веществ взяты из справочников [11, 44]. Согласно рекомендации [43], за стандартное принято давление 1 бар. Расчет термодинамических функций ионов и комплексов водного раствора при повышенных температурах выполнен в единой водородной шкале [7, 25].

Стандартные термодинамические свойства веществ, принятые в работе, приводятся в табл. 1. В табл. 2 протабулированы свободные энергии образования соединений в интервале температур 25—300°C. При $t > 100^\circ\text{C}$ величины $\Delta G_{f;T,P_0}^0$ относятся к давлению насыщенного пара воды. Для минералов поправка на давление вводилась по формуле

$$\Delta G_{f;T,P_0}^0 = \Delta G_{f;T}^0 + V^0 (P_0 - 1),$$

где $\Delta G_{f;T}^0$ — стандартная свободная энергия образования минерала при температуре T ; V^0 — молярный объем минерала, Дж · бар⁻¹; P_0 — давление насыщенного пара воды, бар [23, табл. 37]. Ниже кратко рассмотрен способ расчета принятых величин.

H₂O(ж), H₂O(г), OH⁻ (р-р). Стандартные свободные энергии Гиббса образования этих соединений, по данным [18], составляют -237,141, -228,570 и -157,287 кДж · моль⁻¹ соответственно. Расчет ионного произведения воды и равновесной фугитивности водяного пара с использованием указанных величин дает $pK_w^0 = 13,990$ и $f_{H_2O(g)} = 0,0315$ бар. В настоящее время широко приняты данные Ф. Свитона и др. [50], согласно которым $pK_w^0; 298,15 = 13,993$. Для достижения формальной согласованности термодинамических величин с наиболее надежным значением ионного произведения воды свободные энергии образования H₂O (ж), H₂O (г), OH⁻ (р-р) приняты равными -237,150, -228,578 и -157,278 кДж · моль⁻¹ соответственно; $pK_w^0; 298,15 = 13,993$, $f_{H_2O(g)} = 0,0315$ бар³. Расчет свободных энергий образования H₂O (ж) вдоль кривой

¹ T, P, X, μ'_i — температура, давление, состав, относительный химический потенциал компонента i соответственно.

² Более сложные диаграммы, например T - P - X , T - X - μ'_i и др., могут быть сведены к перечисленным типам и представлены графически в виде двухмерных сечений или проекций.

³ Согласно [23], $f_{H_2O(g)} = 0,0317$ бар.

Таблица 1

Термодинамические свойства веществ в системе MgO—SiO₂—H₂O (25 °С, 1 бар)

Вещество	$\Delta G_f^0; 298,15^\circ$ кДж · моль ⁻¹	$S_{298,15}^0$ Дж · К ⁻¹ · моль ⁻¹	V^0 Дж · бар ⁻¹ · моль ⁻¹
O ₂ (г)	0	205,147 (1)	2478,92 (3)
H ₂ (г)	0	130,680 (1)	2478,92 (3)
H ₂ O (г)	-228,578 (1)	188,834 (1)	2478,92 (3)
H ₂ O (ж)	-237,150 (1)	69,95 (1)	1,8069 (3)
Si (к)	0	18,81 (1)	1,2056 (3)
Mg (к)	0	32,68 (1)	1,3996 (3)
SiO ₂ (к), α-кварц, β-кварц	-856,289 (1) —	41,46 (1) —	2,2688 (3) —
MgO (к), периклаз	-569,196 (3)	26,94 (1)	1,1248 (3)
Mg(OH) ₂ (к), брусит	-834,400 (8)	63,18 (3)	2,4630 (3)
Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ (к), хризотил	-4037,225 (8)	221,30 (3)	10,8500 (3)
Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ (к), тальк	-5524,000 (8)	260,83 (3)	13,6250 (3)
Mg ₂ SiO ₄ (к), форстерит	-2056,000 (8)	94,11 (5)	4,3790 (3)
MgSiO ₃ (к), клиноэнстатит	-1460,160 (8)	67,86 (3)	3,1276 (6)
MgSiO ₃ (к), ортоэнстатит	-1459,800 (8)	66,03 (7)	3,1350 (8)

Примечание. $C_p^0 = a + bT \cdot 10^{-3} + cT^{-2} \cdot 10^5 + d'T^{-0,5} \cdot 10^2 + d''T^{-1} \cdot 10^5 + eT^3 \cdot 10^{-9} + fT^4 \cdot 10^{-12}$.

Источник данных: 1 — [18], 2 — [11], 3 — [44], 4 — [30], 5 — [45], 6 — [26], 7 — [36], 8 — данные авторов.

* $e = -27011,653$; $f = 16811,312$.

** $e = -558,489$; $f = 580,415$.

*** $\Delta H_{tr}^0 = 0,41$ кДж · моль⁻¹ [11].

равновесия жидкость—пар выполнен по хорошо согласующимся между собой данным [11, 23]. Величина $\Delta G_f^0; 298,15$ H₂O (ж) в [23] на 28 Дж более отрицательная, чем принятая в данной работе, поэтому табуляция [23] применялась после внесения соответствующей поправки.

Свободные энергии образования иона OH⁻ (р-р) при повышенных температурах вычислены с привлечением принятых здесь термодинамических свойств жидкой воды и величин ионного произведения воды, рекомендованных У. Маршаллом и Е. Франком [37].

Система SiO₂—H₂O. В разбавленных водных растворах кремнезем существует в виде мономерных частиц H₄SiO₄⁰ (р-р), H₃SiO₄⁻ (р-р) и H₂SiO₄²⁻ (р-р) [15]. Значения $\Delta G_f^0; T, P_0$ молекулы ортокремниевой кислоты в интервале температур 25—300 °С рассчитаны по растворимости α-кварца в воде, определенной в работах [28, 40]; $\lg m_{H_4SiO_4^0}$ равен -4,00, -3,64, -3,08, -2,66, -2,34, -2,12, -1,95 для температур 25, 50, 100, 150, 200, 250 и 300 °С соответственно.

Р. Буси и Р. Месмер [15] потенциометрически определили константу ионизации ортокремниевой кислоты по реакции H₄SiO₄⁰ (р-р) + OH⁻ (р-р) = H₃SiO₄⁻ (р-р) + H₂O (ж) при температурах до 300 °С и давлениях насыщенного пара. Результаты этого исследования были использованы для расчета свободных энергий образования частицы H₃SiO₄⁻ (р-р).

Частица H₂SiO₄²⁻ (р-р) образует заметные концентрации лишь в весьма щелочных растворах. При проведении многих термодинамических расчетов присутствием этой частицы можно пренебречь. Это обстоятельство, а также отсутствие в литературе надежных определений второй константы ионизации ортокремниевой кислоты при повышенных температурах позволяет пока воздержаться от табуляции термодинамических свойств H₂SiO₄²⁻ (р-р).

Система MgO—H₂O. В работе принято значение ΔG_f^0 иона Mg²⁺ (р-р) -457,73 ± 1,83 кДж · моль⁻¹, основанное на $\Delta H_f^0; 298,15 = -466,80 \pm 1,25$ кДж · моль⁻¹ [19] и $S_{298,15}^0 = -128,4 \pm 4,5$ Дж · моль⁻¹ · К⁻¹ [11]. Энтальпия образования иона Mg²⁺ (р-р),

$C_p^0, \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$					Температурный интервал, К
a	b	c	d'	d	
48,318	-0,69132	4,9923	-4,2066	0 (3)	298-1800
7,4424	11,707	-5,1041	4,1017	-0,13899 (3)	298-1800
7,368	27,468	-2,2316	3,6174	-0,48117 (3)	298-1800
612,73	-4724,535	-24,9783	0	1667,5644* (2)	273-600
23,698	3,305	-4,351	0	0 (2)	298-1690
22,03	10,226	-0,202	0	0,0544 (2)	298-923
-122,698	592,567	29,755	0	-36,7971** (2)	298-848***
58,422	10,326	1,927	0	0 (2)	848-1200
65,211	-1,2699	-4,6185	-3,8724	0 (3)	298-1800
102,22	15,107	-26,172	0	0 (3)	298-900
624,70	-20,770	-17,218	-56,194	0 (4)	298-1500
534,30	37,416	-88,052	-21,532	0 (4)	298-1500
87,36	87,17	-36,99	8,436	-2,237 (5)	298-1800
205,56	-12,796	11,926	-22,977	0 (3)	298-1600
172,96	-0,15538	-7,086	-14,316	0 (4)	298-1500

измеренная Д. Коффи и Г. Олофссоном [19], согласуется с величиной $-466,85 \pm 0,84$ кДж · моль⁻¹, рекомендованной справочником [42], близка к величине $-467,3 \pm 0,8$ кДж · моль⁻¹, принятой рабочей группой CODATA, но еще не получившей статус рекомендованной величины (цит. по [19]), и величине $-467,48 \pm 0,54$ кДж · моль⁻¹, измеренной недавно В.П. Васильевым с сотрудниками [2].

Г. Хелгесон и др. [25] предложили теоретические уравнения состояния индивидуальных ионов в водном растворе, позволяющие рассчитывать парциальные термодинамические свойства до 600°C и 5 кбар. Данные [25] использованы для расчета "кажущихся" (apparent) свободных энергий¹ иона Mg²⁺ (p-p) для повышенных T, P . Расчет выполнен по формуле [25, уравнение (276)]

$$\begin{aligned} \Delta G_{T,P}^0 = & \Delta G_{f;298,15}^0 - S_{298,15}^0 (T - 298,15) - c_1 (T \ln(T/298,15) - \\ & - T + 298,15) + c_2 \left(T - 298,15 - (T - \theta) \ln \left(\frac{T - \theta}{298,15 - \theta} \right) \right) + \\ & + \frac{2(a_1 (T - \theta) + a_3 T)(P - 1) + (a_2 (T - \theta) + a_4 T)(P^2 - 1)}{2(T - \theta)} - \omega(Z_{T,P} - Z_{298,15;1}) - \\ & - Y_{298,15;1}(T - 298,15), \end{aligned}$$

где $c_1, c_2, a_1 - a_4, \theta, \omega$ — постоянные уравнения состояния, имеющие для иона Mg²⁺ (p-p) значения 39,0257, -2,6665, -0,417, $1,40877 \cdot 10^{-4}$, $-6,3 \cdot 10^{-5}$, $7,04 \cdot 10^{-7}$, 270,56 и 153 720,0 соответственно. Значения функции $Z_{T,P} = 1/\epsilon_{T,P}$, где $\epsilon_{T,P}$ — диэлектрическая постоянная воды при данных T, P , взяты из [23]. Величина параметра $Y_{298,15;1}$ составляет $-5,8 \cdot 10^{-5}$ [23, табл. 22]. "Кажущиеся" свободные энергии иона Mg²⁺ (p-p) были затем пересчитаны в свободные энергии образования с использованием термодинамических величин элементов в стандартном состоянии, принятых в работе.

¹ Функция $G_{T,P}^0$ в обозначении И. К. Карпова [5].

Таблица 2

Свободные энергии Гиббса образования соединений $\{\Delta G_{f,T,P_0}^0\}$ в системе $MgO-SiO_2-H_2O$ (в кДж · моль⁻¹)

Соединение	25°C	50	100	150	200	250	300°C
H ⁺ (p-p)	0	0	0	0	0	0	0
OH ⁻ (p-p)	-157,278	-150,968	-137,550	-123,182	-107,670	-90,463	-70,170
Mg ²⁺ (p-p)	-457,730	-456,974	-455,640	-454,497	-453,273	-451,406	-447,362
MgOH ⁺ (p-p)	-627,566	-622,420	-611,692	-601,172	-591,198	-581,730	-570,420
H ₄ SiO ₄ (p-p)	-1307,757	-1295,393	-1270,906	-1246,764	-1222,882	-1198,923	-1175,104
H ₃ SiO ₃ (p-p)	-1251,676	-1236,571	-1205,897	-1174,738	-1142,807	-1109,204	-1072,761
H ₂ O (ж)	-237,150	-233,095	-225,169	-217,454	-209,920	-202,546	-195,314
SiO ₂ (к), α-кварц	-856,289	-851,722	-842,571	-833,405	-824,238	-815,064	-805,873
MgO (κ), периклаз	-569,196	-566,487	-561,062	-555,638	-550,215	-544,790	-539,354
Mg(OH) ₂ (κ), брусит	-834,400	-826,763	-811,483	-796,221	-780,988	-765,779	-750,575
Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ (κ), хризотил	-4037,225	-4009,727	-3954,640	-3899,508	-3844,376	-3789,225	-3733,990
Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ (κ), тальк	-5524,000	-5492,116	-5428,251	-5364,329	-5300,396	-5236,412	-5172,287
Mg ₂ SiO ₄ (κ), форстерит	-2056,000	-2045,983	-2025,925	-2005,854	-1985,775	-1965,677	-1945,523
MgSiO ₃ (κ), клиноэнстатит	-1460,160	-1452,870	-1438,265	-1423,634	-1408,983	-1394,304	-1379,578
MgSiO ₃ (κ), ортоэнстатит	-1459,800	-1452,465	-1437,780	-1423,089	-1408,404	-1393,716	-1379,002

Примечание. При температурах выше 100°C свободные энергии образования отнесены к давлению насыщенного пара воды. Обоснование принятых величин дается в тексте.

Ион Mg²⁺ испытывает гидролиз в водном растворе с образованием ионной пары MgOH⁺ (p-p). К. МакГи и П. Хостетлер [38] экспериментально изучили устойчивость MgOH⁺ (p-p) в интервале температур 10–90°C. Для реакции MgOH⁺ (p-p) = Mg²⁺ (p-p) + OH⁻ (p-p), согласно [38], $\lg K_{298,15}^0 = -2,21$. С. Арнорссон и др. [12] сделали экстраполяцию данных [38] в область повышенных температур методом Г. Хелгесона (1967 г.; цит. по [12]). Зависимость констант равновесия приведенной выше реакции диссоциации была представлена этими авторами в виде уравнения

$$\lg K_T^0 = -22,86 + 2544/T + 59,03 \cdot 10^{-3} T - 61,61 \cdot 10^{-6} T^2.$$

Это уравнение в сочетании с принятыми в работе термодинамическими величинами для Mg²⁺ (p-p) и OH⁻ (p-p) использованы для расчета свободных энергий образования MgOH⁺ (p-p) вплоть до 300°C

Для получения надежных термодинамических величин брусита, Mg(OH)₂ (κ), необходимо учесть калориметрические данные, а также результаты экспериментального изучения равновесий (1) и (12)¹. К. МакГи и П. Хостетлер [39] определили произведение растворимости брусита в интервале температур 10–90°C. При 25°C $pL^0 = 10,88 \pm 0,1$. Используя принятые в настоящей работе термодинамические функции ионов Mg²⁺ (p-p) и OH⁻ (p-p), можно оценить свободную энергию образования брусита:

¹ Цифры означают номера реакций в табл. 3. Используются следующие условные обозначения минералов: Br – брусит; En – энстатит; For – форстерит; Per – периклаз; Q – кварц; Sp – хризотил; Tc – тальк.

Таблица 3

Уравнения реакций в системе $MgO-SiO_2-H_2O$

№ реакции	Реакция	№ реакции	Реакция
	Реакция дегидратации		Реакции, записанные в общем виде
(1)	$Br = Per + H_2O$	(25)	$Br = MgO + H_2O$
(2)	$Sp + Br = 2For + 3H_2O$	(26)	$Per = MgO$
(3)	$5Sp = 6For + Tc + 9H_2O$	(27)	$Q = SiO_2$
(4)	$Tc + For = 5En + H_2O$	(28)	$Tc = 3MgO + 4SiO_2 + H_2O$
(5)	$Tc = 3En + Q + H_2O$	(29)	$Sp = 3MgO + 2SiO_2 + 2H_2O$
	Твердофазовые реакции	(30)	$Tc + H_2O = Sp + 2SiO_2$
(6)	$For + Q = 2En$	(31)	$2Tc = 3For + 5SiO_2 + 2H_2O$
(7)	$En + Per = For$	(32)	$Sp + H_2O = 3Br + 2SiO_2$
(8)	$2Sp = Tc + 3Br$	(33)	$2Sp = 3For + SiO_2 + 4H_2O$
(9)	$Sp + 3Per = 2For + 2Br$	(34)	$For + 2H_2O = 2Br + SiO_2$
(10)	$Sp + 9En = 2Tc + 3For$	(35)	$For = 2Per + SiO_2$
	Ионно-минеральные реакции	(36)	$2En = For + SiO_2$
(11)	$Q + 2H_2O = H_4SiO_4^0$	(37)	$Tc = 3En + SiO_2 + H_2O$
(12)	$Br = Mg^{2+} + 2OH^-$	(38)	$Tc = 4Q + 3MgO + H_2O$
(13)	$Tc + 10H_2O = 3Mg^{2+} + 4H_4SiO_4^0 + 6OH^-$	(39)	$En = Q + MgO$
(14)	$Sp + 5H_2O = 3Mg^{2+} + 2H_4SiO_4^0 + 6OH^-$	(40)	$2Sp = Tc + 3MgO + 3H_2O$
(15)	$Tc + 5H_2O = Sp + 2H_4SiO_4^0$	(41)	$4En + H_2O = Tc + MgO$
(16)	$Tc + 4H_2O = 1,5For + 2,5H_4SiO_4^0$	(42)	$4For + H_2O = Tc + 5MgO$
(17)	$Sp + 5H_2O = 3Br + 2H_4SiO_4^0$	(43)	$For = En + MgO$
(18)	$2Sp = 3For + 2H_2O + H_4SiO_4^0$	(44)	$2For + 2H_2O = Sp + MgO$
(19)	$For + 4H_2O = 2Br + H_4SiO_4^0$	(45)	$For = 2MgO + SiO_2$
(20)	$For + 2H_2O = 2Per + H_4SiO_4^0$	(46)	$En = MgO + SiO_2$
(21)	$Tc + 2H_2O = 4Q + 3Mg^{2+} + 6OH^-$	(47)	$Sp = 2Br + MgO + 2SiO_2$
(22)	$2Sp = Tc + 3Mg^{2+} + 6OH^-$	(48)	$2Tc = Sp + 3MgO + 6SiO_2$
(23)	$2For + 3H_2O = Sp + Mg^{2+} + 2OH^-$		
(24)	$4For + 6H_2O = Tc + 5Mg^{2+} + 10OH^-$		

$-834,4 \pm 1,9$ кДж \cdot моль $^{-1}$. Эта величина хорошо согласуется с полученной по калориметрическим данным Е. Кингом и др. [34], равной $-834,122 \pm 0,84$ кДж \cdot моль $^{-1}$. На рис. 1 приводятся экспериментальные определения [39], зависимость pL^0 от температуры, рассчитанная авторами указанной работы методом К. Крисса и Дж. Оббла (цит. по [39]) с использованием $S_{298,15}^0 Mg^{2+}$ (р-р) = $-138,0$ Дж \cdot моль $^{-1} \cdot$ К $^{-1}$, и аналогичная кривая, рассчитанная по данным табл. 1, 2 настоящей работы. Можно видеть, что полученная здесь зависимость pL^0 от температуры лучше согласуется с экспериментальными точками, чем рассчитанная в [39]. Различие в температурном ходе кривых обусловлено главным образом разницей в значениях энтропии иона магния, принятых в настоящей работе и в [39].

Условия равновесия реакции (1) изучены экспериментально в большом числе работ, однако согласуются между собой результаты лишь некоторых из них. Следует отметить исследование Х. Барнса и У. Эрнста [13], в котором была показана обратимость реакции (1) при давлениях 0,25, 0,5, 1, 1,55 и 2 кбар. Ж. Шрамке и др. [47] изучили равновесие (1) в области давлений 4–8,1 кбар, используя оригинальную вольметрическую методику фиксации равновесия. В работе [49] дегидратация брусита изучена методом "разрыва ампулы" при давлениях 500, 1000 и 1500 кг \cdot см $^{-2}$. Для проверки согласованности термодинамических величин с указанными экспериментальными данными выполнен расчет равновесия (1) при давлениях до 10 кбар. На рис. 2 приводится рассчитанная кривая и экспериментальные данные из разных источников. Линия равновесия проходит через интервал неопределенности 601–607 $^{\circ}$ С при 1 кбар, установленный с высокой точностью в [13], и хорошо согласуется с данными [47, 49]. Авторы [47] отметили, что результаты Х. Барнса и У. Эрнста при 1,5 и 2 кбар могут оказаться

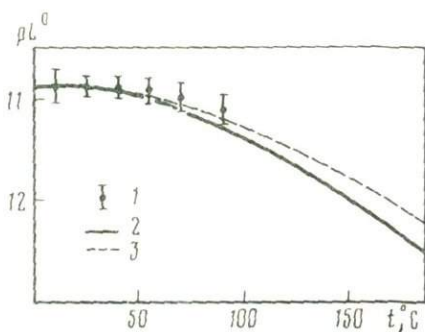


Рис. 1. Производство растворимости брусита по экспериментальным и расчетным данным
1 — эксперимент [39]; 2 — расчет [39]; 3 — расчет, данная работа

ошибочными вследствие протекания неконтролируемых реакций в процессе закалки опытов. Если это предположение справедливо, то можно говорить о хорошем согласии термодинамических и экспериментальных данных. Г. Хелгесон с соавторами [26] при оценке $\Delta G_{f;298,15}^0$ брусита опирались на данные [13] при 1,5 и 2 кбар и получили значение $-835,32$ кДж \cdot моль $^{-1}$, заметно отличающееся от принятого в настоящей работе.

Недавно Г. Франц [22] изучил дигидратацию брусита в воде и растворах NaCl при общем давлении 2 кбар. В воде равновесие установлено между 668 и 673 $^{\circ}$ C (у Х. Барнса и У. Эрнста — между 653 и 664 $^{\circ}$ C). Результат Г. Франца также показан на рис. 2.

Система MgO—SiO $_2$ —H $_2$ O. Расчет термодинамических величин минералов, образующихся в этой системе, выполнен в целом ряде работ [3, 14, 17, 20, 26, 27, 29 и др.]. Дж. Хемли и др. [27, 29], Г. Хелгесон и др. [26], П.И. Дорогокупец [3] приводят системы констант минералов, хорошо согласованные с известными в литературе экспериментальными данными по фазовым равновесиям в широкой области температур и давлений. Однако свободные энергии образования некоторых веществ, приводимые этими авторами, заметно различаются между собой, что может быть обусловлено расхождением в экспертной оценке вспомогательных термодинамических величин и опорных экспериментов, положенных в основу расчетов.

В настоящей работе выполнена новая оценка значений $\Delta G_{f;298,15}^0$ хризотила, талька, форстерита, клино- и ортоэнстатита. Энтропии и теплоемкости этих фаз были отобраны из различных литературных источников (см. табл. 1).

Хризотил. П. Хостетлер и К. Крайст [31] экспериментально определили растворимость хризотила в воде [реакция (14)] при 90 $^{\circ}$ C и получили значение константы равновесия $\lg K^0 = -49,2 \pm 0,5$. Эти авторы также рассчитали значения K^0 в интервале температур 0—200 $^{\circ}$ C, используя величину $\Delta G_{f;298,15}^0$ хризотила, равную $-4037,225$ кДж \cdot моль $^{-1}$, оцененную ими по калориметрическим данным Е. Кинга и др. [35], и средние парциальные теплоемкости ионов, приведенные К. Криссом и Дж. Кобблом (цит. по [31]). Полученное расчетом значение $\lg K^0$ при 90 $^{\circ}$ C ($-49,05$) хорошо согласуется с экспериментальным. На рис. 3 приводятся результаты [31], а также зависимость $\lg K^0$ от температуры, рассчитанная с использованием значения $\Delta G_{f;298,15}^0$ хризотила из [31] и термодинамических величин ионов и воды, принятых в настоящей работе. Наш расчет дает $\lg K^0 = -48,65$ при 90 $^{\circ}$ C; это значение попадает за пределы интервала неопределенности, указанного в [31]. Следует заметить, что П. Хостетлер и К. Крайст при вычислении $\lg K^0$ использовали необычный способ экстраполяции величин $\lg K^0$ на "бесконечно большую длительность опытов". Значения $\lg K^0$, вычисленные для образцов синтетического и природного хризотила в опытах длительностью 1615 и 1227 ч без использования указанного искусственного приема, составляют $-48,7$ и $-48,8$ соответственно и хорошо согласуются с величиной, полученной в настоящей работе. При 25 $^{\circ}$ C расчет по данным табл. 2 дает $\lg K^0 = -50,91$. Это значение согласуется с результатами двух определений растворимости хризотила, выполненных Р. Льюсом, согласно которым $\lg K^0$ составляют $-50,5$ и $51,0$ (цит. по [31]). Позднее (см. в [27]) были выполнены новые определения растворимости хризотила при 90 $^{\circ}$ C, которые дали результат, аналогичный полученному П. Хостетлером и К. Крайстом. Указанные обстоятельства позволяют считать значение $\Delta G_{f;298,15}^0$ хризотила $-4037,225$ кДж \cdot моль $^{-1}$, оцененное в [31] и принятое в работе Дж. Хемли с соавторами [27], надежной величиной и применять ее в дальнейших расчетах.

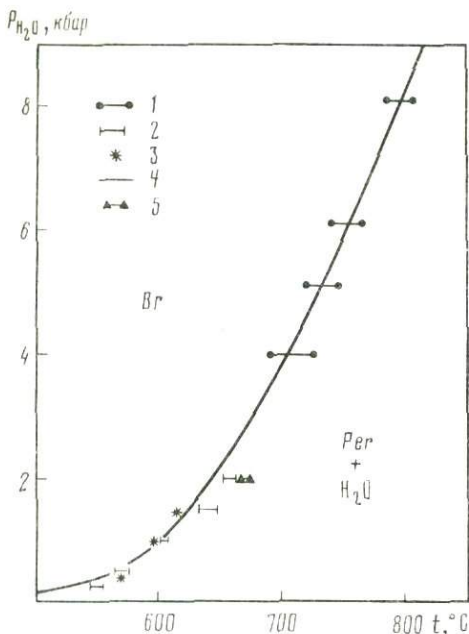


Рис. 2. Условия дегидратации брусита
1–3, 5 – эксперимент: 1 – [47], 2 – [13], 3 – [49], 5 – [22]; 4 – расчет, данная работа

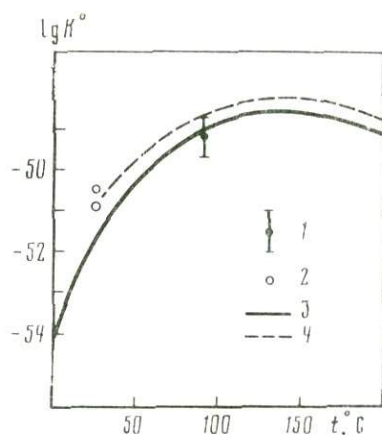


Рис. 3. Константа равновесия реакции (14) по экспериментальным и расчетным данным
1, 2 – эксперимент: 1 – [31]; 2 – Р. Льюс, 1966 г. (цит. по [31]); 3, 4 – расчет: 3 – [31], 4 – данная работа

Совокупность известных экспериментальных данных и минералогических наблюдений (см. обзоры в [21, 26, 29]) приводит многих авторов к выводу, что хризотил является фазой, метастабильной по отношению к антигориту (теоретический состав $Mg_{48}Si_{34}O_{85}(OH)_{62}$). Дж. Хемли и др. [29] экспериментально изучили реакцию десилификации талька с образованием антигорита при 300, 400 и 450°C ($P_{H_2O} = 1$ кбар) и установили, что поле устойчивости антигорита заметно шире, чем поле хризотила. К аналогичному выводу пришел В. Йоханнес [21], изучив равновесие дегидратации антигорита с образованием талька и форстерита в интервале давлений 2–15 кбар. Авторы [21, 29], однако, допускают, что хризотил может оказаться устойчивым по отношению к антигориту в области низких давлений. Следует также заметить, что в [21, 29] использованы природные образцы антигорита, содержащие более 1% глинозема и более 2% оксида железа¹. Вопрос о влиянии состава на равновесные соотношения минералов группы серпентина в настоящее время изучен весьма слабо. Вместе с тем ряд минералогических данных показывает, что хризотил часто образуется за счет антигорита и брусита (состав хризотила коллинеарен по отношению к этим двум фазам). В литературе высказывалось также мнение о проблематичности равновесного сосуществования брусита и антигорита, так как состав последнего заметно обогащен кремнеземом по сравнению с хризотилом. Учитывая некоторую неопределенность в данном вопросе, мы будем использовать в последующих построениях термодинамические величины хризотила, обозначая эту фазу на диаграммах и при записи реакций индексом *Sp* (серпентин).

Тальк, форстерит. Свободные энергии образования этих минералов, принятые в работе (–5524,0 и –2056,0 кДж · моль^{–1} соответственно), рассчитаны по данным Дж. Хемли и др. [27], изучивших экспериментально равновесия реакций силификации (15) и (16) при $P_{H_2O} = 1$ кбар¹. В табл. 4 приводятся равновесные концентрации водного кремнезе-

¹ В [21] два опыта при 10 кбар выполнены с использованием чистого синтетического антигорита.

² В расчетах допускалось, что $\Delta V_{S; T, P}^0 \approx \Delta V_{S; 298,15; 1}^0$.

Таблица 4

Равновесия силификации в системе $MgO-SiO_2-H_2O$ по экспериментальным и расчетным данным ($P_{H_2O} = 1$ кбар)

Температура, °С	-lgK ⁰	
	эксперимент [27]	расчет
	Реакция (15)	
200	3,23; 3,24; 3,20; 3,20	3,22
250	3,08; 3,01	3,00
300	2,80; 2,81; 2,83; 2,86; 2,79	2,80
400	2,50; 2,51; 2,56; 2,51; 2,52; 2,50	2,52
	Реакция (16)	
450	2,34; 2,33; 2,34	2,38
500	2,18; 2,12; 2,13; 2,14; 2,09	2,12
550	—	1,91
555	1,90	—
600	1,74; 1,74; 1,72; 1,69; 1,75	1,73

Примечание. -lgK⁰ — в расчете на 1 моль $H_4SiO_4^0$ (p-p) в уравнении реакции.

ма по данным [27] и полученные в результате расчета. Можно отметить хорошее их согласие.

Для проверки надежности принятых термодинамических величин были рассчитаны некоторые минеральные равновесия и сделано сравнение с имеющимися экспериментальными данными.

О. Брикер и др. [14] изучили растворимость двух образцов синтетического талька в воде (опыт А) и растворе, содержащем $10^{-3,58}$ моль SiO_2 (опыт В) при 25°С [реакция (13)]. Длительность эксперимента составляла 53 мес. Приведенные авторами аналитические концентрации компонентов и pH растворов позволяют рассчитать константу равновесия реакции (13): $lgK^0 = -61,40$ и $-61,10$ для опытов А и В соответственно. Расчет lgK^0 по данным табл. 2 дает значение $-60,90$, вполне сопоставимое с экспериментальными.

На рис. 4, 5 приводятся результаты расчета реакций дегидратации хризотила. В. Йоханнес [32] изучил дегидратацию хризотила и брусита по реакции (2). Рис. 4 показывает приемлемое согласие равновесной кривой с экспериментальными данными, особенно при 0,5 и 1 кбар. На рис. 5 приводятся результаты изучения реакции (3), определяющей верхний температурный предел устойчивости хризотила. Линия равновесия рассчитанная в настоящей работе, хорошо согласуется с экспериментами [27, 46]. В опытах Дж. Хемли и др. [27] температура дегидратации хризотила при давлении 1 кбар составила $441 \pm 6^\circ C$ в случае использования природных минералов и $435 \pm 6^\circ C$ в опытах с синтетическими фазами. Такое расхождение авторы [27] объясняют присутствием небольшого количества Al в природном хризотиле, которое, по-видимому, влияет на термодинамические свойства минерала. Д.В. Калинин и М.Ю. Зубков [4] изучили кинетику протекающей реакции (3) при 1,013 кбар с использованием синтетических фаз и установили температуру равновесия $435 \pm 5^\circ C$, которая совпадает с определением Дж. Хемли и др. [27]. Рассчитанная кривая равновесия проходит через точку $437^\circ C$. Дж. Черноски [17] изучил реакцию (3) в области давлений 0,5–6,9 кбар и рассчитал термодинамические свойства хризотила, талька, форстерита и брусита, согласовав их со своими данными и данными В. Йоханнеса [32] по реакции (2). Результаты экспериментов [17] и рассчитанная в этой работе линия равновесия реакции (3) также показаны на рис. 5. Они находятся в разумном согласии с рассмотренными выше экспериментами других исследователей, однако наклон рассчитанной в [17] линии равновесия заметно отличается от наклона кривой, рассчитанной по данным настоящей работы. Дж. Черноски получил следующие значения $\Delta G_{f;298,15}^0$ и $S_{298,15}^0$ хризотила, талька и форстерита ([17], табл. 4, столбец С): $-4030,419$ и $221,271$, $-5530,663$ и $260,751$, $-2051,941$ и $95,75$ кДж · моль⁻¹, Дж · моль⁻¹ · К⁻¹ соответственно; однако им не приведены уравнения теплоемкости этих фаз. Расчет равновесия (3) с использованием указанных величин $\Delta G_{f;298,15}^0$ и $S_{298,15}^0$

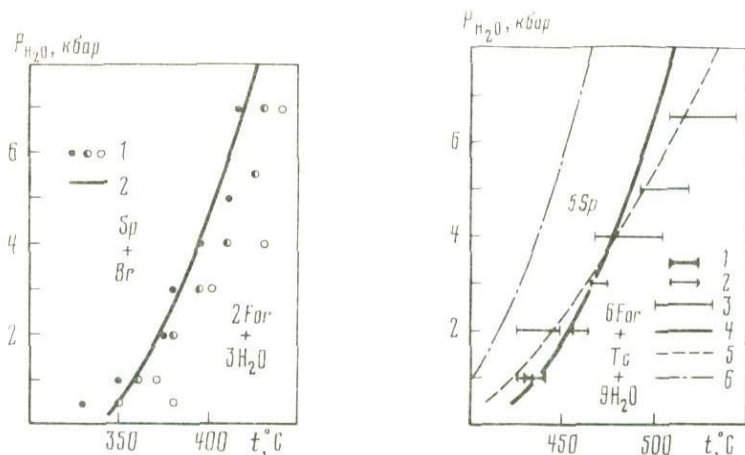


Рис. 4. Условия равновесия реакции (2)
1 — эксперимент [32]; 2 — расчет, данная работа

Рис. 5. Условия равновесия реакции (3)
1-3 — эксперимент: 1 — [27], 2 — [46], 3 — [17]; 4-6 — расчет: 4 — данная работа, 5 — [17], 6 — с использованием $\Delta G_{f,298,15}^0$ и $S_{298,15}^0$ минералов из [17] и уравнений теплоемкости из настоящей работы (см. текст)

и уравнений теплоемкости, принятых в настоящей работе, дает положение моновариантной кривой (см. рис. 5, 6).

Представляет интерес сравнение полученных термодинамических величин с калориметрическими данными. Недавно И.А. Киселева и др. [6] измерили энтальпию образования форстерита из оксидов методом высокотемпературной калориметрии растворения: $-58,16$ кДж \cdot моль $^{-1}$. По данным настоящей работы $\Delta H_{f,ox}^0 = -61,69$ кДж \cdot моль $^{-1}$. Эта величина неплохо согласуется с полученными Т. Чарли и др. ($-60,25$ кДж \cdot моль $^{-1}$), И. Шерером и О. Клеппой ($-62,72$ кДж \cdot моль $^{-1}$) (цит. по [6]). Р. Роби и др. в работе [45] рекомендовали значение $\Delta H_{f,ox}^0 = -56,69$ кДж \cdot моль $^{-1}$.

Энстатит. Свободные энергии образования клино- и ортоэнстатита рассчитаны по экспериментальным данным Дж. Черноски [16], изучившего условия дегидратации талька [реакции (4) и (5)], и Дж. Хемли и др. [29], изучивших равновесия силификации с участием энстатита. К. Крупка и др. [36] измерили теплоемкость синтетического ортоэнстатита в интервале температур 5–1000 К и получили стандартную энтропию этого минерала $-66,03$ Дж \cdot моль $^{-1} \cdot$ К $^{-1}$. Т. Холланд [30] использовал данные [36] для вывода уравнения теплоемкости ортоэнстатита, позволяющего делать экстраполяцию по крайней мере до 1500 К. Это уравнение было использовано в настоящей работе. Для расчета $\Delta G_{f,298,15}^0$ ортоэнстатита привлечены равновесные данные для реакции (4), так как положение моновариантной кривой весьма чувствительно к величине свободной энергии ортоэнстатита. Показанная на рис. 6 линия равновесия получена с использованием величины $\Delta G_{f,298,15}^0$ ортоэнстатита, равной $-1459,8$ кДж \cdot моль $^{-1}$. Это значение принято в настоящей работе для дальнейших расчетов. Из рис. 6 можно видеть, что термодинамическая оценка дала хорошее согласие с экспериментом, за исключением опытов [16] при 4 кбар.

Г. Хелгесон и др. [26] рассчитали по литературным данным условия равновесного перехода клиноэнстатита в ортоэнстатит. При стандартном давлении переход осуществляется при 903 К; наклон линии фазового равновесия в T - P координатах составляет 384,6 бар \cdot К $^{-1}$. Свободная энергия образования клиноэнстатита оценена в настоящей работе с учетом приведенных данных по фазовому переходу и составляет $-1460,16$ кДж \cdot моль $^{-1}$. При 903 К $\Delta S_{tr}^0 = 2,84$ Дж \cdot моль $^{-1} \cdot$ К $^{-1}$ и $\Delta V_{tr}^0 = 0,0074$ Дж \cdot бар $^{-1}$. Указанная величина мольного объема фазового перехода в сочетании с V^0 клиноэнстатита из [26] дает значение V^0 ортоэнстатита 3,135 Дж \cdot бар $^{-1}$, которое близко к приведенному в сводке Р. Роби и др. [10]: 3,140 Дж \cdot бар $^{-1}$.

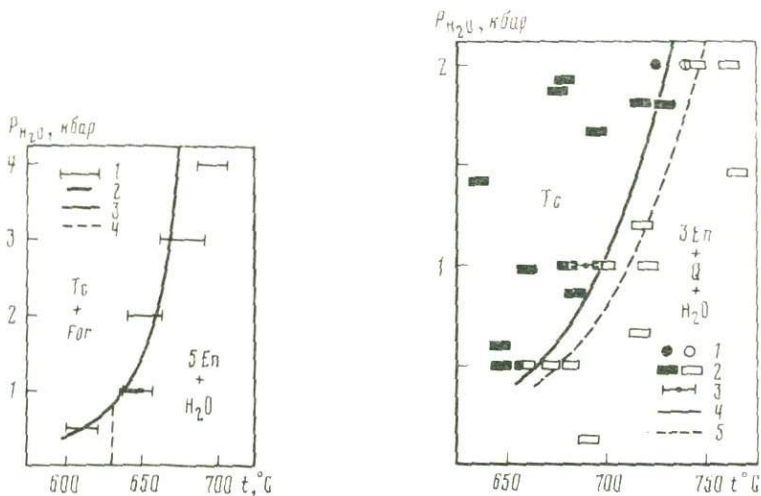


Рис. 6. Условия равновесия реакции (4)

1, 2 — эксперимент: 1 — [16], 2 — [28]; 3 — расчет, данная работа; 4 — линия равновесия клиноэнстатит = ортоэнстатит

Рис. 7. Условия равновесия реакции (5)

1—3 — эксперимент: 1 — [48], 2 — [16], 3 — [28]; 4, 5 — расчет, настоящая работа: 4 — с использованием $\Delta G_{f,298,15}^0$ ортоэнстатита $-1460,2$ кДж · моль $^{-1}$, 5 — с $\Delta G_{f,298,15}^0$ ортоэнстатита $-1459,8$ кДж · моль $^{-1}$

Расчет $\Delta G_{f,298,15}^0$ ортоэнстатита по экспериментальным данным для реакции (5)¹ (рис. 7) приводит к значению $-1460,2$ кДж · моль $^{-1}$, которое на 0,4 кДж более отрицательное, чем полученное обработкой данных по реакции (4). Такое расхождение можно признать вполне приемлемым.

Энтальпия образования клиноэнстатита из оксидов, оцененная по термодинамическим величинам из табл. 1, составляет $-34,84$ кДж · моль $^{-1}$. Это значение сопоставимо с измеренным калориметрически А.И. Киселевой и др. [6] ($-31,84$ кДж · моль $^{-1}$) и близко к данным И. Шерера и О. Клеппы ($-33,97$ кДж · моль $^{-1}$) и Т. Чарли с соавторами ($-34,52$ кДж · моль $^{-1}$). В справочнике Р. Роби и др. [44] рекомендовано значение $\Delta H_{f,ox}^0 = -35,56$ кДж · моль $^{-1}$.

Для оценки коэффициентов активности индивидуальных ионов в водном растворе использовано уравнение Дебая—Хюккеля в форме второго приближения

$$-\lg \gamma_i = \frac{Z^2 A \sqrt{I}}{1 + a B \sqrt{I}}$$

где Z — заряд иона; a — эффективный параметр иона; I — ионная сила раствора; A , B — параметры Дебая—Хюккеля [24, табл. 1, 2]. Предполагалось, что величина a не зависит от температуры. Численные значения параметра a для ионов H^+ (р-р), OH^- (р-р), Mg^{2+} (р-р), $MgOH^+$ (р-р), $H_3SiO_4^-$ (р-р) приняты равными 9,0, 3,5, 6,5, 6,5, 4,0 соответственно [33]. Коэффициент активности частицы $H_4SiO_4^0$ (р-р) принят равным единице при всех температурах.

ОБСУЖДЕНИЕ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ

Изучение ФДС модельной гидротермальной системы позволяет осветить следующие вопросы.

1. Устойчивость минералов и их парагенезисов в координатах температуры и давления; выделение температурных и барических ступеней минералообразования (диаграммы $T-P$, состав—парагенезис).

¹ Мольный объем β -кварца взят из сводки [10].

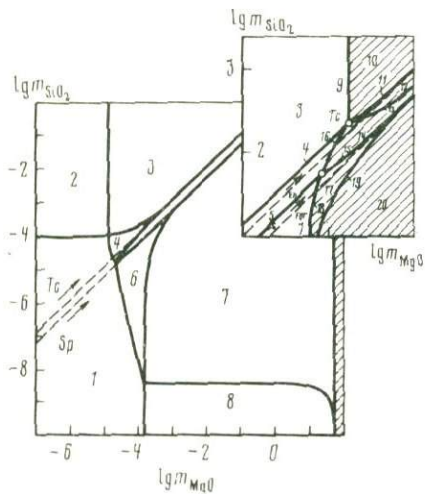
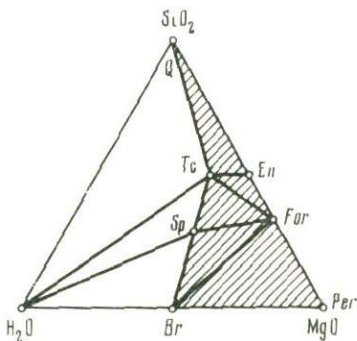


Рис. 8. Фазовые соотношения в системе $MgO-SiO_2-H_2O$ в области температур $25-340^\circ C$. Заштрихована область составов, где отсутствует жидкая вода

Рис. 9. Фазовая диаграмма растворимости системы $MgO-SiO_2-H_2O$ ($25^\circ C$)

1 — ненасыщенный раствор; 2 — $Q+p-p$; 3 — $Q+lc+p-p$; 4 — $Tc+p-p$; 5 — $Tc+Sp+p-p$; 6 — $Sp+p-p$; 7 — $Sp+Br+p-p$; 8 — $Br+p-p$; 9 — $Tc+Q$; 10 — $Tc+Q+En$; 11 — $Tc+En$; 12 — $Tc+En+For$; 13 — $Tc+For$; 14 — $Tc+For+Sp$; 15 — $Sp+For$; 16 — $Sp+Tc$; 17 — $Sp+For+Br$; 18 — $Sp+Br$; 19 — $For+Br$; 20 — $For+Br+Per$; заштрихована область составов, где отсутствует жидкая вода

2. Фазовые соотношения в закрытой системе в избранной области T, P (диаграмма $T-X$).

3. Граничные условия протекания реакций при вполне подвижном поведении некоторых компонентов, составляющих систему (диаграммы $T-\mu'_i, \mu'_j-\mu'_k$).

4. Влияние кислотности на фазовые соотношения в системе (диаграммы $\mu'_{H^+}, -X$ [8]).

Для графического представления выбран необходимый минимум диаграмм (рис. 8-17). Дополнительные диаграммы (другие сечения и т.п.) нетрудно построить с помощью термодинамических констант соединений и уравнений реакций, приведенных в табл. 1-3.

На рис. 8 схематично показаны фазовые соотношения в системе $MgO-SiO_2-H_2O$. На диаграмме можно выделить области составов, где минералы сосуществуют с жидкой водой, и области (заштрихованы), где H_2O (ж) отсутствует как фаза. В последнем случае P_{H_2O} соответствует давлению пара над стабильными в данных условиях минеральными ассоциациями. Все минералы рассматриваются как фазы постоянного состава. Поле ненасыщенного водного раствора мало и не может быть показано в масштабе диаграммы, приведенной на рис. 8. Равновесная триангуляция коннод определена по термодинамическим свойствам реакций (1) - (10).

Возможные варианты топологии $T-P$ диаграммы системы рассмотрены в работе Г. Дзя и Х. Хальбаха [20].

Политерма растворимости. Политерма растворимости может быть показана на плоскости в виде изотермических сечений. В случае, когда компоненты системы существенно различаются по растворимости, удобно строить диаграммы, координатами которых служат логарифмы молярных количеств или молярных долей компонентов [1, 41]. М.В. Борисов [1] впервые рассчитал изотермические диаграммы растворимости системы $MgO-SiO_2-H_2O$ в области температур $25-200^\circ C$ и изучил влияние CO_2 на особенности растворимости минералов в данной системе. Однако термодинамические величины веществ, использованные М.В. Борисовым, в настоящее время частично устарели, поэтому приведенные им фазовые диаграммы нуждаются в уточнении. Х. Несбитт [41] рассчитал изотермические диаграммы растворимости рассматриваемой системы при фиксированных значениях pH. Однако в закрытой системе pH насыщенных растворов может заметно изменяться в зависимости от сосуществующей минеральной ассоциации.

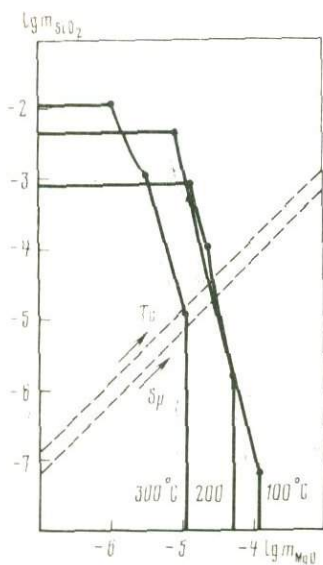
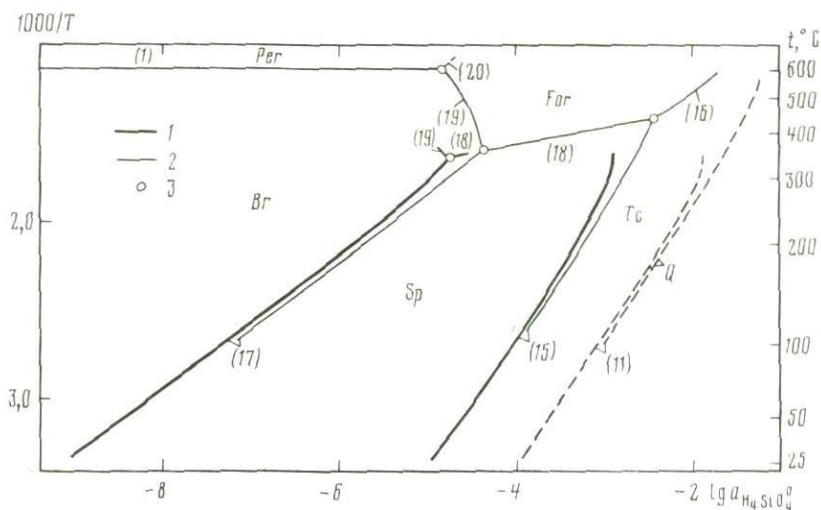


Рис. 10. Изотермы растворимости системы $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$

Рис. 11. Фазовая диаграмма типа $\mu_{\text{SiO}_2}-T$

Линии равновесий: 1 — при давлении насыщенного пара, 2 — 1 кбар; 3 — невариантные точки; цифры — номера реакций в табл. 3



На рис. 9 приводится диаграмма растворимости системы $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ при 25°C . В качестве координат использованы логарифмы мольных количеств компонентов. Общее количество воды (в растворе и твердых фазах) постоянно — 1 кг. На врезке показаны фазовые соотношения в области, где отсутствует жидкая вода (заштриховано). Диаграмма показывает, что в стандартных условиях тальк и хризотил растворяются конгруэнтно. рН растворов, насыщенных различными минералами, имеют следующие значения: 8,97 ($Tc + Q$), 9,43 (Tc), 9,52 ($Tc + Sp$), 9,54 (Sp), 10,47 ($Sp + Br$).

На рис. 10 приводятся изотермические диаграммы растворимости системы для повышенных температур. Для наглядности нанесены только линии насыщенных растворов. Можно видеть, что повышение температуры приводит к уменьшению растворимости Mg-содержащих минералов; растворимость кварца, напротив, возрастает. Следствием такого различного поведения компонентов является инконгруэнтное растворение силикатов магния с преобладающим переходом кремнезема в раствор. Рис. 10 показывает, что при повышенных температурах тальк растворяется инконгруэнтно с образованием хризотила [реакция (15)]. Хризотил в этих условиях растворяется конгруэнтно, однако при температуре около 300°C начинает растворяться инконгруэнтно с образованием брусита по реакции (17).

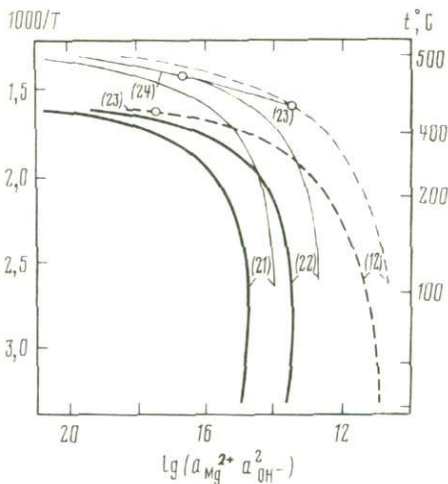


Рис. 12. Фазовая диаграмма типа $\mu'_{MgO}-T$

Условные обозначения те же, что и на рис. 11

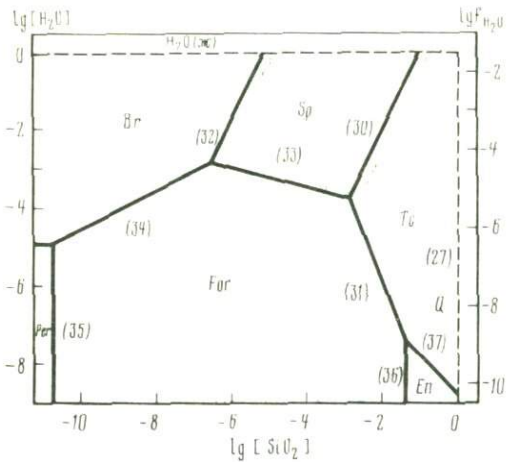


Рис. 13. Фазовая диаграмма типа $\mu'_{H_2O}-\mu'_{SiO_2}$ (25°C); цифры — номера реакций в табл. 3

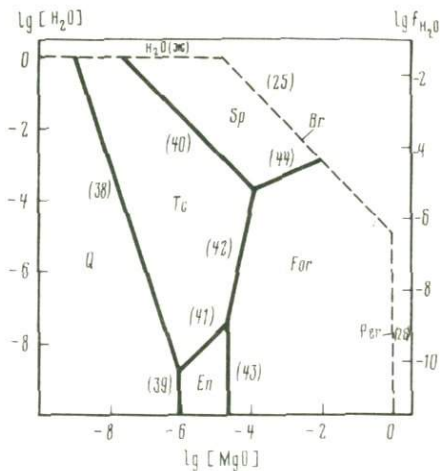


Рис. 14. Фазовая диаграмма типа $\mu'_{H_2O}-\mu'_{MgO}$ (25°C); цифры — номера реакций в табл. 3

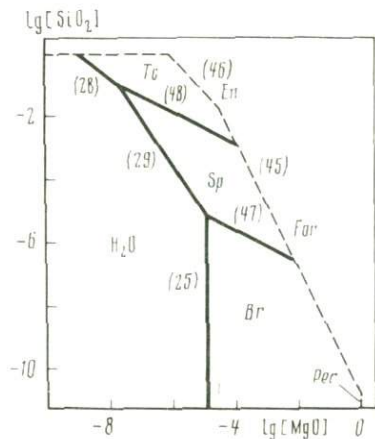


Рис. 15. Фазовая диаграмма типа $\mu'_{SiO_2}-\mu'_{MgO}$ (25°C); цифры — номера реакций в табл. 3

$T-\mu'_i, \mu'_i-\mu'_j$. При построении и интерпретации диаграмм указанных типов возникает необходимость установить связь между относительным химическим потенциалом (активностью) компонента и активностями реальных частиц, образующихся в водном растворе. Простые термодинамические соотношения, характеризующие такую связь, рассмотрены в работе [9].

На рис. 11 приводится диаграмма $\lg a_{H_4SiO_4} - 1/T$, показывающая возможные в системе реакции силификации при давлениях насыщенного пара и 1 кбар. На рис. 12 приводится диаграмма $\lg(a_{Mg^{2+}} a_{OH^-}^2) - 1/T$, показывающая возможные в системе реакции при вполне подвижном поведении магния.

На рис. 13–15 приводятся диаграммы типа $\mu'_i-\mu'_j$: $\lg[H_2O]-\lg[SiO_2]$, $\lg[H_2O]-\lg[MgO]$, $\lg[SiO_2]-\lg[MgO]$, построенные для стандартных условий. Эти диаграммы охватывают широкую область возможных состояний системы — равновесия с H_2O (ж)

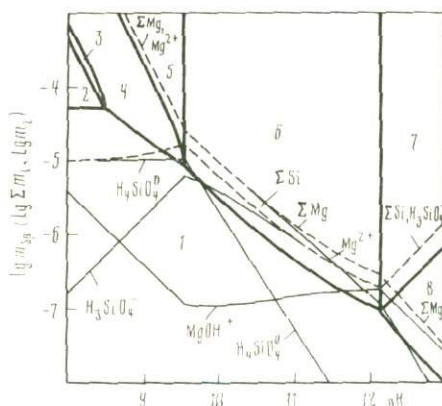
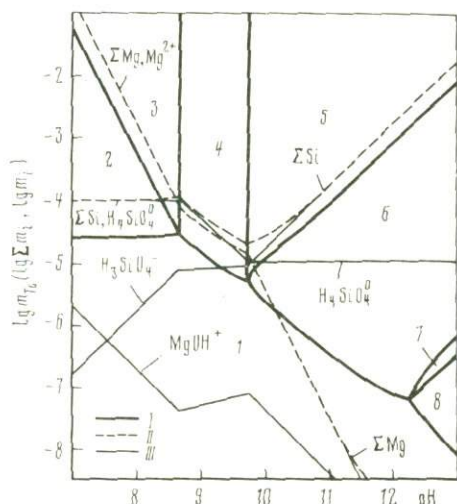


Рис. 16. pH-X диаграмма сечения тальк-вода при 25°С

1 - ненасыщенный раствор; 2 - Q+p-p; 3 - Q+Tc+p-p; 4 - Tc+p-p; 5 - Tc+Sp+p-p; 6 - Sp+p-p; 7 - Sp+Br+p-p; 8 - Br+p-p; I - фазовые границы; II - валовые концентрации компонентов; III - моляльности водных частиц в насыщенных растворах

Рис. 17. pH-X диаграмма сечения хризотил-вода при 25°С

Условные обозначения те же, что и на рис. 16

и "сухие" парагенезисы. Поэтому использование в качестве координат логарифмов активностей частиц в растворе становится не наглядным. Приведенные диаграммы построены в координатах логарифмов активностей компонентов. Линия $\lg [H_2O] = 0$ отвечает области стабильного состояния H_2O (ж). Совокупность диаграмм на рис. 13-15 дает подробное описание условий существования минералов системы в терминах μ' компонентов. Химический потенциал воды уменьшается с возрастанием температуры, поэтому диаграммы в координатах $\mu'_i - \mu'_{H_2O}$ и $T - \mu'_i$ имеют качественно сходную топологию. Диаграмма $\lg [SiO_2] - \lg [MgO]$ имеет кажущееся сходство с изотермическими диаграммами растворимости, построенными в логарифмических координатах (см. рис. 9, 10). Принципиальное различие между ними состоит в том, что первая представляет собой пространство возможных значений химических потенциалов, тогда как вторая является пространством возможных составов системы.

$\mu'_{H^+} - X$. Вопросы построения и интерпретации диаграмм данного типа рассмотрены в [8]. На рис. 16, 17 приводятся pH-X диаграммы систем тальк-вода и хризотил-вода для 25°С. Чтобы линии на диаграммах имели теоретический наклон, равновесия рассчитаны в растворе с постоянной ионной силой 0,01. Из рис. 16, 17 можно видеть, что конгруэнтное растворение талька и хризотила возможно лишь в щелочных растворах. С повышением температуры топология приведенных диаграмм качественно не изменяется.

В работе с использованием согласованных термодинамических данных для минералов и частиц водного раствора рассчитана ФДС системы $MgO-SiO_2-H_2O$ в области температур 25-300°С при давлениях насыщенного пара воды. В некоторых случаях расчет равновесий выполнен вплоть до 600°С при давлении 1 кбар. Приведенные диаграммы характеризуют граничные условия протекания минеральных реакций различных типов. С помощью диаграмм $\mu'_{H^+} (pH) - X$ исследована специфика фазовых соотношений в зависимости от кислотности растворов. Полученная ФДС системы $MgO-SiO_2-H_2O$ может быть принята за основу рассмотрения модельных систем более сложного состава и анализа условий образования минералов в природных условиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Борисов М.В. Экспериментальное исследование форм нахождения кремнекислоты в водных растворах: Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. М.: МГУ, 1976, 18 с.
2. Васильев В.П., Васильева В.Н., Дмитриева Н.Г., Кокурин Н.И. Стандартная энтальпия образования иона магния (II) в водном растворе. — Журн. неорганической химии, 1981, 26, № 1, с. 30–34.
3. Дорогокупец П.И. Оптимальные термодинамические свойства минералов в системе $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{MgO} - \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$: Автореф. дис. ... канд. геол.-минер. наук, Иркутск, 1982, 17 с.
4. Капинин Д.В., Зубков М.Ю. Кинетическое исследование системы $\text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$. Реакция серпентинит \rightleftharpoons форстерит + тальк + вода. — Геология и геофизика, 1981, № 9, с. 73–81.
5. Карпов И.К. Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии. Новосибирск: Наука, 1981, 248 с.
6. Киселева И.А., Огородова Л.П., Топор Н.Д., Чижарева О.Г. Экспериментальное определение теплот образования форстерита и клиноэнстатита. — Вестн. МГУ. Сер. 4, Геология, 1981, № 1, с. 29–36.
7. Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.П. Справочник термодинамических величин. М.: Атомиздат, 1971, 240 с.
8. Покровский В.А., Иванов И.П. $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$ — X диаграммы водно-минеральных систем. — Докл. АН СССР, 1982, 266, № 6, с. 1472–1476.
9. Покровский В.А., Иванов И.П. Фазовые диаграммы состояния модельных гидротермальных систем. I. Система $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1983, вып. 11, с. 143–160.
10. Роби Р.А., Бетке Ф.М., Тулмин М.С., Эдвардс Дж.П. Структурно-кристаллографическая характеристика, молярные объемы и плотности минералов. — В кн.: Справочник физических констант горных пород. М.: Мир, 1969, с. 35–77.
11. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Т. 1–3. М.: Наука, 1978–1981.
12. Arnórsson S., Sigurdsson S., Svavarsson H. The chemistry of geothermal waters in Iceland. 1. Calculations of aqueous speciation from 0° to 370°C. — Geochim. et cosmochim. acta; 1982, 46, p. 1513–1532.
13. Barnes H.L., Ernst W.G. Ideality and ionization in hydrothermal fluids: The system $\text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$. — Amer. J. Sci., 1963, 261, p. 129–150.
14. Bricker O.P., Nesbitt H.W., Gunter W.D. The stability of talc. — Amer. Miner., 1973, 58, p. 64–72.
15. Busey R.H., Mesmer R.E. Ionization equilibria of silicic acid and polysilicate formation in aqueous sodium chloride solutions to 300°C. — Inorg. Chem., 1977, 16, p. 2444–2450.
16. Chernosky J.V. The stability of anthophyllite — a reevaluation based on new experimental data. — Amer. Miner., 1976, 61, p. 1145–1155.
17. Chernosky J.V. The stability of clinochryso-tile. — Canad. Miner., 1982, 20, p. 19–28.
18. CODATA recommended key values for thermodynamics, 1977. — J. Chem. Thermodyn., 1978, 10, p. 903–906.
19. Coffy G., Olofsson G. The standard enthalpy of formation of aqueous magnesium ion at 298.15 K. — J. Chem. Thermodyn., 1979, 11, p. 141–144.
20. Day H.W., Halbach H. The stability field of anthophyllite; the effect of experimental uncertainty on permissible phase diagrams. — Amer. Miner., 1979, 64, p. 809–823.
21. Evans B.W., Johannes W., Oterdoom H., Trommsdorff V. Stability of chrysotile and antigorite in the serpentinite multisystem. — Schweiz. mineral. and petrogr. Mitt., 1976, 56, S. 79–93.
22. Franz G. The brucite-periclase equilibrium at reduced H_2O activities: Some information about the system $\text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$. — Amer. J. Sci., 1982, 282, p. 1325–1339.
23. Helgeson H.C., Kirkham D.H. Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures. I. Summary of the thermodynamic/electrostatic properties of the solvent. — Amer. J. Sci., 1974, 274, p. 1089–1198.
24. Helgeson H.C., Kirkham D.H. Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures. 2. Debye-Hückel parameters for activity coefficients and relative partial properties. — Amer. J. Sci., 1974, 274, p. 1199–1261.
25. Helgeson H.C., Kirkham D.H., Flowers G.C. Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures. 4. Calculation of activity coefficients, osmotic coefficients, and apparent molal and standard and relative partial molal properties to 600°C and 5 kb. — Amer. J. Sci., 1981, 281, p. 1249–1516.
26. Helgeson H.C., Delany J.M., Nesbitt H.W., Bird D.K. Summary and critique of the thermodynamic properties of rock-forming minerals. 1978. 229 p. (Amer. J. Sci.; Vol. 278-A).
27. Hemley J.J., Montoya J.W., Crist C.L., Hostetler P.B. Mineral equilibria in the $\text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ system. 1. Talc-chrysotile-forsterite-brucite stability relations. — Amer. J. Sci., 1977, 277, p. 322–351.
28. Hemley J.J., Montoya J.W., Marinenko J.W., Luce R.W. Equilibria in the system $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ and some general applications for alteration/mineralization processes. — Econ. Geol., 1980, 75, p. 210–228.
29. Hemley J.J., Montoya J.W., Shaw D.R., Luce R.W. Mineral equilibria in the $\text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ system. 2. Talc-antigorite-forsterite-anthophyllite-enstatite stability relations and some geological implications in the system. — Amer. J. Sci., 1977, 277, p. 353–383.
30. Holland T.J.B. Thermodynamic analysis of simple mineral systems. — In: Advances in physical geochemistry. N.Y.: Springer, 1981, vol. 1, p. 19–34.
31. Hostetler P.B., Crist C.L. Studies in the system $\text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$. 1. The activity product of chrysotile. — Geochim. et cosmochim. acta, 1968, 32, p. 485–497.
32. Johannes W. Experimental investigation of the reaction forsterite + H_2O = serpentine + brucite. — Contribs Miner. and Petrol., 1968, 19, p. 309–315.
33. Kharaka J.K., Barnes I. SOLMNEQ — solution mineral equilibrium calculations. Menlo Park (Cal.), 1973. 81 p. (US Geol. Serv. Rep.; WRD-73-002).

34. King E.G., Ferrante M.J., Pankratz L.B. Thermodynamic data for $Mg(OH)_2$ (Brucite). 1975. 13 p. (US Bur. Mines, Rep. Invest.; N 8041).
35. King E.G., Barany R., Weller W.W., Pankratz L.B. Thermodynamic properties of forsterite and serpentine. 1967. 19 p. (US Bur. Mines, Rep. Invest.; N 6962).
36. Krupka K.M., Kerrick D.M., Robie R.A. Heat capacities of synthetic orthoenstatite and natural anthophyllite from 5 to 1000 K. — EOS, Trans. Amer. Geophys. Union, 1979, **60**, p. 405.
37. Marshall W.L., Frank E.U. Ion product of water substance, 0–1000°C, 1–10000 bars: New international formulation and its background. — J. Phys. and Chem. Ref. Data, 1981, **10**, p. 295–304.
38. McGee K.A., Hostetler P.B. Studies in the system $MgO-SiO_2-CO_2-H_2O$. 4. The stability of $MgOH^+$ from 10 to 90°C. — Amer. J. Sci., 1975, **275**, p. 304–317.
39. McGee K.A., Hostetler P.B. Activity-product constants of brucite from 10° to 90°C. — J. Res. US Geol. Surv., 1977, **5**, p. 227–233.
40. Morey G.W., Fournier R.O., Rowe J.J. The solubility of quartz in water in the temperature interval from 25 to 300°C. — Geochim. et cosmochim. acta, 1962, **26**, p. 1029–1043.
41. Nesbitt H.W. Graphical representation of material balance and equilibrium relations for minerals sparingly soluble in H_2O . — Contribs Miner. and Petrol., 1978, **66**, p. 367–374.
42. Parker V.B., Wagman D.D., Evans W.H. Selected values of chemical thermodynamic properties: Tables for alkaline earth elements. 1971. 106 p. (US Nat. Bur. Stand. Techn. Note 270-6).
43. A Report of IUPAC comission 1.2 on thermodynamics. 1982, **14**, p. 805–815.
44. Robie R.A., Hemingway B.S., Fisher J.R. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 and 1 bar (10^5 Pascals) pressure and at higher temperatures. Wash. (D.C.), 1978. 456 p. (Geol. Survey Bull.; N 1452).
45. Robie R.A., Hemingway B.S., Takei H. Heat capacities and entropies of Mg_2SiO_4 , Mn_2SiO_4 , and Co_2SiO_4 between 5 and 380 K. — Amer. Miner., 1982, **67**, p. 470–482.
46. Scarfe C.M., Wyllie P.J. Experimental redetermination of the upper stability limit of serpentine stability limit up to 3 kb pressure. — EOS, Trans. Amer. Geophys. Union, 1967, **48**, p. 225.
47. Schramke J.A., Kerrick D.M., Blencoe J.G. Experimental determination of the brucite-periclase+water equilibrium with a new volumetric technique. — Amer. Miner., 1982, **67**, p. 269–276.
48. Skippen G.B. Experimental data for reactions in siliceous marbles. — J. Geol. 1971, **79**, p. 457–481.
49. Somya S., Nakamura K., Hirano S., Saito S. Phase equilibria in the system $MgO-RCI(R = Li, Na \text{ and } K)$ solution under hydrothermal conditions by means of a capsule bursting method. — In: Applications of phase diagrams in metallurgy and ceramics, Proc. of workshop, held at NBS, Gaithersburg (Md), Jan. 10–12, 1977. Gaithersburg (Md), 1977, p. 508–515.
50. Sweeton F.H., Mesmer R.E., Baes C.F., jun. Acidity measurement at elevated temperatures. 7. Dissociation of water. — J. Solut. Chem., 1974, **3**, p. 191–214.

УДК 541.127:549.752

Р.А. НЕКРАСОВА, М.П. НОВИКОВ

КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ ФОСФАТА ЛАНТАНА В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

Кинетические исследования физико-химических систем, моделирующих минеральные парагенезисы, могут преследовать две цели, неравнозначные по объему экспериментальных данных, необходимых для их достижения. Первая связана с вопросом достижения равновесия, который может быть решен только кинетическими методами. В этом случае кинетические исследования играют вспомогательную роль, не требуют анализа механизмов реакций, и цель может быть достигнута при ограниченном количестве экспериментальных данных. Во втором случае, когда целью исследований является получение количественных энергетических характеристик процессов, изучение химической кинетики становится важным экспериментальным методом, который, помимо информации о конкретных механизмах и относительных скоростях реакций, в качестве "вторичного" результата содержит и возможность расчета термодинамических констант. Такой подход основывается на большом экспериментальном материале.

Наше исследование ставит перед собой обе задачи. Первая из них — установление зависимости времени достижения равновесия от температуры и концентрации реагирующих компонентов — может считаться решенной. На решение второй задачи — исследование химической кинетики реакции образования фосфата лантана в гидротермальных условиях и получение термодинамических констант реакции — направлена раз-

работка методики эксперимента, описание которой является предметом настоящего сообщения.

Предпринятая ранее работа по изучению кинетики образования силиката и бората лантана [12] давала определенный методический задел, использованный в настоящей работе и послуживший основой для дальнейшего развития.

Обращение к редкоземельно-фосфатным системам объясняется широким распространением монацита и ксенотима (фосфатов соответственно цериевой и иттриевой подгрупп лантаноидов) в геологических образованиях — от гранитоидов, где они присутствуют в качестве акцессорных минералов, пегматитов и гидротермальных залежей с редкоземельной минерализацией [16, 20] до осадочных пород, где с недавних пор фосфатам редких земель приписывается аутигенное происхождение [6, 11].

Выяснение причин образования одного и того же минерала, в данном случае монацита, в столь различных геологических условиях — важнейшая задача минералогическо-геохимических исследований, которая не может быть решена в рамках традиционных методов, т. е. полевых наблюдений и последующих лабораторных анализов природного вещества. Имеющиеся в литературе термодинамические данные [7] также не дают ответа на этот вопрос. Представляется, что физико-химическое изучение фосфатных систем и выяснение механизмов реакций с участием монацита расширяет наше понимание процессов образования этого минерала в природе.

ТЕХНИКА И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Изучение системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{—P}_2\text{O}_5\text{—H}_2\text{O}$ проводилось нами автоклавным методом, тем его вариантом, который назван "методом подвешенной шихты" [22]. Это накладывает определенные ограничения, связанные с материалом реактора и соответственно с температурой экспериментов (не выше 500°C). Преимуществом же метода является возможность количественного отделения прореагировавшего раствора (флюида) от шихты с последующим анализом. Необходимым условием для реализации метода подвешенной шихты является устойчивость стенок автоклава к используемым растворам. Нами применялись автоклавы из титанового сплава ВТ-8. При $300\text{—}400^\circ\text{C}$ могли быть использованы автоклавы конструкции [2], при более высоких температурах предпочтительнее автоклавы нашей конструкции [1] с линзовым затвором (рис. 1). Укрепление контейнера с шихтой вне связи с обтюратором позволяет избежать выбросов шихты, которые происходят при отрыве обтюратора после охлаждения, поскольку в затворах типа металл по металлу имеет место неизбежная адгезия поверхностей в местах уплотнения, возрастающая с повышением температуры. Заметные преимущества использованных в данной работе автоклавов создают также удобство снаряжения автоклава, удобство очистки его внутренней поверхности и исключение случайных загрязнений при завинчивании и развинчивании резьбы.

Опыты проводили в печи сопротивления, снабженной трехсекционным нагревателем: две секции — по наружной образующей цилиндра камеры, третья — внутренний нагреватель, расположенный в центре камеры (рис. 2). Печь разогревали предварительно до температуры, превосходящей заданную на 200°C , после чего в камеру помещали кольцевую обойму с автоклавами и разогрев происходил по заранее выверенному режиму, обеспечивающему максимально быстрый выход на заданную температуру. С помощью термопар, закрепленных в нижней и верхней частях автоклава сравнения, задавали безградиентную зону по всей высоте автоклавов и одновременно фиксировали контрольные сигналы ЭДС. Регулировка и контроль температуры обеспечивались системой ВРТ-2, точность регулировки $\pm 2^\circ\text{C}$. Время выхода на изотерму составляло для 300°C 10—15 мин, для 400°C — 15—20 мин.

Давление в автоклавах задавалось коэффициентом заполнения по диаграмме состояния чистой воды, поскольку в опытах использовали разбавленные растворы фосфорной кислоты (табл. 1). Ошибка при этом не превышала общую ошибку в значениях $P_{\text{H}_2\text{O}}$ за счет неточности измерения объема автоклавов и задания объема заливки и составляла $\pm 5 \cdot 10^4$ Па. После проведения эксперимента автоклавы охлаждали сжатым воздухом непосредственно в печи до температуры $100\text{—}150^\circ\text{C}$, а затем обойму помещали в проточную воду. Скорость остывания составляла 30 град/мин. Таким образом, для каждой серии автоклавов время выхода в режим и экспозиция на изотерме были одинаковыми. Стехиометрическое уравнение реакции образования фос-

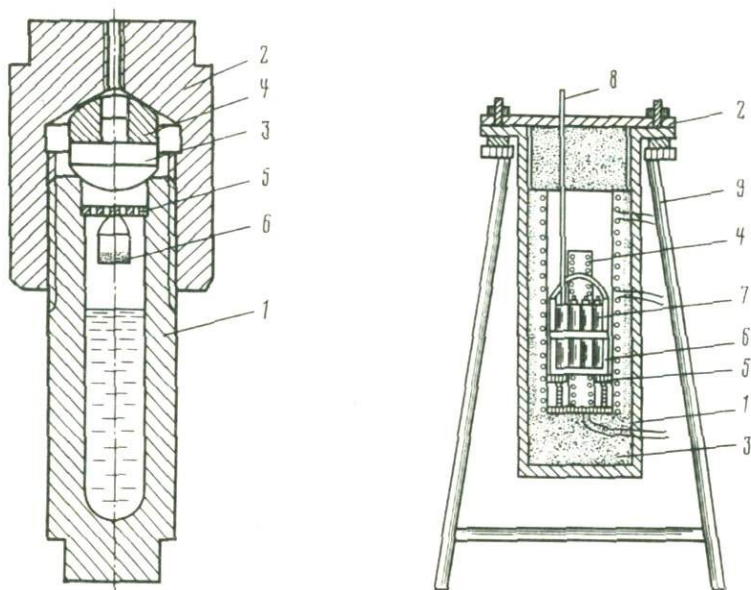


Рис. 1. Автоклав с самоуплотняющимся беспрокладочным затвором

1 — корпус с наружной резьбой; 2 — накидная гайка; 3 — обтюратор (детали 1–3 выполнены из титанового сплава марки ВТ-8); 4 — термокомпенсирующая втулка из сплава марки ЭИ 437Б; 5 — кольцо для подвешивания контейнера; 6 — контейнер с шихтой

Рис. 2. Печь сопротивления для кинетических исследований

1 — корпус; 2 — крышка; 3 — теплоизолирующая набивка; 4 — внутренний нагреватель; 5 — двухсекционный наружный нагреватель; 6 — штатив для автоклавов; 7 — обойма автоклавов в штативе; 8 — трубка для ввода термопары; 9 — тренога для крепления печи

фата лантана



дает представление об исходных веществах реакции и ее конечных продуктах. Как было показано в случае образования бората лантана [12], за степенью протекания реакции подобного типа можно следить двумя способами. Твердый реагент — гидроксид лантана — и продукт реакции в виде фосфата лантана находятся в контейнере, и количество прореагировавшего вещества может быть определено взвешиванием контейнера с веществом до и после опыта. Растворы ортофосфорной кислоты заданной концентрации помещаются непосредственно в автоклав, и их концентрация после опыта, так же как и исходная, может быть определена стандартными аналитическими процедурами.

Взвешивание производилось на весах марки WA с чувствительностью не хуже $5 \cdot 10^{-5}$ г. В качестве исходного продукта использовали товарную окись лантана с содержанием основного вещества 99,98%. Как показал опыт, использовать в качестве взвешиваемого продукта уже гидратированную форму $\text{La}(\text{OH})_3$ крайне сложно из-за высокой поверхностной активности этого вещества, обладающего весьма заметным электростатическим зарядом. В связи с этим взвешивали свежeproкаленный при 1000°C окисел, защищенный поглотителями воды и CO_2 (пятиокись фосфора и аскарит). Поскольку скорость гидратации лантана даже при нормальной температуре велика [15], помещенный в автоклав контейнер с навеской La_2O_3 практически в первые же секунды после начала нагрева должен был превращаться в $\text{La}(\text{OH})_3$. Насколько точно соблюдается стехиометрия реакции гидратации в этих условиях, показывают данные табл. 1. Систематическая ошибка в сторону положительного отклонения от стехиометрии вызывается неполной защитой CO_2 : несмотря на то что в опытах используется кипяченый бидистиллят, полного удаления CO_2 добиться трудно. При проведении реакции с некипяченой H_2O эффект увеличения веса по сравнению со стехиометрией

Т а б л и ц а 1

Исследование гидратации La_2O_3 методом взвешивания (параметры опытов: $t = 400^\circ \text{C}$; $P = 101 \pm 0,5 \text{ МПа}$; $\tau = 24r$)

№ п/п	Вес пустого контейнера, г	Вес контейнера с La_2O_3 , г	Вес La_2O_3 , г	Вес контейнера с навеской после гидратации, г	Привес, мг	Стехиометрический привес, мг	Абсолютная ошибка, мг	Отклонение от среднего $d = (x_i - \bar{x})$	Квадраты отклонений от среднего $d^2_i = (x_i - \bar{x})^2$
1	1,3045	1,4794	0,1749	1,5086	29,2	29,0	+ 0,2	- 0,1	0,01
2	1,1594	1,3343	0,1749	1,3637	29,4	29,0	+ 0,4	+ 0,1	0,01
3	1,3179	1,4928	0,1749	1,5220	29,2	29,0	+ 0,2	- 0,1	0,01
4	1,0082	1,1832	0,1750	1,2122	29,0	29,0	0	- 0,3	0,09
5	1,4189	1,5939	0,1750	1,6230	29,1	29,0	+ 0,1	- 0,2	0,04
6	1,2883	1,4633	0,1750	1,4927	29,4	29,0	+ 0,4	+ 0,1	0,01
7	0,7735	0,9484	0,1749	0,9776	29,2	29,0	+ 0,2	- 0,1	0,01
8	1,1153	1,2901	0,1748	1,3196	29,5	29,0	+ 0,5	+ 0,2	0,04
9	1,3260	1,5010	0,1750	1,5307	29,7	29,0	+ 0,7	+ 0,4	0,16
10	1,4646	1,6399	0,1753	1,6692	29,3	29,1	+ 0,2	0	0
Среднее					29,3 ±		+ 0,3	0,16	Сумма 0,38
Доверительный интервал *					± 0,147				

* Анализ ошибок здесь и в дальнейшем выполнен по [1].

растет и ИК-спектр гидроокиси лантана обнаруживает размытую линию в области валентных колебаний карбонат-иона. Поскольку в нашем случае эта ошибка не превышает 0,2% исходной навески, устранение ее за счет осложнения экспериментальных процедур не представляется целесообразным, и точность взвешивания оказывается не хуже $2 \cdot 10^{-4}$ г. Следовательно, гидроокись лантана является достаточно надежным стехиометрическим соединением, обладающим постоянством веса при доведении до абсолютно сухой навески, и ее расход в ходе реакции может быть установлен взвешиванием контейнера после опыта.

Химический анализ растворов на фосфор основывается на свойстве фосфат-иона в соответствующих условиях образовывать с молибдатом аммония комплексы гетерополиокислот, дающих цветные реакции, которые могут быть оценены количественно с помощью колориметрирования [5]. В качестве стандартного использовали раствор KN_2PO_4 , проанализированный весовым методом [13].

Для отработки экспериментальной методики были приготовлены 10 растворов ортофосфорной кислоты марки "Х.Ч." различной концентрации. Их взаимодействие в условиях высоких температур с материалом реактора и контейнера показано в табл. 2. Заметная погрешность при реакции с титаном марки ВТ-8 вносится только раствором № 10 (концентрация $\text{P}_2\text{O}_5 = 27,4 \text{ мг/мл}$). Это сказывается как в появлении налета на стенках контейнера и автоклава, так и в некотором избытке фосфора, остающегося в контейнере после опыта. В самом деле, как это ясно из рис. 1, контейнер с шихтой при реакции в закритической области реагирует с гомогенным флюидом; после охлаждения часть флюида, находящаяся над контейнером, в результате конденсации будет скапливаться в нем. Когда этот объем не слишком велик, а концентрация раствора не слишком высока, как в растворах № 1—9, эта погрешность не выходит за пределы ошибки взвешивания и анализа растворов. При реакции с раствором № 10 она уже заметна, что составляет естественную границу применения метода. В опытах с раствором № 10 погрешность устранялась параллельным ведением холостого опыта, однако и в этом случае ошибка все-таки достаточно велика.

Не менее важен факт стехиометричности продукта реакции — фосфата лантана. Моноклинный LaPO_4 (монацит) является соединением, чрезвычайно устойчивым вплоть до температуры плавления и высоко стехиометричным. Ортофосфорная кислота также отличается высокой устойчивостью по сравнению с конденсированными формами фосфорных кислот, образующих при частичном отщеплении воды от молекулы H_3PO_4 серию полимеризованных кислот (полифосфорных) — пирофосфорной, метафосфорной и др. В водных растворах фосфорная кислота обнаруживает сильные кислотные свойства.

Таблица 2

Исследование устойчивости материала реактора и контейнера (сплав ВТ-8) по отношению к растворам H_3PO_4 различной концентрации при $P_{H_2O} = 101 \pm 0,5$ МПа и температурах 400 и 300° С (объем автоклавов 20 и 17 см³; объем раствора 13,91 см³; время выдержки в автоклаве 24 ч)

№ раствора	Плотность раствора, г/см ³	Концентрация P_2O_5 , мг/мл		рН		Вес подвешенного контейнера, г	
		до опыта	после опыта*	до опыта	после опыта*	до опыта	после опыта*
1	0,9968	0,580	0,590	2,30	2,28	1,3045	1,3046
			0,582		2,37	1,3034	1,3033
2	0,9970	1,207	1,208	2,10	2,12	1,1594	1,1595
			1,208		2,11	1,1585	1,1554
3	0,9975	1,956	1,979	2,03	2,06	1,3179	1,3178
			1,950		2,01	1,3168	1,3168
4	0,9980	2,789	2,750	1,98	1,98	1,0082	1,0081
			2,780		1,96	1,0074	1,0075
5	0,9995	4,010	4,000	1,92	1,94	1,4188	1,4188
			3,962		1,89	1,4178	1,4178
6	1,0000	4,981	4,979	1,84	1,87	1,2878	1,2878
			4,916		1,82	1,2858	1,2857
7	1,0015	6,078	6,110	1,79	1,82	0,7734	0,7734
			6,112		1,76	1,1141	1,1140
8	1,0058	7,646	7,706	1,71	1,73	1,1153	1,1154
			7,643		1,74	1,3244	1,3244
9	1,0050	10,347	10,194	1,65	1,62	1,3260	1,3260
			10,080		1,68	1,4584	1,4586
10	1,0185	27,390	26,383	1,52	1,54	1,4646	1,4800
			26,312		1,57	0,7741	1,7896

* Для каждого из растворов верхняя строка относится к температуре 400° С, нижняя — 300° С.

ва. Измеренные еще Г. Шварценбахом [24] константы диссоциации H_3PO_4 при 18° С составляют: $K_1 = 8,1 \cdot 10^{-3}$; $K_2 = 6,0 \cdot 10^{-8}$; $K_3 = 1,8 \cdot 10^{-12}$. При высоких температурах пары фосфорного ангидрида состоят из нейтральных частиц P_4O_{10} , что было установлено электронографическими исследованиями [21], а затем подтверждено опытами по гидролизу и эфиролузу P_2O_5 [23]. В результате сложилось четкое представление о структуре ансамбля из тетраэдров $[PO_4]^{3-}$, соединенных вершинами в "субтетраэдр" P_4O_{10} с нулевым зарядом. Оставляя пока в стороне вопрос о форме существования фосфорных радикалов в надкритическом водяном паре, мы можем предположить, что реакция образования фосфата лантана преимущественно должна происходить путем хемосорбции поверхностью $La(OH)_3$ частиц $H_2[PO_4]^-$. В первом приближении она может рассматриваться в молекулярной форме, как это дано в уравнении (1). Реакции подобного рода часто представляют в более общем виде:



Действительно, выражение (1) является стехиометрической формой записи реак-

ции (2), показывающей состав молекул веществ и равенство чисел одноименных атомов в обеих частях уравнения. С помощью тождественных преобразований могут быть получены и иные эквивалентные формы записи реакции. Так, переходя к характеристике баланса масс реагирующих веществ ($A + B$) и продуктов реакции ($C + D$), мы можем записать уравнение (2) в грамм-молекулярной форме:

$$aM_A + bM_B = cM_C + dM_D, \quad (3)$$

где a, b, c, d — стехиометрические коэффициенты; M_A, M_B, M_C, M_D — грамм-молекулы веществ. Для расчетов с произвольными количествами веществ весьма удобна запись реакции (1) в весовой форме [12]. Делением обеих частей уравнения (3) на один из его членов получаем отношения масс реагирующих веществ и продуктов реакции, например

$$\frac{aM_A}{dM_D} + \frac{bM_B}{dM_D} = \frac{cM_C}{dM_D} + 1. \quad (4)$$

Обозначаемые $k^{(A)}, k^{(B)}, k^{(C)}, k^{(D)}$, эти отношения, являясь грамм-молекулярными, представляют собой одновременно отношения масс участвующих в реакции (2) веществ по какому-либо из делителей, например

$$k_D^{(A)} = \frac{aM_A}{dM_D} = \frac{m_A}{m_D}, \quad (5)$$

$$k_D^{(B)} = \frac{bM_B}{dM_D} = \frac{m_B}{m_D}, \quad (6)$$

откуда следует:

$$m_A = k_D^{(A)} m_D; \quad (7)$$

$$m_B = k_D^{(B)} m_D. \quad (8)$$

т. е. множители k являются весовыми коэффициентами реакции. Их численные значения зависят от выбора делителя — в различных условиях он может быть различен, но независимо от этого во всех случаях по любому из компонентов i вследствие (4) остается справедливым равенство

$$k_i^{(A)} + k_i^{(B)} = k_i^{(C)} + k_i^{(D)}, \quad (9)$$

где $i = A, B, C, D$. Выражение (9) показывает, что при заданной массе m_i одного из компонентов могут быть определены массы всех остальных компонентов реакции:

$$k_i^{(A)} m_i + k_i^{(B)} m_i = k_i^{(C)} m_i + k_i^{(D)} m_i. \quad (10)$$

Учитывая соотношения (7) — (8), это тождественно закону сохранения масс:

$$m_A + m_B = m_C + m_D. \quad (10a)$$

В применении к рассматриваемой реакции (1) весовые коэффициенты, обозначаемые $k^{(Lh)}, k^{(P)}, k^{(LP)}, k^{(h)}$, относятся соответственно к компонентам $\text{La}(\text{OH})_3, \text{P}_2\text{O}_5, \text{LaPO}_4, \text{H}_2\text{O}$. Их значения, например по воде, определяются выражениями

$$k_h^{(Lh)} = \frac{2M_{Lh}}{3M_H}; \quad k_h^{(P)} = \frac{M_P}{3M_H}; \quad k_h^{(LP)} = \frac{2M_{LP}}{3M_H},$$

где M_{Lh}, M_P, M_{LP}, M_H — молекулярные веса соответственно $\text{La}(\text{OH})_3, \text{P}_2\text{O}_5, \text{LaPO}_4,$

Таблица 3

Значения весовых коэффициентов реакции (10) при различных делителях

i	$k_i^{(L,h)}$	$k_i^{(P)}$	$k_i^{(L,P)}$	$k_i^{(h)}$
h	7,0285327	2,6263654	8,6548981	1,0000000
LP	0,8120872	0,3034542	1,0000000	0,1155414
P	2,6761442	1,0000000	3,2953899	0,3807543
Lh	1,0000000	0,3736719	1,2313947	0,1422772

H_2O . Здесь следует оговориться, что индексом h обозначаются величины, относящиеся только к тому количеству воды, которое выделяется в соответствии с реакцией (1), в отличие от общего количества воды в гидротермальной системе — m_{II} ; для обозначения молекулярного веса воды, естественно, нет необходимости вводить дополнительный индекс.

Поскольку в процессе изучения кинетики ставится задача оценки влияния исходного содержания компонентов реакции на скорость ее протекания, то, как правило, начальные массы реагентов отличаются от стехиометрических количеств. Эти исходные количества обозначаются для $La(OH)_3$ — $m_{L,h}$, для P_2O_5 — m_P , а части из них, прореагировавшие по уравнению (1), соответственно $m'_{L,h}$ и m'_P . Аналогично массы образовавшегося $LaPO_4$ и выделившейся при реакции воды обозначены $m'_{L,P}$ и m'_h , в то время как общее количество воды, содержащееся в $La(OH)_3$, — m_h , а общее количество $LaPO_4$ при возможном протекании реакции до конца — $m_{L,P}$.

Очевидно, что для практических расчетов степени протекания реакции важны подобные равенствам (5) — (6) соотношения

$$k_i^{(L,h)} = \frac{m'_{L,h}}{m'_i}; \quad (11)$$

$$k_i^P = \frac{m'_P}{m'_i} \quad (12)$$

и т.п.; аналогично (10) — (10а) весовые уравнения реакции (1) имеют вид

$$m'_{L,h} + m'_P = m'_{L,P} + m'_h; \quad (13)$$

$$k_i^{(L,h)} m'_i + k_i^{(P)} m'_i = k_i^{(L,P)} m'_i + k_i^{(h)} m'_i. \quad (14)$$

Приведенные в табл. 3 весовые коэффициенты позволяют проводить расчеты реакции в зависимости от того, масса какого из веществ может быть определена экспериментально умножением этой массы на весовые коэффициенты.

Например, если в исходном растворе фосфорной кислоты содержится P_2O_5 в количестве m_P г, из которых прореагировало с гидроокисью лантана m'_P , последнее может быть легко определено по разности между исходным (m_P) и конечным (m'_P) количествами P_2O_5 в растворе:

$$m'_P = m_P - m'_P. \quad (15)$$

Получив из данных химического анализа массу прореагировавшего P_2O_5 (m'_P), ее умножением на коэффициенты ряда k_P мы можем определить количества $La(OH)_3$, $LaPO_4$ и H_2O , участвовавших в реакции. В частности, для количества прореагировавшего $La(OH)_3$, исходя из анализа раствора после опыта, справедливо выражение

$$m'_{L,h} = k_P^{(L,h)} m'_P. \quad (16)$$

Несколько сложнее интерпретация результатов взвешивания шихты после опыта. Первоначальная навеска гидроокиси La $m_{L,h}$ в результате реакции теряет воду, но в ней прибавляется P_2O_5 , прореагировавший с $La(OH)_3$. Обозначив Δm гравиметрический эффект на твердой фазе, разложим его на составные части:

$$\Delta m = m'_P - m'_h. \quad (17)$$

Таблица 4

Статистический анализ ошибок эксперимента при исследовании кинетики образования LaPO_4 (параметры опытов: $t = 400^\circ\text{C}$; $P_{\text{H}_2\text{O}} = 101 \pm 0,5$ МПа; $m_{Lh} = 116,59$ мг; $m_p = 17,06$ мг; $m_H = 13860$ мг; $\tau = 6$ ч)

№ п/п	Результаты экспериментов				α_{Lh}		α_p		Квадраты отклонений от среднего			
	гравиметрический анализ		колориметрический анализ		$\alpha_{Lh}^{\text{ТВ}}$	$\alpha_{Lh}^{\text{Ж}}$	$\alpha_p^{\text{ТВ}}$	$\alpha_p^{\text{Ж}}$	$\alpha_{Lh}^{\text{ТВ}}$	$\alpha_{Lh}^{\text{Ж}}$	$\alpha_p^{\text{ТВ}}$	$\alpha_p^{\text{Ж}}$
	Δm , мг	m'_{Lh} , мг	m'_p , мг	m''_p , мг								
1	8,7	35,86	3,34	13,72	32,2	31,5	82,3	80,4	1,44	0,16	9,0	0,81
2	8,0	34,57	3,62	13,44	29,6	30,8	75,7	78,8	1,96	0,09	12,96	0,49
3	8,7	37,59	3,28	13,78	32,2	31,6	82,3	80,8	1,44	0,25	9,0	1,69
4	8,6	37,16	3,41	13,65	31,9	31,3	81,4	80,0	0,81	0,04	4,41	0,25
5	8,4	36,30	3,63	13,43	31,1	30,8	79,5	78,7	0,01	0,09	0,04	0,64
6*	8,5	36,73	3,48	13,58	31,5	31,2	80,5	79,6	0,25	0,01	1,44	0,01
7*	8,0	34,57	3,73	13,33	29,6	30,6	75,7	78,1	1,96	0,25	12,96	1,96
8*	8,2	35,43	3,31	13,75	30,4	31,6	77,6	80,6	0,36	0,25	2,89	1,21
9*	8,4	36,30	3,66	13,40	31,1	30,8	79,5	78,5	0,01	0,09	0,04	1,0
10*	8,3	35,86	3,53	13,53	30,7	31,1	78,6	79,3	0,09	0	0,49	0,04
Среднее					31,0	31,1	79,3	79,5	—	—	—	—
Сумма квадратов отклонений от среднего					—	—	—	—	8,33	1,23	53,23	8,10
Доверительный интервал					$\pm 0,7$	$\pm 0,3$	$\pm 1,7$	$\pm 0,7$	—	—	—	—

*Опыты № 6–10 проведены на предварительно гидратированной шихте (см. данные табл. 1).

Чтобы вычлени из этой экспериментальной величины m'_h и m'_p в отдельности, опять-таки необходимо обратиться к весовым коэффициентам. Для определения m'_h заменяем m'_p на его эквивалент по m'_h , умножая m'_h на соответствующий коэффициент:

$$\Delta m = k_h^{(P)} m'_h - m'_p; \quad (18)$$

$$m'_h = \frac{\Delta m}{k_h^{(P)} - 1},$$

или, согласно (11),

$$m'_{Lh} = k_h^{(Lh)}, m'_h = \frac{k_h^{(Lh)} \Delta m}{k_h^P - 1}. \quad (19)$$

Аналогичная подстановка в (17) весового эквивалента m'_h по m'_p даст

$$m'_p = \frac{\Delta m}{1 - k_p^{(h)}}. \quad (20)$$

Как мы видим, количество любого из компонентов, вступивших в реакцию или являющихся ее продуктами, может быть определено по двум независимым экспериментальным результатам — анализу P_2O_5 в растворе и весу твердой фазы после опыта. Согласованное значение этих величин дает нам гарантию правильной количественной оценки степени протекания реакции.

Точность экспериментального метода оценена с помощью статистического анализа (табл. 4). Серия из 10 опытов проведена при одинаковых исходных условиях; единственное различие заключалось в том, что в первых пяти случаях в автоклав загружали контейнер с навеской La_2O_3 , во вторых пяти — навеска La_2O_3 предварительно гидратировалась в автоклавах, залитых чистой H_2O . Это различие совершенно не сказалось на результатах, так как количество H_2O , поглощаемое окисью лантана, ничтожно мало по сравнению с общим количеством заливаемой воды и скорость гидратации не лимитирует протекание реакции. Для всех последующих экспериментов объем заливаемого раствора был одинаковым — $13,91 \text{ см}^3$ и навеска La_2O_3 составляла

0,1000 г. Учитывая, что, используемые растворы P_2O_5 по плотности мало отличались от H_2O (см. табл. 1), можно считать, что опыты велись в квазиизобарических условиях.

Степень протекания реакции α оценивается по какому-либо из компонентов и представляет собой долю прореагировавшего вещества, обычно выражаемую в %:

$$\alpha_P = \frac{m'_P \cdot 100}{m_P}; \quad (21)$$

$$\alpha_{L,h} = \frac{m'_{L,h} \cdot 100}{m_{L,h}}. \quad (22)$$

Для α , вычисленной по двум различным исходным данным (анализ раствора и взвешивание твердой фазы), вводятся дополнительные индексы α^{TB} , α^{JK} .

Таким образом, общая ошибка экспериментального метода складывается из частных ошибок: 1) ошибка неполного отделения раствора от шихты после опыта; 2) ошибки взвешивания; 3) ошибки химического анализа в растворах фосфора; 4) ошибки, связанной с участием в реакции стенок контейнера; 5) собственной ошибки эксперимента, включающей неопределенность начальной стадии реакции до выхода на заданную температуру, точность поддержания температуры и давления, корректность задания объема раствора и измерения объемов автоклавов. Все они рассмотрены в отдельности, однако собственная ошибка эксперимента полностью поглощает четыре предыдущих, и именно она определяет точность вычисления α .

При мольной форме выражения концентраций для гомогенных (жидких или газообразных) систем значения α не зависят от того, по какому из компонентов они выражены. Однако для гетерогенной системы понятия концентраций для жидких и твердых компонентов совершенно различны. Поэтому в методической части мы исходили из весовых соотношений между реагирующими компонентами, которые впоследствии могут быть преобразованы любым образом. В весовой форме значения α_P , $\alpha_{L,h}$, естественно, не могут быть одинаковыми, поскольку в их выражение, помимо величин прореагировавших веществ $m'_{L,h}$, m'_P и т.д., входят и исходные массы этих веществ $m_{L,h}$, m_P и т.д. Равенство значений α по различным компонентам достигается только в частном случае равновесного проведения реакции, т.е. в случае, когда исходные вещества задаются в стехиометрических соотношениях, что, как это будет видно из дальнейшего, не всегда эффективно. Относительная ошибка, независимая от способа выражения α , не хуже 1,7%, что делает метод пригодным для кинетических исследований.

ПОЛУЧЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК

Определение времени достижения равновесия. Изучая зависимость времени достижения равновесия в системе $La(OH)_3-P_2O_5-H_2O$ от концентрации реагирующих веществ и температуры при постоянном давлении, мы исходили из того, что равновесные отношения при заданных температуре и давлении паров воды в сильной степени зависят от общего количества воды в системе [9, 10]. Поэтому, изучая равновесия методом построения концентрационных диаграмм типа состав системы—состав твердых фаз [8], необходимо учитывать отношения к массе воды m_H к сумме масс m_K реагирующих компонентов; для нашего случая

$$k = m_H/m_K; \quad (23)$$

$$m_K = m_{L,h} + m_P. \quad (24)$$

Таким образом, в специфических условиях закрытой системы, когда соблюдение постоянства основных параметров — температуры и давления — делает концентрацию зависимой от конкретного реакционного объема, в качестве простейшего и эффективного приема может служить учет величины k как выражения фундаментального условия, представляющего соотношение Гиббса—Дюгема [14].

В процессе изучения кинетики были исследованы системы с величиной k от 29 до 129. Объем раствора при этом оставался постоянным и равным $13,91 \text{ см}^3$. Учитывая незначительную плотность растворов фосфорной кислоты (см. табл. 1), можно допустить, что давление паров воды сохранялось постоянным и составляло $100 \pm 5 \text{ МПа}$.

С позиции химической кинетики отличительным признаком гетерогенной реакции является наличие фазовой границы раздела между реагирующими веществами. Тем самым реакция развивается не в трехмерном пространстве, т.е. не во всем объеме системы, а в двухмерном измерении на поверхности твердой фазы, что накладывает ограничения, связанные с размером и формой этой поверхности. Принимая для понятия скорости гомогенного процесса по какому-либо компоненту изменение количества молей этого вещества N в единице объема V за время τ , для гетерогенного процесса вслед за этим мы должны признать прямую зависимость скорости W от величины реагирующей поверхности S , или в самом общем виде [18]

$$W \approx \frac{S}{V} \frac{dN}{d\tau}. \quad (25)$$

В случае ведения процесса при постоянном объеме эта зависимость включает концентрацию C реагирующего компонента:

$$W \approx \frac{SdC}{d\tau}. \quad (26)$$

Однако простая пропорциональная зависимость скорости реакции от величины поверхности и изменения концентрации в единицу времени может существенно нарушаться в реальном эксперименте наложением на химическую реакцию различных физических процессов в зависимости от вида системы. В нашем случае мы имеем дело с одним из простейших вариантов гетерогенной системы — твердая фаза $\text{La}(\text{OH})_3$ и гомогенный раствор фосфорной кислоты. В условиях высокой температуры и давления скоростью выравнивания концентрации в растворе можно пренебречь, и физическими процессами, которые могут оказывать лимитирующее влияние на скорость химической реакции, являются: 1) зародышеобразование; 2) скорость продвижения фронта химической реакции в зернах твердой фазы (хемосорбция); 3) скорость диффузии фосфат-ионов в межзерновом пространстве. С подробными обзорами экспериментальных методов, позволяющих оценить роль названных процессов, можно познакомиться в монографиях Б. Дельмона [4], К. Хауффе [17] и др. При всем многообразии эти методы вытекают из общего принципа: влияние процессов диффузии и зародышеобразования на химическую реакцию можно исследовать только с помощью самих кинетических кривых, иными словами, первым этапом при изучении кинетики гетерогенных реакций является изучение суммарной (эмпирической) скорости. Вместе с тем построение кинетических кривых суммарного процесса течения реакции — необходимая и достаточная операция для установления времени достижения равновесия в различных частях концентрационной диаграммы состояния системы.

С учетом возможности построения более общих зависимостей и оценки роли диффузии эксперименты проводили при постоянном объеме и постоянной навеске $\text{La}(\text{OH})_3$, что при размере частиц около 1 мкм обеспечивает постоянную величину реагирующей поверхности. В табл. 5 приводятся результаты экспериментального изучения суммарной скорости реакции образования фосфата лантана.

Как показывают графики зависимости α от времени (рис. 3, а—г), в полном согласии с законом действия масс наименьшей скоростью отличается реакция при составе системы, соответствующем эквивалентным соотношениям $\text{La}(\text{OH})_3$ и P_2O_5 ; относительный избыток любого из компонентов ведет к ускорению процесса. Это иллюстрируют изохроны, построенные в координатах α — C_p (рис. 4). Аналогичный характер имеют и изотермы времени выхода реакции на равновесие при различных концентрациях P_2O_5 (рис. 5).

Заметим, что при определении α по разные стороны от равновесных соотношений приходится исходить из того факта, что реакция в этом случае идет с полным расходом одного из реагирующих компонентов: при избытке $\text{La}(\text{OH})_3$ (реакция с растворами № 1—4) реакция протекает до полного исчезновения P_2O_5 в оставшемся растворе, а при избытке P_2O_5 (в растворах № 5—10) вся масса $\text{La}(\text{OH})_3$ оказывается преобразованной в LaPO_4 по стехиометрическому уравнению (1).

Следовательно, кривые зависимости эмпирической скорости реакции от концентрации исходных компонентов и температуры позволяют не только установить время достижения равновесия при изменении этих величин, но и выяснить характер взаимодей-

Таблица 5

Кинетика взаимодействия гидроокиси лантана с растворами фосфорной кислоты (условия эксперимента: $t = 300-400^\circ\text{C}$; $P_{\text{H}_2\text{O}} = 100 \pm 5 \text{ МПа}$; объем раствора $13,91 \text{ см}^3$; начальный вес $\text{La}(\text{OH})_3$, $116,6 \text{ мг}$)

$t, \text{ч}$	8,08				16,8				27,2	
	$\Delta m, \text{мг}$	$m'_p, \text{мг}$	$\alpha, \%$		$\Delta m, \text{мг}$	$m'_p, \text{мг}$	$\alpha, \%$		$\Delta m, \text{мг}$	$m'_p, \text{мг}$
			$\alpha_{\text{ТВ}}^{\text{P}}$	$\alpha_{\text{Ж}}^{\text{P}}$			$\alpha_{\text{ТВ}}^{\text{P}}$	$\alpha_{\text{Ж}}^{\text{P}}$		
$t = 400^\circ\text{C}$; объем автоклава 20 см^3										
0,5	1,91	2,93	38,2	36,3	3,61	5,90	34,7	35,1	5,26	9,37
1	2,21	3,49	44,2	43,2	4,61	7,09	44,3	42,2	7,01	10,79
2	3,17	5,02	63,5	62,1	5,91	9,35	56,8	55,6	8,32	13,49
3	3,61	5,69	72,2	70,4	6,66	11,02	64,0	65,6	10,21	17,07
4	3,96	6,33	79,1	78,3	8,01	12,46	76,9	74,2	11,11	17,28
5	4,28	6,89	85,6	85,3	7,96	12,94	76,5	77,0	10,91	18,99
6	4,38	7,08	87,6	87,7	8,21	13,88	78,9	82,6	12,66	20,93
8	4,51	7,22	90,1	89,4	8,51	14,10	81,8	83,9	12,81	21,11
9	4,58	7,32	91,6	90,6	9,21	—	88,5	—	13,81	22,52
10	4,56	7,41	91,1	91,7	—	—	—	—	—	—
12	4,61	7,44	92,1	92,1	9,51	15,13	91,4	90,1	14,11	22,91
16	4,76	7,75	95,1	95,9	9,81	15,65	94,3	93,1	14,36	23,47
24	5,06	7,89	101,1	97,7	10,26	16,17	98,6	96,3	15,51	24,89
48	—	8,07	—	99,9	—	16,78	—	99,9	15,71	26,04
72	5,26	8,08	105,1	100	10,66	16,8	102,5	100	17,21	27,05
96	5,01	8,08	100,1	100	10,16	16,8	97,7	100	16,96	27,2
168	5,06	8,08	101,1	100	—	16,8	—	100	17,61	27,2

Таблица 5 (продолжение)

$t, \text{ч}$	69,3				84,55				106,4	
	$\Delta m, \text{мг}$	$m'_p, \text{мг}$	$\alpha, \%$		$\Delta m, \text{мг}$	$m'_p, \text{мг}$	$\alpha, \%$		$\Delta m, \text{мг}$	$m'_p, \text{мг}$
			$\alpha_{\text{ТВ}}^{\text{P}}$	$\alpha_{\text{Ж}}^{\text{P}}$			$\alpha_{\text{ТВ}}^{\text{P}}$	$\alpha_{\text{Ж}}^{\text{P}}$		
$t = 400^\circ\text{C}$; объем автоклава 20 см^3										
0,5	12,41	19,04	46,0	43,7	15,36	25,33	56,9	58,1	16,06	27,35
1	14,41	23,34	53,4	53,6	17,21	26,98	63,8	61,9	20,16	31,97
2	17,01	26,96	63,05	61,9	20,24	31,78	75,0	73,0	22,26	35,70
3	19,36	30,90	71,8	70,9	22,16	36,06	82,1	82,8	25,16	39,38
4	20,61	33,77	76,4	77,5	23,61	37,17	85,7	85,3	25,46	39,87
5	22,21	36,20	82,3	83,1	23,61	39,35	87,5	90,3	26,21	40,98
6	23,51	37,56	87,2	86,2	25,06	40,09	92,9	92,0	26,46	41,73
8	24,66	39,75	91,4	91,2	25,61	41,26	94,9	94,7	25,76	42,93
9	25,28	41,54	93,4	95,3	26,21	44,03	97,1	101,1	27,46	43,49
10	26,11	41,76	96,8	95,9	26,56	42,78	98,5	98,2	27,01	44,60
12	26,31	—	97,5	95,1	—	—	—	—	27,21	42,93
16	26,41	42,46	97,9	97,5	27,46	44,17	101,8	101,4	26,61	42,61
24	26,36	41,88	97,7	96,1	27,61	42,68	102,3	98,0	28,51	42,93
48	27,01	43,88	100,1	100,7	27,51	43,34	101,9	99,5	27,56	43,99
72	26,81	44,49	99,4	102,1	27,01	41,67	100,1	95,7	26,46	44,60
96	—	43,62	—	100,1	—	43,87	—	100,7	—	42,79

27,2		38,8				55,8			
$\alpha, \%$		$\Delta m, \text{мг}$	$m'_{p}, \text{мг}$	$\alpha, \%$		$\Delta m, \text{мг}$	$m'_{p}, \text{мг}$	$\alpha, \%$	
$\alpha_{p}^{\text{ТВ}}$	$\alpha_{p}^{\text{Ж}}$			$\alpha_{p}^{\text{ТВ}}$	$\alpha_{p}^{\text{Ж}}$			$\alpha_{p}^{\text{ТВ}}$	$\alpha_{p}^{\text{Ж}}$
$t = 400^{\circ}\text{C}; \text{объем автоклава } 20 \text{ см}^3$									
31,2	34,4	7,28	11,54	30,3	29,8	7,98	14,03	29,6	32,2
41,6	39,7	8,96	13,29	37,3	34,3	10,51	18,19	38,95	41,7
49,4	49,6	10,79	16,82	44,9	43,4	14,72	23,35	54,5	53,6
60,6	62,8	13,31	21,20	55,4	54,6	16,31	26,23	60,4	60,2
65,9	63,5	14,66	22,96	61,0	59,2	17,68	29,4	65,6	67,5
64,8	69,8	14,71	25,73	61,2	66,3	19,56	31,94	72,5	73,4
75,2	76,9	16,86	27,32	70,2	70,4	20,76	34,06	76,95	78,2
76,1	77,6	—	27,89	—	71,9	23,11	36,63	85,7	84,05
79,0	82,8	17,56	27,91	73,1	71,9	23,31	38,40	86,4	88,1
—	—	—	—	—	—	24,16	38,84	89,5	89,2
83,8	84,2	18,81	30,15	78,3	77,7	24,51	39,66	90,9	91,0
85,3	86,3	19,36	31,48	80,6	81,1	24,86	39,96	92,1	91,7
92,1	91,5	20,06	32,26	83,05	83,1	25,16	40,30	93,3	92,5
93,3	95,7	21,21	36,33	88,3	93,6	25,46	41,3	94,4	94,2
102,2	99,4	22,11	36,70	92,0	94,6	25,86	44,05	95,9	101,1
100,7	100	22,81	36,72	94,9	94,6	26,36	45,23	97,7	103,8
104,5	100	24,56	38,8	102,2	100	27,76	45,21	102,9	103,8

106,4		143,9				381,0			
$c, \%$		$\Delta m, \text{мг}$	$m'_{p}, \text{мг}$	$\alpha, \%$		$\Delta m, \text{мг}$	$m'_{p}, \text{мг}$	$\alpha, \%$	
$\alpha_{p}^{\text{ТВ}}$	$\alpha_{p}^{\text{Ж}}$			$\alpha_{p}^{\text{ТВ}}$	$\alpha_{p}^{\text{Ж}}$			$\alpha_{p}^{\text{ТВ}}$	$\alpha_{p}^{\text{Ж}}$
$t = 400^{\circ}\text{C}; \text{объем автоклава } 20 \text{ см}^3$									
59,5	62,8	20,36	32,66	75,5	75,0	23,21	36,16	86,0	83,0
74,07	73,4	22,31	35,44	82,7	81,4	25,16	41,73	93,3	95,8
82,5	81,9	24,26	40,31	89,9	92,5	26,31	43,81	97,5	100,6
93,3	90,4	26,31	42,30	97,5	97,1	27,36	43,81	101,4	100,6
94,4	91,5	26,96	43,56	103,6	100,0	26,76	44,24	99,2	101,5
97,1	94,1	26,51	43,32	98,3	99,4	27,11	43,40	100,5	99,6
98,1	95,8	27,36	43,32	101,4	99,4	—	—	—	—
95,5	98,5	27,06	42,95	100,0	98,6	—	—	—	—
101,8	99,8	26,86	43,09	99,6	98,9	—	—	—	—
100,1	102,4	27,11	44,58	100,5	102,3	26,76	43,12	99,2	99,0
100,9	98,5	27,11	42,40	100,5	97,3	27,06	43,12	100,3	99,0
98,6	97,8	27,16	43,00	100,7	98,7	—	—	—	—
105,7	98,5	27,56	42,63	98,5	97,9	26,71	43,12	99,0	99,0
102,1	101,0	27,56	43,51	102,1	99,9	—	—	—	—
98,1	102,4	26,61	42,39	98,6	97,3	—	—	—	—
—	98,2	27,46	42,76	101,8	98,2	26,91	45,07	99,7	103,4

Таблица 5 (продолжение)

$\tau, \text{ч}$	8,08				16,8				27,2	
	$\Delta m, \text{мг}$	$m'_p, \text{мг}$	$\alpha, \%$		$\Delta m, \text{мг}$	$m'_p, \text{мг}$	$\alpha, \%$		$\Delta m, \text{мг}$	$m'_p, \text{мг}$
			$\alpha_{p}^{\text{ТВ}}$	$\alpha_{p}^{\text{Ж}}$			$\alpha_{p}^{\text{ТВ}}$	$\alpha_{p}^{\text{Ж}}$		
$t = 300^{\circ}\text{C}; \text{объем автоклава } 17 \text{ см}^3$										
1	1,88	3,21	37,7	39,7	3,26	4,98	31,8	30,1	4,36	6,71
2	2,58	4,08	51,2	50,5	4,63	7,67	43,0	45,6	5,31	9,12
3	2,93	5,08	59,7	62,9	5,29	8,91	50,8	53,0	7,46	11,59
4	3,28	5,34	65,6	66,7	6,31	9,99	60,7	59,6	8,41	14,11
5	3,76	6,29	75,2	77,8	7,01	11,06	67,4	65,8	9,86	15,85
6	4,01	6,71	80,1	83,0	7,66	12,12	73,6	72,1	10,66	17,18
7	4,31	6,80	86,1	84,2	7,66	12,57	73,6	74,8	11,31	18,51
8	4,41	7,07	88,1	87,4	8,29	13,18	79,6	78,5	12,06	19,36
9	4,53	7,24	90,6	89,6	8,46	13,38	81,3	79,6	12,56	20,46
10	4,66	7,51	93,1	92,9	8,51	14,09	81,8	83,8	13,01	21,01
12	4,71	7,66	94,1	94,8	9,06	14,59	87,1	86,8	13,86	21,91
14	4,81	7,67	96,1	94,9	9,11	14,61	87,6	87,0	13,81	22,22
16	4,76	7,80	95,1	96,6	9,46	14,99	90,9	89,2	13,76	22,22
24	4,96	7,91	99,1	98,0	9,81	15,94	94,3	94,9	14,46	22,88
48	5,06	8,02	101,1	99,2	10,33	16,71	99,6	99,5	15,56	24,84
72	5,01	8,04	100,1	99,5	10,46	16,77	100,5	99,8	16,51	26,92
96	5,11	8,08	102,1	100	10,51	16,80	101,0	100,0	16,61	27,03
168	5,16	8,08	103,1	100	10,66	16,8	102,5	100	16,61	27,20
192	5,11	8,08	102,1	100	10,71	16,8	102,9	100	16,61	27,20
216	4,81	8,08	96,1	100	10,66	16,8	102,5	100	17,06	27,2

Таблица 5 (окончание)

$\tau, \text{ч}$	69,3				84,5				106,4	
	$\Delta m, \text{мг}$	$m'_p, \text{мг}$	$\alpha, \%$		$\Delta m, \text{мг}$	$m'_p, \text{мг}$	$\alpha, \%$		$\Delta m, \text{мг}$	$m'_p, \text{мг}$
			$\alpha_{p}^{\text{ТВ}}$	$\alpha_{p}^{\text{Ж}}$			$\alpha_{p}^{\text{ТВ}}$	$\alpha_{p}^{\text{Ж}}$		
$t = 300^{\circ}\text{C}; \text{объем автоклава } 17 \text{ см}^3$										
1	8,26	14,59	30,6	33,5	12,66	49,20	46,9	44,1	15,36	21,86
2	12,56	20,40	46,5	46,8	15,16	24,10	56,2	55,3	17,56	29,51
3	14,66	23,96	54,3	55,0	17,01	26,29	63,1	60,3	19,71	31,52
4	16,61	27,35	61,6	62,8	18,81	29,52	69,7	67,8	20,71	33,19
5	17,76	28,26	65,8	64,9	19,56	31,83	72,5	73,1	22,26	35,70
6	18,66	30,46	69,2	69,9	20,36	33,26	75,5	76,3	23,21	37,09
7	19,71	31,96	73,1	73,4	21,66	34,48	80,3	79,1	23,81	38,20
8	20,31	32,47	75,3	74,5	22,36	35,07	82,9	80,5	24,81	39,18
9	20,81	33,91	77,1	77,8	22,76	36,36	84,4	83,5	25,01	40,70
10	21,76	34,63	80,6	79,5	23,21	37,11	86,0	85,2	25,36	41,12
12	22,56	36,90	83,6	84,7	24,56	38,64	91,0	88,7	25,86	41,54
14	23,91	38,29	88,6	87,9	24,66	40,75	91,4	93,5	26,56	42,51
16	24,26	38,98	89,9	89,5	25,51	41,27	94,5	94,7	26,86	42,93
24	25,86	42,24	95,9	96,9	26,56	43,02	98,4	98,7	26,71	44,60
48	26,66	42,81	98,8	98,3	27,36	44,81	101,4	102,88	27,46	43,07
72	26,81	43,62	99,4	100,1	27,06	43,89	100,3	100,7	27,36	43,77
96	26,91	43,38	99,7	99,6	27,11	44,17	100,5	101,4	27,31	43,21
168	28,81	42,67	99,4	97,9	27,11	42,78	100,5	98,2	27,01	44,32
192	27,16	42,29	100,7	97,1	27,21	42,67	100,8	97,9	27,21	44,46
216	27,41	43,42	101,6	99,7	27,36	43,88	101,4	100,7	27,46	43,90

27,2		38,8				55,8			
α, %		Δm, мг	m _p , мг	α, %		Δm, мг	m _p , мг	α, %	
ТВ α _p	Ж α _p			ТВ α _p	Ж α _p			ТВ α _p	Ж α _p
t = 300°С; объем автоклава 17 см ³									
25,9	24,7	5,91	9,26	24,6	23,9	6,61	9,25	24,5	21,3
31,5	33,5	7,61	12,04	31,6	31,0	9,91	15,58	36,7	35,8
44,3	42,6	8,76	15,50	36,5	39,9	10,86	18,01	44,0	41,3
49,9	51,9	10,86	17,12	45,2	44,1	14,26	22,28	52,9	51,1
58,5	58,3	12,76	20,71	53,1	53,4	15,16	24,03	56,2	55,2
63,3	63,2	13,56	21,86	56,4	56,3	16,26	26,64	60,3	61,1
67,5	68,1	14,86	23,92	61,9	61,7	17,51	28,42	64,9	65,2
71,7	71,2	15,66	25,11	65,2	64,7	17,96	29,93	66,6	68,7
74,6	75,2	16,81	27,67	70,0	71,3	19,21	30,83	71,2	70,8
77,2	77,2	17,41	27,79	72,5	71,6	19,86	32,43	73,6	77,4
82,3	80,6	18,76	29,78	78,1	76,8	21,06	34,22	78,1	78,5
82,0	81,7	18,71	29,97	77,9	77,2	22,51	35,60	83,4	81,7
81,7	81,7	18,86	29,94	78,5	77,2	23,11	37,68	85,7	86,4
85,9	84,1	19,31	32,16	80,4	82,9	24,46	40,83	90,7	93,7
92,4	91,3	21,61	35,57	89,9	91,7	25,81	41,24	95,7	94,7
98,0	99,0	22,66	37,08	94,3	95,6	26,36	43,92	97,7	100,8
98,6	99,4	23,26	38,48	96,8	99,2	27,01	43,70	100,1	100,3
98,6	100	23,76	38,75	98,9	99,9	26,91	44,37	99,7	101,8
98,6	100	23,36	38,76	97,2	99,9	26,96	43,86	99,9	100,7
101,3	100	24,61	38,76	102,4	99,9	26,76	44,42	99,2	101,9

106,4		143,9				381,0			
α, %		Δm, мг	m _p , мг	α, %		Δm, мг	m _p , мг	α, %	
ТВ α _p	Ж α _p			ТВ α _p	Ж α _p			ТВ α _p	Ж α _p
t = 300°С; объем автоклава 17 см ³									
56,9	50,2	19,91	34,77	73,8	79,8	24,71	38,95	91,6	89,4
65,1	67,7	22,46	37,20	83,3	85,4	25,66	41,45	95,1	95,2
73,1	72,3	—	39,07	—	89,5	26,61	47,30	98,6	108,6
76,8	76,2	24,61	38,92	91,2	89,3	26,86	47,29	99,6	108,5
82,5	81,9	25,31	40,81	93,8	93,7	26,86	45,90	99,6	105,3
86,0	85,1	26,01	40,55	96,4	93,1	26,91	43,12	99,7	98,9
88,2	87,7	26,56	43,10	98,4	98,9	26,81	44,51	99,4	102,2
91,9	89,9	26,31	43,10	97,5	98,9	27,11	47,99	100,5	110,1
92,7	93,4	26,76	42,96	99,2	98,6	26,71	45,20	99,0	103,7
94,0	94,4	26,71	43,56	99,0	99,9	26,91	46,60	99,7	106,9
95,8	95,3	26,61	42,54	98,6	97,6	26,96	45,90	99,9	105,3
98,4	97,6	27,01	43,93	100,1	100,8	27,21	44,79	100,8	102,8
99,6	98,5	27,11	43,89	100,5	100,7	26,86	50,07	99,6	114,9
99,0	102,4	27,11	44,34	100,5	101,8	26,91	45,20	99,7	103,7
101,8	98,9	27,51	42,40	102,0	97,3	27,16	46,59	100,7	106,9
101,4	100,5	26,91	43,57	99,7	100,0	27,06	45,90	100,3	105,3
101,2	99,2	27,21	43,09	100,9	98,9	27,11	43,40	100,5	99,6
100,1	101,7	26,96	43,10	99,9	98,9	26,96	43,12	99,9	99,0
100,9	102,0	27,66	43,56	102,5	100,0	27,26	45,34	101,0	104,1
101,8	100,8	27,66	42,40	102,5	97,3	27,06	46,18	100,3	106,0

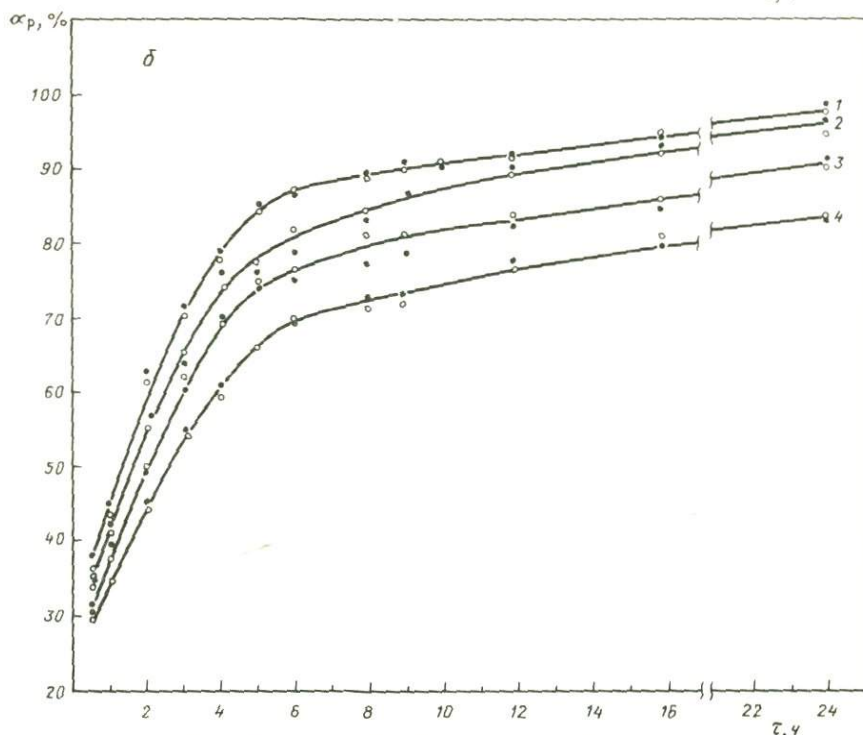
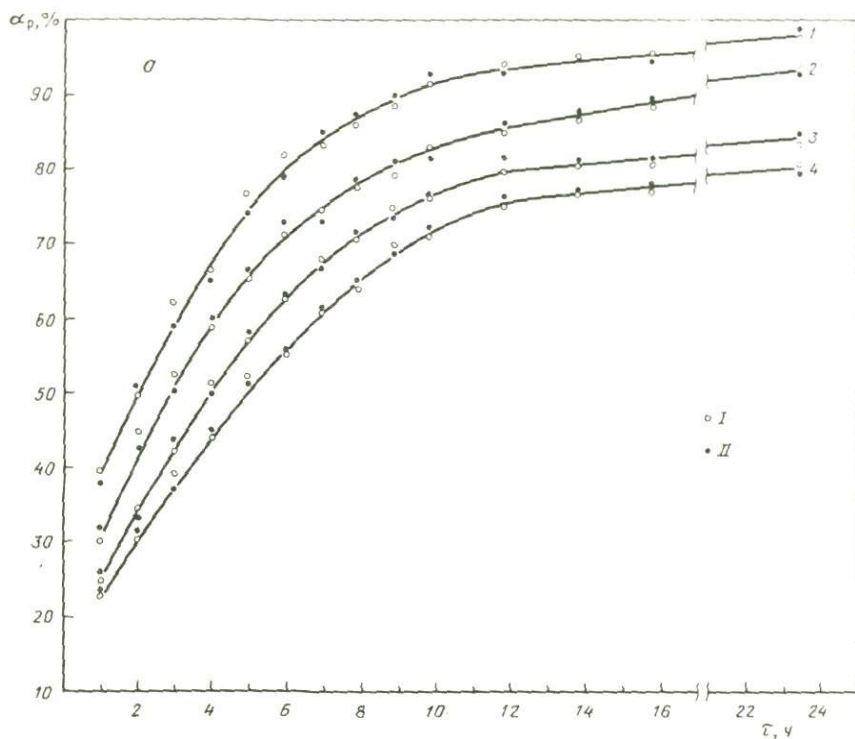
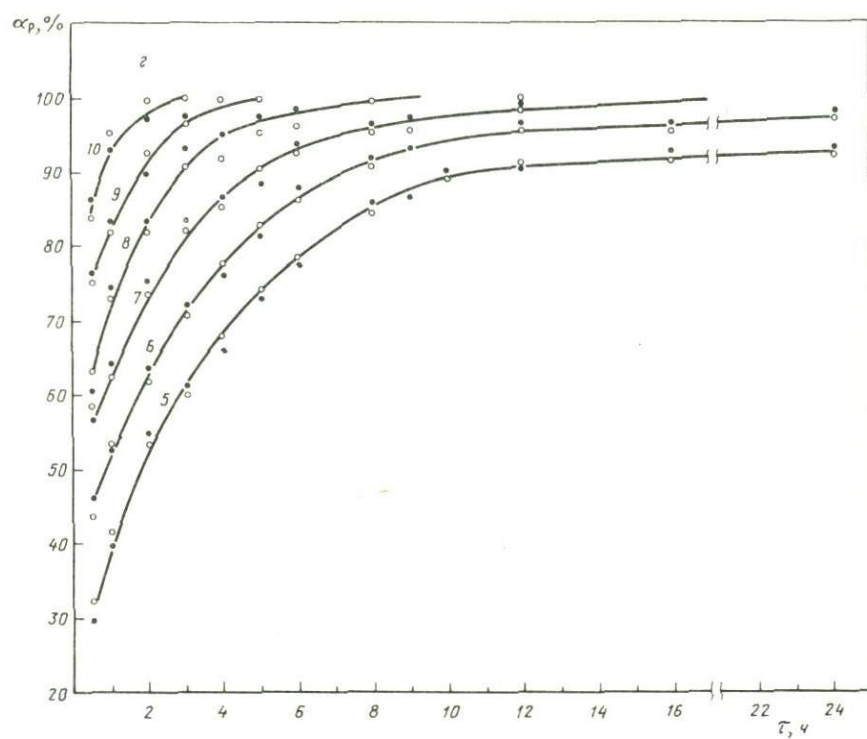
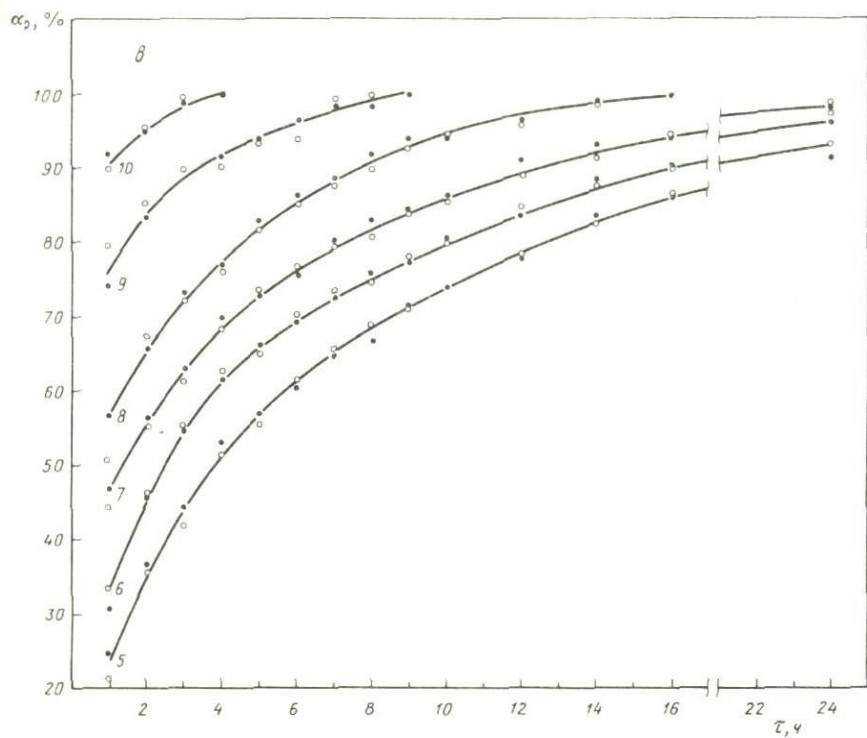


Рис. 3. Кинетические кривые реакции образования фосфата лантана по данным табл. 5
a-b — при избытке $\text{La}(\text{OH})_3$ против стехиометрии и содержания P_2O_5 в системе (в мг): 1 — 8,08, 2 — 16,80, 3 — 27,20, 4 — 38,80 (*a* — для 300°C , *b* — для 400°C); *в, г* — при избытке P_2O_5 против стехиометрии и его содержания в системе (в мг): 5 — 55,78, 6 — 69,29, 7 — 84,55, 8 — 106,36, 9 — 143,94, 10 — 381,00 (*в* — для 300°C , *г* — для 400°C); *I* — значения $\alpha_p^{\text{ж}}$; *II* — значения $\alpha_p^{\text{ТВ}}$



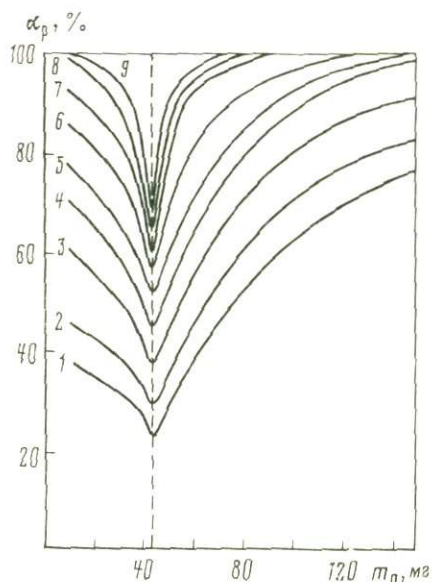


Рис. 4. Изохроны степени протекания реакции образования фосфата лантана по данным табл. 5 для 400°C (в ч)

1 — 0,5; 2 — 1; 3 — 2; 4 — 3; 5 — 4; 6 — 6; 7 — 12; 8 — 24; 9 — 48

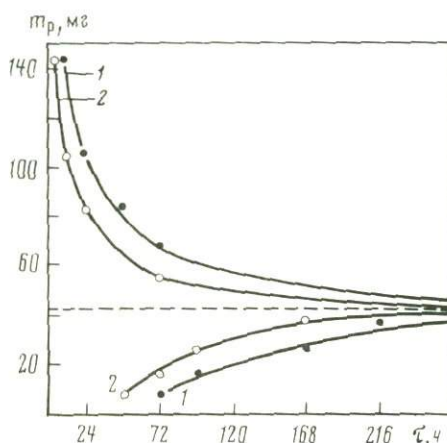


Рис. 5. Зависимость времени достижения равновесия в системе $\text{La}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ от содержания P_2O_5 в системе по данным табл. 5

1 — для 300°C; 2 — для 400°C

ствия гидроокиси лантана с фосфорной кислотой: система $\text{La}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ относится к типу систем с одним нерастворимым компонентом.

Установление чисто химической стадии реакции. Первый из физических процессов, способных влиять на скорость гетерогенной химической реакции, — зародышеобразование — характеризуется замедленным течением реакции в ее начальную стадию называемым "периодом индукции" [4], и придает кинетическим кривым сигмоидную форму. Очевидно, что в нашем случае этой стадией можно пренебречь. Возможно, период индукции приходится на начальный ("нулевой") цикл, т.е. на период выхода системы на изотерму, и поэтому в эксперименте не фиксируется.

Два других из перечисленных процессов, роль которых в суммарной скорости протекания реакции необходимо оценить, связаны с диффузионными явлениями, имеющими различную природу. Хемосорбция, как правило, лимитирующая продвижение фронта реакции внутрь зерен, описывается детально разработанными разделами физики твердого тела [17]. Диффузия в межзерновом пространстве описывается соотношениями, полученными в рамках молекулярно-кинетической теории, и представляет собой частную задачу массопереноса [4].

Для выделения стадий, характеризующих эти различные виды диффузионных процессов, и уточнения доли начальных стадий протекания реакции была проведена серия экспериментов с предварительной обработкой продуктов реакции до глубины, соответствующей величине α около 30% (табл. 6). Реакция при этом была проведена с раствором № 2 (концентрация $\text{P}_2\text{O}_5 = 1,267$ мг/мл). Остаточная концентрация в растворе составляла 0,25 мг/мл, и погрешность за счет части раствора, остающейся в контейнере, не превышает точности анализа. Обработанные указанным образом контейнеры использовали для проведения кинетической серии опытов. Сопоставление полученных данных с ходом реакции без предварительной обработки представлено в табл. 7. Результаты этого сопоставления как по суммарной глубине протекания (А), так и по дополнительной стадии (Б) показаны на рис. 6. Влияние поровой диффузии обнаруживается по характерному перегибу на кривой как в первом, так и во втором случае, означающему, что с этого времени реакция начинает лимитироваться скоростью потока фосфат-ионов в поровый раствор из остального объема.

Таблица 6

Результаты предварительного проведения реакции образования фосфата лантана с последующей кинетической обработкой продуктов

№ п/п	Предварительная реакция: $t = 400^\circ \text{C}$; $V_{\text{авт}} = 20 \text{ см}^3$; $V_{\text{р-р}} = 13,91 \text{ см}^3$; $m_{Lh} = 116,59 \text{ мг}$; $m_p = 17,63 \text{ мг}$; $\tau = 6 \text{ ч}$						
	Вес пустого контейнера, г	Вес контейнера с шихтой до опыта, г	Вес контейнера с шихтой после опыта, г	Δm , мг	m'_p , мг	α , %	
						$\alpha_{Lh}^{\text{ТВ}}$	$\alpha_{Lh}^{\text{Ж}}$
1	1,50675	1,62334	1,63220	8,9	14,1	32,8	32,4
2	1,14555	1,26214	1,27085	8,7	14,1	32,3	32,3
3	1,35050	1,46709	1,47610	9,0	14,2	33,4	32,5
4	1,10490	1,22149	1,23010	8,6	14,2	31,9	32,6
5	1,41445	1,53104	1,53960	8,6	14,0	31,7	32,2
6	1,41625	1,53284	1,54160	8,8	14,2	32,5	32,6
7	1,42600	1,54259	1,55140	8,8	14,1	32,6	32,4
8	0,76385	0,88044	0,88910	8,7	14,0	32,1	32,2
9	1,32220	1,43879	1,44770	8,9	14,1	33,0	32,5
10	1,13320	1,24979	1,25860	8,8	14,0	32,6	32,2
Среднее арифметическое				8,78	14,10	32,49	32,39

Таблица 6 (окончание)

Дополнительная реакция: $t = 300^\circ \text{C}$; $V_{\text{авт}} = 17 \text{ см}^3$; $V_{\text{р-р}} = 13,91 \text{ см}^3$; $m_{Lh} = 78,71 \text{ мг}$;
 $m_p = 69,29 \text{ мг}$

τ , ч	Вес контейнера с шихтой до опыта, г	Вес контейнера с шихтой после опыта, г	Δm , мг	m'_p , мг	α , %	
					$\alpha_{Lh}^{\text{ТВ}}$	$\alpha_{Lh}^{\text{Ж}}$
1	1,54160	1,54720	5,6	9,1	30,8	31,0
2	1,25860	1,26735	8,8	14,0	48,4	47,6
3	1,47610	1,48685	10,8	17,1	60,1	58,8
4	1,23010	1,24235	12,3	19,7	67,0	67,1
5	1,44770	1,46135	13,7	21,8	75,8	74,2
6	1,63220	1,64695	14,7	23,4	81,1	79,5
7	1,27085	1,28610	15,3	24,1	83,8	81,9
8	1,53960	1,55515	15,5	25,1	84,1	85,4
9	1,55140	1,56695	15,6	25,5	85,8	86,6
10	0,88910	0,90510	16,0	26,2	87,3	89,0

Спецификой описываемого процесса является то обстоятельство, что в раствор в виде продукта реакции поступает H_2O , вызывая дополнительное разбавление порового раствора, помимо уменьшения начальной концентрации P_2O_5 (C_p) на величину, соответствующую концентрации прореагировавшего фосфора (C_α). Введя допущение о квазистационарном характере диффузии (т.е. предположив, что выделение воды само по себе не изменяет концентрации во всем объеме раствора в силу того, что этот объем бесконечно велик по сравнению с объемом выделившейся воды), можно считать, что изменение концентрации P_2O_5 в растворе на величину C_α и составляет суммарный градиент концентрации C_r между поровым и свободным растворами:

$$C_r = C_p - C_\alpha. \quad (27)$$

Диффузия, определяющаяся этой величиной, может быть описана рядом выражений, предложенных Б. Дельмоном [4] в развитие формул, предложенных Д. Дефивом [19]. Для потока Φ_p , проходящего через единицу поверхности порошкообразного слоя

Таблица 7

Сравнительный анализ степени протекания реакции образования фосфата лантана при $t = 300^\circ \text{C}$ с начальным состоянием реагентов $\alpha^0 = 0$ и с предварительным проведением реакции до заданной глубины протекания $\alpha^0 = 32,44\%$ (объем автоклава 17 см³; объем раствора H_3PO_4 13,91 см³; $P_{\text{H}_2\text{O}} = 100 \pm 5$ МПа)

$\tau, \text{ч}$	А. Полная реакция: $m_{Lh} = 116,59$ мг				Б. Дополнительная реакция: $m_{Lh} = 78,71$ мг			
	I. $\alpha_{Lh}^0 = 0, m_P = 84,55$ мг		II. $\alpha_{Lh}^0 = 32,5\%, m_P = 83,39$ мг		I. $\alpha_{Lh}^0 = 0, m_P = 70,45$ мг		II. $\alpha_{Lh}^0 = 32,5\%, m_P = 69,29$ мг	
	$m', \text{мг}$	$\alpha_{Lh'}^{TB}, \%$	$m', \text{мг}$	$\alpha_{Lh'}^{TB}, \%$	$m', \text{мг}$	$\alpha_{Lh'}^{TB}, \%$	$m', \text{мг}$	$\alpha_{Lh'}^{TB}, \%$
1	12,7	46,9	14,4	53,4	3,9	21,2	5,6	30,8
2	15,2	56,2	17,6	65,2	6,4	35,1	8,8	48,4
3	17,0	63,1	19,8	73,4	8,2	45,0	10,8	60,1
4	18,8	69,7	20,9	77,5	10,0	54,9	12,3	67,0
5	19,6	72,5	22,6	83,8	10,8	59,3	13,7	75,8
6	20,4	75,5	23,6	87,5	11,6	63,7	14,7	81,1
7	21,7	80,3	24,0	89,0	12,9	70,8	15,3	83,8
8	22,4	82,9	24,1	89,3	13,6	74,7	15,5	84,1
9	22,8	84,4	24,4	90,4	14,0	76,9	15,6	85,8
10	23,21	86,0	24,7	91,6	14,4	79,1	16,0	87,3
12	24,6	91,0			15,8	86,7		

толщиной δ за единицу времени и пропорционального градиенту концентрации $\partial C_P / \partial \delta$,

$$\Phi_P = -D_P \frac{\partial C_P}{\partial \delta}, \quad (28)$$

где D_P — коэффициент полной диффузии. Для теоретического случая, когда C_P в ходе реакции не меняется (т.е. когда объем раствора достаточно велик по сравнению с долей прореагировавшего раствора), поток может быть рассчитан, исходя из соображений, относящихся к характеристике пор. Для объемного веса $\rho_{\text{сл}}$ слоя порошка, который занимает объем, включающий объем твердого вещества $V_{\text{ТВ}}$ и объем пор $V_{\text{П}}$, справедливо соотношение

$$\rho_{\text{сл}} = \frac{V_{\text{ТВ}} \rho_{\text{ТВ}}}{V_{\text{ТВ}} + V_{\text{П}}}, \quad (29)$$

из которого следует, что отношение $\rho_{\text{сл}} : \rho_{\text{ТВ}}$ равно доле объема, занимаемого твердым телом:

$$\frac{\rho_{\text{сл}}}{\rho_{\text{ТВ}}} = \frac{V_{\text{ТВ}}}{V_{\text{ТВ}} + V_{\text{П}}}, \quad (30)$$

а доля объема, занимаемого порами $\bar{V}_{\text{П}}$, составляет

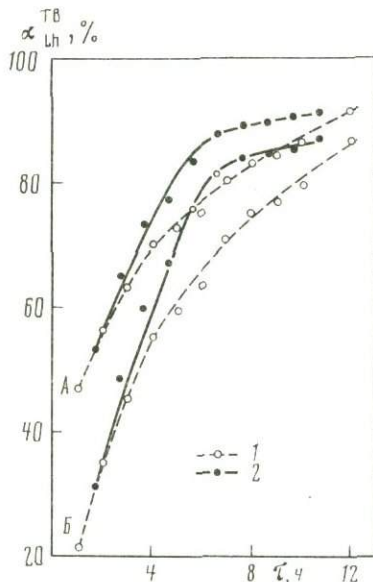
$$\bar{V}_{\text{П}} = \frac{V_{\text{П}}}{V_{\text{ТВ}} + V_{\text{П}}} = 1 - \frac{\rho_{\text{сл}}}{\rho_{\text{ТВ}}}. \quad (31)$$

Если количество вещества, поступающего в результате диффузии под влиянием градиента концентрации $\partial C_P / \partial \delta$ через поверхность к слою толщиной $d\delta$, составляет, согласно (28),

$$\Phi_P(\delta) - \Phi_P(\delta + d\delta) = D_P \frac{\partial^2 C_P}{\partial \delta^2} d\delta, \quad (32)$$

Рис. 6. Кинетические кривые реакции образования фосфата лантана по данным табл. 7

1 — с начальным состоянием реагентов ($\alpha_{Lh}^0 = 0$); 2 — с предварительным проведением реакции до заданной глубины протекания ($\alpha_{Lh}^0 = 32,44\%$); А — полная реакция; Б — дополнительная реакция; масштаб для реакции с предварительной обработкой смещен на время, необходимое для протекания до $\alpha_{Lh}^0 = 32,44\%$ на кривой с начальным состоянием реагентов



то количество реагента, оставшегося в порах по истечении времени τ , можно выразить через объем пор:

$$\bar{m}_r = \bar{V}_п \frac{\partial C_p}{\partial t} d\delta = \frac{\rho_{ТВ} + \rho_{сл}}{\rho_{ТВ}} \frac{\partial C_p}{\partial \tau} d\delta, \quad (33)$$

где \bar{m}_r — количество оставшегося компонента в растворе, в моль. При условии, что скорость реакции с участием порового раствора не лимитируется диффузией в твердом теле, она выражается в соответствии с (26) в молях за единицу времени:

$$W = k_i S_{ТВ} (\alpha, \tau, \delta, C_p \dots) \frac{\partial C_p}{\partial \tau}, \quad (34)$$

где k_i — истинная константа скорости реакции; $S_{ТВ}$ — площадь реакционной поверхности кристаллов твердого тела. В то же время, если переходить к весовому выражению глубины протекания реакции по твердому компоненту, то она может быть найдена умножением W на молекулярный вес твердого вещества:

$$\frac{\partial \alpha}{\partial \tau} = M_{сл} k_i S_{ТВ} (\alpha, \tau, \delta, C_p \dots) f(C_\alpha, C_p - C_\alpha). \quad (35)$$

Кроме того, в случае эквимольной реакции количество прореагировавшего твердого тела в единицу времени соответствует изменению объемной плотности слоя порошка за счет образовавшегося в нем продукта реакции, и оно может быть определено для $\rho'_{сл}$:

$$\bar{m}'_{сл} = k_i \rho'_{сл} S_{ТВ} (\alpha, \tau, \delta, C_p \dots) f(C_\alpha, C_p - C_\alpha) d\delta, \quad (36)$$

или, с учетом (35):

$$\bar{m}'_{сл} = \frac{\rho'_{сл}}{M_{сл}} \frac{\partial \alpha}{\partial \tau} d\delta. \quad (37)$$

Объединением (32), (33) и (37) получается уравнение материального баланса

$$D_p \frac{\partial^2 C_p}{\partial \delta^2} = \frac{\rho_{ТВ} - \rho'_{сл}}{\rho_{ТВ}} \frac{\partial C_p}{\partial \tau} + \frac{\rho'_{сл}}{M_{сл}} \frac{\partial \alpha}{\partial \tau}. \quad (38)$$

Таблица 8

Зависимость степени протекания реакции образования LaPO_4 от толщины слоя $\text{La}(\text{OH})_3$ ($t = 400^\circ\text{C}$; $P_{\text{H}_2\text{O}} = 100 \pm 5$ МПа; объем автоклава 20 см^3 ; объем раствора H_3PO_4 $13,91 \text{ см}^3$; $m_{\text{Lh}} = 116,59$ мг; $m_{\text{P}} = 17,63$ мг)

$\tau, \text{ч}$	Толщина слоя					
	$\delta = 4 \text{ мм}$		$\delta = 1 \text{ мм}$		$\delta = 0,4 \text{ мм}$	
	m'_{P}	$\alpha_{\text{P}}^{\text{ж}}$	m'_{P}	$\alpha_{\text{P}}^{\text{ж}}$	m'_{P}	$\alpha_{\text{P}}^{\text{ж}}$
0,5	9,73	55,2	12,85	72,9	17,63	100
1	10,51	59,6	16,55	93,9	17,63	100
2	11,32	64,2	17,07	96,7	17,63	100
3	12,34	70,0	17,11	97,0	17,63	100
4	13,41	76,1	17,16	97,3	17,63	100

Для оценки коэффициента диффузии и получения корней уравнения необходимо доказать правомерность следующих допущений: 1) скорость выравнивания концентрации раствора над слоем порошка достаточно высока и не лимитирует диффузию ионов $[\text{PO}_4]^{3-}$ внутрь слоя; 2) то же — в отношении скорости диффузии в твердом теле, т.е. скорости "хемосорбции" [17]; 3) концентрация раствора внутри слоя на различном расстоянии от поверхности и по мере течения реакции меняется известным образом, и первый член правой части уравнения (38) имеет вполне определенный вид.

Первое допущение основано на заведомо больших скоростях движения частиц флюида в гидротермальных условиях, во всяком случае нет оснований предполагать, что скорость выравнивания концентрации в растворе ниже скорости диффузии в поровом пространстве.

Справедливость второго допущения подтверждается экспериментальными данными, приведенными в табл. 8: проведении реакции с одинаковыми навесками (а следовательно, с одинаковой величиной реакционной поверхности) при различной толщине слоя порошка и прочих равных условиях показывает, что лимитирующей стадией суммарного процесса является диффузия фосфора из объема раствора в поровое пространство.

Третье условие, касающееся определения вида функции, описывающей изменение концентрации порового раствора внутри слоя, не может быть обеспечено экспериментальными методами, имеющимися в нашем распоряжении. Следовательно, для корректного выполнения математических процедур должны быть выработаны условия эксперимента, обеспечивающие сохранение концентрации раствора, близкой к начальной, после реакции, например, задавая достаточно большой объем раствора (квазистационарная диффузия). В этом случае рассматриваемым членом уравнения можно пренебречь и выражение существенно упрощается.

Второе слагаемое правой части уравнения (38) также требует знания функциональной зависимости степени протекания реакции α на различной глубине слоя порошка, однако в первом приближении можно ограничиться величиной α , усредненной по всей толщине слоя

$$\alpha_{\text{ср}}(\tau) = \frac{1}{\delta} \int_0^{\delta} \alpha(\delta, \tau) d\delta. \quad (39)$$

В итоге можно записать систему дифференциальных уравнений, характеризующих процесс и имеющих принципиальное решение:

$$\begin{cases} D_{\text{P}} \frac{\partial^2 C_{\text{P}}}{\partial \delta^2} = \frac{\rho'_{\text{сл}}}{M_{\text{сл}}} \frac{\partial \alpha}{\partial \tau}, \\ \frac{\partial \alpha}{\partial \tau} = M_{\text{сл}} k_i S_{\text{ТВ}}(\alpha, \tau, \delta, C_{\text{P}} \dots) f(C_{\alpha}, C_{\text{P}} - C_{\alpha}). \end{cases} \quad (40)$$

Представленные в табл. 8 данные свидетельствуют, кроме того, о том, что при прове-

дени опытов с минимальным значением δ , т.е. при устранении влияния скорости диффузии в поровом растворе, эмпирическая скорость реакции становится настолько большой, что не может быть зафиксирована нашим методом. Вместе с хемосорбцией, возможная роль которой также не может быть оценена, вся реакция приходится на "нулевой" цикл, т.е. на время выхода на изотерму.

Эта экспериментальная трудность могла бы быть устранена изучением реакции в наиболее медленной области при стехиометрических соотношениях между компонентами. Но в этих условиях реакция идет до полного исчезновения фосфора в растворе, что препятствует выполнению требования о сохранении постоянных значений концентрации в ходе реакции.

Описание экспериментального подхода, позволяющего разрешить эти противоречивые задачи и получить количественные данные, оценивающие диффузию, является предметом следующего сообщения.

ВЫВОДЫ

1. Предложенный метод количественной оценки степени протекания реакции позволил изучить эмпирическую скорость реакции образования фосфата лантана при температурах 300–400°С и концентрации P_2O_5 в растворах 0,58–27,39 мг/мл. При этом установлено, что система $La_2O_3-P_2O_5-H_2O$ относится к типу систем с одним нерастворимым компонентом и избытком $La(OH)_3$ против стехиометрии $LaPO_4$ ведет к полному высаживанию P_2O_5 из раствора, а избыток P_2O_5 против стехиометрии полностью переводит La_2O_3 в фосфат.

2. Время достижения равновесия в системе зависит от соотношения La_2O_3 и P_2O_5 , количества воды в системе и температуры, составляя при навеске $La_2O_3 = 100$ мг и объеме раствора 13,91 см³ для 300°С 4–216 ч, а для 400°С – 2–168 ч.

3. Доказано, что эмпирическая скорость реакции контролируется диффузией ионов $[PO_4]^{3-}$ из раствора в межзерновое пространство. Количественная оценка поровой диффузии с помощью предложенного метода может быть выполнена при равновесном проведении реакции в условиях экспериментального моделирования квазистационарной диффузии.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.С. SU 1017873 МКИ 3 F 17C1/100. Сосуд высокого давления. Некрасова Р.А. Заявл. 13/II 1981, № 3250374; Оpubл. в Б.И., 1983, № 18.
2. А.с. 331203. Затвор сосудов высокого давления. Сорокин В.И., Капустин Н.В. Заявл. 14/II 1969, № 1304236; Оpubл. в Б.И., 1972, № 9.
3. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и электрофотоколориметрическим методам анализа. Л.: Химия, 1976. 407 с.
4. Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. М.: Мир, 1972. 554 с.
5. Джеффери П. Химические методы анализа горных пород. М.: Мир, 1973. 470 с.
6. Костерин А.В., Алехина К.Н., Кизюра В.Е. Моноцит необычного генезиса. — Сообщ. Дальн.-Вост. фил. АН СССР, 1962, вып. 15, с. 23–26.
7. Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.П. Справочник термодинамических величин. М.: Атомиздат, 1971. 238 с.
8. Некрасова Р.А. Графический метод оценки растворимости в гидротермальной системе: Сообщ. II. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1977, вып. 6, с. 208–218.
9. Некрасова Р.А. Фазовые равновесия в системе $La_2O_3-SiO_2-B_2O_3-H_2O$ при 700°С и 1000 атм. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1978, вып. 7, с. 124–141.
10. Некрасова Р.А., Каширцева Г.А. Влияние относительного количества H_2O на фазовые равновесия в системе $La_2O_3-SiO_2-B_2O_3-H_2O$. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1975, вып. 5, с. 212–220.
11. Некрасова Р.А., Некрасов И.Я. Куларит — аутигенная разновидность монацита. — Докл. АН СССР, 1983, 268, № 3, с. 688–693.
12. Некрасова Р.А., Ступаков Е.П. Исследование кинетики реакций в системе $La_2O_3-SiO_2-B_2O_3-H_2O$ и моделирование механизма процесса на аналоговой вычислительной машине. — В кн.: Эксперимент в минералогии и петрографии. М.: Наука, 1975, с. 246–251.
13. Окнина В.А. Фосфаты. — В кн.: Анализ минерального сырья. Л.: Госхимиздат, 1956, с. 236–259.
14. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966. 509 с.
15. Рыбаков Б.Н., Москвичева А.Ф., Береговая Г.Д. Взаимодействие La_2O_3 с парами воды. — Журн. неорган. химии, 1969, 14, вып. 11, с. 2904–2907.
16. Семенов Е.И. Минералогия редких земель. М.: Изд-во АН СССР, 1963. 412 с.
17. Хауффе К. Реакции в твердых телах и на их поверхности. Ч. I. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 415 с.
18. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. М.: Высш. шк., 1962. 414 с.
19. Defives D. Transfert de matiere. — Inst. Frang.

- petrole, 1960, 15, N 7/10, p. 1142–1169, 1347–1367, 1446–1463.
20. *Gordon S.G.* Thorium-free monazite from Llallagua, Bolivia. — Not. Natur. Acad. Sci. Phyl., 1939, N 2.
21. *Hill W.L., Faust G.T., Hendricks S.B.* Polymorphism of phosphoric oxide. — J. Amer. Chem. Soc., 1943, 65, p. 794–800.
22. *Nekrasova R.A., Nekrasov I.Ja.* Phase equilibria and kinetics of reactions in the system $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$. — Proc. 24 th Session Intern. Geol. Congr., sect. 14. Montreal, 1972, p. 126–132.
23. *Thilo E.* Aus der Chemie der kondensierten Phosphate. — Ztschr. angew. Chem., 1951, 63, S. 508.
24. *Schwarzenbach G.* Die Konstitution der phosphorigen Saure unterphosphorigen Säure und schwefeligen Säure. — Helv. chim. acta, 1936, 19, p. 1043.

УДК 550.41; 553.24; 542.8; 549.328.1

В.И. ТИХОМИРОВА, Т.А. ДЕСЯТОВА

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ОКИСЛЕНИЯ ГАЛЕНИТА В ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРАХ

Как известно, зона окисления минералов характеризуется повышенной интенсивностью обмена в гетерогенной системе минерал—природный раствор. Скорость окисления зависит не только от состава инфильтрующих вод, но и от парциального давления растворенных в них кислорода и углекислоты, а также от скорости доставки последних к поверхности окисляющегося минерала и скорости отвода продуктов реакции.

Методы, применявшиеся ранее для изучения процесса окисления минералов, позволяли аналитически констатировать конечные продукты окисления и оценивать минералогически получившиеся фазы. Однако в зоне гипергенеза состояние химического равновесия, по-видимому, наблюдается достаточно редко, и поэтому для характеристики окислительно-восстановительных условий равновесные диаграммы [7] не дают исчерпывающей информации без дополнительного изучения метастабильных состояний. Для их исследования, как справедливо подчеркивают ряд исследователей [34, 21], более перспективны кинетические методы. Кроме того, для зоны гипергенеза очень важным фактором является знание условий конвекции растворов около рудных минералов.

По геохимическим данным С.И. Смирнова [19], оценившего гидродинамический фактор, приток воды составляет 0,5 л/ч, геохимический состав подземных вод на глубине преимущественно хлоридный, а ближе к поверхности сменяется на карбонатный ($\text{pH} \approx 7$). Концентрация кислорода, по данным Г.Б. Свешникова [18], благодаря непрерывной циркуляции вод у поверхности доходит до 14 мг/л и уменьшается до нуля на глубине ~ 100 м. В подобных условиях контролируемое перемешивание позволило бы судить об образовании растворимых продуктов окисления, а также об участии компонентов объемной фазы раствора в этом процессе.

В настоящей работе для решения геохимических вопросов о механизме окисления сульфидов применен один из кинетических методов — вольтамперометрия на вращающемся дисковом электроде. Последний может быть представлен в виде как монокристаллического минерального диска, так и минерально-угольного пастового электрода, впервые предложенного В.Г. Бариковым и О.А. Сонгиной [11]. Применяя вращающийся минеральный дисковый электрод, диффузия и конвекция около которого подчиняются количественной оценке [27], можно попытаться изучить процесс окисления по стадиям и выявить промежуточные продукты.

В качестве модельного объекта был выбран галенит, который является полупроводником с малой запрещенной зоной и обладает электронной проводимостью, близкой к металлам, что дает возможность изучать его электрохимическими методами [4, 17, 9]. Вольтамперные характеристики на галенитовых электродах изучались в основном в нейтральных хлоридных растворах, что интересно с точки зрения моделирования гипергенных условий.

Исследователи, изучавшие растворение галенита и свинцовых руд в подобных условиях [18, 12, 13, 24, 33], подчеркивают, что растворение галенита — сложный поста-

дийный процесс, протекающий с образованием комплексов различного состава, а при наличии окислительных условий — с участием комплексов серы и кислорода. Кроме того, в природных условиях, когда в контакте с галенитом находятся различные минералы, растворение всегда осложнено протеканием сопряженных электрохимических процессов [18, 15, 32]. Потенциометрические исследования как порошкообразных [4], так и монокристаллических изолированных сульфидов [34] не дают однозначного ответа на вопрос, какой именно реакцией определяется потенциал галенитового электрода. Подробное исследование М. Сато [34], где наблюдалась зависимость потенциала галенитового электрода от концентрации ионов свинца в растворе в соответствии с уравнением Нернста, тем не менее оставляет открытым вопрос о первых стадиях процесса окисления галенита, которые наиболее интересны при рассмотрении геохимического поведения минералов в гипергенных условиях.

В настоящей работе анализируется как стационарный потенциал галенита при разной концентрации растворенного кислорода, так и электрохимическое окисление его в условиях контролируемой конвекции, когда меняется скорость доставки растворенных газов к поверхности электрода и скорость отвода продуктов окисления. Особое внимание уделено влиянию растворенного молекулярного кислорода на электрохимические характеристики электрода из галенита.

МЕТОДИКА РАБОТЫ

Электрохимические измерения проводили в специальной ячейке, позволяющей менять атмосферу над раствором. Снятие вольтамперных кривых производили с помощью потенциостата П-5848 по трехэлектродной схеме с хлор-серебряным электродом сравнения. Скорость линейного наложения потенциала равна 300 мВ/мин. Установка вращающегося электрода конструкции ИЭЛ АН СССР соединена с галенитовым и галенито-угольным пастовым электродом с помощью специально разработанного контакта. Диаметр дискового электрода, заполненного пастой, равен 3,5 мм ($S = 0,09 \text{ см}^2$). Монокристаллический электрод приготовлен из компактного кристалла PbS, выращенного сухим синтезом при 700°C из особо чистых металлического свинца и серы. Чистота галенита подтверждена рентгенофазовым анализом. Для приготовления минерально-угольного пастового электрода галенит измельчали в агатовой ступке до 200 меш, смешивали в определенной концентрации (обычно 50–100 мг) с 1 г спектрально-чистого угольного порошка и смачивали 0,7 мл α -бромнафталина, играющего роль электрохимически инертного связующего [1]. Скорость вращения электрода измеряли стробоскопическим тахометром СТ-5.

Растворы хлоридов натрия и калия готовили из солей марки Ос.Ч.; применяемый аргон очищали от следов кислорода барботированием через раствор сернистой ванадила над амальгамой цинка. Потенциалы на графиках и в тексте даны по отношению к хлор-серебряному электроду сравнения.

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ

Известно, что при исследовании твердых электродов, имеющих энергетически неоднородную поверхность, необходимо перед началом сравнительных измерений иметь одинаковое исходное состояние поверхности. Прежде всего для количественных измерений необходимо знать истинную поверхность минерала, контактирующего с раствором. Для пастовых электродов трудно измерить поверхность галенитовых зерен на площади диска. Для гладких металлических электродов оценку истинной поверхности обычно делают на основании сопоставления адсорбционных, кристаллографических и электрохимических данных. Так, например, для гладкой платины с кубической решеткой (параметр $a = 3,92 \text{ \AA}$) на 1 см^2 истинной поверхности находится $1,31 \cdot 10^{15}$ атомов. На покрытие монослоем адсорбированного кислорода, электрохимически разряжающегося из раствора, требуется $0,5 \text{ мКул/см}^2$ электричества. Если измеряемое количество электричества определяется только поверхностным процессом ($Q_{\text{п}}$), то отношение его к теоретически подсчитанному на основании закона Фарадея $Q_{\text{м}}$ даст фактор шероховатости, т.е. отношение истинной поверхности к видимой. Классическими работами А.Н. Фрумкина и сотрудников [27] методом снятия кривых заряжения и позднее

быстрыми электрохимическими треугольными импульсами [23] для отполированной поверхности платины был найден фактор шероховатости, близкий к 2.

Если аналогичным способом рассмотреть решетку галенита с параметром $a = 5,39 \text{ \AA}$, то получим, что в результате различия в ионных радиусах серы ($1,74\text{--}1,82 \text{ \AA}$) и свинца ($1,26\text{--}1,32 \text{ \AA}$) [11] 58% поверхности элементарной грани куба должны занимать ионы серы, что на 1 см^2 истинной поверхности галенита должно дать $0,57 \cdot 10^{15}$ ионов серы.

Соответственно для нашего электрода с видимой поверхностью $0,378 \text{ см}^2$ это составит $2,15 \cdot 10^{14}$ атомов серы, если фактор шероховатости равен единице, т.е. видимая поверхность совпадает с истинной. По закону Фарадея для электрохимического превращения монослоя атомов серы с участием одного электрона нужно количество электричества, равное $0,34 \text{ мКул/см}^2$, а для двухэлектронного процесса — $0,68 \text{ мКул/см}^2$.

Оценка количества электричества, затраченного на электрохимическое окисление серы поможет ответить на вопрос, как глубоко идет электроокисление в процессе снятия $i\text{--}\varphi$ кривой при данной скорости наложения потенциала.

Первоначально было исследовано электрохимическое окисление сульфидной серы монокристаллического галенита в 1 M растворе KCl, специально очищенном от следов растворенного кислорода барботажем через раствор аргона в течение 24 ч. Затем в раствор опускали на шлифе электрод, зачищенный до блеска наждачной бумагой нулевого номера, через систему снова в течение 10 мин пропускали очищенный аргон, после чего снимали $i\text{--}\varphi$ кривую от того стационарного потенциала, который принимал электрод самопроизвольно в данном растворе.

На рис. 1 представлены анодные $i\text{--}\varphi$ кривые без вращения электрода (кривая 1), с вращением со скоростью 1400 об/мин (кривая 2) и после длительного контакта с раствором предварительно зачищенного электрода (кривая 3).

Из рассмотрения кривой 1 следует, что на анодной $i\text{--}\varphi$ кривой электрохимическое окисление сульфидной серы проявляется в виде нескольких максимумов при потенциалах $+0,45$, $+0,65$, $+1,08 \text{ В}$. Картина максимумов анодного окисления галенита в основном совпадает с кривыми, полученными З.Б. Рождественской и др. [17] для аналогичных растворов на минерально-угольном пастовом электроде, и, как будет показано ниже, воспроизводится и на нашем галенито-угольном пастовом электроде. Однако кривые, снятые на монокристаллическом электроде, дают более четкие и воспроизводимые эффекты, а применение вращения электрода позволяет оценить степень участия компонентов из объема раствора в наблюдаемом процессе. Кривая 2, снятая при вращении электрода, показывает, что ток первого максимума при $\varphi = +0,45 \text{ В}$ возрастает, второго — уменьшается, а третьего — снова растет.

Наблюдаемые токи при анодном окислении галенита могут быть связаны прежде всего с превращением сульфидной серы, так как возможное окисление свинца до четырехвалентного происходит при более положительных потенциалах ($+1,672 \text{ В}$), которые в наших опытах не достигались.

Образовавшиеся на электроде продукты окисления могут отводиться в раствор, если они растворимы, или оставаться на электроде в виде нерастворимых осадков. Тогда при более положительных потенциалах они или доокисляются, что будет видно по наличию тока окисления, или будут пассивировать дальнейший процесс окисления, что выразится в спаде тока. Сравнение кривых, снятых с вращением электрода (2) и без него (1), позволяет заключить, что продукт первоначального электроокисления сульфидной серы (образующийся в ходе подъема тока) тормозит дальнейший процесс (резкий спад тока), а затем окисляется при более положительных потенциалах (снова подъем анодного тока). Если находящееся на поверхности окисляющееся вещество растворимо, то при конвекции (вращение электрода) оно может быть отведено в объем раствора, и тогда на кривой это проявляется в виде спада тока (кривая 2 в области второго максимума).

Кривой 3 на рис. 1 представлено окисление галенитового монокристаллического электрода после пребывания его в течение 18 ч с момента зачистки в растворе KCl, над которым была атмосфера аргона. Кривую снимали без вращения. Видно, что после длительного пребывания галенита в растворе электрохимическое окисление начинается раньше и проявляется в виде предволны при $\varphi = +0,35 \text{ В}$, при этом уменьшается ток в максимуме $+0,45 \text{ В}$ и в приэлектродном слое накапливаются продукты, окисление которых идет при более положительных потенциалах ($0,6\text{--}1,2 \text{ В}$).

Таким образом, максимумы на анодной $i\text{--}\varphi$ кривой окисления галенита представ-

Рис. 1. Анодные $i-\varphi$ кривые, снятые на галенистовом монокристаллическом электроде в обескислороженном растворе 1M KCl

1 — сразу после зачистки, без вращения электрода; 2 — то же, с вращением ($\omega = 1400$ об/мин); 3 — после 18 ч контакта зачищенного электрода с раствором, без вращения электрода

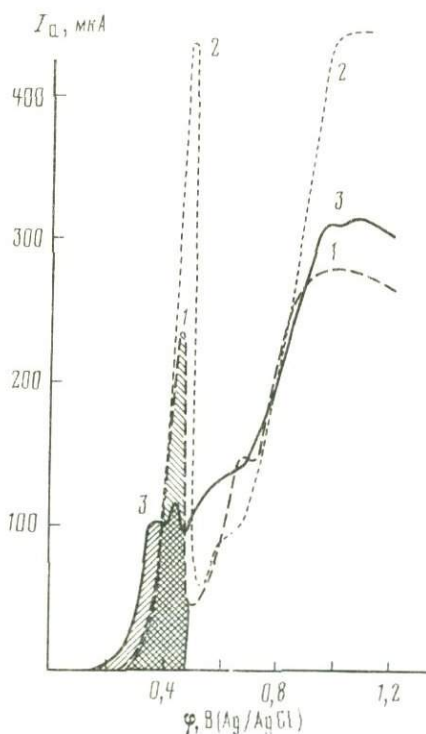
ляют собой, по-видимому, последовательные стадии превращения сульфидной серы, находящейся на поверхности кристалла галенита. Первые стадии электроокисления характеризуются максимумами тока в области $(0,2-0,5)$ В. Подсчет количества электричества под кривыми 1 и 3 (см. рис. 1, заштрихованные области) показывает, что приблизительно одинаковое количество электричества ($Q_1 = 10,18$ мКул/см² и $Q_3 = 9,78$ мКул/см² видимой поверхности) расходуется на окисление двух энергетически по-разному связанных с поверхностью форм серы (кривая 3). Если предположить, что за время снятия кривой с полярографической скоростью (300 мВ/мин) электроокисление затронуло сульфидную серу только с поверхности порядка монослоя, то подсчитанное количество электричества по абсолютному значению соответствует фактору шероховатости 30, если окисление идет с участием одного электрона, или 15, если окисление идет с участием двух электронов. Обе величины для зеркально зачищенного электрода, по-видимому, слишком велики (для гладких металлов фактор шероховатости равен 2—5). Кроме того, зависимость тока в максимуме при $\varphi = +0,45$ В от вращения в атмосфере Ag, где нет других веществ, способных давать свои токи окисления, позволяет предположить, что в области потенциалов $(+0,1-0,5)$ В электроокисление сульфидной серы при данной скорости наложения потенциала затрагивает несколько монослоев в глубь кристалла и что в этом процессе участвуют объемные компоненты раствора, в данном случае ионы хлора.

При изучении контакта проводящих поверхностей с растворами электролитов необходимо учитывать строение двойного электрического слоя, которое особенно сложно в присутствии поверхностно-активных молекул и специфически адсорбирующихся ионов [27]. Ион хлора принадлежит к таким специфически адсорбирующимся ионам и, как известно [10], может оказать как ускоряющее, так и тормозящее влияние на анодное растворение металлов. Часть авторов связывают это влияние с комплексобразующей способностью ионов хлора, но при этом обычно состав поверхностных комплексов не совпадает с составом, преобладающим в объеме раствора при данной концентрации [14].

Чтобы разобраться в этом комплексном воздействии раствора на галенит при его электроокислении, необходимо отделить и исследовать роль комплексобразования в этом процессе. Для этого определялась зависимость тока в области первого максимума от концентрации ионов хлора в растворе.

На рис. 2 представлены первые $i-\varphi$ кривые, снятые на одинаково зачищенном галенистовом электроде в растворах NaCl различной концентрации. Перед измерением электрод выдерживали в растворе не более 5 мин, чтобы предотвратить длительное воздействие раствора и выделить эффекты, связанные только с предполагаемым образованием комплексов свинца.

До концентраций хлор-ионов 0,3 M процесс окисления сульфидной серы идет в интервале потенциалов $(+0,6-0,8)$ В (кривые 1, 2). С увеличением концентрации хлор-иона выше 0,3 M появляется ток окисления при $\varphi = +0,45$ В в виде второго, более катодного максимума, который начинает преобладать в 3M растворе NaCl и на который



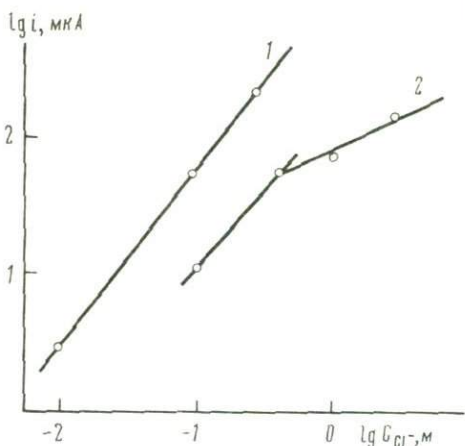
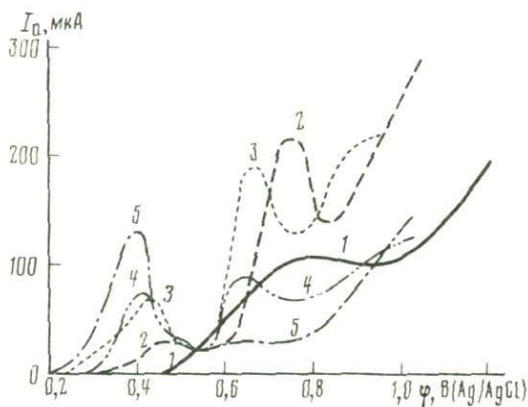


Рис. 2. Анодные $i-\varphi$ кривые, снятые в растворах NaCl различной концентрации
1 — 0,01 M; 2 — 0,10 M; 3 — 0,50 M; 4 — 1,0 M; 5 — 3,0 M

Рис. 3. Графическое определение порядка реакции по Cl-иону при потенциале +0,45 (1) и +0,4 В (2) на галенитовом электроде в растворах NaCl

резко влияет вращение электрода. Налицо так называемое локальное промотирование электроокисления галенита хлор-ионом, которое зависит от его концентрации в приэлектродном слое [2].

Используя данные рис. 2, можно графически определить порядок реакции по хлору по наклону линейной зависимости логарифма плотности тока от логарифма концентрации хлор-иона [25].

На рис. 3 приведены такие зависимости для интересующих нас потенциалов +0,45 и +0,4 В. Из рассмотрения рис. 3 следует, что при потенциале +0,4 В наблюдается резкий излом прямой. Приблизительно первый (1,2) по хлор-иону порядок сменяется половинным порядком (0,55) при концентрациях Cl⁻ более 0,3 M.

Однако определенный по току порядок реакции прямо не связан со стехиометрией образующегося комплекса свинца, так как анодный ток при этих потенциалах вызван окислением серы. Поэтому представлялось интересным выявить, образуются ли химическим путем хлоридные комплексы свинца при анодном окислении серы галенита. Зафиксировать их образование можно, снимая катодные кривые их восстановления до металла (рис. 4).

Для этого было исследовано поведение свинцового электрода таких же параметров в 1 M растворе NaCl. Стационарный потенциал металлического свинца оказался равным — (0,45—0,5) В (по Ag/AgCl электроду), что совпадает с термодинамически равновесным для реакции



Сдвиг в анодную или катодную сторону от равновесного потенциала дал закономерную анодно-катодную непрерывную кривую, показанную на рис. 4 в виде $A_1-K_1-K_2$ кривой. Два максимума на катодной ветви кривой (при $\varphi = -0,55$ и $-0,65$ В) соответствуют, по-видимому, восстановлению двух форм комплексов свинца — первого, адсорбированного на поверхности и поэтому восстанавливающегося легче (при $-0,55$ В), и второго комплекса, находящегося в приэлектродном слое в объеме раствора [27]. Подъем тока при $\varphi = -0,7$ В вызван разрядом фона.

Если галенитовый электрод выдерживать при катодном потенциале $-0,7$ В в хлоридном растворе, то на поверхности свинец восстановится до металлического, и его можно зафиксировать в виде пика на анодной кривой (см. рис. 4, кривая A_2). Стационарный потенциал катодно восстановленного электрода равен $-0,45$ В, что определяется протеканием равновесной реакции (1) на его поверхности.

Далее на рис. 4 цифрами обозначены катодные $i-\varphi$ кривые, снятые на галенитовом электроде, выдержанном в течение 3 мин при потенциале +0,4 В в растворах с разной

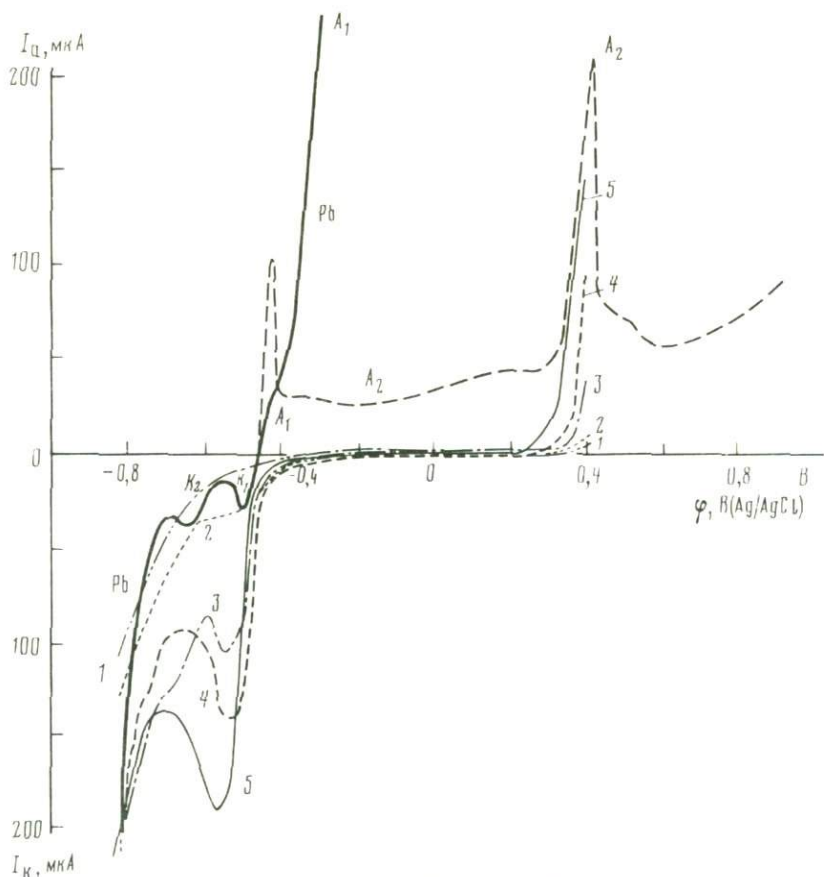


Рис. 4. Катодно-анодные $i-\varphi$ кривые, снятые в 1 M растворе KCl на свинцовом электроде (кривая $A_1-K_1-K_2$); на галенитовом восстановленном электроде (кривая A_2).

1-5 — катодные кривые, снятые на галенитовом электроде после выдержки в течение 3 мин при $\varphi = +0,4$ В, при различной концентрации KCl: 1 — 0,01 M , 2 — 0,1 M , 3 — 0,5 M , 4 — 1,0 M , 5 — 3 M .

концентрацией хлор-иона. Во время выдержки снималась зависимость тока окисления от времени ($i-t$ кривая). С увеличением концентрации хлор-иона, начиная с 0,3 M , на катодных кривых появляется максимум тока при $\varphi = -0,55$ В, увеличивающийся с концентрацией хлорида. Практическая независимость тока в максимуме от вращения электрода свидетельствует о его адсорбционной природе. Интегрируя площадь под катодной $i-\varphi$ кривой, можно найти количество электричества, соответствующее восстановлению адсорбированного комплекса свинца (Q_K) и сравнить его с $Q_{ан}$, полученным интегрированием $i-t$ кривой во время окисления галенита при потенциале +0,4 В. В табл. 1 даны соотношения $Q_{кат}$ и $Q_{ан}$ при различной концентрации хлорида в растворе.

Из табл. 1 следует, что $Q_{ан}/Q_{кат} = 3-4$, т.е. при окислении серы галенита, поверхность покрывается приблизительно на 1/4 хлор-ионами, образующими с освобожденными ионами свинца адсорбированный комплекс. По-видимому, остальная часть свинца блокируется частично окисленными атомами серы.

Сопоставление этих данных с порядком реакции по хлор-иону, равным 0,5 по отношению к единице заряда, позволяет предположить, что элементарный акт реакции электрохимического окисления галенита в присутствии хлор-ионов при концентрации $> 0,3 M$ идет по реакции (схематически)



Возможно, при отдаче одного электрона образуется ион-радикал S^- , который, будучи

Таблица 1

Соотношение анодных и катодных количеств электричества в ходе снятия $i-t$ и $i-\varphi$ кривых на галенитовом электроде

Концентрация Cl^- , M	$Q_{\text{ан}}$, Кул. $\cdot 10^3$	$Q_{\text{кат}}$, Кул. $\cdot 10^3$	$\frac{Q_{\text{ан}}}{Q_{\text{кат}}}$	Концентрация Cl^- , M	$Q_{\text{ан}}$, Кул. $\cdot 10^3$	$Q_{\text{кат}}$, Кул. $\cdot 10^3$	$\frac{Q_{\text{ан}}}{Q_{\text{кат}}}$
0,01	2,84	1,04	2,73	0,50	15,04	3,48	4,31
0,10	2,80	0,93	3,00	0,50	16,90	4,68	3,61
0,10	5,30	1,15	4,61	1,00	22,17	5,65	3,92
0,30	4,35	1,37	3,09	3,00	33,95	7,71	4,40
0,30	7,55	2,17	3,43				

связан с поверхностью, рекомбинирует до формы полисульфидного иона S_2^{2-} , который и является причиной резкой пассивации дальнейшего процесса электроокисления галенита. При еще более положительных потенциалах (0,6–0,8 В) эти полисульфидные ионы начинают окисляться по механизму, аналогичному окислению органических соединений, имеющих серу с тионной связью $\text{S}=\text{C}<[\text{O}]$.

Нам представляется, что так можно расшифровать процесс электроокисления галенита в присутствии больших количеств хлор-ионов и при отсутствии молекулярного кислорода.

Для решения вопроса о механизме химического окисления галенита молекулярным кислородом необходимо изучить, как изменяется картина вольтамперных характеристик от присутствия кислорода в растворе. Для этого нами исследовались как компактные кристаллические электроды из галенита, так и галенито-угольные пастовые электроды. Кроме того, при решении вопроса об идентификации возможных промежуточных продуктов использовался так называемый электроактивный угольный электрод, когда диск вращающегося электрода наполняется угольной пастой, смешанной с различными, способными окисляться веществами, в данном случае — с промежуточными продуктами окисления сульфидной серы.

На рис. 5 представлены первые $i-\varphi$ кривые, снятые в 1 M растворе NaCl , который насыщен кислородом путем барботирования в течение 30 мин. Кривая 2 снята через 20 мин контакта зачищенного электрода с раствором, кривая 3 — после контакта в течение 4,5 ч. Для сравнения приведена кривая 1, снятая на этом же электроде при отсутствии кислорода в растворе.

Отчетливо видно, что в кислородной атмосфере потенциал начала электроокисления сдвигается в более отрицательную сторону и проявляется оно в виде максимума с предволной при потенциале +0,35 В, т.е. от контакта с кислородом на поверхности электрода появляется продукт химического взаимодействия, который окисляется анодно более легко. После более длительного контакта (4,5 ч) его количество на поверхности уменьшается, зато возрастает в приэлектродном слое количество промежуточного продукта окисления серы, который далее окисляется при потенциалах + (0,65–0,8) В и, по-видимому, является растворимым, так как при вращении электрода он отводится в объем раствора, при этом токи понижаются. После контакта галенита с раствором, насыщенным O_2 , в течение 60 ч электрод электрохимически пассивен, так как, по-видимому, покрыт пленкой конечных продуктов окисления (см. рис. 5, кривая 4).

Еще более резкое отличие кривых анодного окисления серы галенита, снятых в атмосфере кислорода и аргона, можно наблюдать на угольно-пастовом галениновом электроде (рис. 6). По абсолютному значению токи почти на порядок меньше за счет меньшей поверхности контакта галениновых зерен с раствором. Однако в области потенциалов + (0,1–0,5) В, где на монокристалле появлялась только предволна от взаимодействия с растворенным кислородом, на пастовом электроде появляется большой размытый максимум, который в атмосфере аргона только намечен. Закономерности окисления дальнейших продуктов такие же, как и на монокристалле.

Чтобы расшифровать, через какие промежуточные продукты идет окисление сульфидной серы, были сняты вольтамперные кривые с угольной пастой, содержащей такие более или менее стабильные соединения серы, как сульфит, тиосульфат и элементарная

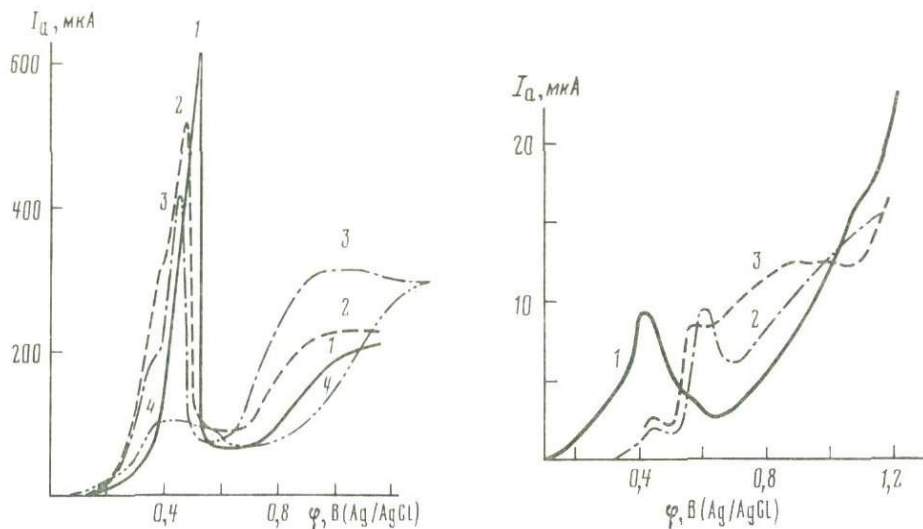


Рис. 5. Анодные $i-\varphi$ кривые, снятые на зачищенном галенитовом стационарном электроде в 1 M растворе NaCl

1 — насыщенном аргоном; 2—4 — насыщенном кислородом: 2 — после 20 мин контакта с раствором, 3 — 4,5 ч, 4 — 60 ч

Рис. 6. Анодные $i-\varphi$ кривые, снятые на галенитово-пастовом электроде в 1 M растворе KCl после контакта пасты с раствором в течение 20 мин

1 — в атмосфере O_2 воздуха с вращением электрода; 2 — в атмосфере аргона с вращением электрода; 3 — в атмосфере аргона без вращения электрода

сера ромбической модификации. На рис. 7 представлены анодные $i-\varphi$ кривые, показывающие область потенциалов, где начинается окисление этих веществ, когда они находятся как в пасте, так и в растворе. Элементарная сера электрохимически инертна до высоких анодных потенциалов (кривая 1); даже при потенциале +1,2 В не наблюдается тока ее окисления. Кривые 2, 3 показывают окисление тиосульфата, смешанного с угольной пастой в количестве 100 мг. Вращение такого электрода, так же как и в опытах с галенитом, дает понижение тока в области + (0,7—1,0) В (кривая 3). Окисление тиосульфат-иона, находящегося в объеме раствора (кривая 4), проявляется при этих же потенциалах. Характерно, что электроокисление сульфита (кривая 5) происходит более катодно (почти на 0,4 В), чем тиосульфата (кривая 4).

Данные рис. 7 позволяют сделать вывод, что стабильным промежуточным продуктом окисления галенита являются тиосульфат-ионы, которые накапливаются в приэлектродном слое, так как для их дальнейшего окисления требуются уже высокие анодные потенциалы. Элементарная сера ромбической модификации не является продуктом первых стадий непосредственного окисления серы галенита, так как наблюдаемые на $i-\varphi$ кривых токи окисления находятся много катоднее, чем токи окисления элементарной серы.

Накопление тиосульфата нами было подтверждено также аналитически. После контакта 1 г порошкообразного галенита с 100 мл 1 M KCl в течение 24 ч в растворе было найдено 10^{-4} моль тиосульфата и примерно столько же других форм серы (сульфитной и полиитионатной). Анализ растворов проводили иодометрически по методике, описанной в [8]. Такой же порядок концентрации тиосульфата как продукта, образующегося в первые часы контакта сульфидов с растворами, наблюдали и другие исследователи [12, 24, 3].

Характерно, что галенит, находящийся в контакте с тиосульфит-ионами из раствора, начинает окисляться намного быстрее. Это отражено на кривой б (см. рис. 7) и на рис. 8, где представлены анодные $i-\varphi$ кривые, снятые при различной концентрации тиосульфат-иона без вращения и с вращением электрода. На кривых виден максимум окисления галенита при $\varphi = +0,35$ В, который увеличивается при вращении, и предельный ток окисления тиосульфата из объема раствора, который накладывается в области потенциалов + (0,7—1,0) В.

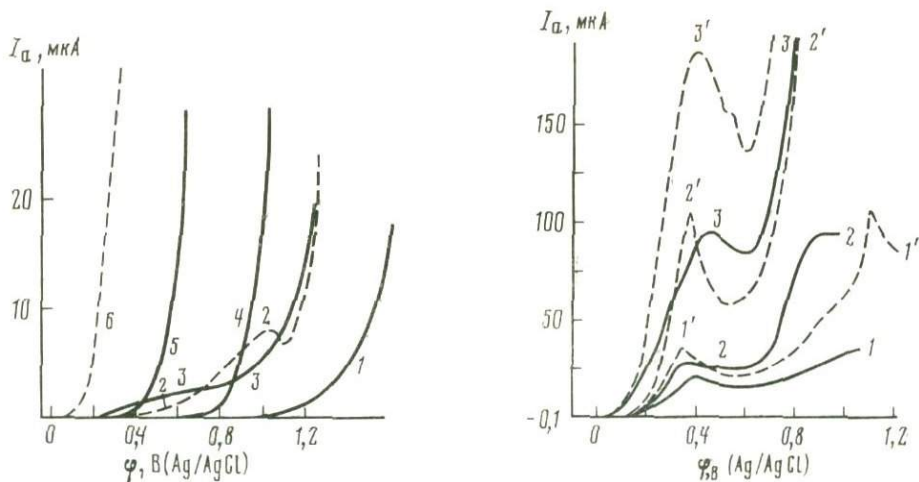


Рис. 7. Вольтамперные кривые, снятые на угольном пастовом электроде, содержащем на 1 г угля 1 — серу элементарную (50 мг), раствор 1 М КСl; 2 — $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (100 мг), 1 М раствор КСl, без вращения электрода; 3 — $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (100 мг), 1 М раствор КСl, с вращением электрода; 4 — паста из чистого угля, 0,1 М раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; 5 — Na_2SO_3 (100 мг), 1 М раствор КСl; 6 — PbS (100 мг), 0,1 М раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Рис. 8. Вольтамперные кривые, снятые на галенистовом пастовом электроде при различных концентрациях тиосульфата натрия

1, 1' — 0,001 М; 2, 2' — 0,01 М; 3, 3' — 0,1 М; 1', 2', 3' — сняты с вращением, $\omega = 1400$ об/мин

Таким образом, данные рис. 7 и 8 показывают, что когда тиосульфат-ионы образуются как промежуточный продукт окисления сульфидов, они накапливаются в приэлектродном слое у поверхности, так как для их дальнейшего окисления нужны более высокие анодные потенциалы. В свою очередь, присутствие тиосульфата вблизи поверхности галенита ускоряет его электроокисление (сдвиг кривых в отрицательную сторону и увеличение тока в максимуме). По-видимому, способность свинца образовывать тиосульфатные комплексы ($K_{\text{нест}} \text{Pb}[\text{S}_2\text{O}_3]_2^- \approx 7,4 \cdot 10^{-6}$) [31] в большей мере, чем с хлор-ионом, должна способствовать растворению галенита в целом и возможному переносу его в гидротермальных условиях, что обсуждалось во многих работах [8, 13, 24].

Сопоставляя максимумы тока при потенциалах + (0,7–1,0) В на рис. 5–7, можно с уверенностью сказать, что они отвечают электроокислению тиосульфата, который является промежуточным продуктом не только при электроокислении сульфидной серы галенита, но и при химическом контакте галенита с раствором, насыщенным кислородом.

В настоящей работе ставилась задача выявить механизм первых стадий окисления сульфидной серы галенита, приводящих к образованию более или менее устойчивых промежуточных продуктов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

Интерпретация большинства потенциометрических измерений на природных сульфидах обычно затруднена по следующим причинам. Во-первых, в природных образцах присутствуют примеси других сульфидов, более отрицательных или более положительных по потенциалу, контакт с которыми вызывает сопряженные анодные и катодные электрохимические процессы. В результате протекания последних устанавливается не равновесный, а так называемый стационарный потенциал. Для природных условий его значение зависит от множества причин, подробный анализ которых приведен в работе Г.Б. Свешникова [18]; некоторые факты по взаимному влиянию сульфидов на скорость их растворения в водных растворах были получены экспериментально [15].

Многие исследователи [8, 18, 34, 30, 32] для объяснения механизма окисления минералов привлекают понятия об электрохимической коррозии, где наблюдаемый

стационарный потенциал является смешанным для катодных и анодных реакций, протекающих на данной поверхности с участием компонентов среды. При этом предполагалось, что и анодные, и катодные реакции равновесные, что дало возможность построить теоретически диаграммы потенциал—рН [7] для многих минералов.

В работах Л.К. Яхонтовой [30] рекомендуется для оценки возможного протекания реакции интерпретировать зависимость потенциал—рН подбором уравнений, соответствующих наклонам графика. Однако в реальных условиях на поверхности сульфида, находящегося в контакте с растворами, происходят вторичные процессы образования пленок окисей и гидроокисей, труднорастворимых солей [8, 30] и процессы, связанные со специфической адсорбцией анионов, приводящие также к сдвигам потенциалов [10], что усложняет интерпретацию потенциометрических измерений.

В связи с изложенным для расшифровки потенциометрических измерений необходимо проводить их в максимально упрощенных и чистых модельных условиях.

В нашей работе был исследован искусственный галенит в хлоридном растворе с различной концентрацией кислорода над раствором. Для этой системы в наблюдаемой области потенциалов возможен только один анодный процесс — окисление серы сульфида, а в качестве сопряженного катодного процесса на изолированном электроде в растворах, содержащих кислород, предполагается реакция восстановления молекулярного кислорода.

Ближе всех к условиям нашего эксперимента находятся исследования М. Сато [34], проведенные на плавном природном образце PbS потенциометрическим методом. Найдя зависимость потенциала галенитового электрода от концентрации ионов свинца, соответствующую уравнению Нернста, автор предполагает, что процесс окисления определяется равновесием



Результатом этой реакции при окислительном растворении должна быть элементарная сера.

Как показывают наши данные (см. рис. 7), присутствие элементарной серы на поверхности галенита не обнаруживается на электрохимических анодных $i - \varphi$ кривых, так как ее окисление кинетически заторможено и не проявляется до высоких анодных потенциалов. Следовательно, наблюдаемые токи на анодных $i - \varphi$ кривых при более катодных потенциалах не могут быть приписаны окислению элементарной серы, и равновесие реакции (3) на первых этапах окисления не осуществляется. Что касается катодной реакции восстановления кислорода, то равновесный потенциал четырехэлектронного процесса



равный 1,229 В (НВЭ), в кислой среде не достигается в силу кинетических ограничений [25], зависящих от природы электрода. Кроме того, механизм восстановления кислорода различен для кислых и щелочных сред. В щелочных растворах возможно равновесное восстановление кислорода с участием двух электронов до перекиси водорода на электродах типа ртути, не адсорбирующих кислород [25, 27]:



Расчетные значения потенциала галенитового электрода, учитывающие только реакцию (3) для сернокислых сред, полученные М. Сато [34], а также потенциал для системы $\text{S}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$, вычисленный Л.П. Листой и Г.П. Бондаренко [12], не совпали с наблюдаемыми экспериментально. Это привело авторов к выводу, что на первых этапах окисления потенциал не является равновесным и отражает кинетическую природу процесса. Кинетика общей реакции окисления галенита, по нашему мнению, зависит от характера протекания катодной реакции восстановления кислорода на поверхности сульфида.

В наших опытах по наблюдению стационарных потенциалов отмечается зависимость его от смены автосферы над раствором (табл. 2). На компактном галенитовом электроде и на порошкообразном в контакте с угольной пастой стационарные потенциалы несколько отличаются. Из табл. 2 видно, что на пастовом электроде и в аргоновой и кислородной атмосфере потенциалы более положительные и наблюдается более сильный

Состав раствора, M	Атмосфера над раствором	Время контакта	$\varphi_{ст}$ по Ag/AgCl электроду, В	Примечание
Галенитовый компактный электрод, свежезачищенный				
1 KCl	Аргон	0,5 мин	- 0,25	
1 KCl	"	2 мин	- 0,15	
1 KCl	"	20 мин	- 0,14	Предволны нет
1 KCl	"	18 ч	- 0,06	Предволна есть
1 NaCl	"	0,5 мин	- 0,29	
1 NaCl	"	20 мин	- 0,17	
1 NaCl	"	2 ч	- 0,16	
1 NaCl	"	15 ч	- 0,12	Предволны нет
1 KCl	O ₂ воздуха	0,5 мин	- 0,11	
1 KCl	"	2 мин	- 0,04	
1 KCl	"	2 мин	+ 0,02	После зачистки электрод стоял 2 ч на воздухе
1 KCl	"	10 мин	+ 0,02	После снятия анодной кривой до + 1,2 В
1 KCl	"	2 мин	- 0,45	После снятия катодной кривой до - 0,9 В
1 NaCl	Раствор насыщен O ₂	2 мин	- 0,11	Предволна есть
1 NaCl	То же	4,5 ч	- 0,08	То же
0,001 NaCl	O ₂ воздуха	1 мин	- 0,05	
0,01 NaCl	"	1 мин	- 0,05	
0,1 NaCl	"	1 мин	- 0,01	
0,5 NaCl	"	1 мин	- 0,06	
1 NaCl	"	1 мин	- 0,06	
3 NaCl	"	1 мин	- 0,05	
3 NaCl	"	3 мин	- 0,05	
Галенито-угольный пастовый электрод				
1 KCl	Аргон	2 мин	0,00	
1 KCl	"	1 ч	- 0,01	Электрод находился в растворе во все время вытеснения воздуха аргонем
1 KCl	"	3 ч	- 0,05	
1 KCl	"	1 мин	- 0,2	Раствор предварительно насыщался аргонем
1 KCl	"	10 мин	- 0,19	
1 KCl	O ₂ воздуха	20 мин	+ 0,10	
0,001 NaCl	"	2 мин	+ 0,09	
0,01 NaCl	"	2 мин	+ 0,08	
0,1 NaCl	"	2 мин	+ 0,09	
1 NaCl	"	2 мин	+ 0,10	
3 NaCl	"	2 мин	+ 0,09	

сдвиг в положительную сторону в зависимости от присутствия растворенного молекулярного кислорода. Это различие в стационарных потенциалах минерала в компактном и раздробленном состоянии отмечалось и другими исследователями [4, 9] и свидетельствует о большой роли поверхности раздела в процессе окисления. Анодные $i-\varphi$ кривые, снятые от своих стационарных потенциалов в атмосфере кислорода и аргона над раствором на пастовом и компактном галенитовых электродах (см. рис. 5, 6), соответственно также подтверждают факт большей химической окисленности порошкообразного галенита во время контакта галенита с раствором, содержащим кислород. На компактном галенитовом электроде также наблюдается более положительный потенциал, если поверхность кристалла была окислена кислородом воздуха или анодно (см. табл. 2). Все это позволяет считать, что на изолированном галенитовом электроде в растворах, содержащих кислород, стационарный потенциал определяется прежде всего процессами адсорбции на поверхности сульфида кислорода, ионов среды, а также продуктов их взаимодействия с ионами сульфида.

Процессы хемосорбции ионов на поверхности твердых электродов предшествуют так называемым электрокаталитическим реакциям, в которых решающую роль играет структура, наличие дефектов, соответствие геометрических параметров молекул исходных продуктов и структуры поверхности. В работе М.Р. Тарасевича и др. [22] с этой точки зрения рассматривается возможность протекания реакции восстановления кислорода на окисных и халькогенных катализаторах (сульфидах и тиошпинелях).

Похожая на PbS структура кристаллической поверхности ряда окислов (кубическая сингония с гранцентрированной решеткой), их полупроводниковый характер позволяют сравнивать процессы хемосорбции кислорода на окислах, тиошпинелях и PbS.

Хемосорбция кислорода на поверхности сульфида может идти как диссоциативно, с разрывом связи, так и без распада на атомы. Доказательством того или другого типа хемосорбции на окислах явились исследования гетеро- и гомомолекулярного изотопного обмена. В работе [16] показано, что при контакте таких окислов, как PbO^{16} и $Bi_2O^{16}_3$, с газообразным $^{18}O_2$ осуществляется в основном изотопный гетерообмен кислорода окислов, свидетельствующий о большой подвижности поверхностного кислорода и о диссоциативной адсорбции на них молекулярного кислорода. Такой же гетерообмен был найден на сложных окислах типа шпинелей [5], а исследования по восстановлению на них молекулярного кислорода в растворах не показали наличия H_2O_2 как промежуточного продукта, что свидетельствовало бы об адсорбции O_2 без разрыва связей [22] (эти шпинельные электроды были приготовлены так же, как и наш минерально-угольный электрод, смешиванием окислов типа Co_3O_4 с угольной сажой и исследовались в щелочных растворах).

Исходя из соответствия геометрических параметров PbS ($a = 5,39 \text{ \AA}$) и таких нестехиометрических окислов, как $PbO_{1,44}$ ($a = 5,47 \text{ \AA}$) и $PbO_{1,55}$ ($a = 5,41 \text{ \AA}$, $c = 5,48 \text{ \AA}$), можно предположить, что и на поверхности галенита молекула кислорода распадается на атомы. Такой распад осуществляется на чистой, "не отравленной" поверхности, не занятой другими частицами и ионами.

При контакте свежей поверхности галенита с растворами хлоридов двойной электрический слой формируется прежде всего из специфически адсорбированных ионов хлора. Эта хемосорбция на неоднородных поверхностях подчиняется логарифмической изотерме $\theta = \text{const} + (1/f) \ln C$, где θ — заполнение поверхности; f — коэффициент, суммирующий влияние неоднородности поверхности и действие сил отталкивания [26]. Порядок реакций, идущих при участии адсорбированных ионов, в большинстве случаев дробный, что наблюдалось и в наших опытах относительно хлор-иона при электроокислении сульфидной серы.

Хемосорбция анионов может приводить к сдвигам потенциала в отрицательную сторону на 100–200 мВ при изменении концентрации аниона на порядок [26]. В работе Д.К. Авдеева и др. [2] зафиксирован такой сдвиг потенциала на свинцовом электроде в растворах с повышенной концентрацией KCl. Наши опыты позволяют проследить влияние хлор-иона на процесс электроокисления сульфидной серы галенита; последняя начинает окисляться при более отрицательных потенциалах, начало кривой окисления сдвигается на 300 мВ при увеличении концентрации хлор-иона на 2 порядка (см. рис. 2).

Если хемосорбция анионов происходит с частичным переносом заряда на твердое тело, то на поверхности его образуются сначала адсорбированные комплексы, а затем при увеличении концентрации лиганда потенциал может сдвигаться вплоть до обратимого потенциала данной системы [26]. В случае галенита в хлоридных растворах потенциал сдвигался до значений, характеризующих равновесие реакции (1), что и наблюдалось нами на катодно восстановленном галените (см. табл. 2), а в природных условиях это способствует общему повышенному растворению галенита [13, 24, 33].

Из-за такой сильной специфической адсорбции хлорида хемосорбция растворенного кислорода замедлена, отсюда и слабая зависимость стационарного потенциала компактного PbS от изменения атмосферы над раствором (см. табл. 2). Из рассмотрения табл. 2 видно, что стационарный потенциал повышается до значений + (0,02–0,10) В после длительного контакта зачищенной поверхности с воздухом, после анодного окисления или контакта с раствором, насыщенным кислородом, что особенно заметно на галенито-угольном пастовом электроде (в процессе его приготовления порошок галенита растирали и смешивали с угольным порошком на воздухе, что давало повышенную адсорбцию O_2 на поверхности).

ЛИТЕРАТУРА

1. А.С. 191209. Способ вольтамперометрического анализа. Бариков В.Г., Сонгина О.А. Заявл. 18/1 1966, № 1049749/26.25; Опубли. в Б.И., 1967, № 3, с. 125.
2. *Аедеев Д.К., Александров Г.В., Дурдин Я.В.* Перенапряжение водорода на свинцовом электроде в разбавленных растворах HCl и в растворах HCl, содержащих избыток KCl. — В кн.: Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. Тарту: Тарт. ун-т, 1970, с. 58—62.
3. *Алферова Л.А., Титова Г.А.* Изучение скорости и механизма реакций окисления сероводорода, гидросульфида натрия и сульфидов натрия, железа, меди в водных растворах кислородом воздуха. — Журн. прикл. химии, 1969, 10, вып. 1, с. 192—196.
4. *Бекмухаметова Ф.С.* Потенциометрическое исследование порошкообразных сульфидов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Алма-Ата, 1968. 19 с.
5. *Боресков Г.К., Борисов Ю.А., Булгаков Н.А.* и др. Реакционная способность кислорода на поверхности сложных оксидов. Изотопный обмен кислорода манганитов. — Кинетика и катализ, 1975, 16, вып. 5, с. 1246—1253.
6. *Буданов В.В., Соколова И.Н., Мельников Б.Н.* Полярографическое исследование растворов двуокиси титомочевины. — Изв. вузов, 1976, 19, вып. 2, с. 240—244.
7. *Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л.* Растворы, минералы, равновесия. М.: Мир, 1968. 368 с.
8. *Гинзбург И.И., Ольшанский Я.И., Беляцкий В.В.* Экспериментальные исследования по окислению сульфидов. — Тр. ИГЕМ АН СССР, 1961, вып. 59, с. 114—131.
9. *Жданова А.Н.* Электрохимическое исследование процессов на поверхности кристаллов сульфидов тяжелых металлов. — Журн. физ. химии, 1954, 28, вып. 5, с. 806—809.
10. *Кабанов Б.Н.* Электрохимия металлов и адсорбция. М.: Наука, 1966. 222 с.
11. *Костов И.* Минералогия. М.: Мир, 1971. 584 с.
12. *Листова Л.П., Бондаренко Г.П.* Растворение сульфидов свинца, цинка и меди в окислительных условиях. М.: Наука, 1969. 182 с.
13. *Малышев Ф.И., Ходаковский И.П.* Некоторые геохимические особенности переноса и отложения свинца в гидротермальных растворах на примере месторождения Замбарак. — Геохимия, 1964, № 5, с. 431—440.
14. *Маркова И.В.* Роль комплексобразования в инверсионной вольтамперометрии группы железа на стационарном ртутном микроэлектроде. — В кн.: Новости полярографии, Рига: Зинатне, 1975, с. 50—51.
15. *Оспанов Х.К., Кувельд Г.Р., Капишев Т.* Влияние пирита на скорость окисления галенита и халькозина. — В кн.: Химия и химическая технология, 1972, вып. 13, с. 161—165.
16. *Поповский В.В., Боресков Г.К., Музыкантов В.С.* и др. Энергия связи кислорода и каталитическая активность некоторых оксидов. — Кинетика и катализ, 1969, 10, вып. 4, с. 786—795.
17. *Рождественская З.Б., Янковская Л.А., Бариков В.Г.* Полярографическое исследование электроокисления галенита. — В кн.: Химия и химическая технология 1972, вып. 13, с. 156—160.
18. *Свешников Г.Б.* Электрохимические процессы на сульфидных месторождениях. Л.: Изд-во ЛГУ, 1967. 160 с.
19. *Смирнов С.И.* О физико-химических условиях механизма образования некоторых гипергенных минералов. — Геохимия, 1964, 6, с. 549—563.
20. *Сонгина О.А.* Изучение анодных реакций серосодержащих органических соединений методом вольтамперометрии. — В кн.: Полярография: проблемы и перспективы. Рига: Зинатне, 1977, с. 251—259.
21. *Стащук М.Ф.* Перенос и переотложение серы в пределах серных месторождений. — В кн.: Геохимия и минералогия серы. М.: Наука, 1972, с. 55—65.
22. *Тарасевич М.Р., Хрущева Е.И., Шумилова Н.А.* Электрокатализ реакции восстановления кислорода на окисных катализаторах. — В кн.: Итоги науки и техники. Сер. Электрохимия. М.: ВИНТИ, 1978, т. 13, с. 47—93.
23. *Тихомирова В.И., Оше А.И., Багоцкий В.С., Лукьянычева В.И.* О состоянии адсорбированного кислорода на платине. — Докл. АН СССР, 1964, 159, № 3, с. 644—647.
24. *Тюрин Н.Г.* К вопросу о составе гидротермальных растворов. — Геология руд. месторождений, 1963, № 4, с. 24—35.
25. *Феттер К.* Электрохимическая кинетика. М.: Химия, 1967. 856 с.
26. *Фрумкин А.Н., Петрий О.А., Дамаскин Б.Б.* Потенциалы нулевого заряда. — В кн.: Двойной слой и электродная кинетика. М.: Наука, 1981, с. 35—39.
27. *Фрумкин А.Н., Багоцкий В.С., Иофа З.А., Кабанов Б.Н.* Кинетика электродных процессов. М.: Изд-во МГУ, 1952. 319 с.
28. *Щукарев С.А., Киреева-Тузулахова Е.М.* Окисление Na_2Si и NaHS . — Журн. общ. химии, 1931, 1, вып. 8/9, с. 1125—1144.
29. *Эмануэль Н.М.* Кинетика окисления сероводорода. — В кн.: Кинетика цепных реакций окисления. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1950, с. 79—117.
30. *Яхонтова Л.К., Грудев А.П.* Проблема электрохимического фактора в зоне гипергенеза рудных месторождений. — Изв. АН СССР, 1974, № 6, с. 68—78.
31. *Яцимирский К.Б., Васильев В.П.* Константы нестойкости комплексных соединений. М.: Изд-во АН СССР, 1959. 206 с.
32. *Ammou-Chokroum M.* Aspects electrochimiques de la dissolution des sulfures et des minerais sulfures. — Bull. Soc. franc. minér. et cristallogr., 1975, 98, N 2/3, p. 121—129.
33. *Nriagu J.O.* Experimental investigation of a portion of the system $\text{PbS}-\text{NaCl}-\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$ at elevated temperatures. — Amer. J. Sci., 1971, 271, N 2, p. 157—169.
34. *Sato M.* Oxidation of sulfide minerals at 25° C. — Econ. Geol., 1960, 55, N 6, p. 1202—1231.

УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ МАНГНАКСИНИТА В СКАРНАХ И РУДАХ (по экспериментальным данным)

Данная работа является продолжением темы по условиям образования и стабильности аксинита разного состава, изучаемой автором в течение ряда лет. Еще в 1973 г. нами опубликованы [6] результаты исследования равновесий природного аксинита в зависимости от температуры и давления кислорода на основе разложения природного аксинита из боросиликатного месторождения Ак-Архар Восточного Памира с марганцевистостью¹, равной 33. Линия разложения $Акс = Гед + Ан + Мп-Вол$ на графике $lgP_{O_2} - T$ ограничивает верхнюю температурную границу устойчивости аксинита при температуре 510–515°C при режиме кислорода, создаваемом буферами $NiO-Ni$ и Fe_3O_4-Fe . Линия разложения более марганцевистого природного аксинита ($m = 72$) $Акс_{72} = Ан + Бт + Гед_{10}$ ограничивает верхнюю температурную границу его устойчивости при тех же буферах при температуре $505 \pm 5^\circ C$ [7]. В 1975 г. И.Я. Некрасов и Г.А. Каширцева [9] впервые осуществили синтез аксинита в системе $CaO-MnO(FeO)-Al_2O_3-B_2O_3$ при 300 и 500°C и определили пределы вхождения в аксинит олова. Граничная линия, разделяющая, по их данным, поля кристаллизации анортита с бустамитом и манганаксинита с данбуритом, показана нами на графике температура–концентрация H_3BO_3 . Позднее нами [8] было экспериментально определено положение линии равновесия $Fe-Акс = Ан + Гед$ с верхней температурной границей устойчивости около 500°C.

В настоящей работе показаны парагенезисы и условия стабильности Мп-аксинита как по геологическим, так и по экспериментальным данным и определено положение линии равновесия $Мп-Акс = Ан + Бт$.

Манганаксинит по составу является крайним членом изоморфного ряда ферроаксинит–манганаксинит $Ca_2(Fe, Mn)Al_2BO(Si_2O_7)_2OH$ (рис. 1). Теоретическое содержание MnO в манганаксините составляет 12,48%, однако к этой разновидности минерала можно относить природные разности с содержанием 10–12% MnO , а также совсем безжелезистые разности с повышенным до 15–16% содержанием MnO (за счет изоморфного замещения марганцем кальция) – севергиниты, по Г.П. Барсанову [1].

Химические составы манганаксинитов, их оптические свойства, эмпирические формулы, пересчитанные нами, и минеральные ассоциации приведены в табл. 1. Дифрактограммы природных образцов манганаксинитов (химические составы которых приведены в табл. 1) представлены в табл. 2. Основными линиями межплоскостных расстояний (по интенсивности пиков) являются 3,14–3,44–2,80, в то время как для железистых аксинитов более характерны линии 3,15–2,80–3,46 [7].

Манганаксинит встречается в низкотемпературных, обогащенных марганцем известково-железистых скарнах Дальнегорска (Дальний Восток), Ак-Архара (Памир), в трещинных жилах марганцевистых зон Средней Азии, в марганцевых рудах Швейцарии, в пироксен-гранатовых скарнах вблизи контакта габбро и пегматитов Баварии и в районе г. Осло в Норвегии, в контактово-измененных породах железо-марганцевых месторождений Нью-Джерси (США), Урала и Казахстана.

В табл. 1 приведены химические составы манганаксинитов, сопровождающих, как правило, скарно-боросиликатные или скарно-полиметаллические месторождения известково-скарновой формации, обогащенные марганцем (ан. 1, 3, 6), или из месторождений с марганцевой или железо-марганцевой минерализацией (ан. 2, 4, 7–9).

В известково-скарновых месторождениях манганаксинит ассоциирует с мангангеденбергитом, гранатом, кварцем, полевым шпатом, эпидотом, кальцитом, боросиликатами [4, 2], а также с бустамитом, родонитом, спессартином, мангансалитом, полевым

¹ Приняты следующие условные сокращения: $Акс_m$, $Акс_{72}$ – аксинит с марганцевистостью $m = Mn \cdot 100 / (Mn + Fe + Mg)$; $Ан$ – анортит; $Аф$ – афвиллит; $Бт$ – бустамит; $Вай$ – вайрацит; $Гаусм$ – гаусманит; $Гед$ – геденбергит; $Гр$ – гранат; $Грос$ – гроссуляр; $Грос-Сп$ – гранат гроссуляр-спессартинового состава; $Дб$ – данбурит; $Дт$ – датолит; $Кб$ – кальциоборит; $Мз$ – манганозит; $Мп-Акс$ – манганаксинит; $Fe-Акс$ – ферроаксинит; $Мп-Вол$ – манганволластонит; $Род$ – родонит; $Сев$ – севергинит; $Сп$ – спессартин; $Сус$ – суссекит; $С. см.$ – синтетическая смесь (смесь синтетических фаз); $Тб$ – тоберморит; $Тц$ – тинценит; $Х. см.$ – химическая смесь; C_{H_2O} – концентрация H_2O в моль на 1000 г H_2O .

Таблица 1

Результаты химических анализов (в вес.%) и оптические свойства манганаксинитов

Компоненты	1	2	3	4	5	6	7	8	9
K ₂ O	—	0,18	—	0,02	—	—	0,10	Нет	0,14
Na ₂ O	—	0,30	—	0,15	—	—	0,07	"	—
MgO	0,22	0,09	1,30	0,25	—	0,96	0,32	0,66	—
CaO	20,05	20,57	20,26	18,08	19,69	15,40	17,16	16,96	14,07
MnO	9,98	10,57	10,95	11,66	12,48	13,16	14,34	14,79	16,25
MnO ₂	—	—	—	—	—	—	—	—	0,21
FeO	2,57	0,45	1,43	3,27	—	0,40	0,29	—	—
B ₂ O ₃	5,31	5,90	6,32	5,96	6,12	6,41	6,35	4,66	3,80
Al ₂ O ₃	16,59	16,47	16,23	18,00	17,93	16,70	16,12	16,50	18,90
Fe ₂ O ₃	1,47	2,19	1,27	0,10	—	2,65	2,45	2,82	1,30
SiO ₂	42,41	41,65	42,09	41,66	42,20	42,71	41,68	42,84	44,02
TiO ₂	0,02	Сл.	—	0,01	—	—	0,05	—	—
H ₂ O ⁺	} 1,38	1,54	0,75	1,26	1,58	0,80	1,53	0,69	1,20
H ₂ O ⁻		—	0,05	0,04	—	—	0,09	—	0,15
F	—	—	0,06	—	—	—	—	—	—
Cl	—	—	0,01	—	—	—	—	—	—
Сумма	100,00	100,46	100,72	100,46	100,00	99,19	100,54	99,92	100,04
Уд.вес, г/см ³	3,33	3,291	—	—	—	3,10	—	—	3,23
n _g	1,694	1,698	1,690	1,692	—	1,687	—	1,698	1,698
n _m	1,691	1,695	—	1,687	—	1,686	—	—	—
n _p	1,684	1,688	1,682	1,678	—	1,676	—	1,687	1,688
2V, °	-71	-64	-72	-(75±5)	—	-74	-(72-81)	+(75-85)	±(75-85)

Эмпирические формулы манганаксинитов

- 1 — [(Ca_{2,06}Mn_{0,81}Fe_{0,21}²⁺Mg_{0,03})_{3,12}(Al_{1,88}Fe_{0,11}³⁺B_{0,89})_{2,88}(O_{0,88}OH_{1,12})(Si₂O₇)₂;
- 2 — [(Ca_{2,11}Mn_{0,86}Fe_{0,04}²⁺Mg_{0,01}Na_{0,05}K_{0,02})_{3,09}(Al_{1,84}Fe_{0,16}³⁺B_{0,97})_{2,97}(O_{1,02}OH_{0,98})(Si_{1,99}Al_{0,02}O₇)₂;
- 3 — [(Ca_{2,07}Mn_{0,88}Fe_{0,11}²⁺Mg_{0,18})_{3,24}(Al_{1,83}Fe_{0,09}³⁺B_{1,05})_{2,97}(O_{1,51}F_{0,02}OH_{0,47})(Si_{2,015}O₇)₂;
- 4 — [(Ca_{1,85}Mn_{0,94}Fe_{0,26}²⁺Mg_{0,04})_{3,09}(Al_{2,00}Fe_{0,01}³⁺B_{0,99})_{3,01}(O_{1,17}OH_{0,83})(Si_{1,99}Al_{0,01}O₇)₂;
- 5 — Ca₂MnAl₂B(O,OH)₂(Si₂O₇)₂;
- 6 — [(Ca_{1,60}Mn_{1,07}Fe_{0,03}²⁺Mg_{0,14})_{2,84}(Al_{1,90}Fe_{0,10}³⁺B_{1,07})_{3,16}(O_{1,48}OH_{0,52})(Si₂O₇)₂;
- 7 — [(Ca_{1,75}Mn_{1,15}Fe_{0,02}²⁺Mg_{0,05}Na_{0,01}K_{0,01})_{2,99}(Al_{1,79}Fe_{0,18}³⁺B_{1,04})_{2,01}(O_{1,04}OH_{0,96})(Si_{1,99}Al_{0,01}O₇)₂;
- 8 — [(Ca_{1,79}Mn_{1,23}Mg_{0,09})_{3,11}(Al_{1,88}Fe_{0,21}³⁺B_{0,80})_{2,89}(O_{1,54}OH_{0,46})(Si₂O₇)₂;
- 9 — [(Ca_{1,84}Mn_{1,42})_{2,96}(Al_{2,27}Fe_{0,10}³⁺B_{0,97})_{3,04}(O_{1,19}OH_{0,81})(Si₂O₇)₂.

1 — серовато-зеленый манганаксинит из скарнов Дальнегорского месторождения (Приморье) в ассоциации с мангангеденбергитом, андрадитом, эпидитом, кварцем, даблитоном [7]; 2 — зеленовато-коричневый аксинит в трещинных жилах в зоне промышленной марганцевой минерализации осадочных пород Лигурии (Швейцария) в ассоциации с родонитом, браунитом, пироксеном [14]; 3 — зеленовато-желтый манганаксинит из сплошных зернистых масс в зоне контакта дайки гранит-порфира с кремнистыми сланцами в околоскарновом ореоле скарнового полиметаллического месторождения Кызыл-Эспе (Центральный Казахстан) [2] в ассоциации с кварцем, кальцитом, гранатом, пироксеном, эпидитом; 4 — серовато-коричневый манганаксинит в гнездах пегматитовой жилы, секущей метаморфизованную железорудную формацию в контакте габбрового комплекса горы Мезаб (Миннесота, США) в ассоциации с кварцем, калиевым полевым шпатом, хлоритом [13]; 5 — теоретический состав манганаксинита (севергинита); 6 — светло-сиренево-желтый манганаксинит из контактово-биметасоматических скарнов в ассоциации с бустамитом, родонитом, манган-кальцитом, гранатом, мангансалитом, волластонитом, везувианом, даблитоном, кварцем, Таласский хребет (Средняя Азия) [11]; 7 — серовато-желтый с оранжевым оттенком манганаксинит из жилы, секущей силикатные марганцевые руды осадочного метаморфизованного марганцевого Тунгатаровского месторождения (Южный Урал), в ассоциации с кварцем, анортитом, бустамитом и окислами марганца (образец из Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана АН СССР; аналитик А.И. Островская, ЦХЛ ИГН АН СССР; анализ публикуется впервые); 8 — ярко-желтый севергинит с кварцем и окислами марганца в жилах, секущих руды осадочного силикатно-марганцевого месторождения Тунгатарово (Южный Урал) [1]; 9 — лимонно-желтый севергинит второй генерации из железомарганцевого месторождения Камыс (Центральный Казахстан) в ассоциации с баритом и кварцем в жилах, секущих силикатно-марганцевые руды, сложенные браунитом, гаусманитом, спессартином, родонитом, бустамитом и тефритом, и вмещающие толщи верхнего девона [3].

Таблица 2

Рентгенограммы природных и синтетических манганаксинитов

1			2			3			4		
<i>l</i>	<i>d/n</i>	фазы	<i>l</i>	<i>d/n</i>	фазы	<i>l</i>	<i>d/n</i>	фазы	<i>l</i>	<i>d/n</i>	фазы
10	6,28	<i>Сев</i>	18	6,27	<i>Сев</i>	14	6,27	Мп-Акс	20	6,21	Мп-Акс
			4	4,77	<i>Сев</i>				13	4,67	<i>Ан</i>
11	4,52	<i>Сев</i>	8	4,51	<i>Сев</i>				10	4,52	Мп-Акс
			9	4,00	<i>Ан</i>	11	4,01	<i>Ан</i>	23	4,02	<i>Ан</i>
			27	3,76	<i>Ан</i>	6	3,76	<i>Ан</i>	13	3,76	<i>Ан</i>
16	3,66	<i>Сев</i>	20	3,66	<i>Сев</i>	8	3,67	Мп-Акс			
						9	3,61	<i>Ан</i>	20	3,61	<i>Ан</i>
62	3,45	<i>Сев</i>	63	3,45	<i>Сев</i>	34	3,44	Мп-Акс	67	3,44	Мп-Акс
15	3,26	<i>Сев</i>	12	3,27	<i>Сев</i>	12	3,25	Мп-Акс	47	3,25	Мп-Акс
			100	3,18	<i>Ан</i>				90	3,17	<i>Ан</i>
100	3,14	<i>Сев</i>	96	3,14	<i>Сев</i>	100	3,14	Мп-Акс	100	3,13	Мп-Акс
15	3,07	<i>Сев</i>	12	3,07	<i>Сев</i>	9	3,07	Мп-Акс	10	3,04	Мп-Акс
16	3,00	<i>Сев</i>				22	3,00				
26	2,98	<i>Сев</i>	27	2,98	<i>Сев</i>	26	2,99	Мп-Акс	13	2,98	Мп-Акс
24	2,97	<i>Сев</i>	23	2,96	<i>Сев</i>	19	2,94	Мп-Акс, <i>Ан</i>	37	2,95	Мп-Акс
			14	2,92	<i>Ан</i>				20	2,93	<i>Ан</i>
16	2,87	<i>Сев</i>	18	2,88	<i>Сев</i>	20	2,88	Мп-Акс, <i>Бт</i>	13	2,88	Мп-Акс
			18	2,86	<i>Сев</i>				20	2,86	Мп-Акс
79	2,80	<i>Сев</i>	82	2,80	<i>Сев</i>	71	2,80	Мп-Акс	60	2,80	Мп-Акс
28	2,78	<i>Сев</i>							23	2,75	Мп-Акс
10	2,64	<i>Сев</i>	8	2,64	<i>Сев</i>	22	2,64	Мп-Акс	27	2,66	Мп-Акс
34	2,55	<i>Сев</i>	31	2,55	<i>Сев</i>	20	2,55	Мп-Акс	20	2,52	Мп-Акс
			7	2,47	<i>Гаусм</i>				20	2,50	<i>Ан</i>
			9	2,43	<i>Сев</i>	10	2,42	Мп-Акс	13	2,45	Мп-Акс
11	2,39	<i>Сев</i>	15	2,41	<i>Сев</i>	16	2,41	Мп-Акс			
11	2,36	<i>Сев</i>	11	2,36	<i>Сев</i>	5	2,36	Мп-Акс	13	2,35	Мп-Акс
15	2,18	<i>Сев</i>	20	2,18	<i>Сев</i>	19	2,18	Мп-Акс			
21	2,16	<i>Сев</i>	20	2,16	<i>Сев, Ан</i>	20	2,15	Мп-Акс, <i>Ан</i>	17	2,16	Мп-Акс
7	2,12	<i>Сев</i>	5	2,12	<i>Сев</i>						
11	2,06	<i>Сев</i>	11	2,06	<i>Сев</i>	6	2,06	Мп-Акс			
31	2,00	<i>Сев</i>	24	2,00	<i>Сев</i>	20	2,00	Мп-Акс	17	2,01	Мп-Акс
8	1,96	<i>Сев</i>	15	1,98	<i>Сев</i>				17	1,98	Мп-Акс
10	1,92	<i>Сев</i>				7	1,92	Мп-Акс			
			8	1,80	<i>Ан</i>				13	1,83	<i>Ан</i>
8	1,78	<i>Сев</i>	11	1,78	<i>Сев</i>	6	1,76	Мп-Акс, <i>Ан</i>	13	1,77	Мп-Акс, <i>Ан</i>
8	1,72	<i>Сев</i>	5	1,72	<i>Сев</i>						
10	1,70	<i>Сев</i>				6	1,66	Мп-Акс			
			12	1,63	<i>Сев</i>	12	1,63	Мп-Акс			
10	1,61	<i>Сев</i>				4	1,61	Мп-Акс			
8	1,57	<i>Сев</i>				10	1,57	Мп-Акс			
8	1,51	<i>Сев</i>				6	1,51	Мп-Акс			
16	1,49	<i>Сев</i>	5	1,49	<i>Сев</i>	6	1,49	Мп-Акс			
16	1,46	<i>Сев</i>	4	1,46	<i>Сев</i>	6	1,46	Мп-Акс			
10	1,40	<i>Сев</i>	9	1,40	<i>Сев</i>	7	1,40	Мп-Акс			
7	1,36	<i>Сев</i>	8	1,36	<i>Сев</i>	6	1,35	Мп-Акс			
11	1,33	<i>Сев</i>	8	1,33	<i>Сев</i>	6	1,33	Мп-Акс			

1 — природный севергинит (пр. 12к) из кварцевой жилы, секущей силикатные марганцевые руды Тунгатаровского месторождения (Южный Урал); образец из Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана АН СССР; 2 — природный севергинит (пр. 4588к), покрытый корочкой окислов марганца, в ассоциации с анортитом, там же; 3 — синтетический манганаксинит (пр. 4501к), полученный из химической смеси в условиях 430°C, $P_{\text{общ}} = 1000$ атм и концентрации 1,25 моль H_3BO_3 на 1000 г H_2O , при P_{O_2} , обусловленном буфером $\text{Fe}_3\text{O}_4-5\text{Fe}$; 4 — синтетический манганаксинит (пр. 4676к), полученный из синтетической смеси *Ан + Бт + Мп-Акс* при 360°C, 100 атм, 1,2 моль H_3BO_3 и P_{O_2} , обусловленном буфером $\text{Fe}_3\text{O}_4-4\text{Fe}$.

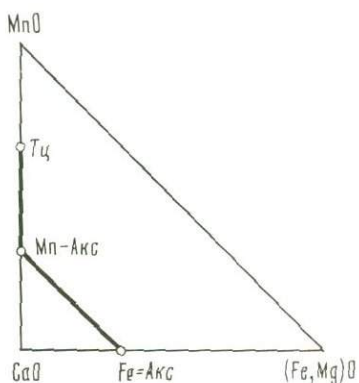


Рис. 1. Изоморфные ряды в группе аксинитов на диаграмме составов CaO—MnO—(Fe, Mg)O

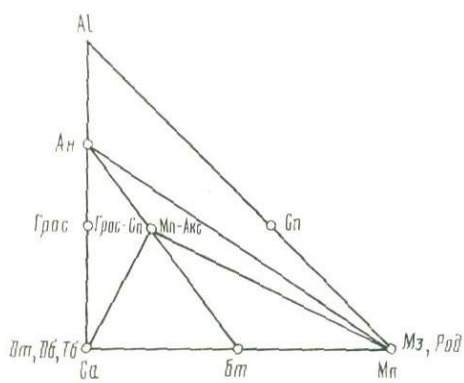
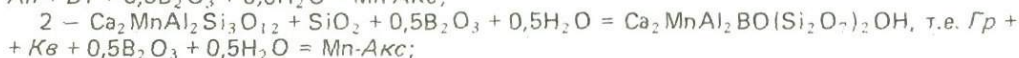
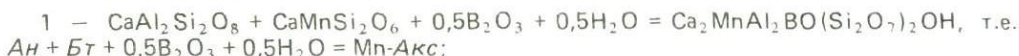


Рис. 2. Парагенезисы манганаксинита на диаграмме составов Al—Ca—Mn

шпатом, манганкальцитом и другими минералами [10, 11]. В месторождениях с марганцевой или железо-марганцевой минерализацией манганаксинит ассоциирует как с бустамитом, анортитом, родонитом, спессартином, тефроитом, кварцем и кальцитом, так и с такими рудными минералами, как браунит, гаусманит, пиролюзит и др. [1, 3, 14, 13].

Нанеся минералы, ассоциирующие с манганаксинитом, на треугольную диаграмму составов Ca—Mn—Al (рис. 2), видим, что состав манганаксинита попадает как на прямую, соединяющую составы анортита и бустамита, так и на прямую, соединяющую составы гроссуляра и спессартина. В природных ассоциациях манганаксинита нередко встречается гранат спессартин-гроссулярового состава. С повышением химического потенциала бора вместо граната спессартин-гроссулярового состава становится устойчивым манганаксинит.

Для установления условий образования манганаксинита проведена серия экспериментов. Положение поля стабильности манганаксинита предварительно определено расчетным путем с использованием метода диаграмм химических потенциалов воды и бора. С этой целью рассчитаны следующие реакции моновариантных равновесий четырехминерального парагенезиса Mn-Акс + Ан + Бт + Гр:



Последняя реакция не зависит от потенциала бора, а обусловлена в основном температурой. Линии, отвечающие этим реакциям, показаны на диаграмме температура — химический потенциал бора (рис. 3). Экспериментально нами изучено равновесие Mn-Акс = Ан + Бт. Опыты проводились в двойных ампулах с кислородными буферами NiO—Ni и Fe₃O₄—Fe по уже описанной и использованной методике [5, 12], которая позволяет держать P_{O₂} в экспериментальной среде постоянным в течение всего опыта. В качестве исходной смеси мы использовали синтетическую смесь Ан + Бт + Mn-Акс (пр. 4456, 4457), химическую смесь манганаксинита, полученную смешением растертых в тонкий порошок окислов химически чистых реактивов (CaO, MnO, Al₂O₃, SiO₂, B₂O₃), и стекла, полученных переплавлением химической смеси. Опыты проводили в гидротермальных условиях при температуре 350–550°C, P_{H₂O} = 1000 атм под контролем P_{O₂} при концентрации бора 0,1–4,0 моль Н₃ВО₃ на 1000 г Н₂О. 100–200 мг тонко измельченной сухой навески и определенное количество раствора Н₃ВО₃ разной концентрации, рассчитанного на объем ампулы для P_{H₂O} = 1000 атм, помещали в платиновую ампулу, которую запаивали и вместе с буферной смесью и водой вкладывали в золотую ампулу. Несколько таких запаянных золотых ампул с различными буферными смесями помещали в один автоклав, после чего добавляли рассчитанное количество

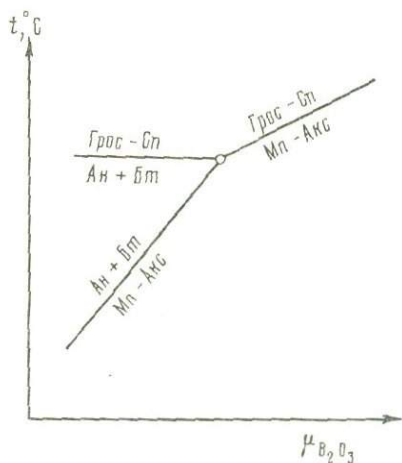
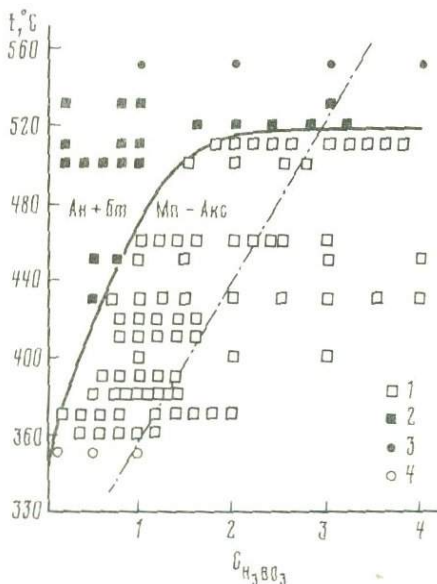


Рис. 3. Фазовая диаграмма $T-\mu_{\text{B}_2\text{O}_3}$ для четырехминеральной ассоциации $\text{Mn-Aкс}+\text{An+Bт}+\text{Грос-Сп}$

Рис. 4. Моновариантная линия равновесия $\text{Mn-Aкс}=\text{An+Bт}$ на графике температура—концентрация H_3BO_3

1 — Mn-Aкс ; 2 — An+Bт ; 3 — $\text{An+Bт}+\text{Грос-Сп}$, Род, Дб ; 4 — $\text{An+Bт}+\text{Dt}+\text{Mз}$



дистиллированной воды, соответствующее коэффициенту заполнения для данных температуры и давления. Расчет любой концентрации раствора борной кислоты для каждой ампулы проводили по обычной формуле:

$$m = \frac{\text{вес}_{\text{H}_3\text{BO}_3} \cdot 1000}{\text{вес}_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \text{мол.вес}_{\text{H}_3\text{BO}_3}} = \frac{\text{вес}_{\text{H}_3\text{BO}_3}}{\text{вес}_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot 16,178.$$

Для расчета необходимого в опыте веса H_3BO_3 при заданной концентрации, предположим 1 моль, при известном рабочем объеме ампулы [(объем ампулы — объем сухой навески) X коэффициент заполнения], равном, например, 0,082 мл, ампулу заполняем определенным количеством воды и сухой H_3BO_3 , т.е. $(V_{\text{H}_2\text{O}} + V_{\text{H}_3\text{BO}_3})$. Вес воды в любом объеме этой смеси можно вычислить по известному объему сухой H_3BO_3 , так же как и концентрацию раствора:

$$1m = \frac{\text{вес}_{\text{H}_3\text{BO}_3}}{\text{вес}_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot 16,178 = \frac{16,178 X}{\text{объем}(\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{BO}_3) - \text{объем} \text{H}_3\text{BO}_3} =$$

$$= \frac{16,178 X}{0,082 - \frac{X}{1,435}},$$

где X — вес H_3BO_3 ; 1,435 — ее удельный вес.

В продуктах опытов определены такие минеральные фазы, как манганаксинит, анортит, бустамит, гранат спессартин-гроссулярового состава, и намечены границы их стабильности в зависимости от $T, P_{\text{H}_2\text{O}}, P_{\text{O}_2}, C_{\text{H}_3\text{BO}_3}$. В условиях высоких концентраций H_3BO_3 в продуктах опытов присутствуют такие боросиликаты и бораты, как датолит, данбурит, пинакиолит, домортьерит, суссексит, определенные в основном по рентгенограммам и оптическим свойствам.

Результаты экспериментальных исследований по установлению положения линии равновесия $\text{Mn-Aкс}=\text{An+Bт}$ и по определению поля стабильности манганаксинита в

зависимости от температуры и концентрации бора в условиях устойчивости кислородных буферов NiO—Ni и Fe₃O₄—Fe и $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1000$ атм приведены в табл. 3 и на графике $T-C_{\text{H}_3\text{BO}_3}$ (рис. 4). Продолжительность опытов от 21 до 120 сут, причем при более низкой температуре длительность опыта увеличивалась. Синтетические смеси, используемые в опытах, получены из химической смеси Мп-Акс при разных условиях. Так, С.см. 4457, состоящая из Ан и Бт, получена при 450°С и $C_{\text{H}_3\text{BO}_3} = 0,76$ моль; С.см. 4456, состоящая из Ан, Бт и Мп-Акс, получена при 450°С и $C_{\text{H}_3\text{BO}_3} = 3,0$ моль; С.см. 4624, состоящая из Мп-Акс, Ан и Бт, получена при 460°С и $C_{\text{H}_3\text{BO}_3} = 2,6$ моль на 1000 г H₂O. Полного равновесия практически во всех опытах получено не было, везде существует весь набор фаз, продукты исходной синтетической смеси и полученных в дальнейших опытах проб отличаются в основном количеством этих фаз, возрастанием количества одних и уменьшением количества других. При сравнении рентгенограмм полученных продуктов опытов и исходной синтетической смеси возраставшую по количеству фазу ставим в списке продуктов опытов (см. табл. 3) на первое место, а уменьшающуюся — на последнее. Продукты опытов, полученные из химической смеси Мп-Акс или из стекла того же состава, практически совпадают с таковыми из синтетической смеси, т.е. состоят из тех же анортита, бустамита и манганаксинита.

В результате проведенных опытов получено следующее положение линии равновесия Мп-Акс = Ан + Бт на графике $T-C_{\text{H}_3\text{BO}_3}$ (см. рис. 4) :

$T, ^\circ\text{C}$	$C_{\text{H}_3\text{BO}_3}, \text{ моль}$	$T, ^\circ\text{C}$	$C_{\text{H}_3\text{BO}_3}, \text{ моль}$
360	0,1	420	0,56
370	0,18	430	0,65
380	0,24	450	0,85
390	0,30	500	1,45
400	0,36	510	1,70
410	0,46	520	2,00

Точность положения линии равновесия по температуре $\pm 5^\circ\text{C}$, по концентрации бора $\pm 0,05$ моль H₃BO₃. При более низких температурах Мп-Акс неустойчив, вместо него получаем ассоциацию анортита с вайрацитом, датолитом и манганозитом. При температуре 530°С и выше получаем анортит с бустамитом и гранатом гроссуляр-спессартинового состава, при 550°С — с родонитом и данбуритом.

Выявленная экспериментально ассоциация манганаксинита с бустамитом и анортитом подтверждена такими же минеральными ассоциациями на ряде месторождений. Так, севергинит из Тунгатаровского месторождения Южного Урала (пр. 4588), отобранный не очень чисто из образцов Минералогического музея, показывает на рентгенограмме пики как севергинита (3,14—2,80—3,45), так и анортита и бустамита. Полученные в опытах гранат гроссуляр-спессартинового состава и родонит характерны не только для скарновых, но и для многих марганцевых месторождений, содержащих манганаксинит, а датолит и данбурит — только для скарновых месторождений.

Описание синтетических фаз. В продуктах экспериментов с синтетическими смесями, как правило, присутствует три фазы — манганаксинит, анортит и бустамит. В продуктах опытов, проведенных с химическими смесями или со стеклами, нами, кроме того, получены данбурит, кальциоборит, манганозит, пинакиолит, дюмортьерит, гранат гроссуляр-спессартинового состава, родонит, а при более низких температурах — вайрацит, тоберморит, датолит, афвиллит.

Манганаксинит Ca₂MnAl₂BO(Si₂O₇)₂ОН устойчив в условиях 360—510°С при концентрации H₃BO₃ свыше 0,2 моль на 1000 г H₂O при P_{O_2} , обусловленном буферными смесями NiO—Ni и Fe₃O₄—Fe. Манганаксинит в области стабильности образуется из химических смесей и стекол соответствующего состава, а также кристаллизуется из синтетических смесей, возрастая в количественном отношении до преобладающего, а в некоторых случаях почти до мономинерального состояния (пр. 4501, 4504, 4580, 4676 и др.). Основные формы его новообразований — неправильные клиновидные зерна размером до 0,5 мм, в поперечном разрезе остроугольные, ромбические, характерны сростки зерен, иногда радиально-лучистые агрегаты. Встречаются скелетные или пористые образования, нередко содержащие включения других фаз. Минерал бесцветный или слабо плеохроирующий в синевато-зеленовато-коричневых тонах. Угасание косое, неполное, бывает волнистое. Двупреломление 0,012—0,014. Показатели преломления, замеренные в иммерсионных жидкостях: $n_o = 1,701$; $n_m = 1,697$; $n_p = 1,687$;

Таблица 3

Результаты опытов по равновесию $Mn-Aкс = An + Бт$ ($P_{H_2O} = 1000$ атм)

№ опыта	Исходный материал	Буферная смесь	$T, ^\circ C$	$C_{H_3BO_3}$ моль	Продукты опытов
1	2	3	4	5	6
2385	<i>Х.см.</i> Mn-Aкс	NiO-Ni	350°	0,1	<i>Ан, Вап, Аф, Мз</i>
2385	<i>Х.см.</i> Mn-Aкс	NiO-Ni	350	0,5	<i>Ан, Аф, Тб, Мз, Дт</i>
2385	<i>Х.см.</i> Mn-Aкс	NiO-Ni	350	1,0	<i>Ан, Аф, Тб, Мз, Дт</i>
2440	<i>С.см.</i> Ан+Бт+Mn-Aкс	Fe ₃ O ₄ -4Fe	360	0,4	<i>Мн-Акс, Ан, Бт</i>
2440	<i>С.см.</i> Ан+Бт+Mn-Aкс	Fe ₃ O ₄ -4Fe	360	0,6	<i>Мн-Акс, Ан, Бт</i>
2440	<i>С.см.</i> Ан+Бт+Mn-Aкс	Fe ₃ O ₄ -4Fe	360	0,8	<i>Мн-Акс, Ан, Бт</i>
2440	<i>С.см.</i> Ан+Бт+Mn-Aкс	Fe ₃ O ₄ -4Fe	360	1,0	<i>Мн-Акс, Ан, Бт</i>
2440	<i>С.см.</i> Ан+Бт+Mn-Aкс	Fe ₃ O ₄ -4Fe	360	1,2	<i>Мн-Акс</i>
2443	<i>С.см.</i> Ан+Бт+Mn-Aкс	Fe ₃ O ₄ -4Fe	370	0,2	<i>Мн-Акс</i>
2443	<i>С.см.</i> Ан+Бт+Mn-Aкс	Fe ₃ O ₄ -4Fe	370	0,4	<i>Мн-Акс</i>
2443	<i>С.см.</i> Ан+Бт+Mn-Aкс	Fe ₃ O ₄ -4Fe	370	0,6	<i>Мн-Акс</i>
2443	<i>С.см.</i> Ан+Бт+Mn-Aкс	Fe ₃ O ₄ -4Fe	370	0,8	<i>Мн-Акс</i>
2444	<i>С.см.</i> Ан+Бт+Mn-Aкс	Fe ₃ O ₄ -4Fe	370	1,2	<i>Мн-Акс</i>
2444	<i>С.см.</i> Ан+Бт+Mn-Aкс	Fe ₃ O ₄ -4Fe	370	1,4	<i>Мн-Акс</i>
2444	<i>С.см.</i> Ан+Бт+Mn-Aкс	Fe ₃ O ₄ -4Fe	370	1,6	<i>Мн-Акс</i>
2444	<i>С.см.</i> Ан+Бт+Mn-Aкс	Fe ₃ O ₄ -4Fe	370	1,8	<i>Мн-Акс</i>
2444	<i>С.см.</i> Ан+Бт+Mn-Aкс	Fe ₃ O ₄ -4Fe	370	2,0	<i>Мн-Акс</i>
2528	<i>Х.см.</i> Mn-Aкс	NiO-Ni	380	0,1	<i>Ан, Бт</i>
2528	<i>Х.см.</i> Mn-Aкс	NiO-Ni	380	0,2	<i>Ан, Бт</i>
2528	<i>Х.см.</i> Mn-Aкс	NiO-Ni	380	0,3	<i>Мн-Акс, Ан, Бт</i>
2528	<i>Х.см.</i> Mn-Aкс	NiO-Ni	380	0,4	<i>Мн-Акс, Ан, Бт</i>
2528	<i>Х.см.</i> Mn-Aкс	NiO-Ni	380	0,5	<i>Мн-Акс, Ан, Бт</i>
2446	<i>С.см.</i> Ан+Бт+Mn-Aкс	Fe ₃ O ₄ -4Fe	380	0,5	<i>Мн-Акс+Ан+Бт</i>
2446	<i>С.см.</i> Ан+Бт+Mn-Aкс	Fe ₃ O ₄ -4Fe	380	0,7	<i>Мн-Акс+Ан+Бт</i>
2446	<i>С.см.</i> Ан+Бт+Mn-Aкс	Fe ₃ O ₄ -4Fe	380	0,8	<i>Мн-Акс+Ан+Бт</i>
2446	<i>С.см.</i> Ан+Бт+Mn-Aкс	Fe ₃ O ₄ -4Fe	380	0,9	<i>Мн-Акс+Ан+Бт</i>
2447	<i>С.см.</i> Ан+Бт+Mn-Aкс	Fe ₃ O ₄ -4Fe	380	1,0	<i>Мн-Акс+Ан+Бт</i>
2447	<i>С.см.</i> Ан+Бт+Mn-Aкс	Fe ₃ O ₄ -4Fe	380	1,1	<i>Мн-Акс+Ан+Бт</i>
2447	<i>С.см.</i> Ан+Бт+Mn-Aкс	Fe ₃ O ₄ -4Fe	380	1,2	<i>Мн-Акс+Ан+Бт</i>
2447	<i>С.см.</i> Ан+Бт+Mn-Aкс	Fe ₃ O ₄ -4Fe	380	1,3	<i>Мн-Акс+Ан+Бт</i>
2447	<i>С.см.</i> Ан+Бт+Mn-Aкс	Fe ₃ O ₄ -4Fe	380	1,4	<i>Мн-Акс+Ан+Бт</i>
2449	<i>С.см.</i> Ан+Бт+Mn-Aкс	Fe ₃ O ₄ -4Fe	390	0,6	<i>Мн-Акс+Ан+Бт</i>
2449	<i>С.см.</i> Ан+Бт+Mn-Aкс	Fe ₃ O ₄ -4Fe	390	0,8	<i>Мн-Акс+Ан+Бт</i>
2449	<i>С.см.</i> Ан+Бт+Mn-Aкс	Fe ₃ O ₄ -4Fe	390	1,0	<i>Мн-Акс+Ан+Бт</i>
2449	<i>С.см.</i> Ан+Бт+Mn-Aкс	Fe ₃ O ₄ -4Fe	390	1,2	<i>Мн-Акс+Ан+Бт</i>
2449	<i>С.см.</i> Ан+Бт+Mn-Aкс	Fe ₃ O ₄ -4Fe	390	1,4	<i>Мн-Акс+Ан+Бт</i>
2532	<i>С.см.</i> Mn-Aкс+Ан+Бт	NiO-Ni	400	0,2	<i>Ан+Бт</i>
2532	<i>С.см.</i> Mn-Aкс+Ан+Бт	NiO-Ni	400	0,3	<i>Ан+Бт</i>
2532	<i>С.см.</i> Mn-Aкс+Ан+Бт	NiO-Ni	400	0,4	<i>Ан+Бт</i>
2532	<i>С.см.</i> Mn-Aкс+Ан+Бт	NiO-Ni	400	0,5	<i>Мн-Акс+Ан+Бт</i>
2532	<i>С.см.</i> Mn-Aкс+Ан+Бт	Cu ₂ O-Cu	400	0,6	<i>Мн-Акс+Ан+Бт</i>
2355	<i>Х.см.</i> Mn-Aкс	Ni-NiO	400	1	<i>Мн-Акс+Ан+Бт</i>
2355	<i>Х.см.</i> Mn-Aкс	Ni-NiO	400	2	<i>Мн-Акс+Ан+Бт</i>
2355	<i>Х.см.</i> Mn-Aкс	Ni-NiO	400	3	<i>Мн-Акс+Ан+Бт</i>
2453	<i>С.см.</i> Ан+Бт+Mn-Aкс	Fe ₃ O ₄ -4Fe	410	0,8	<i>Мн-Акс+Ан+Бт</i>
2453	<i>С.см.</i> Ан+Бт+Mn-Aкс	Fe ₃ O ₄ -4Fe	410	1,0	<i>Мн-Акс+Ан+Бт</i>
2454	<i>С.см.</i> Ан+Бт+Mn-Aкс	Fe ₃ O ₄ -4Fe	410	1,2	<i>Мн-Акс+Ан+Бт</i>

Т а б л и ц а 3 (продолжение)

1	2	3	4	5	6
2454	<i>С.см. Ан+Бт+Мп-Акс</i>	Fe_3O_4-4Fe	410	1,4	Мп-Акс+Ан+Бт
2454	<i>С.см. Ан+Бт+Мп-Акс</i>	Fe_3O_4-4Fe	410	1,6	Мп-Акс+Ан+Бт
2419	<i>Х.см. Мп-Акс</i>	$NiO-Ni$	420	0,8	Мп-Акс+Ан+Бт
2419	<i>Х.см. Мп-Акс</i>	$NiO-Ni$	420	1,0	Мп-Акс+Ан+Бт
2419	<i>Х.см. Мп-Акс</i>	$NiO-Ni$	420	1,2	Мп-Акс+Ан+Бт
2419	<i>Х.см. Мп-Акс</i>	$NiO-Ni$	420	1,4	Мп-Акс+Ан+Бт
2419	<i>Х.см. Мп-Акс</i>	$NiO-Ni$	420	1,6	Мп-Акс+Ан+Бт
2421	<i>Х.см. Мп-Акс</i>	$NiO-Ni$	420	1,6	Мп-Акс+Ан+Бт
2406	<i>Х.см. Мп-Акс</i>	Fe_3O_4-5Fe	430	0,5	Ан+Бт+Грос:Сп
2406	<i>Х.см. Мп-Акс</i>	Fe_3O_4-5Fe	430	0,75	Мп-Акс+Ан+Бт
2406	<i>Х.см. Мп-Акс</i>	Fe_3O_4-5Fe	430	1,0	Мп-Акс+Ан+Бт
2406	<i>Х.см. Мп-Акс</i>	Fe_3O_4-5Fe	430	1,25	Мп-Акс+Ан+Бт
2406	<i>Х.см. Мп-Акс</i>	Fe_3O_4-5Fe	430	1,50	Мп-Акс+Ан+Бт
2407	<i>Х.см. Мп-Акс</i>	Fe_3O_4-5Fe	430	2,0	Мп-Акс+Ан+Бт
2407	<i>Х.см. Мп-Акс</i>	Fe_3O_4-5Fe	430	2,5	Мп-Акс+Ан+Бт
2407	<i>Х.см. Мп-Акс</i>	Fe_3O_4-5Fe	430	3,0	Мп-Акс+Ан+Бт
2407	<i>Х.см. Мп-Акс</i>	Fe_3O_4-5Fe	430	3,5	Мп-Акс+Ан+Бт
2407	<i>Х.см. Мп-Акс</i>	Fe_3O_4-5Fe	430	4,0	Мп-Акс+Ан+Бт
2228	<i>Х.см. Мп-Акс</i>	Fe_3O_4-4Fe	450	0,5	Ан, Бт, Грос:Сп
2398	<i>Х.см. Мп-Акс</i>	В автоклаве	450	0,76	Ан, Бт, Сус
2228	<i>Х.см. Мп-Акс</i>	Fe_3O_4-4Fe	450	0,8	Ан, Бт, Грос:Сп
2228	<i>Х.см. Мп-Акс</i>	Fe_3O_4-4Fe	450	1,0	Мп-Акс, Ан, Бт
2228	<i>Х.см. Мп-Акс</i>	Fe_3O_4-4Fe	450	1,5	Мп-Акс, Ан, Бт
2229	<i>Х.см. Мп-Акс</i>	Fe_3O_4-4Fe	450	3,0	Мп-Акс, Ан, Бт, Кб
2397	<i>Х.см. Мп-Акс</i>	В автоклаве	450	4,0	Мп-Акс, Ан, Бт, Кб
2229	<i>Х.см. Мп-Акс</i>	Fe_3O_4-4Fe	450	4,0	Мп-Акс, Ан, Бт, Кб
2428	<i>С.см. Ан+Бт+Мп-Акс</i>	Fe_3O_4-4Fe	460	1,0	Мп-Акс, Ан, Бт
2428	<i>С.см. Ан+Бт+Мп-Акс</i>	Fe_3O_4-4Fe	460	1,2	Мп-Акс, Ан, Бт
2428	<i>С.см. Ан+Бт+Мп-Акс</i>	Fe_3O_4-4Fe	460	1,4	Мп-Акс, Ан, Бт
2428	<i>С.см. Ан+Бт+Мп-Акс</i>	Fe_3O_4-4Fe	460	1,6	Мп-Акс, Ан, Бт
2429	<i>С.см. Ан+Бт+Мп-Акс</i>	Fe_3O_4-4Fe	460	2,0	Мп-Акс, Ан, Бт
2429	<i>С.см. Ан+Бт+Мп-Акс</i>	Fe_3O_4-4Fe	460	2,2	Мп-Акс, Ан, Бт
2429	<i>С.см. Ан+Бт+Мп-Акс</i>	Fe_3O_4-4Fe	460	2,4	Мп-Акс, Ан, Бт
2430	<i>Х.см. Мп-Акс</i>	В автоклаве	460	2,5	Мп-Акс+Ан+Бт
2429	<i>С.см. Ан+Бт+Мп-Акс</i>	Fe_3O_4-4Fe	460	3,0	Мп-Акс+Ан+Бт
2535	<i>С.см. Мп-Акс+Ан+Бт</i>	$NiO-Ni$	480	0,6	Ан+Бт
2535	<i>С.см. Мп-Акс+Ан+Бт</i>	$NiO-Ni$	480	0,7	Ан+Бт
2535	<i>С.см. Мп-Акс+Ан+Бт</i>	$NiO-Ni$	480	0,8	Ан+Бт
2535	<i>С.см. Мп-Акс+Ан+Бт</i>	$NiO-Ni$	480	0,9	Ан+Бт
2535	<i>С.см. Мп-Акс+Ан+Бт</i>	$NiO-Ni$	480	1,0	Ан+Бт
2536	<i>С.см. Мп-Акс+Ан+Бт</i>	$NiO-Ni$	480	1,1	Ан+Бт
2536	<i>С.см. Мп-Акс+Ан+Бт</i>	$NiO-Ni$	480	1,2	Мп-Акс+Ан+Бт
2536	<i>Х.см. Мп-Акс</i>	$NiO-Ni$	480	1,3	Мп-Акс+Ан+Бт
2536	<i>Х.см. Мп-Акс</i>	$NiO-Ni$	480	1,4	Мп-Акс+Ан+Бт
2536	<i>Х.см. Мп-Акс</i>	$NiO-Ni$	480	1,5	Мп-Акс+Ан+Бт
2537	<i>Х.см. Мп-Акс</i>	$NiO-Ni$	480	1,6	Мп-Акс+Ан+Бт
2537	<i>Х.см. Мп-Акс</i>	$NiO-Ni$	480	1,7	Мп-Акс+Ан+Бт
2537	<i>Х.см. Мп-Акс</i>	$NiO-Ni$	480	1,8	Мп-Акс+Ан+Бт
2537	<i>Х.см. Мп-Акс</i>	$NiO-Ni$	480	1,9	Мп-Акс+Ан+Бт
2537	<i>Х.см. Мп-Акс</i>	$NiO-Ni$	480	2,0	Мп-Акс+Ан+Бт

Таблица 3 (окончание)

1	2	3	4	5	6
242 _z	<i>С.см. Ан+Бт</i>	В автоклаве	500	0,2	<i>Ан+Бт+Грос-Сп</i>
2422	<i>С.см. Ан+Бт</i>	То же	500	0,4	<i>Ан+Бт+Грос-Сп</i>
2422	<i>С.см. Ан+Бт</i>	"	500	0,6	<i>Ан+Бт+Грос-Сп</i>
2423	<i>Х.см. Мп-Акс</i>	"	500	0,63	<i>Ан+Бт+Грос-Сп</i>
2422	<i>С.см. Ан+Бт</i>	"	500	0,8	<i>Ан+Бт+Грос-Сп</i>
2422	<i>С.см. Ан+Бт</i>	"	500	1,0	<i>Ан+Бт+Грос-Сп</i>
2409	<i>Х.см. Мп-Акс</i>	Fe ₃ O ₄ -5Fe	500	1,5	<i>Мп-Акс+Ан+Бт</i>
2409	<i>Х.см. Мп-Акс</i>	Fe ₃ O ₄ -5Fe	500	2,0	<i>Мп-Акс+Ан+Бт</i>
2409	<i>Х.см. Мп-Акс</i>	Fe ₃ O ₄ -5Fe	500	2,5	<i>Мп-Акс+Ан+Бт</i>
2409	<i>Х.см. Мп-Акс</i>	Fe ₃ O ₄ -5Fe	500	2,75	<i>Мп-Акс+Ан+Бт</i>
2236	Стекло Мп-Акс	NiO-Ni	510	0,2	<i>Ан, Бт, Грос-Сп</i>
2236	Стекло Мп-Акс	NiO-Ni	510	0,8	<i>Ан, Бт, Грос-Сп</i>
2236	Стекло Мп-Акс	NiO-Ni	510	1,0	<i>Ан, Бт, Грос-Сп</i>
2431	<i>С.см. Мп-Акс+Ан+Бт</i>	Fe ₃ O ₄ -4Fe	510	1,8	<i>Мп-Акс, Ан, Бт</i>
2431	<i>С.см. Мп-Акс+Ан+Бт</i>	Fe ₃ O ₄ -4Fe	510	2,0	<i>Мп-Акс, Ан, Бт</i>
2431	<i>С.см. Мп-Акс+Ан+Бт</i>	Fe ₃ O ₄ -4Fe	510	2,2	<i>Мп-Акс, Ан, Бт</i>
2431	<i>С.см. Мп-Акс+Ан+Бт</i>	Fe ₃ O ₄ -4Fe	510	2,4	<i>Мп-Акс, Ан, Бт</i>
2431	<i>С.см. Мп-Акс+Ан+Бт</i>	Fe ₃ O ₄ -4Fe	510	2,6	<i>Мп-Акс, Ан, Бт</i>
2432	<i>С.см. Мп-Акс+Ан+Бт</i>	Fe ₃ O ₄ -4Fe	510	3,0	<i>Мп-Акс, Ан, Бт</i>
2432	<i>С.см. Мп-Акс+Ан+Бт</i>	Fe ₃ O ₄ -4Fe	510	3,2	<i>Мп-Акс, Ан, Бт</i>
2432	<i>С.см. Мп-Акс+Ан+Бт</i>	Fe ₃ O ₄ -4Fe	510	3,4	<i>Мп-Акс, Ан, Бт</i>
2432	<i>С.см. Мп-Акс+Ан+Бт</i>	Fe ₃ O ₄ -4Fe	510	3,6	<i>Мп-Акс, Ан, Бт</i>
2432	<i>С.см. Мп-Акс+Ан+Бт</i>	Fe ₃ O ₄ -4Fe	510	3,8	<i>Мп-Акс, Ан, Бт</i>
2414	<i>Х.см. Мп-Акс</i>	NiO-4Ni	520	1,6	<i>Ан, Грос-Сп, Бт</i>
2414	<i>Х.см. Мп-Акс</i>	NiO-4Ni	520	2,0	<i>Ан, Грос-Сп, Бт</i>
2414	<i>Х.см. Мп-Акс</i>	NiO-4Ni	520	2,4	<i>Ан, Грос-Сп, Бт</i>
2415	<i>Х.см. Мп-Акс</i>	NiO-4Ni	520	2,8	<i>Ан, Грос-Сп, Род, Дб</i>
2415	<i>Х.см. Мп-Акс</i>	NiO-4Ni	520	3,2	<i>Ан, Грос-Сп, Род, Дб</i>
2239	Стекло Мп-Акс	NiO-4Ni	530	0,2	<i>Ан, Бт, Грос-Сп</i>
2239	Стекло Мп-Акс	NiO-4Ni	530	0,8	<i>Ан, Бт, Грос-Сп</i>
2239	Стекло Мп-Акс	NiO-4Ni	530	1,0	<i>Ан, Бт, Грос-Сп</i>
2239	Стекло Мп-Акс	NiO-4Ni	530	3,0	<i>Ан, Бт, Грос-Сп</i>
2272	Стекло Мп-Акс	NiO-4Ni	550	1,0	<i>Ан, Грос-Сп, Род, Дб</i>
2272	Стекло Мп-Акс	NiO-4Ni	550	2,0	<i>Ан, Грос-Сп, Род, Дб</i>
2272	Стекло Мп-Акс	NiO-4Ni	550	3,0	<i>Ан, Грос-Сп, Род, Дб</i>
2272	Стекло Мп-Акс	NiO-4Ni	550	4,0	<i>Ан, Грос-Сп, Род, Дб</i>

езде $\pm 0,002$. Главные пики межплоскостных расстояний синтезированного аксинита (пр. 4501, 4676, см. табл. 2, ан. 3, 4): 3,14–2,80–3,44. Аксиниты в продуктах опытов сравнительно тесно ассоциируют с бустамитом, при больших концентрациях бора – с данбуритом и дюмортьеритом.

Анортит $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ присутствует практически в продуктах всех опытов. Он находится в виде отдельных призматических и таблитчатых зерен размером до 0,1 мм и их двойных и тройных сростков, а также в виде мелкозернистых скоплений мелких округлых радиально-лучистых агрегатов. Нередко наблюдается двойниковое строение. Минерал прозрачный, бесцветный, переполнен не определенными мельчайшими включениями. Двупреломление 0,010–0,012, показатели преломления: $n_o = 1,590$; $n_p = 1,580$. Главные линии анортита на дифрактограммах: 3,18–2,49–4,02–2,94–2,14–3,76–3,60. При 350°С и ниже вместе с анортитом присутствует замещающий его вайрацит $\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$.

• $2\text{H}_2\text{O}$ — минерал группы цеолитов, кальциевый аналог анальцима. Он определен в основном по дифрактограммам (3,39–5,57–3,42) и по оптическим свойствам.

Бустамит $\text{Ca}_3\text{Mn}_3(\text{Si}_3\text{O}_9)_2$ образуется из химической смеси манганаксинита совместно с анортитом при температуре 360–510°С и при сравнительно низких концентрациях бора. Он образуется в виде пирамидальных призм, табличек, волокон и их агрегатов. Иногда наблюдается двойниковое строение. Минерал бесцветен или слабо плеохроичен, удлинение положительное. Показатели преломления, определенные в иммерсионных жидкостях: $n_g = 1,697$; $n_m = 1,691$; $n_p = 1,682$; везде $\pm 0,002$; двупреломление 0,014–0,016. Основные линии на дифрактограммах: 2,87–2,97–1,70–3,67.

Гранат спессартин-гроссулярового состава $\text{Ca}_2\text{MnAl}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ получен при температуре 480°С и больше в виде бесцветных, мелких, изометричных зерен и их скоплений. Гранат преимущественно изотропен, в некоторых случаях наблюдается зональное строение, причем отдельные зоны анизотропны. По значению показателя преломления (1,75) и главной линии межплоскостных расстояний (2,63) полученный гранат больше подходит к составу, сложенному на 1/3 из спессартина и на 2/3 из гроссуляра — $\text{Ca}_2\text{MnAl}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$. Таким образом, состав граната на треугольной схеме Al–Ca–Mn (см. рис. 2) практически попадает в точку состава манганаксинита, отличаясь от последнего, помимо V_2O_5 и H_2O , также несколько пониженным содержанием кремнезема. При отсутствии бора ассоциация анортита с бустамитом, таким образом, сменяется при повышении температуры гранатом соответствующего состава.

В результате проведенных исследований установлено, что манганаксинит в системе $\text{CaSiO}_3\text{--Al}_2\text{SiO}_5\text{--MnSiO}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--H}_2\text{O}$ в условиях $P_{0,6\text{ш}} = 1000$ атм устойчив в температурном интервале 360–520°С при концентрации H_3BO_3 0,1–2,0 моль (в зависимости от температуры) в условиях давления кислорода, создаваемого буферами NiO–Ni и $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Fe}$.

Сходство парагенезисов природного и экспериментального манганаксинитов позволяет перенести результаты экспериментальных исследований на природные условия. Выявление условий образования манганаксинита важно в понимании режима оруденения В, Pb, Zn, Cu, Sn, Mn, пространственно и генетически с ним связанного. Наличие аксинитовой минерализации может служить в этом отношении поисковым признаком на перечисленные полезные ископаемые.

ЛИТЕРАТУРА

1. Барсанов Г.П. О изоморфном ряде аксинита и новом минеральном виде севергинита. — Тр. Минерал. музея АН СССР, 1951, вып. 3, с. 10–18.
2. Гетлинг Р.Б. Аксинит из месторождения Кызыл-Эспе. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1965, ч. 94, вып. 5, с. 607–612.
3. Каюпова М.М. Силикаты марганца из месторождений Джумарт и Камыс в Центральном Казахстане. — Изв. АН КазССР. Сер. геол., 1961, вып. 2, с. 45–62.
4. Куршакова Л.Д. Об изоморфизме в группе аксинита. — Геология и геофизика, 1967, № 1, с. 118–123.
5. Куршакова Л.Д. Экспериментальное изучение реакции геденбергит+воластонит=андрадит+кварц. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1970, вып. 2, с. 99–115.
6. Куршакова Л.Д. Устойчивость природного аксинита в зависимости от температуры и давления кислорода. — В кн.: Тезисы докл. на IX Всесоюз. совещ. по экспериментальной и технической минералогии и петрографии. Иркутск, 1973, с. 208–209.
7. Куршакова Л.Д. Физико-химические условия образования скарно-боросиликатных месторождений. М.: Наука, 1976. 274 с.
8. Куршакова Л.Д. Условия гидротермального синтеза Fe-аксинита. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1980, вып. 9, с. 52–61.
9. Некрасов И.Я., Каширцева Г.А. Условия гидротермального синтеза оловосодержащего аксинита. — Докл. АН СССР, 1975, 222, № 2, с. 440–443.
10. Отроценко В.Д. Аксиниты из скарнов Средней Азии. — Тр. САИГИМС, 1966, вып. 7, с. 31–36.
11. Отроценко В.Д. Условия нахождения и особенности химического состава аксинитов Средней Азии. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. 2-я сер., 1971, ч. 10, вып. 4.
12. Eugster H.P. Heterogeneous reaction involving oxidation and reduction at high pressures and temperatures. — J. Chem. Phys., 1957, 26, N 1–6.
13. French B.M., Faney Y.J. Manganaxinite from the Mesabi, Range, Minnesota. — Amer. Miner., 1972, 57, N 5/6, p. 989–992.
14. Penca A.M. Ricerche cristallografiche ottiche chimiche sulla axinite di monte pu (Liguria). — Doriana, 1964, 4, N 152, p. 1–9.

Mg—Fe РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МЕЖДУ СОСУЩЕСТВУЮЩИМИ КЛИНОПИРОКСЕНАМИ И АМФИБОЛАМИ. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

Клинопироксен (*Cr*)-амфиболовый (*Am*) парагенезис широко распространен в магматических и метаморфических породах, в связи с чем обменное равновесие $Cr_{Mg} + Am_{Fe} \rightleftharpoons Cr_{Fe} + Am_{Mg}$ неоднократно рассматривалось в зависимости от температуры. А.А. Глаголев [1] первым показал, что с увеличением температуры Mg перераспределяется из *Am* в *Cr*. Позднее К. Онуки [12] на основании анализа восьми пар *Cr* и *Am* из изверженных и 15 пар из метаморфических пород предположил, что распределение Fe и Mg между *Am* и *Cr* близко к идеальному. Л.Л. Перчук [5, 6], рассмотрев свыше 100 пар сосуществующих *Am* и *Cr* из различного типа пород, пришел к более обоснованному выводу о неидеальном распределении Fe и Mg между *Am* и *Cr*.

На диаграмме фазового соответствия Л.Л. Перчука [6] объединены разные типы амфиболов, включая и глаукофаны, ассоциирующие с натриевыми пироксенами. Поэтому для однозначной интерпретации температурной зависимости коэффициента распределения Mg (K_D^{Mg}) необходимо исключить неопределенность, связанную с возможной зависимостью K_D^{Mg} от изменения составов твердых растворов *Cr* и *Am*. Отделение влияния вещественного состава от влияния температуры и давления является важной задачей метаморфической петрологии. Для экспериментального изучения обменного равновесия были выбраны наиболее распространенные составы метаморфических пироксенов и амфиболов. *Am* представляют собой изоморфную смесь тремолитового, чермакитового и паргаситового миналов, а клинопироксены — диопсидового, геденбергитового и незначительную примесь (до 0,2) жадеитового миналов.

Экспериментальная проверка *Cr*-*Am* геотермометра на конкретных составах фаз особенно необходима в связи с тем, что в настоящее время ряд исследователей относятся скептически к его возможностям из-за сложного состава амфиболов и пироксенов, наличия в них дефектного изоморфизма и значительного отклонения от идеальности твердых растворов [2].

ТЕХНИКА И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Данное обменное равновесие было изучено на синтезированных образцах смеси *Cr* и *Am*. Попытка синтеза амфиболов и пироксенов из гелей заданного состава оказалась неудачной из-за неполной раскristаллизации смесей, слишком мелких размеров кристаллов (< 5 нм) и загрязнения продуктов опытов посторонними примесями. По-видимому, массовое образование центров кристаллизации в реакционноспособном геле ведет к высоким затратам энергии зародышевания за счет сокращения энергии роста кристаллов. Синтез *Cr* и *Am* из стехиометрической смеси окислов также не дал положительных результатов в связи со слабой степенью раскristаллизации при температурах ниже 700°С. В результате была использована методика синтеза этой пары из низкотемпературной полиминеральной ассоциации хлорит + эпидот + альбит + кальцит + кварц с затравками *Cr* и *Am* варьирующего состава (табл. 1) в диапазоне температур и давлений, соответствующих полю устойчивости *Cr*-*Am* ассоциации [7]. При температурах > 450°С исходная ассоциация метастабильна и переходит при нагревании в *Cr*-*Am* ассоциацию. Чем более метастабильны фазы, тем скорее они растворяются, в первую очередь исчезает хлорит, который всегда отсутствует в продуктах опытов. Поскольку энергия частично расходуется на растворение метастабильных фаз, то энергия образования зародышей несколько уменьшается, что ведет к сокращению числа центров кристаллизации. Размер кристаллов определяется областью питания, и уменьшение числа зародышей ведет к увеличению области питания дискретных зерен и укрупнению их размеров [9]. Постепенное растворение метастабильных фаз также способствует увеличению области питания. Таким путем удалось получить достаточно крупные длиннопризматические кристаллы *Cr* и *Am* — до 300 нм в длину и 5–10 нм в поперечнике.

Таблица 1

Химический состав (в вес.%) исходных смесей, амфиболов и пироксенов

Компоненты	C ₁	A ₁	A ₂	B ₁	A ₃	A ₅	A ₆
SiO ₂	48,99	50,2	44,1	43	42	33,4	45,7
Al ₂ O ₃	16,33	15,2	13,2	16,1	12,13	9,91	13,2
MgO	11,50	8,13	7,2	5,0	6,5	5,4	2,34
FeO	3,68	8,3	18,8	16,1	26,8	38,42	22,9
CaO	18,95	18,0	16,0	18,7	13,3	12,2	14,6
Na ₂ O	0,46	0,43	0,40	0,47	0,41	0,37	0,46
Сумма	99,91	100,26	99,70	99,37	99,14	99,70	99,20
Mg/(Mg + Fe), мол.%	84,8	64,6	40,6	33,2	24,6	20,3	15,4

Примечание. C₁—A₆ — индексы исходных полиминеральных смесей.

Таблица 1 (окончание)

Компоненты	Am ₁₀₀	Am ₈₅₋₈₈	Am ₇₅₋₇₇	Cr ₁₀₀	Cr ₈₅₋₈₈	Cr ₅₋₁₀
SiO ₂	47,14	58,12	43,87	54,97	53,53	48,61
Al ₂ O ₃	10,79	1,86	15,10	0,85	1,80	0,9
MgO	24,49	22,02	10,21	20,41	18,24	1,9
FeO	—	5,44	14,82	0,49	4,37	26,0
CaO	11,86	12,09	10,83	22,07	22,34	22,42
Na ₂ O	3,80	—	3,25	0,37	—	0,71
Сумма	98,08	99,53	98,08	99,16	100,28	100,54
Mg/(Mg + Fe), мол.%	100	88,0	56,6	100	88,0	5-10

Валовой состав исходной полиминеральной смеси по соотношению Ca:Al:(Mg + Fe) варьировал в весьма ограниченных пределах, в то время как относительная магнезиальность менялась в широком диапазоне (см. табл. 1). Величина навески составляла 25—30 мг. Синтез осуществлялся в растворе 1 M NaCl (60 мг). Для синтеза использовались Pt ампулы диаметром 4 мм с толщиной стенки 0,2 мм. Длительность опытов в зависимости от температуры составляла 7—14 дней.

Кроме того, для изотерм 800, 700 и 600°С проведены контрольные опыты методом перекристаллизации исходных Am (15 мг) и Cr (2 мг) переменной магнезиальности, составы их приведены в табл. 1. За исключением крайних Mg составов использованы природные образцы Am и Cr, так как синтезированные кристаллы не обладали композиционной однородностью. Эта методика подробно описана в работах И.В. Лаврентьевой и Л.Л. Перчука [4] и В.И. Фонарева и А.А. Графчикова [10]. Результаты этих опытов не противоречат данным опытов по синтезу из низкотемпературной ассоциации. Недостатками этого метода по сравнению с последним являются мелкий размер зерен новообразованных Cr и Am, низкая скорость разложения и растворения исходных составов Cr и Am и как следствие обилие в продуктах опытов стартовых зерен, затрудняющих поиск растущих кристаллов и требующих дополнительных нерациональных затрат времени микронзондового анализа.

Опыты проводили в обычной гидротермальной аппаратуре на экзоклавных установках типа УВД-10000. При регулировании температуры использованы высокоточные регуляторы системы ВРТ-3 с точностью ± 1°. Температуру регистрировали с помощью электронных потенциометров марки ЭПП-0,9М и КСП-4 (точность ± 5°). Давление измеряли трубчатыми манометрами марки СВ с точностью ± 25 кг/см². Фугитивность кислорода поддерживали на уровне никель-бунзенитового буфера.

Важнейшее значение для получения достаточно точного геотермометра имеет оценка

состава фаз в продуктах опытов. Определение химического состава фаз проводили на микроанализаторе "Camebax" с использованием Si (Li) энергодисперсионного спектрометра с энергетическим разрешением 170 эВ на линии K_{α} Mn. Применение полупроводникового спектрометра при проведении локального количественного рентгеноспектрального анализа (ЛРСА) позволило регистрировать одновременно весь спектр возбуждаемого объема вещества и определить элементный состав, начиная с Na. Проведение полного анализа в одной локальной точке значительно повысило производительность микронзонда и дало возможность набрать необходимый статистический материал. Область генерации характеристического рентгеновского излучения (анализируемая область), возникающая в массивном образце для элементов от Na до Fe при энергии возбуждающих электронов 15 кВ и диаметре зонда менее 0,3 мкм, составляет 1,5–2,5 мкм. Применение режима растрового электронного микроскопа позволило изучать поверхность образца в отраженных и вторичных электронах, различать границы минеральных зерен, определять линейные размеры, а также проводить точную настройку зонда на исследуемый участок образца. Для получения корректных результатов анализировали кристаллы, расположенные изолированно друг от друга на расстоянии не менее 10 мкм. При анализе использованы эталоны: на Na – альбит, Mg – MgO и голубой диопсид, Al – Al_2O_3 , K-санидин, Са-андрадит, Fe – оливин. Чувствительность анализа 0,02–0,2 абс.%, $\pm (1-3,0)$ отн.% при содержаниях элементов более 2–3 абс.%. Точность оценки X_{Mg} составляет $\pm (0,01-0,02)$.

Количество анализируемых точек варьировало в каждом образце в зависимости от степени однородности составов Cr и Am от 30 до 100. Наибольшее число определений выполнено в образцах с соизмеримым количеством дискретных зерен Cr и Am , что впоследствии позволило построить на их основе опорные гистограммы. Для характеристики композиционной однородности отдельных зерен в достаточно крупных кристаллах Am и Cr проводилось до пяти измерений состава.

Для фазового анализа продуктов опытов был использован рентгеновский анализ на аппарате ДРОН-1. Характерно, что состав фаз в продуктах опытов практически был стабильным: $Cr + Am +$ плагиоклаз \pm кальцит \pm кварц \pm эпидот, меняясь лишь количественное соотношение Cr и Am , нередко с явным преобладанием той или иной фазы. Также для общей характеристики исследуемых образцов по крупности зерен, по их однородности и характеру расположения затравки в кристаллах непременно проводилось исследование продуктов опытов в иммерсионных жидкостях под микроскопом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Распределение Fe и Mg между Cr и Am изучено на изотермах 800, 700, 650, 600 и 550°С при давлении 2, 4 и 6 кбар. Максимальное число опытов проведено при 700 и 600°С. Определение равновесных составов и выбор сопряженных пар ассоциирующих Cr и Am связано с большими трудностями из-за неоднородности их составов в продуктах опытов. Ни в одном из выполненных 90 опытов не удалось достичь полной композиционной однородности составов, несмотря на увеличение длительности опытов и проведение в ряде случаев повторной перекристаллизации продуктов опытов в аналогичных условиях. На рис. 1 и в табл. 2–6 отражены довольно широкие спектры составов амфиболов и пироксенов в продуктах опытов. В большинстве случаев, за исключением крайних железистых и магниевых составов, спектр составов Cr всегда смещен в более Mg область по сравнению с Am , что уже само по себе подтверждает справедливость выводов, полученных ранее на природных объектах, о перераспределении Mg из Am в Cr .

Результаты каждого опыта представлялись в виде гистограмм, на которых был показан спектр составов Cr и Am в виде набора пиков средних значений магниезильности для каждого интервала составов, сгруппированных с шагом по X_{Mg} от 2 до 5 мол.%. Приведенные гистограммы (см. рис. 1, а–е) отражают мозаичный характер равновесия: сопряженность составов Cr и Am в широком диапазоне магниезильности и дискретное смещение их в процессе кристаллизации.

Как правило, анализ многих крупных зерен показывает, что кристаллизация Cr и Am начинается с наиболее Fe составов, обычно нарастающих на затравки и сменяющихся к краям зерен более Mg составами. Конкретные примеры этого даны ниже при описании изотерм. Наибольшее количество кристаллов амфиболов и пироксенов чаще всего

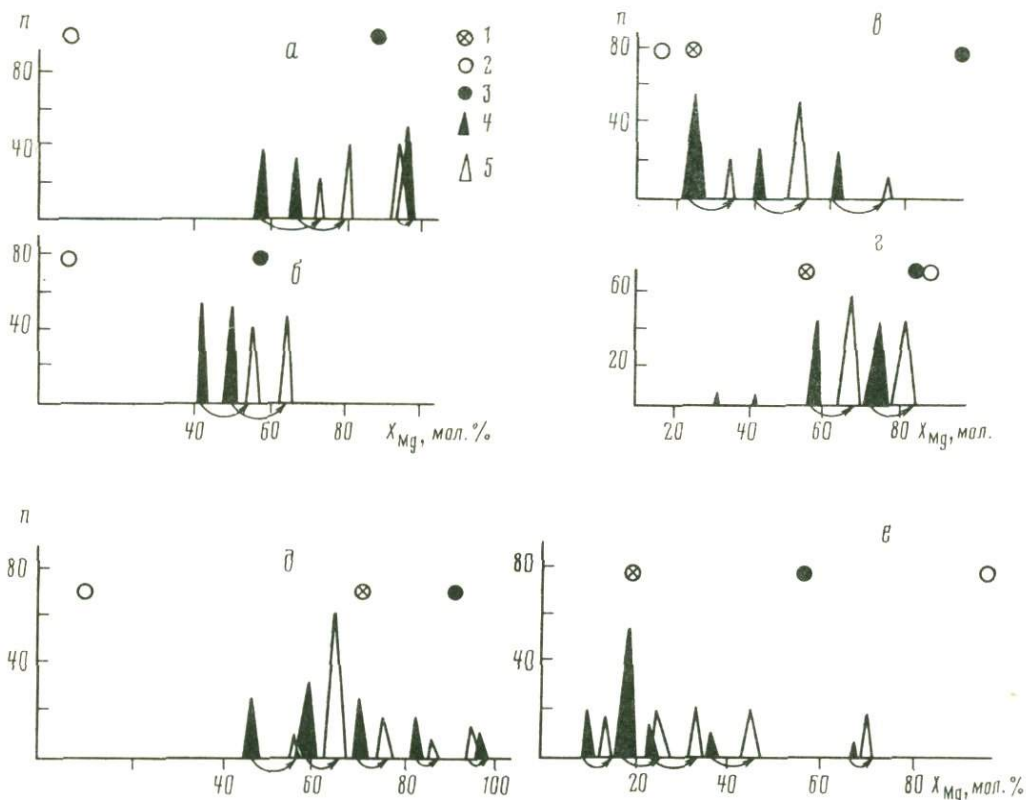


Рис. 1. Гистограммы сопряженных составов *Cr* и *Am* по данным опорных экспериментов (n — относительное число замеров, %)

a, б — оп. 908 и 909 при 800°C по перекристаллизации исходных *Cr-Am* составов; *в, г* — оп. 848 и 864 на изотерме 700°C по синтезу *Cr-Am* пар из полиминеральной низкотемпературной ассоциации; *д* — оп. 795 при 650°C , то же; *е* — оп. 884 при 600°C , то же; 1 — валовая магнезиальность исходной смеси, мол.%; 2 — магнезиальность исходного *Cr*; 3 — магнезиальность исходного *Am*; 4 — спектры амфиболов; 5 — спектры клинопироксенов

имеет состав, близкий к валовому составу исходной смеси (по магнезиальности). В хорошо образованных кристаллах *Cr* (≥ 50 нм) при локальном микроанализе хорошо видно уменьшение содержания Fe вдоль удлинения от базального пинакоида (001) по направлению к грани роста (111). Такая неоднородность зерен является следствием изменения состава исходной смеси в результате инконгруэнтного растворения Fe и Mg: скорость растворения Fe значительно превосходит скорость растворения Mg, и отношение Fe/Mg в растворе всегда выше такового в твердой навеске, причем его величина резко возрастает (более чем в 10 раз) с ростом температуры [8]. Мелкие кристаллы (≤ 10 нм) имеют обычно однородный состав, хотя дискретные зерна могут значительно отличаться по магнезиальности, фиксируя тем самым разные ступени мозаичного равновесия. Таким образом, крупные кристаллы отражают кинетику процесса кристаллизации и дают более полное представление о характере смещения сопряженных составов в результате изменения состава системы. В ходе кристаллизации составы *Cr* и *Am* сдвигаются в более Mg область в соответствии с известным правилом ступеней Оствальда, согласно которому метастабильные фазы переходят в стабильные не сразу, а через промежуточные ступени метастабильных форм. Кинетическая сущность правила ступеней Оствальда в данном случае сводится к тому, что образуются те возможные составы, энергия образования зародышей которых ниже, а соответственно скорость кристаллизации выше. Таким преимуществом обладают более Fe составы *Cr* и *Am* из возможных для данного состава смеси по сравнению с Mg, кристаллизация которых требует больших энергетических затрат. Отсюда составы *Cr* и *Am*, наиболее удаленные от

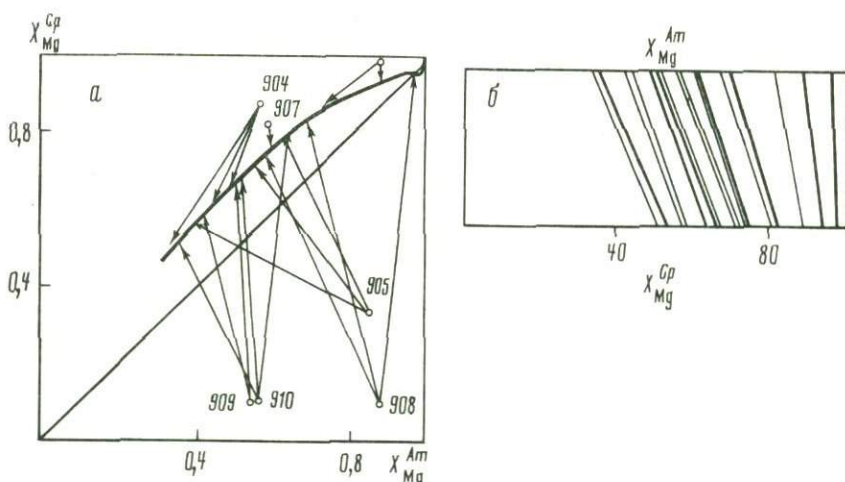


Рис. 2. Диаграммы фазового соответствия между Cr и Am для изотермы $800^{\circ}C$
 а — достижение равновесного соотношения между X_{Mg}^{Cr} и X_{Mg}^{Am} ; б — диаграмма проективного соответствия (жирными линиями даны результирующие равновесные пары каждого опыта)

исходного в сторону повышения магнезиальности, следует считать наиболее приближенными к равновесному.

Для контроля равновесности сосуществующих Cr и Am построены диаграммы фазового соответствия, на которых положение изотерм устанавливается путем подхода с двух сторон по магнезиальности. Сопряженные составы определены с помощью гистограмм и диаграмм проективного соответствия (см. рис. 2—6). Использование пар мозаичного смещенного равновесия наряду с конечными равновесными помогает набрать большее число точек для статистического анализа. Этот метод был использован ранее при изучении И.В. Лаврентьевой и Л.Л. Перчуком биотит-гранатовых равновесий [4]. Контроль полученных равновесных составов осуществляли сопоставлением результатов опытов по синтезу и разложению исходных Cr и Am , а также проведением повторных опытов по перекристаллизации. В последних иногда удается фиксировать увеличение количества зерен равновесного состава и сокращение числа кристаллов промежуточного состава. Однако не все опыты по перекристаллизации продуктов опытов давали желаемый эффект.

Изотерма $800^{\circ}C$ была построена по результатам восьми опытов, выполненных в газовых установках высокого давления при $P_{фл} = 6$ кбар (табл. 2). Длительность опытов составляла 6 дней. В четырех опытах использован синтез Cr и Am из низкотемпературной полиминеральной ассоциации и в следующих четырех — метод разложения исходной Cr - Am ассоциации при избытке кварца. При этом были получены спектры составов в интервале по X_{Mg} для Am — от 0,33 до 0,97 и для Cr — от 0,5 до 0,95 (рис. 2, а, б). Более железистые составы не были обнаружены даже в опытах с исходной смесью, имеющей самую высокую относительную железистость (85 мол.%). В продуктах оп. 909 и 910 (см. табл. 2) наряду с амфиболами и пироксенами присутствует большое количество зерен рудного минерала, что свидетельствует об избытке железа в системе. Во всех опытах получено несколько сопряженных пар локального равновесия, удовлетворительно согласующихся друг с другом. В области крайних Mg составов ($X_{Mg} \approx 0,95$) намечается слабый перегиб изотермы (см. рис. 2, а).

При $800^{\circ}C$ в отличие от более низких температур растет больше однородных по составу кристаллов. В отдельных крупных зернах отмечается неоднородность двоякого рода: при образовании Cr и Am на затравках составы сменяются зонально, например Cr_{63} в центре зерен окаймлен Cr_{79} , Am_{50} с одного конца сменяется Am_{91} , а с другого — Am_{98} , Am_{42} окаймлен с одной стороны Am_{50} , с другой — Am_{61} , образуя тем самым несимметричную зональность. Характерно, что состав затравок в ходе опытов остается неизменным, границы между ними и новообразованиями резкие: исходные составы как бы консервируются, обрастая новообразованными зонами. Подобная динамика кристал-

Таблица 2

Результаты опытов по определению составов сосуществующих Cr и Am при $800^{\circ}C$

№ опыта	Mg/(Mg + Fe) исходной смеси, мол. %	Состав исход- ных фаз, мол. %	Спектр сос- тавов Am	n^*	Спектр сос- тавов Cr	n	X_{Mg}^{Am}	X_{Mg}^{Cr}	K_{D}^{Mg}
903	64,6	Cr_{100} Am_{82}	36–88	26	36–94	34	55 88	71 93,5	2,003 1,962
904	35	Cr_{88} Am_{57}	32–48	34	50–63	26	33 43 48	50 58 63	2,030 1,831 1,845
905	25	Cr_{34} Am_{57}	35–62	16	38–85	38	41,5 55 65	57 72 80,5	1,869 2,104 2,18
907	65	Cr_{82} Am_{57}	58–95	19	74–82	15	60	74	1,897
908	65	Cr_{10} Am_{88}	59–98	40	74–95	30	59 68,7 96,5	74,1 81,5 95,5	1,988 2,007 0,88
909	15	Cr_{10} Am_{57}	42–62	18	54–67	39	42,5 50	57,5 65,8	1,93 1,924
910	15	Cr_{10} Am_{57}	33–65	32	53–84	36	35 51	53,5 66,2	2,137 1,982

* n – число замеров.

Таблица 3

Результаты опытов по определению составов сосуществующих Cr и Am на изотерме $700^{\circ}C$

№ опыта	Mg/(Mg + Fe) исходной смеси, мол. %	Состав исход- ных фаз, мол. %	Спектр сос- тавов Am	n	Спектр сос- тавов Cr	n	X_{Mg}^{Am}	X_{Mg}^{Cr}	K_{D}^{Mg}
837	65	Am_{57} Cr_{88}	62–85	22	72–92	24	60 85	71 90	1,632 1,667
849	65	Am_{57} Cr_{100}	48–96	22	62–94	52	49,5 62,5 96	63 73,1 94	1,736 1,63 0,78
860	24,6	Am_{57} Cr_{10}	22–33,5	26	36–49	17	26 33,5	37 47	1,670 1,78
861	53	Am_{100} Cr_{10}	33–50	14	42–61,8	18	33,5 48,5	43,8 61,6	1,747 1,703
868	84	Am_{100} Cr_{88}	70–88	21	76–93	14	78,5 88	87 92	1,833 1,568
862	41	Am_{100} Cr_{10}	15–69	36	28–80	55	28 43,5 52 68,5	41 57 64,8 78	1,788 1,722 1,699 1,630
864	55	Am_{88} Cr_{88}	56–74	29	62–84	13	56 72	68 82	1,670 1,77
896	85	Am_{82} Cr_{88}	55–90	17	54–97	41	55 90	68,8 92	1,644 1,43
901	65	Am_{57} Cr_{88}	34–97	22	87–95	26	96	94,5	0,716

Таблица 4

Результаты опытов по определению составов сосуществующих Am и Cr на изотерме $650^\circ C$

№ опыта	Mg/(Mg + Fe) исходной смеси, мол. %	Состав исходных фаз, мол. %	Спектр составов Am	n	Спектр составов Cr	n	X_{Mg}^{Am}	X_{Mg}^{Cr}	K_D^{Mg}
836	25	Am_{100} Cr_{10}	26–25,8	20	38,2–75,3	28	26,5	33,7	1,410
							42,5	50	1,353
							65,8	75,3	1,584
835	40	Am_{100} Cr_{85}	36–86	26	47–91	31	39	47,5	1,415
							43	51	1,380
							47,5	58	1,526
							87	90,5	1,423
833	65	Am_{100} Cr_{88}	62–99	15	67–97	27	63,5	70,5	1,374
							78,5	83	1,337
							90,5	91,5	1,130
							98,5	96	0,365
832	80	Am_{88} Cr_{100}	65–99	20	83–98	32	82	85	1,244
							92	91,5	0,936
							98	96	0,490
795	80	Am_{88} Cr_{10}	45–98	23	56–95	33	46,5	55,7	1,378
							57	66	1,464
							70	76,1	1,364
							82,5	85,4	1,241
							96,5	93	0,482
796	80	Am_{57} Cr_{10}	55–99	26	58–99	42	62,5	70,5	1,406
							99	96,5	0,278

лизации может служить объяснением существования неравновесных составов природных амфиболов и пироксенов, нередко описываемых в литературе. При отсутствии в кристаллах затравок (центры кристаллизации возникли в растворе) зональность развития в одном направлении: $Am_{38} \rightarrow Am_{46}$, $Cr_{59} \rightarrow Cr_{74}$, $Cr_{56} \rightarrow Cr_{65}$ и т.д. При $800^\circ C$ зафиксированы более часто встречающиеся сростки амфиболов и пироксенов: $Cr_{62}Am_{49}$, $Cr_{53}Am_{35}$, $Cr_{53}Am_{36}$, $Cr_{80}Am_{62}$ и т.д., которые также можно использовать для выбора сопряженных составов.

Во всех опытах при данных P - T параметрах независимо от состава исходной смеси присутствует стекло в виде идеальной формы глобулей различного диаметра. При частичном выплавлении лейкократовой части системы во всех опытах образуется стекло удивительно выдержанного ультракислого состава (в вес. %): SiO_2 – 74,8–79,5; Al_2O_3 – 15,7–19,8; CaO – 2,63–4,50; MgO – 0,16–0,82; FeO – 0,04–0,3; Na_2O – 2,44–3,82; K_2O – 0,21–0,87, что свидетельствует о достижении равновесия в продуктах опытов между стеклом и Cr - Am меланосомой. Поскольку стекло практически лишено Fe и Mg, то его присутствие не могло сказаться на константе распределения Fe и Mg между Cr и Am .

Изотерма $700^\circ C$. При температуре $700^\circ C$ наибольшее количество опытов проведено при давлении 4 кбар; в связи с необходимостью оценки влияния давления на обменное равновесие шесть опытов выполнено при 6 кбар. Результаты опорных опытов отражены в табл. 3 и на рис. 3, а, б. Как при $800^\circ C$, здесь более Mg составы нарастают на более Fe: Cr_{93} на Cr_{85} , Cr_{66} на Cr_{45} , Am_{55} на Am_{26} , Am_{86} на Am_{60} , Am_{88} на Am_{74} и т.д. Гистограммы опытов, использованных в качестве опорных, приведены на рис. 1, в, г. На изотерме $700^\circ C$ в отличие от предыдущей получен более полный спектр составов: Cr_{28-98} , Am_{18-98} . Перегиб изотермы на рис. 3, а выражен уже достаточно четко в области $X_{Mg} \approx 0,92$.

Изотерма $650^\circ C$. Для ее построения выполнено 12 опытов при давлении 4 кбар, из них в табл. 4 приведены результаты шести опытов, которые были положены в основу диаграмм фазового и проективного соответствия (рис. 4, а, б). Ход кристаллизации и

Таблица 5

Результаты опытов по определению составов сосуществующих *Cr* и *Am* при 600°С

№ опыта	Mg/(Mg + Fe) исходной смеси, мол. %	Состав исход- ных фаз, мол. %	Спектр сос- тавов <i>Am</i>	<i>n</i>	Спектр сос- тавов <i>Cr</i>	<i>n</i>	X_{Mg}^{Am}	X_{Mg}^{Cr}	K_D^{Mg}
792	85	<i>Am</i> ₅₇ <i>Cr</i> ₁₀₀	56–81	14	64–81	28	81	81	1
807	85	<i>Am</i> ₅₇ <i>Cr</i> ₁₀₀	51–70	15	60–74	26	52 70	60 74	1,43 1,22
873	85	<i>Am</i> ₈₈ <i>Cr</i> ₁₀₀	72–95	19	64–92	22	72 95	74,8 92	1,15 0,70
874	85	<i>Am</i> ₈₈ <i>Cr</i> ₁₀	52–96	33	67–93	17	64,5 96	71 93	1,35 0,55
875	65	<i>Am</i> ₁₀₀ <i>Cr</i> ₈₈	28–98	17	59–94	30	73 97	78,6 93	1,36 0,61
876	33	<i>Am</i> ₁₀₀ <i>Cr</i> ₁₀	26–47	30	34–82	25	28 37 48	34,3 44,4 57	1,34 1,36 1,435
879	10	<i>Am</i> ₅₇ <i>Cr</i> ₁₀	4–40	17	5–18	21	6 10	8 13	1,36 1,43
881	15	<i>Am</i> ₅₇ <i>Cr</i> ₁₀	6–19	22	6–25	26	6 19	6,5 23	1,11 1,27
880	20	<i>Am</i> ₈₈ <i>Cr</i> ₈₅	5–58	24	5–63	29	5 16 58	5 22 63	1 1,48 1,23
882	20	<i>Am</i> ₈₈ <i>Cr</i> ₈₅	4–25	22	4–28	27	5 13 24	5 16 28	1 1,27 1,23
886	20	<i>Am</i> ₅₇ <i>Cr</i> ₁₀	7–27	16	11–64	20	8 16 22 28	11 20 26 35	1,27 1,31 1,25 1,38
878	20	<i>Am</i> ₁₀₀ <i>Cr</i> ₈₈	10–39	22	20–48	28	37	45,5	1,42
878 ^A	20	<i>Am</i> ₁₀₀ <i>Cr</i> ₈₈	22–39	31	29–47	29	37	46	1,45
883	33	<i>Am</i> ₅₇ <i>Cr</i> ₈₈	16–42,5	36	37–66	22	41 33	47 38,5	1,27 1,27
883 ^A	33	<i>Am</i> ₅₇ <i>Cr</i> ₈₈	46–76	17	50–80	25	76	79	1,19
895	65	<i>Am</i> ₅₇ <i>Cr</i> ₈₈	41–59	31	47–78	34	41	45,6	1,44
900	85	<i>Am</i> ₈₇ <i>Cr</i> ₁₀₀	63–99	26	77–96	44	72 99	76 95	1,23 0,91

характер неоднородности зерен аналогичны описанным выше. Точка экстремума на изотерме смещена в более Fe область до $X_{Mg} = 0,89$.

Изотерма 600°С. При температуре 600°С выполнено наибольшее число опытов (32) при давлении 2 и 4 кбар. Поскольку с понижением температуры мы приближаемся к нижней границе образования клинопироксенов, особенно в магнезиальной части составов [7], то для получения устойчивого количественного соотношения клинопироксенов

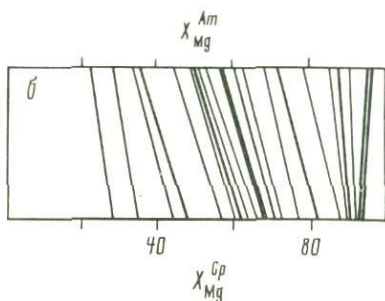
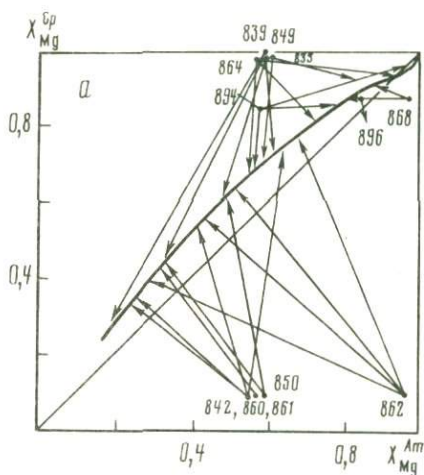


Рис. 3. Диаграммы фазового соответствия между *Sr* и *Am* для 700°С
Условные обозначения те же, что и на рис. 2

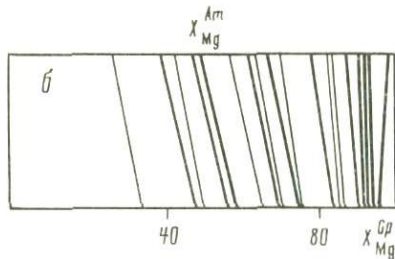
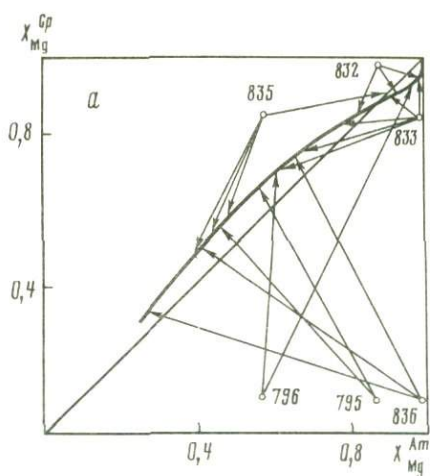


Рис. 4. Диаграммы фазового соответствия между *Sr* и *Am* для 650°С
Условные обозначения те же, что и на рис. 2

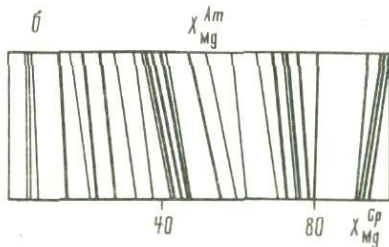
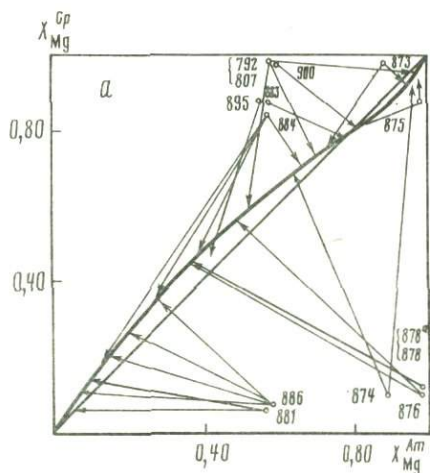


Рис. 5. Диаграммы фазового соответствия между *Sr* и *Am* для 600°С
Условные обозначения те же, что и на рис. 2

Таблица 6

Результаты опытов по определению составов сосуществующих *Cr* и *Am* при 550°С

№ опыта	Mg/(Fe + Mg) отношение смеси, мол.%	Состав исходных фаз, мол.%	Спектр составов <i>Am</i>	<i>n</i>	Спектр составов <i>Cr</i>	<i>n</i>	X_{Mg}^{Am}	X_{Mg}^{Cr}	K_D^{Mg}
888	64,6	<i>Am</i> ₁₀₀ <i>Cr</i> ₈₈	48–62	18	53–62	22	48	53	1,221
890	24,6	<i>Am</i> ₅₇ <i>Cr</i> ₈₈	13–30	27	24–32	14	24	26	1,111
892	20,3	<i>Am</i> ₅₇ <i>Cr</i> ₁₀	26–68	36	30–40	18	37	40	1,136
							28	31	1,154

и амфиболов всего спектра составов было необходимо понизить давление в опытах до 2 кбар. Результаты смежных опытов, выполненных при 2 и 4 кбар, не противоречат друг другу. В итоге удалось получить при 600°С полный спектр составов (*Cr*_{5–97}, *Am*_{5–98}) и набрать хорошую статистику для построения диаграмм фазового соответствия (табл. 5, рис. 5, а, б). Следует отметить, что в железистой части системы спектр составов синтезированных *Cr* и *Am* ограничен относительно узким интервалом (*Cr*_{5–18}, *Cr*_{5–25}, *Am*_{5–11}, *Am*_{6–18}), в то время как в опытах со смесями, имеющими магнезиальность, близкую к 50 мол.%, получен наиболее широкий спектр составов. Эта особенность кристаллизации отмечена при всех температурах. На рис. 5, а отчетливо видно выполаживание изотермы со смещением экстремальной точки до $X_{Mg} = 0,78$.

Изотерма 550°С. Для этой температуры *Cr* и *Am*, сосуществующие с *Am*, получены только в трех из шести опытов при давлении 2 кбар и в относительно узком интервале составов: *Cr*_{24–70}, *Am*_{21–68}. В оп. 891 с исходной смесью, имеющей низкое Mg/(Mg + Fe) отношение (0,15), были зафиксированы только *Cr* с узким спектром составов от $X_{Mg} = 0,59$ до 0,7 и значительное число выделений магнетита.

Сопряженные составы *Cr* и *Am* заметно сближаются по Mg/Fe отношению, а величина K_D становится близкой к 1, варьируя от 1,08 до 1,26 (табл. 6).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Равновесное распределение Fe и Mg между *Cr* и *Am* определяется константой распределения: $K_D = X_{Mg}^{Cr} (1 - X_{Mg}^{Am}) / (1 - X_{Mg}^{Cr}) \cdot X_{Mg}^{Am}$. Величина K_D в общем случае находится в сложной зависимости от ряда факторов: температуры, давления, степени идеальности твердых растворов и содержания третьего компонента [5, 6, 11]. Согласно Л.Л. Перчуку [6], влияние третьего компонента может быть выражено зависимостью

$$K_D^{Mg, Fe} = \exp \left(\frac{\Delta G^0 + \Delta G^E}{RT} - \ln K_D^c \right),$$

где $K_D^c = X_{Cr}^{Cr} / X_{Cr}^{Am}$ — коэффициент распределения третьего компонента между рассматриваемыми фазами. При относительно равном распределении третьего компонента между изученными фазами влияние его должно быть незначительно. Судя по литературным данным [2, 3], *Cr* и *Am* отличаются главным образом по относительной кальциевости. Катионами-примесями, согласно тем же источникам, в тех и других фазах являются Ti, Mn, Sr и K, причем в сосуществующих парах одного и того же метаморфического комплекса количественное распределение их представлено величинами одного и того же порядка. Следовательно, трудно ожидать ощутимого влияния их присутствия на установленные значения K_D .

Для того чтобы исключить влияние третьего компонента на температурную зависимость K_D^{Mg} , были синтезированы составы *Cr* и *Am* с весьма ограниченными пределами вариации всех остальных параметров состава, помимо магнезиальности. Для

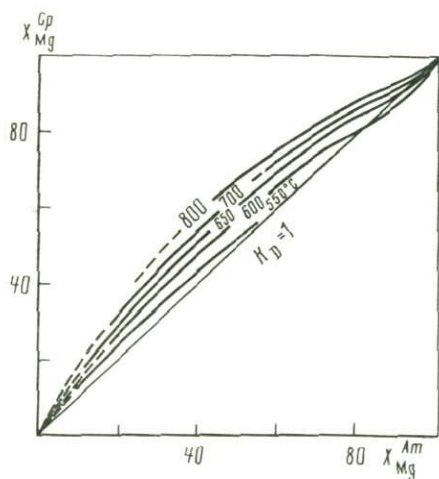


Рис. 6. Изотермы распределения Mg между амфиболами и клинопироксенами, выведенные на основании диаграмм рис. 2–5

контроля были рассчитаны коэффициенты корреляции (K_r) между $Mg/(Mg + Fe)$ отношением и содержанием отдельных компонентов в синтезированных Cr и Am . Для Cr по выборке из 137 микрондовых полных анализов были получены следующие величины $K_r = 0,0902, -0,269$ и $0,073$ для Si, Al и Na соответственно. Для Am по выборке из 117 анализов $K_r = 0,054, 0,07$ и $-0,298$ для Si, Al и Na соответственно (расчеты выполнены на ЭВМ "Наири"). Эти величины говорят об отсутствии сколько-нибудь значимых корреляций между магниальностью и содержанием главных компонентов в синтезированных амфиболах и пироксенах. Поэтому можно надеяться,

что нам удалось получить температурную зависимость K_D^{Mg} без наложения побочных эффектов влияния переменного содержания третьего компонента. Однако в природных парагенезисах наблюдаются весьма отчетливо связи между магниальностью Cr и Am и их относительной глиноземистостью, кальциевостью и натриевостью [2, 3, 10]. В этом аспекте интересно сравнение полученной экспериментально диаграммы фазового соответствия (рис. 6) с аналогичной диаграммой Л.Л. Перчука [6], выведенной для сравнительно широкого диапазона составов Cr и Am . При их сопоставлении видно, что в нашем случае полученные экспериментально изотермы более сближены, т. е. влияние температуры на величину K_D^{Mg} несколько ниже. На нашей диаграмме экстремальные точки смещены в более Mg область.

Результаты этого сопоставления подтверждают существующее представление о том, что чем выше степень неидеальности твердых растворов, тем больше влияют на величину K_D температура и давление [2, 6, 11]. В изученных нами Am практически отсутствует примесь эденитового и глаукофанового миналов, отсутствует калий, а в Cr ничтожна примесь эгиринового и жадеитового миналов. Обобщенные составы изученных Ca-Na амфиболов могут быть выражены формулой $Na_{0,16-0,67}Ca_{1,86-1,60} \cdot (Mg, Fe)_{4,9-5,2}Al_{0,2-1,8}Si_{7,9-6,3}O_{22}(OH)_2$, клинопироксенов — $Na_{0,0-0,07} \cdot Ca_{0,88-0,98}(Mg, Fe)_{0,0-1,1}Al_{0,07-0,27}Si_{1,86-1,97}O_6$. При использовании экспериментального геотермометра (см. рис. 6) следует помнить, что любые значительные отклонения составов Am и Cr от приведенных могут привести к ошибкам в определении температуры обменного равновесия.

В синтезированных Am возможны сложные гетеровалентные изоморфные замещения типа $Mg^{2+}Si^{4+} \rightleftharpoons 2Al^{3+}$ и $Ca^{2+} \square = 2Na^+$. Для Cr случаи дефектного изоморфизма менее вероятны. Поэтому линейные соотношения на диаграмме фазового соответствия Cr и Am не осуществляются. Действительно, изотермы на рис. 6 имеют сложную форму: величина K_D на изотерме меняется в определенных пределах в зависимости от состава, что свидетельствует о неидеальном поведении твердых растворов Cr и особенно Am . Для полученных изотерм были выполнены расчеты зависимости K_D^{Mg} от температуры симплексным методом на БСМ-6 по программе, составленной А.Б. Белоножко. Из всех рассмотренных вариантов наиболее точно сложная форма полученных изотерм описывается кубическим уравнением

$$aX_1^3 + bX_2^3 + (1-a-b)X_2 = X_1,$$

где $X_1 - X_{Mg}$ в Cr ; $X_2 - X_{Mg}$ в Am ; $a = a_1 + a_2T$; $b = b_1 + b_2T$; $a_1 = -7,5387$; $a_2 = 1,7950$; $b_1 = 2,47583$; $b_2 = -5,2789$. При заданных значениях X_1 и X_2

$$T = \frac{\left(\frac{X_1}{X_2} - 1\right) / (X_2 - 1) - a_1(X_2 + 1) - b_1}{a_2(X_2 + 1) + b_2}.$$

Отклонения экспериментальных значений от расчетных варьируют в интервале

$$\Delta T = \pm 0-20^{\circ}; \text{ средняя величина ошибки, определенная из } \sum_{i=1}^{i=31} (\Delta T_{\text{эксп}i} - \Delta T_{\text{теор}i})^2,$$

составляет $\pm 11,5^{\circ}$. Эта величина ошибки получена в интервале составов по магнезиальности от 30 до 70 мол.%, в ту и другую сторону от которого величина отклонения экспериментальных значений от расчетных доходит до $\pm 60^{\circ}$ в поле составов, близких к крайним значениям X_{Mg} , где изотермы сильно сближены друг с другом. В связи с этим использование данного геотермометра рекомендуется для указанных пределов составов Cp и Am .

Нами предпринята попытка оценить влияние давления на рассмотренное обменное равновесие. Объемный эффект реакции был рассчитан ранее Л.Л. Перчуком [6] по уравнению $\Delta V^0 = V^0_{\text{Mg}} \text{Am} + V^0_{\text{Fe}} \text{Cp} - V^0_{\text{Fe}} \text{Am} - V^0_{\text{Mg}} \text{Cp}$ и составил всего $+1,5 \text{ см}^3/\text{моль}$, т. е. при изменении давления в ограниченных пределах эффект давления на температурную зависимость коэффициента распределения должен быть незначительным. Эксперименты, выполненные для $T = 600^{\circ}\text{C}$ при $P = 2$ и 4 кбар и $T = 700^{\circ}\text{C}$ при $P = 4$ и 6 кбар показали отсутствие ощутимых отклонений в значениях K_D^{Mg} для указанных давлений. Следовательно, данный геотермометр может быть использован без внесения поправок на давление в диапазоне 2–8 кбар. Более существенное увеличение давления способно оказать некоторое влияние на величину K_D^{Mg} . Использование парциальных избыточных молярных объемов дает положительный знак производной: $(\partial \ln K_D^{\text{Mg}} / \partial P)_T, X_{\text{Al}}^{\text{Cp}}, X_{\text{Al}}^{\text{Am}} > 0$ [6], т.е. значительное повышение давления при постоянных температуре и составе Am должно приводить к некоторому возрастанию магнезиальности сосуществующего с ним Cp .

ВЫВОДЫ

1. Экспериментально подтверждено перераспределение Mg из Am в Cp с возрастанием температуры, ранее установленное на природных ассоциациях [6, 5, 12].
2. С ростом температуры спектры равновесных составов Cp и Am смещаются в более Mg область, так же как и экстремальные точки на изотермах (сравн. изотермы 550 и 800°C).
3. Наибольший эффект перераспределения Mg получен в области средних составов, где изотермы расходятся более всего (ошибка не более $\pm 5^{\circ}$).
4. Сравнение приведенной экспериментальной и расчетной [6] диаграмм фазового соответствия фиксирует увеличение температурной зависимости K_D с ростом неидеальности твердых растворов. Поэтому экспериментальный Cp - Am геотермометр рекомендуется для существенно диопсид-геденбергитового (с небольшой долей примеси ($< 0,3$) жадеитового компонента) и тремолит-чермакит-паргаситового состава твердых растворов. Необходимо дальнейшее экспериментальное изучение влияния вхождения жадеитового и глаукофанового миналов на температурную зависимость коэффициента распределения Mg между Cp и Am .

ЛИТЕРАТУРА

1. Глаголев А.А. Взаимоотношение эгирина и щелочных амфиболов в железистых кварцитах КМА. — ДАН СССР, 1958, **119**, № 6, с. 1216–1220.
2. Добрецов Н.Л., Кочкин Ю.Н., Кривенко А.П., Кутюлин В.А. Породообразующие пироксены. М.: Наука, 1971. 453 с.
3. Костюк Е.А. Статистический анализ и парагенетические типы амфиболов метаморфических пород. Новосибирск: ИГиГ СО АН СССР, 1970. 267 с.
4. Лаврентьева И.В., Перчук Л.Л. Фазовое соответствие в системе биотит–гранат. Экспериментальные данные. — ДАН СССР, 1981, **260**, с. 731–734.
5. Перчук Л.Л. Принципы влияния температуры и давления на равновесия природных Fe-Mg минералов. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1968, № 12, с. 123–130.
6. Перчук Л.Л. Равновесия породообразующих минералов. М.: Наука, 1970. 391 с.
7. Плюснина Л.П. Экспериментальное изучение нижней границы образования клинопироксенов в метабазах. — ДАН СССР, 1982, **266**, № 5, с. 1248–1250.
8. Плюснина Л.П., Иванов И.П. P–T грани-

- цы и флюидный режим пренил-пумпеллитовой фации метаморфизма по экспериментальным данным. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1977, № 3, с. 36–48.
9. *Раст Н.* Образование центров кристаллизации и рост метаморфических минералов. — В кн.: Природа метаморфизма. М.: Мир, с. 78–108.
10. *Фонарев В.И., Графчиков А.А.* Сосуществующие орто- и клинопироксены при давлении $2940 \cdot 10^5$ Па и температуре 750 и 800° С. — Минерал. журн., 1982, № 2, с. 19–32.
11. *Kretz R.* Temperature dependence of the distribution coefficient. — *Geol. Mag.*, 1963, **100**, p. 137–146.
12. *Onuki H.* Mg-Fe²⁺ distribution between coexisting hornblende and Ca-rich pyroxene. — *J. Jap. Assoc. Miner. Petrol. and Econ. Geol.*, 1966, **56**, p. 214–230.

УДК 552.11:536

Л.Я. АРАНОВИЧ

БИОТИТ-ГРАНАТОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В МЕТАПЕЛИТАХ. II. ОЦЕНКА T, P И $f[\text{H}_2\text{O}]$

Уравнения, выведенные в I части [1], будут использованы для решения двух задач:

- 1) оценки значений $f[\text{H}_2\text{O}]$ в метапелитах гранулитовой фации, исходя из условий равновесия минеральной ассоциации $Gr + Bi + Ort + Sil + Qz^1$;
- 2) определения $P-t$ параметров метаморфизма в комплексах умеренного давления (кианит-силлиманитового типа [6, 13]) по ассоциациям $Gr + Bi + Mu + Qz \pm Pl, Sil, Ky$.

ЛЕТУЧЕСТЬ H_2O ПРИ МЕТАМОРФИЗМЕ ГРАНУЛИТОВ

Равновесие $Gr + Bi + Ort + Sil + Qz$ имеет три степени свободы, и поэтому при фиксированных составах Bi и Gr для оценки значений $f[\text{H}_2\text{O}]$ необходимо независимо определять величину P . Поскольку в породах собственно гранулитовой фации парагенезис $Mu + Qz$ неустойчив, использование геобарометров (45)² и (46) с участием Mu невозможно, и в дальнейшем мы будем пользоваться геобарометром $Gr + Pl + Sil + Qz$ (39) и геотермобарометром $Gr + Cor + Sil + Qz$ [3, 23, 9]:

$$RT \ln \frac{X[\text{Mg}, \text{Cor}]}{X[\text{Mg}, \text{Gr}]} - 1201 - 3,62 T + 0,45213 P = 0, \quad (1)$$

$$Rt \ln \frac{X[\text{Mg}, \text{Cor}] X[\text{Fe}, \text{Gr}]}{X[\text{Fe}, \text{Cor}] X[\text{Mg}, \text{Gr}]} - 6134 + 2,668 T - 0,03535 P = 0.$$

Прежде чем приступить непосредственно к расчету значений $f[\text{H}_2\text{O}]$, остановимся на методике выбора равновесных составов Bi и Gr . Многочисленные исследования показали [39, 26, 25, 17 и др.], что железо-магнезиальные минералы метаморфических пород, как правило, существенно неоднородны по химическому составу даже в пределах одного шлифа. Эта неоднородность проявляется либо в виде зональности отдельных зерен (наиболее характерной для Gr), либо в различиях химического состава

¹ Приняты следующие условные сокращения. Символы минералов: *Ab* — альбит; *Bi* — биотит; *Cor* — кордиерит; *fl* — флюид; *Gr* — гранат; *Ky* — кианит; *Mu* — мусковит; *Ort* — ортоклаз; *Pl* — плагиоклаз; *Prg* — парагонит; *Sil* — силлиманит; *Qz* — кварц. Термодинамические переменные: t — температура, $^\circ\text{C}$; tCG (tBG) — t , определенная по кордиерит-гранатовому (биотит-гранатовому) геотермометру; T — температура, K ; P — давление, кбар; PCG (PPG) — P , определенное по кордиерит-гранатовому (плагиоклаз-гранатовому) геобарометру; надстрочный индекс $c(r)$ при t и P обозначает значения параметров, определенные по составам центральных (краевых) зон минералов; $f[\text{H}_2\text{O}]$ — летучесть H_2O во флюиде; $a[\text{H}_2\text{O}]$ — активность H_2O во флюиде; $X[\bar{i}, j]$ — мольная доля i -го компонента в j -й фазе; R — универсальная газовая постоянная, кал $\cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$; W_{ij} — параметр взаимодействия компонентов i и j в рамках модели регулярного раствора.

² Двухзначные номера реакций даны по [1].

Таблица 1

Вариации химического состава минералов (по [33]) и P - t параметры равновесий в трех образцах архейских гранулитов Лапландии

№ обр.		Gr			Bi			
		X[Ca]	X[Fe]	X[Mg]	X[K]	X[Fe]	X[Mg]	X[Al(IV)]
89V	c*	0,033	0,525	0,432	0,926	0,245	0,640	0,323
	r	0,031	0,545	0,412	0,841	0,216	0,695	0,300
89I	c	0,037	0,553	0,402	0,905	0,286	0,546	0,318
	r	0,032	0,561	0,399	0,918	0,230	0,608	0,315
110III	c	0,029	0,538	0,428	0,927	0,262	0,573	0,318
	r	0,027	0,542	0,425	0,912	0,254	0,590	0,319

* Для Gr приведены колебания состава от центра к краю в пределах одного зерна, для остальных минералов — предельные вариации для различных зерен.

** P_1 рассчитано при $t = t(CG)$, P_2 — при $t = t(BG)$.

Таблица 1 (окончание)

№ обр.		Cor	Pl	$t(CG)$	$P(CG)$	$t(BG)$	$P_1^{**}(PG)$	$P_2^{**}(PG)$
		X[Mg]	X[Ca]					
89V	c*	0,778	0,391	891	9,1	727	8,8	—
	r			855	8,8	659	8,3	—
89I	c	0,796	0,330	797	8,2	778	8,6	8,5
	r			753	7,7	671	7,1	—
110III	c	0,793	0,354	839	8,7	756	7,2	6,9
	r			—	—	739	—	6,7

ва от зерна к зерну и по крайней мере частично обусловлена непрерывным протеканием обменных и минеральных реакций на фоне изменения t - P параметров в процессе метаморфизма [15, 4, 19]. Поэтому для каждого образца необходимо установить, каким значениям P и t соответствовало образование тех или иных зон (или зерен) минералов и отвечали ли эти значения условиям равновесия всей минеральной ассоциации, присутствующей в шлифе, или часть минералов сохранилась метастабильно вследствие неполного протекания реакций.

Соображения, которыми мы руководствовались при решении этих вопросов, рассмотрим на примере трех образцов гнейсов из архейского гранулитового комплекса Лапландии, подробно описанных в [33].

В обр. 89V присутствует ассоциация $Gr + Cor + Bi + Pl + Ort + Sil + Qz$. Темноцветные минералы довольно однородны; пределы их колебаний по составу приведены в табл. 1. Гранат-кордиеритовый геотермометр (1) дает $t^c(CG) = 891^\circ C$; $P^c(CG) = 9,1$ кбар (по составу центральной зоны Gr) и $t^r(CG) = 855^\circ C$, $P^r(CG) = 8,8$ кбар (для края Gr). При этих значениях t для соответствующих зон Gr по Gr-Pl геобарометру (39) получаем $P^c(PG) = 8,8$ кбар и $P^r(CG) = 8,3$ кбар. Хорошее совпадение значений P по двум независимым геобарометрам свидетельствует о том, что Pl равновесен с минералами ассоциации $Gr + Cor + Sil + Qz$.

Значения $t(BG)$, определенные по биотит-гранатовому термометру (659 – $727^\circ C$), напротив, свидетельствуют о значительно более позднем появлении Bi в этом парагенезисе. Поэтому давление, при котором Bi находится в равновесии с Gr, Ort, Sil и Qz, определить непосредственно по Gr-Pl и Gr-Cor геобарометрам невозможно, и единственный (правда, довольно приближенный) способ использовать этот образец для оценки $f(H_2O)$ — найти на общем t - P тренде эволюции условий метаморфизма данного комплекса точку, соответствующую по температуре $\sim 660^\circ C$ (т.е. тому значению T , которое определяется по составу Bi и края зерна Gr).

Обр. 89I (см. табл. 1) представляет более простой пример, когда оценки t и P по

Таблица 2

Погрешности $P-t$ оценок минеральных равновесий по различным геотермометрам и геобарометрам (для 95%-ного доверительного интервала)

Геотермометр (геобарометр)	$\pm \Delta P$, бар	$\pm \Delta t$, °C	Источник
$Gr + Bi$	—	15	[18]
$Gr + Cor + Al_2SiO_5 + Qz$	500	—	[3, 23]
$Gr + Cor$	—	15	[3, 9, 18]
$Gr + Pl + Al_2SiO_5 + Qz$	500	—	[1]
$Gr + Bi + Mu + Pl$	700	—	[1]
$Gr + Bi + Mu + Al_2SiO_5 + Qz$	800	—	[1]

Таблица 3

Условия равновесия ассоциации $Gr + Bi + Ort + Sil + Qz$ в породах гранулитовой фации

№ п/п	№ обр.	t , °C	P , кбар	$f[H_2O]$, бар	$a[H_2O]$
1	2	3	4	5	6
1	89 I	785	8,2	1700	0,16
2	89 V	730	(6, 9)*	930	0,13
3	110 III	740	6,7	790	0,12
4	119 I	658	5,0	300	0,09
5	158 I	820	8,3	1980	0,18
6	158 II	820	7,8	2250	0,23
7	158 IV	787	7,7	1506	0,16
8	160 III	748	6,4	870	0,14
9	161 I	760	7,4	1900	0,23
10	161 II	763	7,0	1330	0,18
11	169 I	900	9,3	2950	0,20
12	Алд-51	630	5,1	570	0,17
13	Алд-48	700	5,9	950	0,19
14	Алд-49	720	6,2	980	0,17
15	Алд-52	744	6,8	1220	0,18
16	Алд-20	670	5,7	990	0,23
17	Алд-27	764	7,2	1490	0,19
18	Алд-53	628	5,2	460	0,14
19	Хан-15	684	5,3	590	0,15
20**	Хан-15	553	3,4	290	0,19
21	Хан-24	680	5,3	960	0,24
22**	Хан-24	550	3,2	310	0,22
23	Хан-41	653	5,0	800	0,23
24	Хан-58	690	5,1	760	0,20
25	Хан-71	680	5,3	860	0,22
26	Хан-73	692	5,2	920	0,23
27	Сут-7	771	7,7	1530	0,17
28**	Сут-72	569	4,6	410	0,16
29	274А	691	5,6	800	0,17
30	274В	703	6,2	830	0,17
31	274С	718	5,9	989	0,21

* Давление определено по $t-P$ тренду (см. рис. 1).

** Параметры определены по составу краевых зон минералов.

№ 1–11 — Юго-Западная Лапландия, по [33]; 12–18 — Алданский массив, по [18]; 19–26 — Ханкайский массив, по [18]; 27, 28 — сута́мский комплекс, по [18]; 29–31 — комплекс Райнер, Восточная Антарктида, по [29].

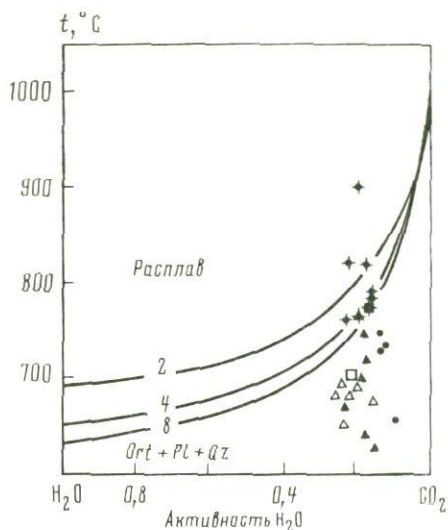
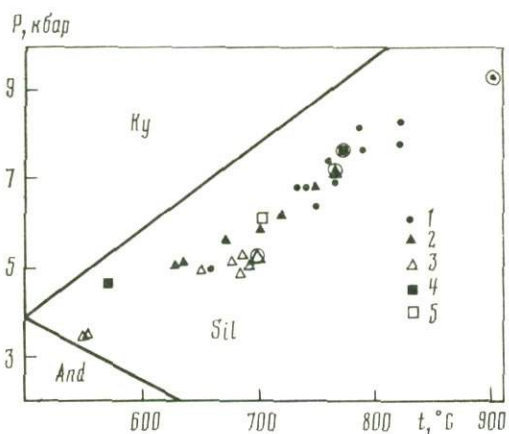


Рис. 1. $P-t$ параметры равновесия минеральной ассоциации $Gr + Bi + Ort + Sil + Or (\pm Pl, Cor)$ в гранулитовых комплексах (точки — по данным табл. 3)

1 — Юго-Западная Финляндия; 2 — Алданский массив; 3 — Ханкайский массив; 4 — сутамский комплекс; 5 — комплекс Райнер; кружками обведены точки максимальных значений параметров в соответствующих комплексах

Рис. 2. Зависимость температуры плавления гранита ($Pl + Ort + Qz$) от активности H_2O во флюиде (точки — по данным табл. 3)

Условные обозначения те же, что и на рис. 1; крестиками отмечены образцы, для которых было возможно образование расплава; цифры у кривых — давление (в кбар)

различным геотермометрам и геобарометрам согласуются друг с другом в пределах погрешностей (табл. 2), что свидетельствует о равновесности всех присутствующих в этом образце минералов.

Еще один важный случай соотношений минералов представляет обр. 110III (см. табл. 1). Гранат-кордиеритовое равновесие (1) фиксирует здесь параметры $\sim 840^\circ C$ и 8,7 кбар. При этом значении t $Gr-Pl$ геобарометр дает величину $P(PG) \approx 7$ кбар. Различие давлений по двум геобарометрам существенно превышает сумму абсолютных значений их погрешностей (см. табл. 2), что свидетельствует о неравновесности Pl и Cor в этом образце. То же можно сказать и о паре $Cor-Bi$, поскольку "биотит-гранатовая" температура ($740-760^\circ C$) намного ниже "кордиерит-гранатовой". Однако можно предположить равновесие внешних зон Gr с Bi и Pl , образовавшимися в этом образце после прохождения пика метаморфизма, который соответствовал равновесию Gr с Cor . Исходя из этого, параметры равновесия $Gr + Bi + Sil + Qz + Ort (+Pl)$ оценены в $740^\circ C$ и 6,7 кбар (см. табл. 1).

Интересно отметить, что только в обр. 89I установлена равновесность Bi с минеральной ассоциацией $Gr + Cor + Sil + Qz + Ort$. В этом проявляется хорошо известная [14,8] редкость в природе моновариантных ассоциаций.

Обобщая рассмотренные примеры, сформулируем следующие принципы выбора равновесных составов минералов и соответствующих им $T-P$ параметров равновесий ассоциации $Gr + Bi + Sil + Qz + Ort \pm Pl \pm Cor$, использованные в этой работе:

1. Если $|t(CG) - t(BG)| \leq 30^\circ$, то $P = P(CG)$.
2. Если $|t(CG) - t(BG)| > 30^\circ$ и $|P(CG) - P(PG)| \leq 1,0$ кбар при $t = t(CG)$, то $P = ?$
3. Если $|t(CG) - t(BG)| > 30^\circ$ и $|P(CG) - P(PG)| > 1,0$ кбар, то $P = P(PG)$ при $t = t(BG)$.
4. Если в образце отсутствует Cor , то $t = t(BG)$, $P = P(PG)$.

При оценке $f(H_2O)$ мы использовали аналитические данные по составам сосуществующих минералов из пяти гранулитовых комплексов, мало отличающихся друг от друга общим положением $P-t$ трендов метаморфической эволюции, но значительно — координатами максимума метаморфизма (рис. 1), т.е. принадлежащих различным фациям глубинности [10, 11].

Таблица 4

Химический (в вес.%) и модальный состав прослоев метapelитов комплекса Райнер, Восточная Антарктида [29]

Компоненты	274А	274В	274С
SiO ₂	70,21	56,91	48,01
TiO ₂	0,12	0,95	1,68
Al ₂ O ₃	16,69	18,40	20,42
Fe ₂ O ₃ *	0,49	11,11	15,58
MnO	0,01	0,08	0,13
MgO	0,17	2,87	5,83
CaO	1,33	2,89	0,66
Na ₂ O	3,47	3,75	1,06
K ₂ O	5,56	2,62	4,69
Mg/(Mg + Fe)	—	0,34	0,43
<i>Qz</i>	28	21	5
<i>Ort</i>	50	30	40
<i>Pl</i>	20	30	9
<i>Gr</i>	1	10	15
<i>Sil</i>	1	2	1
<i>Bi</i>	Сл.	6	25
<i>Cor</i>	—	—	5

* Все железо в виде Fe₂O₃.

Результаты определения $f[H_2O]$ представлены в табл. 3. Их точность, с учетом погрешностей уравнения (49) [1], а также ошибок в оценке t , P и состава сосуществующих минералов, соответствует $\Delta \ln f[H_2O] = \pm 0,4$, или $\sim 50\%$ для $f[H_2O]$. Пересчет значений $f[H_2O]$ в $a[H_2O]$ осуществляли исходя из условия $P = P[f]$ по коэффициентам летучести H₂O, табулированным в [24].

Результаты расчетов (см. табл. 3) свидетельствуют об удивительном постоянстве активности воды во флюиде при гранулитовом метаморфизме. Сопоставление полученных значений $a[H_2O]$ с расчетными данными по плавлению гранита в присутствии флюида, состоящего из смеси H₂O + CO₂, для которой $a[H_2O] \geq x[H_2O]$ [21], показывает (см. рис. 2), что анатектическое выплавление гранитов *in situ* возможно лишь в очень высокотемпературных условиях и для всех изученных комплексов прекращается ниже $\sim 750^\circ\text{C}$. Однако мигматизация, которую обычно связывают с процессами частичного плавления [12, 20], весьма широко проявлена в гранулитовых комплексах. Возможно следующее объяснение этого "парадокса".

Наиболее распространенными в гранулитовых комплексах являются мигматиты с рассеянным гранитным материалом (по классификации В.С. Шкодзинского [20]). В структурном отношении для них характерна совершенная согласность с гнейсовидностью и слоистостью, небольшая мощность лейкократовых прослоев ("жильного материала"), а в парагенетическом — идентичность или большая близость минеральных ассоциаций мелано- и лейкократовых прослоев ("субстрата" и "жильного материала" [20, с. 33]). Мелано- и лейкократовые прослои практически ничем не различаются, кроме количественно-минеральных соотношений, что может являться следствием их первичной химической неоднородности, а также метаморфической дифференциации [27]. Значительная осветленность лейкократовых прослоев, по-видимому, связана с "рафинированием" в процессе роста железо-магнезиальных минералов¹.

Примером таких "мигматитов", образовавшихся без участия анатексиса, могут

¹ Возможно альтернативное объяснение "мигматитового парадокса" в гранулитах. Несмотря на низкие значения $a[H_2O]$, гранитный расплав все же мог образовываться из-за присутствия во флюиде летучих, существенно понижающих температуру плавления (как, например, фтор). Автор благодарит А.А. Маракушева за указание на эту возможность, а также за ряд критических замечаний.

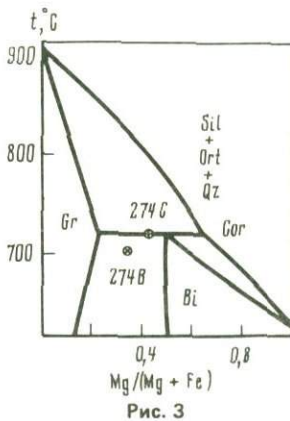


Рис. 3

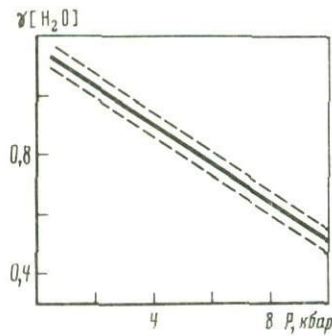


Рис. 4

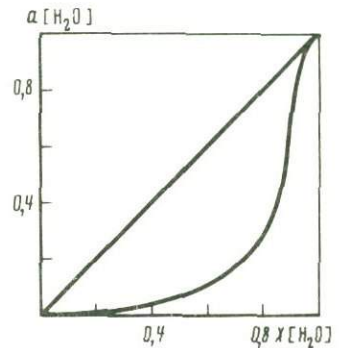


Рис. 5

Рис. 3. $t-x$ [Mg] фазовая диаграмма минеральной ассоциации $Gr+Bi+Cor+(Sil, Oz, Ort)$ при $P_{fl} = 6$ кбар, $a[H_2O] = 0,2$

Рис. 4. Зависимость коэффициента активности $\gamma [H_2O]$ от давления в системе $H_2O-NaCl$, по [22]; $600-800^\circ C$; $0,9H_2O + 0,1 NaCl$

Рис. 5. Концентрационная зависимость активности H_2O в поровом пространстве Cor ; $P_{fl} = 5$ кбар; $500 \leq t \leq 900^\circ C$

служить обр. 274 А-274С (см. табл. 3, № 29–31), отобранные Э. Грю в районе станции Молодежная, восточная Антарктида [29]. Все три образца содержат одну и ту же ассоциацию $Cr + Bi + Ort + Pl + Sil + Qz$, однако их валовой и количественно-минеральный составы существенно различны (табл. 4). Самый бедный Fe_2O_3 и MgO прослой (274А) соответствует "жильному материалу" "мигматита", а относительно обогащенные (274В и 274С) — "субстрату".

Параметры минеральных равновесий, зафиксированные в этих прослоях, практически одинаковы (см. табл. 3) и соответствуют $\sim 700^\circ C$, 6 кбар, $a[H_2O] \approx 0,2$. При таких значениях параметров выплавление гранитной эвтектики невозможно (рис. 2). К аналогичному выводу пришел и автор работы [29] на основании детального петрографического исследования.

Один из рассмотренных образцов (274С) несколько отличается от двух других — в нем присутствует Cor . Его образование с учетом равенства P , t и $a[H_2O]$ для всех трех прослоев обусловлено относительно более высокой валовой магнезиальностью прослоя 274С (см. табл. 4; рис. 3).

Хочется подчеркнуть, что для всех прослоев определены одинаковые равновесные значения $a[H_2O]$. Это свидетельствует о вполне подвижном поведении воды при их образовании и противоречит предположению о возрастании химического потенциала H_2O от прослоя 274А к прослою 274С, сделанному в [29] для объяснения различий состава темноцветных минералов в этих образцах. Еще больше этот пример противоречит представлению об относительном понижении химического потенциала H_2O в "субстрате", обусловленном его осушением в связи с повышенной растворимостью воды в гранитном расплаве ("жильном материале") [20].

Следует отметить, что полученные низкие значения $a[H_2O]$ необязательно свидетельствуют о "сухости" гранулитового метаморфизма, т.е. о низких величинах $x[H_2O]$. Известны два механизма, действие которых приводит к существенному понижению коэффициента активности (и активности) H_2O : 1) взаимодействие воды с молекулами электролита ($NaCl$) [7, 22] (рис. 4); 2) значительное изменение термодинамических свойств H_2O в поровом пространстве по сравнению с состоянием в свободном объеме [38] вследствие взаимодействия диполей воды с поверхностью твердой фазы. В качестве модели этого взаимодействия может служить система $Cor-(H_2O + CO_2)$ (диаметр каналов Cor , в которые входят летучие, равен $\sim 3\text{ \AA}$, высота $\sim 9\text{ \AA}$), изученная экспериментально [34]. Поскольку в свободном объеме при параметрах экспериментов, выполненных В. Йоханнесом и В. Шрейером, $a[H_2O] \approx x[H_2O]$, из результатов этих авторов легко получить концентрационную зависимость активности воды в порах (рис. 5).

На рис. 5 видно, что $a[\text{H}_2\text{O}] = 0,2$ при $x[\text{H}_2\text{O}] = 0,7$, т.е. взаимодействие H_2O с поверхностью канала структуры *Cor* понижает активность H_2O в 3,5 раза.

Таким образом, несмотря на низкие значения активности, концентрация H_2O в поровом флюиде при гранулитовом метаморфизме может быть достаточно высокой, хотя оценить ее количественно пока, к сожалению, невозможно.

ПАРАМЕТРЫ МЕТАМОРФИЗМА КОМПЛЕКСОВ КИАНИТ-СИЛЛИМАНИТОВОГО ТИПА

Мы рассмотрим термодинамические условия минеральных равновесий в этих породах на примере двух метаморфических комплексов, детально описанных в [35] и [26].

Сульфидсодержащие кианит-ставролитовые сланцы района Фонтана Лэйк, Южные Аппалачи, принадлежат метаморфической формации Анакиста [35]. Возраст осадконакопления соответствует позднему докембрию, а возраст метаморфизма — таконской орогении (средний—поздний ордовик). Для этого комплекса, как и для многих аналогичных ему [28, 30, 31], характерно развитие метаморфической зональности. В районе Фонтана Лэйк по появлению индексов-минералов выделяют пять зон: биотитовую, гранатовую, ставролитовую, кианитовую и силлиманитовую, иногда с постепенными переходами между ними. Минеральные ассоциации, проанализированные Д. Мором и Р. Ньютоном, относятся к гранатовой и ставролит-кианитовой зонам [35, табл. 1]. Из особенностей химического состава минералов, подробно обсуждавшихся в [35], для нас наиболее важны высокая марганцевистость *Gr* и его резко выраженная зональность, а также большая степень химической неоднородности *Pl*, проявленная как в виде зональности, так и от зерна к зерну.

Высокое содержание Mn в *Gr* (до 20 мас. % MnO) вносит некоторую неопределенность в оценку *P* по геобарометрам (39), (45) и (46), поскольку соответствующие уравнения были выведены для бедных Mn гранатов. Однако, поскольку твердый раствор Fe—Mn в *Gr* является идеальным и вообще свойства этих элементов в степени окисления 2 + довольно близки, в первом приближении можно считать, что Mn взаимодействует с Ca в *Gr* так же, как Fe, т. е.

$$W_{\text{CaMn}} = W_{\text{CaFe}}, \quad (2)$$

что приводит к замене $x[\text{Fe}, \text{Gr}]$ на $(X[\text{Fe}] + X[\text{Mn}])$ в выражениях для активности *Gros* и *Py*.

Допущение (2) не должно вносить большую ошибку в оценку *P*, поскольку в соответствии с принципом кислотно-основного взаимодействия компонентов в твердых растворах [2] знак параметра W_{CaMn} должен быть таким же, как знак W_{CaFe} , а ошибка в абсолютной величине ~2000 кал приводит к ошибке в определении $P \approx 0,3$ кбар даже для гранатов с высоким содержанием спессартинового минала ($X[\text{Mn}, \text{Gr}] \sim 0,4$). Таким образом, погрешности в определении *P*, приведенные в табл. 2, следует увеличить на ~0,3 кбар для существенно марганцевистых гранатов.

Зональность *Gr* из рассматриваемого комплекса существенно отличается от зональности *Gr* из гранулитов (сравн. табл. 1; см. также [18]): в них от центра к краю почти всегда растет содержание Mg, резко падает содержание Mn, а содержание Fe изменяется и в ту, и в другую сторону [35, табл. 6—7]. Вообще характер зональности значительно более пестрый.

То же относится и к составу *Pl*, который обнаруживает большую неоднородность даже в пределах отдельных зерен [35, табл. 9]. Такая неоднородность, помимо предполагаемой области распада в кислых плагиоклазах (перистеритовой сольвус), может быть обусловлена сравнительно быстрым изменением *T—P* параметров метаморфизма на прогрессивном этапе (т. е. в относительно низкотемпературных условиях, когда скорости метаморфических реакций невелики), которое способствует сохранению неравновесных составов.

В некоторых образцах (1299, GS-113, 135) обнаружены *Pl* с нормальной зональностью и каемками, значительно более натриевыми, чем ядра. Поскольку во всех образцах присутствует ассоциация $Gr + Pl + Ky + Qz$, такое изменение состава *Pl* отчетливо фиксирует возрастание давления.

Необходимо отметить, что иногда большая неопределенность в выборе равновесных составов *Pl*, обусловленная его неоднородностью, приводит к большим ($> \pm 1,5$ кбар)

Таблица 5

Параметры минеральных равновесий в сланцах Фонтана Лэйк

№ п/п	№ обр.	<i>t</i>		<i>P</i>		H ₂ O*	
		<i>c</i>	<i>r</i>	<i>c</i>	<i>r</i>	<i>c</i>	<i>r</i>
1	1126	513	610	5,7	9,3	0,43	0,61
2	1165	668	642	8,8	7,6	0,69	0,64
3	212**		558		6,6		0,48
4	233	592	613	8,6	9,5	0,52	0,56
5	534	605	627	8,5	9,4	0,47	0,51
6	145	628	530	9,7	5,2	0,59	0,44
7	451**		586		6,9		0,56
8	1318	605	581	9,4	7,6	0,58	0,50
9	1299	508	480	5,0	4,6	0,38	0,31
10	135	436	452	3,8	3,7	0,24	0,17
11	GS-113	540	565	5,3	8,4	0,45	0,49

* Нижний предел.

** Составы центральных и краевых зон фиксируют одинаковые (в пределах погрешностей) значения *t* и *P*.№ 1—3 — гранатовая переходная зоны; остальные — ставролит-кианитовая зона; в № 1—5 отсутствует *Ky*.

Таблица 6

Параметры минеральных равновесий в метаморфических породах комплекса Пенфолд Крик

№ п/п	№ обр.	Модификация Al ₂ SiO ₅	<i>t</i>		<i>P</i>		<i>a</i> [H ₂ O]*	
			<i>c</i>	<i>r</i>	<i>c</i>	<i>r</i>	<i>c</i>	<i>r</i>
1	5	(<i>Ky</i>)**	682	591	9,7	8,5	0,81	0,63
2	6	<i>Ky</i>	588	575	7,8	6,2	0,59	0,53
3***	7	<i>Ky</i>		564		7,6		0,48
4***	8	<i>Ky</i>		588		5,7		0,52
5***	9	<i>Ky</i> + <i>Sil</i>		568		5,1		0,46
6	10	—	555	580	4,8	5,5	0,41	0,51
7	11	(<i>Ky</i>) + <i>Sil</i>	590	611	6,0	5,8	0,54	0,57
8	12	<i>Ky</i> + <i>Sil</i>		601		5,7		0,55
9	13	<i>Ky</i> + (<i>Sil</i>)	635	705	7,8	9,4	0,70	0,87
10	14	(<i>Sil</i>)	626	655	5,4	6,0	0,66	0,76
11	15	<i>Sil</i>		620		5,6		0,64

* Нижний предел.

** Скобки означают, что минерал присутствует в количестве много меньше 1% (по объему).

*** Составы центральных и краевых зон фиксируют одинаковые (в пределах погрешностей) значения *t* и *P*.

расхождению в значениях *P*, рассчитанных по геобарометру $Gr + Bi + Mu + Al_2SiO_5 + Qz$, с одной стороны, и геобарометрам $Gr + Bi + Mu + Pl$ и $Gr + Pl + Al_2SiO_5 + Qz$ — с другой. В этих случаях мы отдавали предпочтение цифрам, полученным по первому из этих геобарометров, поскольку они не зависят от состава *Pl*.

P—*t* параметры метаморфизма (табл. 5, рис. 6) оценивались отдельно по составам центральных и краевых зон *Gr*. В большинстве образцов зональность *Gr* фиксирует возрастание температуры и давления, т. е. прогрессивный этап метаморфизма. Все точки на рис. 6 закономерно ложатся на линию, характеризующую сопряженное изменение *P* и *t* в процессе метаморфизма пород формации Анакиста. Эта линия еще достаточно удалена от линии равновесия *Ky*—*Sil* (по [32]), что, вероятно, связано с отсутствием в [35] образцов, относящихся к силлиманитовой зоне.

Самые низкие оценки *P* и *t* получены для обр. 1299, 135 и GS-113 (см. табл. 5), отобранных из ставролит-кианитовой зоны и по петрографическим и парагенетическим признакам [35] соответствующих максимуму метаморфизма. Это противоречие обус-

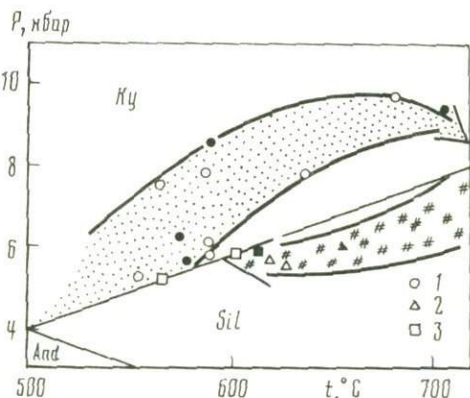
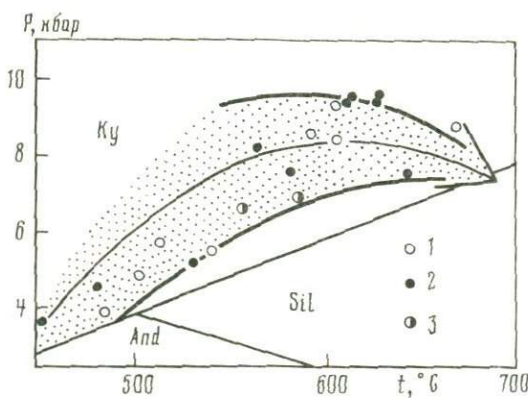


Рис. 6. P - t тренд метаморфической эволюции комплекса Фонтана Лэйк (точки — по данным табл. 5) 1 — по составам центров зерен; 2 — по составам краев; 3 — по средним составам минералов

Рис. 7. P - t тренд метаморфической эволюции комплекса Пенфолд Крик (точки — по данным табл. 6) 1 — в образце присутствует Ky ; 2 — Sil ; 3 — $Ky + Sil$; степень запитости точек — см. рис. 6. 1-3

повлено, по-видимому, существенным искажением состава Bi в этих образцах из-за развития по нему ретроградного хлорита. О широком проявлении ретроградных процессов в ставролит-кианитовой зоне свидетельствует также интенсивная сульфидизация [35]. Вообще, как отмечалось в [5], в метаморфических комплексах подобного типа наиболее высокотемпературные зоны часто оказываются и наиболее подверженными вторичным изменениям.

Строго рассчитать значения летучести воды для рассматриваемого комплекса невозможно, поскольку в парагенезисах отсутствует калиевый полевой шпат, а положение линии равновесия



сильно зависит от структурного состояния Pl [37], которое пока не удается представить аналитически как функцию T , P и X [Ca , Pl]. Однако можно оценить нижний предел f [H_2O], исходя из условий устойчивости $Mu + Qz$:

$$\ln f [H_2O] \geq 20,544 - \frac{12173}{T} + \frac{0,0584 \cdot P}{T} \quad (3)$$

Результаты оценки (см. табл. 5) свидетельствуют о том, что a [H_2O] при метаморфизме пород района Фонтана Лэйк была существенно выше, чем в гранулитовых комплексах (сравн. с табл. 3), однако, по-видимому, недостаточной для выплавления гранитов в пределах гранатовой и ставролит-кианитовой зон.

Перейдем к следующему примеру. Метаморфический комплекс района Пенфолд Крик, входящий в состав Оминежской геантиклинали (Канадские Кордильеры) [26], во многом напоминает рассмотренный выше комплекс Фонтана Лэйк. Здесь также позднепротерозойские—раннекембрийские осадки испытали метаморфизм, приведший к образованию зональности типа Барроу. Очень близки минеральные парагенезисы, слагающие отдельные зоны, и особенности химического состава минералов [26, табл. 1—7]. Отличия состоят в том, что из-за отсутствия сульфидной минерализации Gr и Bi в комплексе Пенфолд Крик несколько богаче Mg ; намного слабее проявлена ретроградная хлоритизация Bi ; вследствие наложения двух стадий метаморфизма образовались зерна Gr двух генераций, причем состав Gr второй генерации соответствует составу внешних зон Gr первой генерации.

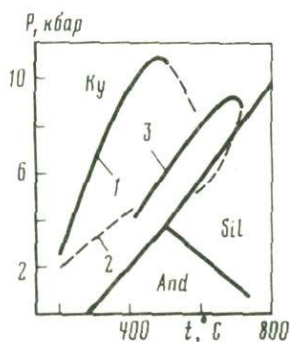
Для нас очень важно, что К. Флетчер и Х. Гринвуд [26] проанализировали минералы из ассоциаций наиболее высокотемпературных зон — ставролит-кианитовой и силлиманитовой, что позволяет более полно проследить за эволюцией P - t параметров.

Результаты их оценки (табл. 6, рис. 7) свидетельствуют о хорошей согласованности геобарометров, выведенных в [1], с линией перехода $Ky = Sil$ по [32]: все образцы 200

ставролит-кианитовой и I силлиманитовой зон, в которых устойчив Ky [26, табл. 1, 5–8, 13], попадают в кианитовое поле и по термобарометрическим данным; образцы II и III силлиманитовых зон, в которых устойчив Sil (11, 14 и 15) – в силлиманитовое, а обр. 9 и 12, в которых присутствуют обе модификации Al_2SiO_5 , – на линию равновесия $Ky = Sil$.

Большой разброс значений P и t , фиксируемых по минеральным равновесиям (рис. 7), отражает сложность процесса метаморфизма комплекса Пенфолд Крик, на которую указывает также детальное структурное исследование [26], выявившее в регионе три фазы деформаций и связанные с ними два периода метаморфизма. Частично этот разброс может быть обусловлен и неравновесностью составов некоторых гранатов, использованных при геотермобарометрических оценках, поскольку К.Флетчер и Х. Гринвуд приводят максимальные колебания составов Gr в отдельных образцах [26, табл. 5], а не анализы Gr из центров и краев зерен.

Рис. 8. P – t тренды метаморфической эволюции зон эмбрионального метаморфизма (1 – для глаукофановых комплексов; 2 – для целозитовых и пренил-пумпеллиитовых пород, по [16, 36]) и комплексов кианит-силлиманитового типа (3)



Тем не менее полученные данные, (см. рис. 7) так же как и результаты по комплексу Фонтана Лэйк (рис. 8), отчетливо фиксируют значительный градиент давлений при формировании метаморфической зональности. Максимальные P – t параметры метаморфизма приходится на ставролит-кианитовую и I силлиманитовую зоны, а многие реакционные взаимоотношения между минералами II и III силлиманитовых зон, отмеченные в [26], особенно широкое развитие в них силлиманита, связаны не столько с возрастанием температуры, сколько с понижением давления. Это показывает, что наряду с удаленностью от источника тепла важным фактором контроля метаморфизма являлась глубина погружения пород.

В минеральных парагенезисах комплекса Пенфолд Крик отсутствует калиевый полевой шпат, в связи с чем значения $f(H_2O)$ можно ограничить лишь с помощью неравенства (3). Результаты табл. 6 свидетельствуют о достаточной высокой активности H_2O , которая довольно близка к величине $a(H_2O) \approx 0,8$ – $0,9$, полученной в [26] с использованием условий равновесия реакции (2') с участием низкого альбита.

Характерные особенности комплексов кианит-силлиманитового типа: наличие сравнительно узких протяженных метаморфических зон; существенная неоднородность химического состава минералов в пределах каждой зоны с обычным присутствием двух или нескольких генераций некоторых из них; повышенная марганцовистость Gr ; высокая активность H_2O во флюиде и, наконец, общий вид P – t тренда метаморфической эволюции (см. рис. 8), во многом напоминают особенности минералогии и термодинамического режима, присущие областям эмбрионального метаморфизма [16, 36], что свидетельствует о некоторой схожести тектонической обстановки, в которой формировались эти комплексы. Действительно, геологические обобщения [5] показывают, что при образовании зональных комплексов кианит-силлиманитового типа были широко проявлены горизонтальные движения земной коры (покровы, шарьяжи, надвиги), которые, по-видимому, и обусловили создание "сверхдавления" в ставролит-кианитовой зоне, аналогично тому, как оно создавалось в поясах эмбрионального метаморфизма в процессе субдукции [13, 17, 16].

В заключение остановимся на основных результатах работы.

1. Проведена оценка активности H_2O при метаморфизме пород гранулитовой фации. Количественно доказано вполне подвижное поведение H_2O . Установлено, что минеральные равновесия пика метаморфизма и регрессивной стадии фиксируют значения

$a [H_2O] < 0,3$, в большинстве случаев недостаточные для выплавления гранитов *in situ*. Не обнаружено корреляции $a [H_2O]$ с давлением (глубинностью).

2. Определены термодинамические параметры метаморфизма зональных комплексов кианит-силлиманитового типа. Показано, что эти комплексы образовались в существенно неизобарических условиях, причиной которых, по-видимому, являлась специфическая тектоническая обстановка.

Автор глубоко признателен Н.А. Косяковой за помощь в расчетах, Л.Л. Перчуку и К.И. Шмуловичу за обсуждение результатов и ценные советы, а также Э. Грю, Р. Ньютону и М. Райту за предоставленные результаты микронзондовых анализов существующих минералов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аранович Л.Я. Биотит-гранатовые равновесия в метапелитах I. Термодинамика твердых растворов и минеральных реакций. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1983, вып. 11, с. 121—136.
2. Аранович Л.Я., Косякова Н.А. Термодинамика взаимных твердых растворов, и ее применение к минералам глубинных включений. — В кн.: V Всесоюз. симп. по изоморфизму: Тез. докл. Черногоровка, 1981, с. 118.
3. Аранович Л.Я., Подлесский К.К. Равновесие гранат+силлиманит+кварц-кордиерит: Эксперимент и расчеты. — Минерал. журн., 1982, № 1, с. 20—32.
4. Аранович Л.Я., Подлесский К.К. Равновесие: гранат+силлиманит+кварц \rightleftharpoons кордиерит: Термобарометрия природных ассоциаций. — Минерал. журн., 1982, № 2, с. 14—20.
5. Глебовицкий В.А., Другова Г.М. и др. Высокоградентные режимы метаморфизма в развитии земной коры. Л.: Наука, 1982. 229 с.
6. Добрецов Н.П., Соболев В.С., Хлестов В.В. Фации регионального метаморфизма умеренных давлений. М.: Недра, 1972. 432 с.
7. Жариков В.А., Алехин Ю.В., Шмулович К.И. Свойства и эволюция высокотемпературных флюидных систем. — Тез. докл. 6-го симп. МАГРМ. Тбилиси, 1982, с. 279.
8. Кориковский С.П. Фации метаморфизма метапелитов. М.: Наука, 1979. 264 с.
9. Паврентьева И.В., Перчук Л.Л. Кордиерит-гранатовый термометр. — ДАН СССР, 1981, 259, № 3, с. 697—700.
10. Маракушев А.А. Проблемы минеральных фаций метаморфических и метасоматических горных пород. М.: Наука, 1965. 320 с.
11. Маракушев А.А. Петрология метаморфических горных пород. М.: Изд-во МГУ, 1973. 322 с.
12. Менерт К. Мигматиты и происхождение гранитов. М.: Мир, 1971. 327 с.
13. Миясиро А. Метаморфизм и метаморфические пояса. М.: Мир, 1976. 535 с.
14. Перчук Л.Л. Термодинамический режим глубинного петрогенеза. М.: Наука, 1973. 318 с.
15. Перчук Л.Л. Термодинамический аспект полиметаморфизма. — В кн.: Метаморфическая зональность и полиметаморфические комплексы. М.: Наука, 1983, с. 134—140.
16. Перчук Л.Л., Аранович Л.Я. Режим метаморфизма "погребения". — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1979, № 11, с. 57—70.
17. Перчук Л.Л., Ушаков С.А. Термодинамический режим метаморфизма в областях поддвига литосферных плит. — Вестн. МГУ. Сер. 4, Геология, 1973, № 6, с. 21—29.
18. Перчук Л.Л., Паврентьева И.В., Аранович Л.Я., Подлесский К.К. Биотит-гранат-кордиеритовые равновесия и эволюция метаморфизма. М.: Наука, 1983. 200 с.
19. Федькин В.В. Неравновесные минеральные ассоциации как показатель метаморфической эволюции алюмосиликатных комплексов. — В кн.: Геология метаморфических комплексов. Свердловск: СГИ, 1982, вып. 9, с. 63—71.
20. Шкодзинский В.С. Проблемы физико-химической петрологии и генезиса мигматитов. Новосибирск: Наука, 1976. 224 с.
21. Шмулович К.И. Двуокись углерода в высокотемпературных процессах минералообразования: Автореф. дис. ... д-ра геол.-минерал. наук. Черногоровка: ИЭМ АН СССР, 1983. 40 с.
22. Шмулович К.И., Котова Н.П. Минеральные равновесия в высокотемпературном флюиде H_2O-CO_2 —электрولит. — Геохимия, 1982, № 10, с. 1440—1453.
23. Аранович Л.Я., Подлесский К.К. The cordierite-garnet-sillimanite-quartz equilibrium: Experiments and applications. — In: Advances in physical geochemistry. N.Y.: Springer, 1983, vol. 3, p. 173—197.
24. Burnham C.W., Holloway J.R., Davis N.F. Thermodynamic properties of water to 1000° C and 10000 bars. 1969. 96 p. (Geol. Soc. Amer. Spec. Pap.; Vol. 132).
25. Ferry J.H. A comparative study of geothermometers and geobarometers in pelitic schists from south-central Maine. — Amer. Miner., 1980, 65, N 2, p. 720—732.
26. Fletcher C.J., Greenwood H.J. Metamorphism and structure of Penfold Creek Area, near Quesnel Lake, British Columbia. — J. Petrol., 1979, 20, N 4, p. 743—797.
27. Ghaly T.S. Metamorphic differentiation in some Lewisian rocks of North-West Scotland. — Contribs Miner. and Petrol., 1969, 22, N 4, p. 276—89.
28. Ghent E.D. Temperature, pressure and mixed-volatile equilibria attending metamorphism of staurolite-kyanite-bearing assemblages, Esplanade Range, British Columbia. — Bull. Geol. Soc. Amer., 1975, 86, p. 1654—1660.
29. Grew E.S. Granulite-facies metamorphism at Molodezhnaya Station, East Antarctica. — J. Petrol., 1981, 22, N 3, p. 297—336.
30. Guidotti C.V. The mineralogy and petrology of the transition from the lower to upper sillimanite zone in the Oquossoc area, Maine. — J. Petrol., 1970, 11, p. 277—336.

31. *Guidotti C.V.* Transition from staurolite to sillimanite zone, Rangeley quadrangle, Maine. — Bull. Geol. Soc. Amer., 1974, **85**, N 3, p. 475–490.
32. *Holdaway M.J.* Stability of andalusite and the aluminium silicate phase diagram. — Amer. J. Sci., 1971, **271**, N 2, p. 97–131.
33. *Hörmann P.K., Raith M., Raase P.* et al. The granulite complex of Finnish Lapland: Petrology and metamorphic conditions in Ivalojoiki-Inarijärvi area. 1980. 100 p. (Bull. Geol. Surv. Finl.; Vol. 308).
34. *Johannes W., Schreyer W.* Experimental introduction of CO₂ and H₂O into Mg-cordierite. — Amer. J. Sci., 1981, **281**, N 3, p. 299–317.
35. *Mohr D.W., Newton R.C.* Kyanite-staurolite metamorphism in sulfidic schists of the Anakeesta formation, Great Smoky Mountains, North Carolina. — Amer. J. Sci., 1983, **283**, N 2, p. 97–134.
36. *Perchuk L.L., Aranovich L.Ya.* The thermodynamic regime of metamorphism in the ancient subduction zones. — Contribs Miner., and Petrol., 1980, **75**, p. 407–414.
37. *Pigage L.C., Greenwood H.J.* Internally consistent estimates of pressure and temperature: The staurolite problem. — Amer. J. Sci., 1982, **282**, p. 943–969.
38. *Schmonov V.M.* The effect of surface interaction on thermodynamic properties of rock-forming solutions in porous media. — Fortsch. Miner., 1982, **60**, N 1, S. 8.
39. *Tracy R.J., Robinson P., Thompson A.B.* Garnet composition and zoning in the determination of temperature and pressure of metamorphism, central Massachusetts. — Amer. Miner., 1976, **61**, p. 762–775.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
<i>Перчук Л.Л., Рябчиков И.Д.</i> Экспериментальное изучение механизма и скорости взаимодействия кимберлитовой жидкости с включениями. Поиск ликвидуса и реакции при давлении 12,5 кбар	5
<i>Литвин Ю.А.</i> О происхождении кимберлитовой ассоциации пород и минералов	15
<i>Маракушев А.А., Безмен Н.И., Скуфьин П.К., Смолькин В.Ф.</i> Расслоенные никеленосные интрузивы и вулканические серии Печенги	39
✓ <i>Зырянов В.Н., Перчук Л.Л., Йоханнес В.</i> Исследование плавления щелочного оливинового базальта в сухих условиях при давлении до 10 кбар	64
<i>Эпельбаум М.Б., Персигов Э.С., Жигун И.Г.</i> О соотношении различных форм воды в водно-альбитовом стекле	72
<i>Шмонов В.М., ВострокнUTOва З.Н., Витовтова В.М.</i> О возможном влиянии адсорбции на концентрацию флюида в порах и газовой-жидких включениях	78
<i>Зарайский Г.П., Рядчикова Е.В., Шаповалов Ю.Б.</i> Экспериментальное моделирование натриевого метасоматоза гранодиорита	84
<i>Покровский В.А., Иванов И.П.</i> Фазовые диаграммы состояния модельных гидротермальных систем. II. Система $MgO-SiO_2-H_2O$	119
<i>Некрасова Р.А., Новиков М.П.</i> Кинетика образования фосфата лантана в гидротермальных условиях	134
<i>Тихомирова В.И., Десятова Т.А.</i> Вольтамперометрическое изучение механизма окисления галенита в хлоридных растворах	156
<i>Куршакова Л.Д.</i> Условия образования манганаксинита в скарнах и рудах (по экспериментальным данным)	170
<i>Плюснина Л.Г., ван К.В., Белоножко А.Б.</i> Mg-Fe распределение между сосуществующими клинопироксенами и амфиболами. Экспериментальные данные	180
<i>Аранович Л.Я.</i> Бит-гранатовые равновесия в метапелитах. II. Оценка T, P и $f[H_2O]$	192

УДК 552.3

Перчук Л.Л., Рябчиков И.Д. **Экспериментальное изучение механизма и скорости взаимодействия кимберлитовой жидкости с включениями. Поиск ликвидуса и реакции при давлении 12,5 кбар.** — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1984, вып. 12.

Экспериментально изучены механизм и скорости взаимодействия кимберлитовой жидкости с включениями. Проведен поиск ликвидуса и реакции при давлении 12,5 кбар. Ликвидус природного кимберлита ($\text{SiO}_2 - 46,48$ вес.%; $\text{TiO}_2 - 0,15$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 1,32$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 11,62$; $\text{MgO} - 36,62$; $\text{MnO} - 0,12$; $\text{CaO} - 1,37$; $\text{Na}_2\text{O} - 0,95$; $\text{K}_2\text{O} - 0,05$; $\text{P}_2\text{O}_5 - 0,01$ вес.%) из трубки Мир найден подходом с двух сторон при 1000°C ($P = 12,5$ кбар). Выявленная скорость химических реакций между кимберлитовым расплавом и ксенолитами гранатового перцолита и алмаза позволяет оценить скорость подъема кимберлитовых магм из мантии к поверхности Земли, которая составляет не менее 25 км/ч. Эксперименты пролили свет на механизм интрузии кимберлитовой магмы, которая может проникать к поверхности Земли вдоль очень тонких, микроскопических трещин вслед за потоком выделяющихся из нее газов.

Табл. 7. Ил. 1. Библиогр. 26 назв.

УДК 552.11

Литвин Ю.А. **О происхождении кимберлитовой ассоциации пород и минералов.** — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1984, вып. 12.

Разработана новая модель происхождения кимберлитовой ассоциации пород и минералов, главным элементом которой является представление о единственной первичной ультрабазитовой магме, образующейся за счет вещества мантии на глубинах, соответствующих астеносфере. При подъеме магма дифференцировалась в периферических частях магматической колонны вследствие теплообмена с мантией (с образованием серии кумулятивных пород от перидотитов с модалным оливином до эклогитов с модалным коэзитом или кварцем), в то время как в центральных частях ее состав и температура практически не изменялись, но изменялось давление. Кимберлитовые расплавы образовались в результате дефлюидизации и флюидно-магматического взаимодействия в центральной зоне в связи с резким уменьшением растворимости углекислотного флюида с понижением давления.

Табл. 4. Ил. 5. Библиогр. 39 назв.

УДК 550.360:549.3:49.51

Маракушев А.А., Безмен Н.И., Скуфьин П.К., Смолькин В.Ф. **Расплавные никеленосные интрузивы и вулканические серии Печенги.** — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1984, вып. 12.

В статье приводятся данные петрографического изучения никеленосных интрузивов Печенги на Кольском полуострове (Пильгуярви и др.) и результаты экспериментального моделирования их расплавления, полученного под водно-водородным давлением. Анализируется положение этих интрузивов в общем развитии магматизма Печенгской структуры и причины их приуроченности к горизонту осадочных пород, обогащенных сульфидами.

Табл. 5. Ил. 12. Библиогр. 15 назв.

УДК 550

Зырянов В.Н., Перчук Л.Л., Йоханнес В. **Исследование плавления щелочного оливинового базальта в сухих условиях при давлении до 10 кбар.** — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1984, вып. 12.

Приводятся данные экспериментального исследования щелочного оливинового базальта при атмосферном давлении в газовых бомбах с внутренним нагревом и в установках типа цилиндр—поршень. Детально обсуждается методика эксперимента и выбор материала для ампул. Определен наклон линии ликвидуса, оказавшийся равным 4 град/кбар для щелочного базальта любого состава. Установлена зависимость температуры ликвидуса щелочного базальта от величины $X_{\text{Mg}}^0 = \text{MgO} : (\text{MgO} + \text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2)$, выражающаяся линейным уравнением $t_{\text{liq}}^0 = 1068 + 398,62 X_{\text{Mg}}^0$.

Табл. 2. Ил. 6. Библиогр. 12 назв.

УДК 546.212; 535.343.9

Эпельбаум М.Б., Персиков Э.С., Жигун И.Г. **О соотношении различных форм воды в водно-альбитовом стекле.** — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1984, вып. 12.

На основе рассмотрения спектров поглощения водно-альбитовых стекол и воды в ближней инфракрасной области выделены характеристические полосы молекулярной и связанной воды, по которым можно количественно определить содержание воды, находящейся в стекле в той или иной форме. В изученном диапазоне давлений (50–500 МПа) во всех стеклах присутствуют обе формы воды. Доля молекулярной воды составляет 10–50%, причем эта величина возрастает с ростом общего содержания воды, т.е. давления воды, при котором получено стекло.

Табл. 2. Ил. 2. Библиогр. 14 назв.

УДК 552.12+541.183

Шмонов В.М., ВострокнUTOва З.Н., Витовтова В.М. **О возможном влиянии адсорбции на концентрацию флюида в порых и газово-жидких включениях.** — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1984, вып. 12.

По экспериментальным данным о проницаемости рассчитаны эффективные размеры пор для гранита, мрамора и доломита при всестороннем давлении на каркас породы до 2000 бар и температурном интервале от 20 до 600°C. Показано, что поры могут достигать размеров 25 Å и меньше при геостатических нагрузках выше 1000 бар. По изостерам адсорбции вычислены плотности воды и углекислоты и состав смеси H_2O-CO_2 на цеолите NaX при давлениях от 1 до 5000 бар и температурах 100–800°C. Рассчитаны валовые концентрации смеси для различных размеров пор. В мезопорах $2\delta_s \geq 2500 \text{ Å}$ валовой состав флюида практически не отличается от состава флюида в свободном объеме. Делается заключение, что при температурах 400–800°C и $P = 100-5000$ бар поверхностное взаимодействие будет заметно искажать состав поровых растворов и газово-жидких включений при размерах пор меньше 2 мкм и включений — меньше 7,5 мкм.

Ил. 6. Библиогр. 19 назв.

УДК 553.22:550.89

Зарайский Г.П., Рядчикова Е.В., Шаповалов Ю.Б. **Экспериментальное моделирование натриевого метасоматоза гранодиорита.** — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1984, вып. 12.

Методом непосредственного моделирования диффузионной метасоматической зональности изучена зависимость экспериментальных колонок натриевого метасоматоза от температуры (300–600°C) и кислотности—щелочности воздействующего раствора (рН от 0,7 до 12,8). Основу раствора составлял 1M раствор NaCl, который подкисляли добавлением HCl или подщелачивали NaOH. Отношение NaCl/NaOH и NaCl/HCl изменяли в пределах от 10^5 до 10. В кислых растворах (рН < 3–4) получены колонки, соответствующие андалузитовым, пирофилитовым, каолинитовым вторичным кварцитам и парагонитовым метасоматитам. В условиях высокой щелочности (рН > 9–10) возникли содапитовые и анальцимовые метасоматиты с эгирином и щелочным амфиболом. В широкой промежуточной области протекал процесс альбитизации. По мере возрастания щелочности хлоритовые и роговообманковые альбититы сменялись щелочноамфиболовыми и эгириновыми. Поля развития различных типов натриевых метасоматитов занимают закономерное положение на диаграммах $T-\lg(mNaCl/mHCl)$, $T-\lg(mNaCl/mNaOH)$, $T-pH$ и др. Построены расчетные количественные диаграммы в координатах химических потенциалов и активностей частиц водного раствора, которые сравниваются с экспериментальными.

Табл. 6. Ил. 11. Библиогр. 85 назв.

УДК 550.89

Покровский В.А., Иванов И.П. **Фазовые диаграммы состояния модельных гидротермальных систем. II. Система $MgO-SiO_2-H_2O$.** — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1984, вып. 12.

С использованием согласованных термодинамических данных для минералов и частиц водного раствора рассчитана фазовая диаграмма состояния (ФДС) системы $MgO-SiO_2-H_2O$ в области температур 25–300°C при давлениях насыщенного пара воды. В некоторых случаях расчет равновесий выполнен вплоть до 600°C при давлении 1 кбар. Под ФДС понимается совокупность двумерных диаграмм $T-P$, $T-X$, $P-X$, $T-\mu'_i$, $P-\mu'_i$, $\mu'_i-\mu'_j$, μ'_i-X , дающая полное описание фазовых равновесий в системе. Приведены диаграммы, характеризующие граничные условия протекания минеральных реакций различных типов. С помощью диаграмм $\mu'_{H_2O}(pH)-X$ рассмотрена специфика фазовых соотношений в зависимости от кислотности растворов. Полученная ФДС системы $MgO-SiO_2-H_2O$ может быть принята за основу рассмотрения модельных систем более сложного состава и анализа условий образования минералов в природных условиях.

Табл. 4. Ил. 17. Библиогр. 50 назв.

УДК 541.127:549.752

Некрасова Р.А., Новиков М.П. **Кинетика образования фосфата лантана в гидротермальных условиях.** — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1984, вып. 12.

Охарактеризована методика кинетических исследований в системе $La_2O_3-P_2O_5-H_2O$ при 300–400°C и $P_{H_2O} = 100 \pm 5$ МПа, включая способ расчета глубины протекания реакции с образованием La-монацита. Согласованные экспериментальные данные получены как путем анализа закалочного раствора, так и взвешиванием продуктов реакции. На основании таблиц экспериментальных данных построены кинетические кривые, характеризующие эмпирическую скорость реакции $2La(OH)_3 + P_2O_5 = 2LaPO_4 + 3H_2O$. Показано, что избыток гидроксидов лантана ведет к полному осаждению P_2O_5 из раствора, а при избытке P_2O_5 $La(OH)_3$ количественно переходит в $LaPO_4$, тем самым устанавливается принадлежность рассматриваемой системы к типу систем с одним нерастворимым компонентом. Время достижения равновесия зависит от соотношения La_2O_3 , P_2O_5 , количества воды в системе

и температуры, составляя при навеске La_2O_3 100 мг и объеме раствора фосфорной кислоты $13,91 \text{ см}^3$ для 300°C 4—216 ч, а для 400°C — 2—168 ч. Исследовано лимитирующее влияние диффузионных процессов на скорость химической реакции; установлено, что наблюдаемая скорость реакции контролируется диффузией фосфат-иона из объема в поровое пространство слоя порошка гидроокиси. Показана принципиальная возможность математического анализа процесса при условии создания экспериментальной модели квазистационарной пороговой диффузии.

Табл. 8. Ил. 6. Библиогр. 24 назв.

УДК 550.41; 553.24; 542.8; 549.328.1

Тихомирова В.И., Десятова Т.А. **Вольтамперометрическое изучение механизма окисления галенита в хлоридных растворах.** — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1984, вып. 12.

Изучалось поведение искусственного галенита в хлоридных нейтральных растворах в условиях, моделирующих гидродинамический режим гипергенного окисления. Методом исследования служили анодные и катодные вольтамперометрические измерения, снятые на вращающихся дисковых галенитовых и электроактивных угольных пастовых электродах при различной атмосфере над раствором. Показано, что характер электроокисления галенита зависит от концентрации хлор-иона, специфическая хемосорбция которого играет промотирующую роль в окислении галенита в целом. Растворенный молекулярный кислород из-за конкуренции с хлор-ионами хемосорбируется на поверхности сульфида замедленно. Первой стадией химического окисления является образование поверхностных частиц SO , димеризация которых с одновременной гидратацией приводит к образованию тиосульфат-ионов, обнаруживаемых в объеме раствора в качестве первого устойчивого промежуточного продукта окисления сульфидов.

Табл. 2. Ил. 8. Библиогр. 34 назв.

УДК 549.1:550.89

Куршакова Л.Д. **Условия образования манганаксинита в скарнах и рудах** (по экспериментальным данным). — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1984, вып. 12.

Сравниваются минеральные ассоциации природного и синтезированного манганаксинитов. Экспериментально установлено положение линии равновесия манганаксинит = анортит + бустамит. Выявлены условия стабильности манганаксинита, который является одним из полевых признаков скарново-полиметаллических и осадочно-силикатных железо-марганцевых руд.

Табл. 3. Ил. 4. Библиогр. 14 назв.

УДК 549.642.07:541.123

Плющина Л.П., Ван К.В., Белоножко А.Б. **Mg-Fe распределение между сосуществующими клинопироксенами и амфиболами.** Экспериментальные данные. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1984, вып. 12.

Экспериментально изучено распределение Fe и Mg между клинопироксенами (*Cr*) и амфиболами (*Am*) на изотермах 800, 700, 650, 600 и 550°C при давлениях 2—6 кбар. Выполненные эксперименты подтвердили перераспределение Mg из амфиболов в клинопироксены с увеличением температуры, что было ранее установлено рядом исследователей на природных *Cr-Am* парагенезисах. Наибольший эффект перераспределения получен в области составов по $X_{\text{Mg}} = 0,4—0,6$. Показано, что распределение Fe и Mg между *Cr* и *Am* отклоняется от идеального. Сделан вывод, что температурная зависимость коэффициента распределения Mg между *Cr* и *Am* увеличивается с ростом неидеальности твердых растворов. Предложен экспериментальный *Cr-Am* геотермометр (точность $\pm 11,5^\circ$) для тремолит-чермакит-паргаситовых и диопсид-геденбергитовых (примесь жадеитового минала $< 0,3$) составов твердых растворов.

Табл. 6. Ил. 6. Библиогр. 12 назв.

УДК 552.11:536

Аранович Л.Я. **Биотит-гранатовые равновесия в метапелитах. II. Оценка T, P и $f(\text{H}_2\text{O})$.** — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1984, вып. 12.

С помощью минералогических геотермометров и геобарометров проведена оценка термодинамических параметров равновесий в метапелитах гранулитовой фации, а также в зональных комплексах кианит-силлиманитового типа. Сформулированы критерии выбора равновесных парагенезисов и составов фаз для случая большой химической неоднородности минералов. Установлено, что величина активности $a(\text{H}_2\text{O})$ при гранулитовом метаморфизме не превышала 0,3, что в большинстве случаев недостаточно для аналитического выявления гранитов. Закономерного изменения $a(\text{H}_2\text{O})$ с глубиной не обнаружено. Показано, что зональные комплексы кианит-силлиманитового типа формировались в существенно неизобарических условиях, связанных со специфической тектонической обстановкой.

Табл. 6. Ил. 8. Библиогр. 39 назв.

**ОЧЕРКИ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ ПЕТРОЛОГИИ
Вып. XII**

*Утверждено к печати
Институтом экспериментальной
минералогии АН СССР*

Редактор *Т.А. Николаева*
Художественный редактор *И.Ю. Нестерова*
Технический редактор *О.В. Аредова*
Корректор *З.Д. Алексеева*

Набор выполнен в издательстве
на наборно-печатающих автоматах

ИБ № 27948

Подписано к печати 05.11.84. Т – 18747
Формат 70 X 100 1/16. Бумага офсетная № 1
Гарнитура Универс. Печать офсетная
Усл. печ. л. 16,9. Усл. кр.-отг. 17,2. Уч.-изд. л. 21,1
Тираж 600 экз. Тип. зак. 1944
Цена 3 р. 30 к.

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

3 р. 30 к.

18459

